

# Epitaktisches Wachstum und Charakterisierung ultradünner Eisenoxidschichten auf Magnesiumoxid(001)

Dem Fachbereich Physik  
an der Universität Osnabrück  
zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat. (rerum naturalium)  
vorgelegte und genehmigte

D I S S E R T A T I O N

von

**Dipl.-Phys. Bernd Josef Zimmermann**

geboren am 08.10.1978  
in Haren(Ems)

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Joachim Wollschläger  
Zweitgutachter: Prof. Prof. h.c. Dr. Dr. h.c. Manfred Neumann



23. Juli 2010

*The last ever dolphin message was misinterpreted as a surprisingly sophisticated attempt to do a double-backwards-somersault through a hoop whilst whistling the 'Star Spangled Banner', but in fact the message was this:*

***So long and thanks for all the fish.***

DOUGLAS NOËL ADAMS - *The Hitchhiker's Guide to the Galaxy*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>3</b>
<b>1 Abstract</b>	<b>7</b>
<b>2 Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>3 Theoretische Grundlagen</b>	<b>11</b>
3.1 Beugung . . . . .	13
3.1.1 kinematische Beugungstheorie . . . . .	14
3.1.2 Röntgenbeugung . . . . .	16
3.1.3 Streuung an einem Elektron . . . . .	16
3.1.4 Streuung an einem Atom . . . . .	16
3.1.5 Streuung an einer Einheitszelle . . . . .	17
3.1.6 Beugung an einem unendlichen Kristallvolumen . . . . .	18
3.1.7 Beugung an einem endlichen Kristall . . . . .	21
3.1.8 Beugung an einer dünnen Schicht . . . . .	24
3.1.9 Beugung an einem Schichtsystem . . . . .	24
3.1.10 Der DEBYE-WALLER-Faktor . . . . .	26
3.1.11 Elektronenbeugung . . . . .	27
3.1.12 Neutronenbeugung . . . . .	30
3.2 Reflektometrie . . . . .	31
3.2.1 Reflexion an Oberflächen . . . . .	33
3.2.2 Reflexion an einem Schichtsystem . . . . .	35
3.2.3 Rauigkeit der Schichten . . . . .	38
3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	40
3.3.1 Der HALLWACHS-Effekt . . . . .	40
3.3.2 Modell der Photoemission . . . . .	41
3.3.3 Ein-Stufen-Modell . . . . .	43
3.3.4 Drei-Stufen-Modell . . . . .	44
3.3.5 Spektren . . . . .	44
3.3.5.1 Peakintensität . . . . .	45
3.3.5.2 Untergrundintensität . . . . .	45
3.3.5.3 Valenzband . . . . .	46
3.3.5.4 Rumpfniveau Linien . . . . .	47
3.3.5.5 Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	48

3.3.5.6	Satellitenlinien . . . . .	48
3.3.5.7	AUGER-Linien . . . . .	49
3.3.5.8	Chemische Verschiebung - (Chemical Shift) . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Materialien</b>	<b>51</b>
4.1	Substrat . . . . .	51
4.1.1	Magnesiumoxid . . . . .	51
4.2	Eisenoxide . . . . .	52
4.2.1	$FeO$ - Wüstit . . . . .	52
4.2.2	$Fe_3O_4$ - Magnetit . . . . .	52
4.2.3	$\alpha - Fe_2O_3$ - Hämatit . . . . .	53
4.2.4	$\gamma - Fe_2O_3$ - Maghemit . . . . .	54
4.2.5	Eisen-Magnesium-Sauerstoff Verbindungen . . . . .	54
4.3	Capping Layer - Silizium . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Messmethoden und experimentelle Grundlagen</b>	<b>55</b>
5.1	Probenpräparation . . . . .	55
5.1.1	Substrat . . . . .	55
5.1.2	Schichtwachstum . . . . .	56
5.1.3	Molekularstrahlepitaxie . . . . .	56
5.2	Versuchsaufbauten . . . . .	57
5.2.1	Samson . . . . .	57
5.2.1.1	XPS - ESCA . . . . .	58
5.2.1.2	Elektronenstreuung - LEED . . . . .	61
5.3	DESY - Hasylab . . . . .	62
5.3.1	Erzeugung von Synchrotronstrahlung . . . . .	62
5.3.2	Wiggler - Undulator . . . . .	63
5.3.3	Sechs Kreis Diffraktometer - Typ Risø . . . . .	64
5.3.3.1	Messplatz BW2 . . . . .	65
5.3.3.2	Messplatz W1 . . . . .	66
5.4	Eingesetzte Software . . . . .	66
5.4.1	CasaXPS . . . . .	66
5.4.2	RodsNPlots - Analyse der Röntgenbeugung XRD . . . . .	66
5.4.3	iXRR . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>69</b>
6.1	Voruntersuchungen . . . . .	69
6.1.1	XPS an $MgO(001)$ . . . . .	69
6.1.2	LEED an $MgO(001)$ . . . . .	69
6.2	Eisenoxidschichten bei Raumtemperatur . . . . .	71
6.2.1	Steuerung der Schichtdicke . . . . .	71
6.2.2	LEED . . . . .	71
6.2.3	XRR . . . . .	72
6.2.4	XPS . . . . .	74
6.2.4.1	Fe3p . . . . .	74

---

6.2.4.2	Fe2p . . . . .	76
6.2.4.3	O1s - Fe2p . . . . .	77
6.2.5	XRD . . . . .	78
6.2.5.1	6,1 nm Eisenoxid . . . . .	80
6.2.5.2	11,2 nm Eisenoxid . . . . .	82
6.2.5.3	21,4 nm Eisenoxid . . . . .	84
6.2.6	Zusammenfassung: Eisenoxid bei Raumtemperatur . . . . .	86
6.3	Eisenoxidschichten bis 300°C . . . . .	87
6.3.1	LEED . . . . .	87
6.3.2	XRR . . . . .	88
6.3.2.1	Wachstum auf geheizten Substraten . . . . .	88
6.3.2.2	Wachstum auf ungeheizten Substraten . . . . .	90
6.3.3	XPS . . . . .	93
6.3.3.1	Fe3p . . . . .	93
6.3.3.2	Fe2p . . . . .	96
6.3.3.3	Sauerstoff O1s - Eisen Fe2p . . . . .	97
6.3.4	XRD . . . . .	98
6.3.4.1	Wachstum auf geheizten Substraten . . . . .	98
6.3.4.1.1	8,5 nm Eisenoxid . . . . .	98
6.3.4.1.2	13,1 nm Eisenoxid . . . . .	99
6.3.4.2	Wachstum auf ungeheizten Substraten . . . . .	100
6.3.4.2.1	CTR001 . . . . .	100
6.3.4.2.2	CTR111 . . . . .	100
6.3.4.2.3	CTR01 . . . . .	102
6.3.5	Zusammenfassung: Eisenoxidschichten bis 300°C . . . . .	103
6.4	Eisenoxidschichten von 300°C bis 700°C . . . . .	105
6.4.1	LEED . . . . .	106
6.4.2	XRR . . . . .	108
6.4.3	XPS . . . . .	110
6.4.3.1	Fe3p . . . . .	110
6.4.3.2	Fe2p . . . . .	113
6.4.4	XRD . . . . .	115
6.4.4.1	CTR001 . . . . .	115
6.4.4.2	CTR002 . . . . .	116
6.4.4.3	CTR01 . . . . .	117
6.4.5	Zusammenfassung: Eisenoxidschichten bis 700°C . . . . .	118
<b>7</b>	<b>Diskussion und Zusammenfassung</b>	<b>119</b>
7.1	Präparation . . . . .	119
7.2	Eisenoxidschichten . . . . .	119
<b>8</b>	<b>Ausblick</b>	<b>123</b>
<b>9</b>	<b>Summary</b>	<b>125</b>

<b>10 Danksagung</b>	<b>127</b>
<b>11 Erklärung</b>	<b>129</b>
<b>Literatur</b>	<b>137</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>139</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>155</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>155</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>159</b>

# Kapitel 1

## Abstract

Since many years, the importance of thin layers increases for lots of technical uses. Beginning in the field of microelectronics, the use of thin layers spread increasingly to other areas. Coatings for surface refining and optimisation of the mechanical properties for material engineering, customisation of the surface chemistry in catalysts, as well influencing of the transmission and reflection characteristics of surfaces in optics are only some examples of the high scientific and economic weight of the thin layer technology.

Thin magnetic layers are the basis of many known storage media ranging from the tape recorder to the hard disk up to the credit card. Nowadays, these thin layers again gain interest in the research field of nanoelectronics as ultrathin layers. So-called spinvalve-read/write heads being already installed in actual hard disks use the **Tunnel Magneto Resistance** effect for a significant rise in memory density synonymous capacity. Such read/write-heads consist of a magnetic layersystem. This use of the magnetic as well as the electric characteristics of the electrons is called spintronics.

The iron oxide magnetite exhibits a high iron portion, is strong antiferromagnetic and has a high CURIE-temperature. Since many years, it is used as a magnetic pigment on already mentioned magnetic tapes.

Literature [1, 2, 3, 4] considers ultrathin epitaxial layers of magnetite on magnesium oxide for uses in the spintronics as a most promising candidate, because it inheres a complete spin polarisation at FERMI-level. Moreover, thin magnetite layers serve in the chemical industry as a catalyst in the HABER-BOSCH-procedure and to the dehydration of ethylbenzene to styrene. Being already used and considered to be of ongoing interest, ultrathin magnetite layers offer a wide range of technological applications in many modern industrial and scientific fields. Because there is, nevertheless, a variety of other iron oxide (cf. chapter 4), it is a matter to determine the special growth conditions of magnetite. These ultrathin iron oxide layers were grown reactively on the (001)-surfaces of the magnesium oxide substrate by molecular beam epitaxy.

Besides, the surface is examined by the diffraction of low-energy electrons concerning its crystalline structure. X-ray photo electron spectroscopy

approaching the stoichiometry completes these first characterisations. Other investigations are carried out at HASYLAB / DESY in Hamburg by X-ray reflectivity and X-ray diffraction. The exact thickness of the layers, its crystal properties in bulk, as well as the thickness of the crystalline portion of the layers can be determined among other features of the system. The evaluation of XRR- and XRD-investigations is done via simulations with in chapter 5 introduced software packages. The reader finds the theoretical backgrounds to the used techniques in chapter 3.

The experimental set-ups in Osnabrück and Hamburg as well as the backgrounds to the preparation are presented in chapter 5. Because the formation of the different iron oxides is described in literature [5, 6, 7, 8] as mostly depending on annealing temperatures, the experimental results in chapter 6 are graded accordingly. The dependence on temperature, layer thickness and annealing time should be examined for the iron oxides possible on this substrate. The aim of this work is the preparation of ultrathin epitaxial iron oxide layers with thicknesses up to few nanometers. The main goal is to find the growth parameters for ultrathin crystalline magnetite layers.

# Kapitel 2

## Einleitung

Seit Jahren nimmt die Bedeutung dünner Schichten für viele technische Anwendungen zu. Begann ihre industrielle Herstellung zunächst im Bereich der Mikroelektronik, dehnte sich die Verwendung dünner Schichten zunehmend auf andere Gebiete aus. Beschichtungen zur Oberflächenveredelung und Optimierung der mechanischen Eigenschaften, wie in der Werkstofftechnik, das gezielte Manipulieren der Oberflächenchemie in Katalysatoren, sowie die Beeinflussung des Transmissions- und Reflexionsverhaltens von Oberflächen in der Optik sind nur einige Beispiele für das hohe wissenschaftliche wie wirtschaftliche Gewicht der Dünnschichttechnologie.

Dünne magnetische Schichten sind die Grundlage vieler bekannter Informationsspeicher vom Tonband über die Festplatte bis hin zur Kreditkarte. Heutzutage gewinnen sie jedoch im Forschungsfeld der Nanoelektronik als ultradünne Schichten wieder zunehmend an Bedeutung.

Sogenannte Spinvalve-Leseköpfe sorgen bereits in aktuellen Festplatten über die Nutzung des Tunnel Magneto Widerstands für eine deutlich Erhöhung der Speicherdichte und damit der Kapazität. Solche Schreib-Leseköpfe bestehen aus einer Abfolge dünner magnetischer Schichten. Der elektrische Widerstand dieses Schichtsystems ist dabei abhängig von der Magnetisierungsrichtung der einzelnen Schichten. Diese Nutzung sowohl der magnetischen als auch der elektrischen Eigenschaften der Elektronen wird als Spintronik bezeichnet.

Das Eisenoxid Magnetit besitzt einen hohen Eisenanteil, ist stark antiferromagnetisch und hat eine hohe CURIE-Temperatur. Seit langem findet es als magnetisches Pigment auf den o.g. Magnetbändern Verwendung. Es wird in der Literatur [1, 2, 3, 4] in Form einer ultradünnen epitaktischen Schicht auf Magnesiumoxid für Anwendungen in der Spintronik als vielversprechendster Kandidat gehandelt, da es eine totale Spinpolarisierung am FERMI-Niveau besitzt. Im Weiteren dienen dünne Magnetitbeschichtungen in der chemischen Industrie als Katalysator im HABER-BOSCH-Verfahren und zur Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol. Da Magnetit somit bereits heute vielfach verwendet wird und überdies für die Zukunft eine Reihe interessanter Anwendungen bietet, soll in dieser Arbeit die Herstellung von kristallinen,

epitaktischen ultradünnen Schichten das Ziel sein. Da es jedoch eine Reihe von anderen Eisenoxiden gibt, vgl. Kapitel 4, gilt es die Wachstumsbedingungen für solche dünnen Schichten aus Magnetit zu bestimmen. Diese ultradünnen Eisenoxidschichten werden auf der (001)-Oberfläche des Magnesiumoxidsubstrates durch Molekularstrahlepitaxie reaktiv aufgewachsen. Die Oberfläche wird dabei durch die Beugung niederenergetischer Elektronen hinsichtlich ihrer kristallinen Struktur untersucht. Röntgenphotoelektronenspektroskopie komplettiert diese ersten beiden Charakterisierungen hinsichtlich der Stöchiometrie. Weitere Untersuchungen werden am HASYLAB des DESY in Hamburg in Form von Röntgenreflektometrie und Röntgenbeugung durchgeführt. Die exakte Dicke der Schichten, ihre Kristalleigenschaften im Volumen, sowie die Dicke des kristallinen Anteils der Schichten lassen sich u.a. so bestimmen. Die Auswertung der XRR- und XRD-Untersuchungen erfolgt über Simulationen mit den in Kapitel 5 vorgestellten Softwarepaketen. Die theoretischen Hintergründe zu den verwendeten Techniken findet der Leser in Kapitel 3. Die Versuchsaufbauten in Osnabrück und Hamburg, sowie die Hintergründe zur Präparation befinden sich in Kapitel 5. Da das Entstehen der einzelnen Eisenoxide in der Literatur [5, 6, 7, 8] zumeist für verschiedene Temperaturen beschrieben wird, sind die experimentellen Ergebnisse in Kapitel 6 dementsprechend gestaffelt dargestellt. Die Abhängigkeit von Temperatur, Schichtdicke und Ausheildauer soll für die auf diesem Substrat möglichen Eisenoxide untersucht werden. Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung ultradünner epitaktischer Eisenoxidschichten mit Schichtdicken bis zu wenigen Nanometern. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Herstellung dünner Magnetit-Schichten.

# Kapitel 3

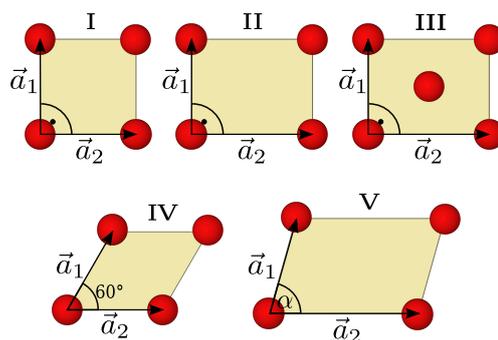
## Theoretische Grundlagen

Im Alltag umgeben uns Stoffe in verschiedenen Zuständen. Diese Zustände sind abhängig von Druck und Temperatur und werden Aggregatzustände genannt. Man unterscheidet hier klassisch zwischen Materie im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand.

Die Festkörperphysik beschäftigt sich mit eben jener Materie, die im festen oder anders gesprochen im kondensierten Zustand vorliegt. Sie kann räumlich periodisch als Kristall oder ungeordnet als amorpher Festkörper existieren. In beiden Fällen wird zumeist strikt zwischen dem Volumen des Festkörper und seinen Grenzflächen zu der umgebenden Materie unterschieden.

Bei einem Kristall erstreckt sich diese Grenzfläche über wenige Lagen der kleinsten periodischen Einheit, Einheitszelle genannt, in das Volumen des Festkörpers.

AUGUSTE BRAVAIS zeigte Mitte des 19. Jahrhunderts, dass es im dreidimensionalen 14 verschiedene Arten dieser Einheitszellen gibt, die nach ihm BRAVAIS-Gitter genannt werden. Im Fall der zweidimensionalen Grenzfläche eines Kristalls sind es nur fünf mögliche Einheitszellen, vgl. Abbildung 3.1.



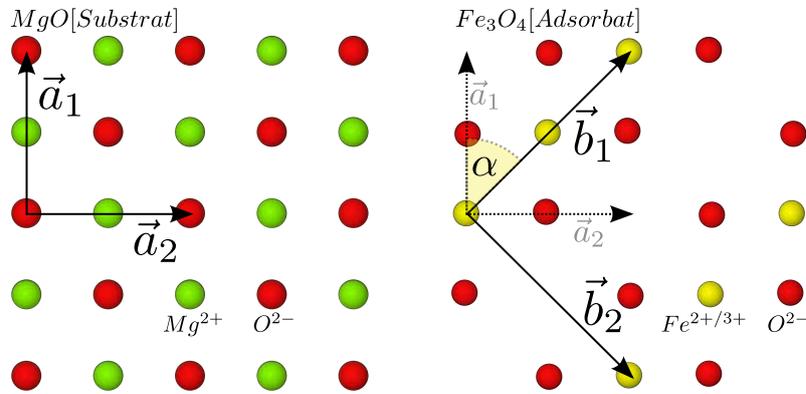
**Abbildung 3.1** Die fünf zweidimensionalen BRAVAIS-Gitter : **I)** quadratisch:  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|, \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = 90^\circ$ , **II)** rechteckig:  $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|, \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = 90^\circ$ , **III)** rechteckig zentriert:  $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|, \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = 90^\circ$ , **IV)** hexagonal:  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|, \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = 120^\circ$ , **V)** schiefwinklig:  $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|, \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) \neq 90^\circ$

Durch eine Überlagerung ganzzahliger Vielfacher der Basisvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  kann jeder Punkt des Kristallgitters an der Oberfläche vektoriell dargestellt werden. Dies gilt für das Substrat mit seinen Basisvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  ebenso, wie für das Adsorbat mit seinen Basisvektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  [9].

$$\vec{T}_{Substrat} = h \cdot \vec{a}_1 + k \cdot \vec{a}_2 \quad (3.1)$$

$$\vec{T}_{Adsorbat} = h' \cdot \vec{b}_1 + k' \cdot \vec{b}_2 \quad (3.2)$$

Hierbei sind  $h, h', k, k' \in \mathbb{Z}$ . Mittels dieser primitiven Translationen kann sowohl die Oberfläche des Substrates wie des Adsorbates aus primitiven Einheitszellen aufgebaut werden. Den Bezug zwischen dem Oberflächengitter des Substrats und Adsorbats stellt die Notation nach WOOD her.



**Abbildung 3.2** Notation nach WOOD am Beispiel des verwendeten MgO Substrates und einem  $Fe_3O_4$  Magnetit Adsorbates. Die Basisvektoren des Adsorbatgitters sind zum einen zu denen des Substrates um  $45^\circ$  rotiert und zum anderen um den Faktor  $\sqrt{2}$  länger [10, 11]. Man spricht nach WOOD von einer  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$  Struktur. Hierbei gilt  $\vec{a}_1 \perp \vec{a}_2$  und  $\vec{b}_1 \perp \vec{b}_2$ , sowie  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$  und  $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2|$ .

$$R(hkl) \left( \frac{|b_1|}{|a_1|} \times \frac{|b_2|}{|a_2|} \right) / \alpha - D \quad (3.3)$$

In obiger Gleichung gibt  $R(hkl)$  die kristallographische Richtung der Substratoberfläche an, während  $D$  analog die des Adsorbates kennzeichnet. Es gelten hier wiederum die bereits eingeführten jeweiligen Basisvektoren. Sind die Basisvektoren von Substrat und Adsorbat nicht parallel, gibt  $\alpha$  zusätzlich den Rotationswinkel an. Da im Rahmen dieser Arbeit der Winkel zwischen den Basisvektoren jeweils immer  $90^\circ$  ist, kann stets die Notation nach WOOD verwendet werden. Würde das nicht so sein, man zum Beispiel ein kubisches Adsorbat auf einer hexagonalen Oberfläche verwenden, müsste eine andere Darstellung gewählt werden. Hier sei auf die Matrixdarstellung nach PARK und MADDEN verwiesen [12], die eine komplette Beschreibung für beliebige

Materialkombinationen liefert. Sie stellt den Zusammenhang der Basisvektoren des Adsorbatgitters mit den Basisvektoren des Substratgitters über eine Transformationsmatrix her.

### 3.1 Beugung

Trifft eine Welle auf ein Objekt, so wird sie aus ihrer ursprünglichen Ausbreitungsrichtung abgelenkt. Sie breitet sich dann während der Beugung nicht länger gradlinig aus und kann in den geometrischen Schattenraum des Objektes eindringen. Dies gilt für Wasserwellen ebenso wie für Materiewellen und elektromagnetische Wellen.

Einem nicht relativistischen Materieteilchen der Masse  $m$  mit dem Impuls  $p$  kann nach LOUIS-VICTOR DE BROGLIE folgende nach ihm benannte Wellenlänge zugeordnet werden, wenn es die kinetische Energie  $E$  hat.

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.4)$$

$$p = \sqrt{2mE} \quad (3.5)$$

Ähnlich ergibt sich für elektromagnetische Wellen der Frequenz  $\nu$  folgender Zusammenhang.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (3.6)$$

$$E = \hbar\omega = h\nu \quad (3.7)$$

Wird eine räumlich periodische Struktur, wie ein Kristall, mit Wellen beschossen und liegen die Wellenlängen im Bereich der Gitterkonstanten, verstärken sich unter gewissen Reflexionswinkeln die Wellenzüge konstruktiv. Diese Winkel können gemäß dem BRAGGSCHEN-Bedingungen berechnet werden, da die Wellen in den Kristall eindringen und an den Netzebenencharakteren reflektiert werden. Das BRAGG-Gesetz lässt sich wie folgt als Bedingung für die konstruktive Interferenz formulieren.

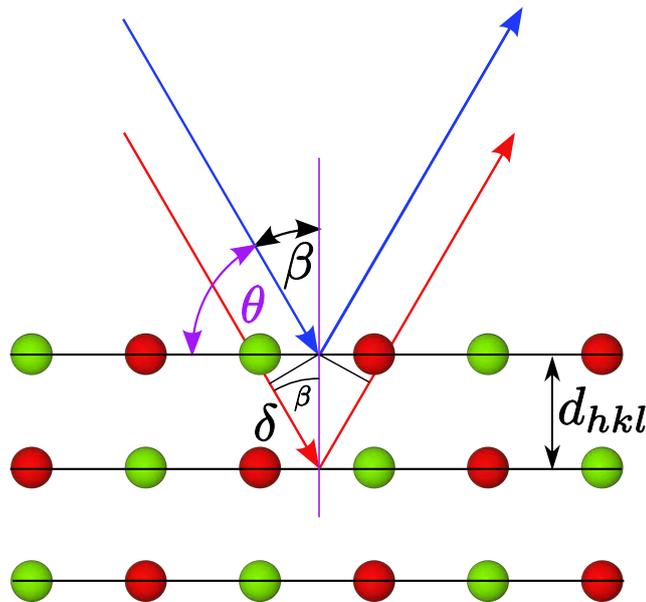
$$n\lambda = 2\delta = 2d_{hkl} \sin(\beta) \quad (3.8)$$

Dabei ist  $\delta$  der halbe Gangunterschied zweier Wellen, die an benachbarten Netzebenen des Kristalls reflektiert werden. Der Abstand der Netzebenen  $d_{hkl}$  wird zur Unterscheidung der verschiedenen Scharen mit den MILLER-Indices versehen. Hierbei fällt auf, dass für  $n\lambda > 2d_{hkl}$  keinerlei Lösungen existieren, d.h. es existiert eine maximale Wellenlänge; eine minimale Energie, die zur Erfüllung des BRAGG-Gesetzes notwendig ist. Ebenso wird bei sehr kleinen Wellenlängen; hohen Energien der Effekt der Beugung immer geringer, die Beugungsmaxima *verschmieren*, da ihr Winkelunterschied immer geringer wird.

Daher kommen für beugende Untersuchungsmethoden nur Wellen in Frage,

deren Länge im Bereich der Gitterkonstanten liegt. Die Masse der Teilchen, die für beugende Experimente mit Materiewellen benutzt werden, bestimmt also ihre Energie, vgl. Gleichung 3.4. Bei elektromagnetischen Wellen diktiert keinerlei Masse den oben beschriebenen Zusammenhang 3.7.

Das Spektrum kann allgemeingültig berechnet werden und liegt in dem der Röntgenstrahlung  $1\text{pm} < \lambda < 10\text{nm}$ .

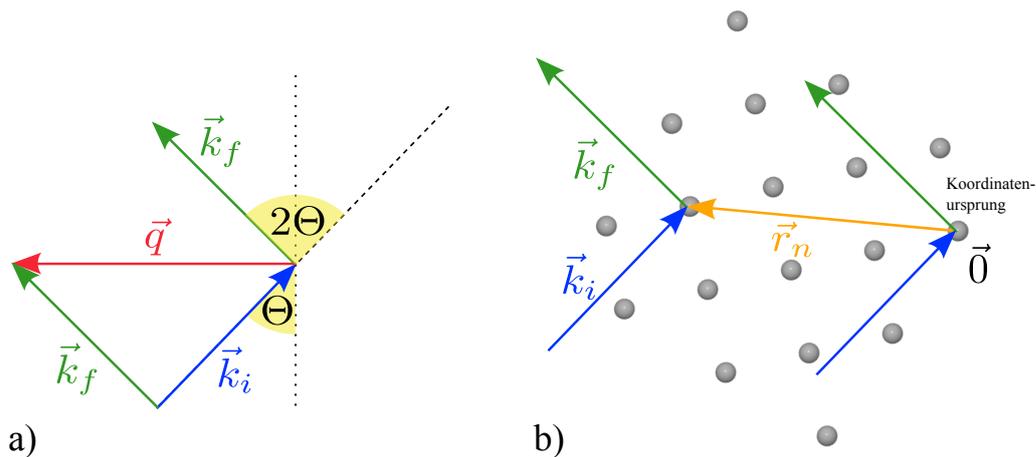


**Abbildung 3.3** Schema zum BRAGG-Gesetz bei der Beugung von Wellen an einer kristallinen Struktur. Der Abstand der Netzebenen  $d_{hkl}$  wird hierbei durch die MILLER-Indices markiert. Obgleich die einzelnen Atome für die Betrachtung keinerlei Rolle spielen, sollen sie hier gezeigt sein, um den Bezug zu einem realen Kristall herzustellen.

### 3.1.1 kinematische Beugungstheorie

Um die Struktur eines Beugungsbildes mathematisch zu beschreiben, existieren zwei Theorien. Die dynamische und die kinematische Theorie. Da die kinematische Theorie davon ausgeht, dass die einfallenden Teilchen oder Röntgenquanten nur an einem Potential gestreut werden, ist sie im Fall der Röntgen- und Neutronenbeugung ausreichend. Die zur Beugung eingesetzten Röntgenquanten werden an der Elektronenhülle der Atome im Festkörper gestreut, wohingegen die elektrisch neutralen Neutronen am Atomkern gestreut werden. Beide haben eine hohe Eindringtiefe verglichen mit Elektronen, ergo eine geringe Wechselwirkungswahrscheinlichkeit. Soll die Streuung von Elektronen an einer Festkörperoberfläche so exakt beschrieben werden, dass man die Intensitätsverteilung der einzelnen Beugungsreflexe erklären kann,

müssen Mehrfachstreuungen berücksichtigt werden, man muss also auf die dynamische Beugungstheorie zurückgreifen [13, 14, 15]. Im Rahmen dieser Arbeit spielt jedoch die Intensität der einzelnen Elektronenbeugungsreflexe keinerlei Rolle, lediglich ihre Position. Somit soll hier ausschliesslich die kinematische Theorie für die Röntgen- und Elektronenbeugung vorgestellt werden, die selbst im Fall der Profil analysierenden Elektronenstreuung praktisch völlig ausreichend ist. Neben der Annahme, dass es ausschließlich zu Einfachstreuungen kommt, wird in der kinematischen Theorie weiterhin davon ausgegangen, dass die Probe überall mit der gleichen Intensität bestrahlt wird und dass im Fall der Röntgenstrahlung keinerlei Brechungseffekte an den Schichtübergängen stattfinden [16, 17]. Für alle folgenden Betrachtungen sei der Abstand der Streuzentren zum Detektor sehr groß gegenüber der Wellenlänge der einfallenden Strahlung  $\lambda$ , so dass der Fall der FRAUNHOFER-SCHEN-Näherung gilt. Die ein- und auslaufenden Wellenfronten werden als parallel angenommen. Jeder Streuprozess wird im weiteren als ideal elastisch angesehen.



**Abbildung 3.4** Darstellung zur Theorie der kinematischen Beugung. a) Vektorsumme im reziproken Raum für den Fall der spekularen Beugung  $\Theta - 2\Theta$ , mit dem Streuvektor  $\vec{q}$  als Differenz des einfallenden  $\vec{k}_i$  und gestreuten  $\vec{k}_f$  Wellenvektors. Die Vektoren  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_f$  spannen die Streuebene auf. b) Streuung zweier Wellen im Realraum am Beispiel eines 2-dimensionalen Kristallgitters. Hierbei befindet sich ein Atom im Ursprung des gewählten Koordinatensystems  $\vec{0}$  und ein weiteres am Ort  $\vec{r}_n$ .

Für den Verlauf der Arbeit sei der Streuvektor  $\vec{q}$  definiert als:

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (3.9)$$

Mit dem einfallenden  $\vec{k}_i$  und gestreuten  $\vec{k}_f$  Wellenvektor.

### 3.1.2 Röntgenbeugung

Bereits 1914 erhielt MAX VON LAUE den Nobelpreis für Physik für seine Arbeiten zum Thema "Beugung und Interferenz der Röntgenstrahlen durch die Atomanordnung der Kristalle". Heutzutage ist Röntgenbeugung eine der meist angewandten Methoden zur Aufklärung der Struktur kondensierter Materie. Die mathematische Beschreibung der Beugung von Röntgenstrahlung an Materie soll in den folgenden Abschnitten sukzessiv hergeleitet werden.

### 3.1.3 Streuung an einem Elektron

Die Streuung eines Röntgenquants an einem Elektron kann mittels der THOMSON-Formel beschrieben werden [16].

$$A(\vec{q}) = A_0 \frac{e^2}{2m_e c^2 R_0} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_e} \sqrt{P} \quad (3.10)$$

Streut eine Welle mit der Amplitude  $A_0$  und der Polarisation  $P$  an einem Elektron am Ort  $\vec{r}_e$ , ist ihre Amplitude  $A(\vec{q})$  am Detektor, der sich im Abstand  $R_0$  befindet. Die Vektoren  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_f$  spannen die Streuebene auf. Die Polarisation ist eins ( $P = 1$ ), wenn die einlaufende Welle senkrecht zur Streuebene polarisiert ist. Liegt die Polarisation in der Streuebene, kann ihr Wert wie folgt berechnet werden:

$$P = \cos^2(2\Theta). \quad (3.11)$$

Des Weiteren vereinfacht sich Gleichung 3.10 zu:

$$\frac{e^2}{2m_e c^2 R_0} \sqrt{P} \equiv \xi \quad (3.12)$$

$$A(\vec{q}) = A_0 \xi e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_e}. \quad (3.13)$$

Außerdem darf angenommen werden, dass sich der Abstand der streuenden Elektronen zum Detektor für alle Elektronen in der Probe kaum unterscheidet, also als konstant  $R_0$  gelten darf.

### 3.1.4 Streuung an einem Atom

Würde man die Ladung der Elektronen um den Atomkern als punktförmig in das Zentrum des Atoms verlegen, wäre dieser Abschnitt bereits hier erledigt und logisch deckungsgleich mit Abschnitt 3.1.3. Im Weiteren müsste lediglich die Anzahl der Elektronen in der untersuchten Probe mit der Streuamplitude multipliziert werden.

Innerhalb des Atoms sind die Elektronen mit einer Dichtefunktion  $\rho$  um den Atomkern verteilt sind, daher muss dies in unsere Theorie einfließen. Somit

erweitert sich Gleichung 3.13 zu:

$$A(\vec{q}) = A_0 \xi \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} + \vec{r}_n)} d^3r \quad (3.14)$$

$$= A_0 \xi \mathbf{f}(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_n}. \quad (3.15)$$

Hier wurde der von der Elektronendichteverteilung abhängige Teil durch einen Faktor

$$\mathbf{f}(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (3.16)$$

substituiert. Dieser Faktor ist der atomare Formfaktor, er ist identisch für identische Atome, und stellt die Fouriertransformierte der Elektronenverteilung im Realraum dar [16]. Diese Verteilung ist über Mittel der theoretischen Physik, wie der HARTREE-FOCK-Methode quantenmechanisch in guter Näherung lösbar, wobei Ein-Elektronen-Wellenfunktionen für die Orbitale angenommen und zur SLATER-Determinante antisymmetrisch multipliziert werden.

### 3.1.5 Streuung an einer Einheitszelle

Bereits im vorherigen Abschnitt musste zur Beschreibung der Elektronenverteilung um den Atomkern im reziproken Raum der atomare Formfaktor eingeführt werden. Nun gilt es, die Verteilung der Atome innerhalb der Einheitszelle in die Überlegungen mit einfließen zu lassen. Da sich die Atome in der Einheitszelle an verschiedenen Orten befinden, ist sowohl ihr atomarer Formfaktor  $f_j(\vec{q})$  als auch ihr Ort  $\vec{r}_j$  in die Formel für die Amplitude einzuführen. Dabei befindet sich die Einheitszelle innerhalb des Kristalls am Ort  $\vec{r}_m$ . Somit ergibt sich  $A(\vec{q})$  durch die Summation über alle Atome  $j$  zu:

$$A(\vec{q}) = A_0 \xi \sum_{j=1}^N \mathbf{f}_j(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j + \vec{r}_m)} \quad (3.17)$$

$$= A_0 \xi \mathbf{F}(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_m}. \quad (3.18)$$

Das Streuvermögen der Kristallbasis ist hierbei zum Strukturfaktor  $F(\vec{q})$  zusammengefasst:

$$\mathbf{F}(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N \mathbf{f}_j(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \quad (3.19)$$

Die Anzahl der Atome in der Einheitszelle ist  $N$ . Der Strukturfaktor ist die Fouriertransformierte der Elektronenverteilung aller Atome in der realen Einheitszelle, die wiederum über die Millerschen Indices gekennzeichnet werden kann. Der Strukturfaktor hängt im Gegensatz zum atomaren Formfaktor von der Einfallsrichtung der Strahlung  $\vec{q}$  relativ zum Kristallgitter ab, daher ist  $\mathbf{F}_{hkl}(\vec{q})$  die vollständige Beschreibung.

### 3.1.6 Beugung an einem unendlichen Kristallvolumen

Da der Strukturfaktor  $F(\vec{q})$  abhängig von der Richtung der einfallenden Strahlung  $\vec{q}$  relativ zur Einheitszelle ist und der Kristall als Translation der primitiven Einheitszelle in alle drei Raumrichtungen beschrieben werden kann, muss dies wiederum in die Betrachtung mit einfließen. Bekanntermaßen ist die Intensität der gestreuten Strahlung in bestimmten Richtungen sehr groß, diese Beugungsreflexe und ihre unmittelbare Umgebung sind Gegenstand der Röntgenbeugungsuntersuchungen. Durch die Summation der Amplituden aller Einheitszellen ergibt sich:

$$A(\vec{q}) = A_0 \xi \sum F(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_m} \quad (3.20)$$

Im Weiteren wird der Kristall als quaderförmig angenommen, mit den Kantenlängen  $N_1$ ,  $N_2$  und  $N_3$  in Einheiten der Basisvektoren  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  und  $\vec{a}_3$  in der jeweiligen Raumrichtung. Somit wird Gleichung 3.1.6 zu:

$$A(\vec{q}) = A_0 \xi \frac{1}{N_1 N_2 N_3} \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} F_{hkl}(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot (n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3)} \quad (3.21)$$

$$A(\vec{q}) = A_0 \xi \frac{1}{N_1 N_2 N_3} F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{in_1 \vec{q} \cdot \vec{a}_1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{in_2 \vec{q} \cdot \vec{a}_2} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{in_3 \vec{q} \cdot \vec{a}_3}. \quad (3.22)$$

Die Summation der Einheitszellen in der jeweiligen Raumrichtung  $\sum_{\vec{a}_k}$  mit  $k = 1, 2, 3$  kann dargestellt werden als:

$$\sum_{\vec{a}_k} = \sum_{n_k=0}^{N_k-1} e^{in_k \vec{q} \cdot \vec{a}_k} = \frac{1 - e^{i\vec{q} N_k \vec{a}_k}}{1 - e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}_k}}. \quad (3.23)$$

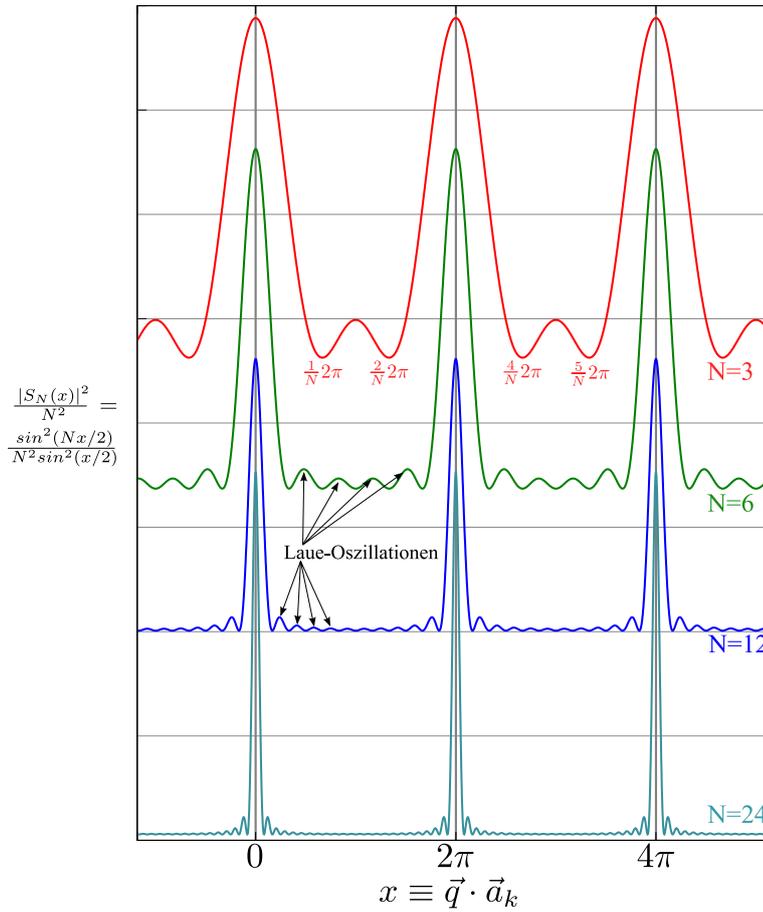
und über die Rechenregeln für die geometrischen Reihen vereinfacht werden. Da lediglich der Realteil  $\Re(\sum_{\vec{a}_k}^2)$  messbar ist, kann Gleichung 3.23 die Intensität als proportional zum Amplitudenquadrat  $A^2(\vec{q})$  dargestellt werden über:

$$A^2(\vec{q}) \propto \Re\left(\sum_{\vec{a}_k}^2(N_k)\right) = \frac{\sin^2(N_k \vec{q} \cdot \vec{a}_k / 2)}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{a}_k / 2)}. \quad (3.24)$$

Diese Funktion ist auch als N-Spalt Funktion bekannt und soll mit  $x \equiv \vec{q} \cdot \vec{a}_k$ :

$$|S_N(x)|^2 = \frac{\sin^2(Nx/2)}{\sin^2(x/2)} \quad (3.25)$$

in der folgenden Abbildung 3.5 dargestellt werden. Die Hauptmaxima bei ganzzahligen Vielfachen von  $2\pi$  mit einem Funktionswert von  $N^2$ , sowie Nebenmaxima mit einem Abstand von  $\frac{2\pi}{N}$  sind die auffälligsten Merkmale der N-Spalt Funktion. Zwischen den Hauptmaxima befinden sich  $N - 2$  Nebenmaxima mit Minima bei ganzzahligen Vielfachen von  $\frac{2\pi}{N}$ . Diese Nebenmaxima werden auch als LAUE-Oszillationen oder Fringes bezeichnet [16, 18] und geben Auskunft über die Schichtdicke und Rauheit.



**Abbildung 3.5** Darstellung zur N-Spalt Funktion am Beispiel von  $N=3, 6, 12, 24$ . Die Funktionen wurden normiert, um sie in einer Grafik darstellen zu können. Deutlich zu erkennen sind die Hauptmaxima bei ganzzahligen Vielfachen von  $2\pi$  mit einem Funktionswert von  $N^2$ , sowie Nebenmaxima mit einem Abstand von  $\frac{2\pi}{N}$ . Zwischen den Hauptmaxima befinden sich  $N - 2$  Nebenmaxima mit Minima bei ganzzahligen Vielfachen von  $\frac{2\pi}{N}$ . Die Halbwertsbreite beträgt bei den Hauptmaxima  $\frac{2\pi}{N}$ .

Die Periodizität dieser LAUE-Oszillationen repräsentiert also die Anzahl der kohärent streuenden Einheitszellen innerhalb einer Säule des Kristalls in Richtung des entsprechenden Basisvektors  $\vec{a}_k$ . In einem unendlich ausgedehnten Kristall ist die Anzahl der Einheitszellen in jede Kristallrichtung unendlich groß. Im Weiteren gilt für Ausdruck 3.25 und somit ebenso für 3.24:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} |S_N(x)|^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(Nx/2)}{\sin^2(x/2)} = \delta(x). \quad (3.26)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 3.26 kann der Ausdruck 3.24 umgeschrieben werden als eine Summation von Deltadistributionen, da sich die Intensität bei  $N_k \rightarrow \infty$  für alle Kristallrichtungen  $k=1,2,3$  ausschließlich bei  $x \equiv \vec{q} \cdot \vec{a}_k = z \cdot 2\pi$  mit  $z \in \mathbb{Z}$  konzentriert und dort vom Funktionswert  $N_k^2 = \infty$  ist. Somit lässt sich Gleichung darstellen als:

$$A(\vec{q}) = A_0 \xi F(\vec{q}) \sum_h \sum_k \sum_l \delta(\vec{q} \cdot \vec{a}_1 - h \cdot 2\pi) \delta(\vec{q} \cdot \vec{a}_2 - k \cdot 2\pi) \delta(\vec{q} \cdot \vec{a}_3 - l \cdot 2\pi). \quad (3.27)$$

Aus der so gewonnenen Formulierung, lassen sich direkt die Bedingungen für Maxima und Minima extrahieren [16, 18].

$$\vec{q} \cdot \vec{a}_1 = h \cdot 2\pi, \quad (3.28)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{a}_2 = k \cdot 2\pi, \quad (3.29)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{a}_3 = l \cdot 2\pi. \quad (3.30)$$

Diese nach MAX VON LAUE benannten LAUE-Bedingungen sind der BRAGG-Bedingung äquivalent. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Kristall als BRAVAIS-Gitter beschrieben wird, der aus sich stets wiederholenden Einheitszellen mit gleicherer atomarer Besetzung besteht. Da die Anzahl der Einheitszellen  $N_k = \infty$  ist, gibt es neben den Hauptmaxima in diesem Modell keine Intensität. Die Punkte dieser maximalen Intensität bilden die Punkte des reziproken Gitters mit seinen Basisvektoren  $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*$  und lassen sich nun einfach einführen:

$$\vec{a}_1^* = \frac{2\pi}{V_E} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad (3.31)$$

$$\vec{a}_2^* = \frac{2\pi}{V_E} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1), \quad (3.32)$$

$$\vec{a}_3^* = \frac{2\pi}{V_E} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2). \quad (3.33)$$

Mit  $V_E$  als dem Volumen der realen Einheitszelle. Des Weiteren lässt sich die LAUE-Bedingung mit dem Streuvektor  $\vec{q}$  vereinfachen zu:

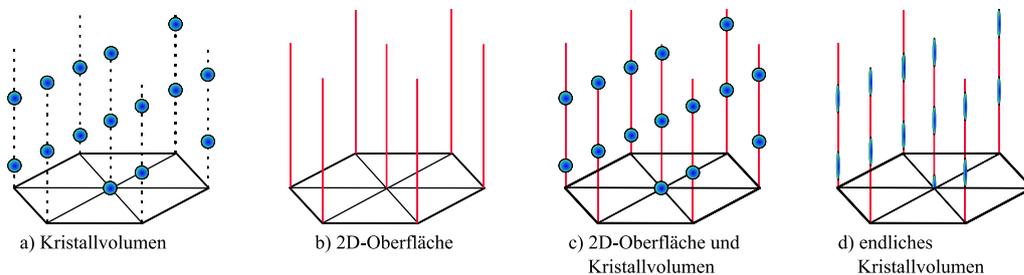
$$\vec{q} = H \cdot \vec{a}_1^* + K \cdot \vec{a}_2^* + L \cdot \vec{a}_3^*. \quad (3.34)$$

Wenn gleichzeitig  $H, K, L \in \mathbb{Z}$  gilt, ist die Bedingung für konstruktive Interferenz erfüllt. Der Streuvektor liegt auf einem Punkt des reziproken Gitters, weiterhin ist die LAUE-Bedingung gültig.

$$V_E = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (3.35)$$

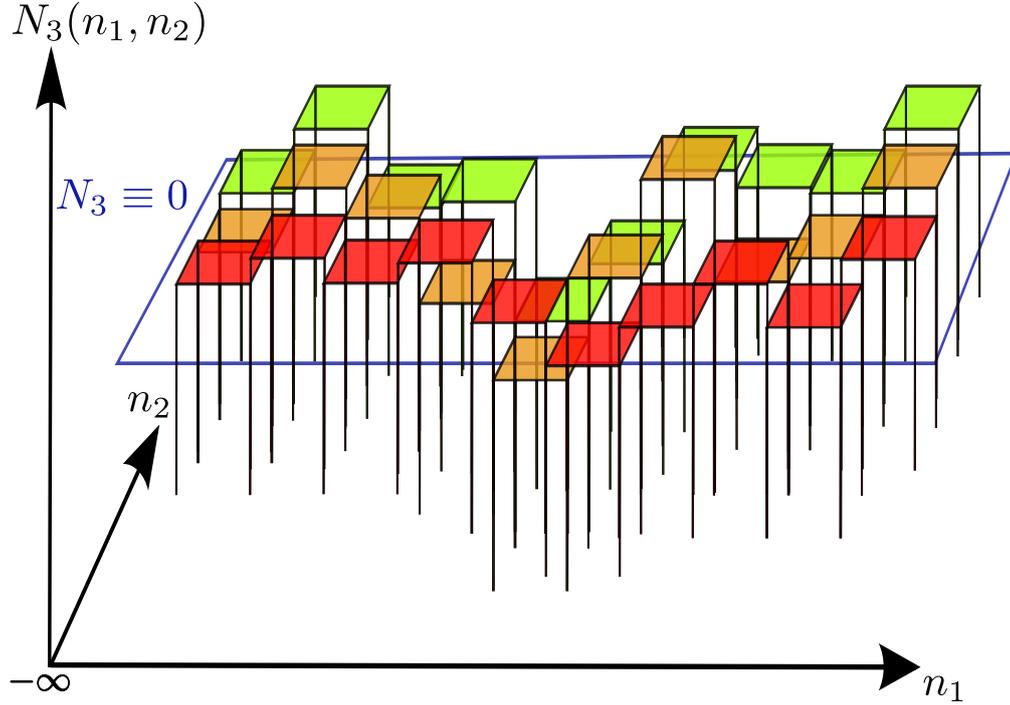
### 3.1.7 Beugung an einem endlichen Kristall

Im vorherigen Abschnitt wurde angenommen, dass der Kristall in alle Raumrichtungen unendlich ausgedehnt ist. Kristalloberflächen dagegen sind zweidimensional und in  $z$ -Richtung halbumendlich, einfallende Röntgenstrahlung hat einen endlichen Strahldurchmesser und eine endliche Eindringtiefe. Somit muss die Überlegung für einen unendlichen Kristall auf die endliche Realität reduziert werden. Die untersuchte Oberfläche eines Kristalls ist nicht dreidimensional und unendlich, sondern zweidimensional und endlich. Ihr Beitrag zur Intensität ist also nicht in nulldimensionalen Punkten konzentriert, sondern in Geraden, auch CTRs für CRYSTAL TRUNCATION RODS (zu Deutsch: Kristall Beugungsstange) genannt, was ihre Herkunft verdeutlicht.



**Abbildung 3.6** Schema zur Herkunft und Gestalt der Reflexe im reziproken Raum. a) Im Fall des unendlich ausgedehnten und komplett bestrahlten Kristallvolumens entsteht als Beugungsbild der vollständige reziproke Raum mit nulldimensionalen BRAGG-Punkten als Repräsentanten der reziproken Gitterpunkte. b) Würde lediglich eine perfekte zweidimensionale Oberfläche zur Streuung verwendet, so entstünde als Beugungsbild der perfekte *Stangenwald* als Anordnung eindimensionaler Geraden mit durchgehend gleicher Intensität. c) Die Überlagerung eines unendlich ausgedehnten Kristalls mit einer Oberfläche ergibt einen Stangenwald mit ausgezeichneten zusätzlichen Reflexen. d) Zieht man die endliche Eindringtiefe der Strahlung zusätzlich in Betracht, ergibt sich eine realitätsnähere Form der CTRs.[16, 18, 13, 14, 19]

Die Abbildung 3.6 beschreibt die Unterschiede in den Beugungsmustern, die sich durch die verschiedenen Überlegungen ergeben. Zu erkennen ist, wie aus dem idealisierten reziproken Raum als Punktgitter durch das Reduzieren der Dimension unserer Probe zunächst ein idealer Stangenwald entsteht. Die Kombination beider liefert dann die nullte Näherung für das tatsächliche Beugungsbild. Endliche Eindringtiefe der Strahlung liefert dann zusammen mit der Überlegung, dass die Oberfläche der Probe rau ist, eine erste gute gedankliche Näherung für die realen Beugungsbilder. Da die Rauheit einer Kristalloberfläche bislang noch keine Rolle gespielt hat, muss sie nun eingeführt werden.



**Abbildung 3.7** Um die Rauheit einer kristallinen Oberfläche zu beschreiben wird sie in Säulen zerlegt. Die Anzahl der Einheitszellen in jeder Säule ist  $N_3$ . Lokalisiert wird die Säule über die Oberflächenkoordinaten  $n_1$  und  $n_2$ , analog zur Beschreibung der Ausdehnung des Kristalls in Gleichung 3.21 nach [18]. Die Ausdehnung der Probe in die dritte Dimension ist somit eine Funktionen der lateralen Oberflächenkoordinaten.

Nach [16, 18] kann die Oberfläche der Probe über die Funktion  $N_3(n_1, n_2)$  beschrieben werden, dabei folgt für den Ausdruck 3.22:

$$A(\vec{q}) = A_0 \xi \frac{1}{N_1 N_2} F(\vec{q}) \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} e^{in_1 \vec{q} \cdot \vec{a}_1} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} e^{in_2 \vec{q} \cdot \vec{a}_2} \sum_{n_3=-\infty}^{N_3(n_1, n_2)} e^{in_3 \vec{q} \cdot \vec{a}_3} e^{in_3 \epsilon}, \quad (3.36)$$

$$A(\vec{q}) = A_0 \xi \frac{1}{N_1 N_2} F(\vec{q}) \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} e^{in_1 \vec{q} \cdot \vec{a}_1} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} e^{in_2 \vec{q} \cdot \vec{a}_2} \sum_{n_3=-\infty}^{N_3(n_1, n_2)} e^{in_3 (\vec{q} \cdot \vec{a}_3 - \epsilon)}. \quad (3.37)$$

Der Faktor  $e^{in_3 \epsilon}$  berücksichtigt hierbei die endliche Eindringtiefe und die Dämpfung durch die tieferen Lagen. Um die Gleichung 3.37 weiter zu vereinfachen, werden die LAUE-Bedingungen in 3.30 ff. herangezogen.

Damit ergibt sich für 3.37:

$$A(\vec{q}) = A_0 \xi \frac{1}{N_1 N_2} F(\vec{q}) \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} 1 \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} 1 \sum_{n_3=-\infty}^{N_3(n_1 n_2)} e^{i n_3 (\vec{q} \cdot \vec{a}_3 - \epsilon)}, \quad (3.38)$$

$$A(\vec{q}) = A_0 \xi \frac{1}{N_1 N_2} F(\vec{q}) \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} \frac{e^{i N_3(n_1 n_2)(\vec{q} \cdot \vec{a}_3 - \epsilon)}}{1 - e^{i(\vec{q} \cdot \vec{a}_3 + \epsilon)}}, \quad (3.39)$$

$$A(\vec{q}) = A_0 \xi \frac{1}{N_1 N_2} F(\vec{q}) \frac{\langle e^{i N_3(n_1 n_2)(\vec{q} \cdot \vec{a}_3 - \epsilon)} \rangle}{1 - e^{i \vec{q} \cdot \vec{a}_3 + \epsilon}}. \quad (3.40)$$

Im weiteren soll angenommen werden, dass die Variation der Schichthöhe; ihre Rauheit normalverteilt ist. Wir nehmen für  $N_3(n_1, n_2)$  eine GAUSS-Verteilung mit der mittleren Schichtdicke  $\overline{N_3}$  und der Rauheit  $\sigma$  an. Dann lässt sich die Mittelung  $\langle \dots \rangle$  schreiben als:

$$\langle e^{i N_3(n_1 n_2)(\vec{q} \cdot \vec{a}_3 - \epsilon)} \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{\frac{(n_3 - \overline{N_3})^2}{2\sigma^2} + n_3 i(\vec{q} \cdot \vec{a}_3 + \epsilon)} dn_3 \quad (3.41)$$

$$= e^{-\frac{\sigma^2(\vec{q} \cdot \vec{a}_3)^2}{2}} e^{\overline{N_3}(i \vec{q} \cdot \vec{a}_3 + \epsilon)}. \quad (3.42)$$

Aus 3.40 und 3.42 ergibt sich mit der Annahme  $\overline{N_3} = 0$  und durch die Summation über alle BRAGG-Gleichungen erhält man die Intensität der gebeugten Strahlung an einem halbinendlichen Kristall mit einer rauen Oberfläche.

$$I(\vec{q}) = (A(\vec{q}))^2 = \left( A_0 \xi F(\vec{q}) \frac{e^{-\sigma^2(1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{a}_3))}}{1 - e^{-(i \vec{q} \cdot \vec{a}_3 + \epsilon)}} \right)^2 \quad (3.43)$$

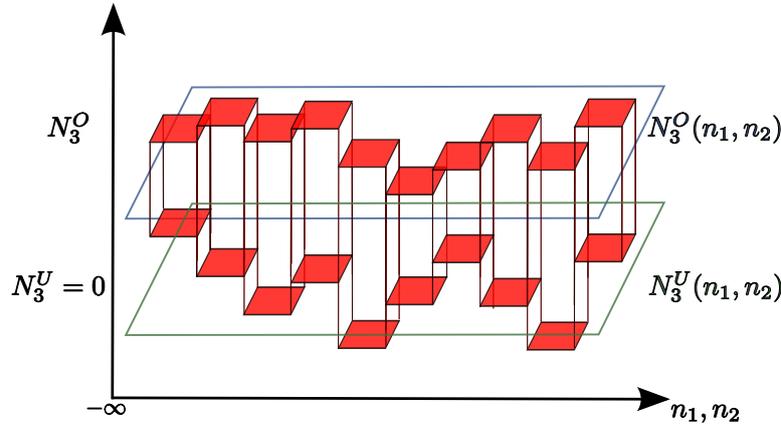
### 3.1.8 Beugung an einer dünnen Schicht

Betrachtet man nun anstatt eines halbumendlichen Kristalls mit einer rauen Oberfläche die Beugung von Strahlung an einer dünnen Schicht, so lassen sich die bisherigen Erkenntnisse sehr leicht auf den neuen Sachverhalt anwenden. Eine dünne Schicht soll dabei vollständig von der Röntgenstrahlung durchdrungen werden, so dass wir die Dämpfung als vernachlässigbar  $\epsilon = 0$  annehmen dürfen. Im Weiteren können wir die Rauheit der Ober- und Unterseite des Kristalls mit zwei Funktionen  $N_3^O$  und  $N_3^U$  beschreiben. Damit folgt über 3.38:

$$A(\vec{q}) = A_0 \xi \frac{1}{N_1 N_2} F(\vec{q}) \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} 1 \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} 1 \sum_{n_3=N_3^U(n_1, n_2)}^{N_3^O(n_1, n_2)} e^{in_3(\vec{q}\vec{a}_3)} \quad (3.44)$$

Analog zu Gleichung 3.40 kann Gleichung 3.44 umgeformt werden, so dass man einen Ausdruck für die Amplitude der gebeugten Strahlung wie in Ausdruck 3.43 erhält man [18, 16]:

$$A(\vec{q}) = A_0 \xi F(\vec{q}) \frac{e^{-\sigma_V^2(1-\cos(\vec{q}\vec{a}_3))} - e^{i\bar{N}_3\vec{q}\vec{a}_3} \cdot e^{-\sigma_O^2(1-\cos(\vec{q}\vec{a}_3))}}{1 - e^{-(i\vec{q}\vec{a}_3)}}. \quad (3.45)$$



**Abbildung 3.8** Um die Rauheit einer kristallinen Schicht zu beschreiben wird sie in Säulen zerlegt. Die Funktionen  $N_3^O(n_1, n_2)$  und  $N_3^U(n_1, n_2)$  geben jeweils die Anzahl der Einheitszellen der Ober- und Unterseite der kristallinen Schicht am Ort  $n_1$  und  $n_2$  an [18, 16, 19].

### 3.1.9 Beugung an einem Schichtsystem

Im Rahmen dieser Arbeit werden ultradünne Schichten auf Substraten untersucht. Obleich die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung gegenüber der Dicke

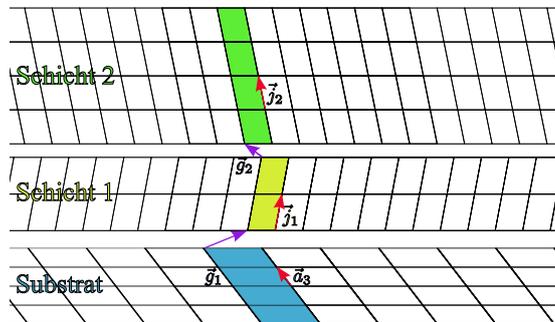
der kristallinen Adsorbat als unendlich angenommen werden kann, so muss doch im Fall des weitaus tieferen Substrats mit einer endlichen Eindringtiefe gerechnet werden. Somit ist das Substrat als halbumendlicher Kristall anzunehmen. Zur genauen Beschreibung der Beugung von Röntgenstrahlung an unseren Proben muss also eine Kombination aus halbumendlichen Kristall und mehreren dünnen Schichten benutzt werden. Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Schicht geschlossen und perfekt kristallin aufwächst, muss ein sogenannter Füllfaktor  $\kappa_m$  eingeführt werden. Dieser Füllfaktor trägt sowohl den Leerstellen im Kristallgitter des Substrats, als auch den polykristallinen Anteilen Rechnung. Er dient ebenso zur Abschwächung des Signals der Adsorbatschicht relativ zum Substrat. Durch phasenrichtige Addition der jeweiligen Anteile unseres Schichtsystems erhält man:

$$A(\vec{q}) = A_0 \xi \left( F_0(\vec{q}) \frac{e^{-\sigma^2(1-\cos(\vec{q}\cdot\vec{a}_3))}}{1 - e^{-(i\vec{q}\cdot\vec{a}_3 + \epsilon)}} + \sum_{m=1}^M \kappa_m e^{i\vec{q}\cdot\vec{p}_m} F_m(\vec{q}) \frac{e^{-\sigma_U^2(1-\cos(\vec{q}\cdot\vec{j}_m))} - e^{i\overline{N_3}\vec{q}\cdot\vec{j}_m} \cdot e^{-\sigma_O^2(1-\cos(\vec{q}\cdot\vec{j}_m))}}{1 - e^{(i\vec{q}\cdot\vec{j}_m)}} \right). \quad (3.46)$$

Dabei ist M die Anzahl der kristallinen Schichten mit dem Index m,  $\vec{j}_m$  ist der jeweilige vertikale Einheitszellenvektor. Er gibt die nächste Lage innerhalb einer Schicht an. Der Phasenvektor  $\vec{p}_m$  stellt die Phasenrichtigkeit der Addition sicher und berechnet sich aus dem Grenzflächenvektor  $\vec{g}_m$  der die Orientierung zweier kristalliner Schichten relativ zueinander angibt, sowie  $\overline{N_{3m'}} \cdot \vec{j}_m$  als die Verschiebungen durch die benachbarte, darunterliegende Schicht. Damit lässt sich der Phasenvektor durch sukzessive Addition berechnen als:

$$\vec{p}_m = \vec{g}_m + \sum_{m-1}^{\hat{m}=1} + \overline{N_{3,\hat{m}}} \cdot \vec{n}_{\hat{m}} \quad (3.47)$$

**Abbildung 3.9** Prinzipieller Aufbau eines Schichtsystems. Die kristallinen Schichten setzen sich jeweils als Translation ihrer Einheitszellen zusammen. Der vertikale Vektor  $\vec{j}_m$  der jeweiligen Einheitszelle markiert die nächste Lage. Weiter ist  $\vec{g}_m$  der Grenzflächenvektor der die Verschiebung der Einheitszellen beim Übergang von der Schicht  $(m-1)$  zur Schicht  $m$  kennzeichnet [16].



### 3.1.10 Der Debye-Waller-Faktor

Bislang gehen alle Überlegungen zur exakten Beschreibung der Intensität kohärent elastisch gestreuter Röntgenstrahlung an einem Kristallgitter davon aus, dass die Gitteratome innerhalb des Kristalls statisch sind. Da die Temperatur der Probe allerdings nicht absolut Null ist, nimmt die thermische Bewegung der Atome Einfluss auf die Beugungsreflexe. Die Phasenbeziehung der kristallinen Lagen untereinander verändert sich jedoch durch die Schwingung der Atome um ihre Ruhelage, dadurch nimmt die Intensität der Beugungsmaxima immer weiter ab. Aus Gründen der Energieerhaltung erscheint diese fehlende Intensität zwischen den Maxima als diffuser Untergrund. Die Verminderung dieser Intensität durch die thermische Schwingung der Atome wird durch den DEBYE-WALLER-Faktor ausgedrückt ?? . Er ist maximal eins am absoluten Nullpunkt, dem Punkt des statischen Falls, und vermindert sich mit steigender Temperatur. Die Oszillation des Atoms kann durch eine Funktion  $\vec{u}(t)$  ausgedrückt werden. Der zeitliche Mittelwert des Strukturfaktors ergibt sich damit zu [16]:

$$\overline{F(\vec{q})} = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) \overline{e^{i\vec{q}(\vec{r}_j + \vec{u})}}, \quad (3.48)$$

$$= \overline{e^{i\vec{q} \cdot \vec{u}}} \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}. \quad (3.49)$$

Dies lässt sich weiterhin durch eine Reihenentwicklung nach [20] schreiben als:

$$\overline{F(\vec{q})} = \overline{e^{-\frac{1}{6}|\vec{q}|^2|\vec{u}|^2}} \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}. \quad (3.50)$$

Der DEBYE-WALLER-Faktor werde nun nach [21] definiert als:

$$D = \frac{1}{6} \overline{|\vec{u}|^2}. \quad (3.51)$$

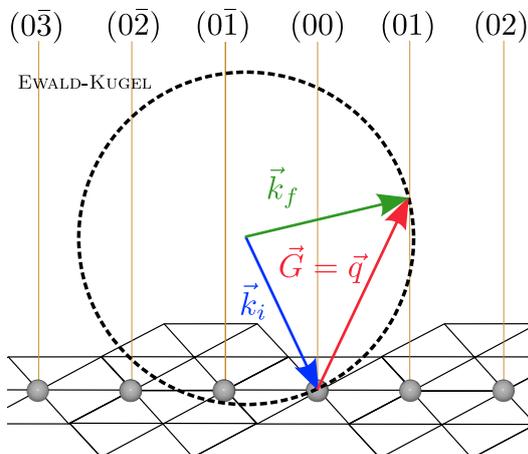
Damit vereinfacht sich 3.50 zu:

$$\overline{F(\vec{q})} = \overline{e^{-D|\vec{q}|^2}} \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}. \quad (3.52)$$

### 3.1.11 Elektronenbeugung

Die Beugung von niederenergetischen Elektronen (engl.: **Low Energy Electron Diffraction - LEED**) wird seit über 80 Jahren erfolgreich eingesetzt [22] und ist die meist verwendete Methode zur Untersuchung der Struktur kristalliner Oberflächen. Da die Wellenlänge der Elektronen im Bereich der Gitterkonstanten liegen muss, werden Elektronen aus dem Energiebereich von 20 bis 500 eV benutzt. Ihre DE-BROGLIE-Wellenlänge liegt dann zwischen 0,5 und 3 Å.

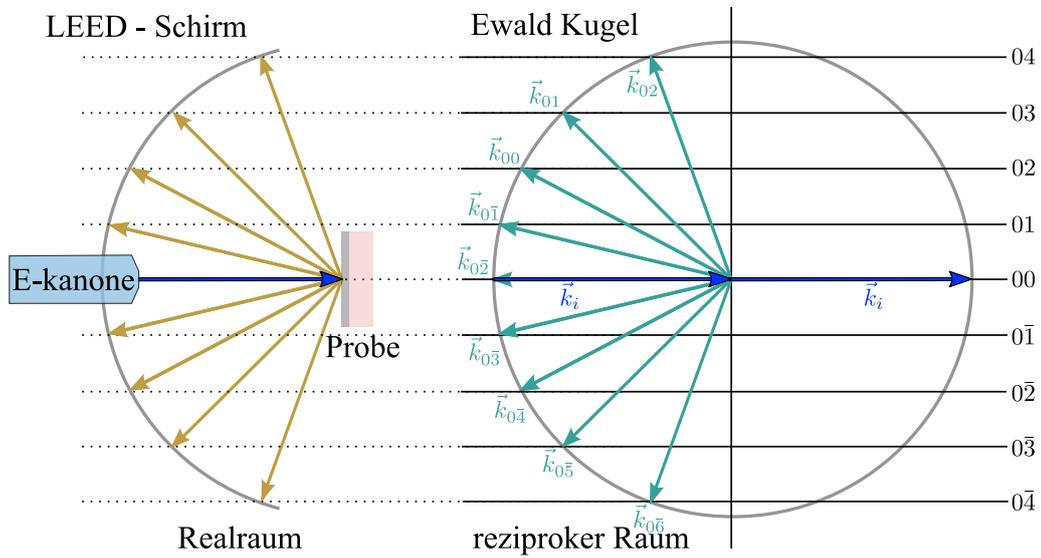
Die geringe Eindringtiefe der elastisch gestreuten Elektronen beträgt bis zu 10 Ångström und macht LEED zu einer sehr oberflächensensitiven Untersuchungsmethode [23]. Im Gegensatz zu mikroskopischen Untersuchungsmethoden, wie der Rastersondenmikroskopie, z.B. AFM oder STM [24, 25, 26], erfasst der einfallende Elektronenstrahl nicht einen lokalen Bereich, sondern mittelt durch seine laterale Ausdehnung die Eigenschaften der Oberfläche über die vom Elektronenstrahl erfasste Fläche. Somit müssen nicht mehrere Bereiche separat untersucht werden, um statistische Aussagen zu treffen. Durch die geringe kinetische Energie der Elektronen liegt ihre Eindringtiefe im Bereich der ersten atomaren Lage eines Kristalls, bis zu vier Ångström. Somit entfällt die Erweiterung der bisherigen Beugungstheorie für die tieferen Lagen der Probe. Die Untersuchung einer Probe mittels Elektronenbeugung ist also die Untersuchung ihrer Oberflächeneinheit zelle (vgl. Abbildung 3.1). Da es bei LEED Untersuchungen nicht üblich ist der Einfallswinkel  $\theta$  direkt zu variieren, wird die Änderung des Wellenvektors  $\vec{k}_i$  des einfallenden Elektronenstrahlung über die Energie der Elektronen erreicht. Die vorangegangenen Überlegungen zur Beugung an einem endlichen Kristall (vgl. Abschnitt 3.1.7) legen nahe, dass die zweidimensionale Oberfläche eines Kristall unter diesen Voraussetzungen einen Stangenwald als reziproken Raum hat. Konstruiert man nun eine EWALD-Kugel mit dem Radius  $|\vec{k}_i|$  in diesen Raum, wobei  $\vec{k}_i$  am Gitterpunkt (00) endet, geben die Schnittpunkte der EWALD-Konstruktion mit diesen Stangen die notwendigen Bedingungen für ein Beugungsmaximum an.



**Abbildung 3.10** EWALD-

Konstruktion  $\vec{k}_i$  und ist  $\vec{k}_f$  sind die Wellenvektoren der einfallenden und der gestreuten Elektronenwelle. Wird die Energie der einfallenden Elektronen immer größer, so nehmen auch die Wellenvektoren  $\vec{k}_i$  und damit ebenso  $\vec{k}_f$  im Betrag zu. Es werden somit immer *höhere* Stangen erreicht. Umgekehrt gibt es eine kleinste Energie bei der die EWALD-Kugel gerade noch eine Stange schneidet. Bei noch kleineren Energien treten keine Beugungsreflexe mehr auf.

Dort ist der Streuvektor  $\vec{q}$  ein reziproker Gittervektor  $\vec{G}$ , die LAUE-Bedingung ist erfüllt (vgl. Gleichung 3.34) [20]. Im Rahmen dieser Arbeit sollen lediglich ideal elastische Streuprozesse betrachtet werden, daher gilt  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$ . Die einzelnen Beugungsreflexe erscheinen dabei unter verschiedenen Winkeln relativ zum einfallenden Elektronenstrahl in einem symmetrischen Muster auf dem Fluoreszenzschirm. Ihr Abstand von der Mitte des Schirms, wo sich in der Regel der (00)-Reflex befindet, ist ein Maß für die Ordnung des Beugungsreflexes (vgl. Abbildung 3.11). Im Gegensatz zur Röntgenbeugung wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wird, beobachtet man bei der Elektronenbeugung einen wesentlich größeren Teil des reziproken Raums. Die Energie und die Streuphase aus Gleichung 3.8 lassen sich



**Abbildung 3.11** Schema zur Streuung niederenergetischer Elektronen an einem dünnen Film, da die Probe noch nicht justiert ist, befindet sich der (00)-Reflex nicht in der Mitte des Schirms, nach [27, 28].

mit dem Wellenvektor wie folgt verknüpfen

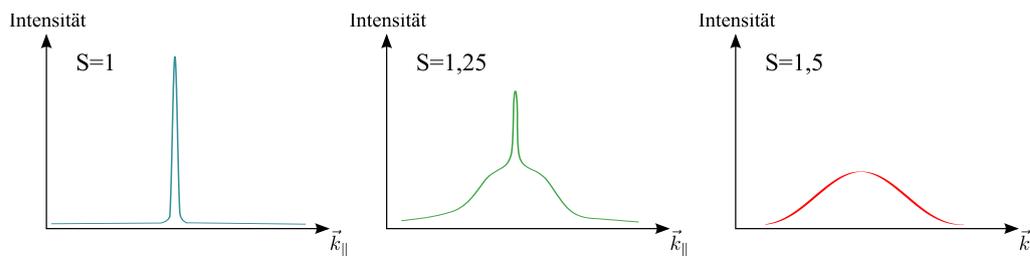
$$S = \frac{d_{hkl} \cdot |\vec{k}_{i,\perp}|}{2\pi} \quad (3.53)$$

$$|\vec{k}_{i,\perp}| = \frac{4\pi \cos(\theta)}{\lambda_{el}}. \quad (3.54)$$

Dabei ist  $d_{hkl}$  der Abstand der Kristallebenen und  $\vec{k}_{i,\perp}$  der zur Netzebene senkrechte Anteil des einfallenden Wellenvektors. Damit lässt sich der Gangunterschied und somit die Streuphase darstellen als:

$$\Delta g_{hkl} = 2d_{hkl} \cos(\theta) = S \cdot \lambda_{el} \quad (3.55)$$

Da alle Streuprozesse elastisch sind und es sich etabliert hat, sei für den weiteren Verlauf der Arbeit  $\vec{k}_{i,\perp} = \vec{k}_{\perp}$ . Während der Messung konzentriert sich die Intensität der zurückgestreuten Elektronenwellen im Beugungsreflex für den Fall der konstruktiven Interferenz. Die Streuphase  $S$  ist dann ganzzahlig  $S = 2n$ , die an benachbarten Netzebenen gestreuten Elektronenwellen haben einen Gangunterschied von  $\Delta g_{hkl} = 2n\pi$ , man spricht von einer *In-Phase*. Für den Fall der destruktiven Interferenz ist die Streuphase halbzahlig, die an benachbarten Netzebenen gestreuten Elektronenwellen haben einen Gangunterschied von  $\frac{2n+1}{2}\pi$ , *Out-Phase* genannt. Dabei ist  $n$  eine natürliche Zahl,  $n \in \mathbb{N}$  [29]. Bei *In-Phasen* findet man typischerweise einen scharfen Reflex, bei dem die gesamte Intensität in einem kleinen Bereich des reziproken Raums um den Reflex verteilt ist. Ausserhalb dieser ganzen Phasen verbreitert sich der Beugungsreflex immer mehr und es bildet sich eine Schulter unter dem Reflex aus, die bei der halben Streuphase ihre größte Ausdehnung hat (vgl. Abbildung 3.12). Art und Zustandekommen der Reflexprofile können



**Abbildung 3.12** Beugungsreflex für verschiedene Streuphasen. Bei der *In-Phase* für  $S=1$  hat der Beugungsreflex seine maximale Intensität, er ähnelt einer Distribution. Hin zur *Out-Phase* schmiert die Intensität mehr und mehr aus und findet sich bei  $S=1,5$  in einer diffusen Schulter wieder.

im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie analog zur Röntgenbeugung beschrieben werden. Jedoch muss hierbei bedacht werden, dass es durch die LEED-Optik zu einer zusätzlichen instrumentellen Verbreiterung der Reflexprofile kommt. Arbeitet man mit annähernd ideal glatten Oberflächen, so ist die beobachtete Halbwertsbreite des Reflexes bei *In-Phase* in der Hauptsache durch das Instrument zu erklären. Diese Halbwertsbreite gibt Aufschluss über die maximale Kohärenzlänge der Elektronenstrahlung.

Die Kohärenzlänge  $l_k$  kann berechnet werden zu

$$l_k = d_{hkl} \frac{\Delta_k^{FWHM}}{\Delta_k}. \quad (3.56)$$

$\Delta_k^{FWHM}$  gibt die Halbwertsbreite des Reflexes,  $\Delta_k$  den Abstand zweier Reflexe und  $d_{hkl}$  den Netzebenenabstand an.

### 3.1.12 Neutronenbeugung

Neben Elektronen können mit Neutronen geeigneter Energien Beugungsexperimente durchgeführt werden. Neutronen stammen zumeist entweder aus Reaktoren durch die Spaltung von  ${}^{235}_{92}\text{U}$  und müssen durch geeignete Moderatoren abgebremst werden, damit ihre Wellenlänge im gewünschten Bereich liegt. Spallationsquellen sind eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung dieser langsamen, thermischen Neutronen [30]. Hierbei wird ein gepulster Strahl aus Protonen, der in einem Synchrotron erzeugt wurde, auf ein Schwermetall-Target geschossen und liefert typischerweise bis zu 100 Neutronen pro Proton. Die so erhaltenen Neutronenflüsse sind wesentlich höher als bei Reaktoren, allerdings wesentlich geringer als die Flussdichten wie bei Röntgen- oder Elektronenbeugung. So dass man mit längeren Messzeiten rechnen muss. Im Gegensatz zu Elektronen streuen die elektrisch neutralen Neutronen erst am Atomkern. Die endliche Lebensdauer der unstabilen Neutronen liegt mit 15 Minuten deutlich über der Dauer des Streuprozesses und der Detektion. Ihr magnetisches Moment von  $\frac{1}{2}$  macht es möglich, mit Ihnen magnetische Untergitter aufzulösen [31]. Die Neutronenbeugung sei hier nur der Vollständigkeit halber aufgeführt und spielt im Verlauf der Arbeit keine weitere Rolle.

## 3.2 Reflektometrie

Die Reflexion von Licht an einer Oberfläche ist ein bereits im Alltag oft beobachtetes Phänomen, das erste Rückschlüsse auf die physikalische Beschaffenheit eines Gegenstandes zulässt und zerstörungsfrei abläuft. Röntgenstrahlung besitzt eine weit höhere Eindringtiefe in Materie als sichtbares Licht, daher durchdringt sie problemlos sogar mehrere ultradünne Schichten. Die Reflexion von Röntgenstrahlung an Materie hängt nicht mehr von den Bindungseigenschaften der Gitterbausteine im Festkörper ab, sondern fast ausschließlich von der Dichte der Elektronen. Die Kristallinität der Probe spielt für die Reflektometrie ganz im Gegensatz zur Röntgenbeugung keinerlei Rolle. Der komplexe Brechungsindex für beliebige Substanzen in nahezu allen Stöchiometrien wird somit berechenbar und ist vielfach bereits tabelliert [32].

Im Folgenden ist

$$n(\vec{r}) = 1 - \delta(\vec{r}) + i\beta(\vec{r}) \quad (3.57)$$

der komplexe Brechungsindex am Ort  $\vec{r}$  mit der Dispersion  $\delta(\vec{r})$  und der Absorption  $\beta(\vec{r})$ . Eine elektromagnetische Welle mit dem Feldvektor  $\vec{E}(\vec{r})$  und dem Wellenvektor  $\vec{k}_i$  breitet sich in einem Medium mit dem Brechungsindex  $n$  gemäß der HELMHOLTZ-Gleichung aus

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}) + k^2 \cdot n^2(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) = 0. \quad (3.58)$$

Dabei ist  $k = \frac{2\pi}{\lambda_i}$  der Betrag des einfallenden Wellenvektors  $\vec{k}_i$ . Nimmt man an, dass sich die Atome in guter Näherung unter dem Einfluss eines elektromagnetischen Feldes wie harmonische Oszillatoren mit der Resonanzfrequenz  $\omega_j$  verhalten, kann der Brechungsindex  $n(\vec{r})$  beschrieben werden als [19, 33]

$$n(\vec{r}) = \sqrt{1 + Nm_e \frac{e^2}{\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma_j}}. \quad (3.59)$$

Dabei ist  $N$  die Anzahl der betrachteten Atome,  $\gamma_j$  die Dämpfung der Schwingung,  $e$  ist die Elektronenladung,  $m_e$  die Elektronenmasse und  $\epsilon_0$ . Die Amplitude ihrer Schwingung wird durch den komplexen Parameter  $f_j$  beschrieben, er berücksichtigt die Korrekturen durch Absorption und Emission.

$$f_j = f_j^0 + f_j'(\vec{E}) + if_j''(\vec{E}) \quad (3.60)$$

Da  $\omega \gg \omega_j$  im Fall der relativ hochfrequenten Röntgenstrahlung, gilt Gleichung 3.57 somit können die Anteile für Dispersion  $\delta$  und Absorption  $\beta$  bestimmt werden zu:

$$\delta(\vec{r}) = r_e \varrho(\vec{r}) \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{j=1}^N \frac{f_j^0 + f_j'(\vec{E})}{Z} \quad (3.61)$$

$$\beta(\vec{r}) = r_e \varrho(\vec{r}) \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{j=1}^N \frac{f_j''(\vec{E})}{Z} = \frac{\lambda}{4\pi} \mu(\vec{r}) \quad (3.62)$$

Der hierbei verwendete Elektronenradius nach THOMSON beträgt  $r_e = 2,814 \cdot 10^5 \text{ \AA}$  und  $\varrho(\vec{r})$  ist die Elektronendichte als Funktion des Ortes. Die gesamte Anzahl der Elektronen im untersuchten Material ist  $Z = \sum_j Z_j$ .  $\mu(\vec{r})$  bezeichnet den ortsabhängigen Koeffizienten der Absorption. Da im Rahmen der Messungen der Einfallswinkel und somit auch der Ausfallswinkel auf 2 bis 3 Grad beschränkt und nur wenig variiert wird, kann der Streuvektor  $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$  für die Reflektometrie hier als konstant angenommen werden. Dann kann der atomare Formfaktor  $f_j^0 = Z_j$  als gleich der Anzahl der Elektronen angenähert werden. Wird jede einzelne Schicht als homogenes Medium angenommen und geht man weiter davon aus, dass die Energie der Röntgenstrahlung nicht im Bereich der Absorptionskanten liegt, kann der Brechungsindex angenähert werden zu:

$$n(\vec{r}) = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \varrho(\vec{r}) + i \frac{\lambda}{4\pi} \mu(\vec{r}) \quad (3.63)$$

$$= 1 - \delta + i\beta \quad (3.64)$$

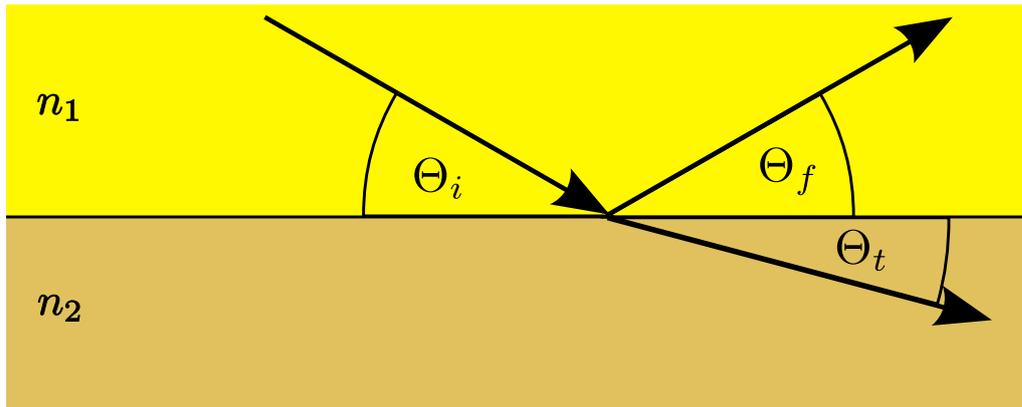
$\delta$  ist im Vakuum ungefähr Null und liegt für Materie zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-4}$ . Der Realteil des Brechungsindex  $\Re(n)$  ist kleiner als Eins. Die Lichtgeschwindigkeit  $c_m$  in Materie kann als  $c_m = \frac{c_0}{n_m}$  berechnet werden. Es soll hier gesagt sein, dass dies nicht in Konflikt mit elementarer Physik kommt, da diese Lichtgeschwindigkeit die Phasengeschwindigkeit des Lichtes betrifft und nicht die Geschwindigkeit des Wellenpakets; die Gruppengeschwindigkeit.

Weiter ist damit die Bedingung für die Totalreflexion der Röntgenstrahlung gegeben, da wir für das vergleichsweise *optisch dünne* Medium Luft  $\delta_{Luft} \approx 0$  annehmen können. Damit ergibt sich der übliche Brechungsindex  $n_{Vakuum} = n_{Luft} = 1$ . Um sicher zu stellen, dass wir oberhalb des Winkels der Totalreflexion, dem kritischen Winkel  $\Theta_c$  messen, soll dieser abgeschätzt werden. Er kann gemäß dem SNELLIUSSCHEN-Brechungsgesetz berechnet werden

$$\Theta_c = \arccos\left(\frac{n_m}{n_{Luft}}\right) = \arccos\left(\frac{1 - \delta_m}{1}\right) \quad (3.65)$$

$$\Theta_c = \arccos\left(\frac{1 - 10^{-4}}{1}\right) \approx 0,81^\circ. \quad (3.66)$$

Somit ergibt sich ein maximaler kritischer Winkel  $\Theta_c \approx 0,81^\circ$  für den Fall  $\delta_m = 10^{-4}$ , wir variieren während der Messung  $\Theta$  daher bis  $\Theta \gg \Theta_c$ . Die für uns relevanten Messergebnisse erhalten wir für  $\Theta > \Theta_c$ . Über  $\Theta_c \approx \sqrt{2\delta}$  kann das  $\delta$  bei Kenntnis des kritischen Winkels abgeschätzt werden.



**Abbildung 3.13** Reflexion von Röntgenstrahlung an einer Grenzschicht. Der einfallende Röntgenstrahl trifft die Oberfläche unter dem Winkel  $\Theta_i$ . Das obere Medium hat dabei einen größeren Brechungsindex als das untere  $n_1 > n_2$ . Im Gegensatz zur *konventionellen* Optik wird der Einfallswinkel  $\Theta_i$  nicht zum Lot sondern zur Oberfläche, Interface gemessen. Da der Einfallswinkel  $\Theta_i$  größer als der kritische Winkel  $\Theta_c$  ist, tritt ein Teil der Röntgenstrahlung unter dem Winkel  $\Theta_t$  in *untere* Medium ein. Der reflektierte Teil der Strahlung wird unter dem Winkel  $\Theta_f$  zurückgeworfen. Es gilt  $\Theta_i = \Theta_f > \Theta_c$ .

### 3.2.1 Reflexion an Oberflächen

Um die Reflexion von Röntgenstrahlung an einem mehrlagigen Dünnschichtsystem besser zu verstehen, soll nun zunächst die Reflexion von Röntgenstrahlung an einer Oberfläche betrachtet werden. In diesem Fall ist in [Abbildung 3.13](#) das obere Medium Vakuum oder Luft mit dem Brechungsindex  $n_{Luft} = n_{Vakuum} = 1$ . Die einfallende Röntgenstrahlung ist dabei s-polarisiert, d.h. senkrecht zur Einfallsebene, die der Bildebene (x-z-Ebene) von [Abbildung 3.13](#) entspricht. Der elektrische Feldvektor einer linear polarisierten Röntgenstrahlung, die auf die Oberfläche trifft, sowie ihr Wellenvektor

können dann beschrieben werden als

$$\vec{E}_i = \begin{pmatrix} 0 \\ A_i \\ 0 \end{pmatrix} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \quad (3.67)$$

$$\vec{k}_i = k \begin{pmatrix} \cos(\Theta_i) \\ 0 \\ -\sin(\Theta_i) \end{pmatrix}. \quad (3.68)$$

Analog können die Feld- und Wellenvektoren der reflektierten sowie der transmittierten Röntgenstrahlen beschrieben werden als

$$\vec{E}_r = \begin{pmatrix} 0 \\ A_r \\ 0 \end{pmatrix} e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \quad \vec{E}_t = \begin{pmatrix} 0 \\ A_t \\ 0 \end{pmatrix} e^{i\vec{k}_t \cdot \vec{r}} \quad (3.69)$$

$$\vec{k}_f = k \begin{pmatrix} \cos(\Theta_f) \\ 0 \\ \sin(\Theta_f) \end{pmatrix} \quad \vec{k}_t = k \begin{pmatrix} k_{t,x} \\ 0 \\ k_{t,z} \end{pmatrix}. \quad (3.70)$$

Die konkreten Werte der Komponenten  $k_{t,x}$  und  $k_{t,z}$  der transmittierten Welle lassen sich wiederum über das SNELLIUSSCHE Brechungsgesetz berechnen. Sind alle Komponenten von  $\vec{k}_i$ ,  $\vec{k}_f$  und nun auch  $\vec{k}_t$  bekannt, lassen sich durch die FRESNELSCHEN Gleichungen die Koeffizienten der Reflexion  $r_s = A_r/A_i$  und der Transmission  $t_s = A_t/A_i$  definieren zu

$$r_s = \frac{k_{i,z} - k_{t,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} \quad (3.71)$$

$$t_s = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}}. \quad (3.72)$$

Gemäß [19] ist die gesamte Intensität  $R$  des reflektierten Strahls  $R = |r_s(\Theta_i = \Theta_f)|^2$ , wenn gilt  $k_{t,z} = nk \sin(\Theta_t) = k\sqrt{n^2 - \cos^2(\Theta_i)}$ . Gleichung 3.71 ist für den Fall von p-polarisiertem Licht

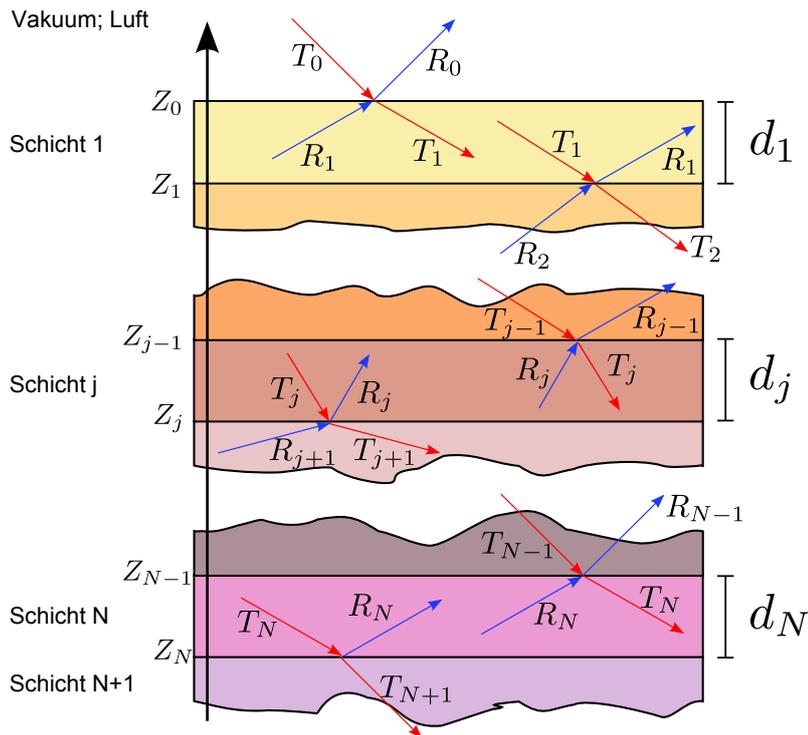
$$r_p = \frac{n^2 k_{i,z} - k_{t,z}}{n^2 k_{i,z} + k_{t,z}} \quad (3.73)$$

$$t_p = \frac{2k_{i,z}}{n^2 k_{i,z} + k_{t,z}}. \quad (3.74)$$

Da jedoch für den Fall der Röntgenstrahlung der Brechungsindex in guter Näherung als Eins angenommen werden kann, können auch Gleichung 3.71 und 3.73, sowie 3.72 und 3.74 jeweils als identisch angenommen werden. Es muss also nicht extra zwischen s- und p-polarisierter Röntgenstrahlung unterschieden werden. Somit werden ohne Beschränkung der allgemeinen Gültigkeit im weiteren Verlauf lediglich die Gleichungen 3.71 und 3.72 verwendet.

### 3.2.2 Reflexion an einem Schichtsystem

Nachdem die Reflexion von Röntgenstrahlung an der Grenzfläche Luft/Vakuum und einem Medium betrachtet wurde, soll die Theorie nun auf Schichtsysteme ausgedehnt werden. Die Abbildung 3.14 zeigt ein Schichtsystem aus  $N+1$  Schichten. Das Substrat ist die  $N+1$ -te unendlich dicke Schicht. Dieser folgende rekursive Ansatz wurde 1954 von PARRAT [34] etabliert. Wird angenommen dass die tangentialen Komponenten des elektrischen Feld-



**Abbildung 3.14** Reflexion von Röntgenstrahlung in einem Schichtsystem, nach [16]. Die Dicke jeder Schicht ist  $d_j$ . Ein Teil der in die Schicht  $j$  transmittierten Strahlung  $T_j$  wird an der Grenzfläche  $z_j$  reflektiert und als  $R_j$  bezeichnet. Die restliche Intensität dringt als  $T_{j+1}$  in die nächste untere Schicht ein. Vielfachstreuungen z.B. der Strahlung  $R_j$  an der Grenzfläche  $z_{j-1}$  werden dadurch berücksichtigt, dass diese zurückgestreute Intensität zu  $T_j$  addiert wird [34, 19, 16].

vektor beim Übergang von der  $j-1$ -ten zur  $j$ -ten Schicht stetig sind, kann dies formuliert werden als

$$a_{j-1}T_{j-1} + \frac{R_{j-1}}{a_{j-1}} = \frac{T_j}{a_j} + a_j R_j \quad (3.75)$$

$$f_{j-1}k_1 \left( a_{j-1}T_{j-1} - \frac{R_{j-1}}{a_{j-1}} \right) = f_j k_1 \left( \frac{T_j}{a_j} - a_j R_j \right). \quad (3.76)$$

Der Faktor der Amplitude  $a_j$  für die Schichtdicke  $d_j$  ist

$$a_j = e^{-ik_1 f_j \frac{d_j}{2}} \quad \text{mit} \quad (3.77)$$

$$k_{z,j} = f_j k_1 = k \sqrt{n_j^2 - \cos^2(\Theta_i)}. \quad (3.78)$$

Damit ergibt sich als rekursive Formel nach PARRAT [34]

$$R_{j-1,j} = \frac{a_{j-1}^4 (R_{j,j+1} + F_{j-1,j})}{1 + R_{j,j+1} F_{j-1,j}}. \quad (3.79)$$

Dabei ist der an der Grenzfläche zwischen der Schicht  $j$  und der Schicht  $j+1$  reflektierte Strahl  $R_{j,j+1}$

$$R_{j,j+1} = a_j^2 \left( \frac{R_j}{T_j} \right) \quad \text{und} \quad (3.80)$$

$$F_{j,j+1} = \frac{f_{j-1} - f_j}{f_{j-1} + f_j} = \frac{k_{z,j+1} - k_{z,j}}{k_{z,j+1} + k_{z,j}}. \quad (3.81)$$

Der Streuvektor ist dabei  $\vec{q} = (\vec{k}_i - \vec{k}_f) = 2\vec{k}_{z,j}$ . Es gilt für die unterste Schicht, das Substrat, für das eine unendliche Dicke  $d_{N+1} = \infty$  angenommen wird [19],  $R_{N,N+1} = 0$ . Die untere Grenzfläche des Substrat reflektiert keinerlei Strahlung mehr. Dies kann gedeutet werden, dass keinerlei Strahlung diese unterste Grenzfläche erreicht und reflektiert wird, oder dass die reflektierte Strahlung auf ihrem *Rückweg* vollständig absorbiert wird. Des Weiteren wird der Amplitudenfaktor der obersten Schicht, Vakuum oder Luft, mit  $a_0 = 1$  definiert. So ist die Intensität der reflektierten Strahlung

$$R = \frac{I_r}{I_0} = \left| \frac{R_0}{T_0} \right|^2 = R_{0,1}^2. \quad (3.82)$$

Die Amplituden der transmittierten und der reflektierten Röntgenstrahlung in der Schicht  $j+1$  können nach [35, 19] dargestellt werden als

$$T_{j+1} = \frac{1}{t_{j+1,j}} \left( T_j e^{iz_j(k_{z,j+1} - k_{z,j})} + R_j r_{j+1,j} e^{iz_j(k_{z,j+1} + k_{z,j})} \right), \quad (3.83)$$

$$R_{j+1} = \frac{1}{t_{j+1,j}} \left( T_j r_{j+1,j} e^{-iz_j(k_{z,j+1} + k_{z,j})} + R_j e^{-iz_j(k_{z,j+1} - k_{z,j})} \right). \quad (3.84)$$

Für die Röntgenreflektometrie sind die Komponenten des Streuvektors parallel zur Oberfläche der Schicht  $j$  Null  $q_{x,j} = q_{y,j} = 0$ . Daher wird ab jetzt die Komponente  $q_{z,j}$  als  $q_j$  bezeichnet, da  $|\vec{q}_j| = q_{z,j} \equiv q_j$ . Dabei ist

$$|\vec{q}_j| = q_{z,j} = 2k_{z,j} = (\vec{k}_i - \vec{k}_f)_z \equiv q_j. \quad (3.85)$$

$$(3.86)$$

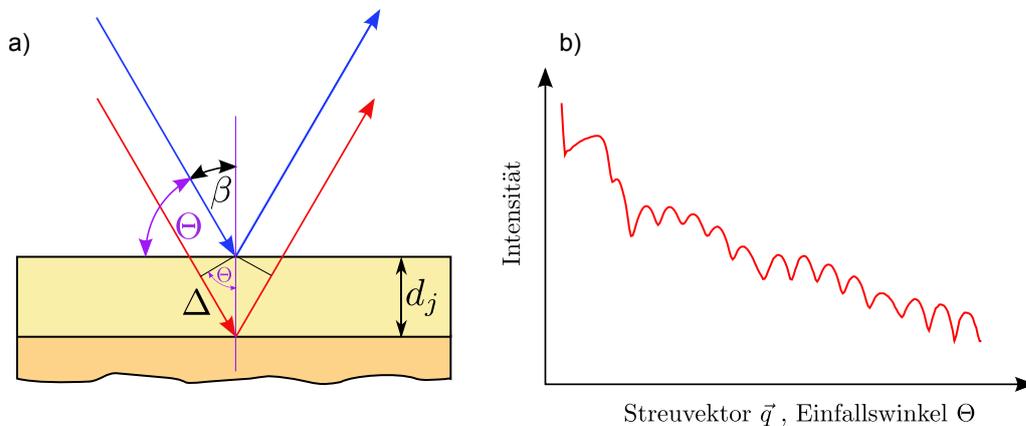
Die rekursive Berechnung kann nun unter der Voraussetzung, dass von der unteren Grenzfläche des Substrats keinerlei Strahlung  $R_{N+1}$  reflektiert wird, begonnen werden

$$R_{N,N+1} = \frac{q_N - q_{N+1}}{q_N + q_{N+1}} = r_{N,N+1}. \quad (3.87)$$

Die Amplituden der reflektierten Strahlung der darüber liegenden Schichten werden dann rekursiv berechnet durch [19, 34]

$$R_{j-1,j} = \frac{r_{j-1,j} + R_{j,j+1}e^{id_jq_j}}{1 + r_{j-1,j}R_{j,j+1}e^{id_jq_j}}. \quad (3.88)$$

Diese rekursive Berechnung der einzelnen Schichten lässt sich durchführen bis die oberste Grenzfläche zwischen Luft;Vakuum und der obersten Schicht erreicht ist. Dort ist die Intensität der gesamten, winkelabhängigen reflektierten Strahlung normalisiert, vgl. Gleichung 3.82. Bei der Reflexion von Licht an einem dünnen Ölfilm auf einer Pfütze, kommt es zur destruktiven und konstruktiven Interferenz. Da hier jedoch monochromatische Strahlung benutzt wird, sieht man anstatt der winkelabhängigen Verstärkung von Licht als Funktion seiner Wellenlänge, Intensitätsschwankungen. Die Abbildung 3.15 soll dies noch einmal verdeutlichen.



**Abbildung 3.15** a) Reflexion von Strahlung an einer dünnen Schicht. Analog zur Abbildung 3.3 kann der Gangunterschied der Strahlung, die an zwei benachbarten Ebenen reflektiert wird berechnet und zur BRAGG-BEDINGUNG formuliert werden,  $\Delta = 2d_j \sin(\Theta) = n\lambda$  mit  $n \in \mathbb{N}$ . b) Typischer Verlauf der Intensität einer Reflektometrie-Messung. Durch die Variation des Einfallswinkels  $\Theta$  und somit auch des Streuvektors  $\vec{q}$  wird die BRAGG-Bedingung für bestimmte Winkel erfüllt und es kommt zu einem lokalen Intensitätsmaximum. Der Abfall der Intensität mit zunehmendem Einfallswinkel wird durch die Betrachtungen zur den FRESNEL-Gleichungen 3.71 bis 3.74 deutlich.

### 3.2.3 Rauigkeit der Schichten

Alle bisherigen Betrachtungen gehen von ideal glatten Oberflächen, Grenzflächen aus. Für eine ausreichende theoretische Beschreibung muss jedoch die Rauigkeit berücksichtigt werden. Daher kann nicht davon ausgegangen werden, dass sich die Brechungsindices zwischen der Schicht  $j$  und der Schicht  $j+1$  sprunghaft von  $n_j$  zu  $n_{j+1}$  ändern. Somit müsste der Brechungsindex als Funktion dreidimensionaler Koordinaten dargestellt werden,  $n_j(x, y, z)$ . Da der Streuvektor  $\vec{q}$  keinerlei Komponenten in  $x$ - und  $y$ -Richtung hat, kann jedoch darauf verzichtet werden und der Brechungsindex in Abhängigkeit der  $z$ -Richtung vollständig beschrieben werden  $n_j(z)$ . Um nun das Problem der rauen, unscharfen Grenzschichten zu berücksichtigen, wird eine einzige raue Grenzfläche durch eine Ansammlung scharfer Grenzschichten mit jeweiligem mittleren Brechungsindex am Ort  $z_j + z$  beschrieben. Ihre Verteilung wird durch eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $P(z)$  beschrieben. Sie hat den Mittelwert

$$\mu_j = \int P(z)z dz. \quad (3.89)$$

Die Rauigkeit von Grenz- und Oberflächen wird in der Röntgenreflektometrie über die quadratische Rauigkeit [engl.: **root-mean-square**) rms-roughness] beschrieben aus dem Mittel der Quadrate der Abweichung berechnet

$$\sigma_j^2 = \int (z - \mu_j)^2 P_j(z) dz. \quad (3.90)$$

Um nun anstelle von Realraum Koordinaten wie  $z$  mit den Wellenvektorkomponenten  $k$  rechnen zu können, wird die Funktion  $f_j(k)$  über die Fouriertransformation von  $P_j(z)$  dargestellt

$$f_j(k) = \left\langle e^{-ik(z-\mu_j)} \right\rangle_{P_j(z)} \quad \text{und} \quad (3.91)$$

$$= e^{ik\mu_j} \int P_j(z)e^{-ikz} dz. \quad (3.92)$$

Werden diese Werte aus Gleichung 3.91 und 3.92 bestimmt, können sie in die Gleichungen 3.83 und 3.84 eingeführt werden zu

$$T_{j+1} = \frac{1}{f_t \tilde{t}_{j+1,j}} \left( T_j e^{iz_j(k_{z,j+1} - k_{z,j})} + R_j f_r \tilde{r}_{j+1,j} e^{iz_j(k_{z,j+1} + k_{z,j})} \right) \quad (3.93)$$

$$R_{j+1} = \frac{1}{\tilde{t}_{j+1,j}} \left( T_j \tilde{r}_{j+1,j} e^{-iz_j(k_{z,j+1} + k_{z,j})} + R_j e^{-iz_j(k_{z,j+1} - k_{z,j})} \right). \quad (3.94)$$

Ebenso müssen die FRESNEL-Gleichungen 3.71 und 3.72 modifiziert werden zu

$$\tilde{r}_{j+1,j} = \frac{f_j[k_{z,j+1} + k_{z,j}]}{f_j[k_{z,j+1} - k_{z,j}]} r_{j+1,j} \quad (3.95)$$

$$\tilde{t}_{j+1,j} = \frac{1}{f_j[k_{z,j+1} - k_{z,j}]} t_{j+1,j}. \quad (3.96)$$

Obgleich für Einfallswinkel  $\Theta$  im Bereich des kritischen Winkels  $k_{z,j}$  nicht mehr nur real ist, können die imaginären Anteile für Röntgenstrahlung  $\beta \approx 10^{-9}$  vernachlässigt werden [35, 19]. Dann kann  $|f_r| = |f_t| = 1$  angenommen werden. Es wird ein durchgehendes Profil des Brechungsindex in  $z$ -Richtung angenommen

$$n_j(z) = \frac{(n_j - n_{j+1})}{2} - \frac{(n_j + n_{j+1})}{2} \operatorname{Erf} \left[ \frac{(z - z_j)}{\sqrt{2}\sigma_j} \right]. \quad (3.97)$$

Dabei ist Erf die Fehlerfunktion nach GAUSS

$$\operatorname{Erf}[z] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt. \quad (3.98)$$

und

$$P(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_j^2}} \quad (3.99)$$

die GAUSSSCHE Verteilungsfunktion.

Es ergeben sich folgende FRESNEL-Koeffizienten für die Reflexion und Transmission einer einzigen Grenzfläche

$$\tilde{r}_{j+1,j} = r_{j,j+1} e^{-2k_{z,j+1}k_z\sigma_j^2} \quad (3.100)$$

$$\tilde{t}_{j+1,j} = t_{j,j+1} e^{(k_{z,j+1}k_z)^2\sigma_j^2/2}. \quad (3.101)$$

Der FRESNEL-Koeffizient der Reflexion beinhaltet den NÉVOT-CROCE-FAKTOR  $e^{-2k_{z,j+1}k_z\sigma_j^2}$  [36]. Werden mit dieser Methode Festkörper untersucht, so macht es Sinn den Verlauf des Brechungsindex wie in Gleichung 3.97 anzunehmen. Die Fehlerfunktion trägt dann der relativen scharfen Trennung der einzelnen Schichten Rechnung. Für Gas, Flüssigkeits Schichtsysteme wird der Verlauf des Brechungsindex gern auch mit anderen Funktionen wie dem hyperbolischen Tangens oder Hyperbeln angenähert [19].

### 3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie oder kurz PES nutzt den äußeren Photoeffekt zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung eines Festkörpers. Bereits 1839 hatte ALEXANDRE EDMOND BECQUEREL das Herauslösen von Elektronen aus einem Festkörper durch den Beschuss mit kurzwelligem Licht beobachtet. HEINRICH HERTZ und WILHELM HALLWACHS führten 1886 konkrete Versuche zu diesem auch Photoemission oder Hallwachs-Effekt genannten Prozess durch, der dann 1905 von ALBERT EINSTEIN zum ersten Mal quantenmechanisch beschrieben wurde.

#### 3.3.1 Der Hallwachs-Effekt

Licht kann als ein Teilchenstrom verstanden werden. Die Anzahl der aus dem Festkörper gelösten Elektronen pro Zeit ist dabei proportional zur Intensität des Lichts, die kinetische Energie eines Elektrons ist dabei linear abhängig von der Frequenz des einfallenden Lichts. Letzteres beschreibt die EINSTEIN-Gleichung

$$E_{kin}(\nu) = h \cdot \nu - W_A = h \cdot \nu - e\Phi. \quad (3.102)$$

Da das Elektron eine gewisse Energie benötigt, um die Bindungsumgebung des Festkörpers zu verlassen, muss von der Energie des Lichtquants  $h \cdot \nu$  eine Auslösearbeit  $W_A = e\Phi$  subtrahiert werden. Diese Auslösearbeit ist charakteristisch und stellt ebenso die minimale Energie eines Photons dar, um Elektronen aus dem Festkörper durch Stoßprozesse zu lösen. Wird die kinetische Energie der Elektronen gegen die Frequenz des eingestrahlt Lichts aufgetragen, so ist  $W_A = e\Phi$  direkt als y-Achsenabschnitt ablesbar. Betrachtet man die freien Elektronen eines Festkörpers, wie das Leitungsband eines Metalls, ist Gleichung 3.102 völlig ausreichend. Es kommt bei leitenden Materialien zu keinerlei Oberflächenaufladung, so dass kein weiteres störendes Potential von den Elektronen durchlaufen werden müsste, ebenso spielt die Bindung der freien Elektronen qua definitionem keinerlei Rolle.

Werden jedoch Elektronen aus der Bindungsumgebung des Kerns gelöst, muss die Gleichung 3.102 um die Bindungsenergie  $E_{bind}$  erweitert werden

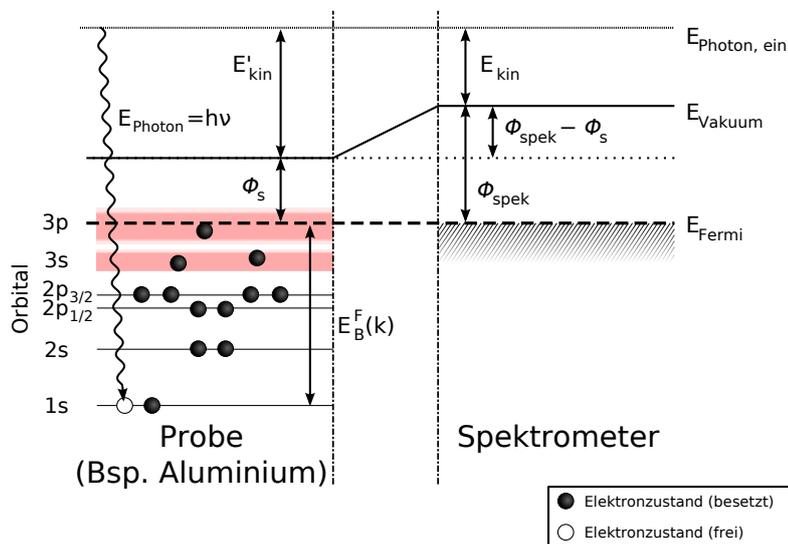
$$E_{kin}(\nu) = h \cdot \nu - e\Phi - E_{Bin}. \quad (3.103)$$

Da in der experimentellen Umsetzung die Energie des anregenden Lichtes  $E_{Photon} = h \cdot \nu$  bekannt ist, kann die Bindungsenergie direkt gemessen werden. Um die letzte Unbekannte  $W_A = e\Phi$  aus der Gleichung zu eliminieren, werden die Probe und der Analysator geerdet. Damit werden auch die jeweiligen Fermienergien angeglichen (vgl. Abbildung 3.16). Damit ist die Austrittsarbeit der Probe dieselbe wie die des Analysators und kann in die Gleichung 3.103 eingesetzt werden. Demzufolge wird die Bindungsenergie bezogen auf das

Ferminiveau  $E_{Fermi}$  und nicht auf das Vakuumniveau  $E_{Vakuum}$  gemessen. Zur Kalibrierung des Analysators wird er zumeist an Gold geeicht.

### 3.3.2 Modell der Photoemission

Bei genauer quantenmechanischer Betrachtung der Photoemission, müssten nach dem Ionisationsprozess eines Atoms die Orbitalenergien neu bestimmt werden, da die Kopplung der übrigen Elektronen an das nun entfernte Null wird. Theoretisch wäre dies durch die HARTREE-FOCK-Methode einfach machbar, experimentell im Grunde durch Photoelektronenspektroskopie gar nicht, da die Lebensdauern solcher angeregter Zustände im Bereich von Femtosekunden liegen und die Änderungen der Bindungsenergien unter dem Auflösungsvermögen der Analysatoren liegen. Es wird also angenommen, dass sich durch die Ionisation die Lage der Energieniveaus eines Atoms nicht ändert. Diese Näherung nach KOOPMANS [37] besagt, dass die Ionisationsenergie des HOMO (**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) oder höchsten besetzten Zustands gleich der negativen Bindungsenergie der Elektronen in diesem Orbital  $\epsilon_i$  ist. Nach dem Ionisieren des Atoms bleiben also die Elektronenorbitale unverändert [38], man spricht von *frozen orbitals*.



**Abbildung 3.16** Schematische Darstellung für Untersuchungen mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Als Probe dient Aluminium. Die Bindungsenergien  $E_B^F$  der gezeigten Energieniveaus verändert sich nach dem Ionisieren nicht. Gemäß dem KOOPMANSCHEN Theorem entspricht der berechnete Wert  $\epsilon_k$  für die Orbitalenergie genau der Bindungsenergie des Elektrons aus der  $k$ -Schale  $E_B^F(k)$ . Die Angleichung der Fermi-niveaus erfolgt durch das beiderseitige Erden von Analysator und Probe [39].

Diese Bindungsenergien sind charakteristisch für jedes chemische Element und lassen somit direkt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Probe zu. Die quantitative Analyse der Zusammensetzung erfolgt über die Anzahl der Elektronen als Funktion der Bindungsenergie. Basierend auf den vorherigen Annahmen kann der Übergang eines Elektrons vom Ausgangszustand  $i$  in den Endzustand  $f$  mittels FERMIS Goldener Regel berechnet werden, vgl. Abbildung 3.16. Hierbei wird wiederum entsprechend dem KOOPMANSCHEN Theorem die Annahme gemacht, dass die Emission so schnell geschieht, dass die verbleibenden Elektronen nicht verändert werden. Man spricht von der **Sudden Approximation**[40, 41, 42].

$$P_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_f | \hat{\mathcal{H}} | \psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (3.104)$$

Die Delta Distribution ist dabei genau dann unendlich, wenn die Energie des anregenden Photons  $h\nu$  der Differenz zwischen Anfangs-  $\psi_i$  und Endzustand  $\psi_f$  entspricht, andernfalls ist die Übergangswahrscheinlichkeit Null. Damit wird noch einmal die Energieerhaltung innerhalb der Annahmen dieses Modells sichergestellt [40]. Der HAMILTON-Operator der Austauschwechselwirkung  $\hat{\mathcal{H}}$  ist dabei

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{e}{2m_e c} [\hat{A}, \hat{P}]_+ + \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} |\hat{A}|^2 - e\Phi. \quad (3.105)$$

Der Antikommutator  $[\hat{A}, \hat{P}]_+$  trägt dabei der Erzeugung oder Vernichtung der Zustände der Fermionen, hier Elektronen, durch das Vektorpotential  $\hat{A}$  der einfallenden Strahlung und ihrem Impuls  $\hat{P}$  Rechnung [33]. Der Term  $|\hat{A}|^2$  beschreibt in niedrigster Ordnung der Störungstheorie Zwei-Photonen-Prozesse, wie etwa die elastische Lichtstreuung (RAYLEIGH-Streuung) und ist hier nicht relevant,  $|\hat{A}|^2 = 0$ . Da Lichtquelle und Probe weit voneinander entfernt sind, kann in der COULOMB-Eichung ( $\nabla \cdot \hat{A} = 0$ ) das skalare Potential  $\Phi$  am Ort der Probe vernachlässigt werden. Damit vereinfacht sich Gleichung 3.105 nach [40] zu

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{e}{m_e c} A_0 \hat{P}. \quad (3.106)$$

Die maximale Amplitude des einfallenden Photons ist dabei  $A_0$ . Nun kann das Vektorpotential nach [43] geschrieben werden als

$$A(\vec{r}, t) = A_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}. \quad (3.107)$$

Im Rahmen der **Sudden Approximation** wird angenommen, dass die Emission des Elektrons so schnell erfolgt, dass die verbliebenen  $(N-1)$  Elektronen von der Änderung in betrachtetem Zeitrahmen unverändert bleiben. Folglich zerfällt der Anfangszustand in zwei Endzustände

$$\psi_i(N); E_i(N) \longrightarrow \psi_f^k(N-1); E_i^k(N-1) + \xi^k(1); E_{kin}^k. \quad (3.108)$$

Die Wellenfunktion des emittierten Elektrons ist hier  $\xi^k(1)$ . Die Bindungsenergie ist dann

$$E_B^k = E_f^k(N-1) - E_i(N). \quad (3.109)$$

Da die Zustände durch die Emission unverändert bleiben (*frozen-orbital-model*) kann die Bindungsenergie in Gleichung 3.109 über die HARTREE-FOCK-Wellenfunktionen berechnet werden [37, 41]. Dann ist die Bindungsenergie  $E_B^k$ , wie im KOOPMANSCHEN Theorem angenommen, gleich der negativen Orbitalenergie des emittierten Elektrons  $\epsilon_k$

$$E_B^k \cong \epsilon_k. \quad (3.110)$$

Im Rahmen des KOOPMANSCHEN Theorems und dieser Betrachtungsweise werden jedoch einige wichtige Tatsachen außer Acht gelassen, die hier genannt werden sollen. So ist zum Eenen nach der Emission eines Elektrons das Atom in einem ionisierten Zustand, d.h. es stehen dem gleich geladenen Kern weniger Elektronen *gegenüber*. Korrekterweise müssten dann sämtliche Orbitalenergien  $\epsilon$  neu berechnet werden. Im Laufe der Arbeit soll dieses Faktum dazu ausgenutzt werden, verschiedene Ionenspezies der gleichen Atomsorte zu unterscheiden. Zum anderen befindet sich das Elektron in einer Festkörperumgebung, sodass es durch einen Rückfluss von Ladung in den unbesetzten Zustand zu einer Umorganisation der Orbitale kommen kann. Ebenso sind diese bewegten und unbewegten Elektronen aus der Festkörperumgebung und dem Ionisierten Atom jeweils miteinander und untereinander korreliert. Zur exakten Beschreibung wären somit diverse Korrekturterme nötig. Dennoch wird das hier beschriebene Modell im Rahmen der Theorie zur Photoelektronenspektroskopie genutzt, da es die Sachverhalte in hinreichender Genauigkeit erklärt.

### 3.3.3 Ein-Stufen-Modell

Der Versuch, den Prozess der Photoemission eines Elektrons aus einer atomaren Umgebung durch eine Wellenfunktion zu beschreiben, wird als Ein-Stufen-Modell bezeichnet [43]. Diese Wellenfunktion fällt innerhalb des Festkörpers von der Oberfläche zum Inneren exponentiell ab und ist im Vakuum eine eben Welle. Es ist der zum Einfall eines Elektrons aus dem Vakuum in die Probe direkt umgekehrte Prozess. Analog hat dieses photoemittierte Elektron beim Verlassen des Festkörpers dieselben Energieverluste durch Mehrfachstreuungen wie ein aus einer LEED Optik einfallendes Elektron. Diese Betrachtungen wurden zuerst bei der Beschreibung der Elektronenbeugung LEED an Oberflächen durch die Quantenmechanik eingesetzt, daher wird der Zustand dieses emittierten Elektrons in der Theorie auch als ***time-reversed-LEED-state*** bezeichnet. Kennt man die exakten Potentiale des einfachen; ungestörten Kristallsystems, so ist dieses Modell adäquat zur Simulation von Photoelektronenspektroskopie Messungen [41, 44].

### 3.3.4 Drei-Stufen-Modell

Der Prozess der Photoemission wird nach [45] in drei Stufen unterteilt:

1. Das Photon wird absorbiert und das Elektron emittiert.
2. Das Elektron wandert durch die Probe zur Oberfläche. Der Energieverlust eines Teils dieser Elektronen wird bei niedrigen Energien durch Elektron-Phonon-Stöße und bei hohen Energien durch Elektron-Elektron-Stöße verursacht. Dabei ist die mittlere freie Weglänge für inelastische Stöße  $\lambda_{inelast}$  von Interesse, sie kann nach [44] berechnet werden

$$\lambda_{inelast}(E_{Elektron}) = \frac{E_{Elektron}}{E_{Plasmon}^2 \beta \ln(\gamma E_{Elektron})}. \quad (3.111)$$

Dabei ist  $E_{Elektron}$  die kinetische Elektronenergie und  $E_{Plasmon}$  die Plasmonenenergie eines freien Elektronengases. Die empirischen Parameter  $\beta$  und  $\gamma$  müssen für jedes Material neu bestimmt werden. Im Bereich der weichen Röntgenstrahlung bis 0,1-1 keV kann die mittlere freie Weglänge berechnet werden nach

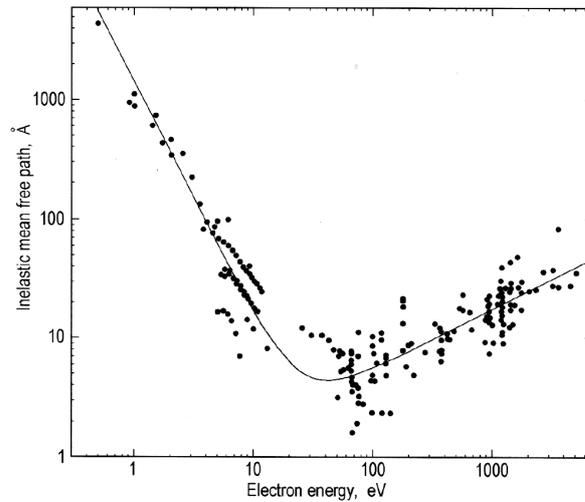
$$\lambda_{inelast} \propto E_{Elektronen}^p. \quad (3.112)$$

Dabei liegt  $p$  zwischen 0,6 und 0,8 [46].

3. Die kinetische Energie der aus dem Festkörper kommenden Elektronen ist groß genug, um das Oberflächenpotential zu überwinden. Elektronen mit kleinerer Energie werden in den Festkörper zurückgestreut [41, 40].

### 3.3.5 Spektren

Die Bindungsenergie ist charakteristisch für das Orbital und das Atom, aus dem das Photoelektron stammt. Sie wird über die kinetische Energie der Elektronen gemessen. Neben der qualitativen Analyse der enthaltenen Elemente, ist es ebenso möglich, die Probe quantitativ zu analysieren. Durch den Vergleich der Intensitäten der einzelnen Photoelektronenpeaks ist es möglich, die quantitative chemische Zusammensetzung Probe zu bestimmen. Durch den Schwerpunkt der Peaks sind im Weiteren Aussagen über die chemische Bindungsumgebung der einzelnen Elemente und ihren Ionisationszustand zu treffen. Die Unterscheidung der einzelnen Peaks erfolgt über die jeweiligen Quantenzahlen  $nl_j$ , mit der Hauptquantenzahl  $n$ , der Nebenquantenzahl  $l$  und der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $j = (l \pm s)$ ,  $s = \frac{1}{2}$ . Die Nebenquantenzahl  $l$  kann dabei  $n$ -Werte  $l = (0, 1, 2, \dots, n - 1)$  annehmen, die entsprechend der zugehörigen Orbitale mit  $s, p, d, f, ..$  bezeichnet werden.



**Abbildung 3.17** Mittlere freie Weglänge inelastisch gestreuter Elektronen in Abhängigkeit ihrer Energie. Empirische Daten sind als Messpunkte und die Fitfunktion als durchgehende schwarze Linie eingezeichnet und durch die Methode der kleinsten Quadrate gefittet [47]. Die Grafik wurde aus [48] entnommen.

### 3.3.5.1 Peakintensität

Da die Peakintensität zur quantitativen Analyse der chemischen Zusammensetzung unserer Probe von größtem Interesse ist, soll sie hier für einen einzelnen Peak beschrieben werden [49]

$$I_i = J_0 \sigma_i(E_{\text{Photon}}) T \int_0^\pi d\gamma L_i(\gamma) \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\infty dz n_i(z) e^{\frac{-z}{\lambda_{\text{inelast}} \cos(\theta)}} \quad (3.113)$$

Die Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung ist  $J_0$ . Die Funktion  $L_i(\gamma)$  beschreibt dabei die Photoemission unter dem Winkel  $\gamma$  zwischen einfallendem Röntgenstrahl und Probe,  $T$  bezeichnet die Transmission. Der Term  $e^{\frac{-z}{\lambda_{\text{inelast}} \cos(\theta)}}$  berücksichtigt, dass Atome nahe der Probenoberfläche einen höheren Beitrag zur Intensität der zurückgestreuten Strahlung haben. Dabei ist  $\lambda_{\text{inelast}}$  wieder die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit von Photonen der Energie  $h\nu$  mit den Elektronen eines Orbitals wird dabei durch den Wirkungsquerschnitt  $\sigma_i(h\nu)$  bestimmt. Im weiteren werden dabei Aspekte wie der Probenaufbau und die Eindringtiefe berücksichtigt, die hier nicht mehr im Detail erläutert werden sollen, da es nur um den prinzipiellen Charakter der Intensität der photoemittierten Elektronen geht.

### 3.3.5.2 Untergrundintensität

Nachdem die Intensität der einzelnen Peaks betrachtet wurde, soll nun auf die Intensität des Untergrunds näher eingegangen werden. Da es bei Photoelek-

tronen aus dem Volumen der Probe zu inelastischen Streuprozessen kommt, verlieren die allermeisten Photoelektronen einen Teil ihrer kinetischen Energie und tragen zu einem zweiten, sogenannten sekundären Spektrum bei [41]. Soll die Stöchiometrie der Probe, also ihre quantitative Zusammensetzung analysiert werden, so müssen die Integrale der einzelnen Photoelektronenpeaks genau bestimmt und verglichen werden können. Hierzu muss vom gemessenen Spektrum ein passender Untergrund abgezogen werden. In nullter Näherung kann dies ein linearer Untergrund sein. Sollen jedoch die exakten chemischen Verhältnisse bis in den Bereich weniger Prozent genau analysiert werden, gibt es in der Regel zwei dominierende Methoden. Im Rahmen dieser Arbeit werden Hintergründe durch die Methode nach SHIRLEY [50] abgezogen

$$S(E) = I_2 + \kappa \frac{A_2(E)}{A_1(E) + A_2(E)}. \quad (3.114)$$

$\kappa$  gibt dabei die Intensitätsveränderung ( $I_2 - I_1$ ) über dem untersuchten Bereich an, die Fitprozedur startet also mit einem linearen Untergrund. Dabei wird für die Flächen  $A_1$  und  $A_2$  der Startwert angenommen, der sich durch die Wahl des Peakprofils ergibt, bezieht man den Untergrund mit ein sind die Flächen

$$A_1 = \int_{E_i}^{I_2} dE \quad I_E - S(E) \quad (3.115)$$

analog

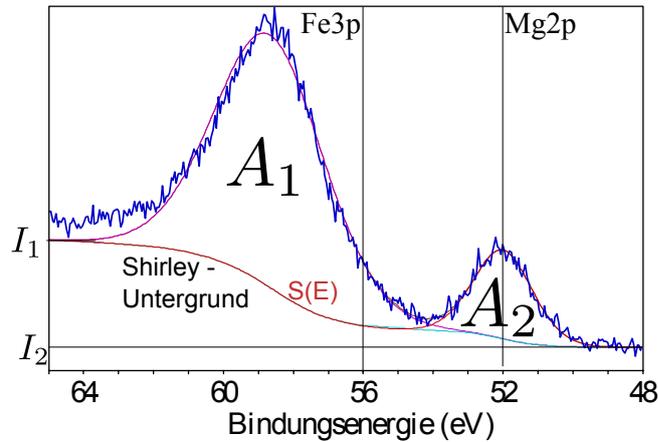
$$A_2 = \int_{E_i}^{I_1} dE \quad I_E - S(E). \quad (3.116)$$

Iterativ wird diese Berechnung für jede Energie  $E_i$  durchgeführt und  $S(E)$  ebenso angepasst, da jede Fläche wiederum vom Untergrund und der Untergrund von den Flächen abhängt [51]. Bei einer bestimmten *goodness of fit* wird dieses Verfahren abgebrochen. Abbildung 3.18 soll die Nomenklatur verdeutlichen.

Eine weitere sehr verbreitete Methode zur Bestimmung des Untergrunds ist die Methode nach TOUGAARD [52]. In Kombination mit der empirischen Messung des Untergrunds durch die Elektronen-Energieverlustspektroskopie EELS (**E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectroscopy), muss für diese Methode eine Verlustfunktion bestimmt werden. Sie wird dann durch Wichtungs- und Offsetparameter angepasst, so dass die Fläche unter den einzelnen Peaks verglichen und bestimmt werden kann.

### 3.3.5.3 Valenzband

Das Valenzband stellt den höchsten besetzten Zustand der Elektronenenergiebänder am absoluten Nullpunkt dar [20] und beinhaltet die Elektronen,



**Abbildung 3.18** Schema zur Berechnung des Untergrunds nach SHIRLEY [50]. Spektrum eines 15nm dicken Eisenoxid Films, der auf einem Magnesiumoxid Substrat aufgewachsen wurde. Hier spielt der Chemical Shift zur Unterscheidung der Stöchiometrie der Eisenoxidspezies, sowie die ionische Zusammensetzung des Fe3p Zustands eine Rolle.

die zur chemischen Bindung beitragen. Sie sind also nicht lokalisiert, sondern sind ebenso wie die chemische Bindung über die Gesamtheit der Probe verteilt. Dies führt dazu, dass die Valenzbandelektronen relativ schwach gebunden sind. Die entsprechenden Photoelektronen finden sich zwischen 0 und 25 eV im PES Spektrum wieder.

#### 3.3.5.4 Rumpfniveau Linien

Im Gegensatz zu den Elektronen des Valenzbandes sind die Rumpfniveau Elektronen aufgrund der diskreten Orbitalenergien  $\epsilon$  stark lokalisiert. Ihre Bindungsenergien sind größer als 25 eV, sie erscheinen im PES Spektrum als scharfe diskrete Linien hoher Intensität, deren Analyse, wie bereits erwähnt, die Elemente innerhalb der Probe und somit ihre chemische Zusammensetzung liefert. Die Halbwertsbreite dieser Linien ist definiert als FWHM (**F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum), d.h. die gesamte Breite des Peaks bei der halben Intensität. Ursächlich für die Verbreiterung sind im Wesentlichen die Halbwertsbreiten von Strahlungsquelle  $\gamma_e$ , Probe  $\gamma_n$  und Detektor  $\gamma_a$  [53, 41]. Somit wird die Gesamthalbwertsbreite zu

$$\gamma = \sqrt{\gamma_n^2 + \gamma_e^2 + \gamma_a^2} \quad (3.117)$$

berechnet. Die Halbwertsbreite der Probe kommt durch die Unschärferelation zustande  $\Delta E \Delta t \geq h$ . Die Lebensdauer des angeregten Zustands sei dabei  $\tau$ , so kann die  $\gamma_n \approx \frac{h}{\tau}$  abgeschätzt werden. Typische Lebensdauern liegen im Bereich von Femtosekunden und darunter.

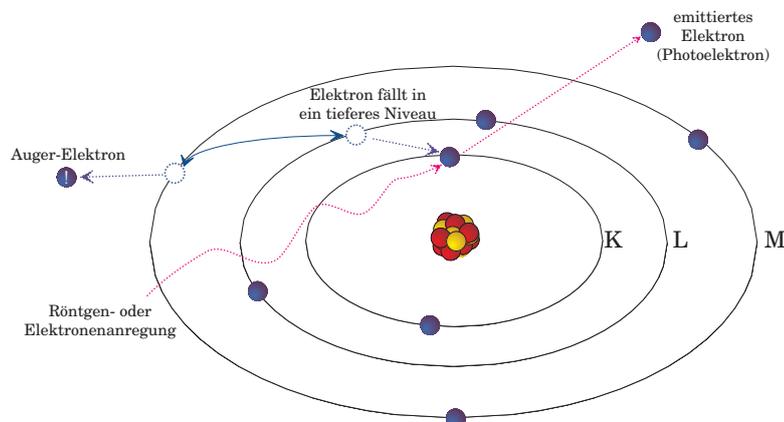
### 3.3.5.5 Spin-Bahn-Kopplung

Durch die Wechselwirkung des Bahndrehimpulses eines Rumpfniveauelektrons mit seinem Spin kommt es bei Elektronen in Quantenzuständen mit einer Hauptquantenzahl  $n > 1 \Rightarrow l > 0$  zur Aufspaltung der einzelnen Photoelektronenpeaks in Dubletts. Das magnetische Moment des Elektrons koppelt dabei an das magnetische Moment des Kerns, so dass für den einen Spinzustand des Elektrons die Energie erhöht und im anderen Fall erniedrigt wird. Dadurch spaltet ein einzelnes Rumpfniveau wegen der zwei möglichen Spinrichtungen in zwei Niveaus auf. Hierdurch gibt es zwei leicht gegeneinander verschobene Linien. Bei leichten Kernen kann diese l-s Kopplung aus Bahndrehimpuls eines Elektrons mit seinem eigenen Elektronenspin für sich betrachtet werden. Geht man jedoch zu größeren Kernladungszahlen, schwereren Elementen, jenseits von Kohlenstoff, so muss die Wechselwirkung der Gesamtdrehimpulse der Elektronen untereinander berücksichtigt werden. Sie koppeln zu einem integralen Gesamtdrehimpuls  $J = \sum_i j_i = \sum_i (l_i + s_i)$ , auch j-j-Kopplung genannt. Im Spektrum lassen sich also für alle außer den s-Elektronen aufgespaltene Peaks beobachten. Das Intensitätsverhältnis dieser Dubletts kann dabei wie folgt berechnet werden [41]

$$\frac{I_{l+\frac{1}{2}}}{I_{l-\frac{1}{2}}} = \frac{l+1}{l}. \quad (3.118)$$

### 3.3.5.6 Satellitenlinien

Beim Prozess der Photoemission wird das Elektron sehr schnell aus der atomaren Bindungsumgebung entfernt, zurück bleibt ein System aus (N-1) Elektronen und ein unbesetzter Zustand um den Atomkern. Dieser Zustand kann durch ein Elektron aus einem Zustand niedrigerer Energie besetzt werden. Da das Elektron dabei Energie gewinnt, nennt man dies einen *shake-up* Prozess. Verbleibt bei dem Prozess der primären Photoemission genug Energie im Atom, kann ein weiteres Elektron das Atom verlassen, man nennt dies einen *shake-off* Prozess. Die Energie, die für diese Prozesse zur Verfügung steht, stammt aus der kinetischen Energie des Photoelektrons. Sie ist daher nie größer als die Energie des primären Photoelektrons, daher sind diese Satellitenlinien als Peaks gegenüber dem primären Photoelektron zu höheren Bindungsenergien, niedrigeren kinetischen Energien verschoben. Existiert wie bei Metallen ein besetztes Leitungsband, kommt es in diesem Leitungsband zur Anregung von Plasmonen [41]. Die Existenz solcher Satellitenlinien wird im Verlauf der Arbeit zur Unterscheidung der einzelnen Eisenoxidspezies eine Rolle spielen, da die Wahrscheinlichkeit dieser Prozesse von der Bindungsumgebung, dem Besetzungszustand der Elektronenzustände der einzelnen Elemente abhängt.



**Abbildung 3.19** Darstellung des AUGER-Prozesses. Hier am Beispiel eines KLM Übergangs.

### 3.3.5.7 Auger-Linien

Als AUGER-Effekt bezeichnet man den strahlungslosen Übergang von Elektronen innerhalb der Energieniveaus von Atomen oder Molekülen. Durch Röntgenstrahlung oder den Beschuss mit Elektronen wird in unserem Beispiel ein Elektron aus der K-Schale zum Photoelektron (Abbildung 3.19). Dieses in der K-Schale entstandene *Loch* wird durch *Nachrutschen* eines Elektrons aus der L-Schale oder einer anderen höheren Schale aufgefüllt. Die hierbei freierwerdende Energie wird gemäß dem Bohrschen Postulat als Photon mit exakt eben jener Energie emittiert. Dieses Photon kann ein Elektron aus einer oberen Schale z.B. der M-Schale anregen, das nun wiederum das Atom verlässt und als AUGER-Elektron sogar den Festkörper verlassen kann. Das gezielte Anregen solcher AUGER-Prozesse mittels Röntgenstrahlung oder Immission von Elektron einhergehend mit ihrer energieaufgelösten Detektion bezeichnet man als AUGER-Elektronen-Spektroskopie. Der AUGER-Effekt wird aufgrund der Beteiligung eines innerhalb des Atoms durch Rekombination entstandenen Photons und seiner Wechselwirkung mit einem Elektron des Atoms auch innerer Photoeffekt genannt. AUGER-Elektronen werden auch bei der Photoelektronenspektroskopie detektiert, ihre Energie ist im Gegensatz zu den Photoelektronen keine Funktion der Energie des Primärstrahls. Aufgrund des inneren Photoeffekts findet man die AUGER-Elektronen stets bei der gleichen Energie.

### 3.3.5.8 Chemische Verschiebung - (Chemical Shift)

Photoelektronenspektroskopie ist in hohem Maße empfindlich gegenüber der chemischen Umgebung der nachgewiesenen Elemente. So kann es durch die unterschiedliche Bindungsumgebung der einzelnen Atome zu einer Verschie-

bung der Photoelektronenpeaks bis zu mehreren Elektronenvolt kommen. Diese Chemische Verschiebung oder gebräuchlich **chemical shift** kommt durch die Änderung des COULOMB-Potentials und der Austauschwechselwirkung zustande. Geht ein Atom mit einem anderen eine chemische Bindung ein, so ändert sich nicht nur das Potential der Valenzelektronen und damit deren Bindungsenergie, sondern dasselbe gilt auch für die Elektronen der abgeschlossenen Schalen. Damit erweitert sich die Gleichung 3.103 [40] zu

$$E_{Bin,eff} = E_{Bin(Atom)} + \Delta(E_{chem} + E_{Mad}). \quad (3.119)$$

Dabei beschreibt  $\Delta E_{chem} = Kq_A$  die Verschiebung der Ladung im Atom  $A$ .  $K$  ist dabei ein empirischer Wichtungsfaktor, der die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit den Elektronen der abgeschlossenen Schalen beschreibt, und  $q_A$  ist dabei die Differenz der Ladung des valenten Elektrons bezogen auf den ungebundenen Zustand. Der Einfluss der chemischen Bindungsumgebung auf das Atom als ganzes wird durch die MADELUNG-Energie  $E_{Mad}$  repräsentiert. Im Fall kristalliner Festkörper hängt sie nur vom Kristalltyp ab und ist unabhängig vom Ionisationszustand. Damit kann Gleichung 3.119 geschrieben werden als

$$E_{Bin,eff} = E_{Bin(Atom)} + Kq_A + \sum_B \frac{q_B}{r_{A,B}}. \quad (3.120)$$

Dabei ist  $r_{A,B}$  der Abstand vom Atom  $A$  zum benachbarten Atom  $B$  mit der effektive Ladung  $q_B$ . In Gleichung 3.120 spielen dabei lediglich elektrostatische Überlegungen eine Rolle.

Im Verlauf der Arbeit werden wir den chemical shift sowie die Existenz und Position der Satelliten nutzen, um den Ionisationszustand der Eisenatome und damit indirekt den Oxidationszustand und den Kristalltyp zu bestimmen.

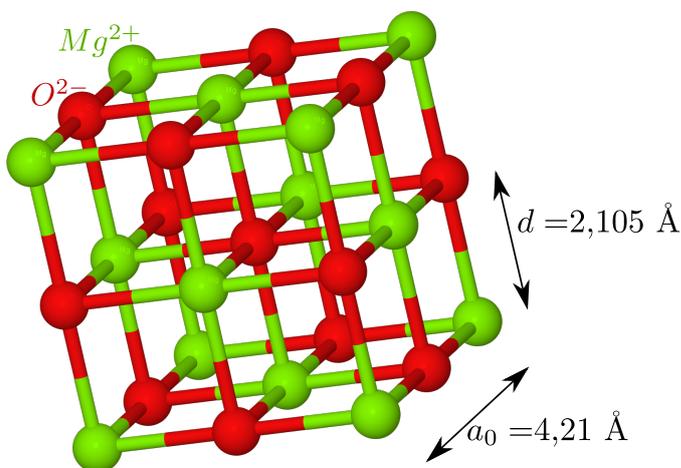
# Kapitel 4

## Materialien

### 4.1 Substrat

#### 4.1.1 Magnesiumoxid

Magnesiumoxid dient im Rahmen dieser Arbeit als Substrat für das epitaktische Aufwachsen ultradünner Eisenoxid-Filme. Es gehört zu den Salzen und kristallisiert in der Natriumchloridstruktur [42, 20]. Das BRAVAIS-Gitter ist kubisch flächenzentriert (fcc) mit einer Basis aus einem  $Mg^{2+}$  und einem  $O^{2-}$  Ion, die eine halbe Raumdiagonale der Einheitszelle voneinander entfernt sind. Die Einheitszelle hat eine Länge von  $a_0=4,21 \text{ \AA}$ , der Lagenabstand entspricht der halben Länge  $d = 2,105 \text{ \AA}$ , siehe Abbildung 4.1. Durch den starken ionischen Charakter seiner Bindung ist Magnesiumoxid ausgesprochen stabil und besitzt einen hohen Schmelzpunkt von  $3000K$ . Als ein sehr ionisches Oxid mit einem hohen Sauerstoffanteil besitzt es eine Bandlücke von  $7,8 \text{ eV}$ , durch das unbesetzte Leitungsband und die hohe Energielücke ist Magnesiumoxid bei Raumtemperatur ein Isolator und für sichtbares Licht transparent. Magnesiumoxid hat die Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ .



**Abbildung 4.1** Einheitszelle des Magnesiumoxids.  $MgO [Mg^{2+}O^{2-}]$  kristallisiert in der fcc-Struktur mit  $a_0=4,21 \text{ \AA}$  und einem Lagenabstand von  $d=2,105 \text{ \AA}$ .

## 4.2 Eisenoxide

Eisenoxide kommen in verschiedensten Kristallsystemen und damit auch Stöchiometrien vor. Grundsätzlich liegt das Eisen in diesen Verbindungen in zwei verschiedenen Ionisationszuständen als  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  vor. Es gibt Verbindungen in denen jeweils der eine oder der andere Ionisationszustand dominiert, ebenso gibt es ein Oxid in denen beide Zustände anzutreffen sind. Man unterscheidet zwischen Eisen(II)-oxid, Eisen(II,III)-oxid und Eisen(III)-oxid.

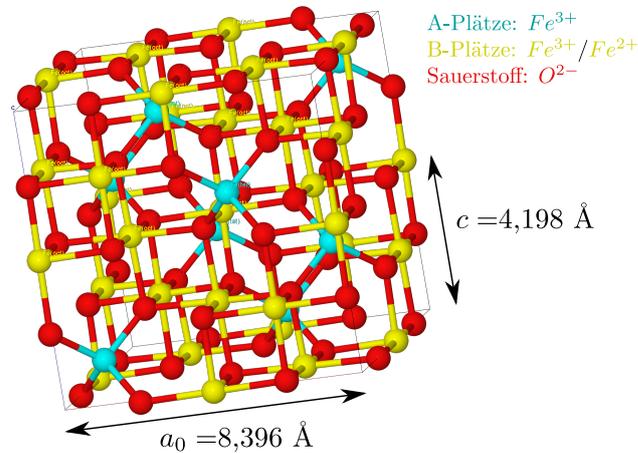
### 4.2.1 $FeO$ - Wüstit

Wüstit ( $FeO$ ) ist die einzige kristalline Form des Eisen(II)-oxids und kristallisiert wie  $MgO$  in der Steinsalzstruktur (fcc). Seine Gitterkonstante beträgt  $a_0=4,33 \text{ \AA}$  und dem Lagenabstand  $2,165 \text{ \AA}$  [54]. Alle Eisenatome innerhalb des Kristalls sind also zweiwertig  $Fe^{2+}$ , das Eisenuntergitter ist jedoch in der Regel nicht voll besetzt, sodass es korrekter ist von  $Fe_{1-\delta}O$  zu sprechen [16]. Dabei liegt  $\delta$  typischerweise zwischen 0,01 und 0,1. In der Natur existiert Wüstit nichtstöchiometrisch, entsteht durch die Verwitterung mit Magnetit und liegt dann zumeist als Gemisch mit seinem Ursprungskristall vor. Reines Wüstit ist bei Raumtemperatur als Volumenkristall nicht stabil und zerfällt über  $4FeO \rightarrow Fe + Fe_3O_4$  in Magnetit und reines Eisen [55]. Wüstit hat die Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  [56].

### 4.2.2 $Fe_3O_4$ - Magnetit

Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) ist ein Eisen(II,III)-oxid. Seine Einheitszelle beinhaltet also beide Arten der Eisenionen. Es gehört zu den Spinellen und kristallisiert als inverser Spinell, da die dreiwertigen Eisenionen die tetraedrischen Plätze (A-Plätze) besetzen, wohingegen die oktaedrischen (B-Plätze) jeweils zur Hälfte mit zwei- und dreiwertigen Eisenionen besetzt sind, Abbildung 4.2. Dabei bilden die A-Plätze ein Diamantgitter. Magnetit hat die Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ . Seine Gitterkonstante ist mit  $a_0=8,396 \text{ \AA}$  nahezu exakt doppelt so groß, wie die des Magnesiumoxids. Die minimale Gitterfehlانpassung von 0,3 % zum Magnesiumoxid, machen  $MgO$  als Substrat für Magnetit Filme so interessant. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Verhältnis von zwei- zu dreiwertigem Eisen, das idealerweise 1:2 sein sollte, als ein Maß für die stöchiometrische Reinheit von Magnetit herangezogen. Magnetit ist das stabilste Eisenoxid und bei Raumtemperatur antiferrimagnetisch, es besitzt eine sehr hohe CURIE-Temperatur von 858 K. Bei Raumtemperatur sind die B-Plätze statistisch mit zwei- und dreiwertigem Eisen besetzt und zeigen eine kubische Struktur. Das Magnetit ist dann ein schlechter Leiter. Bei tiefen Temperaturen ändern sich die elektrischen Eigenschaften abrupt, das Untergitter der B-Plätze wird rhombisch [16, 57] und die elektrische Leitfähigkeit sinkt um über zwei Größenordnungen. Dieser sogenannte VERWEY-Übergang wur-

de bereits 1939 von R.J.W. VERWEY [58] beobachtet und ist bis heute nicht vollständig verstanden.

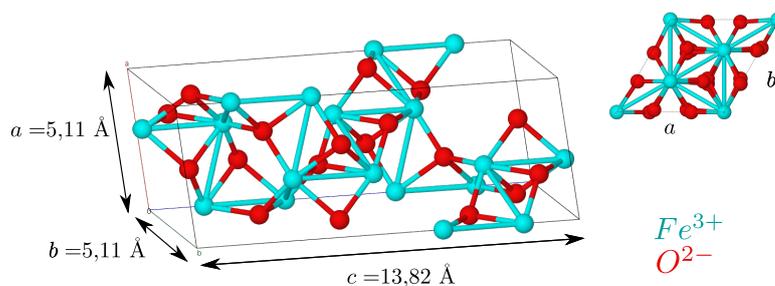


**Abbildung 4.2** Einheitszelle von Magnetit bestehend aus 56 Atomen, davon sind 32 Sauerstoffatome und 24 Eisenatome. Zwei Drittel der Eisenatome sind dreiwertig und besetzen mit je 8 Atomen alle tetraedrisch koordinierten A-Plätze und die Hälfte der oktaedrisch koordinierten B-Plätze. Die andere Hälfte der B-Plätze ist durch zweiwertiges Eisen besetzt.

### 4.2.3 $\alpha - Fe_2O_3$ - Hämatit

Hämatit ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) ist ein Eisen(III)-oxid. Es kristallisiert im trigonalen Kristallsystem und ist in der Natur die verbreitetste Form des Eisenoxids und ein beliebter Schmuckstein. Seine Gitterkonstanten sind nach [56]  $a = b = 5,11 \text{ \AA}$  und  $c = 13,82 \text{ \AA}$  mit den Winkeln  $\alpha = \beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 120^\circ$  zwischen den Einheitsvektoren. Bedenkt man die Geometrie der Einheitszelle und vergleicht die Einheitszellenparameter mit denen des Magnesiumoxids, so kann davon ausgegangen werden, dass Hämatit aufgrund der hohen Gitterfehlanpassung nicht kristallin auf Magnesiumoxid aufwächst, siehe Abbildung 4.3. Die Raumgruppe von Hämatit ist  $R - 3c$ .

**Abbildung 4.3** Trigonalen Einheitszelle von Hämatit. Die Gitterkonstanten sind nach [56]  $a = b = 5,11 \text{ \AA}$  und  $c = 13,82 \text{ \AA}$ .



#### 4.2.4 $\gamma - Fe_2O_3$ - Maghemit

Maghemit ist wie Hämatit ( $\alpha - Fe_3O_4$ ) ein Eisen(III)-oxid, alle Eisenatome des Kristallgitters sind also dreiwertig. Es kristallisiert ebenso wie Magnetit im kubischen Kristallsystem und hat prinzipiell die gleiche Einheitszelle wie Magnetit. Allerdings fehlen dabei die zweiwertigen Eisenionen auf dem B-Plätzen. Da die B-Plätze wie beim Magnetit ungeordnet sind, hat das Maghemit wie das Magnetit die Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ . Seine Gitterkonstante ist mit  $a_0=8,33 \text{ \AA} - 8,35 \text{ \AA}$  kleiner als die des Magnetits [16, 59] und hat damit eine Gitterfehlpassung von bis zum 1,1%. Ordnen sich die Fehlstellen jedoch an und erstrecken sich auch noch über die A-Plätze kann es zu einer Reihe komplizierterer Raumgruppen aus dem Bereich  $P4 - 132$ , mit kubischer Einheitszelle der Länge  $8,33 \text{ \AA}$  und  $P4 - 32 - 12$ , die die Dimensionen  $8,33 \times 8,33 \times 24,99 \text{ \AA}^3$  hat, kommen [59]. In der Regel werden im Rahmen dieser Arbeit jedoch Maghemit Filme der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  untersucht.

#### 4.2.5 Eisen-Magnesium-Sauerstoff Verbindungen

Da die hergestellten ultradünnen Eisenoxidschichten auf Magnesiumoxid Proben aufgewachsen werden, liegt die Vermutung nahe, dass es durch Diffusion oder Segregation zur Bildung neuer Verbindungen wie Magnesioferrit  $Mg^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$  auch  $Mg^{2+}O^{2-} \cdot Fe_2^{3+}O_3^{2-}$  oder Magnesiowüstit  $(Mg, Fe)^{2+}O^{2-}$  kommt. Laut [60, 61, 62, 63] ist die Bildung dieser Mischphasen relativ endotherm. Diese Mineralien entstehen laut der Literatur daher erst bei hohen Temperaturen oberhalb von  $600^\circ\text{C}$  [5, 64]. Da diese Temperatur erst im letzten Kapitel des Ergebnisteils 6.4 überschritten wird, wird bis dahin die Bildung dieser Verbindungen nicht in Betracht gezogen.

### 4.3 Capping Layer - Silizium

Sollen die Eisenoxidfilme nach der Präparation aus dem Vakuum entfernt werden, so schließt man den aufgewachsenen Eisenoxid-Film durch eine weitere Deckschicht gegen Umwelteinflüsse ab. Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Deckschicht oder gebräuchlicher Capping-Layer Silizium verwendet. Silizium lässt sich durch Verfahren wie Molekularstrahlepitaxie einfach aufwachsen und ist für Röntgenstrahlung, wie sie bei den späteren Versuchen im HASYLAB verwendet wird, nahezu transparent.

# Kapitel 5

## Messmethoden und experimentelle Grundlagen

Die genutzten Versuchsaufbauten und die Herstellung der Proben sollen in diesem Kapitel vorgestellt werden.

### 5.1 Probenpräparation

Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden innerhalb der AG Dünne Schichten und Grenzflächen am Versuchsaufbau Samson hergestellt. Es handelt sich hierbei um ultradünne Eisenoxidfilme die mittels Molekularstrahlepitaxie MBE (engl.: **M**olecular **B**eam **E**pitaxy) auf einer Magnesiumoxid (001) Oberfläche aufgewachsen wurden. Für den Transport zum HasyLab wurden diese Filme mit einer Silizium Schicht als Capping Layer versiegelt.

#### 5.1.1 Substrat

Erste XPS-Untersuchungen der Substrate zeigten, dass sie im Lieferzustand eine hohe Verunreinigung mit Kohlenstoff aufwiesen (C1s 15-20%). LEED-Untersuchungen zeigten ebenso kaum oder keinerlei Kristallinität. Somit wurde es nötig die Substrate zu reinigen, dies geschah durch Heizen der Substrate im Vakuum bis auf 1300K für mehrere Stunden zumeist über Nacht. Kontrolliert wurde die Reinheit wiederum mit XPS und LEED bis der Kohlenstoffanteil nur noch (2 – 5%) betrug und sich eine entsprechende Kristallinität zeigte. Bei einigen wenigen Substraten wurde es nötig, die Oberfläche nach mehreren vergeblichen Reinigungsversuchen zusätzlich mit Argon zu sputtern und gleichzeitig auf 500 – 600K zu heizen. Um Sauerstoffverarmungen der Oberfläche durch Sputtern entgegen zu wirken, wurde das Substrat bei der gleichen Temperatur für 30-60 min. in  $10^{-4}$  mbar Sauerstoff ausgeheilt. Die so gereinigten Substrate sind nun stöchiometrisch und kristallin hinreichend für das epitaktische Wachstum ultradünner Filme vorbereitet.

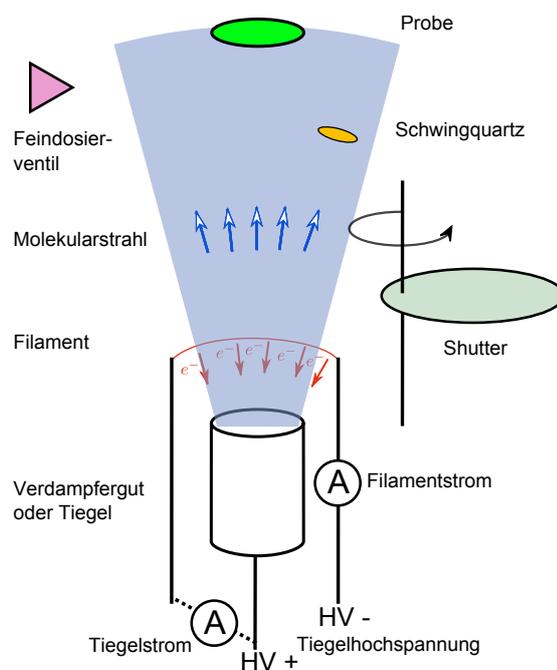
### 5.1.2 Schichtwachstum

Alle Eisenoxid-Filme sowie das Silizium Capping Layer wurden durch Molekularstrahlepitaxie hergestellt. Daher soll das im Rahmen dieser Arbeit etablierte Verfahren hier vorgestellt werden.

### 5.1.3 Molekularstrahlepitaxie

Die Eisenoxid-Filme wurden durch reaktive Deposition hergestellt. Dazu wurde reines Eisen von einem Stab innerhalb einer KNUDSEN-Zelle als Molekularstrahl durch eine dünne Sauerstoffatmosphäre auf das präparierte Substrat aufgedampft. Sauerstoffdrücke zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-6}$  mbar die über ein Feindosierventil eingestellt wurden, oxidierten das Eisen. Die als Verdampfer genutzten KNUDSEN-Zellen bestehen im Wesentlichen aus einem Verdampferkorpus der durch Wasser gekühlt wird. Darin befindet sich ein Filament aus Thorium dotierten Wolfram, das bei 1,8 – 2,5 A als Elektronenemitter betrieben wird. Diese Elektronen werden durch Anlegen eines Hochspannung Potentials auf das Verdampfergut geschossen, das in Form eines Reinmetall Stabs im Fall des Eisens oder in einem Glaskohlenstofftiegel bei Silizium im Zentrum des Verdampfers positioniert ist, vgl. Abbildung 5.1. Das Hochspannungspotential beträgt dabei zwischen 800 und 1000 V. Durch den Übertrag der kinetischen Energie der Elektronen erwärmt sich das Verdampfergut und ein Teil der Atome an seiner Oberfläche wird als Molekularstrahl in Richtung Probe emittiert.

**Abbildung 5.1** Schema einer KNUDSEN-Zelle - Die von der Oberfläche des Verdampfergutes emittierten Atome werden als Molekularstrahl auf die Probe gedampft. Soll die Deposition reaktiv sein, wird über das Feindosierventil eine dünne Sauerstoffatmosphäre eingelassen. Die Dicke der aufgedampften Schicht kann über die Veränderung der Eigenfrequenz eines Schwingquartzes abgeschätzt werden. Bleibt die Geometrie des Aufbaus unverändert, ist dieser Zusammenhang direkt proportional. Wird die Tiegelhochspannung oder die Anzahl der aus dem Filament emittierten Elektronen pro Zeit variiert, kann die Geschwindigkeit des Schichtwachstums, auch Verdampferate genannt, angepasst werden.



Da es sich im Fall der Eisenoxidfilme um reaktive Deposition handelt, werden diese Eisenatome im Molekularstrahl durch Einlassen einer Sauerstoffatmosphäre oxidiert. Die Geschwindigkeit des Schichtwachstums wurde bei ausreichender Hochspannung über den Filamentstrom und damit über die Anzahl der aus dem Filament emittierten Elektronen pro Zeit eingestellt. Das Produkte aus Tiegelhochspannung und der Menge der aus dem Filament emittierten Elektronen pro Zeit wird als Verdampferleistung bezeichnet. Die Menge der verdampften Atome wird indirekt über die Massenänderung eines Schwingquartzes gemessen, der im Molekularstrahl als Teil des Verdampfers positioniert ist. Die Eigenfrequenz dieses Schwingquartzes ist dabei eine Funktion seiner Masse und hängt für große Eigenfrequenzen gegenüber kleinen Eigenfrequenzänderungen direkt proportional mit der Menge des verdampften Materials zusammen. Ist die gewünschte Eigenfrequenzänderung, Schichtdicke erreicht, kann der Molekularstrahl über einen Shutter unterbrochen und der Depositionsprozess gestoppt werden. Um Phasenumwandlungen der Eisenoxide zu studieren oder den aufgetragten Film auszuheilen, kann der Probenhalter geheizt werden. Realisierbar sind dabei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 1300K, wobei Temperaturen über 1000K ausschließlich zur Präparation des Substrates dienen. Nach der Durchführung der Untersuchungen mit XPS und LEED wurden die Eisenoxidfilme mit einem Silizium Capping für den Transport zum DESY oder zur Lagerung außerhalb des Versuchsaufbaus gegen die normale Atmosphäre geschützt. Details zur Präparation werden zusammen mit den jeweiligen experimentellen Ergebnissen präsentiert.

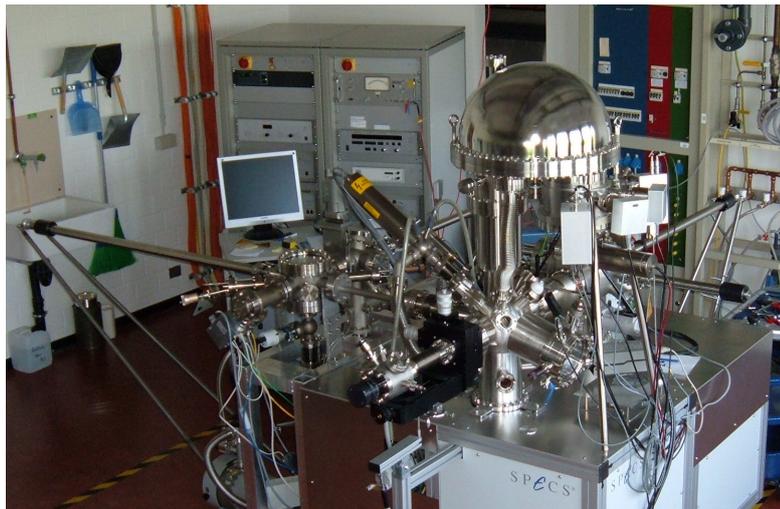
## 5.2 Versuchsaufbauten

Die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Versuchsaufbauten sollen Gegenstand dieses Abschnitts sein.

### 5.2.1 Samson

Die Präparation sowie die Vorcharakterisierung der Eisenoxidfilme finden in der Ultrahochvakuumkammer Samson, vgl. Abbildung 5.2, in den Laboren der AG Wollschläger statt. Sie besteht aus drei Teilkammern, die durch manuelle Shutter getrennt werden können, vgl. Abbildung 5.3. Das Substrat wird in der Präparationskammer eingeschleust, dort für den Aufdampfprozess vorbereitet und danach in die XPS-Kammer transferiert. Der Erfolg der Substratpräparation wird durch XPS und LEED untersucht. Danach wird das Substrat zurück in die Präparationskammer geschleust. Dort wird durch reaktives Wachstum der Eisenoxid-Film ausgedampft, bei einigen Proben wird das Substrat zusätzlich geheizt. Ein weiterer Teil dieser Proben wird danach in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre, die über das Feindosierventil aus einer Druckdose eingelassen werden kann, ausgeheilt. Die Vorcharakte-

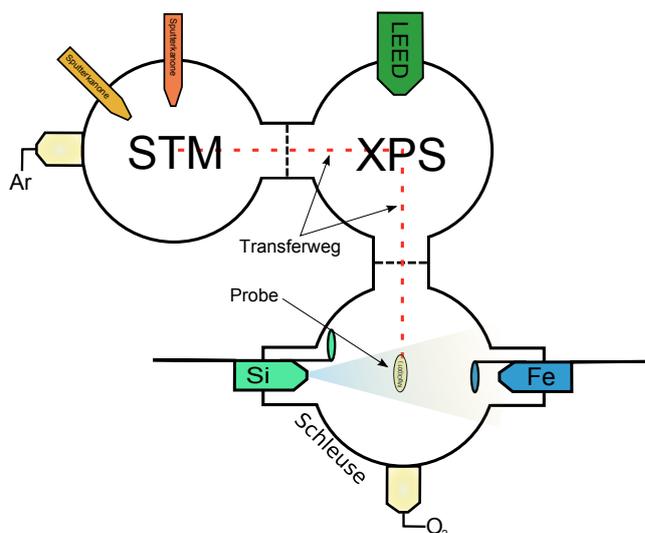
risierung der Proben findet danach durch XPS und LEED nach einem erneuten Transfer in die entsprechende Kammer statt. Abschliessend wird der so entstandene Eisenoxidfilm in der Präparationskammer mit einem Silizium Capping versehen. Die dritte noch ungenannte Kammer beinhaltet ein STM, eine Sputtergun und eine Probengarage in der bis zu 5 Proben gelagert werden können. Da das STM zur Zeit der Untersuchungen nicht funktionsfähig war, wurden im Rahmen dieser Arbeit keine STM Untersuchungen vorgenommen. Lediglich ein Teil der am stärksten verunreinigten Substrate wurde dort zur Vorbereitung gesputtert. Die Probengarage diente zur Lagerung vorbereiteter Eisenoxidfilme oder Substrate. Der Basisdruck der beiden Kammern mit Messapparaturen beträgt  $10^{-10}$  mbar und wird über Ionengetter-, Titansublimations- und Turbomolekularpumpen erzielt. Letztgenannte werden zusätzlich über Drehschieberpumpen angepumpt, die durch einen Druck von  $10^{-3}$  mbar im Abgasschlauch den Pumpprozess unterstützen. Diese Drehschieberpumpen können ebenfalls über ein Ventilsystem zum anfänglichen Abpumpen der Messkammern sowie der Präparationskammer, etwa nach Reparatur oder Einschleusen einer neuen Probe, genutzt werden.



**Abbildung 5.2** Versuchsaufbau Samson der AG Grenzflächen und dünne Schichten im Raum 32/250.

### 5.2.1.1 XPS - ESCA

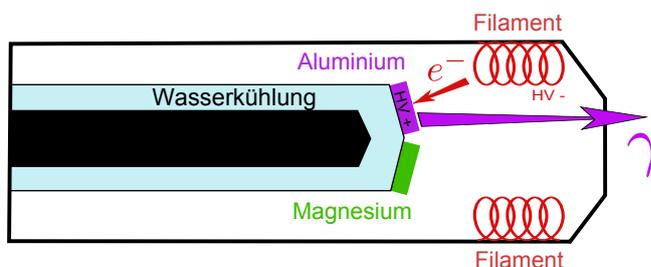
Der Versuchsaufbau Samson verfügt zur Untersuchung der Stöchiometrie der Proben über ein Röntgenphotoelektronenspektroskop der Firma SPECS mit einem PHOIBOS HSA 150, einem 150mm Halbkugelanalysator. Röntgenphotoelektronenspektroskopie **XPS** (engl.: **X**-Ray **P**hoto **E**lectron **S**pectroscopy) oder **ESCA** (engl.: **E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis) ist eine der meistgenutzten Analysemethoden der Festkörperphysik und Oberflächenphysik. Sie basiert auf dem äußeren Photoeffekt und der Analyse der Energie der aus dem Festkörper austretenden Photoelektronen. Durch die Verwendung von Röntgenquanten zur Anregung des Photoeffekts können Festkörper bis in eine Tiefe von wenigen nm analysiert werden.



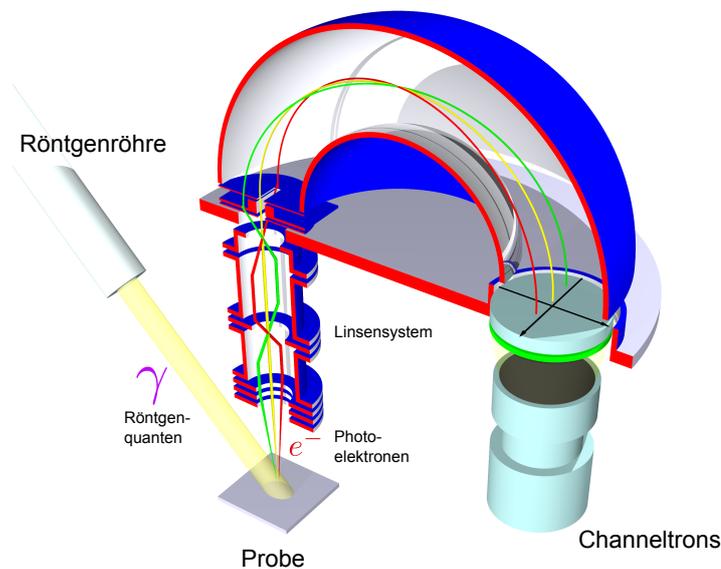
**Abbildung 5.3** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus Samson. Die Probenposition ist die eines Eisenoxid-Films während des abschließenden Silizium Cappings innerhalb der Präparationskammer. Die Vorcharakterisierung der Proben durch XPS und LEED Experimente findet in der benachbarten XPS-Kammer statt. Die STM-Kammer wurde im Rahmen dieser Arbeit nur zum Sputtern der besonders verunreinigten Magnesiumoxidsubstrate, sowie zur Lagerung genutzt.

Als Quelle für die Strahlung steht eine Röntgenröhre vom Typ SPECS XR 50 mit zwei Anoden zur Verfügung, vgl. Abbildung 5.4. Die Aluminiumanode kann mit einer Leistung von 400 W, die Magnesiumanode mit 300 W Leistung betrieben werden. Sämtliche XPS-Untersuchungen wurden mit der Aluminiumanode durchgeführt. Die Halbwertsbreite FWHM der monochromatisierten Al  $K_{\alpha}$  Strahlung beträgt gemessen am Ag  $3d_{5/2}$  Zustand 0,44 eV, hierzu müssen jedoch experimentell einige Voraussetzungen erfüllt sein. So kann für diese maximale Auflösung nur ein kleiner Bereich des Monochromators verwendet werden, was jedoch zu einem signifikanten Verlust an Intensität führt. Eine weitere Möglichkeit ist die Erhöhung der Pass Energy des Analysator. Im Regelfall beträgt die FWHM etwa 0,65 eV [65].

**Abbildung 5.4** Schematische Darstellung der Röntgenröhre. Es stehen zwei Anoden zur Erzeugung von Röntgen-Bremsstrahlung zur Verfügung. Dargestellt ist der Betrieb der Aluminiumanode.

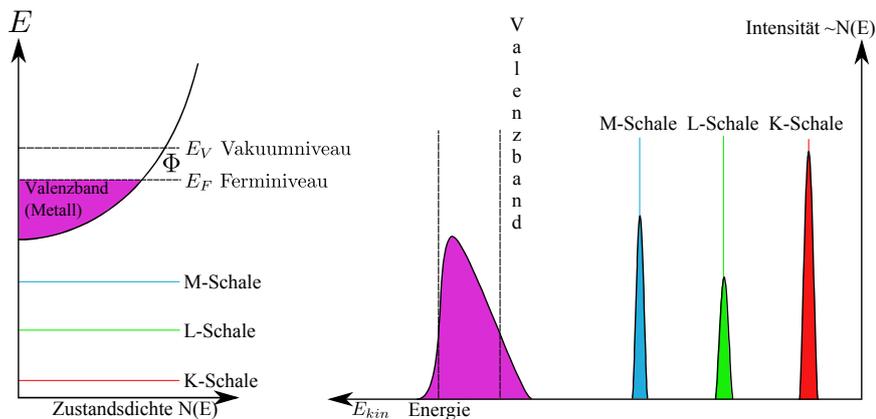


Eine weitere Möglichkeit ist die Erhöhung der Pass Energy des Analysator. Im Regelfall beträgt die FWHM etwa 0,65 eV [65]. Die Anodenhochspannung gegenüber dem Wolframfilament beträgt stets 10 kV, vgl. Abbildung 5.4. Der Betrieb der Röntgenröhre erfolgt über die Kontrolleinheit SPECS XRC 1000. Die aus der Probe austretenden Elektronen werden in einem Phoibos HSA 150 Halbkugelanalysator detektiert. Dieser besteht im Wesentlichen aus einem Linsensystem zur Fokussierung des Photoelektronenstrahls, der durch einen Geschwindigkeitsfilter in eine Detektor-Anordnung aus 6 Channeltrons gelenkt wird, vgl. Abbildung 5.5.



**Abbildung 5.5** Halbkugelanalysator und prinzipielle XPS Anordnung. Geringfügige Winkelunterschiede der emittierten Photoelektronen werden durch ein Linsensystem ausgeglichen und der Elektronenstrahl fokussiert. Nach Passage des Geschwindigkeitsfilters wird der Strahl in ein Array aus Channeltrons geleitet. Graphik aus [66] und umgestaltet.

Man erhält die Anzahl der emittierten Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie, sie steht mit der Bandstruktur des Festkörpers in dem in Abbildung 5.6 prinzipiell dargestellten Zusammenhang. Die theoretischen Hintergründe hierzu befinden sich im Kapitel 3.



**Abbildung 5.6** Prinzipieller Zusammenhang zwischen Bandstruktur und gemessenem Photoelektronenspektrum.

### 5.2.1.2 Elektronenstreuung - LEED

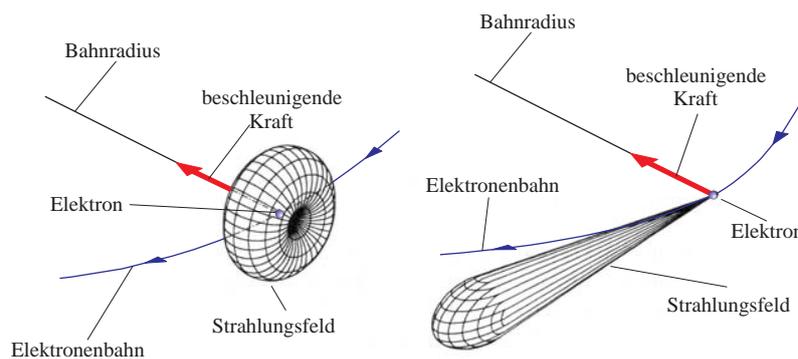
Die Beugung von niederenergetischen Elektronen **LEED** (engl.: **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) an Oberflächen ist eine der schnellsten und verbreitetsten Methoden zur Untersuchung der Oberflächenstruktur kristalliner Festkörper. Im Versuchsaufbau Samson ist ein ErLEED 150 der Firma SPECS, das an der Universität Erlangen-Nürnberg entwickelt wurde, integriert. Die analoge Kontrolleinheit ist vom Typ ErLEED 1000A und erlaubt es, die Elektronenenergie von 0-1000eV zu variieren [67]. Um die gemessenen Beugungsmuster aufzunehmen, wurde die Einheit durch eine Webcam vom Typ Logitech Quick Cam Pro 9000 und eine zusätzliche Kontrollbox ergänzt. Mittels einer Software, die Rahmen der Masterarbeit von OLIVER HÖFERT [47] entwickelt wurde, ist es möglich, die Beugungsmuster über die Webcam aufzunehmen und die Energie schrittweise zu ändern. Man erhält dabei eine Abfolge von Beugungsmustern als Funktion der Elektronenenergie. Die Hochspannung des LEED-Schirms kann dabei zwischen 0 und 7,5 kV variieren, der optimale Arbeitsbereich war für die Messungen in dieser Arbeit 6 kV. Als Filament der Elektronenkanone wird ein Thoriumdotiertes Iridiumfilament benutzt und bei 2,2-2,5 A betrieben, die Elektronenemission beträgt in diesem Bereich für eine Elektronenenergie von 500 eV zwischen 120 und 300  $\mu A$ . Diese hohe Elektronenemission ermöglicht es LEED - Untersuchungen an Isolatoren wie dem MgO vorzunehmen, da man in der Lage ist, die Oberfläche mit Elektronen zu überfluten, d.h. sie in einen quasi n-Halbleiter zu verwandeln. Für die theoretischen Grundlagen sei wiederum auf Kapitel 3 verwiesen.

## 5.3 DESY - Hasylab

Die Reflektometrie- und Röntgenbeugungs-Untersuchungen wurden am DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) im HASYLAB durchgeführt. Das HASYLAB besteht seit 1980 und dient der Forschung mit Synchrotronstrahlung. Diese Synchrotronstrahlung wird von dem Positronen-Speicherring DORIS III erzeugt, der mit einer Energie von bis zu 5 GeV betrieben wird. Seit 1993 dient DORIS III ausschließlich als Speicherring zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung.

### 5.3.1 Erzeugung von Synchrotronstrahlung

Werden geladene bewegte Teilchen durch ein Magnetfeld aus ihrer Ausbreitungsrichtung abgelenkt, so senden sie tangential zur ihrer Bewegungsrichtung elektromagnetische Strahlung aus, vgl. Abbildung 5.7. Diese Strahlung kann man, da sie in Folge der zeitlichen Änderung der Geschwindigkeit, also als Produkt einer Beschleunigung auftritt, als eine Form von Bremsstrahlung ansehen. Bewegen sich die Teilchen mit relativistischen Geschwindigkeiten wird das emittierte Strahlungsfeld zunehmend gerichtet und die emittierte Strahlung wird als Synchrotronstrahlung bezeichnet. Ihre Wellenlänge ist nahezu beliebig durchstimmbar und liegt im Bereich der Röntgenstrahlung. Die ersten theoretischen Grundlagen hierzu stammen von HEINRICH HERTZ aus dem Jahr 1887. Vorteile der Synchrotronstrahlung gegenüber Röntgenstrahlung aus einer Röntgenröhre sind zum einen die bereits genannte Durchstimmbarkheit, ihre Kohärenz, die sehr hohe Intensität und überdies für gut fokussierte Teilchenpakete im Speicherring eine hohe Brillianz. Nicht zuletzt



**Abbildung 5.7** Richtung und Geometrie der elektromagnetischen Strahlungsfelder an einem durch ein Magnetfeld ausgelenkten Teilchen im klassischen (links) und relativistischen (rechts) Fall. Grafik aus [16] entnommen.

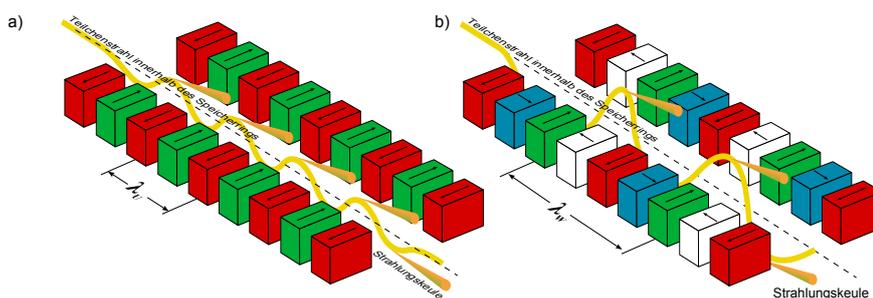
ist man durch die hohe Brillianz in der Lage, mit einem Monochromator bei einer Wellenlänge mit hoher Intensität zu messen. War die an den ersten Teilchenbeschleunigern anfallende Synchrotronstrahlung noch ein unerwünschter

parasitärer Nebeneffekt, wurde man schnell auf die experimentellen Vorteile aufmerksam. Da man durch Verbesserungen der Umlenkmagneten, die die Teilchen der Speicherringe auf der Kreisbahn halten, die Brillanz der Synchrotronstrahlung immer wieder steigerte, teilt man anhand der Magneten die Brillanz der Speicherringe in Generationen ein.

Dienten zur Umlenkung der Teilchen in Speicherringen der ersten Generation noch einfache Elektromagneten, so setzte man in der zweiten Generation bereits Undulatoren und Dipolmagnete ein. Als einer der ersten Messplätze weltweit wurde bereits 1982 ein Wiggler am W1 im Hasylab eingesetzt und damit das Hasylab zum Ring der dritten Generation. Die vierte und somit brillianteste Generation findet man als Freie Elektronen Laser. Im Falle der Messplätze W1 und BW2 am HASYLAB wird die Synchrotronstrahlung durch Wiggler erzeugt und steht nach der Doppelbrechung an einem Si(111) Doppelmonochromator dem Experimentator zur Verfügung. Die Synchrotronstrahlung ist bereits vorher in der Ebene des Speicherrings linear polarsiert und außerhalb der Ebene elliptisch. Die Messungen in dieser Arbeit wurden bei 10 oder 10,5 keV durchgeführt. Die entsprechenden Wellenlängen sind 1,24 und 1,18 Å.

### 5.3.2 Wiggler - Undulator

Um die Teilchen innerhalb des Speicherrings auszulenken und somit die Synchrotronstrahlung zu erzeugen, werden Anordnungen aus Magneten gebraucht. Grundsätzlich gibt es die bereits erwähnten Undulatoren und Wiggler. Beim Undulator lenkt man die Teilchen innerhalb des Speicherrings nur wenig aus, sodass die pro Periode  $\lambda$  entstandenen Strahlungskeulen interferieren, deren Öffnungswinkel relativ klein ist. Aufgrund der geringen Auslen-

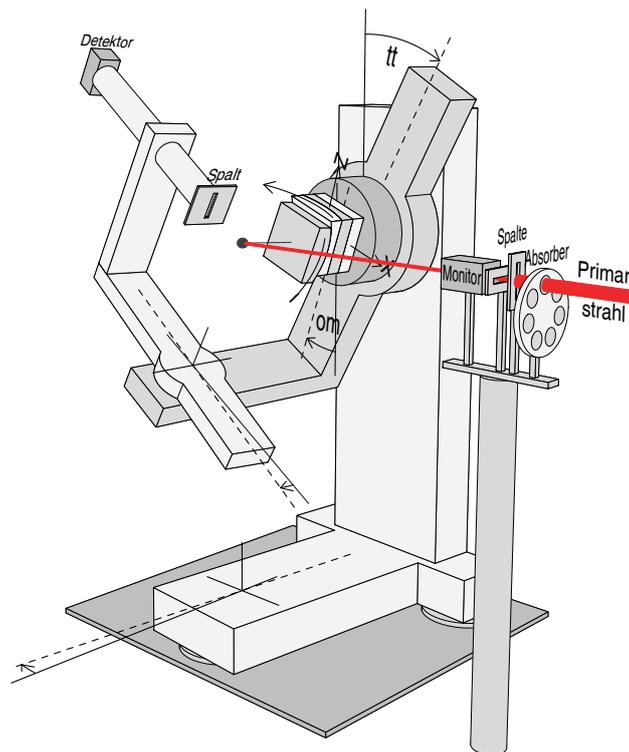


**Abbildung 5.8** Vergleich von Undulator und Wiggler. a) Undulator mit Undulatorperiode  $\lambda_U$ . Die Auslenkung der Teilchen im Speicherring ist klein, die einzelnen Strahlungskeulen interferieren, die Brillanz ist groß, die Photonenenergie ist relativ klein. b) Wiggler vom Typ HALBACH-Array. Die einzelnen Strahlungskeulen überlappen aufgrund der hohen Auslenkung der Teilchen nicht mehr, das Spektrum wird relativ breit, die Brillanz ist relativ gering. Grafik entnommen aus [68], modifiziert und erweitert.

kung ist die Photonenenergie geringer, das Spektrum schärfer, die Brillanz aufgrund des geringen Öffnungswinkels trotzdem größer. Demgegenüber ist beim Wiggler die Auslenkung der Teilchen im Ring sehr groß und die Strahlungskeulen interferieren so nicht mehr, hier gilt das Hauptinteresse einer hohen Photonenenergie. Leider leidet darunter die Brillanz und das Spektrum verbreitert sich. Diese beiden Prinzipien zeigt Abbildung 5.8. An beiden Messplätzen BW2 und W1 des Hasylabs werden Wiggler eingesetzt, die relativ breiten Spektren werden monochromatisiert.

### 5.3.3 Sechs Kreis Diffraktometer - Typ Risø

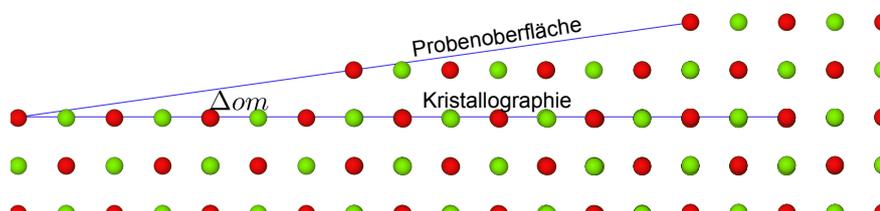
Das an beiden Messplätzen W1 und BW2 eingesetzte Diffraktometer wurde an der Universität Risø entwickelt und dient sowohl zur Durchführung der Röntgenbeugungs- und Röntgenreflektometrie-Untersuchungen.



**Abbildung 5.9** Z-Axis-Sechs-Kreis-Diffraktometer vom Typ Risø. Die Motoren erlauben die Einrichtung der Probenkristallographie oder Oberfläche, je nach Messmethode. Grafik entnommen aus [16].

Die sechs Motoren erlauben die exakte Einrichtung der Probenkristallographie oder Oberfläche relativ zum Primärstrahl und zum Detektor. Der einfallende Primärstrahl wird direkt nach der Monochromatisierung durch einen

Absorber auf eine passende Intensität abgeschwächt. Die Strahlbreite kann senkrecht zur Strahlrichtung durch zwei gekreuzte Schlitzblenden-Abfolgen angepasst werden, um eine optimale Ausleuchtung der Probe zu gewährleisten. Als Detektor wird ein Natriumjodid-Punkt-detektor oder ein Mythen Zeilendetektor mit 1280 Kanälen, die auf einer Länge von 8mm verteilt sind, verwendet. Der Zeilendetektor ist dabei senkrecht zur Richtung der Streuebene aus einfallender und gestreuter Strahlung montiert. Die Einrichtung der Probenorientierung und damit der Motoren des Diffraktometers erfolgt je nach Messmethode an ihrer kristallographischen Orientierung, im Fall der Röntgenbeugung, oder an ihrer Oberflächenorientierung, im Fall der Röntgenreflektometrie, vgl. Abbildung 5.10.



**Abbildung 5.10** Unterschied zwischen kristallographischer Orientierung und Oberfläche der Probe. Der sogenannte Fehlschnitt oder gängiger miscut  $\Delta om$  liegt für unsere Substrate im Bereich bis zu einem Grad.

### 5.3.3.1 Messplatz BW2

Am Messplatz BW2 wird die einfallende Strahlung von einem Wiggler mit 56 Perioden erzeugt. Die Kontrolle des Diffraktometers erfolgte für die ersten Messungen über die Software TASCUM, als der Aufbau mit dem Natriumjodid-Detektor betrieben wurde. Durch das Ersetzen des NaI-Punkt-detektors durch den Mythen-Zeilendetektor, wurde es nötig, auf die Software ONLINE zu wechseln, da dieses Paket bereits am W1 mit dem neuen Zeilendetektor arbeitete. Da am BW2 zwar prinzipiell das gleiche Diffraktometer wie am Messplatz W1 eingesetzt wird, jedoch einige Motoren über einen größeren Bereich verfahren werden können, wird es möglich, (GI)XRD Messungen durchzuführen. (GI)XRD bezeichnet Röntgenbeugung unter streifendem Einfall, dabei trifft der einfallende Strahl unter einem sehr flachen Winkel auf die Probenoberfläche. Die Intensität verteilt sich somit eher lateral und der Einfluss des Substrats tritt mehr in den Hintergrund. Durch die wesentlich höhere Anzahl an Polen im Wiggler kompensiert der Messplatz BW2 den Intensitätsverlust, den man bei dieser Messmethode durch Reflexion hätte.

### 5.3.3.2 Messplatz W1

Der Messplatz W1 erhält seine Strahlung aus einem 16 poligen Wiggler. Der dadurch auftretende Mangel an Intensität fällt gegenüber dem Messplatz BW2 geringer ins Gewicht, da hier lediglich herkömmliche Röntgenbeugung unter steileren Einfallswinkeln durchgeführt wird. Das dort verwendete Diffraktometer ist ebenfalls vom Typ Risø, besitzt allerdings dementsprechend nicht in allen Motoren einen so großen Bewegungsbereich. Die hier verwendete Software war für beide Detektoren die Software Online. Als Anfang 2009 der Zeilendetektor zur dauerhaften Lösung wurde, hatte man die Software mit einigen Erweiterungen dem neuen Detektor angepasst.

## 5.4 Eingesetzte Software

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit einige Software Pakete genutzt, deren prinzipielle Funktionsweise hier kurz erläutert werden soll. Dabei kann grundsätzlich gesagt werden, dass lediglich die Röntgenelektronenspektroskopie XPS Messungen direkt gefittet werden können, für die am HASYLAB erzielten Röntgenreflektometrie- und Röntgenbeugungs-Untersuchungen muss eine Simulation an die Messergebnisse angepasst werden. Die dafür verwendeten Softwarepakete wurden innerhalb der Arbeitsgruppe erstellt.

### 5.4.1 CasaXPS

Die Software CasaXPS der Firma Casa Software Ltd. wird zur Auswertung der XPS Untersuchungen verwendet. Die genaue chemische Zusammensetzung einer Probe, sowie die Bindungsumgebungen der einzelnen chemischen Elemente können im Rahmen von Röntgenphotoelektronenspektroskopie Untersuchungen ermittelt werden. Das Anfitten einzelner Peaks oder Teilbereiche ist damit ebenso möglich, wie das Auswerten des gesamten Spektrums. Dabei können zwei Untergründe von den Regions abgezogen werden. Es stehen sowohl die Algorithmen nach TOUGAARD [52] und SHIRLEY [50] zur Verfügung. Die Software Casa XPS verarbeitet die gewonnenen Data u.a. zu ISO 14976 (VAMAS) Dateien. Für eine detailliertere Beschreibung sei auf [51] verwiesen.

### 5.4.2 RodsNPlots - Analyse der Röntgenbeugung XRD

Die Software RodsNPlots wurde innerhalb der Arbeitsgruppe Dünne Schichten und Grenzflächen zur Auswertung der Röntgenbeugungsuntersuchungen (GI)XRD erstellt und wird stetig weiterentwickelt [21, 16, 19]. Die Beugung von Röntgenstrahlung an einem System aus dünnen Schichten kann damit in Abhängigkeit von Parametern wie Schichtdicke oder Lagenabstand simuliert und an die Messungen angepasst werden [3]. Die Simulation erfolgt zunächst

anhand eines Modells, das vom Nutzer vorgegeben wird, ebenso werden Ober- und Untergrenze der einzelnen Parameter angegeben. Diese werden nun solange variiert, bis das Modell zu den Messdaten eine maximale Übereinstimmung erreicht. Diese Güte des Fits GoF (engl.: Goodness of Fit) ist der Maßstab eine Simulation zu beurteilen. Ist das Ergebnis des simulierten Modells vertretbar, können seine Werte als Messwerte angesehen werden. Als Optimierungsverfahren stehen der Simplex nach NELDER-MEAD, Hillclimb, Metropolis und die Differential-Evolution zur Verfügung [21].

### 5.4.3 iXRR

iXRR ist eine auf RodsNPlots basierende Simulationssoftware, die zur Simulation der Röntgenreflektometrie Untersuchungen eingesetzt wird. Dabei wird ähnlich zu RodsNPlots ein vom Nutzer vorgegebenes Modell innerhalb gewisser definierbare Grenzen variiert. Erreicht die Güte des Fits einen entsprechenden Wert, wird die Simulation abgebrochen. Ähnlich RodsNPlots wurde iXRR innerhalb der Arbeitsgruppe erstellt und befindet sich in permanenter Weiterentwicklung. Es stehen dieselben Optimierungsverfahren zur Verfügung. Dabei stehen zusätzlich verschiedene Modi zur Einbeziehung der Oberflächenrauigkeit zur Verfügung. Es wird im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die Rauigkeit nach NEVOT-CROCÉ [36] verwendet. Die kritischen Parameter eines Schichtmodells sind hier die Koeffizienten des komplexen Brechungsindex  $\beta$  und  $\delta$ , sowie die Grenzflächenrauigkeit und nicht zuletzt die Schichtdicke. Für die theoretischen Hintergründe sei wiederum auf Kapitel 3 verwiesen. iXRR wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von BERTRAM [69] entwickelt.



# Kapitel 6

## Experimentelle Ergebnisse

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben werden in diesem Kapitel vorgestellt. Dabei werden die Eisenoxidschichten auf Magnesiumoxid (001) nach ihrer Herstellungstemperatur sortiert. Gemäß der Literatur [7, 6, 70, 5] sollten Eisenoxidspezies abhängig von Temperaturen entstehen. Ebenso wird der Einfluss der Schichtdicke auf die Entstehung der Spezies untersucht. Eine eventuelle Segregation von Magnesiumoxid, wie sie für dickere Eisenoxidschichten bereits von Anderson [5] beobachtet wurde, wird hier an ultradünnen Eisenoxidschichten ebenfalls erwartet.

### 6.1 Voruntersuchungen

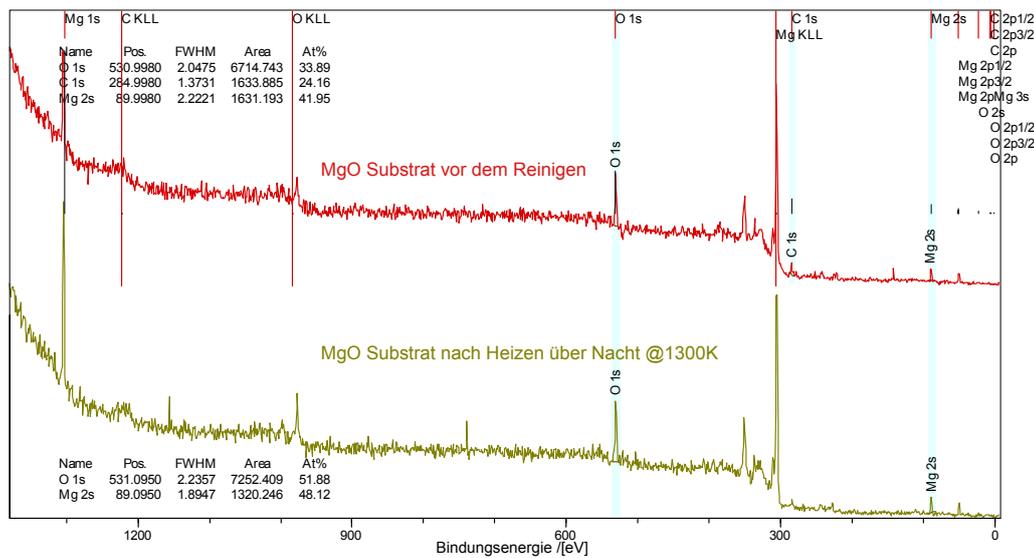
Um die Kristallinität und die Stöchiometrie des Substrates zu überprüfen wurden vor jedem Aufdampfvorgang XPS- und LEED-Untersuchungen durchgeführt.

#### 6.1.1 XPS an MgO(001)

Noch vor der Kristallinität ist die chemische Reinheit der Substrate als Vorbereitung für den Aufdampfprozess wichtig. Die Substrate wurden über Nacht im Ultrahochvakuum auf dem Probenhalter bei etwa 1300K geheizt. Falls diese Prozedur nicht ausreichte, wurden die Substrate zusätzlich mit Argon gesputtert. Es gelang somit, den Kohlenstoffanteil gemessen am C1s Zustand für alle Substrate auf unter 7% zu reduzieren. Verunreinigungen mit anderen Elementen traten zwar gelegentlich auch auf, konnten aber durch Abspülen der Substrate mit einem geeigneten Lösungsmittel wie Isopropanol entfernt werden. Vergleiche dazu Abbildung 6.1.

#### 6.1.2 LEED an MgO(001)

Niederenergetische Elektronenbeugung LEED wird zur Überprüfung der Oberflächenkristallinität genutzt. Um die Aufladung der Oberfläche durch die eingestrahlteten Elektronen zu vermeiden, wird die Oberfläche zunächst mit



**Abbildung 6.1** XPS Spektrum des MgO Substrates vor und nach dem Reinigungsprozess. Die anfängliche Kohlenstoffkonzentration von ca. 24% gemessen am C1s Zustand konnte bis unter die Nachweisgrenze reduziert werden. Das Substrat wurde über Nacht auf 1300K geheizt. Die Stöchiometrie nach der Reinigung entspricht der von reinem Magnesiumoxid.

Elektronen hoher Energie  $>200\text{eV}$  beschossen. Dabei wird eine hohe Strahlintensität gewählt. Die Oberfläche wird so mit Ladungsträgern überflutet und zu einem n-Halbleiter. Zeigt sich kein Beugungsbild, wird der Reinigungsprozess wiederholt. Ergibt sich ein Beugungsbild, kann die Energie und die Strahlintensität soweit minimiert werden, dass die Auflösung optimal wird. Damit ist die Oberfläche auch kristallographisch für den Aufdampfprozess vorbereitet, vgl. [Abbildung 6.2](#).



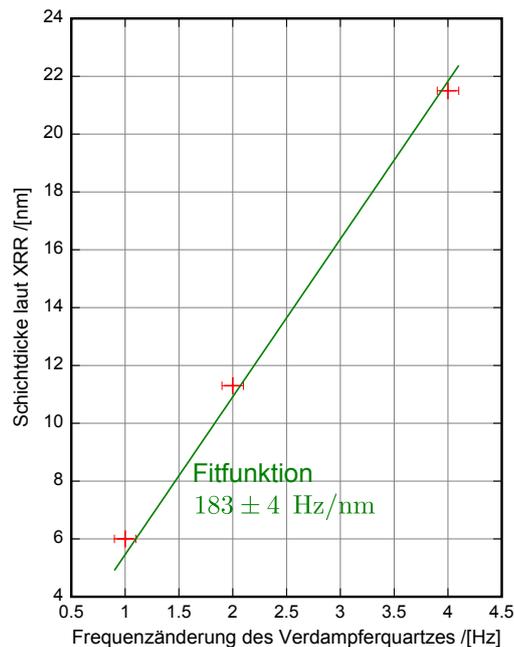
**Abbildung 6.2** LEED Aufnahme einer MgO(001) Oberfläche. Nach der Reinigung durch Heizen ist die kubische Oberflächeneinheitszelle eindeutig zu erkennen. Es wurde eine Elektronenenergie von 158 eV benutzt. Das Substrat ist somit hinreichend kristallin. Die Elektronenenergie wurde zunächst auf etwa 300 eV erhöht, ebenso wurde eine hohe Emission gewählt. Nachdem dann die Oberfläche leitend und das Beugungsbild sichtbar wurde, konnten beide Werte entsprechend reduziert werden.

## 6.2 Eisenoxidschichten bei Raumtemperatur

### 6.2.1 Steuerung der Schichtdicke

Nachdem die Reinigung der Substrate gelungen ist, kann eine Eisenoxidschicht durch reaktives Wachstum aufgedampft werden. Dabei wurde Eisen mit einer Reinheit von 99,99% von einem Stab in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre verdampft. Der Basisdruck der Präparationskammer betrug vor dem Einlassen des Sauerstoffs  $10^{-8}$  mbar. Als erster Anhaltspunkt für die Menge des verdampften Materials und damit für die Schichtdicke dient die Frequenzänderung des Verdampferquartzes, im Folgenden nur noch Verdampferfrequenz genannt. Durch die XRR-Untersuchungen kann die Schichtdicke bestimmt werden, zusammen mit den bekannten Verdampferfrequenzen lässt sich eine Eichung der Verdampfer vornehmen. Die so erhaltene Frequenz pro Schichtdicke erlaubt es, Schichten gewünschter Dicke direkt herzustellen. Die ersten Schichten wurden anhand der XPS Messungen aufgedampft. Sukzessiv wurde die Schichtdicke solange erhöht, bis kaum noch Substrat Mg<sub>2</sub>s messbar war. Die abgeschätzte Schichtdicke betrug dabei 3-5 nm, tatsächlich zeigten XRR Messungen, dass die dünnste Schicht etwa 6 nm dick war.

**Abbildung 6.3** Vergleich der Eigenfrequenzänderung des Verdampferquartzes mit der durch spätere XRR Messungen ermittelten Schichtdicke. Der lineare Zusammenhang lässt eine Eichung des Verdampfers zu. In diesem Fall ergibt das Anfitten einer linearen Funktion die Frequenzänderung pro nm Schichtdicke, hier  $183 \pm 4$  Hz/nm. Damit lässt sich für eine unveränderte Verdampfergeometrie die zur gewünschten Schichtdicke gehörige Frequenz ermitteln und so eine entsprechend dicke Schicht aufdampfen.



### 6.2.2 LEED

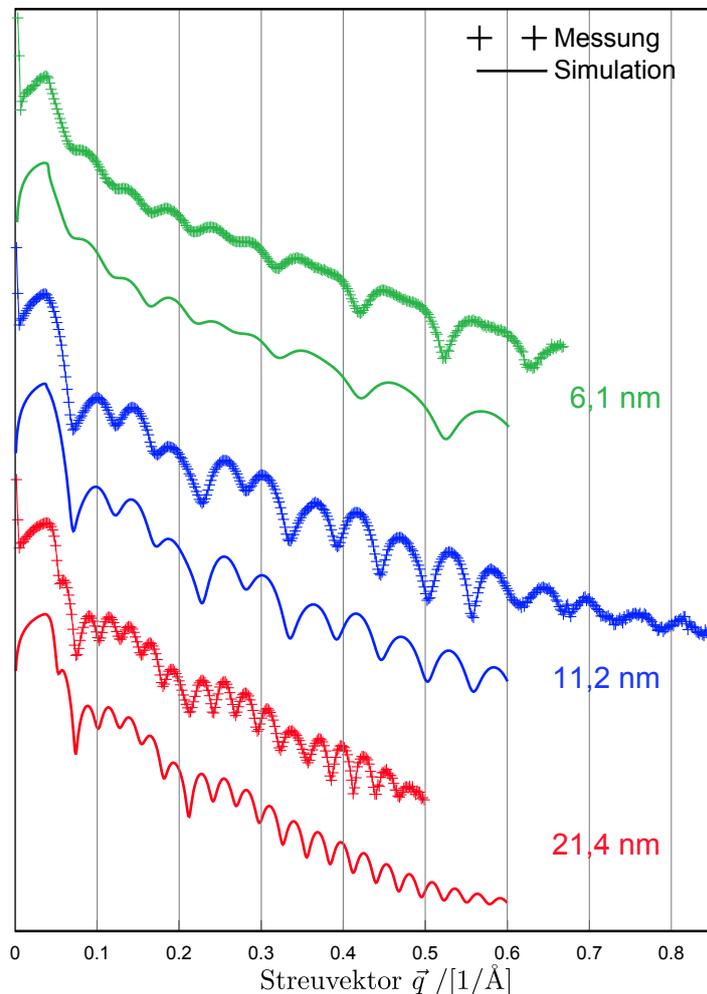
Bei den Eisenoxidschichten, die bei Raumtemperatur aufgewachsen wurden, handelt es sich um die ersten Proben. Zu diesem Zeitpunkt war die später und überwiegend verwendete LEED Optik defekt. Stattdessen wurde ein Frontview-LEED benutzt und die Abschätzung der Kristallinität anhand der Beugungsbilder nicht dokumentiert, da die später dazu verwendete Cam noch

nicht vorhanden war. Es lässt sich jedoch sagen, dass bei den dünnsten Eisenoxidschichten bis 6 nm ein Beugungsbild ähnlich dem des Magnesiumoxids zu sehen war. Dies kann einer kubischen fcc-Struktur mit etwa der gleichen Gitterkonstante wie die des Substrats zugeordnet werden. Bei den dicksten Schichten war eine verschwommene kubische Struktur zu erkennen. Es kann dort jedoch noch nicht von einer hinreichenden Kristallinität gesprochen werden.

### 6.2.3 XRR

Nachdem bereits die durch XRR bestimmten Schichtdicken zur Eichung des Verdampfers genutzt wurden, werden sie hier detailliert vorgestellt. Es wurden drei Proben untersucht. Die ersten Abschätzungen durch XPS

**Abbildung 6.4** XRR-Untersuchungen an bei Raumtemperatur hergestellten Eisenoxidschichten. Simulationen von iXRR werden als durchgezogene Linien dargestellt. Da die Modelle mit den gemessenen Werten in guter Übereinstimmung sind, kann aus den Simulationen die Schichtdicke bestimmt werden. Es wurden 3 Proben der Schichtdicken 6,1 nm, 11,2 nm und 21,4 nm untersucht. Die Proportionalität der Dicken entspricht in guter Näherung dem Verhältnis der Verdampferfrequenzen, vgl. Abbildung 6.3.



Messungen wurden bestätigt. Da die Modelle eine Reihe weiterer Parameter enthalten, sollen sie vorgestellt werden. Dabei bezeichnen Delta und Beta die Koeffizienten des komplexen Brechungsindex  $\delta$  und  $\beta$ ,  $d$  die Schichtdicke und Sigma die Interface bzw. Oberflächenrauigkeit  $\Sigma$ . Für die oberste

Schicht wird eine Schicht aus Verunreinigungen angenommen. Bereits bei Reflektometrie-Untersuchungen von Substraten musste zwischen den Medien Luft; Vakuum und Substrat eine sogenannte *Dreckschicht* eingeführt werden.

Schicht	Material	Delta	Beta	d	Sigma
0.0	Schmutz	3.24E-6	2.0E-7	41.94	5.05
1.0	Silizium	3.67E-6	7.01E-7	16.47	2.60
2.0	Eisenoxid	8.76E-6	8.0E-7	60.10	2.47
3.0	MgO	6.74E-6	5.16E-8	0.0	2.36

**Tabelle 6.1** 6,1 nm Eisenoxid bei RT (1000Hz)

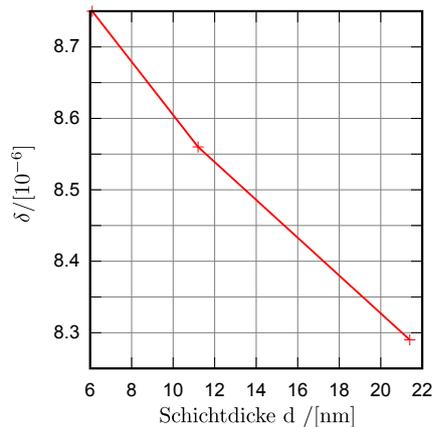
Schicht	Material	Delta	Beta	d	Sigma
0.0	Schmutz	3.18E-6	3.27E-8	42.69	4.86
1.0	Silizium	5.43E-6	3.20E-8	4.31	2.30
2.0	Eisenoxid	8.57E-6	6.42E-7	112.25	1.42
3.0	MgO	6.40E-6	5.16E-8	0.0	2.62

**Tabelle 6.2** 11,2 nm Eisenoxid bei RT (2000Hz)

Schicht	Material	Delta	Beta	d	Sigma
0.0	Schmutz	3.45E-6	8.29E-8	35.04	7.39
1.0	Silizium	2.96E-6	2.92E-7	10.14	0.49
2.0	Eisenoxid	8.41E-6	5.37E-7	214.55	5.70
3.0	MgO	6.74E-6	5.16E-8	0.0	4.51

**Tabelle 6.3** 21,4 nm Eisenoxid bei RT (4000Hz)

Bei der Simulation der Schichtsysteme werden die Parameter Delta, Beta, d und Sigma freigegeben. Da Delta mit der Leitfähigkeit der Schicht zusammenhängt und sich für zunehmende Eisenoxid Schichtdicken erniedrigt, liegt die Vermutung nahe, dass sich die chemische Zusammensetzung der Probe als Funktion der Schichtdicke ändert.



**Abbildung 6.5** Zusammenhang des Koeffizienten  $\delta$  mit der Schichtdicke. Für zunehmende Schichtdicke nimmt  $\delta$  immer weiter ab. Dies ist gleichbedeutend damit, dass die Zahl der freien Ladungsträger und somit die Leitfähigkeit der Schichten mit wachsender Dicke immer geringer wird.

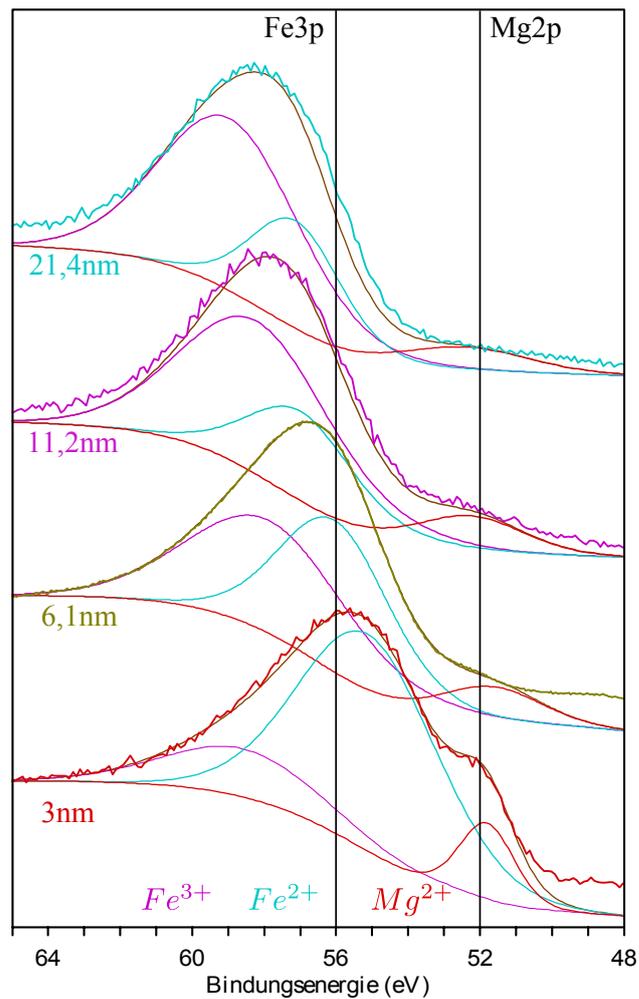
## 6.2.4 XPS

Während der Präparation der Eisenoxidschichten wurden für jeden Präparationsschritt XPS-Untersuchungen durchgeführt. Zum einen wurde das gesamte Spektrum als Survey untersucht. Zum anderen sind nach dem Aufdampfen der Schicht die Eisen Fe2p und Fe3p Zustände von großem Interesse. Diese lassen Rückschlüsse auf die Stöchiometrie und somit auf die möglichen Kristallklassen der Eisenoxidschichten zu [47, 7, 41]. Die Existenz und Position eines Satelliten innerhalb des aufgespaltenen Fe2p und die genaue Zusammensetzung des Fe3p-Zustands kann zur Eingrenzung der Eisenoxidspezies herangezogen werden.

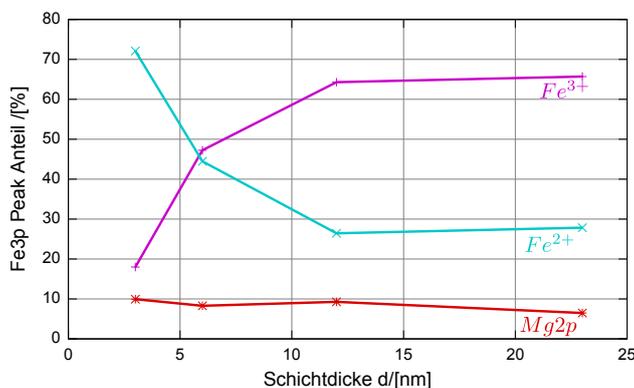
### 6.2.4.1 Fe3p

Nach einer erfolgreichen Reinigung des Substrats bestehen die Proben neben Sauerstoff aus den beiden Metalle Magnesium und Eisen. Der Fe 3p und der Mg 2p-Zustand liegen mit 56 bzw. 52 eV energetisch sehr dicht beieinander. Daher bietet es sich an, durch das Zerlegen der beiden Peaks über einem geeigneten Untergrund, die Stöchiometrie der Probe hinsichtlich der Gewichtung Mg/Fe zu untersuchen. Bei Magnesium kann für diesen Fit von einer einzigen Ionenspezies ausgegangen werden. Magnesium ist als Erdalkalimetall in der Regel zweifach positiv ionisiert. Wie bereits in Kapitel 4 ausgeführt, besteht eine Eisenoxidspezies, das Magnetit aus zwei verschiedenen Eisen Ionen,  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$ . Dies muss beim Anfitten des Eisenpeaks durch zwei Fitfunktionen berücksichtigt werden [7]. Die 3 nm Schicht entstand als Zwischenschritt bei der Herstellung der 6,1 nm Probe sozusagen auf halber Strecke bei einer Verdampferfrequenz von 500 Hz. Es wurde jedoch anhand dieser ersten XPS-Untersuchungen entschieden, die aufgedampfte Schichtdicke zu verdoppeln. Abbildung 6.6 stellt den Bereich um den Fe3p, Mg2p-Zustand in Abhängigkeit der Schichtdicke dar. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt der  $Fe^{3+}$  Anteil deutlich sichtbar zu. Die aus dem Fit erhaltenen Anteile sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Mit zunehmender Schichtdicke bleibt der

**Abbildung 6.6** Region des Fe3p und Mg2p Peaks für die präparierten Schichtdicken. Zunächst wurde jede Messung anhand des Mg2p Peaks geeicht. Es mussten drei Fitfunktionen für die jeweiligen Ionenspezies benutzt werden. Die funktionale Verschiebung der einzelnen Fitfunktionen wurde auf einen für die Ionen charakteristischen Energiebereich festgelegt [47, 7].



Anteil des Magnesiums konstant, wohingegen sich der Eisenanteil von anfänglich unter 20% für  $Fe^{3+}$  und 72% für  $Fe^{2+}$  immer mehr angleicht. Ab einer Schichtdicke von 11,2 nm ist die Konzentration der  $Fe^{3+}$  schließlich mit 66% doppelt so groß wie die der verbleibenden zweifach positiven Ionen. Somit ähnelt die ionische Zusammensetzung bei großen Schichtdicken immer mehr der von Magnetit  $Fe_3O_4$ .

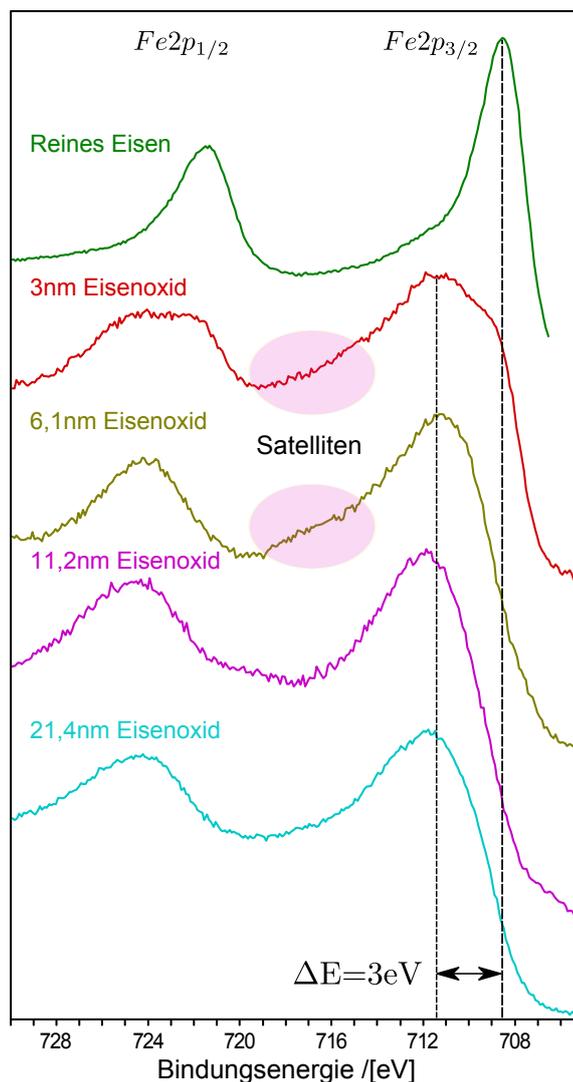


**Abbildung 6.7** Anteile der Ionenspezies im Fe3p-Mg2p Bereich.

### 6.2.4.2 Fe2p

Neben dem Fe3p-Zustand beinhaltet der Fe2p-Zustand nicht zuletzt aufgrund seiner Aufspaltung wertvolle Informationen über den Oxidationszustand und lässt Rückschlüsse auf die strukturelle Phase der Eisenoxidschichten zu. Wiederum sind die Messungen nach der Eichung durch XRR entsprechend ihrer Schichtdicke sortiert. Zum Vergleich und als Indiz dafür, dass es gelungen ist, Oxidschichten herzustellen, wurde der Fe2p-Zustand einer Schicht aus reinem Eisen hinzugenommen.

Der chemical shift von 3 eV bestätigt, dass es sich um Eisenoxidschichten



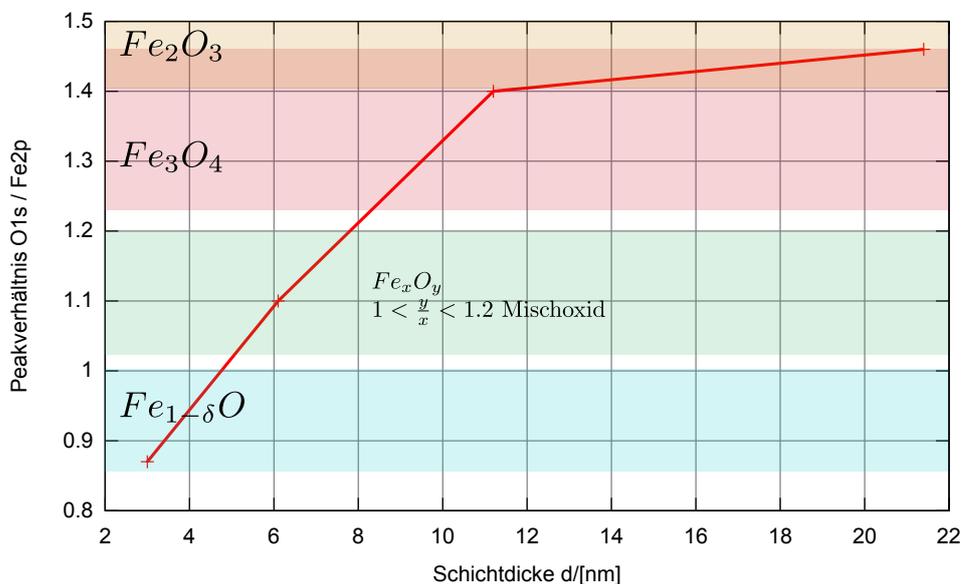
**Abbildung 6.8** Region des Fe2p Peaks für die präparierten Schichtdicken. Zusätzlich dargestellt ist ein der gleiche Bereich einer Schicht aus reinem Eisen der Schichtdicke 15 nm. Gegenüber dem Fe2p-Zustand für reines Eisen kommt es durch die Oxidation zu einem chemical shift von 3eV [71]. Die Position des  $Fe2p_{3/2}$  Peaks bei etwa 711 eV lässt vermuten, dass es sich bei den Schichten um Magnetit  $Fe_3O_4$  handelt. Das Auftreten von leichten Satelliten im Bereich von 716 eV bei den beiden dünneren Eisenoxidschichten, deutet auf die Bildung entweder einer Mischphase der Art  $Fe_2^{3+}X^{2+}O_4^{2+}$  oder der Bildung von Wüstit  $Fe^{2+}O^{2-}$  hin [7]. Um eine exakte Auswertung durchzuführen, müssten jedoch unvermeidbar viele Fitfunktionen benutzt werden [47]. Es wird vermutet, dass es sich bei dem Element X um  $Mg^{2+}$  handelt.

handelt. Bei den 3 und 6,1 nm Schichten gibt es einen leichten Satelliten, der im Bereich von 714-716eV liegt. Laut [7, 5, 72] legt die Position des  $Fe2p_{3/2}$  Peaks bei etwa 711 eV die Vermutung nahe, dass es sich entweder um  $Fe_2O_3$  oder  $Fe_3O_4$  handelt. Durch die Untersuchung des Fe3p-Zustands ist, aufgrund der  $Fe^{3+}$  Konzentration mit etwa 66%, letztere Möglichkeit

wahrscheinlicher. Bei den 3 und 6,1 nm Schichten scheint es einen leichten Satelliten zu geben, der im Bereich von 714-716eV liegt. Er lässt vermuten, dass es bei dem Wachstum der Schichten zunächst zu einer Wüstit  $FeO$  Spezies kommt. Die Möglichkeit einer Mischung der  $Fe_3O_4$  mit  $Mg^{2+}$  kann durch die Position des  $Fe2p_{3/2}$  bei ca. 711 eV ausgeschlossen werden. Würde sich  $Fe_2^{3+}Mg^{2+}O_4^{2+}$  bilden, wäre der  $Fe2p_{3/2}$  Peak bei etwa 708,5 -709,5 eV zu erwarten [7, 71, 72].

### 6.2.4.3 O1s - Fe2p

Zur besseren Einschätzung und Abgrenzung der einzelnen Eisenoxidspezies gegeneinander ist als weiteres Indiz das Verhältnis des O1s zum Fe2p Peak von großem Interesse. Bei den 3 und 6,1 nm dicken Eisenoxidschichten be-

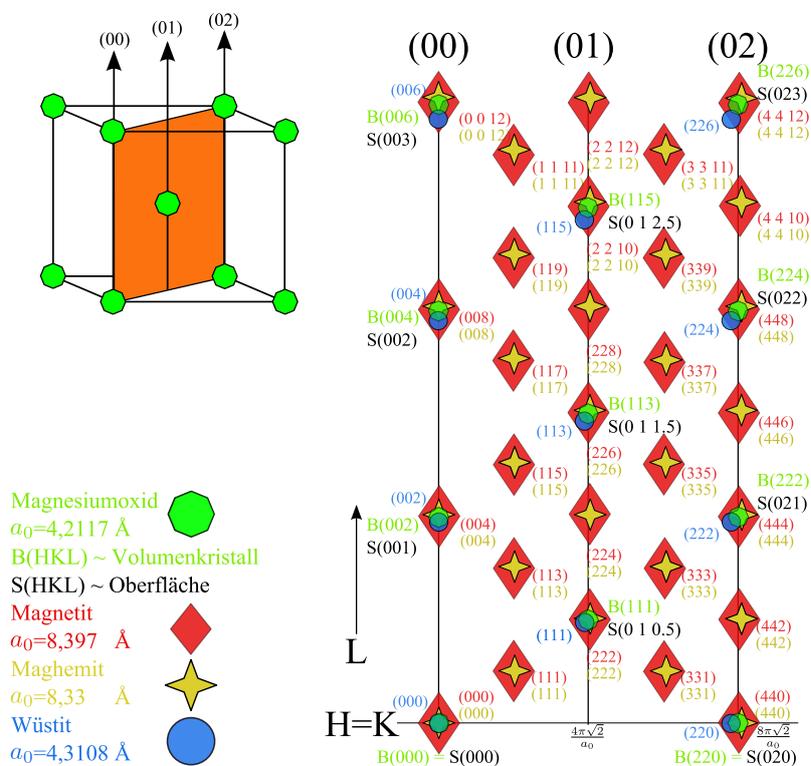


**Abbildung 6.9** Verhältnis des O1s zum Fe2p Peak. Mit zunehmender Schichtdicke wird der Sauerstoffanteil immer größer. Die Bereiche der einzelnen Oxidspezies sollen nur angedeutet sein und sind nicht als so scharf abgegrenzt zu verstehen.

wegt sich das O1s/Fe2p Verhältnis im Bereich von Wüstit  $FeO$  und entwickelt sich bei der 11,2 nm Probe zum Magnetit  $Fe_3O_4$ . Der Sauerstoffanteil nimmt danach nur noch unwesentlich zu und entwickelt sich mit einem Wert von 1,46 gegenüber dem Eisen in Richtung  $Fe_2O_3$  bei der 21,4 nm Schicht. Dies bestätigt das Ergebnis der XRR-Simulationen, wonach  $\delta$  und damit die Leitfähigkeit mit wachsender Schichtdicke immer geringer wird, vgl. Abbildung 6.5.

### 6.2.5 XRD

Um die Struktur der Eisenoxidschichten in der Tiefe zu analysieren, werden Röntgenbeugungsuntersuchungen an den Proben durchgeführt. Die Orientierung des reziproken Raumes entspricht dabei der Orientierung des Magnesiumoxidsubstrats. Durch Simulationen mithilfe des Programms RodsNPlots werden die gemessenen Daten zusätzlich simuliert. Die Abbildungen 6.10 und 6.11 zeigen die zu erwartenden CTRs im reziproken Raum für die jeweiligen Oberflächen Einheitsvektoren. Anhand der Existenz bzw. der Peakposition kann die Eisenoxidspezies der jeweiligen Schicht bestimmt werden. Simulationen lassen Rückschlüsse auf die Dicke des kristallinen Anteils der



**Abbildung 6.10** CTRs der Eisenoxide bezogen auf die (01)-Richtung der Oberfläche des Magnesiumoxids.

Schicht sowie die Gitterkonstanten der entsprechenden Richtung im reziproken und somit auch im Realraum zu. Die Bestimmung der erlaubten Reflexe erfolgt mit der Software PowderCell [73]. Die so erhaltenen Gitterkonstanten können mit den Literaturwerten für die einzelnen Eisenoxide verglichen werden. Einzig das Eisenoxid Hämatit ist in den Darstellungen 6.10 und 6.11 nicht vertreten. Die Möglichkeit seines Wachstums wurde von Anfang an ausgeschlossen, aufgrund der Geometrie seiner Einheitszelle, vgl. Kapitel 4.

Im Folgenden werden nur Simulationen für die (00)-Stange gezeigt, da nur hier ohne genaue Kenntnis des Adsorptionsplatzes simuliert werden kann [21, 16]. Diese Unkenntnis könnte jedoch durch eine Veränderung des Grenzflächenabstandes kompensiert werden. Die Auswertung der Reflexe auf den anderen, insbesondere den halbzahligen Stangen erfolgt ohne Simulation. Zur besseren Unterscheidung von Substrat und Eisenoxidschicht wird bei den Simulationen der Einfluss des Adsorbats als separate grüne Kurve dargestellt. Zur Unterscheidung der Proben werden hier noch die XRR Schichtdicken

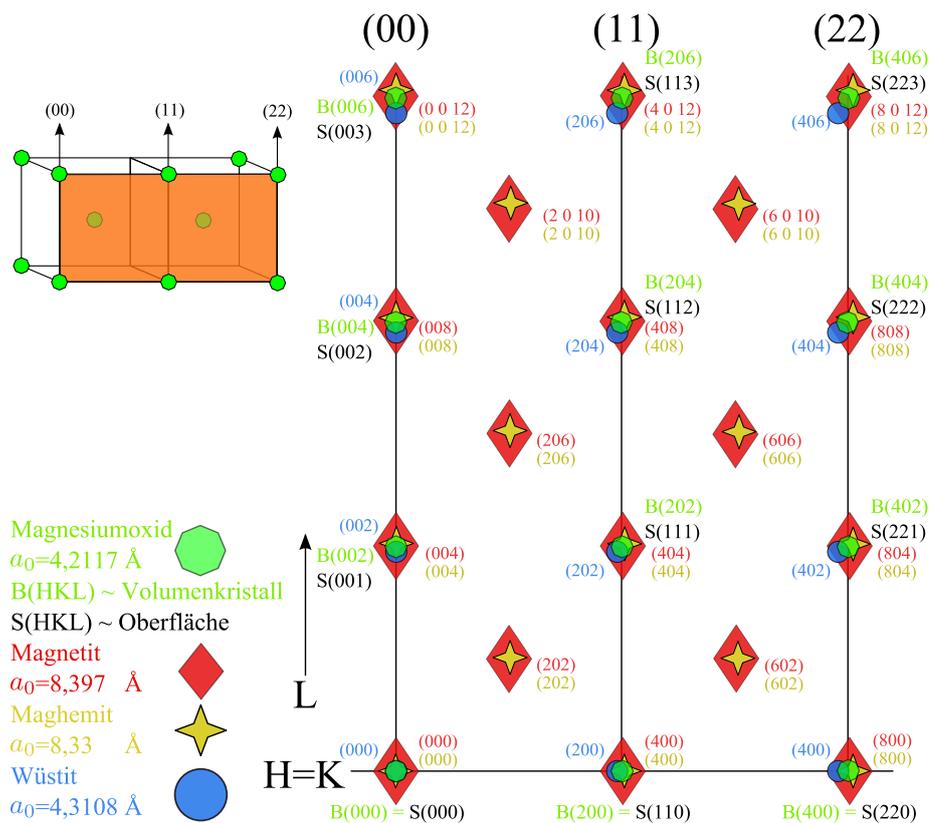
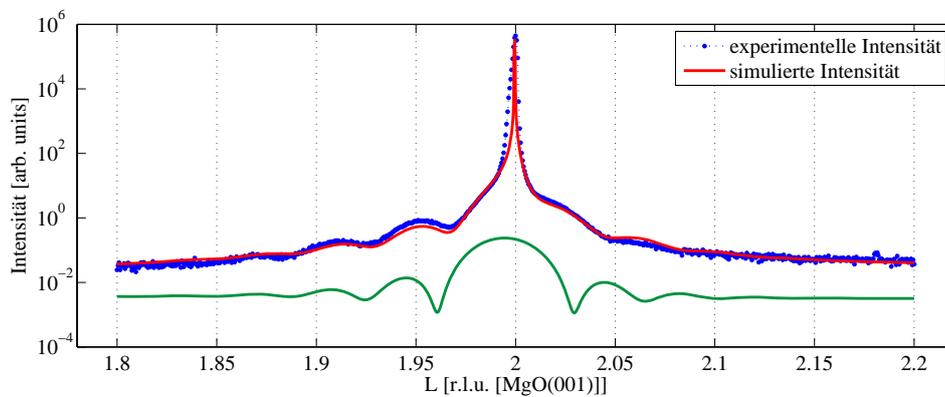


Abbildung 6.11 CTRs der Eisenoxide bezogen auf die (11)-Richtung der Oberfläche des Magnesiumoxids.

benutzt. Die zu erwartende Schichtdicke aus den XRD-Simulationen sollte demgegenüber kleiner sein, da Röntgenbeugung nur empfindlich für den kristallinen Teil der Eisenoxidschicht ist.

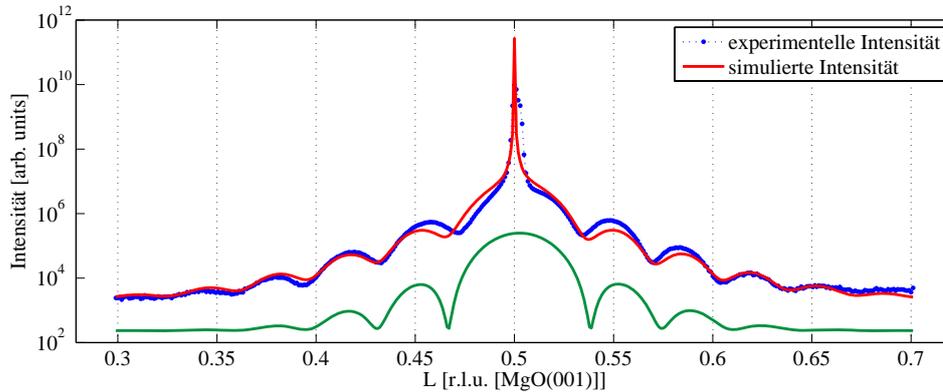
### 6.2.5.1 6,1 nm Eisenoxid

In der Abbildung 6.12 ist die Messung der spekularen Beugung für den Fall  $H=K=0$  bei  $L=2$  und die angepasste Simulation abgebildet. Für den (002)-Reflex geht das Modell von einer Säule bestehend aus MgO und einer  $Fe_3O_4$  Schicht aus. Die Simulation ergibt eine Schichtdicke von 13 Lagen. Der Grenzflächenabstand  $g_z$  beträgt 0,23 nm. Dieser Grenzflächenabstand beinhaltet jedoch die oberste Lage des Magnesiumoxidsubstrates und dieser Lagenabstand  $c_{MgO}$  muss wiederum bei der Berechnung der Gesamtschichtdicke berücksichtigt werden. Die Dicke der kristallinen  $Fe_3O_4$  Schicht beträgt



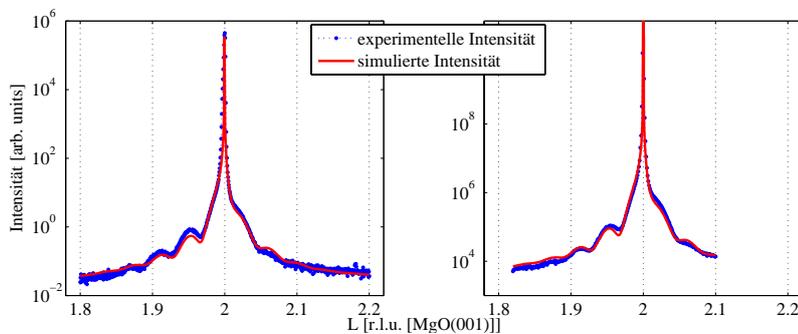
**Abbildung 6.12** (00)-Stange der 6,1 nm Eisenoxid Probe gemessen am Messplatz W1 im Oktober 2008 bei 10 keV. Messung um den zweiten BRAGG-Reflex. Die grüne Kurve zeigt den Betrag der Schicht laut Simulation. Es ergibt sich eine Schichtdicke von 13 Lagen  $Fe_3O_4$ ,  $d_{Fe_3O_4}=5,487$  nm und eine Gesamtschichtdicke von  $d_{Adsorbat}=5,505$  nm.

dabei  $d_{Fe_3O_4} = 5,487$  nm und liegt unterhalb der durch XRR bestimmten.  $d_{Adsorbat} = d_{Fe_3O_4} + g_z - c_{MgO} = 5,505$  nm ausgehend von einem Lagenabstand der  $Fe_3O_4$  Schicht  $c_{Fe_3O_4}$  von 0,4221 nm. Um die Richtigkeit des Modells zu überprüfen wurde nach einem halben Jahr zusätzlich zu der Messung aus 6.12 der  $H=0$ ,  $K=1$  und  $L=1/2$  Reflex am Messplatz BW2 untersucht. Abbildung 6.13 zeigt diesen Reflex und die an ihn angepasste Simulation. Es wurde als Startmodell das oben beschriebene benutzt. Dennoch ergibt sich mit einer Schichtdicke von 14 Lagen  $Fe_3O_4$  eine gute Übereinstimmung mit der ein halbes Jahr vorher durchgeführten Messung bei  $H=K=0$  und  $L=2$ . Der Grenzflächenabstand beträgt hier 0,33 nm. Damit ergibt sich eine Schichtdicke von  $d_{Fe_3O_4}=5,876$  nm und eine Gesamtschichtdicke von  $d_{Adsorbat}=5,991$  nm, was eine noch bessere Übereinstimmung mit der durch XRR bestimmten Schichtdicke bedeutet. Für die erste Simulation des (001)-Reflexes ergibt sich eine Gitterkonstante von 4,198 Å und für den  $(0\ 1\ \frac{1}{2})$ -Reflex ein halbes Jahr später eine Gitterkonstante von 4,191 Å. Letztere liegt damit deutlich unterhalb der Gitterkonstanten von Magnetit  $Fe_3O_4$  und bewegt sich in



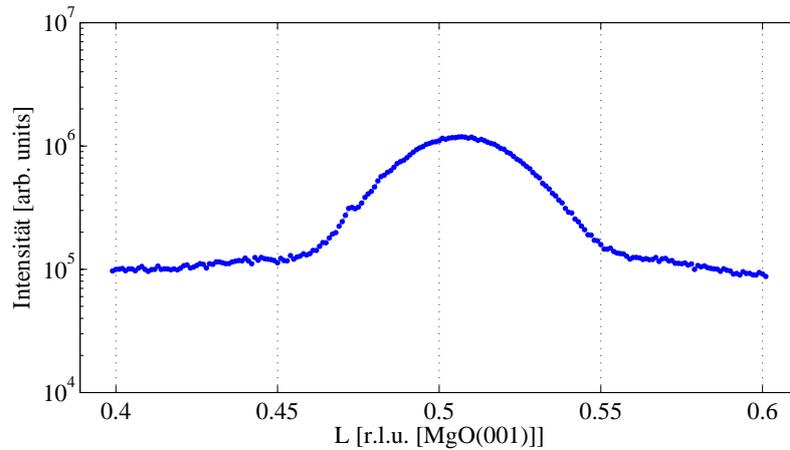
**Abbildung 6.13** (01)-Stange der 6,1 nm Eisenoxid Probe gemessen am BW2 Messplatz im April 2009. Messung um den  $(0\ 1\ \frac{1}{2})$ -Reflex. Die grüne Kurve zeigt den Beitrag des Adsorbats laut Simulation. Es ergibt sich eine Schichtdicke von 14 Lagen  $Fe_3O_4$ ,  $d_{Fe_3O_4}=5,876$  nm und eine Gesamtschichtdicke von  $d_{Adsorbat}=5,991$  nm.

Richtung der des Maghemits  $Fe_2O_3$ . Um die Vermutung über eine eventuelle Alterung zu überprüfen, wurde der (002)-Reflex bei beiden Messzeiten und somit an beiden Messplätzen untersucht. Den Vergleich der Messungen zeigt die Abbildung 6.14. Dass es sich bei den aufgedampften Schichten um



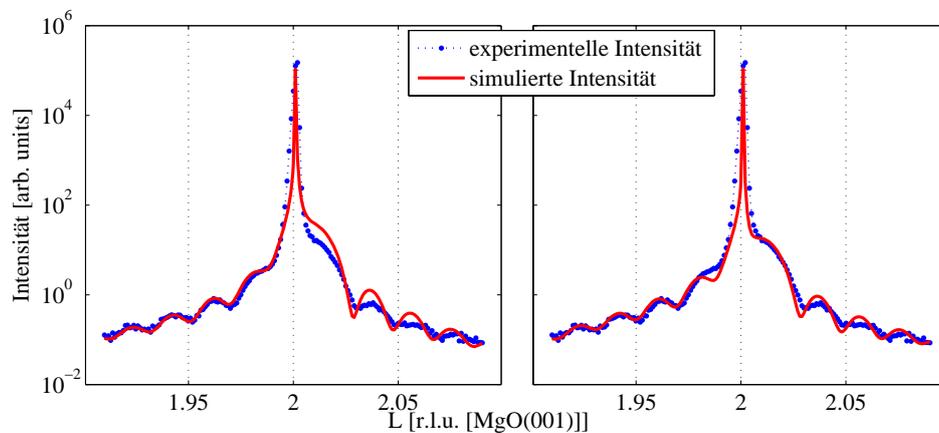
**Abbildung 6.14** Vergleich der Messungen des (002)-Reflexes an der 6,1 nm Eisenoxidschicht. Links die Messung im Oktober 2008 am W1 Messplatz und rechts die Messung vom April 2009 am Messplatz BW2. Beide sind mit demselben Modell wie in Abbildung 6.12 gefittet. Es scheint keinerlei signifikante Alterungen der kristallinen Struktur zu geben.

Maghemit oder Magnetit handelt, kann durch die Messung eines Reflexes, der ausschließlich bei diesen Spezies existiert, verifiziert werden. Hierzu wurde der  $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ -Reflex gemessen. Die Messung findet sich in Abbildung 6.15. Neben den entsprechenden Gitterkonstanten aus den Simulationen weist die Existenz des  $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ -Reflexes auf Maghemit oder Magnetit hin.



**Abbildung 6.15**  $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Reflex der 6,1 nm Eisenoxid Probe. Die Präsenz dieses Reflexes schränkt die Spezies des Adsorbates auf Magnetit oder Maghemit ein. Das zu erwartende Maximum bei einem Magnetit Festkörper wäre bei 0.5015. Siehe dazu Abbildung 6.10.

### 6.2.5.2 11,2 nm Eisenoxid

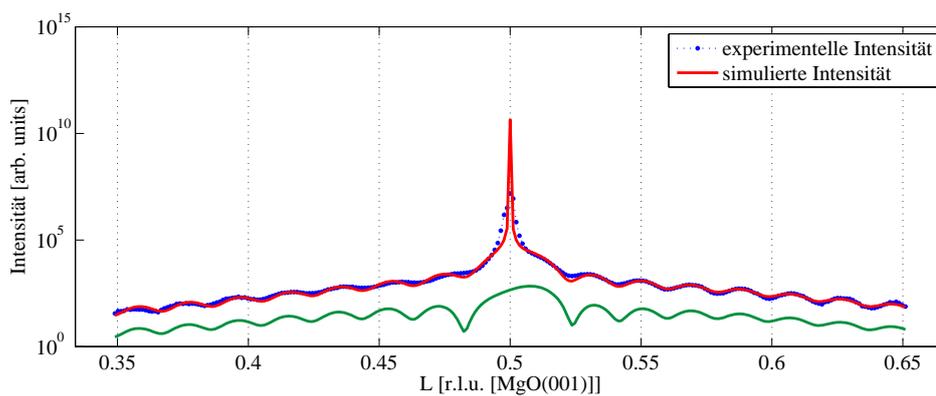


**Abbildung 6.16** (00)-Stange der 11,2 nm Eisenoxid Probe gemessen am W1 Messplatz im Oktober 2008. Messung um den 2. BRAGG-Reflex. Links die Simulation für eine Säule bestehend aus  $Fe_3O_4$  auf dem MgO Substrat. Rechts ist zwischen dem  $Fe_3O_4$  und dem Substrat eine zusätzliche Wüstit  $FeO$  Schicht aus 4 Lagen eingeschoben. Die rechte Simulation hat zwar Defizite bei den relativen Intensitäten, dennoch scheint sie im Mittel die Realität besser zu beschreiben.

Gemäß den Ergebnissen für die 6,1 nm Probe wird für das XRD Modell eine Schichtdicke von 26 Lagen angenommen. Zunächst wird wiederum der (002)-Reflex betrachtet und für die Simulation mit zwei verschiedenen

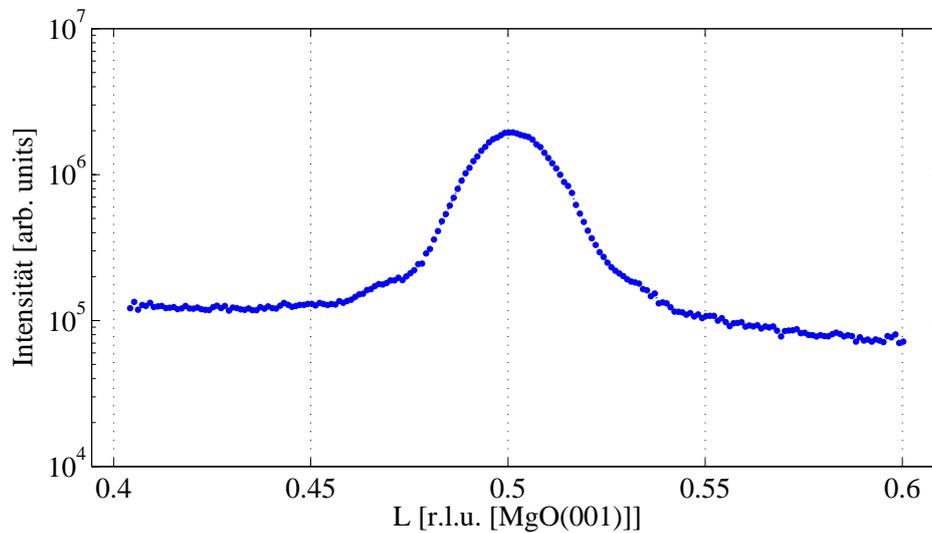
Modellen genutzt. Abbildung 6.16 zeigt die Messung und zwei verschiedene Simulationen. Diese Messung wurde am Messplatz W1 im Oktober 2008 durchgeführt. Man erhält für eine Adsorbatschicht aus reinem  $Fe_3O_4$  eine Gitterkonstante von  $c = 4,187 \text{ \AA}$  und somit eine Schichtdicke von  $d_{Fe_3O_4} = 10,885 \text{ nm}$ . Damit ist die Gesamtschichtdicke  $d_{Adsorbat} = 10,072 \text{ nm}$ , wenn man den Grenzflächenabstand von  $g_z = 0,397 \text{ nm}$  berücksichtigt. Damit liegt die so berechnete Schichtdicke deutlich unterhalb der durch XRR Messungen bestimmten von  $11,2 \text{ nm}$ . Aufgrund der XPS-Untersuchungen wird in das Modell neben der  $Fe_3O_4$ -Schicht eine  $FeO$ -Schicht von 4 Lagen zwischen dem Magnetit und dem Substrat eingeschoben. Diese Simulation ist rechts in der Abbildung 6.16 zu sehen. Besonders weiter oben auf der Stange  $L > 2$  scheint dieses Modell der Realität deutlich näher zu kommen. Es ergibt sich dann eine Gitterkonstante von  $c_{Fe_3O_4} = 4,194 \text{ \AA}$  und ein Grenzflächenabstand von  $g_{z,Fe_3O_4} = 0,271 \text{ nm}$  für die Magnetitschicht. Die Dicke der kristallinen  $Fe_3O_4$  Schicht beträgt damit  $d_{Fe_3O_4} = 10,904 \text{ nm}$ . Das angenommene  $FeO$ -Interface hat eine Gitterkonstante von  $c_{FeO} = 2,098 \text{ \AA}$  und einen Grenzflächenabstand von  $g_{z,FeO} = 0,216 \text{ nm}$ . Damit hat das Wüstit Interface eine Schichtdicke von  $d_{FeO} = 0,839 \text{ nm}$ . Demzufolge ist die gesamte Adsorbatschichtdicke  $d_{Adsorbat} = 12,020 \text{ nm}$  und ist somit über der durch XRR bestimmten von  $11,2 \text{ nm}$ . Leichte Variationen der Lagenzahl des Wüstits führen bei dieser geringen Lagenzahl bereits zu großen Effekten. Auch 2 oder 3 Lagen bringen ein verbessertes Ergebnis, vgl. BERTRAM [16]. Da nur ganzzahlige Lagen physikalisch sinnvoll sind, und das Modell mit vier Lagen die beste Übereinstimmung liefert, wird die Interface Schicht weiterhin mit 4 Lagen angenommen.

Neben der spekularen wurde die (01)-Stange im Februar 2009 am Messplatz



**Abbildung 6.17** (01)-Stange der  $11,2 \text{ nm}$  Eisenoxid Probe gemessen am BW2 Messplatz im Februar 2009. Messung um den  $(0\ 1\ \frac{1}{2})$ -Reflex. Die grüne Kurve zeigt den Betrag des Adsorbats laut Simulation. Es ergibt sich eine Schichtdicke von 14 Lagen  $Fe_3O_4$ ,  $d_{Fe_3O_4} = 5,876 \text{ nm}$  und eine Gesamtschichtdicke von  $d_{Adsorbat} = 5,991 \text{ nm}$ .

BW2 mit (GI)XRD untersucht, somit liegen zwischen der obigen und dieser Messung etwa vier Monate. Es wurde für die Simulation ein Modell aus 26 Lagen  $Fe_3O_4$  und einer Interface Schicht aus einer Lage  $FeO$  auf  $MgO(001)$  angenommen. Die Gitterkonstante des Magnetits beträgt dabei  $c_{Fe_3O_4}=4,171 \text{ \AA}$  und der Grenzflächenabstand von  $g_{z,Fe_3O_4}=0,185 \text{ nm}$ . Damit ist die Schichtdicke der  $Fe_3O_4$ -Schicht  $d_{Fe_3O_4}=10,845 \text{ nm}$ . Das Wüstit-Interface hat eine Gitterkonstante von  $c_{FeO}=2,052 \text{ \AA}$  und eine Schichtdicke von einer Lage also  $d_{FeO}=0,205 \text{ nm}$ . Der Grenzflächenabstand beträgt  $g_{z,FeO}=0,175 \text{ nm}$ . Damit ist die Dicke der Adsorbatschicht  $d_{Adsorbat}=11,205 \text{ nm}$  und stimmt mit der durch XRR bestimmten von  $11,2 \text{ nm}$  perfekt überein. Um zusätzlich einen Peak ohne Substratbeitrag zu messen, wurde wiederum

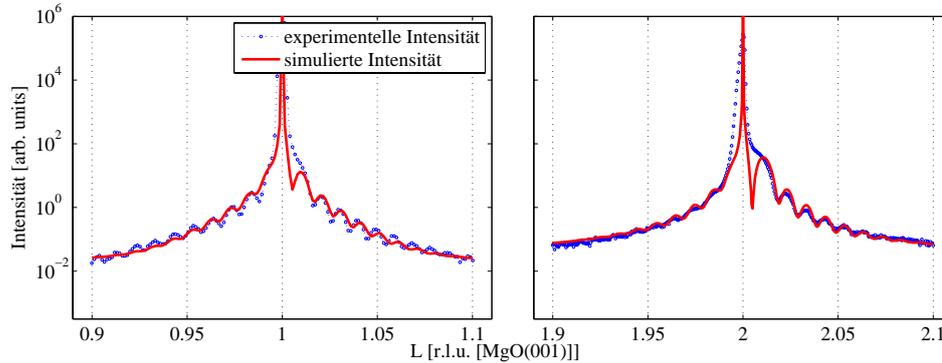


**Abbildung 6.18**  $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Reflex der  $11,2 \text{ nm}$  Eisenoxid Probe. Das Maximum liegt näher bei  $L=0,5$  als bei der  $6,1 \text{ nm}$  Probe. Ebenfalls hat die Halbwertsbreite deutlich abgenommen.

der Reflex bei  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$  gemessen, vergleiche Abbildung 6.18. Die Vermutung, dass es sich um Magnetit oder Maghemit handelt, wurde dadurch bestätigt. Die Halbwertsbreite des Reflexes ist deutlich geringer als bei der  $6,1 \text{ nm}$  Probe, vgl. Abbildung 6.15. Ebenfalls liegt das Maximum näher bei  $L=0,5$ , was für eine bessere Anpassung der Gitterkonstanten an die des Magnetits spricht. Es sind nur ganz leichte LAUE-Oszillationen zu erkennen.

### 6.2.5.3 21,4 nm Eisenoxid

Die durch XRR auf  $21,4 \text{ nm}$  Dicke bestimmte Eisenoxidschicht ist die dickste bei Raumtemperatur hergestellte Probe. Zunächst soll die spekulare Stange betrachtet werden, vgl. Abbildung 6.19. Beide Reflexe auf dieser Stange zeigen deutliche LAUE-Oszillationen. Das Modell nimmt für die beiden Reflexe



**Abbildung 6.19** Erster und Zweiter BRAGG-Reflex auf der spekularen Stange der 21,4 nm Eisenoxidschicht. Für die Simulation wurde an beiden Reflexen die gleiche Anzahl an Lagen und der gleiche Grenzflächenabstand angenommen.

die gleiche Schichtdicke mit 49 Lagen  $Fe_3O_4$  an und den gleichen Grenzflächenabstand. Die vertikale Gitterkonstante beträgt  $c_{Fe_3O_4}=4,194 \text{ \AA}$  und der Grenzflächenabstand  $g_z=0,994 \text{ nm}$ . Die Magnetit-Schicht hat damit eine Dicke von  $d_{Fe_3O_4}=20,550 \text{ nm}$  und die Adsorbatschicht  $d_{Adsorbat}=21,33 \text{ nm}$ . Dies stimmt wiederum mit der durch XRR ermittelten Schichtdicke von 21,4 nm sehr gut überein. Die erhaltene vertikale Gitterkonstante lässt vermuten, dass es sich bei dieser Schicht wiederum um Magnetit  $Fe_3O_4$  handelt, da sie für Wüstit  $FeO$  deutlich größer sein müsste. Leider wurden keine Messungen an den  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ -Reflexen vorgenommen, die diese Vermutung bestätigen könnten. Dennoch legen die XPS- und XRR-Messungen, sowie die daraus abgeleiteten Trends diese Überlegung nahe. Die XRD-Untersuchungen wurde simuliert im Rahmen der Arbeit von BERTRAM [16] und sind dort noch detaillierter beschrieben.

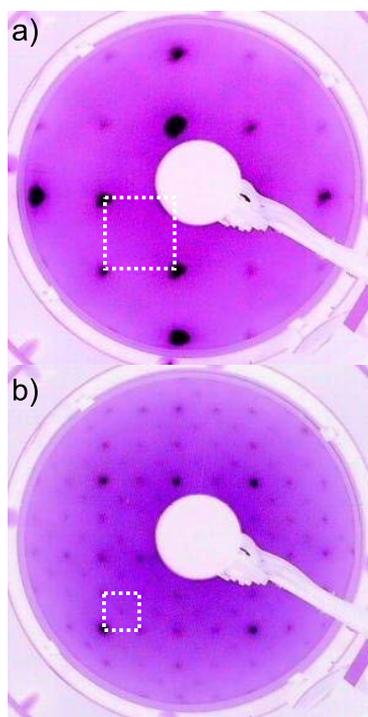
### 6.2.6 Zusammenfassung: Eisenoxid bei Raumtemperatur

Beim Aufwachsen von Eisenoxidschichten auf MgO(001) bei Raumtemperatur kommt es zunächst für dünne Schichten zu einer Wüstit  $FeO$  Schicht. Sowohl die XPS- als auch die XRR-Untersuchungen zeigen deutlich, dass der Sauerstoffanteil mit wachsender Schichtdicke zunimmt, bzw. die Leitfähigkeit der Schichten abnimmt, vgl. Abbildungen 6.5, 6.7, 6.8 und 6.9. Ebenso ist das Verhältnis der  $Fe^{2+}$  zu den  $Fe^{3+}$  Ionen ein guter Indikator, dass sich im Laufe des Aufwachsens das Magnetit erst zu dickeren Schichten hin bildet. Betrachtet man nun noch die Röntgenbeugung, so muss noch bei einer Schichtdicke von 11,2 nm mit einer Wüstit Interfaceschicht von 0,839 nm Dicke simuliert werden, um eine vertretbare Anpassung zu erreichen. Die Untersuchung der  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Reflexe zeigt, wie sich der kristalline Magnetitanteil mit zunehmender Schichtdicke immer weiter ordnet. Bei der Untersuchung der spekularen Stange der dicksten Schicht zeigt sich durch deutliche LAUE-Oszillationen das hohe Maß der vertikalen Ordnung des Magnetits für große Schichtdicken. LEED-Untersuchungen zeigen jedoch, dass die Proben an der Oberfläche noch keine Kristallinität aufweisen. Ebenso zeigen die  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Reflexe der XRD Messungen kaum LAUE-Oszillationen. Im weiteren sollen die Proben auf geheizten und ungeheizten Substraten hergestellt und nach dem Aufdampfprozess für mindestens 10 weitere Minuten in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre ausgeheilt werden, um die kristalline Ordnung der Eisenoxidschichten weiter zu erhöhen.

## 6.3 Eisenoxidschichten bis 300°C

Da es beim Aufdampfen der Eisenoxidschichten bei Raumtemperatur in LEED- und XRD-Untersuchungen Anzeichen dafür gab, dass die Kristallinität noch nicht optimal ist, soll nun das Eisenoxid wiederum reaktiv aufgewachsen und bei verschiedenen Temperaturen ausgeheilt werden. Es werden verschiedene Temperaturen und Ausheildauern untersucht. Durch die thermisch erhöhte Mobilität des Adsorbates, sowie das Nachtempern in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre bei  $10^{-5}$  mbar wird versucht, die Phasenumwandlung zum Magnetit weiter zu vervollständigen und die Kristallinität von Volumen und Oberfläche der Schichten zu erhöhen.

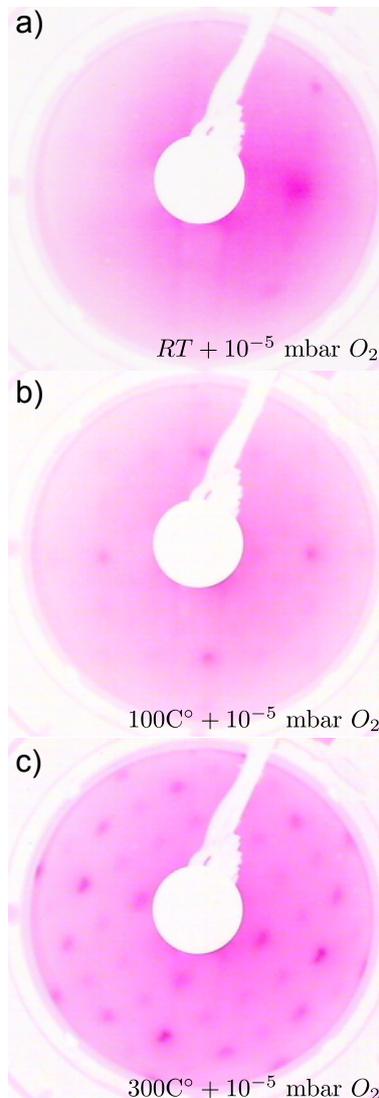
### 6.3.1 LEED



**Abbildung 6.20** a) LEED Beugungsbild des MgO(001) Substrates nach der Reinigung. Die kubische Oberflächeneinheitengitterstruktur ist gut zu erkennen. b) Beugungsbild einer aufgedampften Eisenoxidschicht. Die Einheitengitterstruktur ist im reziproken Raum halb so groß. Ebenso erkennt man die  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ -Überstruktur. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich um Magnetit handelt [10, 7, 74, 11]. Die Eisenoxidschichten wurden bei einer Substrattemperatur von 300°C aufgedampft und für 10 Minuten in  $10^{-5}$  mbar Sauerstoff ausgeheilt. Beide LEED Bilder wurden bei einer Energie von 158 eV aufgenommen. Gegenüber den Schichten, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden, ist nun die Oberflächeneinheitengitterstruktur kristallin.

In diesem Abschnitt soll der Einfluss verschiedener Präparationsparameter auf die Kristallinität der Oberflächeneinheitengitterstruktur untersucht werden. Die Abbildung 6.20 zeigt das LEED Beugungsbild eines MgO(001) Substrates und einer 13,5 nm dicken Eisenoxidschicht. Während des Aufdampfens betrug die Substrattemperatur 300°C und der Sauerstoffdruck  $10^{-6}$  mbar. Danach wurde die Schicht bei der gleichen Temperatur in  $10^{-5}$  Sauerstoff für 10 Minuten ausgeheilt. Der Einfluss der Ausheiltemperatur auf die Kristallinität der Oberflächeneinheitengitterstruktur wurde in Abbildung 6.21 untersucht. Dazu wurden Eisenoxidschichten bei Raumtemperatur aufgewachsen und anschließend bei verschiedenen Temperaturen ausgeheilt. Mit zunehmender Tempe-

ratur steigt bei gleichbleibender Ausheildauer und gleichem Sauerstoffdruck die Kristallinität der Oberflächen und zeigt für 300°C die charakteristische  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ -Überstruktur. Die LEED-Untersuchungen für den Bereich um 200°C zeigten bereits leichte Tendenzen zu dieser Überstruktur, wurden jedoch aufgrund eines Fehlers in der EDV nicht gespeichert.



**Abbildung 6.21** LEED Beugungsbilder dreier Eisenoxid-schichten bei 75eV die 15 Min. in  $10^{-5}$  mbar Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen ausgeheilt wurden. a) Bei Raumtemperatur entsteht eine leichte Kristallinität der Schicht. Rechts oben und unten sind sehr diffuse Reflexe erahnbar. b) Bei 100°C ist die kubische Einheitszelle zu erkennen, es sind nahezu alle Reflexe ähnlich dem Beugungsbild von Magnesium(001) vorhanden. c)  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$  Überstruktur durch das Ausheilen der Schicht bei 300°C gut zu erkennen. Das Beugungsbild der Schicht bei 200°C liegt im Ergebnis genau dazwischen und zeigt bereits leichte  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ -Überstrukturen, leider wurde es durch einen technischen Fehler nicht gespeichert. Es darf wiederum vermutet werden, dass es sich um Magnetit handelt [7, 74]. Zu größeren Temperaturen hin bildet sich eine Magnetit Oberflächeneinheitszelle. XPS- und XRD-Untersuchungen sollen dies bestätigen.

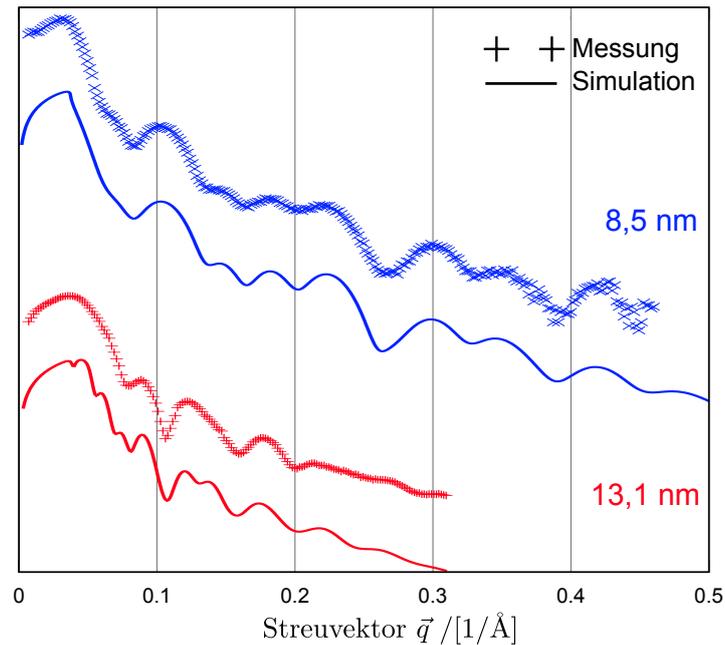
## 6.3.2 XRR

Da sowohl geheizte als auch ungeheizte Substrate für das Wachstum benutzt wurden, wird dieses Kapitel entsprechend unterteilt.

### 6.3.2.1 Wachstum auf geheizten Substraten

Es wurden zwei Schichten auf geheizten Substraten hergestellt, ihre Verdampferfrequenzen betragen 2 und 4 kHz. Gemäß den XRR-Untersuchungen

**Abbildung 6.22** XRR an Eisenoxidschichten, die reaktiv auf ein geheiztes Substrat aufgewachsen wurden. Die Substrattemperatur betrug 300°C, der Sauerstoffdruck  $10^{-6}$  mbar. Nach dem Aufdampfen wurden die Proben für 10 Minuten in einer  $10^{-5}$  mbar Sauerstoffatmosphäre ausgeheilt.



haben die zwei Proben die Schichtdicken 8,5 nm (2kHz) und 13,1 nm (4kHz). Bemerkenswert ist, dass lediglich bei der dünneren Eisenoxidschicht die Segregation von Magnesiumoxid durch das Substrat beobachtet wurde [5], vgl. Tabellen 6.4 und 6.5. Die Magnesiumoxidschicht wurde eingeführt, da für die

Schicht	Material	Delta	Beta	d	Sigma
0.0	Schmutz	3.0E-6	1.79E-7	30	6.12
1.0	Silizium	3.77E-6	1.01E-9	27.41	15.38
2.0	MgO	6.74E-6	5.16E-8	13.42	3.33
3.0	Eisenoxid	8.20E-6	5.37E-7	84.69	11.94
4.0	MgO	6.74E-6	5.16E-8	0.0	4.65

**Tabelle 6.4** 8,5 nm Eisenoxid bei geheiztem Substrat (2000Hz) + MgO Schicht

dünnere Probe im XPS ein deutlicher Anteil von Mg2s mit 31% der Gesamtzusammensetzung gemessen wurde. Bei der dickeren Eisenoxidschicht wurde kein Magnesium mehr gemessen, es konnte auf eine solche Schicht verzichtet werden. Da die Modelle mit den gemessenen Werten in guter Übereinstimmung sind, kann aus den Simulationen die Schichtdicke bestimmt werden. Weil die Schichtdicke der Eisenoxidschicht für das Modell in Tabelle 6.4 größer ist, als die Tiefe aus der Photoelektronen in nennenswerter Zahl austreten, musste Magnesiumoxid als die zusätzliche zweite Schicht eingeführt werden. Ihre Dicke ist mit 1,34 nm für das System nicht mehr zu vernachlässigen und entspricht für den Fall, dass sie kristallin ist, 6-7 Monolagen.

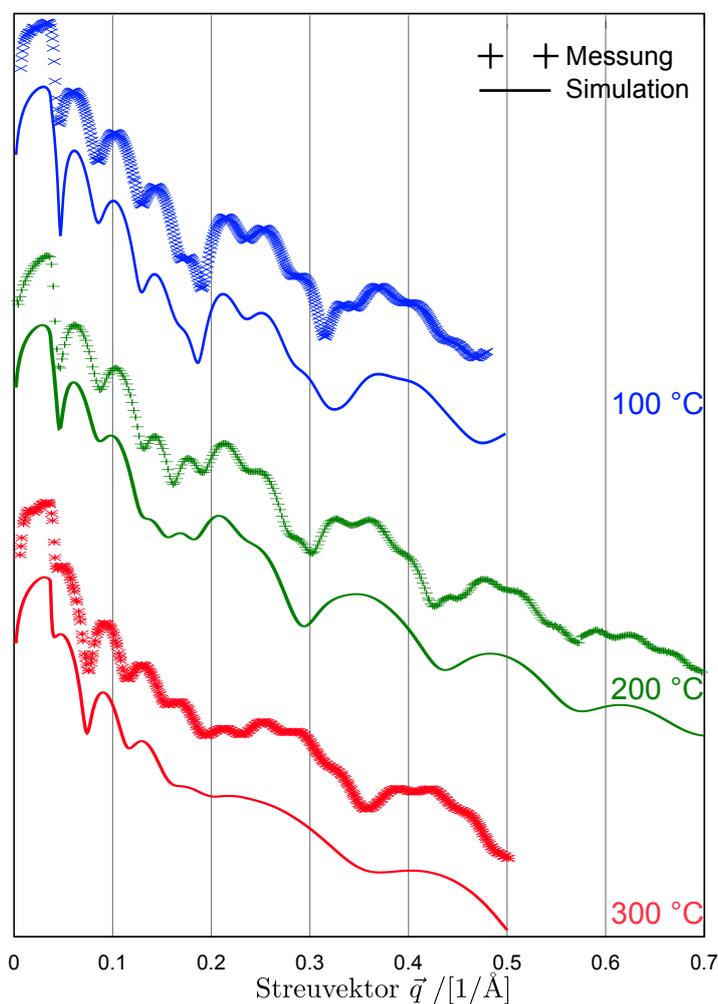
Schicht	Material	Delta	Beta	d	Sigma
0.0	Schmutz	7.0E-6	9.94E-8	66.55	15.12
1.0	Silizium	5.24E-6	1.0E-9	156.08	9.09
2.0	Eisenoxid	1.22E-5	5.37E-7	130.86	3.25
3.0	MgO	6.74E-6	5.16E-8	0.0	10.13

**Tabelle 6.5** 13,1 nm Eisenoxid bei geheiztem Substrat (4000Hz)

### 6.3.2.2 Wachstum auf ungeheizten Substraten

Um die Veränderung der Schichtsysteme durch verschiedene Ausheiltemperaturen zu untersuchen, wurden drei Proben mit den gleichen Parametern auf ungeheizten Substraten reaktiv aufgewachsen. Die Menge des aufgedampften Eisenoxids betrug immer 1,5 kHz, sie wurden bei Raumtemperatur in einer  $10^{-6}$  mbar Sauerstoffatmosphäre reaktiv aufgewachsen und bei verschiedenen Temperaturen und  $10^{-5}$  mbar Sauerstoff ausgeheilt für 10 Minuten. Da sich durch die XPS-Untersuchungen schnell zeigte, dass es beim Ausheilen zu einer Zunahme des Mg2s Peaks kommt, musste wiederum eine Zwischenschicht aus segregiertem MgO als Schicht zwei eingeführt werden. Die Überlegung, dass dies auch durch die geringe Schichtdicke zustande kommen könnte, und es sich bei diesem Mg2s um das Substrat handelt, wird von den XRR-Untersuchungen nicht gestützt. Es ist ohne die MgO Zwischenschicht nicht gelungen, eine sinnvolle Anpassung vorzunehmen. Bei der Anpassung der Modelle an die Schichtsysteme konnte ein guter Fit immer nur dann erreicht werden, wenn man als zweite Schicht eine Zwischenschicht mit einem Brechungsindex ähnlich dem des Magnesiumoxids eingeführt wurde. Weiterhin passt die Entwicklung der Brechungsindices in Kombination mit den XPS Ergebnissen zu der vermuteten Segregation von Magnesiumoxid durch die Eisenoxidschicht. Augenscheinlich nimmt die Dicke der zweiten Schicht, der Magnesiumoxid-Zwischenschicht mit steigender Ausheiltemperatur zu, vgl. Abbildung 6.24. Die Schichtdicke der Eisenoxidschicht bleibt dabei nahezu konstant, bis auf die maximale Ausheiltemperatur von 300°C. Hier sinkt die Schichtdicke stark ab und gleichzeitig erreicht die segregierte Magnesiumoxid-Zwischenschicht ihre maximale Ausdehnung. Ebenso verändert sich das  $\delta_{Eisenoxid}$  für die Eisenoxidschicht bis zur maximalen Ausheiltemperatur nur unmerklich, um dann um fast 30% zu sinken, siehe Abbildung 6.25. All dies spricht für die Annahme, dass es im Bereich um 300°C zu einer Strukturumwandlung innerhalb der dünnen Eisenoxidschichten kommt und sich eventuelle Fehlstellen im Gitter schließen, vgl. [75].

**Abbildung 6.23** XRR an Eisenoxidschichten, die reaktiv auf ein ungeheiztes Substrat aufgewachsen wurden. Die Substrattemperatur wurde danach variiert. Der Sauerstoffdruck betrug beim Aufwachsen  $10^{-6}$  mbar. Die Menge des aufgedampften Eisenoxids betrug für alle Proben 1,5 kHz. Nach dem Aufdampfen wurden die Proben für 15 min. in einer  $10^{-5}$  mbar Sauerstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen ausgeheilt.



Schicht	Material	Delta	Beta	d	Sigma
0.0	Schmutz	4.00E-6	5.25E-7	7.04	6.29
1.0	Silizium	5.42E-6	7.85E-7	112.29	26.99
2.0	MgO	6.62E-6	5.16E-8	2.03	0.09
3.0	Eisenoxid	1.09E-5	5.37E-7	39.87	0.92
4.0	MgO	6.74E-6	5.16E-8	0.0	2.75

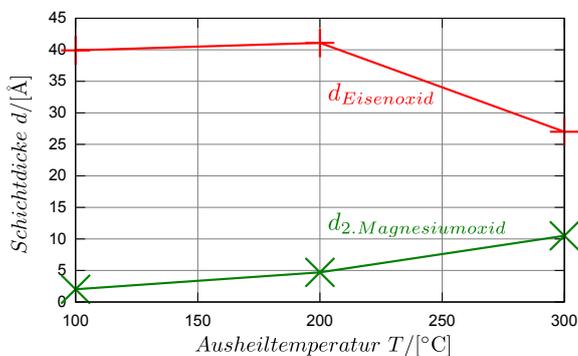
**Tabelle 6.6** 4 nm Eisenoxid bei 100°C Ausheiltemperatur

Schicht	Material	Delta	Beta	d	Sigma
0.0	Schmutz	3.78E-6	5.65E-7	26.49	8.46
1.0	Silizium	4.90E-6	7.87E-7	91.88	10.11
2.0	MgO	8.16E-6	5.16E-8	4.72	0.01
3.0	Eisenoxid	1.07E-5	5.37E-7	41.13	1.55
4.0	MgO	6.74E-6	5.16E-8	0.0	3.40

**Tabelle 6.7** 4,1 nm Eisenoxid bei 200°C Ausheiltemperatur

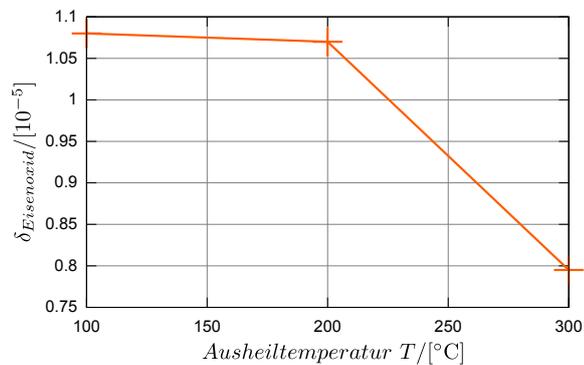
Schicht	Material	Delta	Beta	d	Sigma
0.0	Schmutz	5.14E-6	8.0E-7	30	13.50
1.0	Silizium	3.59E-6	2.77E-8	109.34	24.42
2.0	MgO	9E-6	5.16E-8	10.53	1.02
3.0	Eisenoxid	7.95E-6	5.37E-7	27.00	0.00
4.0	MgO	6.74E-6	5.16E-8	0.0	1.31E-4

**Tabelle 6.8** 2,7 nm Eisenoxid bei 300°C Ausheiltemperatur



**Abbildung 6.23** Realer Teil des komplexen Brechungsindex der Eisenoxidschicht  $\delta_{Eisenoxid}$ . Mit zunehmender Ausheiltemperatur ist  $\delta$  zunächst noch konstant, um dann bei 300°C abrupt um 30% zu fallen. Dies spricht für eine massive Umwandlung in der Struktur des Adsorbats.

**Abbildung 6.24** Abhängigkeit der einzelnen Schichtdicken für die Ausheiltemperaturen. Mit steigender Temperatur nimmt die Dicke der Zwischenschicht zu, wohingegen die der Eisenoxidschicht abnimmt. Die reale Komponente des komplexen Brechungsindex  $\delta$  der Eisenoxidschicht nimmt immer weiter ab. Siehe dazu Abbildung 6.25.

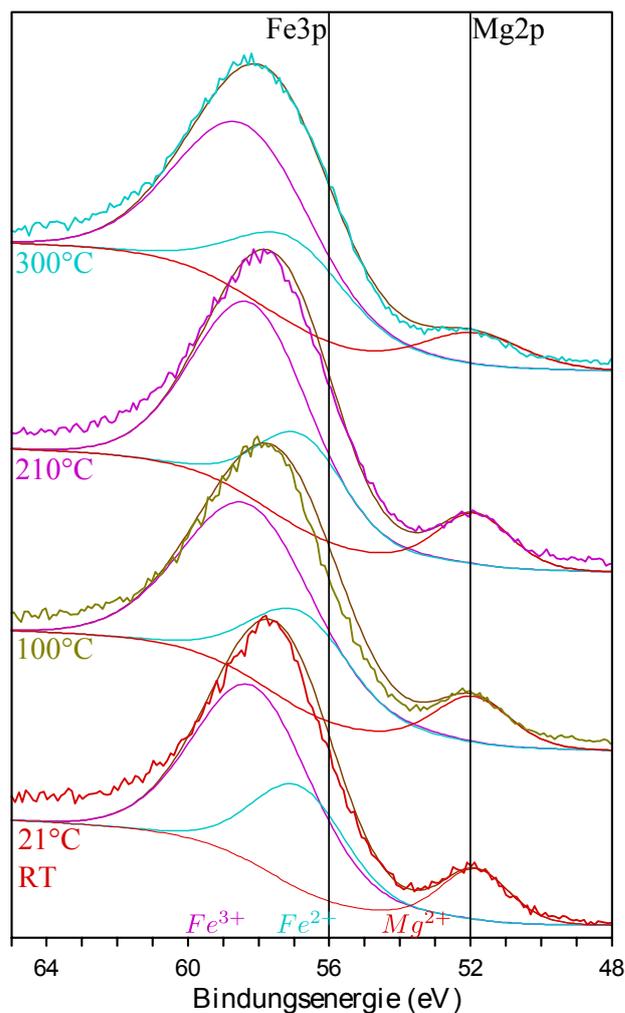


### 6.3.3 XPS

#### 6.3.3.1 Fe3p

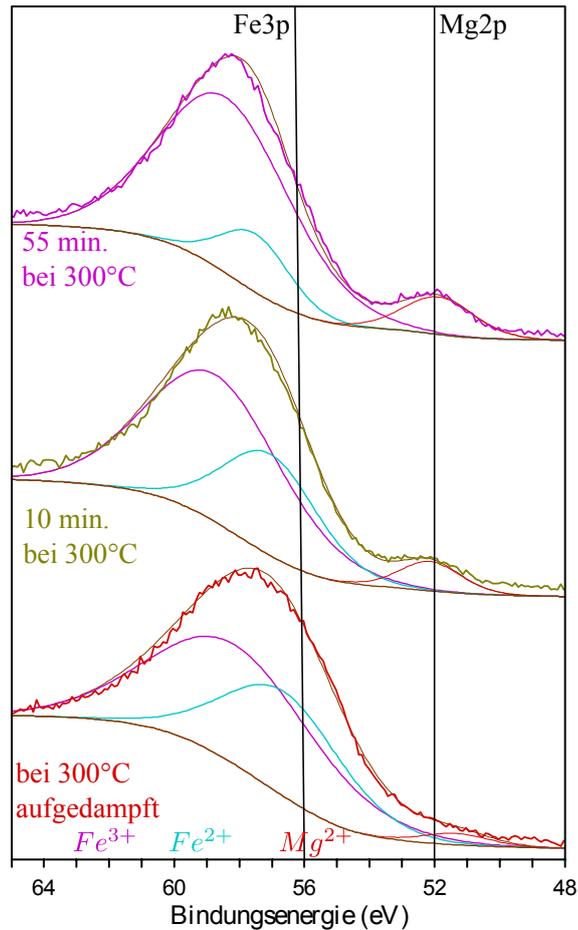
Wie bereits im Abschnitt 6.2.4.1 ausgeführt, soll die Fe3p und Mg2p Region untersucht werden, um Rückschlüsse auf das Verhältnis Fe/Mg und die ionische Zusammensetzung des Eisens zu ziehen. Hierbei soll zunächst auf den Zusammenhang zwischen Ausheiltemperatur und Stöchiometrie des Fe3p-Zustands eingegangen werden. Mit zunehmender Ausheiltemperatur steigt der Anteil der  $Fe^{3+}$  Ionen an, vgl. Abbildung 6.28. Bei einer Ausheiltemperatur von 200°C erreicht ihr Anteil schließlich die für Magnetit  $Fe_3O_4$  typischen 65-66%. Der Anteil der Mg2s Zustände bleibt nahezu konstant 10%, ihre Halbwertsbreite nimmt jedoch zu. Die Schichtdicken wurden zuvor mit XRR ermittelt und bewegen sich zwischen 2,7 und 4,1 nm, vgl. Tabellen 6.8, 6.7 und 6.6.

**Abbildung 6.26** Region des Fe3p und Mg2p Peaks für verschiedene Ausheiltemperaturen. Der Sauerstoffdruck, die Ausheildauer und die Menge des aufgedampften Eisenoxids ist für alle Proben gleich. Es ist eine leichte Verschiebung des Fe3p Peaks zu höheren Energien zu erkennen, der Anteil der  $Fe^{3+}$  Ionen nimmt also stetig zu. Sein genauer Anteil ist in Abbildung 6.28 dargestellt. Die Spektren wurden jeweils an dem Mg2p-Zustand geeicht. Die Bindungsenergien der Eisenionen wurden innerhalb der Grenzen nach [7] während des Fits variiert.

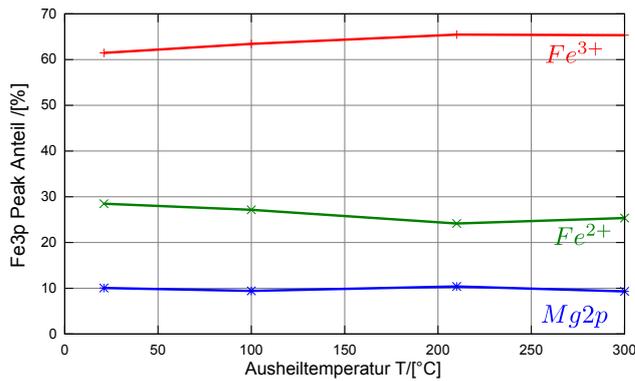


Als weiterer Präparationsparameter wurde bei einer Eisenoxidschicht die Dauer des Ausheilprozesses variiert. Abbildung 6.27 zeigt die Region des Fe3p-Zustandes für diese Probe. Leider ist es nicht gelungen an dieser Probe XRR-Untersuchungen vorzunehmen, sodass ihre Dicke mit etwa 13 nm nach 10 Minuten Ausheilen bei 300°C nur mit der aus Tabelle 6.5 verglichen werden kann. Sie wurde im gleichen Zeitraum hergestellt und hatte dieselbe Verdampferfrequenz (4kHz).

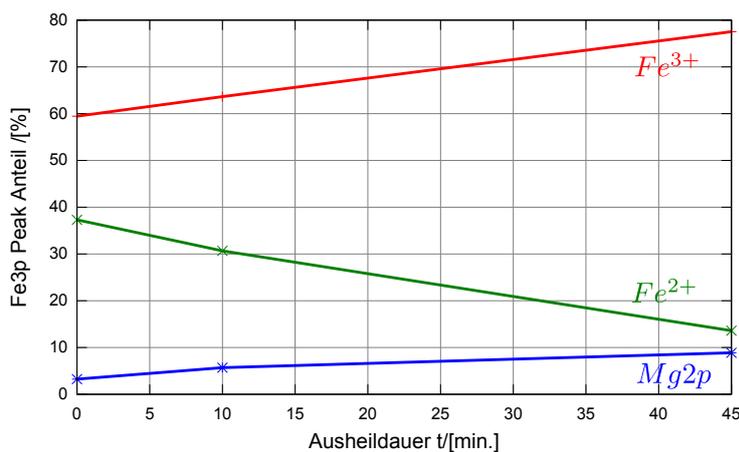
**Abbildung 6.27** Region des Fe3p und Mg2p Peaks für verschiedene Temperdauern. Der Sauerstoffdruck beträgt  $10^{-5}$  mbar und die Ausheiltemperatur 300°C. Es ist eine leichte Verschiebung des Fe3p Peaks zu höheren Energien zu erkennen, der Anteil der  $Fe^{3+}$  Ionen nimmt also stetig zu. Sein genauer Anteil ist in Abbildung 6.29 dargestellt.



Man erkennt wiederum einen Anteil von ungefähr  $2/3$   $Fe^{3+}$  Ionen für das Ausheilen bei 10 Minuten. Ebenso steigt der Mg2p Anteil zu höheren Temperaturen leicht an und entwickelt sich nach 55 Minuten von zunächst 3 % zu etwa 10 %. Die  $Fe^{2+}$ -Ionen nehmen für die gesamte Ausheildauer immer weiter ab, und scheinen sich in  $Fe^{3+}$  Ionen umzuwandeln. Nach 55 Minuten ausheilen beträgt der Anteil der dreiwertigen Eisenionen dann fast 80 %, wohingegen weniger als 15% von anfänglich 38% der zweiwertigen Ionen verbleiben, vgl. Abbildungen 6.29 und 6.27.



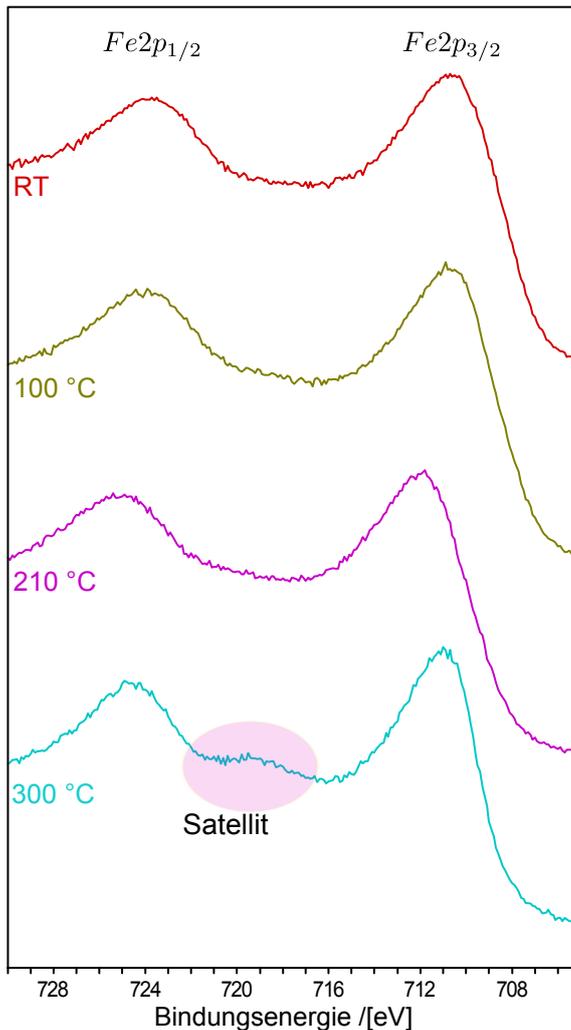
**Abbildung 6.28** Anteile der Ionen im Fe3p-Mg2p Bereich. Der Anteil der zweiwertigen Ionen teilt sich unterschiedlich zwischen den  $Fe^{2+}$ - und Mg2p-Ionen auf, wobei beide Anteile für die Ausheiltemperaturen nahezu konstant sind. Dies spricht dafür, dass das segregierte MgO bereits vorher in der Eisenoxidschicht vorhanden war, da sich das Signal im Gegensatz zu den XRR Ergebnissen kaum verändert.



**Abbildung 6.29** Anteile der Ionen im Fe3p-Mg2p Bereich. Der Anteil der dreiwertigen Eisenionen nimmt mit der Ausheildauer zu, wohingegen der  $Fe^{2+}$ -Anteil immer weiter abnimmt. Ebenso findet sich eine Steigerung des Mg2s Anteils.

### 6.3.3.2 Fe2p

Der Fe2p-Zustand wurde für die Proben mit verschiedenen Ausheiltemperaturen untersucht und in Abbildung 6.30 dargestellt. Die Dicke der Eisenoxidschichten betrug dabei zwischen 2,7 und 4,1 nm. Magnetit scheint angesichts der Ionenanteile für alle Temperaturen die dominierende Eisenoxidspezies zu sein, vgl. Abbildung 6.29. Dennoch zeigt sich bei der höchsten Ausheiltemperatur ein Satellit im Bereich von 718-719 eV, somit scheint sich auch Maghemit zu bilden. Abbildung 6.31 zeigt den Fe2p-Zustand für die verschie-

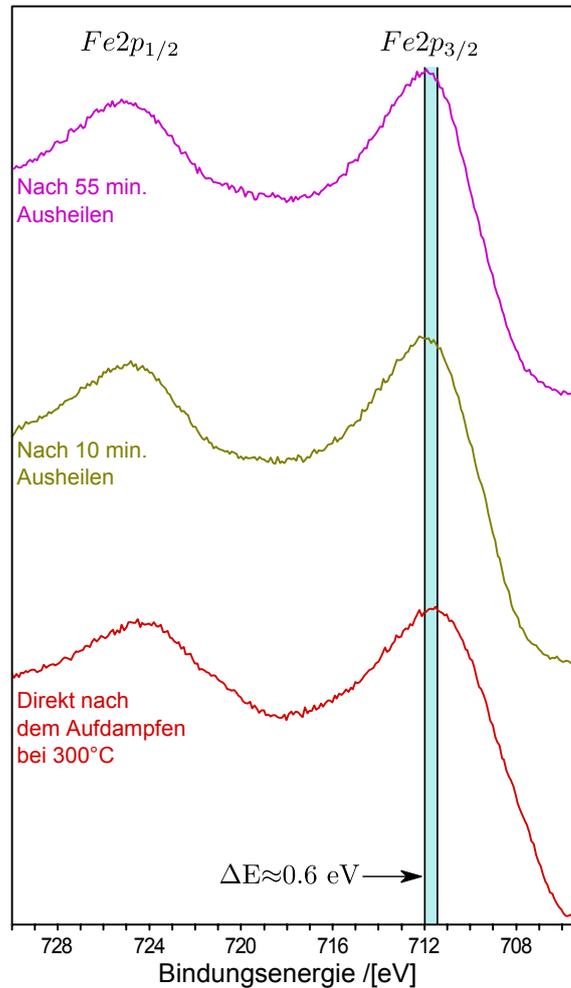


**Abbildung 6.30** Region des Fe2p Peaks für die verschiedenen Ausheiltemperaturen. Die Position des  $Fe2p_{3/2}$  Peaks bei etwa 711 eV lässt vermuten, dass es sich bei den Schichten um Magnetit  $Fe_3O_4$  oder Maghemit  $Fe_2O_3$  handelt. Das Auftreten eines Satelliten im Bereich von 718-719 eV bei der höchsten Ausheiltemperatur, deutet wiederum auf die Bildung von Maghemit  $Fe_2^{3+}O_3^{2+}$  hin [7]. Die Schichtdicken der Proben betragen zwischen 2,7 und 4,1 nm, vgl. Tabellen 6.8, 6.7 und 6.6

denen Ausheildauern. Für alle Ausheildauern liegt der  $Fe2p_{3/2}$  im Bereich zwischen 711-712 eV, was nach [7] auf Magnetit oder Maghemit hindeutet. Die Dicke der Eisenoxidschicht kann mit 8,5 nm nach 10 Minuten ausheilen angenommen werden. Obschon die Untersuchung des Fe3p-Zustands für diese Messreihe eine Zunahme der  $Fe^{3+}$  Ionen zeigte, wird hier lediglich eine kleine Verschiebung des  $Fe2p_{3/2}$  Peaks um 0,6 eV beobachtet. Alles in allem ist dies der einzige Hinweis auf eine Umwandlung innerhalb der Eisenoxidschicht, da es ansonsten im Gegensatz zu den vorherigen Messungen keinerlei Satelliten

gibt. Die Schichtdicke liegt innerhalb dieser Messreihe mit angenommenen 8,5 nm deutlich über der der vorherigen Messreihe, vgl. Abbildung 6.30.

**Abbildung 6.31** Region des  $Fe2p$  Peaks für die verschiedenen Ausheildauern. Es wurden Proben mit einer 2kHz Eisenoxidschicht untersucht. Die Position des  $Fe2p_{3/2}$  Peaks bei etwa 711-712 eV legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den Schichten um Magnetit  $Fe_3O_4$  handelt. Die Dicke der Eisenoxidschicht betrug etwa 8,5 nm 6.4. Dennoch wandert der  $Fe2p_{3/2}$ -Peak mit zunehmender Ausheildauer leicht um etwa 0,6 eV zu höheren Energien. Dies ist der einzige Hinweis für eine Veränderung des Eisenoxids mit der Ausheildauer.



### 6.3.3.3 Sauerstoff O1s - Eisen Fe2p

Dadurch, dass im Rahmen der XRR-Untersuchungen MgO als zusätzliche zweite Schicht eingeführt werden musste, wird an dieser Stelle auf die Untersuchung des  $Fe2p/O1s$  Verhältnisses verzichtet, da nicht genau geklärt werden kann, welcher Anteil Sauerstoff dem Magnesiumoxid und welcher dem Eisenoxid zugeordnet werden kann. Ebenso ließ sich bei den ersten Auswertungen dieses Verhältnisses kein so klarer Trend wie in Abbildung 6.9 ausmachen.

### 6.3.4 XRD

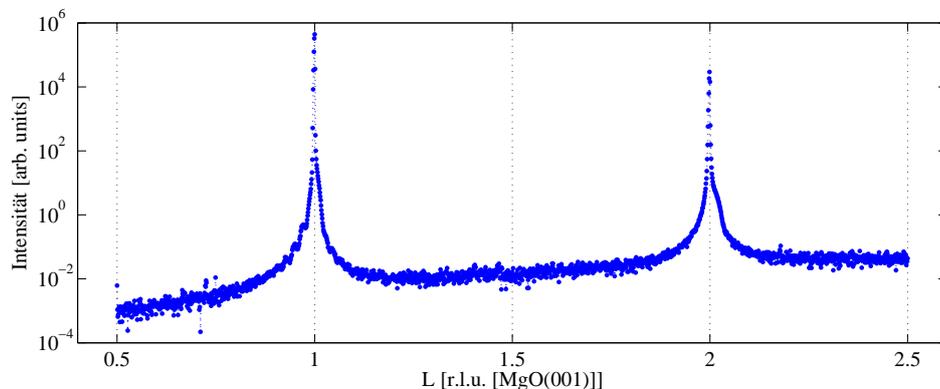
Um die Struktur der Eisenoxidschichten im Volumen besser zu verstehen, wurden XRD-Untersuchungen durchgeführt.

#### 6.3.4.1 Wachstum auf geheizten Substraten

Wie bereits in Abschnitt 6.3.2 bestimmt, wurden zwei Proben der Schichtdicken 8,5 nm und 13,1 nm untersucht, vgl. Tabellen 6.4 und 6.5. Sie wurden nach dem Aufdampfen für jeweils 10 Minuten in einer Sauerstoffatmosphäre ausgeheilt. Da die CTRs der dickeren Schicht kaum Oszillationen zeigten, wurde auf eine Simulation verzichtet.

**6.3.4.1.1 8,5 nm Eisenoxid** Die ersten Messungen der Probe wurden im Oktober 2008 am Messplatz W1 des HASYLABs bei einer Photonenenergie von 10 keV durchgeführt. Augenfällig ist zunächst das Fehlen von LAUE-Oszillationen am zweiten BRAGG-Reflex, siehe Abbildung 6.32. Die bereits durchgeführten XRR-Simulationen bestätigen allerdings die große Rauheit dieser Probe und erklären das Fehlen dieser Oszillationen.

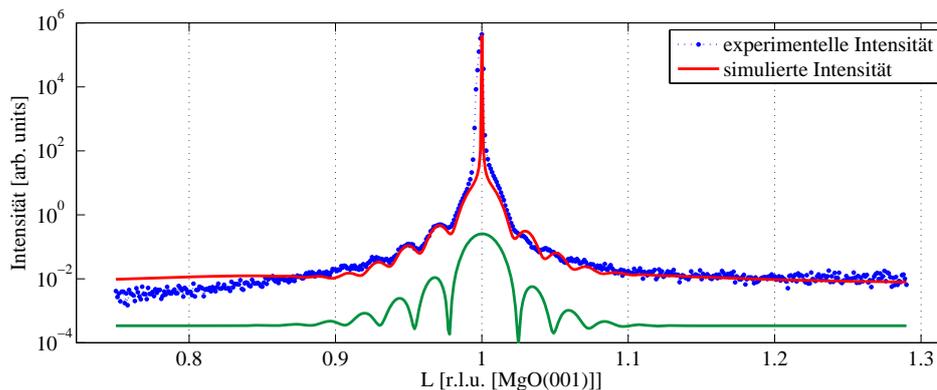
Daher wird eine Simulation nur am ersten BRAGG-Reflex  $L=1$  durchgeführt.



**Abbildung 6.32** Spekulare Stange der 8,5 nm Eisenoxidschicht. LAUE-Oszillationen lassen sich nur am (001)-Reflex erkennen. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie von 10 keV im Oktober 2008 am Messplatz W1 durchgeführt. Das Fehlen von Oszillationen am zweiten BRAGG-Reflex  $L=2$  unterstützt die in Tabelle 6.4 bestimmte, relativ große Rauheit.

Zur Anpassung wurde in [16] ein Modell aus 22 Lagen  $Fe_3O_4$  gewählt. Hierdurch ergibt sich für die  $Fe_3O_4$ -Schicht eine vertikale Gitterkonstante von  $c = 4,207 \text{ \AA}$  und damit eine Schichtdicke von  $d_{Fe_3O_4} = 9,255 \text{ nm}$ . Der Grenzflächenabstand beträgt  $g_z = 1,277 \text{ nm}$ . Damit ist die Gesamtschichtdicke laut XRD  $d_{Adsorbat} = 10,315 \text{ nm}$ . Dieser Wert entspricht der Gesamtschichtdicke die durch XRR bestimmt wurde  $d_{ges,XRR} = d_{2.MgO} + d_{Eisenoxid} = (1,35 + 8,5)$

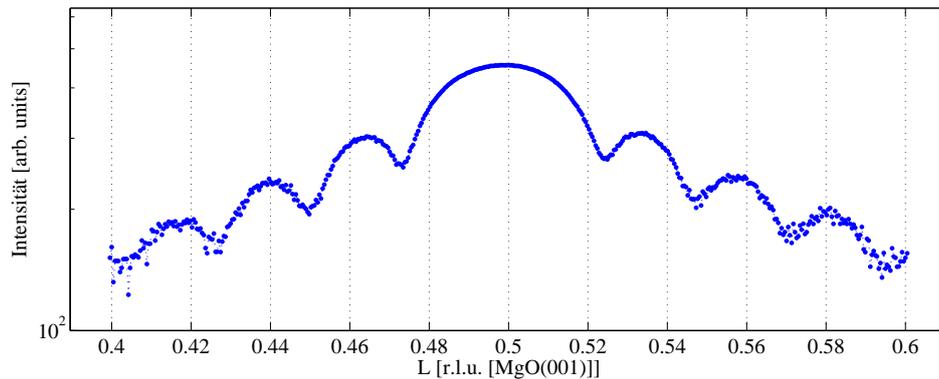
nm=9,85 nm in guter Näherung, zumal dort von einer dünneren Eisenoxidschicht mit einer zusätzlichen segregierten zweiten Magnesiumoxidschicht ausgegangen wurde. Abbildung 6.33 zeigt diesen Fit. Es fällt auf, dass die Anpassung für  $L < 1$  gut mit der gemessenen Intensität übereinstimmt, wohingegen für  $L > 1$  in der Simulation deutlich stärkere LAUE-Oszillationen angenommen werden. Innerhalb der gleichen Messzeit im Oktober 2008 kann



**Abbildung 6.33** (00)-Stange der 8,5 nm Eisenoxidschicht gemessen am W1 Messplatz im Oktober 2008. Messung um den ersten BRAGG-Reflex. Die grüne Kurve zeigt den Betrag des Adsorbats laut Simulation. Es ergibt sich eine Schichtdicke von 22 Lagen  $Fe_3O_4$ ,  $d_{Fe_3O_4}=9,255$  nm und eine Gesamtschichtdicke von  $d_{Adsorbat}=10,315$  nm.

ten ergänzend zu den XRD-Untersuchungen am Messplatz W1, (GI)XRD-Untersuchungen am Messplatz BW2 durchgeführt werden. Der Einfallswinkel betrug hier  $\omega=0,3^\circ$ . Da (GI)XRD deutlich empfindlicher gegenüber dem Adsorbat ist, wurde hier der  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Reflex untersucht. Dort gibt es keinen Substrat-Reflex, vgl. Abbildung 6.11. Die Untersuchung dieses Reflexes zeigte deutliche Oszillationen, was auf eine erhöhte laterale Ordnung im Kristall schließen lässt, siehe Abbildung 6.34. Die Untersuchung der Periode der Oszillationen bestätigt allerdings die auf der (00)-Stange ermittelte Lagenzahl von 22 Lagen  $Fe_3O_4$ . Für weitere Details zum Fit sei auf BERTRAM [16] verwiesen.

**6.3.4.1.2 13,1 nm Eisenoxid** Diese Probe wurde im Rahmen zweier Messzeiten am Messplatz W1 untersucht. Sowohl im Oktober 2008 als auch im April 2009 zeigte die spekulare Stange dabei keine Oszillationen und ebenso war auch der  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Reflex nicht auffindbar. Daher bleibt diese Probe ohne nennenswerte Messung.



**Abbildung 6.34**  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Reflex der 8,5 nm Eisenoxid Probe. Das Maximum liegt näher bei  $L=0,5$  als bei den Raumtemperatur Proben. Ebenfalls hat die Halbwertsbreite deutlich abgenommen. Siehe dazu Abbildungen 6.18 und 6.15.

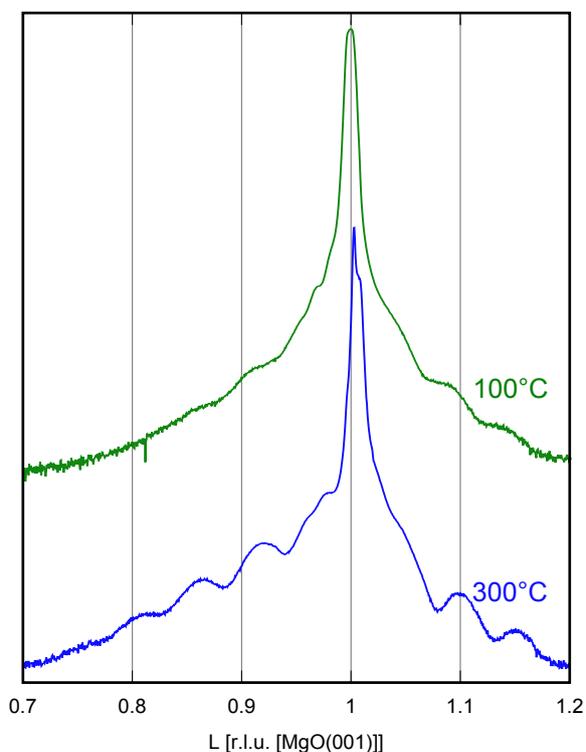
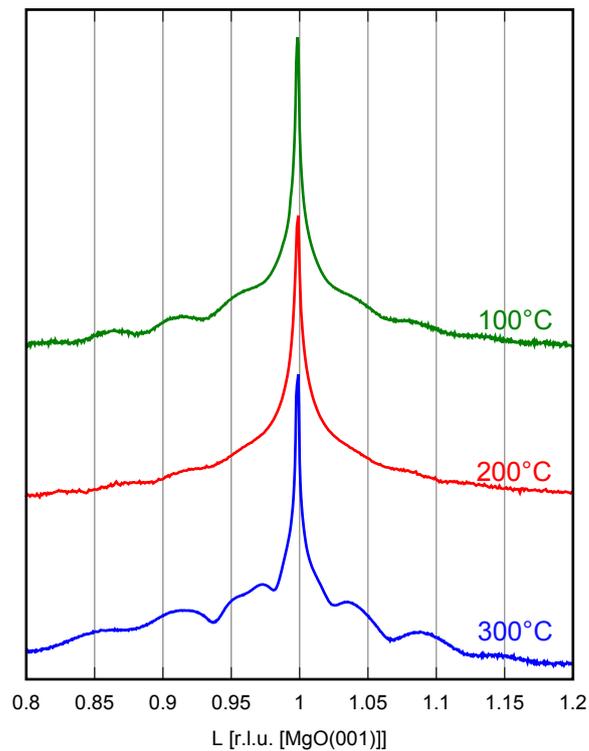
#### 6.3.4.2 Wachstum auf ungeheizten Substraten

Da für die Proben, die bei unterschiedlicher Temperatur ausgeheilt wurden, keinerlei Simulationen durchgeführt wurden, sollen hier lediglich die Messungen qualitativ verglichen werden. Die Dicke der Eisenoxidschichten beträgt hier laut XRR für die 100 und 200°C ausgeheilten Proben 4 bzw. 4,1 nm, vgl. Tabellen 6.6 und 6.7, bzw. für die 300°C ausgeheilte Schicht 2,7 nm, vgl. Tabelle 6.8. Alle Messungen wurden im April 2009 am Messplatz BW2 mit einer Photonenenergie von 10 keV durchgeführt.

**6.3.4.2.1 CTR001** Die spekulare (00)-Stange eignet sich, um den Grad der vertikalen Ordnung innerhalb des Adsorbatgitters zu untersuchen. Für die mittlere Ausheiltemperatur sind die LAUE-Oszillationen am wenigsten ausgeprägt. Dies lässt vermuten, dass hier die Verteilung der vertikalen Gitterkonstanten am ungeordnetesten ist. Bei einer Temperatur von 300°C werden diese Fringes am deutlichsten und ähneln in ihrer Anzahl und Länge wieder denen der bei 100°C ausgeheilten Probe.

**6.3.4.2.2 CTR111** Um die Ordnung im Kristallgitter der aufgedampften Eisenoxidschichten für andere als die vertikalen Gitterkonstanten zu untersuchen, wurde der (111)-Reflex untersucht, vgl. Abbildung 6.11. Hier nimmt die Ordnung ebenso zu wie für den (001)-Reflex. Die LAUE-Oszillationen werden deutlicher und ausgeprägter.

**Abbildung 6.35** Region um den (001)-Reflex für verschiedene Ausheiltemperaturen. Der Grad der vertikalen Ordnung im Gitter scheint für die bei 100°C ausgeheilten Eisenoxidschicht gegeben zu sein und nimmt bei der mittleren Probe sichtbar ab. Bei 300°C scheint das Gitter vertikal gut geordnet zu sein, Periodenlänge und Struktur der LAUE-Oszillationen ähneln wiederum der 100°C Probe, sind jedoch wesentlich ausgeprägter.

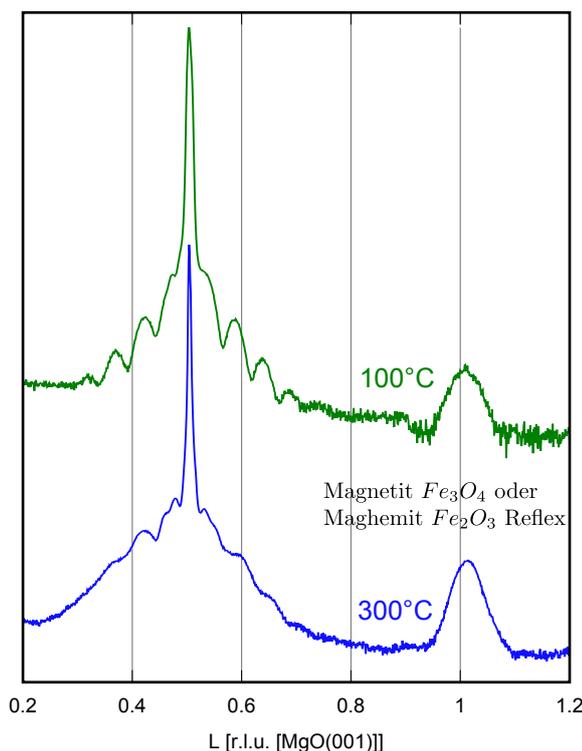


**Abbildung 6.36** Region um den (111)-Reflex für die extremalen Ausheiltemperaturen. Der Grad der Ordnung im Gitter ist für die bei 100°C ausgeheilte Eisenoxidschicht geringer. Die Kristallinität nimmt zu höheren Ausheiltemperaturen auch für die lateralen Gitterkonstanten zu, die Fringes sind wesentlich strukturierter.

**6.3.4.2.3 CTR01** Um zu überprüfen, ob sich es sich bei der aufgedampften Eisenoxidschicht strukturell um kristallines Magnetit  $Fe_3O_4$  handelt, wird die (01)-Stange untersucht. Dort werden zwei Reflexe bei  $L=\frac{1}{2}$  und  $L=1$  erwartet. Für  $L=1$  handelt es sich um einen reinen Adsorbat-Reflex, der lediglich beim Magnetit oder Maghemit auftritt, vgl. Abbildung 6.10. Da sich sowohl Oszillationen um den  $(01\frac{1}{2})$ -Reflex befinden, als auch ein Adsorbatreflex bei  $L=1$ , kann das aufgedampfte Eisenoxid als Magnetit oder Maghemit eingegrenzt werden.

Jedoch ist auch festzustellen, dass die LAUE-Oszillationen in diesem Fall

**Abbildung 6.37** (01)-Stange der beiden bei 100 und 300°C ausgeheilten Proben. Der Reflex bei  $L=\frac{1}{2}$  ist eine Überlagerung aus dem Substrat und Adsorbat. Handelt es sich bei dem aufgewachsenen Eisenoxid um Maghemit oder Magnetit, findet sich wie hier ein weiterer Reflex bei  $L=1$ . Im Gegensatz zu den bisherigen Messungen, vgl. Abbildungen 6.35 und 6.36 sind um den Substratreflex bei  $L=\frac{1}{2}$  die LAUE-Oszillationen für die bei 300°C ausgeheilten Magnetit-Schicht deutlich weniger ausgeprägt.



um den  $(0\ 1\ \frac{1}{2})$ -Reflex für den Fall der bei 100°C ausgeheilten Probe deutlich strukturierter und ausgeprägter sind, als bei den vorherigen CTRs, die Ordnung innerhalb des Kristalls anscheinend bei der niedrigen Ausheiltemperatur für diese Richtung größer ist. Der Reflex des Adsorbats bei  $L=1$  hat dennoch für die höhere Ausheiltemperatur eine geringere Halbwertsbreite und erscheint stärker. Die Position beider liegt bei etwa  $L=1,015$ . Somit liegt die Gitterkonstante für diese Raumrichtung im Bereich von 8,30 Å und ist noch kleiner als die des Maghemits. Das Gitter ist in dieser Kristallrichtung stark verspannt.

### 6.3.5 Zusammenfassung: Eisenoxidschichten bis 300°C

Durch das Ausheilen der Eisenoxidschichten sollte die Kristallinität innerhalb der Schichten erhöht werden. Ebenso sollte die Stöchiometrie der Schichten mehr und mehr der des Magnetits angenähert werden, hierzu wurden wiederum der Fe2p hinsichtlich seiner Struktur und der Fe3p-Zustand bezüglich seiner ionischen Zusammensetzung untersucht. Beim Aufdampfen der Eisenoxidschichten auf ein geheiztes Substrat wurde die  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ -Überstruktur des Magnetits für beide Schichten beobachtet [5]. Die XRR-Untersuchungen zeigten zudem, dass für die dünnere 8,5 nm Eisenoxidschicht Magnesiumoxid durch das Adsorbat segregiert ist und sich als zusätzliche Schicht über der Eisenoxidschicht gebildet hat, vgl. Tabelle 6.4. Dies konnte durch XPS Messungen bestätigt werden, da sich bei dünneren oder gleich dicken Schichten, die bei Raumtemperatur aufgewachsen und nicht ausgeheilt wurden, in der Regel kein solches Signal im XPS Spektrum fand. Nimmt die Menge des aufgedampften Eisens weiter zu, ist zumeist kein Magnesiumoxid Signal im XPS mehr zu erkennen und ebenso kann in den XRR-Simulationen auf eine zusätzliche zweite Magnesiumoxidschicht verzichtet werden, vgl. Tabelle 6.5. Im Fall der dünneren Eisenoxidschicht werden die durch XRR-Simulationen bestimmten Schichtdicken durch XRD-Simulationen bestätigt. Leider wurde keine verwertbare XRD-Messung an der dickeren 13,1 nm Schicht durchgeführt. Es zeigte sich jedoch bei der dünneren Eisenoxidschicht, dass es sich um Magnetit  $Fe_3O_4$  handeln muss, da hier ebenfalls der  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Reflex vorhanden ist. Umgeben von deutlichen LAUE-Oszillationen lässt dieser zusammen mit seiner Position auf kristallines Magnetit schließen. Damit ist es gelungen, eine kristalline Magnetit-Schicht durch das Aufdampfen auf ein auf 300°C geheiztes Substrat aufzuwachsen. Ebenso stimmt die ionische Zusammensetzung des Fe3p-Zustandes mit der des Magnetits überein, 2/3 der Eisenionen konnten hier als dreiwertig nachgewiesen werden, vgl. Abbildung 6.27. Hier stellt sich eine Ausheildauer von etwa 10 Minuten bei 300°C als ideal für die Herstellung dünner Magnetit-Schichten heraus, 2/3 der Eisenionen sind nach dieser Zeit dreiwertig. Ebenso zeigt der Fe2p-Zustand nach einer Ausheildauer von 10 Minuten bei 300°C die nach [7] geforderten Werte für die Peaks. Das Fehlen von Satelliten, sowie die Position der einzelnen Peaks verschiebt sich bereits nach 10 Minuten auf die in der Literatur [7, 6] für Magnetit geforderten Werte. Wird die Ausheildauer weiter gesteigert, nimmt der Anteil der  $Fe^{3+}$  Ionen merklich zu und nähert sich nach 55 Minuten zunehmend der Stöchiometrie des Magnetits  $Fe_2O_3$ , vgl. Abbildung 6.29.

Um den Einfluss der Temperatur auf den Ausheilprozess in Stöchiometrie und Struktur weiter zu untersuchen, wurden Eisenoxidschichten bei Raumtemperatur aufgedampft und die Ausheiltemperatur variiert. Es wurden jeweils 1,5kHz Eisenoxid in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre reaktiv aufgewachsen und die Temperatur des Ausheilens für 15 Minuten in einer  $10^{-5}$  mbar Sauerstoffatmosphäre variiert. Die LEED-Untersuchungen zeigen hier für ei-

ne Temperatur von 200°C, dass sich die für Magnetit typische  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ -Überstruktur bildet. Bei 300°C ist diese Struktur deutlich ausgeprägt, das Eisenoxid also an der Oberfläche kristallin. Durch die XPS-Untersuchungen wurde schnell klar, dass sich bei diesen dünnsten Eisenoxidschichten immer eine Magnesiumoxid-Schicht obenauf befindet. XRR-Untersuchungen zeigen, dass die Dicke dieser zweiten Magnesiumoxid-Schicht eine Funktion der Ausheiltemperatur ist. Die Dicke der Eisenoxidschicht ist bis zu einer Temperatur von 200°C nahezu konstant und die Dicke der zweiten Magnesiumschicht nimmt mit steigender Ausheiltemperatur stetig zu, vgl. Tabellen 6.6, 6.7 und 6.8. Ebenso ist das  $\delta$  der Eisenoxidschicht nahezu konstant und verändert sich erst zwischen 200 und 300°C nennenswert, vgl. Abbildung 6.25. Betrachtet man dazu die XPS-Untersuchungen, so wird schnell deutlich, dass sich das Verhältnis der zweiwertigen zu den dreiwertigen Eisenionen im Bereich des Fe3p und Mg2p Peaks ebenso mit steigender Ausheiltemperatur zu dem des Magnetits entwickelt, vgl. Abbildung 6.28. Die Zunahme des durch die Eisenoxidschicht segregierten Magnesiumoxids als Funktion der Ausheiltemperatur steht in guter Übereinstimmung mit der Literatur [5, 47]. Die Untersuchung des Fe2p-Zustandes zeigte wiederum keine nennenswerten Satelliten, bis auf einen leichten bei der hohen Ausheiltemperatur, vgl. Abbildung 6.30. Da in diesem Bereich die zweite Magnesiumoxidschicht laut XRR eine Dicke von 1,05 nm hat, wogegen die Eisenoxidschicht nur 2,7 nm misst, kann dies durch die Bildung einer nicht explizit in das XRR Modell eingeführten Interface-Schicht erklärt werden. Position und Halbwertsbreite dieses Satelliten legen nahe, dass es sich bei der Interface Schicht um wenige amorphe Maghemit  $Fe_2O_3$  Anteile handelt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den bereits zuvor diskutierten Ergebnissen des Ausheilens einer auf geheiztem Substrat aufgedampften Eisenoxidschicht. Dort war nach 10 Minuten Ausheilen der ideale 2/3 Anteil der  $Fe^{3+}$  Ionen bereits überschritten, vgl. Abbildung 6.29 und das Magnetit entwickelte sich mehr und mehr zu Maghemit. Da hier diese Zeit überschritten wurde, liegt dieser Rückschluss nahe, obgleich dies bei den entsprechenden Untersuchungen des Fe2p-Zustands nicht beobachtet wurde, vgl. Abbildung 6.31. Dies lässt sich durch die dort höhere Schichtdicke von 8,5 nm zu hier 2,7 nm erklären. Eine eventuelle zusätzliche  $Fe_2O_3$  Schicht wäre bei einer dickeren Eisenoxidschicht darunter schlichtweg nicht so dominant. Zur Überprüfung der tatsächlichen Struktur der Eisenoxidschichten wurden abschließend XRD-Untersuchungen durchgeführt. Für alle untersuchten Raumrichtungen konnte eine mit der Ausheiltemperatur erhöhte Kristallinität nachgewiesen werden. Es wurden sowohl beim (001)- als auch beim (111)-Reflex durch die Zunahme der Ausheiltemperatur deutlichere LAUE-Oszillationen beobachtet, vgl. Abbildungen 6.35 und 6.36. Dies lässt zum ersten auf eine Zunahme der vertikalen Ordnung innerhalb des Kristalls, als auch auf eine erhöhte Ordnung entlang der Raumdiagonalen der Einheitszelle schließen. Um einen reinen Adsorbat-Reflex zu untersuchen, wurde weiter die (01)-Stange vermessen, hier ist bei  $L=\frac{1}{2}$  eine Überlagerung aus Adsor-

bat und Substrat und bei  $L=1$  ein reiner Adsorbat-Reflex zu erwarten. Bei  $L=\frac{1}{2}$  sind für hohe Ausheiltemperaturen die LAUE-Oszillationen undeutlicher. Dennoch nimmt die Halbwertsbreite des reinen Adsorbat-Reflexes bei  $L=1$  ab, somit seine Kristallinität zu. Ergo kann man sagen, dass mit zunehmender Ausheiltemperatur und Dauer stöchiometrisch und strukturell sich die Eisenoxidschicht zunächst in Richtung Magnetit entwickelt. Bei kleineren Schichtdicken  $d < 10$  nm segregiert zusätzlich Magnesiumoxid durch das Eisenoxid und aus dem Substrat. Die Schichtdicke dieser segregierten Schicht ist abhängig von der Ausheiltemperatur und nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Werden Eisenoxidschichten bei 300°C für länger als 10 Minuten ausgeheilt, entwickelt sich zunehmend Maghemit. Die idealen Bedingungen für das Präparieren ultradünner Magnetit-Schichten sind somit:

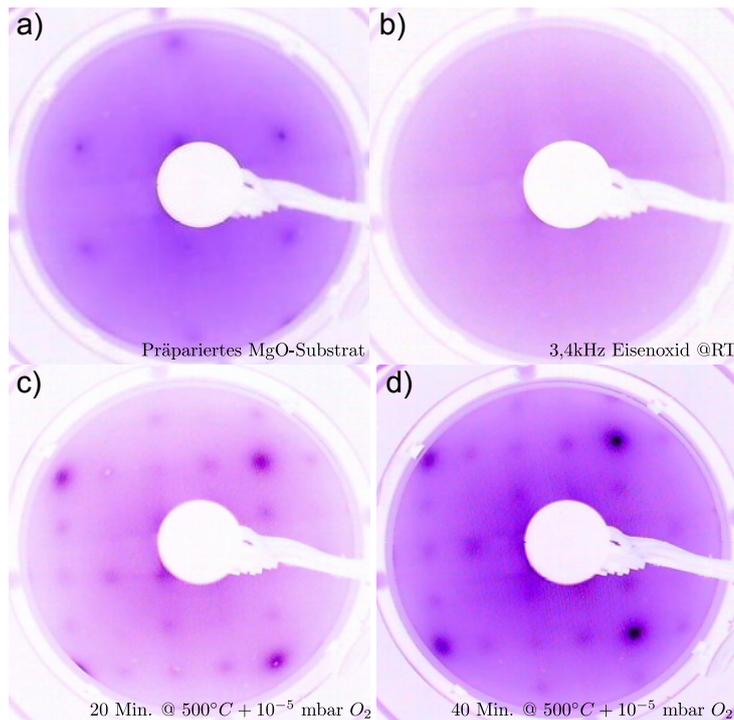
- Aufdampfen einer Schicht Eisenoxid mit einer Schichtdicke von mindestens 10 nm reaktiv in  $10^{-6}$  mbar Sauerstoff Atmosphäre,
- Ausheilen dieser Schicht in  $10^{-5}$  mbar Sauerstoff für 5-10 Minuten.

## 6.4 Eisenoxidschichten von 300°C bis 700°C

Bereits in der vorhergehenden Abschnitten war teilweise von einer Zunahme der  $Fe^{3+}$  Ionen und damit einhergehend der Bildung von Maghemit  $Fe_2O_3$  die Rede. Dies trat insbesondere dann auf, wenn längere Zeit bei einer Temperatur von 300°C ausgeheilt wurde. Durch die Erhöhung der Ausheiltemperatur und -dauer soll untersucht werden, ob sich der Anteil der  $Fe^{3+}$  Ionen weiter erhöhen lässt, es also möglich wird eine weitere Eisenoxidspezies als ultradünne Schicht zu erzeugen. Gemäß [5, 6, 8] verändert sich die Struktur der Oberflächeneinheit zelle in diesem Bereich weiter mit der Dauer des Ausheilens und der Temperatur. Es wurden in diesem Temperaturbereich drei Proben bei 400, 500 und über 600°C hergestellt. Die Angabe  $>600^\circ\text{C}$  wurde hierbei über die Farbtemperatur des Probenhalters abgeschätzt, da sich das Thermoelement vom Probenhalter gelöst hatte. Hierzu wurde jeweils eine 3,4 kHz dicke Eisenoxidschicht bei Raumtemperatur in einer  $10^{-6}$  mbar Sauerstoffatmosphäre aufgedampft. Danach wurden die Schichten zunächst für etwa 15-25 Minuten bei der jeweiligen Temperatur in einer  $10^{-5}$  mbar Sauerstoffatmosphäre ausgeheilt. LEED-Untersuchungen sollen einen ersten Eindruck über Möglichkeit und Art dieser Umwandlung verschaffen.

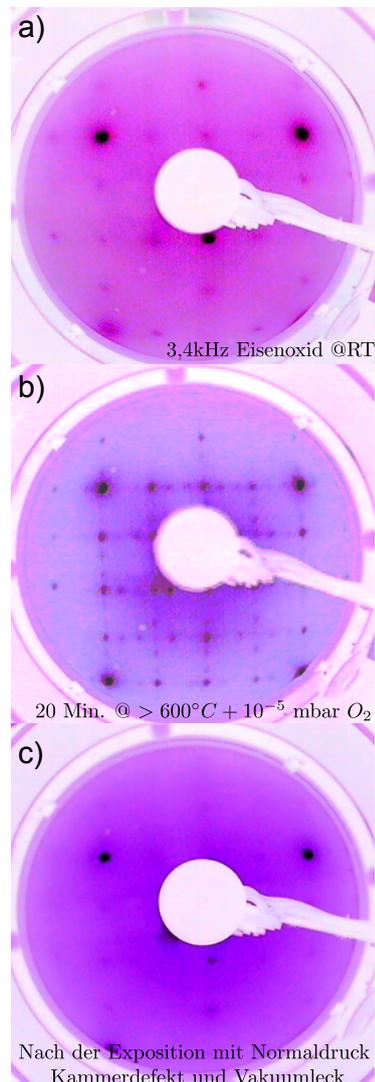
### 6.4.1 LEED

Es wurden LEED Beugungsbilder zu den beiden bei höheren Temperaturen ausgeheilten Schichten aufgenommen. Die bei 400°C ausgeheilte Eisenoxid-



**Abbildung 6.38** LEED Beugungsbilder einer Eisenoxidschicht in ihren verschiedenen Präparationsstufen. Die Elektronenenergie betrug 90 eV. a) MgO Substrat gereinigt vor dem Aufdampfen. b) 3,4kHz Eisenoxid aufgedampft bei Raumtemperatur. c) Adsorbatschicht nach dem ersten Ausheilen, 20 Min. bei 500°C in  $10^{-5}$  mbar Sauerstoff. d) Weitere 20 Min. Ausheilen bei denselben Parametern wie in c).

schicht zeigte keinerlei Kristallinität. Abbildung 6.38 dokumentiert die Beugungsbilder während der Präparation der bei 500°C ausgeheilten Schicht. Bereits nach 20 Minuten Ausheilen ist die Schicht kristallin, deutlich zu erkennen ist die zum Magnesiumoxid im reziproken halb so große Einheitszelle. Die  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ -Überstruktur des Magnetits ist nicht zu erkennen, die Oberflächeneinheitszelle entspricht also der eines einfach kubischen Kristalls mit einer real doppelt so großen Einheitszelle, und wurde so bereits von ANDERSON [5] beschrieben. Um eine eventuelle Umwandlung dieser Schicht weiter zu erhöhen, wurde sie weitere 20 Minuten bei denselben Parametern ausgeheilt. Die Oberflächeneinheitszelle bleibt hierbei nahezu unverändert, lediglich die Kristallinität erhöht sich weiter. Eine weitere Schicht wurde mit LEED untersucht. Abbildung 6.39 zeigt die verschiedenen Präparationsstufen einer bei 600°C ausgeheilten Schicht. Bereits direkt nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur zeigt diese Schicht eine hohe Kristallinität. Während des anschließenden Ausheilens wurde die Schicht auf über 600°C erhitzt. Diese Temperatur konnte nur über die Farbtemperatur des Probenhalters abgeschätzt werden, da das Thermoelement defekt war, und kann auf einen



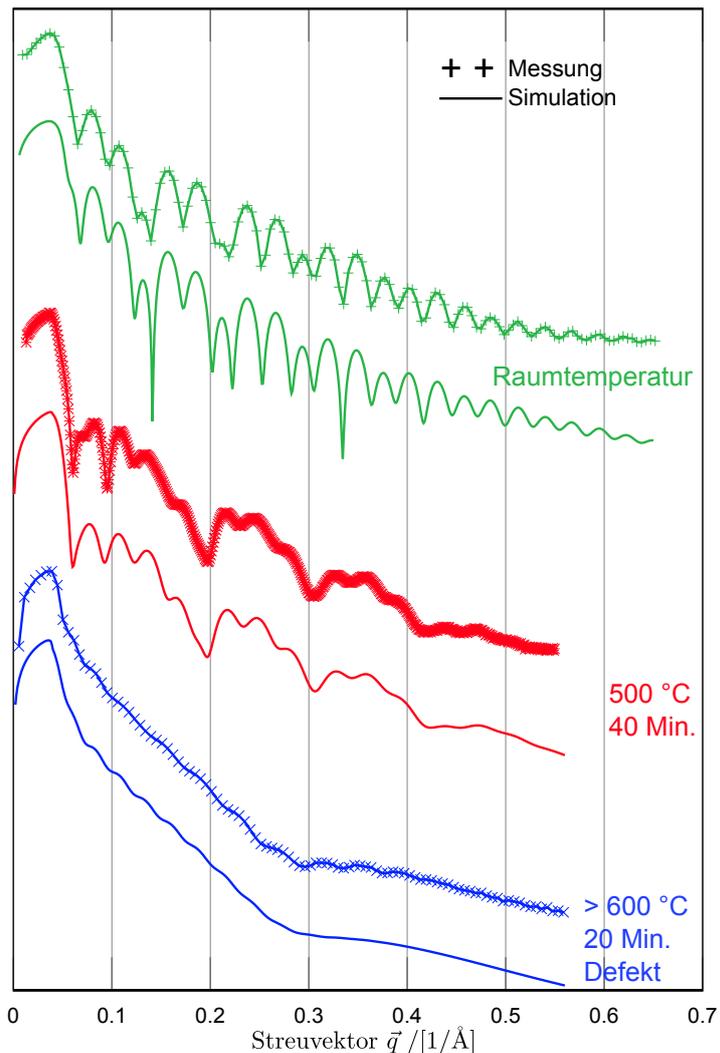
**Abbildung 6.39** LEED Beugungsbilder einer Eisenoxidschicht in seinen verschiedenen Präparationsstufen. Die Elektronenenergie betrug 90 eV. a) Schicht direkt nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur. b) Nach dem Ausheilen der Schicht bei 600-700°C zeigt sich die  $1 \times 4$ -Rekonstruktion der Oberfläche, bei der Bildung von Magnesioferrit. Sie entsteht durch die Entfernung der tetraedrisch koordinierten Kationen [5]. Die Gitterkonstanten der primitiven Einheitszelle beträgt für die  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ -Überstruktur  $6 \times 6 \text{ \AA}$ , im Fall der rekonstruierten  $1 \times 4$ -Oberfläche  $6 \times 24 \text{ \AA}$ . c) Durch einen Defekt in der Vakuumkammer wurde die Oberfläche der Umgebungsatmosphäre exponiert. Die Rekonstruktion der Oberfläche ist nach der Exposition mit Luft nicht mehr nachweisbar.

Bereich zwischen 600 und 700°C eingegrenzt werden. Es zeigt sich die bereits von Anderson [5] beobachtete  $1 \times 4$ -Rekonstruktion der Oberfläche. XPS-Untersuchungen an dieser Oberfläche konnten direkt danach noch durchgeführt werden. Danach kam es zu einem Leck in der UHV Kammer und die Schicht wurde der umgebenden Normalatmosphäre exponiert. Anschließend LEED-Untersuchungen zeigen, dass die Rekonstruktion der Oberfläche unter Normalatmosphäre nicht stabil ist, vgl. Abbildung 6.39. Es zeigt sich wiederum eine kubische Einheitszelle, die der der Schicht vor dem Ausheilen stark ähnelt. Die  $1 \times 4$ -Rekonstruktion der Oberfläche ist nicht mehr zu erkennen.

### 6.4.2 XRR

Alle durch Reflektometrie untersuchten Schichten hatten eine Verdampferfrequenz von 3,4kHz. Zur Kontrolle der erhaltenen Schichtdicken und optischen Parameter wurde zusätzlich eine Schicht bei Raumtemperatur hergestellt und nicht ausgeheilt. Die bei  $>600^{\circ}\text{C}$  ausgeheilte Probe wurde durch einen Defekt der umgebenden Atmosphäre ausgesetzt. Ebenfalls wurde die bei  $500^{\circ}\text{C}$

**Abbildung 6.40** XRR-Untersuchungen an Hochtemperatur Eisenoxidschichten. Simulationen von iXRR werden als durchgezogene Linien dargestellt. Es wurden 2 Proben mit hoher Ausheiltemperatur untersucht. Als Vergleich ist die Reflektometriestange einer nicht ausgeheilten Schicht mit gleicher Verdampferfrequenz dargestellt. Alle Proben hatten eine Schichtdicke von 3,4 kHz und wurden zunächst bei Raumtemperatur aufgedampft, um danach mit der genannten Temperatur ausgeheilt zu werden. Die  $>600^{\circ}\text{C}$  Probe wurde durch einen Defekt der Laboratmosphäre ausgesetzt, daher sind die Proben nur bedingt vergleichbar.



ausgeheilte Schicht für eine Dauer von 40 Minuten ausgeheilt, wohingegen der  $>600^{\circ}\text{C}$  nur für 20 Minuten ausgeheilt wurde. Bei der Raumtemperatur Eisenoxidschicht konnte aufgrund des Fehlens eines deutlichen Magnesiumsignals im Survey auf die zusätzliche Schicht aus segregierten Magnesiumoxid verzichtet werden. Diese segregierte Magnesiumoxid bildet eine deutlich dickere Schicht aus, als im Fall der bis  $300^{\circ}\text{C}$  ausgeheilten Proben und ist bei beiden Schichten etwa gleich dick.

Lediglich die Rauigkeit der bei über  $600^{\circ}\text{C}$  ausgeheilten Schicht nimmt, verglichen mit der bei  $500^{\circ}\text{C}$  ausgeheilten, deutlich zu. Ein möglicher Grund

Schicht	Material	Delta	Beta	d	Sigma
0.0	Schmutz	3.50E-6	2.44E-8	9.26E-10	3.87
1.0	Silizium	5.59E-6	8.0E-7	74.78	5.0
2.0	Eisenoxid	1.09E-5	7.37E-7	152.83	5.31
3.0	MgO	6.74E-6	4.25E-8	0.0	1.22

Tabelle 6.9 15,2 nm Eisenoxid bei Raumtemperatur

Schicht	Material	Delta	Beta	d	Sigma
0.0	Schmutz	3.74E-6	2.38E-7	23.86	5.01
1.0	Silizium	3.61E-6	5.48E-8	27.59	0.32
2.0	MgO	8.12E-6	4.25E-8	42.86	2.72
3.0	Eisenoxid	8.66E-6	7.36E-7	124.3	7.95
4.0	MgO	6.74E-6	4.25E-8	0.0	5.77

Tabelle 6.10 12,4 nm Eisenoxid bei 500°C

Schicht	Material	Delta	Beta	d	Sigma
0.0	Schmutz	4.39E-6	4.83E-8	10.94	5.79
1.0	Silizium	6.99E-6	7.39E-7	33.10	2.05
2.0	MgO	8.71E-6	4.25E-8	39.36	36.28
3.0	Eisenoxid	6.83E-6	5.32E-7	151.12	38.04
4.0	MgO	6.74E-6	4.25E-8	0.0	9.45

Tabelle 6.11 15,1 nm Eisenoxid bei &gt;600°C

für diese Tatsache kann allerdings auch in der Exposition mit der Umgebungsatmosphäre liegen. Entgegen der in Tabelle 6.5 untersuchten Probe ist es nun nötig, eine weitere Schicht aus segregiertem Magnesiumoxid einzuführen, die für beide Proben trotz der großen Schichtdicke des Eisenoxids deutlich mächtiger ist, als alle bislang beobachteten. Bei den vorhergehenden niedrigeren Ausheiltemperaturen waren stets kleinere Schichtdicken segregierten Magnesiums gefunden worden. Oberhalb einer Eisenoxidschichtdicke von 10 nm wurde bislang kein segregiertes Magnesiumoxid beobachtet. Die bei 400°C ausgeheilte Probe wurde zu zwei Messzeiten mit zum HASYLAB genommen, es konnte beide Male keine Reflektometriestangen gefunden werden.

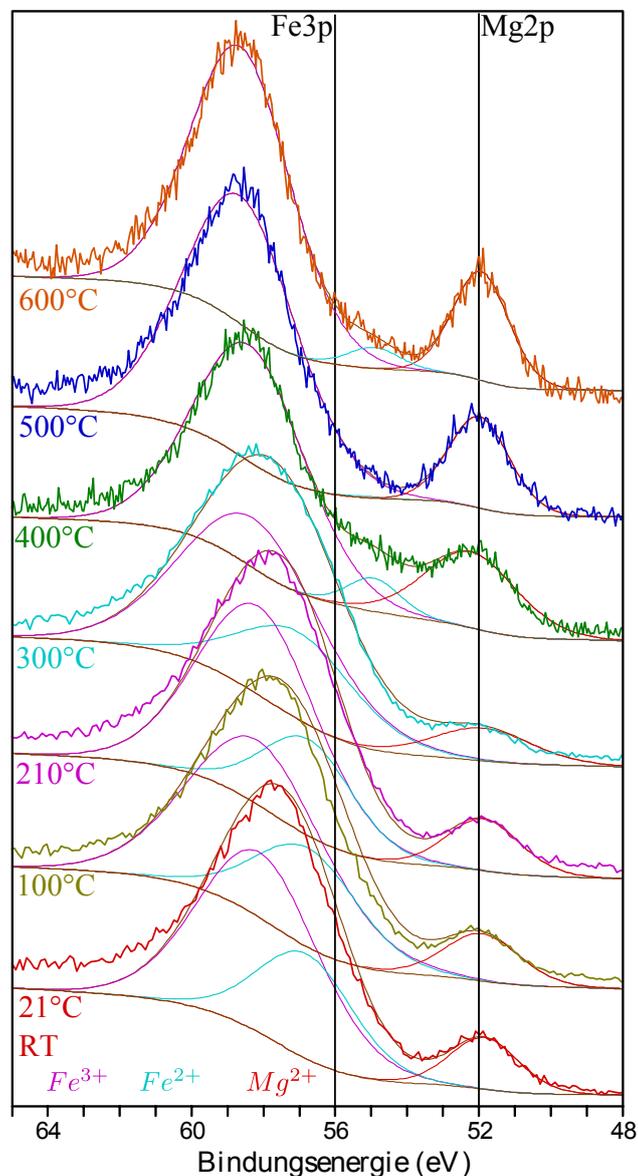
### 6.4.3 XPS

Ebenso wie bei den niedrigeren Ausheiltemperaturen, soll auch hier die Fe3p und Mg2p Region genauer untersucht und der Bereich des Fe2p-Zustandes nach dem Vorkommen von Satelliten beurteilt werden.

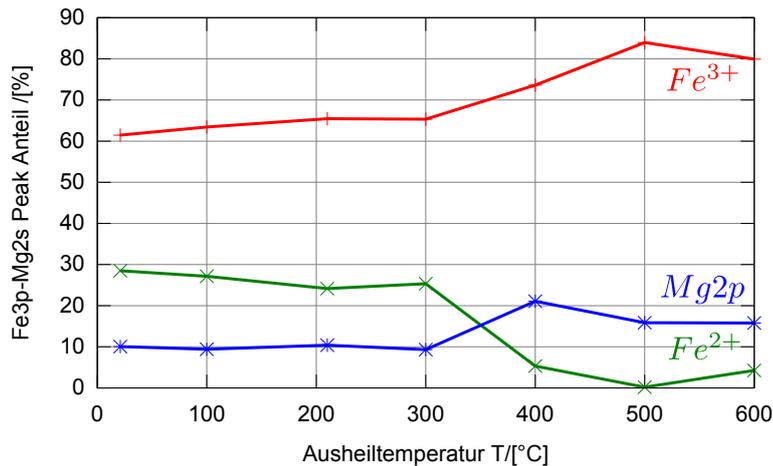
#### 6.4.3.1 Fe3p

Wie bereits zuvor wurden auch bei diesen Hochtemperatur Eisenoxidschichten die Fe3p-Mg2p Regionen untersucht und zusammengestellt. Abbildung 6.41 zeigt diese Region für sämtliche im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereiche. Die Ausheildauer betrug dabei zwischen 10 und 20 Minuten. Deutlich sichtbar ist die Verschiebung des Fe3p-Zustandes zu höherer Energie. Zu hohen Ausheiltemperaturen ab 400°C zeigt sich eine

**Abbildung 6.41** Region des Fe3p und Mg2p Peaks für alle verschiedenen Ausheiltemperaturen. Die Ausheildauern betragen zwischen 10 und 20 Minuten. Es ist eine Verschiebung des Fe3p Peaks zu höheren Energien zu erkennen, der Anteil der  $Fe^{3+}$  Ionen steigt also. Sein genauer Anteil ist in Abbildung 6.42 dargestellt. Die Spektren wurden wiederum an dem Mg2p-Zustand geeicht. Die Bindungsenergien der Eisenionen wurden innerhalb der Grenzen nach [7] gehalten.

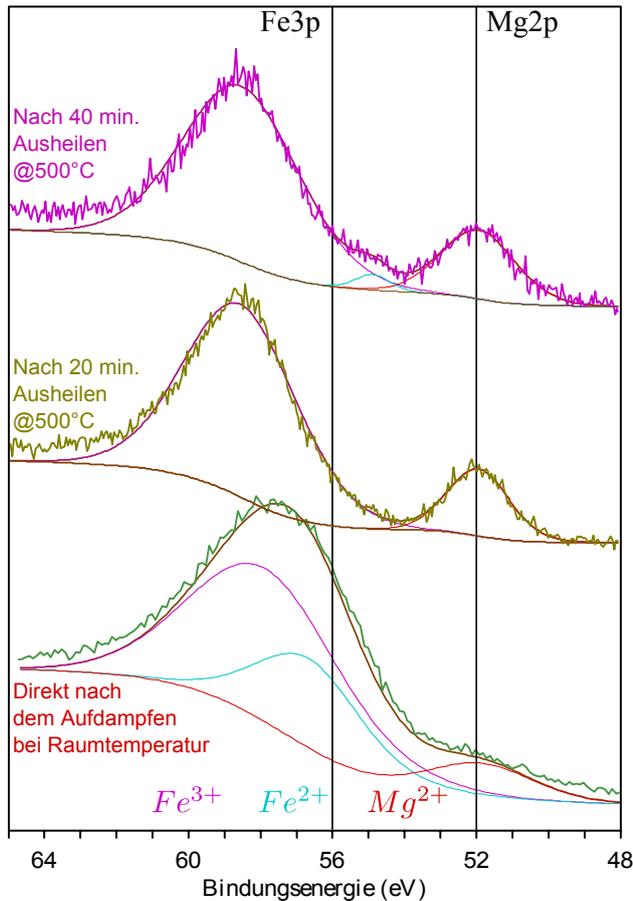


deutliche Trennung des Fe3p vom Mg2p-Zustand, da es fast ausschließlich  $Fe^{3+}$  Ionen gibt. Auffällig ist hier, dass bei 500°C und einer Ausheildauer von 20 Minuten keinerlei  $Fe^{2+}$  mehr existieren, dennoch bei >600°C wiederum  $Fe^{2+}$  Ionen vorhanden sind. Die 500°C Schicht wurde summa summarum für 40 Minuten ausgeheilt, hier wurden XPS Messungen nach der Hälfte der Zeit und abschließend durchgeführt. Um die zeitliche Entwicklung der io-

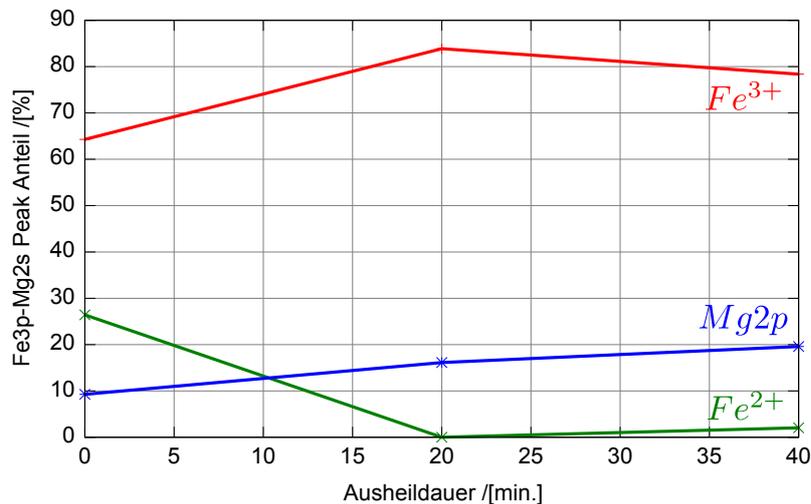


**Abbildung 6.42** Anteile der Ionen im Fe3p-Mg2p Bereich. Der Anteil der dreiwertigen Eisenionen nimmt mit der Ausheiltemperatur zu, wohingegen der  $Fe^{2+}$ -Anteil immer weiter abnimmt. Ebenso findet sich eine Steigerung des Mg2p Anteils. Überdies beobachten wir eine besondere Steigerung des  $Fe^{3+}$  Anteils ab 300°C, hier existieren nahezu keine zweiwertigen Eisenionen mehr.

nischen Zusammensetzung besser zu verstehen, werden die Messungen am Fe3p-Zustand der 500°C Eisenoxidschicht vorgestellt. Auch hier sind nach einer Ausheildauer von 40 Minuten wiederum zweiwertige Eisenionen vorhanden, vgl. Abbildung 6.43. Mit zwei Prozent an der gesamten Fe3p-Mg2p Region gegenüber nahezu 80% dreiwertigen Eisenionen besteht die Schicht zum Großteil aus Eisen(III)-oxid. Dies scheint der gleiche Mechanismus zu sein, der bei der >600°C Probe gefunden wurde. Hier steigt ebenso der Anteil des segregierten Magnesiums von 15 % bei 20 Minuten auf 20 % bei 40 Minuten Ausheildauer. Die genauen Anteile sind in Abbildung 6.44 dargestellt.



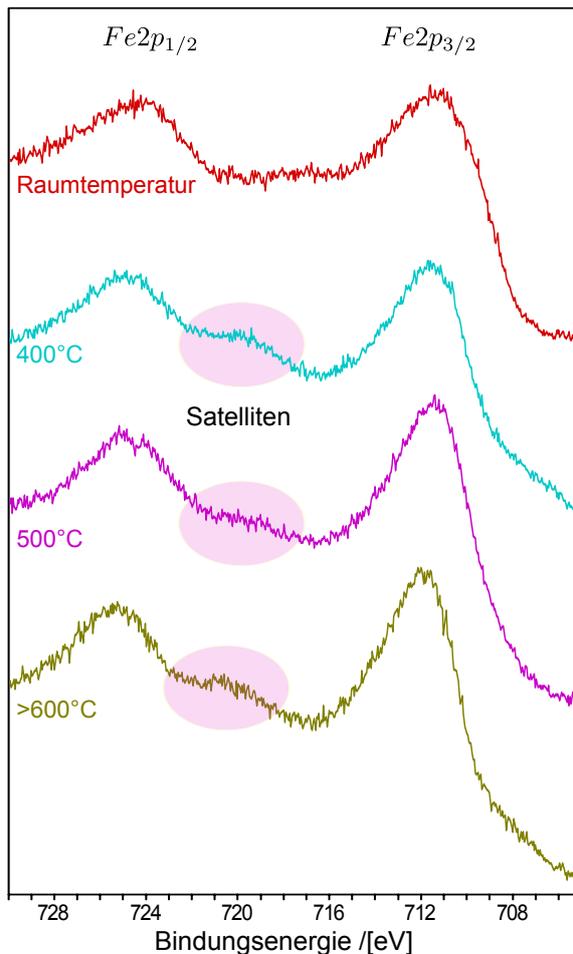
**Abbildung 6.43** Region des Fe3p und Mg2p Peaks für die bei 500°C ausgeheilte Schicht. Zum besseren Vergleich ist hier, zusätzlich zu den Fe3p Regionen bei den einzelnen Ausheildauern, eine Raumtemperatur Probe gezeigt, um die Ausgangssituation vor dem Ausheilen zu dokumentieren. Ähnlich der bereits erläuterten >600°C Eisenoxidschicht entstehen nach einer der totalen Umwandlung aller Eisenionen in Fe<sup>3+</sup> wiederum zweiwertige Eisenionen.



**Abbildung 6.44** Anteile der Ionen im Fe3p-Mg2p Bereich. Der Anteil der dreiwertigen Eisenionen steigt mit der zunehmenden Ausheildauer weiter an, demgegenüber sind nach 20 Minuten keinerlei Fe<sup>2+</sup>-Ionen vorhanden. Nach weiteren 20 Minuten sind jedoch wiederum Fe<sup>2+</sup>-Ionen vorhanden. Der Anteil des segregierten Magnesium steigt parallel von 15 auf 20 %.

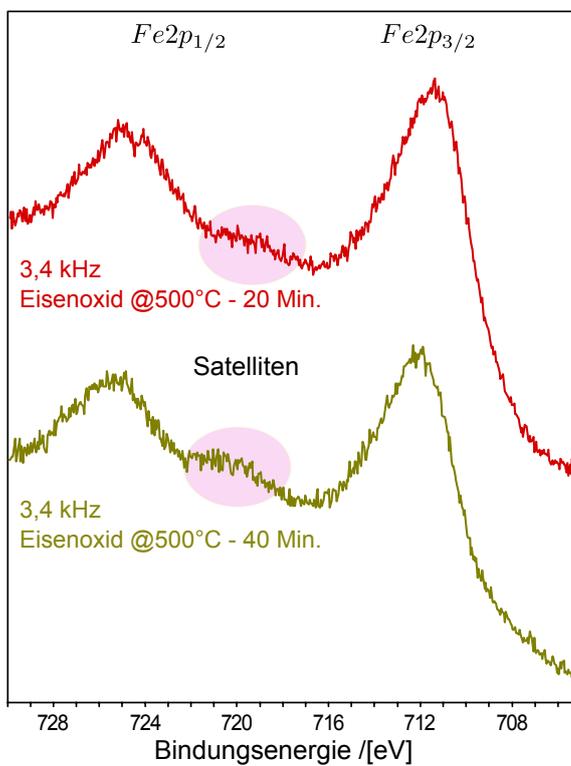
## 6.4.3.2 Fe2p

Zur Ergänzung wurde ebenfalls der Fe2p-Zustand für die verschiedenen Temperaturen untersucht. Abbildung 6.45 zeigt diesen Zustand für die verschiedenen Ausheiltemperaturen. Die Dicke der Eisenoxidschichten lag dabei zwischen 10 und 15 nm. Die Ausheildauer betrug zwischen 10 und 20 Minuten. Es zeigt sich für alle Temperaturen ein Satellit bei einer Energie von 720-722



**Abbildung 6.45** Region des Fe2p Peaks für die Ausheiltemperaturen oberhalb 300°C. Zum Vergleich ist eine bei Raumtemperatur aufgedampfte und nicht ausgeheilte Schicht mit einer Dicke von 15 nm, vgl. Tabelle 6.9 dargestellt. Die Dicke der Schichten bei 500 und >600°C ist durch XRR in den Tabellen 6.11 und 6.10 bestimmt und liegt zwischen 12 und 15 nm. Die Position des  $Fe2p_{3/2}$  Peaks bei etwa 712 eV lässt vermuten, dass es sich bei den Schichten um Magnetit oder Maghemit handelt. Das Auftreten eines Satelliten im Bereich von 720-722 eV bei der höchsten Ausheiltemperatur, deutet auf die Bildung von Maghemit  $Fe_2^{3+}O_3^{2-}$  hin [7]. Alle in diesem Temperaturbereich ausgeheilten Schichten weisen diesen Satelliten auf. Er zeigte sich bereits bei einer Ausheiltemperatur von 300°C, vgl. Abbildung 6.30.

eV. Dieser ist charakteristisch für Maghemit [5, 7, 8, 53] und bestätigt die bereits beim Fe3p-Zustand beobachtete Zunahme der dreiwertigen Eisenionen. Da die bei 500°C ausgeheilte Schicht in mehreren Stufen ausgeheilt wurde, kann, wie in Abbildung 6.43, die Entwicklung des Satelliten betrachtet werden. Abbildung 6.46 zeigt die Fe2p Region für die verschiedenen Ausheildauern. Zu erkennen ist, wie mit steigender Ausheildauer der Satellit signifikanter wird. Die Umwandlung der Schicht von Eisen(II,III)-oxid, Magnetit zu Eisen(III)-oxid, Maghemit scheint also bei der niedrigeren Ausheildauer noch nicht vollständig abgeschlossen zu sein, bzw. die Eisenoxidschicht sich danach noch weiter kristallographisch zu ordnen.



**Abbildung 6.46** Region des Fe2p Peaks für die 500°C Schicht. Bereits nach 20 minütigem Ausheilen ist ein Satellit zu beobachten. Wird die Schicht für weitere 20 Minuten ausgeheilt, so wird dieser Satellit noch deutlicher. Dies spricht dafür, dass sich die Schicht von Eisen(II,III)-oxid zu Eisen(III)-oxid umwandelt und seine Kristallinität weiter zunimmt.

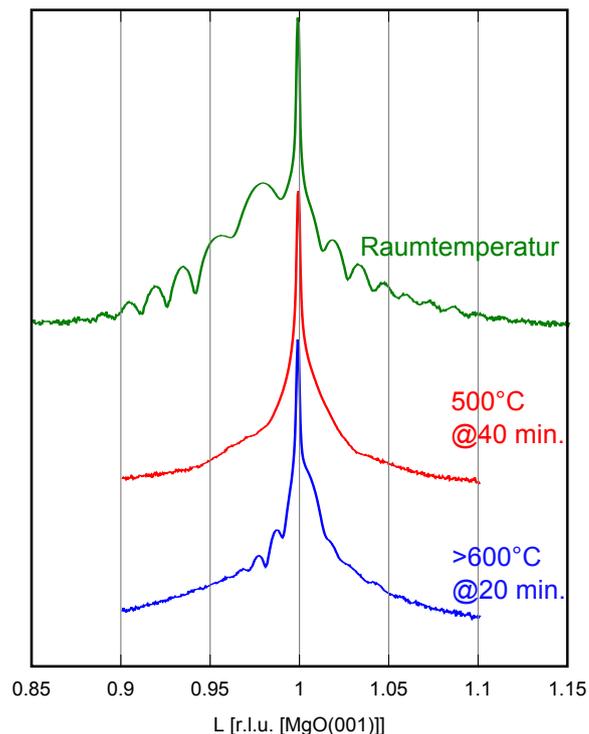
### 6.4.4 XRD

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Eisenoxidschichten wurden im Februar 2009 am Messplatz BW2 mit (GI)XRD untersucht. Die Photonenenergie betrug dabei 10,5 keV. Zum Vergleich wurde die bei Raumtemperatur hergestellte Schicht ebenfalls untersucht. Da für die mit 400°C hergestellte Probe weder eine Reflektometriestange, noch kristallographische Beugungstangen gefunden wurden, liegen dort keine Messungen vor.

#### 6.4.4.1 CTR001

Um den Grad der vertikalen Ordnung abschätzen zu können, wurden die spekularen Stangen der Eisenoxidschichten untersucht, vgl. Abbildung 6.47. Es zeigt sich, dass die vertikale Ordnung im Gitter durch das Ausheilen deutlich abnimmt. Die bei 500°C ausgeheilte Schicht zeigt gegenüber der bei Raumtemperatur hergestellten keinerlei vertikale Ordnung. Es lassen sich nur noch schwache LAUE-Oszillationen beobachten. Abbildung 6.47 zeigt die Regionen um den (001)-Reflex für die verschiedenen Ausheiltemperaturen.

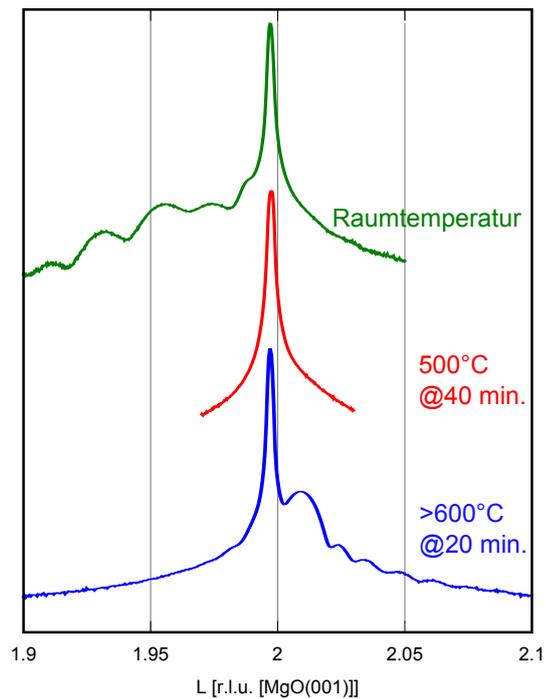
**Abbildung 6.47** Region um den (001)-Reflex für verschiedene Ausheiltemperaturen. Der Grad der vertikalen Ordnung im Gitter ist für die bei Raumtemperatur ausgeheilte Eisenoxidschicht relativ hoch. Bei 500°C scheint das Gitter keinerlei vertikale Ordnung zu haben. Erst bei der hohen Ausheiltemperatur >600°C sind wieder LAUE-Oszillationen zu beobachten. Die Anzahl der Oszillationen ist jedoch wesentlich geringer.



#### 6.4.4.2 CTR002

Zusätzlich zum ersten BRAGG-Reflex auf der spekularen Stange wurde ebenso der zweite untersucht, vgl. Abbildung 6.48. Es ist deutlich zu erkennen, dass die bei 500°C ausgeheilte Probe keinerlei LAUE-Oszillationen aufweist und die Probe daher kaum Kristallinität im Volumen aufweist. Ebenso wie in 6.47 ist die nicht ausgeheilte Probe vertikal gut geordnet und zeigt deutliche Oszillationen. Das gleiche gilt für die > 600°C Probe. Hier lässt sich jenseits des (002)-Reflexes ein Adsorbat-Peak erkennen, dessen Maximum bei  $L=2,012$  liegt. Hieraus ergibt sich ein vertikaler Lagenabstand von 4,185 Å.

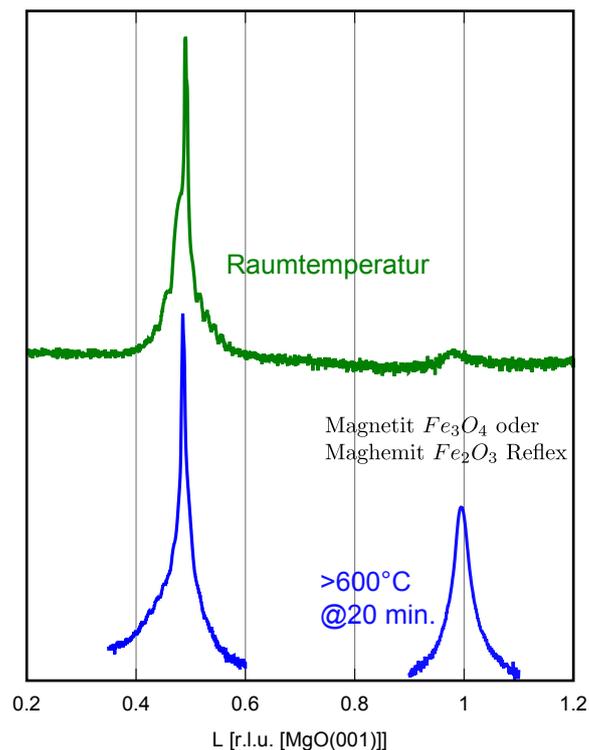
**Abbildung 6.48** Region um den (002)-Reflex für verschiedene Ausheiltemperaturen. Der Grad der vertikalen Ordnung im Gitter ist für die bei Raumtemperatur ausgeheilte Eisenoxidschicht relativ hoch. Bei 500°C scheint das Gitter keinerlei vertikale Ordnung zu haben. Ebenso wie in Abbildung 6.47 lassen sich bei der hohen Ausheiltemperatur >600°C wieder LAUE-Oszillationen beobachten. Oberhalb des (002)-Reflexes ist ein Adsorbat-Peak deutlich sichtbar.



## 6.4.4.3 CTR01

Neben der vertikalen Ordnung im Kristall wurde ebenso die (01)-Stange untersucht. Abbildung 6.49 zeigt die (01)-Stange für die bei  $>600^\circ\text{C}$  ausgeheilte und die bei Raumtemperatur hergestellte Schicht. Am auffälligsten ist hier die deutliche Zunahme des Magnetit oder Maghemit Reflexes bei  $L=1$  durch das Ausheilen bei hoher Temperatur, vgl. Abbildung 6.10, 6.49.

**Abbildung 6.49** (01)-Stange der Raumtemperatur und  $>600^\circ\text{C}$  ausgeheilte Proben. Der Reflex bei  $L=\frac{1}{2}$  ist eine Überlagerung aus dem Substrat und Adsorbat. Handelt es sich bei dem aufgewachsenen Eisenoxid um Maghemit oder Magnetit findet sich wie hier ein weiterer Reflex bei  $L=1$ . Dieser Reflex ist für die  $>600^\circ\text{C}$  ausgeheilte Probe deutlich ausgeprägt und bei der Raumtemperatur nur schwach vorhanden. Für die ausgeheilte Probe finden sich um den Substratreflex bei  $L=\frac{1}{2}$  schwache LAUE-Ozillationen, verglichen mit der Raumtemperatur Probe.



### 6.4.5 Zusammenfassung: Eisenoxidschichten bis 700°C

In diesem Abschnitt wurden Eisenoxidschichten untersucht, die bei Raumtemperatur aufgedampft und dann bei Temperaturen von 400- >600°C in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre bei  $10^{-5}$  mbar für mindestens 20 Minuten ausgeheilt worden sind. In der Literatur [5, 7, 72] werden Umwandlungen der Struktur deutlich dickerer Eisenoxidschichten  $d \approx 1 \mu\text{m}$  untersucht. Dies sollte im Rahmen dieses Abschnitts für ultradünne Eisenoxidschichten bei hohen Temperaturen geschehen. Zunächst wurde direkt nach der Präparation keine für das Magnetit typische  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ -Überstruktur gefunden, lediglich Schichten, die bei höheren Temperaturen als 400°C ausgeheilt wurden, zeigten eine Kristallinität der Oberfläche. Dabei war die Oberflächeneinheit zelle im Fall der 500°C Probe real doppelt so groß wie die des MgO Substrats und kubisch, vgl. Abbildung 6.38. Bei der >600°C Probe konnte die  $1 \times 4$ -Rekonstruktion der Oberfläche, die durch die Entfernung der tetraedrisch koordinierten Kationen [5], bei der Bildung von Magnesioferrit  $Mg^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ , entsteht, beobachtet werden, vgl. Abbildung 6.39. Einhergehend mit den noch einmal erhöhten Temperaturen, zeigen die XRR-Simulationen, dass eine deutlich größere Menge MgO durch die Eisenoxidschichten segregiert. Obschon die hier hergestellten Schichten mit 12,4-15,2 nm Dicke, vgl. Tabellen 6.9, 6.10 und 6.11, deutlich dicker sind als die zuvor untersuchten mit 2,7 - 4,1 nm, vgl. Tabellen 6.6, 6.7 und 6.8, segregiert wegen der höheren Temperatur deutlich mehr MgO. XPS-Untersuchungen am Fe3p-Mg2p-Zustand bestätigen dies. Hier zeigt sich, dass der Mg2p Anteil deutlich mit der Temperatur zunimmt, vgl. Abbildungen 6.41 und 6.42. Überdies zeigt dieser Zustand, dass mit zunehmender Temperatur immer mehr Eisenionen innerhalb des Gitter in den dreiwertigen Ionisationszustand übergehen. Bemerkenswert ist hierbei, wie mit zunehmender Ausheiltemperatur und -dauer wieder zweiwertige Eisenionen entstehen, ihr Anteil beträgt jedoch nur wenige Prozent, vgl. Abbildungen 6.41, 6.42, 6.43 und 6.44. Um zu prüfen, ob die Eisenoxidschichten mit zunehmender Ausheiltemperatur in Eisen(III)-oxid übergehen, wurde ebenso der Fe2p-Zustand untersucht. Der dort von [7, 6] für Maghemit geforderte Satellit wurde bei allen Ausheiltemperaturen gefunden, vgl. Abbildung 6.45. Die Erhöhung der Ausheildauer führt zu einem deutlich ausgeprägtem Satelliten, vgl. Abbildungen 6.46. Um die strukturelle Umwandlung der Eisenoxidschicht im Volumen zu untersuchen, wurden XRD-Untersuchungen durchgeführt. Die hohe vertikale Ordnung der Schicht bei Raumtemperatur nimmt durch das Ausheilen bei hohen Temperaturen ab. Es werden kaum LAUE-Oszillationen auf der spekularen Stange gefunden, lediglich bei der höchsten Ausheiltemperatur von >600°C werden wiederum Fringes gefunden. Ein Absorbatpeak wurde für die höchste Ausheiltemperatur bei (0 0 2.012) gefunden, der daraus bestimmte Lagenabstand liegt mit  $4,185 \text{ \AA}$  exakt zwischen denen von Magnetit und Maghemit. Charakteristisch für diese beiden Spezies ist die Existenz eines weiteren Reflexes bei (011), dieser Reflex nimmt bei hoher Ausheiltemperatur deutlich zu.

# Kapitel 7

## Diskussion und Zusammenfassung

Um das epitaktische Wachstum ultradünner Eisenoxidschichten auf Magnesiumoxid(001) zu studieren, musste ein Verfahren zu ihrer Herstellung etabliert werden. Das Aufwachsen ultradünner Schichten durch Molekularstrahlepitaxie bei Raumtemperatur war dabei der erste Schritt.

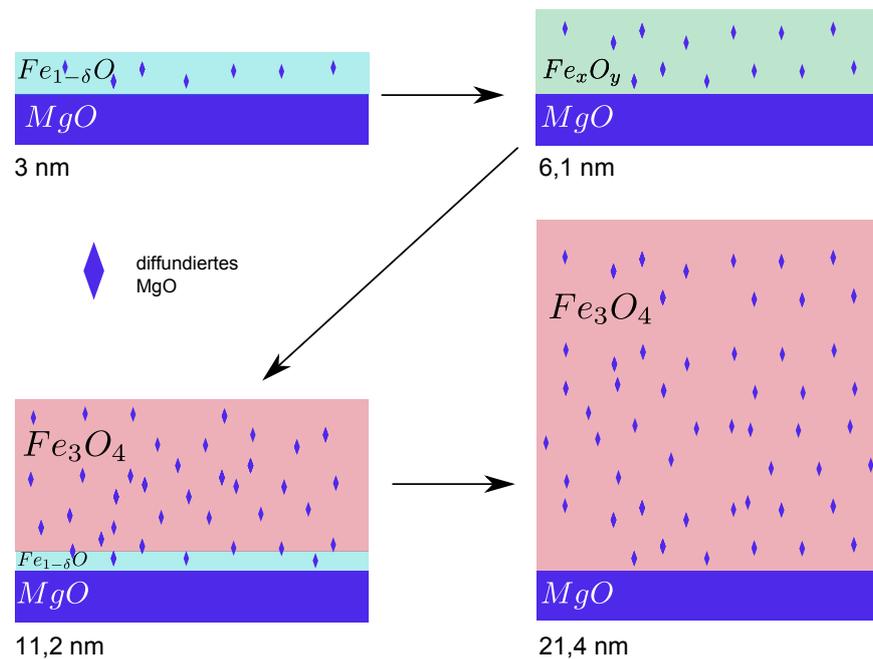
### 7.1 Präparation

Vor dem Aufwachsen mussten die Substrate kristallin und stöchiometrisch rein sein, LEED und XPS-Untersuchungen bestätigten den Erfolg der gefundenen Reinigungsverfahren. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit ultradünne Eisenoxidschichten mit einer Schichtdicke von 3-22nm hergestellt und untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Steuerung der Schichtdicke über die Verdampferfrequenz ein probates Mittel für eine erste Abschätzung der Schichtdicken ist. Die Relationen der durch XRR bestimmten Schichtdicken stimmen mit denen durch die Verdampferfrequenz ermittelten auf weniger als 2 % genau überein, vgl. Abbildung 6.3. Es wurden ultradünne Schichten aus Eisenoxid auf geheizten und ungeheizten Substraten aufgedampft.

### 7.2 Eisenoxidschichten

Zunächst wurden Eisenoxidschichten bei Raumtemperatur aufgewachsen. Hier zeigt sich, dass mit steigender Schichtdicke das Verhältnis von Sauerstoff zu Eisen deutlich steigt. Besonders deutlich wird dies in der Untersuchung des Verhältnisses O1s/Fe2p, wie mit zunehmender Schichtdicke mehr Sauerstoff in das Adsorbat eingeschlossen wird, vgl. Abbildung 6.9. Ebenso nimmt der Anteil der dreiwertigen Eisenionen immer weiter zu, Abbildung 6.7. Parallel sinkt der Realteil des komplexen Brechungsindex  $\delta$  der Eisenoxidschichten als Folge der zunehmenden Oxidation. Die Schicht nähert sich mit wachsender Dicke der Stöchiometrie des Magnetits  $Fe_3O_4$ . Bei dünnen

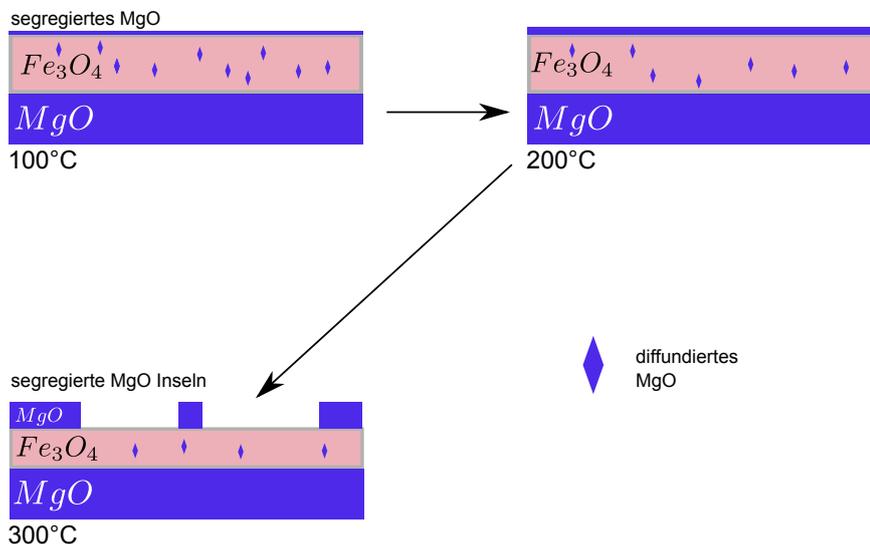
Schichten überwiegt der Anteil der zweiwertigen Eisenionen, die Stöchiometrie ähnelt der des Wüstits  $FeO$ , bei mittleren Schichtdicken  $d \approx 11$  nm stellt sich bereits das Ionenverhältnis des Magnetits  $Fe_3O_4$  mit  $Fe^{3+}/Fe^{2+}=2:1$  ein. Die Oberfläche zeigt hierbei in den LEED-Untersuchungen noch keinerlei Kristallinität. Untersucht man die bei Raumtemperatur hergestellten Eisenoxidschichten mittlerer Schichtdicke mit XRD, so muss für eine erfolgreiche Simulation das Schichtsystem aus einer Schicht Magnetit mit einer darunter liegenden Schicht Wüstit aufgebaut werden. Das Wüstit ist jedoch im XPS aufgrund der Ausdringtiefe der Photoelektronen nicht mehr erkennbar. Für



**Abbildung 7.1** Entwicklung des Eisenoxid Schichtsystems beim Raumtemperatur. Das initiale Wachstum bei dünnen Schichten findet als Wüstit  $Fe_{1-\delta}O$  statt. Danach entsteht eine Mischphase. Bei mittleren Schichtdicken  $d \approx 11$  nm muss im XRD ein Schichtsystem aus Magnetit  $Fe_3O_4$  mit einer darunter liegenden Wüstitschicht angenommen werden. Im XPS scheint aufgrund der geringen Ausdringtiefe der Photoelektronen die Schicht bereits vollständig aus Magnetit zu bestehen. Erhöht man die Schichtdicke weiter, kann die Simulation der XRD Messungen mit einem reinen Magnetitsystem durchgeführt werden. XPS-Untersuchungen bestätigen bei der maximalen Schichtdicke diese Ergebnisse. Im Volumen ist das Material in jedem Fall jedoch nur teilweise, an der Oberfläche gar nicht kristallin.

die Probe mit der höchsten Schichtdicke reichte es im XRD wiederum ein Modell aus reinem Magnetit zu verwenden. Dies spricht für eine Umwandlung der gesamten Schicht in Magnetit bis an das Substrat bei weiterem Aufwachsen von Eisenoxid. Da auf den spekularen Stangen deutliche LAUE-Oszillationen vorhanden sind, konnte der Lagenabstand durch Simulationen bestimmt werden. Der bei der größten Schichtdicke durch XRD bestimmte Lagenabstand

entspricht eher dem des Magnetits. Betrachtet man die für die Kristallklasse des Magnetits charakteristischen Röntgenbeugungsreflexe, so werden auch sie erst bei den mittleren Schichtdicken gefunden. Sie zeigen jedoch kaum LAUE-Oszillationen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass das Magnetit noch relativ ungeordnet ist. Um die Kristallinität der Eisenoxidschichten im Volumen und an der Oberfläche weiter zu erhöhen, wurden die Schichten bei höheren Temperaturen in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre ausgeheilt. Zunächst wurden die Schichten mit einer Temperatur bis  $300^\circ\text{C}$  in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre bei  $10^{-5}$  mbar ausgeheilt. Der Aufdampfprozess geschah auf geheizten und ungeheizten Substraten. In den ersten LEED-Untersuchungen zeigte sich bereits ab einer Ausheiltemperatur von  $200^\circ\text{C}$  die Kristallinität der Oberfläche. Die von YAMASHITA [7] für das Magnetit



**Abbildung 7.2** Entwicklung des Eisenoxidschichtsystems bei verschiedenen Ausheiltemperaturen. Es entsteht eine segregierte Magnesiumoxidschicht auf dem Eisenoxid. Ihre Schichtdicke ist abhängig von der Ausheiltemperatur. Die Kristallinität der Schicht erhöht sich sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche. Da die für Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  charakteristische  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ -Rekonstruktion der Oberfläche für die bei  $200^\circ\text{C}$  und  $300^\circ\text{C}$  ausgeheilte Probe im LEED noch sichtbar ist, ist die segregierte  $\text{MgO}$ -Schicht zumindest bei der  $300^\circ\text{C}$  Probe nicht geschlossen. Im XRD zeigt sich eine erhöhte Kristallinität für die zunehmende Ausheiltemperatur, ebenfalls treten an den bereits bei Raumtemperatur gemessenen Adsorbatreflexen Oszillationen auf.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  beschriebene  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ -Rekonstruktion der Oberflächeneinheit bildet sich hier bereits ab einer Ausheiltemperatur von  $200^\circ\text{C}$  und wird bei  $300^\circ\text{C}$  noch einmal besonders deutlich. XRR-Untersuchungen zeigen in Kombination mit den XPS-Messungen, dass es notwendig ist, für Eisenoxidschichten mit einer Dicke bis etwa 10 nm eine zusätzliches vom Substrat und aus der Schicht segregiertes  $\text{MgO}$  auf dem Eisenoxid anzunehmen. Weiterhin

sollte eine Erhöhung der Ausheiltemperatur zeigen, in wieweit es möglich ist, die Stöchiometrie ultradünner Eisenoxidschichten zu verändern und eine Phasenumwandlung herbeizuführen. Ebenso wie beim vorherigen Ausheilen zeigt sich bei der weiteren Steigerung der Ausheiltemperatur, dass nun auch durch dickere Eisenoxidschichten MgO segregiert. Die XRR-Untersuchungen unterstrichen sehr schnell diese durch XPS-Untersuchungen gestützte Vermutung. Die zur Simulation der Reflektometrie Daten verwendeten Modelle zeigten nach Abschluss des Fits, dass MgO in größerer Menge durch die Eisenoxidschichten segregiert ist. Jedoch fand auch hier keine vollständige Bedeckung der Eisenoxidschicht durch das segregierte MgO statt, da die kubische Einheitszelle des durch XPS nachgewiesenen Eisen(III)-oxids gefunden wurde. Die Untersuchung der so präparierten dünnen Eisenoxidschichten zeigen eine nahezu vollständige Umwandlung der Eisen(II,III)-oxidschicht, wie sie bei Raumtemperatur und mittleren Schichtdicken aufwächst, zu Eisen(III)-oxid. Die ionische Zusammensetzung am Fe3p- und die Satellitenposition am Fe2p-Zustand deuten auf die komplette Umwandlung der Schicht in Eisen(III)-oxid hin. Bedenkt man die doppelt so große Einheitszelle des Oberflächengitters und seine kubische Struktur, kann hier von ultradünnen Maghemit-Schichten gesprochen werden. XRD-Untersuchungen zeigen Adsorbatreflexe an den Magnetit, Maghemit Positionen. Die während der LEED-Untersuchungen gefundene  $1 \times 4$ -Rekonstruktion für die höchste Ausheiltemperatur ist laut ANDERSON [5] auf die Bildung von Magnesioferrit  $Mg^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$  in den obersten Lagen zurückzuführen, vgl. Kapitel 4. Während der XPS-Untersuchungen am Fe3p-Zustand wurden zusätzliche zweiwertige Ionen für die höchste Ausheiltemperatur und die längste Ausheildauer gefunden, die diese These stützen. Da diese Bildung thermodynamisch sehr aufwendig ist [63] findet sie erst bei der höchsten Ausheiltemperatur statt.

Es ist somit gelungen ultradünne Magnetit und Maghemit Schichten herzustellen. Die Präparationsparameter, sowie die Bedingungen für den Phasenübergang von Magnetit zu Maghemit wurden dabei ebenso gefunden, wie Hinweise auf den Segregationsprozess. Das initiale Wachstum ultradünner Eisenoxidschichten bei Raumtemperatur wurde ebenso stöchiometrisch wie strukturell studiert. Abschließend lässt sich sagen, dass nahezu alle auf diesem Substrat möglichen Eisenoxide, also die Eisenoxide mit kubischer Einheitszelle, im Laufe dieser Arbeit erzeugt wurden.

# Kapitel 8

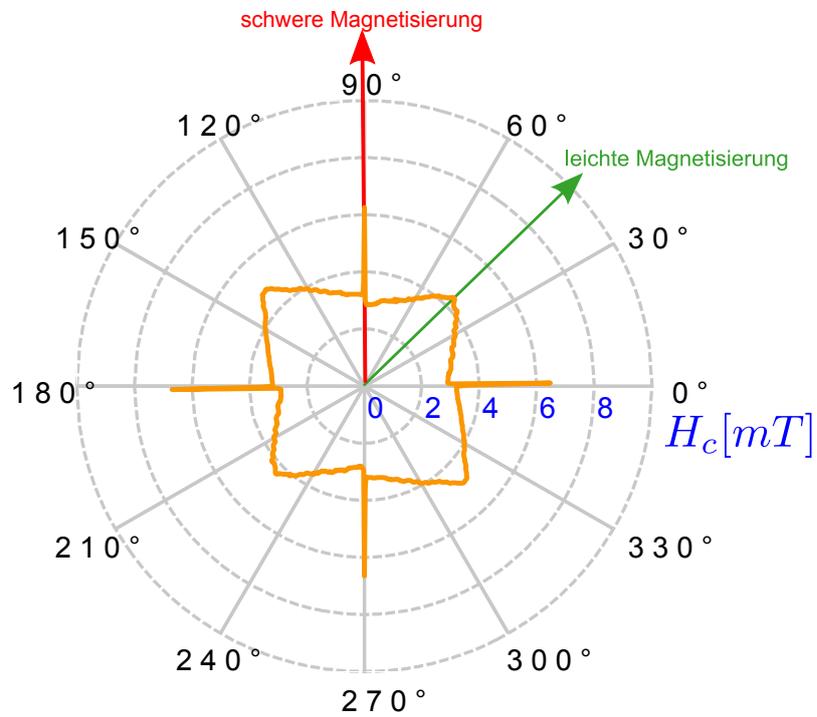
## Ausblick

Die Untersuchung ultradünner Eisenoxidschichten mittels der vorgestellten Techniken ermöglicht einen guten Einblick in die Prozesse innerhalb der Schichten. Dennoch liefert bei Proben ab 6-7nm Schichtdicke lediglich XRD Informationen aus der Tiefe des Materials. Die beschränkte Ausdringtiefe der Photoelektronen bei XPS, sowie die Ununterscheidbarkeit der Eisenoxide hinsichtlich ihrer komplexen Brechungsindices und die geringe Eindringtiefe der niederenergetischen Elektronen bei LEED-Untersuchungen, erlauben es nicht, die Eisenoxide besonders innerhalb der ersten Schichten über dem Substrat zu differenzieren. Es ist also wünschenswert neben XRD eine weitere Technik zur Untersuchung der tiefsten Lagen innerhalb der ultradünnen Eisenoxidschichten zu nutzen.

Ebenso sollte bei XRD nach den ersten sporadischen Untersuchungen konsequent jede kristallographische Richtung gemessen und simuliert werden, da Maghemit und Magnetit nur über XPS und die exakte Kenntnis der Größe und Besetzung der Einheitszelle zu unterscheiden sind. Über die Anpassung des Grenzflächenabstandes und die bereits laufende Weiterentwicklung der Simulationssoftware sollte es möglich sein, den Adsorptionsplatz des Eisenoxids zu bestimmen. Ebenso würden Multiplett-Berechnungen die exakten Positionen der einzelnen Peaks und der Satelliten in Abhängigkeit der Struktur aufklären.

Als zusätzliche Techniken sind Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen und Sputter-XPS interessant, um die Struktur der Schichtung und ihre Stöchiometrie in den einzelnen Lagen besser zu verstehen. Präparativ wäre die weitere Erhöhung der Ausheiltemperatur und der Ausheildauer aufklärend, um die Bildung der bereits beschriebenen  $(1 \times 4)$ -Rekonstruktion durch die Bildung von Magnesioferrit  $Mg^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$  weiter zu studieren. Ebenso könnten die Proben mit einem Sauerstoffplasma nachbehandelt werden, um gezielt die Oxidation zu erhöhen [76]. Die magnetischen Eigenschaften des Magnetits sollten sich ebenfalls durch eine Optimierung der Präparation weiter manipulieren und ihre Ausprägung steigern lassen. MOKE und SQUID Messungen geben hier erste Eindrücke über Symmetrie und Ausprägung des Magnetismus solcher ultradünner

magnetischer Schichten, vgl. Abbildung 8.1.



**Abbildung 8.1** MOKE-Polarplot des Koerzitivfeldes der bei 300°C auf geheiztem Substrat hergestellten Eisenoxidschicht der Dicke 13,1 nm, vgl. für XRR-Ergebnisse Tabelle 6.5. Deutlich zu erkennen ist die vierzählige magnetische Anisotropie der leichten und schweren Magnetisierungsrichtungen. Die Messung wurde freundlicherweise von Timo Kuschel zur Verfügung gestellt.

# Kapitel 9

## Summary

The main goal of this work was to grow ultrathin epitaxial magnetite layers on MgO(001). Both structural and stoichiometric measurements confirm the successful achievement of this goal. Finally, vector-MOKE investigations performed by Timo Kuschel et al. showing a fourfold symmetry in the magnetic structure of those ultrathin layers (cf. figure 8.1) endorse these results. Furthermore, during our investigation at least two more iron oxide species could be determined. Starting the reactive growth of ultrathin iron oxide layers at roomtemperature by evaporating iron in a KNUDSEN-cell from a rod in a thin  $10^{-6}$ mbar oxygen environment, the initial growth starts with a high portion of  $Fe^{2+}$  ions, which become more and more  $Fe^{3+}$  with growing layer thickness. This was determined through the XPS measurements at the Fe3p state. The lack of a clear magnetite structure at the surface in LEED, as well as the necessity to build up our layer model for layers in the range of 10nm from two different iron oxides, wustite  $FeO$  and magnetite  $Fe_3O_4$ , clearly underlined these first XPS results by XRD. After that, it seems that for thicker layers the whole layer transforms to magnetite (cf. figure 7.1). To increase the crystallinity these layers in a first step were heated up to 300°C. Now LEED and XPS verify the increasing transformation of these thin layers to magnetite, showing on the one hand the reconstruction of the iron oxide surface to the known magnetite unit cell, but also the proportion of the iron ions developing to the characteristics of magnetite  $Fe^{3+} \approx 2/3$ . XRD now shows LAUE-oscillations at the magnetite and maghemite reflexes, these fringes were not found at roomtemperature, underlining the increased crystallinity of these magnetite films. The above mentioned film in figure 8.1 was heated to 300°C in a thin oxygen  $10^{-5}$ mbar environment for 20 minutes. While annealing the thinnest iron oxide layers with a thickness of up to 13nm, it could be shown that magnesium segregates from the substrate to the top of those layers. XRR and XPS investigations both suggested this assumption. Due to the fact that all magnesium-iron-oxide compounds need a high heat of formation [60, 61, 62, 63], the chemical interaction of these elements is not very probable in these temperature regions. Just the thickest iron oxide film showed no evidence for such a segregation (cf. figure 7.2). If MgO segregated,

it formed islands on top of the magnetite. Having found indications for the further phase transition of magnetite to maghemite, we continued to increase the annealing temperature. The rise of the  $Fe^{3+}$  through the ramp of annealing time and temperature being already observed for the temperature range up to 300°C was now carried on. Investigating ultrathin iron oxide layers in temperature ranges of more than 600°C quickly revealed a complete transition of the layers to iron(III)-oxide by annealing time and duration. At the highest annealing temperature and time, the formation of magnesioferrite islands was seen in both LEED and XPS measurements.

# Kapitel 10

## Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. J. Wollschläger für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Finanzierung meiner Promotion und die Gelegenheit, diese interessante Aufgabenstellung zu bearbeiten, bedanken. Für fachliche Fragen und thematische Anregungen stand er mir stets zur Seite.

Ebenso gilt mein Dank Prof. M. Neumann, dessen Tür mir immer offen stand. Anregende Diskussionen und die daraus resultierenden Perspektiven halfen mir die Arbeit entscheidend voranzubringen. Für die vielen fesselnden Gespräche auch über die Physik hinaus möchte ich ihm nocheinmal an dieser Stelle danken.

Da der Großteil der Promotionszeit im Labor und im Büro verbracht wird, sei an dieser Stelle ganz herzlich der Gemeinschaft im Büro 32/231 gedankt. Allen voran meinem Mitdoktoranden Thomas Weisemöller und Gregor Steinhoff, die mit ihrer freundschaftlichen Art und Tatkräftigkeit jeden Tiefpunkt und Fehlschlag im Labor wett zu machen wussten.

Ich danke ebenfalls der gesamten **Arbeitsgruppe Dünne Schichten und Grenzflächen** für die kompetente und gleichzeitig familiäre Atmosphäre, die sich nicht auf die Universität beschränkte, sondern auch auf den vielen Tagungen, Messzeiten und AG-Feiern immer spürbar blieb.

Auch der **Arbeitsgruppe Photoelektronenspektroskopie**, die mich bereits während meiner Diplomarbeit so herzlich aufgenommen hat, sei ein großer Dank ausgesprochen. Auch ihre Türen blieben mir während der Promotion stets geöffnet. Insbesondere Werner Dudas stand mir immer mit Witz, Rat und Tat zur Seite.

Ebenfalls danke ich meinen Diplomanden, Bachelor- und Masteranden Hans Hermann Pieper, Lars Böwer, Oliver Höfert und Florian Bertram für die fleißige Unterstützung beim Aufbau der UHV-Anlagen, der Probenpräparation, sowie Teilen der Auswertung. Oliver Höfert sei für die Installation der Webcam am LEED und die Entwicklung des dazugehörigen Interfaces und Florian Bertram für die Unterstützung bei der Durchführung und den Auswertungen der XRD-Untersuchungen gedankt. Allen Vier sei für ihre Gesellschaft und die vielen Diskussionen gedankt.

Überdies danke ich dem DESY für die Messzeiten an den HASYLAB Beamlines W1 und BW2. Für die Hilfe und den technischen Support, ohne die die XRR- und XRD-Untersuchungen nicht zustande gekommen wären, gebührt mein Dank Wolfgang Calibe, Ulf Brüggemann und meinem ehemaligen Bürokollegen Carsten Deiter. Die fachlich und sozial wertvolle Atmosphäre am DESY, die sich in lebhaften Diskussionen über die Nutzung der Synchrotronstrahlung aus Teilchenbeschleunigern oder in der Nutzung von Wärmestrahlung aus Holzkohle zum Erzeugen gegrillter Würstchen manifestierte, werden mir immer in Erinnerung bleiben.

Ebenfalls sei allen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt, der Elektronikwerkstatt und der Verwaltung des Fachbereiches recht herzlich für ihre Unterstützung gedankt. Die unbürokratische und zügige Bearbeitung auftretender Missstände gleich welcher Natur, garantierte das Fortschreiten der Experimente.

Das solide menschliche Fundament meiner akademischen Tätigkeit ist meine Familie. Ich danke meiner Freundin Judith für die liebevolle Unterstützung und die Geduld während meiner Promotion und meinem Bruder Gerd für seine belebende Gesellschaft. Insbesondere möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, ohne die ein Studium und eine Doktorarbeit niemals möglich geworden wären. Sie alle waren mir stets Beistand, Rückhalt und Motivation.

# Kapitel 11

## Erklärung

Ich erkläre hiermit,  
gemäß der Promotionsordnung,  
die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst  
und ausschließlich die angegebenen  
Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben.

Osnabrück, 23. Juli 2010



# Literaturverzeichnis

- [1] Y. Z. Chen, J. R. Sun, Y. N. Han, X. Y. Xie, J. Shen, C. B. Rong, S. L. He, and B. G. Shen. Microstructure and magnetic properties of strained  $Fe_3O_4$  films. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 103(7), APR 1 2008. doi:10.1063/1.2832305.
- [2] B. Aktas. FMR properties of epitaxial  $Fe_3O_4$  films on MgO(100). *THIN SOLID FILMS*, 307(1-2):250–259, OCT 10 1997. doi:10.1016/S0040-6090(97)00311-8.
- [3] P.A.A. van der Heijden, M.G. van Opstal, C.H.W. Swuste, P.H.J. Bloemen, J.M. Gaines, and W.J.M. de Jonge. A ferromagnetic resonance study on ultra-thin  $Fe_3O_4$  layers grown on (001)MgO. *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, 182(1-2):71–80, FEB 1998. doi:10.1016/S0304-8853(97)01017-2.
- [4] S. Budak, F. Yildiz, M. Ozdemir, and B. Aktas. Electron spin resonance studies on single crystalline  $Fe_3O_4$  films. *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, 258(Sp. Iss. SI):423–426, MAR 2003. doi:10.1016/S0304-8853(02)01083-1.
- [5] J.F. Anderson, M. Kuhn, U. Diebold, K. Shaw, P. Stoyanov, and D. Lind. Surface structure and morphology of Mg-segregated epitaxial  $Fe_3O_4(001)$  thin films on MgO(001). *PHYSICAL REVIEW B*, 56(15):9902–9909, OCT 15 1997. doi:10.1103/PhysRevB.56.9902.
- [6] J. D. Uribe, J. Osorio, C. A. Barrero, D. Girata, A. L. Morales, and A. Hoffmann. Physical properties in thin films of iron oxides. *MICRO-ELECTRONICS JOURNAL*, 39(11, Sp. Iss. SI):1391–1393, NOV 2008. doi:10.1016/j.mejo.2008.01.054.
- [7] Toru Yamashita and Peter Hayes. Analysis of XPS spectra of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions in oxide materials. *APPLIED SURFACE SCIENCE*, 255(18):8194, JUN 30 2009. doi:10.1016/j.apsusc.2009.04.153.
- [8] C. Ruby, B. Humbert, and J. Fusy. Surface and interface properties of epitaxial iron oxide thin films deposited on MgO(001) studied by

- XPS and Raman spectroscopy. *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, 29(6):377–380, JUN 2000. doi:10.1002/1096-9918(200006)29:6<377::AID-SIA879>3.0.CO;2-F.
- [9] S. Gevers. SPA-LEED-Untersuchungen von Praseodymoxidschichten auf Si(111)-Substraten, 2007. Diplomarbeit.
- [10] Agus Subagyo and Kazuhisa Sueoka. Correlation between Surface Structure and Charge Ordering in Magnetite(001) Studied by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. *JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES*, 61:1102–1106, 2007. doi:10.1088/1742-6596/61/1/218.
- [11] S. Murphy, S.F. Ceballos, G. Mariotto, N. Berdunov, K. Jordan, I.V. Shvets, and Y.M. Mukovskii. Atomic scale spin-dependent STM on magnetite using antiferromagnetic STM tips. *MICROSCOPY RESEARCH AND TECHNIQUE*, 66(2-3):85–92, FEB 2005. doi:10.1002/jemt.20148.
- [12] J.A. Jr. Strozier, D.W. Jepsen, and F. Jona. *Surface Physics of Materials*. Academic Press, 1975.
- [13] M. Horn-von Högen. Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction - Part I. *ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE*, 214(10):591–629, 1999.
- [14] M. Horn-von Högen. Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction - Part II. *ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE*, 214(11):684–721, 1999.
- [15] Available from: <http://www.ilp.physik.uni-essen.de/hvh/methodik/spaleed/spaleed.htm>.
- [16] F. Bertram. Röntgenstrukturanalyse von Oxidschichten, 2009. Masterarbeit.
- [17] M. Hanke. *Streuung von Röntgenstrahlen an selbstorganisierten Halbleiter- Inselstrukturen*. PhD thesis, 2002. Dissertation.
- [18] C. Deiter. *Röntgenstrukturanalyse von Halbleiter-Isolator-Schichtsystemen*. PhD thesis, 2005. Dissertation.
- [19] T. Weisemöller. *X-ray analysis of praseodymia*. PhD thesis, 2009. Dissertation.
- [20] K. Kopitzki and P. Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*.
- [21] A. Greuling. Röntgenstrukturanalyse von Isolatorschichten, 2007. Masterarbeit.

- [22] C. Davisson and L. H. Germer. Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel. *PHYS. REV.*, 30(6):705–740, Dec 1927. doi:10.1103/PhysRev.30.705.
- [23] M. Henzler, W. Göpel, and C. Ziegler. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Verlag, 1994.
- [24] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *PHYS. REV. LETT.*, 49(1):57–61, Jul 1982. doi:10.1103/PhysRevLett.49.57.
- [25] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 40(2):178–180, 1982. doi:10.1063/1.92999.
- [26] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *PHYS. REV. LETT.*, 56(9):930–933, Mar 1986. doi:10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [27] M. Hoheisel. Rastertunnelmikroskopie an der  $Pt_3Sn(111)$ -Oberfläche, 1998. Diplomarbeit.
- [28] D. Ostermann. *STM-, XPS-, LEED- und ISS-Untersuchungen an reinen und Pd-bedeckten ultradünnen Titanoxidschichten auf Pt(111)*. PhD thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2005.
- [29] D. Bruns. SPA-LEED-Untersuchungen zur Epitaxie von Praseodymoxidschichten auf Si(111), 2008. Diplomarbeit.
- [30] Stewart F. Parker. Spectroscopy and bonding in ternary metal hydride complexes—Potential hydrogen storage media. *COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS*, In Press, Corrected Proof:–, 2009. doi:10.1016/j.ccr.2009.06.016.
- [31] C. Greaves. A powder neutron diffraction investigation of vacancy ordering and covalence in  $\gamma - Fe_2O_3$ . *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*, 49(3):325–333, 1983. doi:10.1016/S0022-4596(83)80010-3.
- [32] Available from: [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/).
- [33] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley Sons, Inc., 1998.
- [34] L. G. Parratt. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-rays. *PHYS. REV.*, 95(2):359–369, Jul 1954. doi:10.1103/PhysRev.95.359.
- [35] M. Tolan. *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*. Springer, 1998.

- [36] L. Névot and P. Croce. Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage de quelques verres silicates. *REV. PHYS. APPL. (Paris)*, 15(3):761–779, 1980. doi:10.1051/rphysap:01980001503076100.
- [37] T. Koopmans. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *PHYSICA*, 1(1-6):104 – 113, 1934. doi:10.1016/S0031-8914(34)90011-2.
- [38] S. Lütkehoff. *Untersuchungen zur elektronischen Struktur Seltener Erdoxide mittels der Röntgenphotoelektronenspektroskopie*. PhD thesis, 1997. Dissertation.
- [39] Urheber: Cepheiden. *xps – energylevels(schematic)de.svg*, 27. Oktober 2008. Available from: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d4/XPS\\_-\\_Energy\\_levels\\_\(schematic\)\\_DE\\_.svg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d4/XPS_-_Energy_levels_(schematic)_DE_.svg).
- [40] M. Räkers. *An x-ray spectroscopic study of novel materials for electronic applications*. PhD thesis, Universität Osnabrück, 2009. Dissertation.
- [41] K. Küpper. *Electronic and magnetic properties of transition metal compounds: An x-ray spectroscopic study*. PhD thesis, Universität Osnabrück, 2005. Dissertation.
- [42] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley Sons, Inc., 1971.
- [43] G. Borstel. Theoretical aspects of photoemission. *APPLIED PHYSICS A: MATERIALS SCIENCE PROCESSING*, 38(3):193–204, 1985. doi:10.1007/BF00616497.
- [44] S. Tanuma, C. J. Powell, and Penn D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials. *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, 11(11):577–589, 1988. doi:10.1002/sia.740111107.
- [45] C. N. Berglund and W. E. Spicer. Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory. *PHYS. REV.*, 136(4A):A1030–A1044, Nov 1964. doi:10.1103/PhysRev.136.A1030.
- [46] A. Jablonski. Universal energy dependence of the inelastic mean free path. *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, 20(4):317–321, 1993. doi:10.1002/sia.740200409.
- [47] O. Höfert. *Herstellung und Charakterisierung von Eisenoxidschichten*, 2009. Masterarbeit.
- [48] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths

- in solids. *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, 1(1):2–11, 1979. doi:10.1002/sia.740010103.
- [49] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, and M. Katayama. *Surface Science: An Introduction*. Springer, 2003.
- [50] D. A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *PHYS. REV. B*, 5(12):4709–4714, Jun 1972. doi:10.1103/PhysRevB.5.4709.
- [51] Casa Software Ltd. Casa xps handbook - online manual, 29. Januar 2010. Available from: [http://www.casaxps.com/help\\_manual/manual\\_updates/peak\\_fitting\\_in\\_xps.pdf](http://www.casaxps.com/help_manual/manual_updates/peak_fitting_in_xps.pdf).
- [52] A. Cohen Simonsen, F. Yubero, and S. Tougaard. Analysis of angle-resolved electron energy loss in XPS spectra of Ag, Au, Co, Cu, Fe and Si. *SURFACE SCIENCE*, 436(1-3):149 – 159, 1999. doi:10.1016/S0039-6028(99)00646-9.
- [53] D. Briggs and M. P. Seah. *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, volume 1. Springer, 1996.
- [54] H. Fjellvåg, F. Grønvold, S. Stølen, and B. Hauback. On the Crystallographic and Magnetic Structures of Nearly Stoichiometric Iron Monoxide. *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*, 124(1):52 – 57, 1996. doi:10.1006/jssc.1996.0206.
- [55] G. Brauer. *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie (Band III)*, volume 3. Verlag Enke Ferdinand, 1994.
- [56] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures I*. Interscience Publishers, 1963.
- [57] Friedrich Walz. The Verwey transition - a topical review. *JOURNAL OF PHYSICS:CONDENSED MATTER*, 14(12):R285–R340, 2002. doi:10.1088/0953-8984/14/12/203.
- [58] R. J. W. Verwey. Electronic Conduction of Magnetite ( $Fe_3O_4$ ) and its Transition Point at Low Temperatures. *NATURE*, (144):327 – 328, 1939. doi:10.1038/144327b0.
- [59] C. T. Pecharrromán, T. González-Carreño, and Iglesias J. E. The infrared dielectric properties of maghemite,  $\gamma - Fe_2O_3$ , from reflectance measurement on pressed powders. *PHYSICS AND CHEMISTRY OF MINERALS*, 22(1):21–29, FEB 1995. doi:10.1007/BF00202677.
- [60] S. Smolin. *Elektrochemisch getriebene, innere Festkörperreaktionen in Magnesiowüstite*. PhD thesis, Fachbereich Chemie der Universität Hannover, 2001. Dissertation.

- [61] G. J. Inglis, A. D. Russell and J. S. Thorp. Magnesioferrite formation in low-concentration Fe/MgO single crystals. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 17:2939 – 2946, 1982. doi:10.1007/BF00644673.
- [62] B. Phillips, S. Somiya, and A. Muan. Melting Relations of Magnesium Oxide-Iron Oxide Mixtures in Air. *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY*, 44:167–169, 1961. doi:10.1111/j.1151-2916.1961.tb13738.x.
- [63] Robert C. Weast. *Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*. CRC Press, 1976.
- [64] D. J. Dunlop and M. M. Bina. The coercive force spectrum of magnetite at high temperatures: evidence for thermal activation below the blocking temperature. *GEOPHYSICAL JOURNAL OF THE ROYAL ASTRONOMICAL SOCIETY*, 51(1):121–147, 1977. doi:10.1111/j.1365-246X.1977.tb04193.
- [65] SPECS GmbH Surface Analysis. Handbuch: PHOIBOS - Hemispherical Energy Analyzer Series, 16. März 2006.
- [66] Urheber: Saiht. *file* : *scienta2.jpg*, 15. Juni 2009. Available from: <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Scienta3.jpg&filetimestamp=20090615150017>.
- [67] SPECS GmbH Surface Analysis. Handbuch: ErLEED - Optics und Power Supplies, 10. März 2003.
- [68] Urheber: Bastian Holst. *Undulator – prinzip.svg*, 19. Juli 2005. Available from: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Undulator.png>.
- [69] F. Bertram. Röntgenreflektometrie an ultradünnen Schichten, 2007. Bachelorarbeit.
- [70] M.T. Johnson, J.R. Michael, S.R. Gilliss, and C.B. Carter. Iron oxide on (001) MgO. *PHILOSOPHICAL MAGAZINE A - PHYSICS OF CONDENSED MATTER STRUCTURE DEFECTS AND MECHANICAL PROPERTIES*, 79(12):2887–2898, DEC 1999. doi:10.1080/01418619908212031.
- [71] C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell, and J.R. Rumble. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database - NIST Standard Reference Database 20, Version 3.5, 27. August 2007. Available from: <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>.
- [72] C. Ruby, J. Fusy, and J.M.R. Genin. Preparation and characterisation of iron oxide films deposited on MgO(100). *THIN SOLID FILMS*, 352(1-2):22–28, SEP 8 1999. doi:10.1016/S0040-6090(99)00292-8.

- [73] W. Kraus and G. Nolze. PowderCell 2.3 - Pulverdiffraktogramme aus Einkristalldaten und Anpassung experimenteller Beugungsaufnahmen, 1999. Available from: [http://www.bam.de/de/service/publikationen/powder\\_cell\\_a.htm](http://www.bam.de/de/service/publikationen/powder_cell_a.htm).
- [74] R. Pentcheva, W. Moritz, J. Rundgren, S. Frank, D. Schrupp, and M. Scheffler. A combined DFT/LEED-approach for complex oxide surface structure determination:  $Fe_3O_4(0\ 0\ 1)$ . *SURFACE SCIENCE*, 602(7):1299 – 1305, 2008. doi:10.1016/j.susc.2008.01.006.
- [75] L. Horng, G. Chern, M.C. Chen, P.C. Kang, and D.S. Lee. Magnetic anisotropic properties in  $Fe - 3O_4$  and  $CoFe_2O_4$  ferrite epitaxy thin films. *JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS*, 270(3):389–396, APR 2004. doi:10.1016/j.jmmm.2003.09.005.
- [76] D.M. Lind, S.D. Berry, G. Chern, H. Mathias, and L.R. Testardi. Growth and structural characterisation of  $Fe_3O_4$  and  $NiO$  thin-films and superlattices by oxygen-plasma assisted molecular-beam-epitaxy. *PHYSICAL REVIEW B*, 45(4):1838–1850, JAN 15 1992. doi:10.1103/PhysRevB.45.1838.



# Abbildungsverzeichnis

3.1	Die fünf zweidimensionalen BRAVAIS-Gitter : <b>I</b> ) quadratisch: $ \vec{a}_1  =  \vec{a}_2 $ , $\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = 90^\circ$ , <b>II</b> ) rechtwinklig: $ \vec{a}_1  \neq  \vec{a}_2 $ , $\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = 90^\circ$ , <b>III</b> ) rechtwinklig zentriert: $ \vec{a}_1  \neq  \vec{a}_2 $ , $\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = 90^\circ$ <b>IV</b> ) hexagonal: $ \vec{a}_1  =  \vec{a}_2 $ , $\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = 60^\circ$ , <b>V</b> ) schiefwinklig: $ \vec{a}_1  \neq  \vec{a}_2 $ , $\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) \neq 90^\circ$ . . . . .	11
3.2	Notation nach WOOD am Beispiel des verwendeten MgO Substrates und einem $Fe_3O_4$ Magnetit Adsorbates. Die Basisvektoren des Adsorbatgitters sind zum einen zu denen des Substrates um $45^\circ$ rotiert und zum anderen um den Faktor $\sqrt{2}$ länger [10, 11]. Man spricht nach WOOD von einer $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ Struktur. Hierbei gilt $\vec{a}_1 \perp \vec{a}_2$ und $\vec{b}_1 \perp \vec{b}_2$ , sowie $ \vec{a}_1  =  \vec{a}_2 $ und $ \vec{b}_1  =  \vec{b}_2 $ . . . . .	12
3.3	Schema zum BRAGG-Gesetz bei der Beugung von Wellen an einer kristallinen Struktur. Der Abstand der Netzebenen $d_{hkl}$ wird hierbei durch die MILLER-Indices markiert. Obgleich die einzelnen Atome für die Betrachtung keinerlei Rolle spielen, sollen sie hier gezeigt sein, um den Bezug zu einem realen Kristall herzustellen. .	14
3.4	Darstellung zur Theorie der kinematischen Beugung. a) Vektorsumme im reziproken Raum für den Fall der spekularen Beugung $\Theta - 2\Theta$ , mit dem Streuvektor als Differenz des einfallenden $\vec{k}_i$ und gestreuten $\vec{k}_f$ Wellenvektors. Die Vektoren $\vec{k}_i$ und $\vec{k}_f$ spannen die Streuebene auf. b) Streuung zweier Wellen im Realraum am Beispiel eines 2-dimensionalen Kristallgitters. Hierbei befindet sich ein Atom im Ursprung des gewählten Koordinatensystems $\vec{0}$ und ein weiteres am Ort $\vec{r}_n$ . . . . .	15
3.5	Darstellung zur N-Spalt Funktion am Beispiel von $N = 3, 6, 12, 24$ . Die Funktionen wurden normiert, um sie in einer Grafik darstellen zu können. Deutlich zu erkennen sind die Hauptmaxima bei ganzzahligen Vielfachen von $2\pi$ mit einem Funktionswert von $N^2$ , sowie Nebenmaxima mit einem Abstand von $\frac{2\pi}{N}$ . Zwischen den Hauptmaxima befinden sich $N - 2$ Nebenmaxima mit Minima bei ganzzahligen Vielfachen von $\frac{2\pi}{N}$ . Die Halbwertsbreite beträgt bei den Hauptmaxima $\frac{2\pi}{N}$ . . . . .	19

- 3.6 Schema zur Herkunft und Gestalt der Reflexe im reziproken Raum.  
 a) Im Fall des unendlich ausgedehnten und komplett bestrahlten Kristallvolumens entsteht als Beugungsbild der vollständige reziproke Raum mit nulldimensionalen BRAGG-Punkten als Repräsentanten der reziproken Gitterpunkte. b) Würde lediglich eine perfekte zweidimensionale Oberfläche zur Streuung verwendet, so entstünde als Beugungsbild der perfekte *Stangenwald* als Anordnung eindimensionaler Geraden mit durchgehend gleicher Intensität. c) Die Überlagerung eines unendlich ausgedehnten Kristalls mit einer Oberfläche ergibt einen Stangenwald mit ausgezeichneten zusätzlichen Reflexen. d) Zieht man die endliche Eindringtiefe der Strahlung zusätzlich in Betracht, ergibt sich eine realitätsnähere Form der CTRs.[16, 18, 13, 14, 19] . . . . . 21
- 3.7 Um die Rauheit einer kristallinen Oberfläche zu beschreiben wird sie in Säulen zerlegt. Die Anzahl der Einheitszellen in jeder Säule ist  $N_3$ . Lokalisiert wird die Säule über die Oberflächenkoordinaten  $n_1$  und  $n_2$ , analog zur Beschreibung der Ausdehnung des Kristalls in Gleichung 3.21 nach [18]. Die Ausdehnung der Probe in die dritte Dimension ist somit eine Funktionen der lateralen Oberflächenkoordinaten. . . . . 22
- 3.8 Um die Rauheit einer kristallinen Schicht zu beschreiben wird sie in Säulen zerlegt. Die Funktionen  $N_3^O(n_1, n_2)$  und  $N_3^U(n_1, n_2)$  geben jeweils die Anzahl der Einheitszellen der Ober- und Unterseite der kristallinen Schicht am Ort  $n_1$  und  $n_2$  an [18, 16, 19]. . . . . 24
- 3.9 Prinzipieller Aufbau eines Schichtsystems. Die kristallinen Schichten setzen sich jeweils als Translation ihrer Einheitszellen zusammen. Der vertikale Vektor  $\vec{j}_m$  der jeweiligen Einheitszelle markiert die nächste Lage. Weiter ist  $\vec{g}_m$  der Grenzflächenvektor der die Verschiebung der Einheitszellen beim Übergang von der Schicht  $(m - 1)$  zur Schicht  $m$  kennzeichnet [16]. . . . . 25
- 3.10 EWALD-Konstruktion  $\vec{k}_i$  und ist  $\vec{k}_f$  sind die Wellenvektoren der einfallenden und der gestreuten Elektronenwelle. Wird die Energie der einfallenden Elektronen immer größer, so nehmen auch die Wellenvektoren  $\vec{k}_i$  und damit ebenso  $\vec{k}_f$  im Betrag zu. Es werden somit immer *höhere* Stangen erreicht. Umgekehrt gibt es eine kleinste Energie bei der die EWALD-Kugel gerade noch eine Stange schneidet. Bei noch kleineren Energien treten keine Beugungsreflexe mehr auf. . . . . 27
- 3.11 Schema zur Streuung niederenergetischer Elektronen an einem dünnen Film, da die Probe noch nicht justiert ist, befindet sich der (00)-Reflex nicht in der Mitte des Schirms, nach [27, 28]. . . . 28

3.12 Beugungsreflex für verschiedene Streuphasen. Bei der *In-Phase* für  $S=1$  ist hat der Beugungsreflex seine maximale Intensität, er ähnelt einer Distribution. Hin zur *Out-Phase* schmiert die Intensität mehr und mehr aus und findet sich bei  $S=1,5$  in einer diffusen Schulter wieder. . . . . 29

3.13 Reflexion von Röntgenstrahlung an einer Grenzschicht. Der einfallende Röntgenstrahl trifft die Oberfläche unter dem Winkel  $\Theta_i$ . Das obere Medium hat dabei einen größeren Brechungsindex als das untere  $n_1 > n_2$ . Im Gegensatz zur *konventionellen* Optik wird der Einfallswinkel  $\Theta_i$  nicht zum Lot sondern zur Oberfläche, Interface gemessen. Da der Einfallswinkel  $\Theta_i$  größer als der kritische Winkel  $\Theta_c$  ist, tritt ein Teil der Röntgenstrahlung unter dem Winkel  $\Theta_t$  in *untere* Medium ein. Der reflektierte Teil der Strahlung wird unter dem Winkel  $\Theta_f$  zurückgeworfen. Es gilt  $\Theta_i = \Theta_f > \Theta_c$ . 33

3.14 Reflexion von Röntgenstrahlung in einem Schichtsystem, nach [16]. Die Dicke jeder Schicht ist  $d_j$ . Ein Teil der in die Schicht j transmittierten Strahlung  $T_j$  wird an der Grenzfläche  $z_j$  reflektiert und als  $R_j$  bezeichnet. Die restliche Intensität dringt als  $T_{j+1}$  in die nächste untere Schicht ein. Vielfachstreuungen z.B. der Strahlung  $R_j$  an der Grenzfläche  $z_{j-1}$  werden dadurch berücksichtigt, dass diese zurückgestreute Intensität zu  $T_j$  addiert wird [34, 19, 16]. . . 35

3.15 a) Reflexion von Strahlung an einer dünnen Schicht. Analog zur Abbildung 3.3 kann der Gangunterschied der Strahlung, die an zwei benachbarten Ebenen reflektiert wird berechnet und zur BRAGG-BEDINGUNG formuliert werden,  $\Delta = 2d_j \sin(\Theta) = n\lambda$  mit  $n \in \mathbb{N}$ . b) Typischer Verlauf der Intensität einer Reflektometrie-Messung. Durch die Variation des Einfallswinkels  $\Theta$  und somit auch des Streuvektors  $\vec{q}$  wird die BRAGG-Bedingung für bestimmte Winkel erfüllt und es kommt zu einem lokalen Intensitätsmaximum. Der Abfall der Intensität mit zunehmendem Einfallswinkel wird durch die Betrachtungen zur den FRESNEL-Gleichungen 3.71 bis 3.74 deutlich. . . . . 37

3.16 Schematische Darstellung für Untersuchungen mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Als Probe dient Aluminium. Die Bindungsenergien  $E_B^F$  der gezeigten Energieniveaus verändert sich nach dem Ionisieren nicht. Gemäß dem KOOPMANSCHEN Theorem entspricht der berechnete Wert  $\epsilon_k$  für die Orbitalenergie genau der Bindungsenergie des Elektrons aus der k-Schale  $E_B^F(k)$ . Die Angleichung der Fermi-niveaus erfolgt durch das beiderseitige Erden von Analysator und Probe [39]. . . . . 41

- 3.17 Mittlere freie Weglänge inelastisch gestreuter Elektronen in Abhängigkeit ihrer Energie. Empirische Daten sind als Messpunkte und die Fitfunktion als durchgehende schwarze Linie eingezeichnet und durch die Methode der kleinsten Quadrate gefittet [47]. Die Grafik wurde aus [48] entnommen. . . . . 45
- 3.18 Schema zur Berechnung des Untergrunds nach SHIRLEY [50]. Spektrum eines 15nm dicken Eisenoxid Films, der auf einem Magnesiumoxid Substrat aufgewachsen wurde. Hier spielt der Chemical Shift zur Unterscheidung der Stöchiometrie der Eisenoxidspezies, sowie die ionische Zusammensetzung des Fe3p Zustands eine Rolle. 47
- 3.19 Darstellung des AUGER-Prozesses. Hier am Beispiel eines KLM Übergangs. . . . . 49
- 4.1 Einheitszelle des Magnesiumoxids. MgO [ $Mg^{2+}O^{2-}$ ] kristallisiert in der fcc-Struktur mit  $a_0=4,21 \text{ \AA}$  und einem Lagenabstand von  $d=2,105 \text{ \AA}$ . . . . . 51
- 4.2 Einheitszelle von Magnetit bestehend aus 56 Atomen, davon sind 32 Sauerstoffatome und 24 Eisenatome. Zwei Drittel der Eisenatome sind dreiwertig und besetzen mit je 8 Atomen alle tetraedrisch koordinierten A-Plätze und die Hälfte der oktaedrisch koordinierten B-Plätze. Die andere Hälfte der B-Plätze ist durch zweiwertiges Eisen besetzt. . . . . 53
- 4.3 Tri-gonale Einheitszelle von Hämatit. Die Gitterkonstanten sind nach [56]  $a = b = 5,11 \text{ \AA}$  und  $c = 13,82 \text{ \AA}$ . . . . . 53
- 5.1 Schema einer KNUDSEN-Zelle - Die von der Oberfläche des Verdampfergutes emittierten Atome werden als Molekularstrahl auf die Probe gedampft. Soll die Deposition reaktiv sein, wird über das Feindosierventil eine dünne Sauerstoffatmosphäre eingelassen. Die Dicke der aufgedampften Schicht kann über die Veränderung der Eigenfrequenz eines Schwingquartzes abgeschätzt werden. Bleibt die Geometrie des Aufbaus unverändert, ist dieser Zusammenhang direkt proportional. Wird die Tiegelhochspannung oder die Anzahl der aus dem Filament emittierten Elektronen pro Zeit variiert, kann die Geschwindigkeit des Schichtwachstums, auch Verdampferate genannt, angepasst werden. . . . . 56
- 5.2 Versuchsaufbau Samson der *AG Grenzflächen und dünne Schichten* im Raum 32/250. . . . . 58

5.3	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus Samson. Die Probenposition ist die eines Eisenoxid-Films während des abschließenden Silizium Cappings innerhalb der Präparationskammer. Die Vorcharakterisierung der Proben durch XPS und LEED Experimente findet in der benachbarten XPS-Kammer statt. Die STM-Kammer wurde im Rahmen dieser Arbeit nur zum Sputtern der besonders verunreinigten Magnesiumoxidsubstrate, sowie zur Lagerung genutzt. . . . .	59
5.4	Schematische Darstellung der Röntgenröhre. Es stehen zwei Anoden zur Erzeugung von Röntgen-Bremsstrahlung zur Verfügung. Dargestellt ist der Betrieb der Aluminiumanode. . . . .	59
5.5	Halb-kugelanalysator und prinzipielle XPS Anordnung. Geringfügige Winkelunterschiede der emittierten Photoelektronen werden durch ein Linsensystem ausgeglichen und der Elektronenstrahl fokussiert. Nach Passage des Geschwindigkeitsfilters wird der Strahl in ein Array aus Channeltrons geleitet. Graphik aus [66] und umgestaltet. . . . .	60
5.6	Prinzipieller Zusammenhang zwischen Bandstruktur und gemessenem Photoelektronenspektrum. . . . .	61
5.7	Richtung und Geometrie der elektromagnetischen Strahlungsfelder an einem durch ein Magnetfeld ausgelenkten Teilchen im klassischen (links) und relativistischen (rechts) Fall. Grafik aus [16] entnommen. . . . .	62
5.8	Vergleich von Undulator und Wiggler. a) Undulator mit Undulatorperiode $\lambda_U$ . Die Auslenkung der Teilchen im Speicherring ist klein, die einzelnen Strahlungskeulen interferieren, die Brillianz ist groß, die Photonenenergie ist relativ klein. b) Wiggler vom Typ HALBACH-Array. Die einzelnen Strahlungskeulen überlappen aufgrund der hohen Auslenkung der Teilchen nicht mehr, das Spektrum wird relativ breit, die Brillianz ist relativ gering. Grafik entnommen aus [68], modifiziert und erweitert. . . . .	63
5.9	Z-Axis-Sechs-Kreis-Diffraktometer vom Typ Risø. Die Motoren erlauben die Einrichtung der Probenkristallographie oder Oberfläche, je nach Messmethode. Grafik entnommen aus [16]. . . . .	64
5.10	Unterschied zwischen kristallographischer Orientierung und Oberfläche der Probe. Der sogenannte Fehlschnitt oder gängiger miscut $\Delta$ om liegt für unsere Substrate im Bereich bis zu einem Grad. . . . .	65
6.1	XPS Spektrum des MgO Substrates vor und nach dem Reinigungsprozess. Die anfängliche Kohlenstoffkonzentration von ca. 24% gemessen am C1s Zustand konnte bis unter die Nachweisgrenze reduziert werden. Das Substrat wurde über Nacht auf 1300K geheizt. Die Stöchiometrie nach der Reinigung entspricht der von reinem Magnesiumoxid. . . . .	70

- 6.2 LEED Aufnahme einer MgO(001) Oberfläche. Nach der Reinigung durch Heizen ist die kubische Oberflächeneinheitszelle eindeutig zu erkennen. Es wurde eine Elektronenenergie von 158 eV benutzt. Das Substrat ist somit hinreichend kristallin. Die Elektronenenergie wurde zunächst auf etwa 300 eV erhöht, ebenso wurde eine hohe Emission gewählt. Nachdem dann die Oberfläche leitend und das Beugungsbild sichtbar wurde, konnten beide Werte entsprechend reduziert werden. . . . . 70
- 6.3 Vergleich der Eigenfrequenzänderung des Verdampferquartzes mit der durch spätere XRR Messungen ermittelten Schichtdicke. Der lineare Zusammenhang lässt eine Eichung des Verdampfers zu. In diesem Fall ergibt das Anfitzen einer linearen Funktion die Frequenzänderung pro nm Schichtdicke, hier  $183 \pm 4\text{Hz/nm}$ . Damit lässt sich für eine unveränderte Verdampfergeometrie die zur gewünschten Schichtdicke gehörige Frequenz ermitteln und so eine entsprechend dicke Schicht aufdampfen. . . . . 71
- 6.4 XRR-Untersuchungen an bei Raumtemperatur hergestellten Eisenoxidschichten. Simulationen von iXRR werden als durchgezogene Linien dargestellt. Da die Modelle mit den gemessenen Werten in guter Übereinstimmung sind, kann aus den Simulationen die Schichtdicke bestimmt werden. Es wurden 3 Proben der Schichtdicken 6,1 nm, 11,2 nm und 21,4 nm untersucht. Die Proportionalität der Dicken entspricht in guter Näherung dem Verhältnis der Verdampferfrequenzen, vgl. Abbildung 6.3. . . . . 72
- 6.5 Zusammenhang des Koeffizienten  $\delta$  mit der Schichtdicke. Für zunehmende Schichtdicke nimmt  $\delta$  immer weiter ab. Dies ist gleichbedeutend damit, dass die Zahl der freien Ladungsträger und somit die Leitfähigkeit der Schichten mit wachsender Dicke immer geringer wird. . . . . 74
- 6.6 Region des Fe3p und Mg2p Peaks für die präparierten Schichtdicken. Zunächst wurde jede Messung anhand des Mg2p Peaks geeicht. Es mussten drei Fitfunktionen für die jeweiligen Ionenspezies benutzt werden. Die funktionale Verschiebung der einzelnen Fitfunktionen wurde auf einen für die Ionen charakteristischen Energiebereich festgelegt [47, 7]. . . . . 75
- 6.7 Anteile der Ionenspezies im Fe3p-Mg2p Bereich. . . . . 75

6.8	Region des Fe2p Peaks für die präparierten Schichtdicken. Zusätzlich dargestellt ist ein der gleiche Bereich einer Schicht aus reinem Eisen der Schichtdicke 15 nm. Gegenüber dem Fe2p-Zustand für reines Eisen kommt es durch die Oxidation zu einem chemical shift von 3eV [71]. Die Position des $Fe2p_{3/2}$ Peaks bei etwa 711 eV lässt vermuten, dass es sich bei den Schichten um Magnetit $Fe_3O_4$ handelt. Das Auftreten von leichten Satelliten im Bereich von 716 eV bei den beiden dünneren Eisenoxidschichten, deutet auf die Bildung entweder einer Mischphase der Art $Fe_2^{3+}X^{2+}O_4^{2+}$ oder der Bildung von Wüstit $Fe^{2+}O^{2-}$ hin [7]. Um eine exakte Auswertung durchzuführen, müssten jedoch unvertretbar viele Fitfunktionen benutzt werden [47]. Es wird vermutet, dass es sich bei dem Element X um $Mg^{2+}$ handelt. . . . .	76
6.9	Verhältnis des O1s zum Fe2p Peak. Mit zunehmender Schichtdicke wird der Sauerstoffanteil immer größer. Die Bereiche der einzelnen Oxidspezies sollen nur angedeutet sein und sind nicht als so scharf abgegrenzt zu verstehen. . . . .	77
6.10	CTRs der Eisenoxide bezogen auf die (01)-Richtung der Oberfläche des Magnesiumoxids. . . . .	78
6.11	CTRs der Eisenoxide bezogen auf die (11)-Richtung der Oberfläche des Magnesiumoxids. . . . .	79
6.12	(00)-Stange der 6,1 nm Eisenoxid Probe gemessen am Messplatz W1 im Oktober 2008 bei 10 keV. Messung um den zweiten BRAGG-Reflex. Die grüne Kurve zeigt den Betrag der Schicht laut Simulation. Es ergibt sich eine Schichtdicke von 13 Lagen $Fe_3O_4$ , $d_{Fe_3O_4}=5,487$ nm und eine Gesamtschichtdicke von $d_{Adsorbat}=5,505$ nm. . . . .	80
6.13	(01)-Stange der 6,1 nm Eisenoxid Probe gemessen am BW2 Messplatz im April 2009. Messung um den $(0\ 1\ \frac{1}{2})$ -Reflex. Die grüne Kurve zeigt den Beitrag des Adsorbats laut Simulation. Es ergibt sich eine Schichtdicke von 14 Lagen $Fe_3O_4$ , $d_{Fe_3O_4}=5,876$ nm und eine Gesamtschichtdicke von $d_{Adsorbat}=5,991$ nm. . . . .	81
6.14	Vergleich der Messungen des (002)-Reflexes an der 6,1 nm Eisenoxidschicht. Links die Messung im Oktober 2008 am W1 Messplatz und rechts die Messung vom April 2009 am Messplatz BW2. Beide sind mit demselben Modell wie in Abbildung 6.12 gefittet. Es scheint keinerlei signifikante Alterungen der kristallinen Struktur zu geben. . . . .	81
6.15	$(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Reflex der 6,1 nm Eisenoxid Probe. Die Präsenz dieses Reflexes schränkt die Spezies des Adsorbates auf Magnetit oder Maghemit ein. Das zu erwartende Maximum bei einem Magnetit Festkörper wäre bei 0.5015. Siehe dazu Abbildung 6.10. . . . .	82

- 6.16 (00)-Stange der 11,2 nm Eisenoxid Probe gemessen am W1 Messplatz im Oktober 2008. Messung um den 2. BRAGG-Reflex. Links die Simulation für eine Säule bestehend aus  $Fe_3O_4$  auf dem MgO Substrat. Rechts ist zwischen dem  $Fe_3O_4$  und dem Substrat eine zusätzliche Wüstit  $FeO$  Schicht aus 4 Lagen eingeschoben. Die rechte Simulation hat zwar Defizite bei den relativen Intensitäten, dennoch scheint sie im Mittel die Realität besser zu beschreiben. . . . . 82
- 6.17 (01)-Stange der 11,2 nm Eisenoxid Probe gemessen am BW2 Messplatz im Februar 2009. Messung um den  $(0\ 1\ \frac{1}{2})$ -Reflex. Die grüne Kurve zeigt den Betrag des Adsorbats laut Simulation. Es ergibt sich eine Schichtdicke von 14 Lagen  $Fe_3O_4$ ,  $d_{Fe_3O_4}=5,876$  nm und eine Gesamtschichtdicke von  $d_{Adsorbat}=5,991$  nm. . . . . 83
- 6.18  $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ -Reflex der 11,2 nm Eisenoxid Probe. Das Maximum liegt näher bei  $L=0,5$  als bei der 6,1 nm Probe. Ebenfalls hat die Halbwertsbreite deutlich abgenommen. . . . . 84
- 6.19 Erster und Zweiter BRAGG-Reflex auf der spekularen Stange der 21,4 nm Eisenoxidschicht. Für die Simulation wurde an beiden Reflexen die gleiche Anzahl an Lagen und der gleiche Grenzflächenabstand angenommen. . . . . 85
- 6.20 a) LEED Beugungsbild des MgO(001) Substrates nach der Reinigung. Die kubische Oberflächeneinheit zelle ist gut zu erkennen. b) Beugungsbild einer aufgedampften Eisenoxidschicht. Die Einheit zelle ist im reziproken Raum halb so groß. Ebenso erkennt man die  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ -Überstruktur. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich um Magnetit handelt [10, 7, 74, 11]. Die Eisenoxidschichten wurden bei einer Substrattemperatur von  $300^\circ\text{C}$  aufgedampft und für 10 Minuten in  $10^{-5}$  mbar Sauerstoff ausgeheilt. Beide LEED Bilder wurden bei einer Energie von 158 eV aufgenommen. Gegenüber den Schichten, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden, ist nun die Oberflächeneinheit zelle kristallin. . . . . 87

6.21 LEED Beugungsbilder dreier Eisenoxidschichten bei 75eV die 15 Min. in  $10^{-5}$  mbar Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen ausgeheilt wurden. a) Bei Raumtemperatur entsteht eine leichte Kristallinität der Schicht. Rechts oben und unten sind sehr diffuse Reflexe erahnbar. b) Bei 100°C ist die kubische Einheitszelle zu erkennen, es sind nahezu alle Reflexe ähnlich dem Beugungsbild von Magnesium(001) vorhanden. c)  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$  Überstruktur durch das Ausheilen der Schicht bei 300°C gut zu erkennen. Das Beugungsbild der Schicht bei 200°C liegt im Ergebnis genau dazwischen und zeigt bereits leichte  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ -Überstrukturen, leider wurde es durch einen technischen Fehler nicht gespeichert. Es darf wiederum vermutet werden, dass es sich um Magnetit handelt [7, 74]. Zu größeren Temperaturen hin bildet sich eine Magnetit Oberflächeneinheitszelle. XPS- und XRD-Untersuchungen sollen dies bestätigen. . . . . 88

6.22 XRR an Eisenoxidschichten, die reaktiv auf ein geheiztes Substrat aufgewachsen wurden. Die Substrattemperatur betrug 300°C, der Sauerstoffdruck  $10^{-6}$  mbar. Nach dem Aufdampfen wurden die Proben für 10 Minuten in einer  $10^{-5}$  mbar Sauerstoffatmosphäre ausgeheilt. . . . . 89

6.23 XRR an Eisenoxidschichten, die reaktiv auf ein ungeheiztes Substrat aufgewachsen wurden. Die Substrattemperatur wurde danach variiert. Der Sauerstoffdruck betrug beim Aufwachsen  $10^{-6}$  mbar. Die Menge des aufgedampften Eisenoxids betrug für alle Proben 1,5 kHz. Nach dem Aufdampfen wurden die Proben für 15 min. in einer  $10^{-5}$  mbar Sauerstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen ausgeheilt. . . . . 91

6.24 Abhängigkeit der einzelnen Schichtdicken für die Ausheiltemperaturen. Mit steigender Temperatur nimmt die Dicke der Zwischenschicht zu, wohingegen die der Eisenoxidschicht abnimmt. Die reale Komponente des komplexen Brechungsindex  $\delta$  der Eisenoxidschicht nimmt immer weiter ab. Siehe dazu Abbildung 6.25. . . . . 92

6.25 Realer Teil des komplexen Brechungsindex der Eisenoxidschicht  $\delta_{Eisenoxid}$ . Mit zunehmender Ausheiltemperatur ist  $\delta$  zunächst noch konstant, um dann bei 300°C abrupt um 30% zu fallen. Dies spricht für eine massive Umwandlung in der Struktur des Adsorbats. . . . . 92

- 6.26 Region des Fe3p und Mg2p Peaks für verschiedene Ausheiltemperaturen. Der Sauerstoffdruck, die Ausheildauer und die Menge des aufgedampften Eisenoxids ist für alle Proben gleich. Es ist eine leichte Verschiebung des Fe3p Peaks zu höheren Energien zu erkennen, der Anteil der  $Fe^{3+}$  Ionen nimmt also stetig zu. Sein genauer Anteil ist in Abbildung 6.28 dargestellt. Die Spektren wurden jeweils an dem Mg2p-Zustand geeicht. Die Bindungsenergien der Eisenionen wurden innerhalb der Grenzen nach [7] während des Fits variiert. . . . . 93
- 6.27 Region des Fe3p und Mg2p Peaks für verschiedene Temperdauern. Der Sauerstoffdruck beträgt  $10^{-5}$  mbar und die Ausheiltemperatur  $300^{\circ}\text{C}$ . Es ist eine leichte Verschiebung des Fe3p Peaks zu höheren Energien zu erkennen, der Anteil der  $Fe^{3+}$  Ionen nimmt also stetig zu. Sein genauer Anteil ist in Abbildung 6.29 dargestellt. . . . . 94
- 6.28 Anteile der Ionen im Fe3p-Mg2p Bereich. Der Anteil der zweiwertigen Ionen teilt sich unterschiedlich zwischen den  $Fe^{2+}$ - und Mg2p-Ionen auf, wobei beide Anteile für die Ausheiltemperaturen nahezu konstant sind. Dies spricht dafür, dass das segregierte MgO bereits vorher in der Eisenoxidschicht vorhanden war, da sich das Signal im Gegensatz zu den XRR Ergebnissen kaum verändert. . . . . 95
- 6.29 Anteile der Ionen im Fe3p-Mg2p Bereich. Der Anteil der dreiwertigen Eisenionen nimmt mit der Ausheildauer zu, wohingegen der  $Fe^{2+}$ -Anteil immer weiter abnimmt. Ebenso findet sich eine Steigerung des Mg2s Anteils. . . . . 95
- 6.30 Region des Fe2p Peaks für die verschiedenen Ausheiltemperaturen. Die Position des  $Fe2p_{3/2}$  Peaks bei etwa 711 eV lässt vermuten, dass es sich bei den Schichten um Magnetit  $Fe_3O_4$  oder Maghemit  $Fe_2O_3$  handelt. Das Auftreten eines Satelliten im Bereich von 718-719 eV bei der höchsten Ausheiltemperatur, deutet wiederum auf die Bildung von Maghemit  $Fe_2^{3+}O_3^{2+}$  hin [7]. Die Schichtdicken der Proben betragen zwischen 2,7 und 4,1 nm, vgl. Tabellen 6.8, 6.7 und 6.6 . . . . . 96
- 6.31 Region des Fe2p Peaks für die verschiedenen Ausheildauern. Es wurden Proben mit einer 2kHz Eisenoxidschicht untersucht. Die Position des  $Fe2p_{3/2}$  Peaks bei etwa 711-712 eV legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den Schichten um Magnetit  $Fe_3O_4$  handelt. Die Dicke der Eisenoxidschicht betrug etwa 8,5 nm 6.4. Dennoch wandert der  $Fe2p_{3/2}$ -Peak mit zunehmender Ausheildauer leicht um etwa 0,6 eV zu höheren Energien. Dies ist der einzige Hinweis für eine Veränderung des Eisenoxids mit der Ausheildauer. . . . . 97

6.32 Spekulare Stange der 8,5 nm Eisenoxidschicht. LAUE-Oszillationen lassen sich nur am (001)-Reflex erkennen. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie von 10 keV im Oktober 2008 am Messplatz W1 durchgeführt. Das Fehlen von Oszillationen am zweiten BRAGG-Reflex L=2 unterstützt die in Tabelle 6.4 bestimmte, relativ große Rauheit. . . . . 98

6.33 (00)-Stange der 8,5 nm Eisenoxidschicht gemessen am W1 Messplatz im Oktober 2008. Messung um den ersten BRAGG-Reflex. Die grüne Kurve zeigt den Betrag des Adsorbats laut Simulation. Es ergibt sich eine Schichtdicke von 22 Lagen  $Fe_3O_4$ ,  $d_{Fe_3O_4}=9,255$  nm und eine Gesamtschichtdicke von  $d_{Adsorbat}=10,315$  nm. . . . . 99

6.34  $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Reflex der 8,5 nm Eisenoxid Probe. Das Maximum liegt näher bei L=0,5 als bei den Raumtemperatur Proben. Ebenfalls hat die Halbwertsbreite deutlich abgenommen. Siehe dazu Abbildungen 6.18 und 6.15. . . . . 100

6.35 Region um den (001)-Reflex für verschiedene Ausheiltemperaturen. Der Grad der vertikalen Ordnung im Gitter scheint für die bei 100°C ausgeheilten Eisenoxidschicht gegeben zu sein und nimmt bei der mittleren Probe sichtbar ab. Bei 300°C scheint das Gitter vertikal gut geordnet zu sein, Periodenlänge und Struktur der LAUE-Oszillationen ähneln wiederum der 100°C Probe, sind jedoch wesentlich ausgeprägter. . . . . 101

6.36 Region um den (111)-Reflex für die extremalen Ausheiltemperaturen. Der Grad der Ordnung im Gitter ist für die bei 100°C ausgeheilte Eisenoxidschicht geringer. Die Kristallinität nimmt zu höheren Ausheiltemperaturen auch für die lateralen Gitterkonstanten zu, die Fringes sind wesentlich strukturierter. 101

6.37 (01)-Stange der beiden bei 100 und 300°C ausgeheilten Proben. Der Reflex bei  $L=\frac{1}{2}$  ist eine Überlagerung aus dem Substrat und Adsorbat. Handelt es sich bei dem aufgewachsenen Eisenoxid um Maghemit oder Magnetit, findet sich wie hier ein weiterer Reflex bei L=1. Im Gegensatz zu den bisherigen Messungen, vgl. Abbildungen 6.35 und 6.36 sind um den Substratreflex bei  $L=\frac{1}{2}$  die LAUE-Oszillationen für die bei 300°C ausgeheilten Magnetit-Schicht deutlich weniger ausgeprägt. . 102

6.38 LEED Beugungsbilder einer Eisenoxidschicht in ihren verschiedenen Präparationsstufen. Die Elektronenenergie betrug 90 eV. a) MgO Substrat gereinigt vor dem Aufdampfen. b) 3,4kHz Eisenoxid aufgedampft bei Raumtemperatur. c) Adsorbatschicht nach dem ersten Ausheilen, 20 Min. bei 500°C in  $10^{-5}$  mbar Sauerstoff. d) Weitere 20 Min. Ausheilen bei denselben Parametern wie in c). . . . . 106

- 6.39 LEED Beugungsbilder einer Eisenoxidschicht in seinen verschiedenen Präparationsstufen. Die Elektronenenergie betrug 90 eV. a) Schicht direkt nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur. b) Nach dem Ausheilen der Schicht bei 600-700°C zeigt sich die  $1 \times 4$ -Rekonstruktion der Oberfläche, bei der Bildung von Magnesioferrit. Sie entsteht durch die Entfernung der tetraedrisch koordinierten Kationen [5]. Die Gitterkonstanten der primitiven Einheitszelle beträgt für die  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ -Überstruktur  $6 \times 6 \text{ \AA}$ , im Fall der rekonstruierten  $1 \times 4$ -Oberfläche  $6 \times 24 \text{ \AA}$ . c) Durch einen Defekt in der Vakuumkammer wurde die Oberfläche der Umgebungsatmosphäre exponiert. Die Rekonstruktion der Oberfläche ist nach der Exposition mit Luft nicht mehr nachweisbar. . . . . 107
- 6.40 XRR-Untersuchungen an Hochtemperatur Eisenoxidschichten. Simulationen von iXRR werden als durchgezogene Linien dargestellt. Es wurden 2 Proben mit hoher Ausheiltemperatur untersucht. Als Vergleich ist die Reflektometriestange einer nicht ausgeheilten Schicht mit gleicher Verdampferfrequenz dargestellt. Alle Proben hatten eine Schichtdicke von 3,4 kHz und wurden zunächst bei Raumtemperatur aufgedampft, um danach mit der genannten Temperatur ausgeheilt zu werden. Die  $>600^\circ\text{C}$  Probe wurde durch einen Defekt der Laboratmosphäre ausgesetzt, daher sind die Proben nur bedingt vergleichbar. . . . . 108
- 6.41 Region des Fe3p und Mg2p Peaks für alle verschiedenen Ausheiltemperaturen. Die Ausheildauern betragen zwischen 10 und 20 Minuten. Es ist eine Verschiebung des Fe3p Peaks zu höheren Energien zu erkennen, der Anteil der  $Fe^{3+}$  Ionen steigt also. Sein genauer Anteil ist in Abbildung 6.42 dargestellt. Die Spektren wurden wiederum an dem Mg2p-Zustand geeicht. Die Bindungsenergien der Eisenionen wurden innerhalb der Grenzen nach [7] gehalten. . . . . 110
- 6.42 Anteile der Ionen im Fe3p-Mg2p Bereich. Der Anteil der dreiwertigen Eisenionen nimmt mit der Ausheiltemperatur zu, wohingegen der  $Fe^{2+}$ -Anteil immer weiter abnimmt. Ebenso findet sich eine Steigerung des Mg2p Anteils. Überdies beobachten wir eine besondere Steigerung des  $Fe^{3+}$  Anteils ab  $300^\circ\text{C}$ , hier existieren nahezu keine zweiwertigen Eisenionen mehr. . . . . 111

6.43 Region des Fe3p und Mg2p Peaks für die bei 500°C ausgeheilte Schicht. Zum besseren Vergleich ist hier, zusätzlich zu den Fe3p Regionen bei den einzelnen Ausheildauern, eine Raumtemperatur Probe gezeigt, um die Ausgangssituation vor dem Ausheilen zu dokumentieren. Ähnlich der bereits erläuterten >600°C Eisenoxidschicht entstehen nach einer der totalen Umwandlung aller Eisenionen in  $Fe^{3+}$  wiederum zweiwertige Eisenionen. . . . . 112

6.44 Anteile der Ionen im Fe3p-Mg2p Bereich. Der Anteil der dreiwertigen Eisenionen steigt mit der zunehmenden Ausheildauer weiter an, demgegenüber sind nach 20 Minuten keinerlei  $Fe^{2+}$ -Ionen vorhanden. Nach weiteren 20 Minuten sind jedoch wiederum  $Fe^{2+}$ -Ionen vorhanden. Der Anteil des segregierten Magnesium steigt parallel von 15 auf 20 %. . . . . 112

6.45 Region des Fe2p Peaks für die Ausheiltemperaturen oberhalb 300°C. Zum Vergleich ist eine bei Raumtemperatur aufgedampfte und nicht ausgeheilte Schicht mit einer Dicke von 15 nm, vgl. Tabelle 6.9 dargestellt. Die Dicke der Schichten bei 500 und >600°C ist durch XRR in den Tabellen 6.11 und 6.10 bestimmt und liegt zwischen 12 und 15 nm. Die Position des  $Fe2p_{3/2}$  Peaks bei etwa 712 eV lässt vermuten, dass es sich bei den Schichten um Magnetit oder Maghemit handelt. Das Auftreten eines Satelliten im Bereich von 720-722 eV bei der höchsten Ausheiltemperatur, deutet auf die Bildung von Maghemit  $Fe_2^{3+}O_3^{2-}$  hin [7]. Alle in diesem Temperaturbereich ausgeheilten Schichten weisen diesen Satelliten auf. Er zeigte sich bereits bei einer Ausheiltemperatur von 300°C, vgl. Abbildung 6.30. . . . . 113

6.46 Region des Fe2p Peaks für die 500°C Schicht. Bereits nach 20 minütigem Ausheilen ist ein Satellit zu beobachten. Wird die Schicht für weitere 20 Minuten ausgeheilt, so wird dieser Satellit noch deutlicher. Dies spricht dafür, dass sich die Schicht von Eisen(II,III)-oxid zu Eisen(III)-oxid umwandelt und seine Kristallinität weiter zunimmt. . . . . 114

6.47 Region um den (001)-Reflex für verschiedene Ausheiltemperaturen. Der Grad der vertikalen Ordnung im Gitter ist für die bei Raumtemperatur ausgeheilte Eisenoxidschicht relativ hoch. Bei 500°C scheint das Gitter keinerlei vertikale Ordnung zu haben. Erst bei der hohen Ausheiltemperatur >600°C sind wieder LAUE-Oszillationen zu beobachten. Die Anzahl der Oszillationen ist jedoch wesentlich geringer. . . . . 115

- 6.48 Region um den (002)-Reflex für verschiedene Ausheiltemperaturren. Der Grad der vertikalen Ordnung im Gitter ist für die bei Raumtemperatur ausgeheilte Eisenoxidschicht relativ hoch. Bei 500°C scheint das Gitter keinerlei vertikale Ordnung zu haben. Ebenso wie in Abbildung 6.47 lassen sich bei der hohen Ausheiltemperatur >600°C wieder LAUE-Oszillationen beobachten. Oberhalb des (002)-Reflexes ist ein Adsorbat-Peak deutlich sichtbar. . . . . 116
- 6.49 (01)-Stange der Raumtemperatur und >600°C ausgeheilte Proben. Der Reflex bei  $L=\frac{1}{2}$  ist eine Überlagerung aus dem Substrat und Adsorbat. Handelt es sich bei dem aufgewachsenen Eisenoxid um Maghemit oder Magnetit findet sich wie hier ein weiterer Reflex bei  $L=1$ . Dieser Reflex ist für die > 600°C ausgeheilte Probe deutlich ausgeprägt und bei der Raumtemperatur nur schwach vorhanden. Für die ausgeheilte Probe finden sich um den Substratreflex bei  $L=\frac{1}{2}$  schwache LAUE-Oszillationen, verglichen mit der Raumtemperatur Probe. 117
- 7.1 Entwicklung des Eisenoxid Schichtsystems beim Raumtemperatur. Das initiale Wachstum bei dünnen Schichten findet als Wüstit  $Fe_{1-\delta}O$  statt. Danach entsteht eine Mischphase. Bei mittleren Schichtdicken  $d \approx 11$  nm muss im XRD ein Schichtsystem aus Magnetit  $Fe_3O_4$  mit einer darunter liegenden Wüstit-schicht angenommen werden. Im XPS scheint aufgrund der geringen Ausdringtiefe der Photoelektronen die Schicht bereits vollständig aus Magnetit zu bestehen. Erhöht man die Schichtdicke weiter, kann die Simulation der XRD Messungen mit einem reinen Magnetit-system durchgeführt werden. XPS-Untersuchungen bestätigen bei der maximalen Schichtdicke diese Ergebnisse. Im Volumen ist das Material in jedem Fall jedoch nur teilweise, an der Oberfläche gar nicht kristallin. . . . . 120
- 7.2 Entwicklung des Eisenoxidschichtsystems bei verschiedenen Ausheiltemperaturren. Es entsteht eine segregierte Magnesiumoxidschicht auf dem Eisenoxid. Ihre Schichtdicke ist abhängig von der Ausheiltemperatur. Die Kristallinität der Schicht erhöht sich sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche. Da die für Magnetit  $Fe_3O_4$  charakteristische  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - R45^\circ$ -Rekonstruktion der Oberfläche für die bei 200°C und 300°C ausgeheilte Probe im LEED noch sichtbar ist, ist die segregierte MgO-Schicht zumindest bei der 300°C Probe nicht geschlossen. Im XRD zeigt sich eine erhöhte Kristallinität für die zunehmende Ausheiltemperatur, ebenfalls treten an den bereits bei Raumtemperatur gemessenen Adsorbatreflexen Oszillationen auf. . . . . 121

---

8.1	MOKE-Polarplot des Koerzitivfeldes der bei 300°C auf geheiztem Substrat hergestellten Eisenoxidschicht der Dicke 13,1 nm, vgl. für XRR-Ergebnisse Tabelle 6.5. Deutlich zu erkennen ist die vierzählige magnetische Anisotropie der leichten und schweren Magnetisierungsrichtungen. Die Messung wurde freundlicherweise von Timo Kuschel zur Verfügung gestellt. . . . .	124
-----	---	-----



# Tabellenverzeichnis

6.1	6,1 nm Eisenoxid bei RT (1000Hz) . . . . .	73
6.2	11,2 nm Eisenoxid bei RT (2000Hz) . . . . .	73
6.3	21,4 nm Eisenoxid bei RT (4000Hz) . . . . .	73
6.4	8,5 nm Eisenoxid bei geheiztem Substrat (2000Hz) + MgO Schicht . . . . .	89
6.5	13,1 nm Eisenoxid bei geheiztem Substrat (4000Hz) . . . . .	90
6.6	4 nm Eisenoxid bei 100°C Ausheiltemperatur . . . . .	91
6.7	4,1 nm Eisenoxid bei 200°C Ausheiltemperatur . . . . .	92
6.8	2,7 nm Eisenoxid bei 300°C Ausheiltemperatur . . . . .	92
6.9	15,2 nm Eisenoxid bei Raumtemperatur . . . . .	109
6.10	12,4 nm Eisenoxid bei 500°C . . . . .	109
6.11	15,1 nm Eisenoxid bei >600°C . . . . .	109

# Lebenslauf

## Bernd Zimmermann

E-Mail: BerndJosefZimmermann@gmail.com  
Geboren am: 08. Oktober 1978  
Ort: Haren (Ems)  
Nationalität: Deutsch

## Schule & Studium

1985 – 1989 Ansgarschule in Haren  
1989 – 1991 Gymnasium Marianum in Meppen  
1991 – 1998 Gymnasium Haren und Abitur  
1999 – 2005 Studium der Physik in Osnabrück  
2004 – 2005 Diplomarbeit in der AG Elektronenspektroskopie (Prof. Neumann)  
**Titel:** *Untersuchung der mechanischen Eigenschaften plasmamodifizierter Polymeroberflächen mit AFM*  
September 2005 Abschluss als Diplom Physiker  
2005 – 2010 Promotionsstudium und wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG (Prof. Wollschläger) an der Universität Osnabrück  
2. Quartal 2010 Promotion an der Universität Osnabrück, Prof. Dr. Wollschläger  
**Thema:** *Epitaktisches Wachstum und Charakterisierung ultradünner Eisenoxidschichten auf Magnesiumoxid(001)*

## Universitäre Tätigkeiten

Tutor *Mathematik für Wirtschaftswissenschaften I+II*  
2002-2004 Mitglied im Studentenparlament  
2005-2010 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG Dünne Schichten und Grenzflächen, Teilnahme an verschiedenen Tagungen, Konferenzen, Workshops und User Meetings zur Präsentation von Postern und Vorträgen, Betreuung von Vorlesungen und Praktika

## **Fremdsprachen**

Gute Englisch-Kenntnisse in Wort und Schrift.

## **Kenntnisse im Bereich EDV**

Gnuplot, Matlab, Origin

$\LaTeX$ , Ms Office, Open Office

Corel Draw, Inkscape, Gimp, Micrografx Graphics Suite

Thunderbird, Outlook

Acrobat Standard, Ghostview, Ghostscript

## **Ehrenamtliche Tätigkeiten**

Gruppenleiter und Materialwart im Pfadfinderstamm  
St. Franziskus Haren(Ems)

Vorbereitung von Sommer- und Pfingstzeltlagern

Teilnahme an Weiterbildungskursen für Gruppenleiter

## **Private Interessen**

Wandern, Radfahren und Radreisen mit dem Zelt

Computer (Hardware-Optimierung, Netzwerk, Grafik)

Schwimmen, Wassersport und Angeln

Arbeiten und Basteln mit Holz, Metall und Elektronik

Astronomie

## **Nebentätigkeiten während des Studiums**

Leitung von Veranstaltungen im Planetarium des Natur-  
kundemuseums Osnabrück

Aushilfskraft bei Röchling Engineering Plastics KG

Nachhilfelehrer für Mathematik, Physik, Chemie, Eng-  
lisch und Latein



# Abkürzungsverzeichnis

$c$	Vakuumllichtgeschwindigkeit
$\varepsilon_0$	elektrische Feldkonstante
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$\hbar$	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum $\frac{h}{2\pi}$
$e$	Ladung des Elektrons
$m_e$	Masse des Elektrons
$\vec{k}_i$	Wellenvektor der einfallenden Strahlung
$\vec{k}_f$	Wellenvektor der gestreuten Strahlung
$\vec{q}$	Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$
$\mathbb{Z}$	Menge der ganzen Zahlen mit 0
$\mathbb{N}$	Menge der natürlichen Zahlen mit 0
UHV	Ultravochvakuum
MBE	Molekularstrahlepitaxie
SQUID	Supraleitende Quanteninterferenzeinheit-Suszeptometrie
MOKE	Magnetooptischer Kerr-Effekt
XRR	Röntgenreflektometrie
XRD	Röntgenbeugung
(GI)XRD	Röntgenbeugung mit streifendem Einfall
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen
CTR	Beugungsstange
$Fe_3O_4$	Magnetit
$Fe_2O_3$	hier: $\gamma - Fe_2O_3$ Maghemit
$FeO$	Wüstit
$MgO$	Magnesiumoxid
$fcc$	kubisch flächenzentriert
$bcc$	kubisch raumzentriert
nm	Nanometer, $1\text{nm} \hat{=} 10^{-9}\text{m}$
Å	Ångström, $1\text{Å} \hat{=} 10^{-10}\text{m}$
mbar	Millibar, $1\text{mbar} \hat{=} 10^{-3}\text{bar}$
$n$	<i>komplexer</i> Brechungsindex $n=1 - \delta + i\beta$
$\delta$	reale Komponente des <i>komplexe</i> Brechungsindex $n$
$\beta$	komplexe Komponente des <i>komplexen</i> Brechungsindex $n$

