

Anfangsstadium des epitaktischen Wachstums von MgO auf Fe₃O₄ (001)-Schichten

Bachelorarbeit vorgelegt im Rahmen der Prüfung
für den Zwei-Fächer-Bachelor-Studiengang
im Teilstudiengang Physik

Matrikel-Nummer: 953851

Osnabrück, 25. Juli 2014

Autor: Tabea NORDMANN

Erstprüfender: Prof. Dr. Joachim WOLLSCHLÄGER

Zweitprüfender: Dr. Karsten KÜPPER

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Theoretische Grundlagen | 5 |
| 2.1. XRR - Röntgenreflektometrie | 5 |
| 2.2. LEED - Beugung niederenergetischer Elektronen | 8 |
| 2.2.1. Auswertung des (11)-Reflexes | 9 |
| 2.3. XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie | 12 |
| 2.3.1. Auswertung der Spektren | 13 |
| 2.4. Wachstumsmodi dünner Schichten | 15 |
| 3. Materialsystem | 19 |
| 3.1. Magnesiumoxid | 19 |
| 3.2. Magnetit - Fe_3O_4 | 20 |
| 4. Experimentelle Grundlagen | 21 |
| 4.1. Ultrahochvakuumkammer | 21 |
| 4.2. LEED-Messaufbau | 22 |
| 4.3. XPS-Messanlage | 23 |
| 4.4. Probenpräparation | 24 |
| 5. Ergebnisse und Diskussion | 27 |
| 5.1. XRR-Messungen | 28 |
| 5.2. LEED-Messungen | 32 |
| 5.3. XPS-Messungen | 38 |
| 5.3.1. Quantitative Auswertung des Fe 3p- und Mg 2p-Peaks | 38 |
| 5.3.2. Qualitative Auswertung des Fe 2p-Peaks | 46 |
| 5.4. Diskussion | 49 |
| 6. Zusammenfassung | 55 |
| Literaturverzeichnis | 57 |
| A. Anhang | 61 |

1. Einleitung

Die Suche nach leistungsfähigeren und energieeffizienteren Datenspeichern führte in den letzten Jahren zur Entwicklung des Forschungsfeldes Spintronik, das neben der Ladung der Elektronen auch deren magnetisches Moment zur Informationsverarbeitung nutzt [1, 2]. Ein großes Anwendungsgebiet der spintronischen Bauteile ist in der MRAM-Speichertechnik (en.: magneto-resistive random access memory) zu finden [3]. MRAMs sind nichtflüchtige Speicher, die aus magnetischen Tunnelkontakten (en.: magnetic tunnel junctions, MTJs) aufgebaut werden können [4]. Im Gegensatz zu herkömmlichen Speichern benötigen MRAMs keine permanente Stromversorgung, sodass die Akkulaufzeiten von elektronischen Geräten bei ihrem Einsatz deutlich erhöht und die Einschaltzeiten erheblich reduziert werden können, da die für den Betrieb notwendigen Daten nicht erst von einer Festplatte in den Arbeitsspeicher eingelesen werden müssen. Gegenüber anderen nichtflüchtigen Speichertechniken haben MRAMs den Vorteil, dass sie theoretisch unendlich oft beschreibbar sind.

Die magnetischen Tunnelkontakte bestehen aus zwei ferromagnetischen Schichten, die durch eine dünne isolierende Schicht getrennt werden (vgl. Abbildung 1.1). Wird zwischen den beiden ferromagnetischen Schichten eine elektrische Spannung angelegt, können Elektronen spinabhängig durch die Isolatorschicht hindurch tunneln, was ein quantenmechanisches Phänomen darstellt und mit den klassischen physikalischen Gesetzmäßigkeiten nicht zu erklären ist.

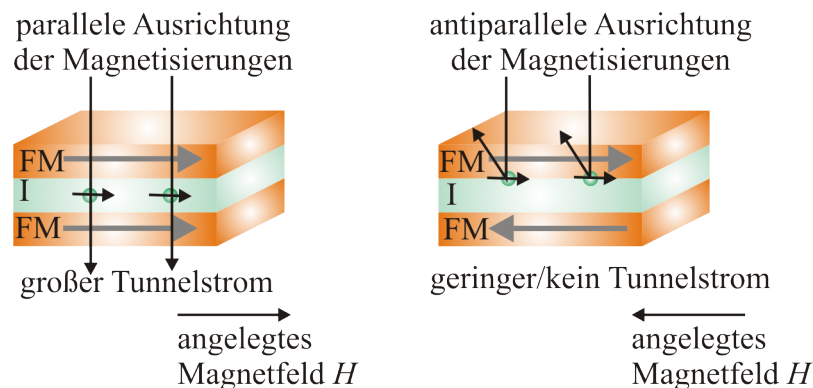


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung des TMR-Effektes in magnetischen Tunnelkontakten. Die magnetischen Tunnelkontakte bestehen aus zwei ferromagnetischen Elektroden (FM) und einer isolierenden Barriere (I). Für die parallele Ausrichtung der Magnetisierungen der beiden Elektroden tritt ein großer Tunnelstrom auf und für die antiparallele Ausrichtung kein bzw. ein geringer Tunnelstrom.

Die Richtung der Magnetisierung der beiden ferromagnetischen Schichten kann mit einem externen Magnetfeld unabhängig voneinander gesteuert werden. Bereits 1975 entdeckte Jullière anhand von Fe/GeO/Co -Tunnelkontakten bei 4.2 K eine Abhängigkeit des

Tunnelstroms von der relativen Ausrichtung der Magnetisierungen der beiden ferromagnetischen Schichten [5]. Für die parallele Ausrichtung der beiden Magnetisierungen ist der elektrische Widerstand geringer als für die antiparallele Ausrichtung. Damit ist der elektrische Tunnelstrom für die beiden Anordnungsmöglichkeiten unterschiedlich. Das externe Magnetfeld fungiert als Schalter zwischen den beiden Zuständen, denen die logische 0 und die logische 1 zugeordnet werden können. Die relative Widerstandsänderung zwischen den beiden Zuständen betrug 1975 bei Raumtemperatur weniger als 1 %, sodass der sogenannte magnetische Tunnelwiderstand (en.: tunnel magnetoresistance, TMR), dessen Größe von der Spinpolarisation an der Fermi-Kante der beiden Elektroden abhängt, zunächst nicht anwendbar schien.

Mit amorphen Al_2O_3 -Barrieren können inzwischen bei Raumtemperatur TMR-Effekte bis 70 % erzielt werden [6]. Bei Verwendung des Isolators Magnesiumoxid (MgO) verbessert sich der bei Raumtemperatur gemessene TMR-Effekt auf 604 % [7]. Ein Grund dafür ist, dass der Tunnelprozess der Elektronen in amorphen Barrieren deutlich komplexer verläuft als in kristallinen, da der Tunnelstrom durch Streuung der Elektronen an Gitterdefekten beeinträchtigt wird [8].

Vielversprechend für den Einsatz in MTJs als Elektrodenmaterial ist das ferrimagnetische halbmetallische Eisenoxid Magnetit (Fe_3O_4), dem eine einhundertprozentige Spinpolarisation an der Fermi-Kante und damit ein theoretisch unendliche großer TMR-Effekt zugewiesen wird. Darüber hinaus liegt die Curie-Temperatur mit 858 K weit über der Raumtemperatur [9]. Ein weiteres Argument für die Verwendung von Magnetit und Magnesiumoxid als Kontakt- bzw. Barrierematerial ist eine geringe Gitterfehlpassung der beiden Materialien von nur 0.3 %, sodass eine hervorragende kristalline Struktur der MgO -Barriere auf Magnetit, die für den ungestörten Tunnelprozess relevant ist, möglich sein sollte.

Um das Leistungsvermögen des Magnetits in Tunnelkontakten auszuschöpfen sind detaillierte Kenntnisse der Grenz- und Oberflächenstrukturen der Magnetit- und Magnesiumschichten notwendig, damit Grenzflächeneffekte wie die Diffusion von Magnesium oder die Reduktion der Magnetitelektroden durch das Aufbringen der MgO -Barriere zum antiferromagnetischen Eisenoxid Fe_{1-x}O in MTJs nicht eintreten [10, 11]. Durch Diffusion von Magnesiumionen an den Grenzflächen würden Schichtvermischungen stattfinden und sich dadurch magnetisch inaktive Zwischenschichten (en.: magnetic dead layers) ausbilden, die zu einer Reduzierung der Spinpolarisation des Magnetits und des TMR-Effektes in MTJ führen würden [12].

Die Untersuchung der Struktur und des Wachstums dünner Eisenoxidschichten, insbesondere von Magnetit, auf Magnesiumoxid bildeten in den letzten Jahren einen Forschungsschwerpunkt der AG Dünne Schichten und Grenzflächen [13, 14]. Das bewährte Herstellungsverfahren für die Magnetitschichten ist die reaktive Molekularstrahlepitaxie (en.: molecular beam epitaxy, MBE) von Eisen in einer Sauerstoffatmosphäre [15].

Im Rahmen dieser Arbeit wird auf zuvor präparierte Magnetitschichten mittels reaktiver MBE von Magnesium unter Sauerstoffatmosphäre bei verschiedenen Substrattemperaturen in mehreren Schritten Magnesiumoxid aufgebracht. Nach jedem Aufdampfschritt von Magnesiumoxid wird die Schicht mittels LEED (en.: low-energy electron diffraction) und XPS (en.: x-ray photoelectron spectroscopy) untersucht, um das Wachstumsverhalten der

ultradünnen Magnesiumoxidschichten auf Magnetit sowie die Struktur und Morphologie des Magnesiumoxides zu identifizieren. Während die LEED-Messungen Informationen zur Oberflächenmorphologie liefern sollen, stehen bei den XPS-Messungen die Aufklärung des Wachstumsmodus sowie die Analyse stöchiometrischer Veränderungen im Magnetit im Vordergrund.

Die für diese Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen werden in Kapitel 2 beschrieben. Informationen zu den verwendeten Materialien werden in Kapitel 3 gegeben. In Kapitel 4 werden die experimentellen Grundlagen zum Versuchsaufbau sowie zur Probenpräparation erläutert. Die Vorstellung, Auswertung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse erfolgt in Kapitel 5. Abschließend wird in Kapitel 6 eine Zusammenfassung und ein Ausblick auf weitere Untersuchungen dargestellt.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen erläutert. Zunächst wird in Kapitel 2.1 die Methode der Röntgenreflektometrie (XRR) eingeführt mit der die Schichtdicke dünner Schichtsysteme bestimmt werden kann. Darauf folgt in Kapitel 2.2 ein Überblick über die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED). Mit dieser Methode kann die Struktur kristalliner Oberflächen untersucht werden. Mit der in Kapitel 2.3 dargestellten Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) kann die chemische Zusammensetzung von Oberflächen ermittelt werden. Abschließend werden in Kapitel 2.4 die Wachstumsmodi dünner Schichten beschrieben.

2.1. XRR - Röntgenreflektometrie

Bei der Röntgenreflektometrie (en.: x-ray reflectivity, XRR) wird die Interferenz von reflektierter und transmittierter Röntgenstrahlung ausgenutzt, um die Schichtdicke von dünnen Schichten und die Oberflächen- und Grenzflächenrauheit zerstörungsfrei zu bestimmen. Die Röntgenstrahlung trifft unter den Einfallswinkeln $\alpha_i \leq 5^\circ$ auf die zu untersuchende Probe. Der Einfallswinkel ist dabei entgegen der Konvention bei vielen Streuexperimenten der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Probenoberfläche (vgl. Abbildung 2.7). In Abhängigkeit vom Einfallswinkel wird die Intensität des reflektierten Strahls im Ausfallswinkel $\alpha_r = \alpha_i$ gemessen.

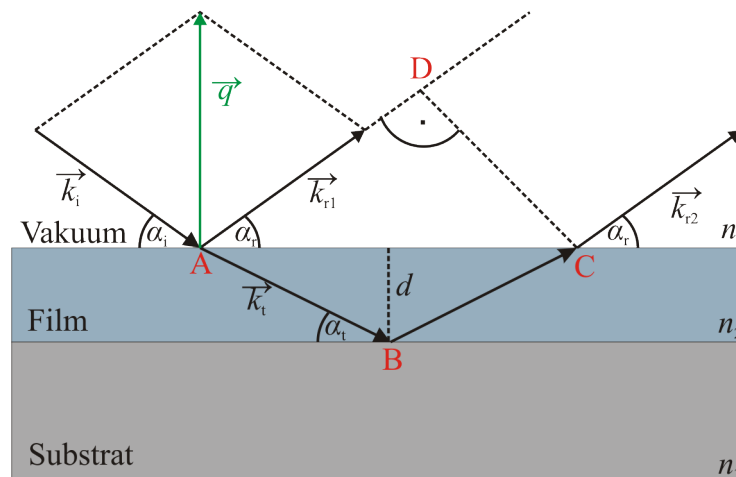


Abbildung 2.1.: Eine einfallende Welle (\vec{k}_i) trifft unter dem Winkel α_i auf die Probe und wird an beiden Grenzflächen (Vakuum/Film und Film/Substrat) zum Teil reflektiert (\vec{k}_r) und zum Teil transmittiert (\vec{k}_t). Im Ausfallswinkel $\alpha_r = \alpha_i$ wird die gesamte reflektierte Strahlung detektiert. Der Streuvektor \vec{q} steht senkrecht auf der Probenoberfläche.

Die Reflektivität eines Materials hängt vom komplexen Brechungsindex n ab, der für Röntgenstrahlung durch

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.1)$$

gegeben ist. Dabei ist δ die Dispersion und β die Absorption des jeweiligen Materials. Beide Größen liegen für Röntgenstrahlung in der Größenordnung von 10^{-5} bzw. 10^{-6} . Voraussetzung für die Schichtdickenbestimmung ist ein zumindest geringer Unterschied der Brechungsindizes der Materialien von Schicht und Substrat, der das Resultat unterschiedlicher Elektronendichte ist.

Für kleine Einfallswinkel tritt bis zu einem kritischen Winkel α_c Totalreflexion auf. Für bekannte Materialien kann der kritische Winkel näherungsweise über das Gesetz von Snellius aus der Absorption über den Zusammenhang

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (2.2)$$

bestimmt werden. Wenn der Einfallswinkel größer als der kritische Winkel ist, dringt ein Teil der Röntgenstrahlung in das Material ein und wird an der Grenzfläche zwischen Substrat und Film reflektiert und interferiert mit dem Rest der Röntgenstrahlung, der direkt an der Grenzfläche zwischen Vakuum und Film reflektiert wird.

Der Gangunterschied Δs der beiden Strahlen (vgl. Abbildung 2.7), ergibt sich zu

$$\Delta s = n_2 \cdot (\overline{AB} + \overline{BC}) - n_1 \cdot \overline{AD}. \quad (2.3)$$

Da die Unterschiede der Brechungsindizes verschiedener Materialien für Röntgenstrahlung sehr gering sind, kann das Phänomen der Brechung an den Grenzflächen bei der Transmission vernachlässigt werden. Mit der Annahme $n_1 \approx n_2 \approx 1$ lässt sich der Gangunterschied aus geometrischen Überlegungen (vgl. Abbildung 2.7) zu

$$\Delta s \approx 2 \cdot d \cdot \sin(\alpha_i) \quad (2.4)$$

vereinfachen, wobei d die Dicke des Films ist.

In Anhängigkeit vom Einfallswinkel α_i kommt es dabei zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz, sodass sich bei der Auftragung der Intensität gegenüber dem Einfallswinkel Oszillationen ergeben.

Für zwei benachbarte Intensitätsmaxima, die unter den Einfallswinkeln $\alpha_{i,m}$ und $\alpha_{i,n}$ erscheinen, entspricht der Gangunterschied der Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot (\sin \alpha_{i,n} - \sin \alpha_{i,m}). \quad (2.5)$$

Zu jedem Einfallswinkel gehört ein Streuvektor \vec{q} , der lediglich eine zur Oberfläche senkrechte Komponente besitzt, da der Einfallswinkel α_i und der Ausfallswinkel α_r gleich groß sind. Der Betrag q ¹ des Streuvektors kann aus dem Einfallswinkel α_i und der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung über

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\alpha_i) \quad (2.6)$$

¹ In dieser Arbeit wird der Betrag jedes Vektors \vec{z} als z geschrieben.

berechnet werden.

Bei Betrachtung der Differenz $\Delta q = q_n - q_m$, der zu den Einfallswinkeln $\alpha_{i,m}$ und $\alpha_{i,n}$ gehörenden Streuvektoren ergibt sich für die Schichtdicke d des Films

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q}. \quad (2.7)$$

Für Einschichtsysteme kann bei Auftragung der Intensität gegenüber dem Streuvektor q die Schichtdicke d aus der Periodizität Δq der Oszillation berechnet werden (vgl. Abbildung 2.2).

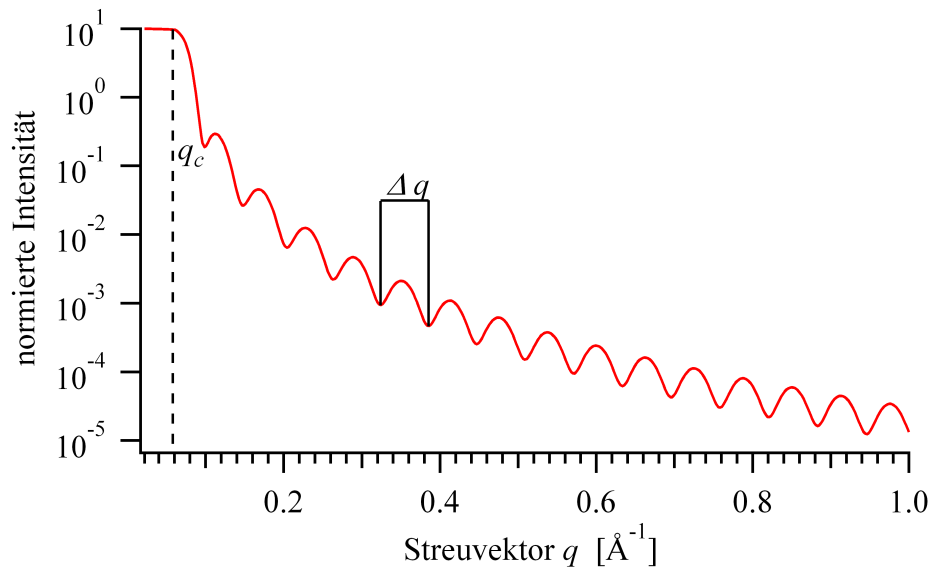


Abbildung 2.2.: Beispiel der Reflektivität eines Einschichtsystems. Bis zu einem kritischen Winkel α_c und zugehörigem Streuvektor q_c tritt Totalreflexion auf. Für größere Streuvektoren kommt es zu einer Verringerung der Intensität, da die Strahlung teilweise transmittiert wird. Die Oszillationen ergeben sich aus der Interferenz der an den Grenzflächen Vakuum/Film und Film/Substrat reflektierten Strahlung. Aus dem Abstand Δq von zwei Oszillationen lässt sich über $d = \frac{2\pi}{\Delta q}$ die Dicke des Films berechnen.

Für Mehrschichtsysteme, in denen mehrere Grenzflächen auftreten, kann Gleichung (2.7) nicht mehr zur Schichtdickenbestimmung verwendet werden, da der Gangunterschied zwischen mehreren Strahlen sowie Mehrfachstreuungen berücksichtigt werden müssen. Mithilfe der in der AG Wollschläger entwickelten Software iXRR lässt sich die Reflektivitätskurve beliebiger Schichtsysteme simulieren und an die Messdaten anpassen. Das Programm bestimmt rekursiv die Reflektivität der Schichten nach dem Parratt-Algorithmus [16]

$$R_{j-1,j} = \frac{r_{j-1,j} + R_{j,j+1} \exp(id_j q_j)}{1 + r_{j-1,j} R_{j,j+1} \exp(id_j q_j)}, \quad (2.8)$$

wobei d_j die Dicke der j -ten Schicht, q_j dem j -ten Streuvektor und $r_{j-1,j}$ dem Fresnel-Reflexionskoeffizienten der Grenzfläche zwischen $(j-1)$ -ter und j -ter Schicht entspricht. Eine genaue Beschreibung des Programms ist in [17] dargestellt.

Die Informationsgrundlage für dieses Kapitel sind die Bücher [18] und [19].

2.2. LEED - Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (en.: low-energy electron diffraction, LEED) ist eine oberflächensensitive Messmethode zur Charakterisierung von Kristalloberflächen. Die Informationstiefe beträgt aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen etwa drei bis fünf Monolagen. LEED wird außerdem zur Beurteilung der Oberflächenreinheit und der Anordnung von Adsorbaten eingesetzt. Die Messmethode beruht auf der Auswertung von Beugungsmustern, die durch Interferenz von Elektronenwellen entstehen. Den Elektronenwellen wird die De-Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (2.9)$$

zugeordnet. Um Beugungsmuster zu erhalten muss die Wellenlänge der Elektronen etwa genauso groß oder kleiner als der Gitterabstand der Atome im Kristall sein, sodass Elektronen mit einer Energie von 50 – 300 eV ($\lambda \approx 1 - 2 \text{ \AA}$) verwendet werden.

Zur Beschreibung von Beugungsphänomene, wird das Konzept des reziproken Raums verwendet. Die Punkte des zweidimensionalen reziproken Raums werden durch die Vektoren

$$\vec{G}_{hk} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* \quad (2.10)$$

mit $h, k \in (0, \pm 1, \pm 2, \dots)$ und den Richtungsvektoren \vec{a}^* und \vec{b}^* beschrieben. Die reziproken Richtungsvektoren \vec{a}^* und \vec{b}^* werden wie folgt aus den Richtungsvektoren \vec{a} und \vec{b} des Realraums berechnet:

$$\vec{a}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{b} \times \vec{n}}{|\vec{a} \times \vec{b}|} \quad \vec{b}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{a} \times \vec{n}}{|\vec{b} \times \vec{a}|} \quad (2.11)$$

Hier ist \vec{n} der Normalenvektor zur Oberfläche.

Im Gegensatz zur Beugung in drei Dimensionen existieren bei der Beugung an zweidimensionalen Oberflächen im reziproken keine Gitterpunkte sondern sogenannte Beugungsstangen, die senkrecht auf der Oberfläche stehen. Ein 2D Gitter kann als 3D Gitter mit unendlicher Periodizität in die Richtung senkrecht zur Oberfläche angesehen werden, sodass die Gitterpunkte im reziproken infinitesimal dicht aneinander liegen.

Für konstruktive Interferenz der Elektronenwellen und somit für das Auftreten von Beugungsreflexen müssen die Laue-Gleichungen

$$\vec{q} \cdot \vec{a} = 2\pi h \quad (2.12)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{b} = 2\pi k \quad (2.13)$$

erfüllt sein, wobei $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ der Streuvektor und \vec{k}_i der Wellenvektor der einfallenden Welle, \vec{k}_f der Wellenvektor der gestreuten Welle und h und k die bereits in Gleichung (2.10) verwendeten Millerschen Indizes zur Bezeichnung der Kristallebenen im Kristallgitter sind. Die Laue-Gleichungen können durch die zweidimensionale Ewald-Konstruktion

veranschaulicht werden (vgl. Abbildung 2.3). Dabei definiert der Satz aller möglichen Wellenvektoren der gestreuten Welle \vec{k}_f die Oberfläche der Ewald-Kugel, deren Radius dem Betrag der beiden Wellenvektoren $k_i = k_f$ entspricht, da die Streuung elastisch erfolgt. Dort wo die Schale der Ewald-Kugel Beugungsstangen schneidet sind die Laue-Gleichungen erfüllt, sodass Beugungsreflexe auftreten.

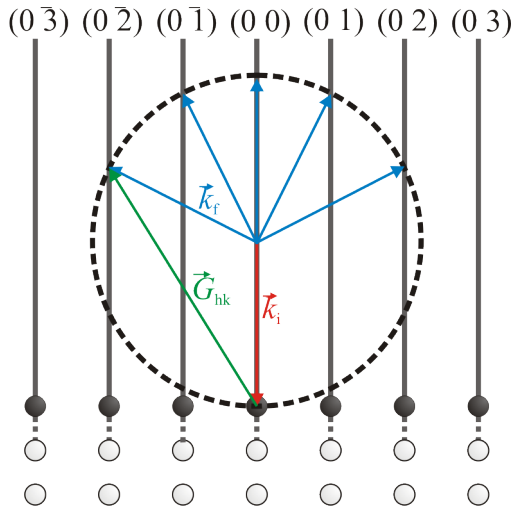


Abbildung 2.3.: 2D-Ewald-Konstruktion. \vec{k}_i ist der Wellenvektor der einfallenden und \vec{k}_f der Wellenvektor der gestreuten Welle. \vec{G}_{hk} ist der reziproke Gittervektor. Die Schale der Ewald-Kugel ist durch den Satz aller möglichen Wellenvektoren \vec{k}_f der gestreuten Welle definiert. Der Radius der Kugel entspricht dem Betrag der beiden Wellenvektoren $k_i = k_f$. Beugungsreflexe entstehen an den Schnittpunkten zwischen der Ewald-Kugel und den Beugungsstangen. [20].

Mit steigender Energie der Elektronen vergrößert sich der Radius der Ewald-Kugel, sodass mehr Stangen geschnitten werden und mehr Beugungsreflexe auftreten.

2.2.1. Auswertung des (11)-Reflexes

Die Auswertung des Profils eines LEED-Reflexes, also die Intensitätsverteilung entlang eines Querschnittes durch den Reflex, wird in dieser Arbeit folgendermaßen durchgeführt: Um den Reflex wird ein Rechteck gelegt (vgl. Abbildung 2.4) und die Intensitäten für jeden x-Wert entlang der y-Richtung, entlang der gelben Linie im Bild, summiert. Diese Summe wird gegenüber dem x-Wert aufgetragen. Bei der Auftragung ergibt sich das in Abbildung 2.4 rechts dargestellte Profil des Reflexes.

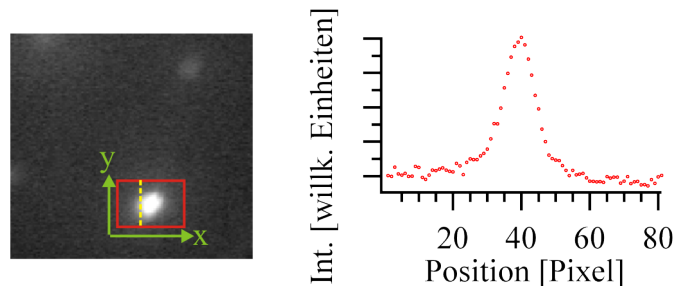


Abbildung 2.4.: Konstruktion eines Reflexprofils aus einem LEED-Bild. Um den Reflex wird ein Rechteck gelegt und die Intensitäten für jeden x-Wert entlang der gelben Linie summiert und gegenüber dem x-Wert aufgetragen, sodass sich das rechts im Bild dargestellte Reflexprofil ergibt.

Das Reflexprofil wird mithilfe des Matlab-Skriptes ReflexFit rekonstruiert, das in [21] beschrieben ist, um Parameter wie die Halbwertsbreite des Reflexprofils zu bestimmen. Als Untergrund wird ein Lorentzpeak und für den Profilverlauf ein Gaußpeak verwendet (vgl. Abbildung 2.5).

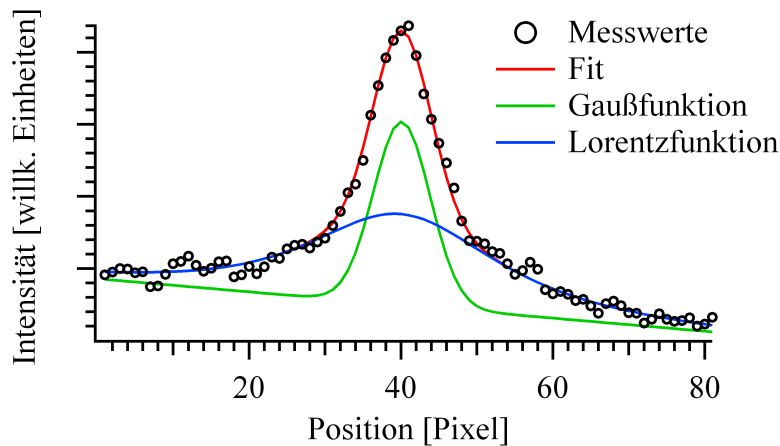


Abbildung 2.5.: Rekonstruktion des Reflexprofils. Die Messwerte sind in schwarz dargestellt und die Rekonstruktion in rot. Die Rekonstruktion setzt sich aus einer Lorentzfunktion (blau) als Untergrund und einer Gaußfunktion (grün) zur Rekonstruktion des Peakprofils zusammen.

Abweichungen von der idealen 2D-Periodizität wie Defekte in der Kristallstruktur, atomare Stufen oder Inseln führen zu einer Verbreiterung der Reflexe und somit zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreite gegenüber der Halbwertsbreite der Reflexe einer idealen Oberfläche. Die Halbwertsbreite der Reflexe einer perfekten Oberfläche wird durch die endliche Kohärenzlänge der Elektronen auf der Oberfläche und die instrumentellen Parameter des LEED-Systems begrenzt. Die Kohärenzlänge der Elektronen beträgt je nach Energie etwa 50 – 100 Å. Unregelmäßigkeiten, die auf größeren Skalen auftreten, haben dementsprechend keinen Einfluss auf die Reflexbreite.

Die stufensensitive Auswertung eines LEED-Reflexes kann nur bei Energien erfolgen, bei denen die Ewald-Kugel die l-Stange in einem Punkt schneidet, an dem sich kein 3D-Bragg-Reflex befindet (vgl. Abbildung 2.6).

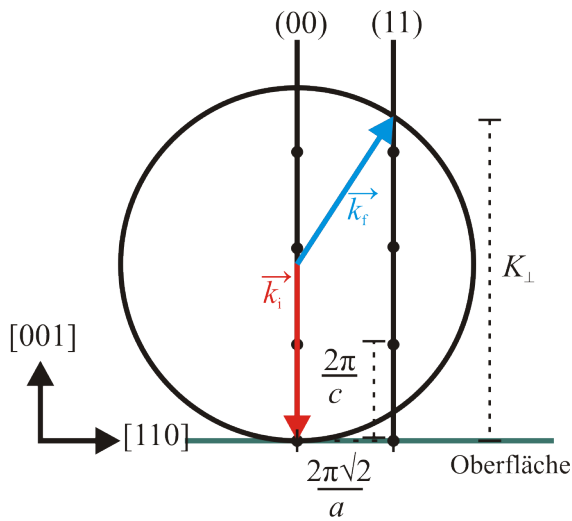


Abbildung 2.6.: Skizze zur Bestimmung des Schnittpunktes zwischen (11)-Stange und Ewald-Kugel. Zusätzlich zur (00)- und (11)-Stange sind die 3D-Bragg-Reflexe eingezeichnet, die sich für die beiden Stangen in gleicher Höhe befinden. Der Abstand zwischen der (00)- und (11)-Stange beträgt $\frac{2\pi\sqrt{2}}{a}$, wobei a die laterale Gitterkonstante ist. Die 3D-Bragg-Reflexe einer Stange haben einen Abstand von $\frac{2\pi}{c}$, hierbei entspricht c dem vertikalen Lagenabstand des Materials. Die Ewald-Kugel schneidet die (11)-Stange in der Höhe K_{\perp} .

Aus geometrischen Überlegungen kann die Höhe K_{\perp} , in der die Ewaldkugel die (11)-Stange schneidet, zu

$$K_{\perp} = k_i + \sqrt{k_f^2 - \left(\frac{2\pi\sqrt{2}}{a}\right)^2} \quad (2.14)$$

bestimmt werden, wobei a der lateralen Gitterkonstante des Materials und k_i und k_f den Beträgen der Wellenvektoren der einfallenden und gestreuten Wellen entsprechen. Die Beträge der beiden Wellenvektoren können aus der Energie E und der Masse m_e der Elektronen mit

$$k_{i,f} = \frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar} \quad (2.15)$$

berechnet werden. Entspricht K_{\perp} einem ganzzahligen Vielfachen von $\frac{2\pi}{c}$, schneidet die Ewald-Kugel die l-Stange in einem 3D-Bragg-Reflex und der (11)-Reflex kann für die verwendete Energie nicht sensitiv auf Stufen ausgewertet werden. Hier beschreibt c den vertikalen Lagenabstand des Materials. Für Magnesiumoxid ergibt sich für eine Energie der Elektronen von 100 eV mit einer lateralen Gitterkonstante $a = 421.17$ pm und einem vertikalen Lagenabstand $c = 210.585$ pm der Betrag des Wellenvektors $k_{i,f}$ zu $5.12 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ und die Höhe K_{\perp} zu $9.79 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$, sodass

$$l = \frac{K_{\perp}}{2\pi/c} \approx 3.28 \quad (2.16)$$

beträgt. Demnach kann der (11)-Reflex für Magnesiumoxid bei einer Elektronenenergie von 100 eV sensitiv auf Stufen ausgewertet werden.

Detailliertere Ausführungen zum Thema LEED sind in den Büchern [22] und [23] zu finden.

2.3. XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (en.: x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) kann die elektronische Struktur von besetzten Zuständen an der Oberfläche und in Oberflächennähe bestimmt werden. Grundlage für diese Messmethode ist der äußere photoelektrische Effekt, der 1905 von Albert Einstein mit seiner Lichtquantenhypothese erklärt werden konnte.

Kernnahe Elektronen mit der Bindungsenergie E_B absorbieren ein (Röntgen-)Photon mit der Energie

$$E_{\text{Ph}} = \hbar\omega \tag{2.17}$$

und verlassen den Atomverband mit der kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_B - \phi_S, \tag{2.18}$$

wenn die Energie E_{Ph} des Photons größer ist als die Bindungsenergie E_B des Elektrons und die Austrittsarbeit ϕ_S des Materials. Die Bindungsenergie E_B ergibt sich aus der Differenz zwischen Fermi-Energie E_{Fermi} und der Energie des Orbitals aus dem das Elektron stammt, da sich die Lage der Energieniveaus nach dem Koopmans-Theorem durch die Ionisierung kaum verändert. Die Austrittsarbeit ϕ_S ist die Differenz zwischen der Energie E_{Vak} im Vakuum und der Fermienergie E_{Fermi} . Bei Messung der kinetischen Energien der herausgelösten Photoelektronen können die Bindungsenergien berechnet werden. Die Bindungsenergien sind charakteristisch für die Materialien und die Orbitale aus denen die Elektronen herausgelöst wurden. Da Photoelektronen mit einem Spektrometer detektiert werden, das selbst eine Austrittsarbeit ϕ_{Spek} besitzt, ergibt sich die Energiebilanz gemäß Abbildung 2.7 zu

$$E_{\text{kin}'} = \hbar\omega - E_B - \phi_{\text{Spek}}. \tag{2.19}$$

Dabei ist $E_{\text{kin}'}$ die um den Betrag $\phi_{\text{Spek}} - \phi_S$ modifizierte kinetische Energie E_{kin} .

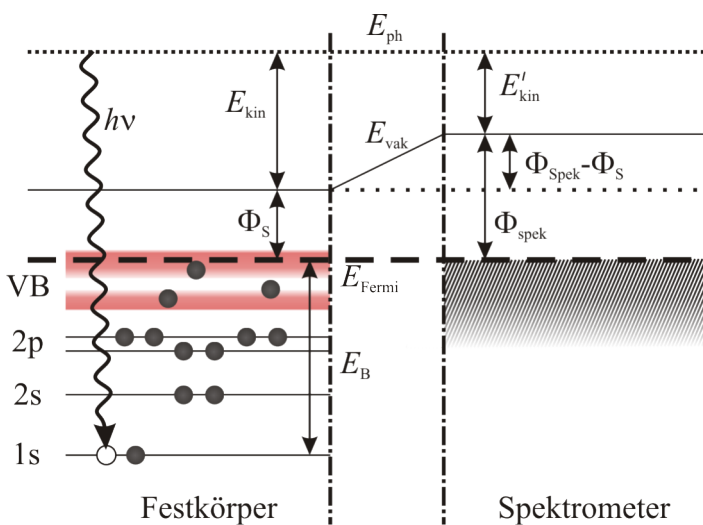


Abbildung 2.7.: Energieniveauschema eines XPS-Experimentes. Ein Röntgenphoton der Energie E_{Ph} wird von einem 1s Elektron absorbiert. Die Energie des Photons ist größer als die Bindungsenergie E_B des Elektrons und die Austrittsarbeit ϕ_S des Festkörpers, sodass das Elektron den Festkörper mit der kinetischen Energie E_{kin} verlässt. Das Elektron wird von einem Spektrometer, das die Austrittsarbeit ϕ_{Spek} besitzt, mit der kinetischen Energie $E_{\text{kin}'}$ detektiert. Die Abbildung ist aus [24].

Die Voraussetzungen für die Detektion von Photoemissionslinien ist zum einen, dass die Geschwindigkeit der Elektronen zur äußeren Oberfläche gerichtet ist statt in den Kristall hinein und zum anderen, dass die Elektronen die Oberfläche kollisionsfrei erreichen, da sie sonst Beiträge zum inelastischen Untergrund liefern.

2.3.1. Auswertung der Spektren

Obwohl die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in einen Festkörper $1 - 10 \mu\text{m}$ beträgt, ist XPS eine oberflächensensitive Messmethode, da aufgrund der mittleren freien Weglänge der Elektronen eine Ausdringtiefe von 10 \AA erreicht wird.

Die energetische Lage der Peaks gibt Auskunft über die Oxidationsstufe und die chemische Umgebung der einzelnen Elemente der Probe. Aus dem relativen Vergleich der Linienintensitäten (Peakflächen) lassen sich außerdem noch Informationen über die stöchiometrische Schichtzusammensetzung gewinnen. Dazu muss der inelastische Untergrund, auch Sekundärspektrum genannt, von dem Primärspektrum subtrahiert werden. Der Grund dafür ist, dass die Photoelektronen aus tieferen Schichten durch inelastische Streuung an Atomkernen oder Fehlstellen einen Teil oder die gesamte kinetische Energie E_{kin} verlieren und so im Spektrum zu höheren Bindungsenergien verschoben erscheinen. Diese Elektronen haben eine kontinuierliche Energieverteilung und tragen so zum inelastischen Untergrund bei. Im Rahmen dieser Arbeit wird dieser Untergrund nach Shirley ermittelt [25].

Die Anzahl der Elektronen, die die Oberfläche ohne Energieverlust erreichen, ist proportional zu $\exp(-z/\lambda)$, wobei z die Probentiefe ist aus der die Elektronen kommen und λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Demnach liefern oberflächennahe Elektronen einen größeren Beitrag zur Intensität als Elektronen, die aus tieferliegenden Schichten stammen.

Um die Anteile einzelner Elemente quantitativ zu bestimmen, werden die Flächen unter den jeweiligen Peaks miteinander verglichen. Dabei müssen element- und spektrometer-spezifische Konstanten berücksichtigt werden. Für die Intensität I_i^{Vol} der Elektronen eines Volumenmaterials i , die dem Orbital j entstammen gilt nach [26]

$$I_i^{\text{Vol}} \propto \lambda_i \cdot \phi_i(h\nu) \cdot \sigma_i^j(h\nu) \cdot \beta_i^j(h\nu) \cdot D_i(KE) \cdot N_i, \quad (2.20)$$

wobei ϕ der energieabhängige Photonenfluss, σ der energieabhängige Wirkungsquerschnitt, β eine energieabhängige Konstante zur Berücksichtigung der Orbitalsymmetrie, D die Spektrometereffizienz bei einer gegebenen kinetischen Energie und N die atomare Dichte sind. Die effektive Abschwächlänge λ_i der Elektronen in dem Material i berücksichtigt im Unterschied zur inelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen neben der inelastischen Streuung auch Effekte, die durch elastische Streuung zustande kommen [27].

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete XPS-Spektrometer arbeitet im FAT-Modus (vgl. Kapitel 4.3), sodass der Photonenfluss ϕ und die Spektrometereffizienz D energieunabhängig sind. Außerdem besteht zwischen den zur quantitativen Auswertung verwendeten Peaks, dem Mg 2p- und dem Fe 3p-Peak, ein zu vernachlässigender Energieunterschied

von etwa 5 eV. Die Intensität I_S eines Substrates, auf dem sich ein Film der Dicke d_F befindet lässt sich durch

$$I_S = I_S^{\text{Vol}} \cdot \exp(-d_F/\lambda_F) \quad (2.21)$$

beschreiben [26]. Die Intensität I_F des Films ergibt sich nach [26] zu

$$I_F = I_F^{\text{Vol}} \cdot (1 - \exp(-d_F/\lambda_F)), \quad (2.22)$$

wobei λ_F die effektive Abschwächlänge der Elektronen im Filmmaterial ist und I_F^{Vol} und I_S^{Vol} die Intensitäten der reinen Volumenmaterialien des Films und des Substrates.

Für ideales Lage-für-Lage Wachstum kann das Verhältnis C der Volumenintensitäten des Films und des Substrats bei Auftragung von

$$\frac{I_F}{I_S} = \frac{I_F^{\text{Vol}}}{I_S^{\text{Vol}}} \cdot (\exp(d_F/\lambda_F) - 1) = C \cdot (\exp(d_F/\lambda_F) - 1) \quad (2.23)$$

gegenüber der Schichtdicke d_F des Films und in Kenntnis der effektiven Abschwächlänge λ_F der Elektronen im Filmmaterial aus einer Anpassung der Funktion (2.23) an die Messdaten bestimmt werden. Das Verhältnis C , das die material- und spektrometerspezifischen Konstanten beinhaltet, variiert für jedes Spektrometer [28], sodass nur in Kenntnis dieses Parameters die Filmstärke aus dem Intensitätsverhältnis I_F/I_S berechnet werden kann.

Für die Intensität des Films wird in dieser Arbeit der Mg 2p-Peak verwendet, der bei einer Bindungsenergie von etwa 50 eV liegt. Anhand des bei etwa 55 eV liegenden Fe 3p-Peaks wird die Intensität des Magnetits bestimmt.

Die Darstellung dieses Kapitels basiert auf den Büchern [22] und [29], in denen auch weitergehende Informationen zu finden sind.

2.4. Wachstumsmodi dünner Schichten

Orientiertes Wachstum von kristallinen Schichten auf einkristallinen Substraten wird als Epitaxie bezeichnet. Im Unterschied zur Homoepitaxie unterscheiden sich bei der Heteroepitaxie die Materialien von Substrat und Schicht.

Grundsätzlich wird zwischen drei Wachstumsmodi unterschieden:

Beim Lage-für-Lage oder Frank-van-der-Merve Wachstum ist die Bindung zwischen den Film- und Substratatom größer als zwischen den Filmatomen untereinander. Es bildet sich erst eine komplett geschlossene Monolage, bevor sich ein Filmatom auf ein anderes Filmatom setzt und somit eine zweite Lage bildet.

Im Gegensatz dazu ist beim Inselwachstum oder Vollmer-Weber die Bindung zwischen den einzelnen Filmatomen stärker als die Bindung zwischen Film- und Substratatom, sodass sich dreidimensionale Inseln bilden, die erst stark in die Höhe wachsen bevor die Schicht geschlossen wird.

Der dritte Wachstumsmodus ist eine Mischform aus beiden und wird als Lage-plus-Insel oder Stranski-Krastanov Wachstum bezeichnet. Bis zu einer kritischen Schichtdicke bilden sich komplett geschlossene Lagen, auf denen sich danach dreidimensionale Inseln bilden. Die Wachstumsmodi sind in Abbildung 2.8 skizziert.

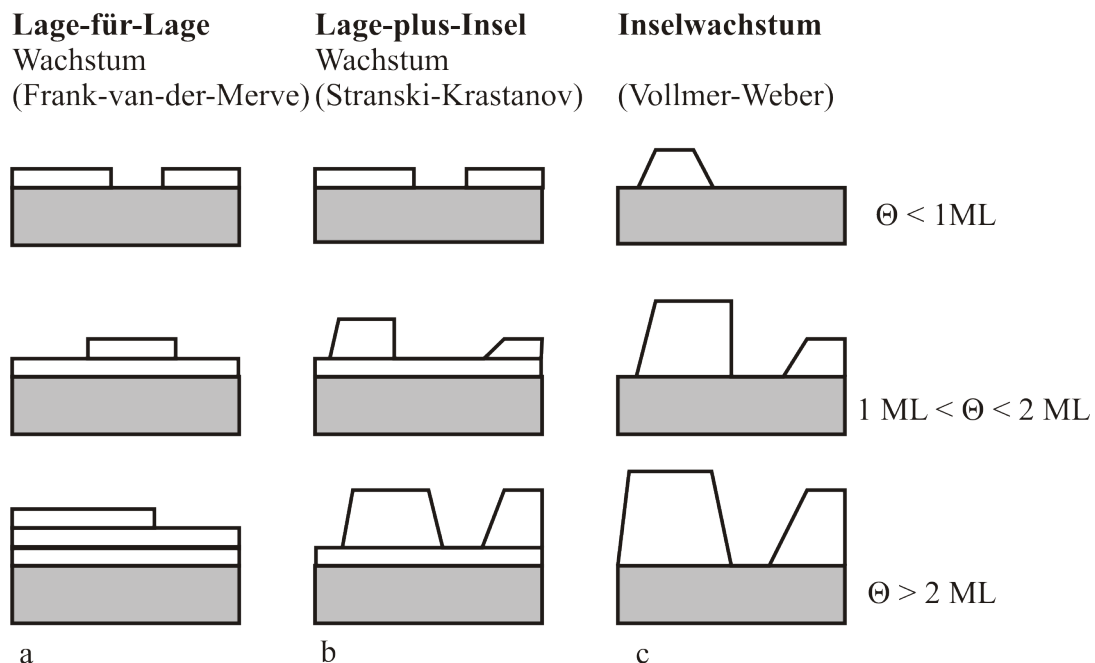


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der drei Wachstumsmodi: (a) Lage-für-Lage Wachstum (Frank-van-der-Merve), (b) Lage-plus-Insel Wachstum (Stranski-Krastanov), (c) Inselwachstum (Vollmer-Weber). Θ kennzeichnet die Bedeckung in Monolagen.

Solange nur thermodynamische und keine kinetischen Kriterien für das Schichtwachstum berücksichtigt werden, kann diese Einteilung vorgenommen und der Wachstumsmodus

durch Oberflächen- und Grenzflächenenergien begründet werden. In Abbildung 2.9 sind die zu berücksichtigenden Oberflächenenergien dargestellt.

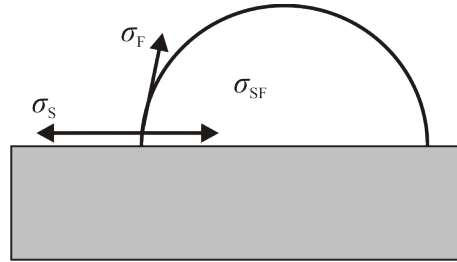


Abbildung 2.9.: Schema einer Insel auf einem Substrat. σ_S ist die Oberflächenenergie des Substrats, σ_F die des Films und σ_{SF} die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Film.

Es gilt für die Oberflächenenergie σ_S des Substrates

$$\sigma_S \geq \sigma_{SF} + \sigma_F, \quad (2.24)$$

wobei σ_{SF} die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Film und σ_F die Oberflächenenergie des Films ist, sollte der Film lagenweise aufwachsen. Perfekt abgeschlossene Lagen bilden sich jedoch nur, wenn diese Bedingung für jede aufgebrachte Lage gilt. Dazu muss die Grenzflächenenergie σ_{SF} gleich null sein, sodass perfektes Lagenwachstum nur bei homoepitaktischen Systemen auftreten kann.

Für Inselwachstum gilt die Ungleichung

$$\sigma_S < \sigma_{SF} + \sigma_F. \quad (2.25)$$

Für das Stranski-Krastanov Wachstum ist zunächst die Ungleichung (2.24) gültig bis sich die Grenzflächenenergie σ_{SF} zwischen Substrat und Film und die Oberflächenenergie σ_F des Films durch die Bildung der geschlossenen Schicht soweit verändert haben, dass die Ungleichung (2.25) gilt und damit das Inselwachstum bevorzugt ist.

Häufig sind die äußeren Bedingungen beim Wachstum dünner Schichten weit von denen des thermodynamischen Gleichgewichts entfernt, sodass kinetische kontrollierte Prozesse wie Diffusion auf der Oberfläche, Kanten oder Stufen sowie in der Schicht oder die Größe des Teilchenstroms entscheidend für die Form des Wachstums sind. Aus diesem Grund variiert der Wachstumsmodus oft stark mit der Temperatur.

Die Wachstumsmodi können durch die schichtdickenabhängige Veränderung des XPS-Intensitätsverhältnisses

$$Y = \frac{I_F}{I_F + I_S / (I_S^{\text{Vol}} / I_F^{\text{Vol}})} = \frac{I_F}{I_F + C \cdot I_S} = 1 - \exp(-d_F / \lambda_F) \quad (2.26)$$

identifiziert werden (vgl. Gleichungen (2.21), (2.22) und (2.23)). Für das Lage-für-Lage Wachstum ergeben sich aneinander gereihete Geradenstücke abnehmender Steigung (vgl. Abbildung 2.10 (a)).

Für das Inselwachstum ergibt sich bei der Auftragung eine Gerade geringer Steigung (vgl.

Abbildung 2.10 (c), während sich für das Lage-plus-Inselwachstum zwei Geradenstücke aneinander reihen. Dabei entspricht die Steigung bei einer Bedeckung $\Theta < 1$ ML der des Lage-für-Lage Wachstums und für $\Theta > 1$ ML der des Inselwachstums (vgl. Abbildung 2.10 (b)). Die Steigung der ersten Geraden ist größer als die der zweiten.

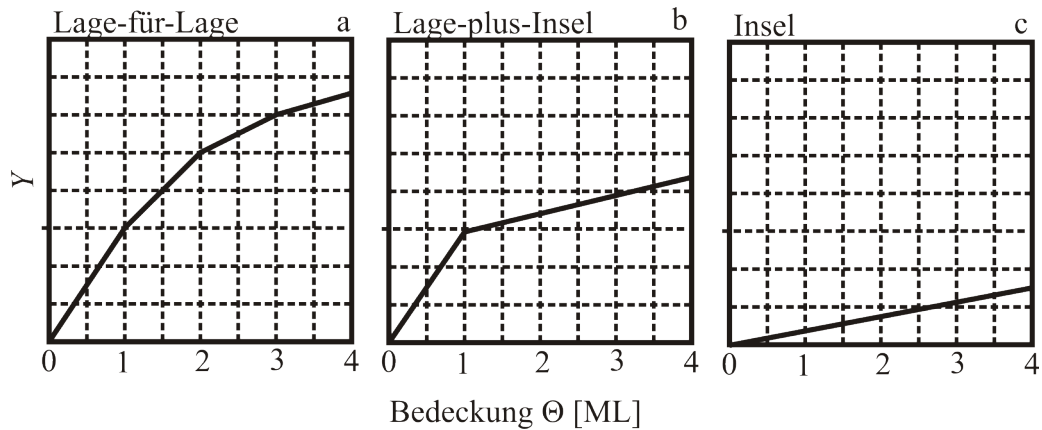


Abbildung 2.10.: Beispiele des XPS-Intensitätsverhältnisses Y als Funktion der Bedeckung Θ für die drei Wachstumsmodi. (a) Lage-für-Lage Wachstum (Frank-van-der-Merve), (b) Lage-plus-Insel Wachstum (Stranski-Krastanov), (c) Inselwachstum (Vollmer-Weber).

Die Informationen dieses Kapitels wurden dem Buch [22] entnommen.

3. Materialsystem

In diesem Kapitel werden die verwendeten Materialien vorgestellt. In Kapitel 3.1 werden die Kristalleigenschaften von Magnesiumoxid (MgO) beschrieben und in Kapitel 3.2 das Eisenoxid Magnetit (Fe_3O_4) eingeführt. In dieser Arbeit wird ein Doppelschichtsystem (MgO/ Fe_3O_4) auf Magnesiumoxid (001) untersucht, wobei die Herstellung der Magnetitschicht auf Magnesiumoxid bereits in früheren Abschlussarbeiten optimiert wurde [14]. Die Magnetitschicht dient in dieser Arbeit lediglich als magnetisches Trägermaterial für eine dünne Magnesiumoxidschicht.

3.1. Magnesiumoxid

Das Salz Magnesiumoxid besteht aus Magnesiumionen Mg^{2+} und Sauerstoffionen O^{2-} im Verhältnis 1:1 und kristallisiert in der Natriumchloridstruktur mit der Gitterkonstante $a_{\text{MgO}} = 4.2117 \text{ \AA}$. Beide Ionensorten bilden ein kubisch flächenzentriertes Kristallgitter (fcc = face-centered cubic), die um eine halbe Gitterkonstante gegeneinander verschoben sind. Jedes Sauerstoffion ist demnach von sechs Magnesiumionen umgeben und umgekehrt. Die Oberflächeneinheit zelle von MgO wird durch eine quadratische Einheit zelle mit der Gitterkonstante $a_s = a_{\text{MgO}}/\sqrt{2}$ beschrieben. Im Vergleich zur Volumeneinheit zelle ist die Oberflächeneinheit zelle um 45° gedreht (vgl. Abbildung 3.1).

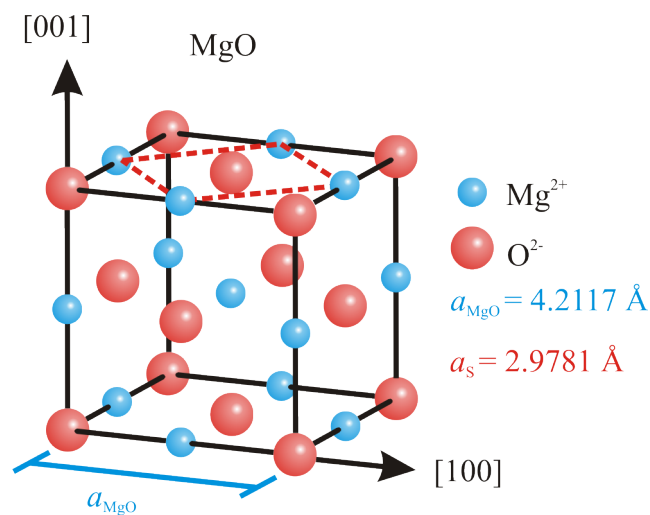


Abbildung 3.1.: Darstellung der Magnesiumoxideinheit zelle mit eingezeichneter Oberflächeneinheit zelle der (001)-Oberfläche. Entnommen aus [30].

Magnesiumoxid ist mit einer Bandlücke von 7.8 eV [8] ein Isolator und für sichtbares Licht transparent.

3.2. Magnetit - Fe_3O_4

Das thermodynamisch stabilste Eisenoxid Magnetit (Fe_3O_4) enthält im Unterschied zu den anderen Eisenoxiden sowohl zweiwertige als auch dreiwertige Eisenionen. Es kristallisiert mit einer Gitterkonstante $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8.3963 \text{ \AA}$ in der inversen Spinellstruktur. Nach der allgemeinen Formel für Spinelle AB_2O_4 kann Magnetit als $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ geschrieben werden. Pro Einheitszelle bilden 32 Sauerstoffionen das kubisch flächenzentrierte Kristallgitter (fcc). Die Fe^{2+} -Ionen besetzen im Gegensatz zum normalen Spinell nicht die Tetraederlücken sondern ein Viertel der Oktaederlücken. Ein weiteres Viertel der Oktaederlücken und ein Achtel der Tetraederlücken des Oxidgitters werden von den Fe^{3+} -Ionen besetzt. Die Verteilung der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen auf die Oktaederlücken erfolgt bei Raumtemperatur zufällig. Die Gitterkonstante $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ von Magnetit ist nahezu doppelt so groß wie die Gitterkonstante a_{MgO} von Magnesiumoxid, sodass die Gitterfehlانpassung ca. 0.3 % beträgt. In Abbildung 3.2 ist die Magnetit-Einheitszelle dargestellt.

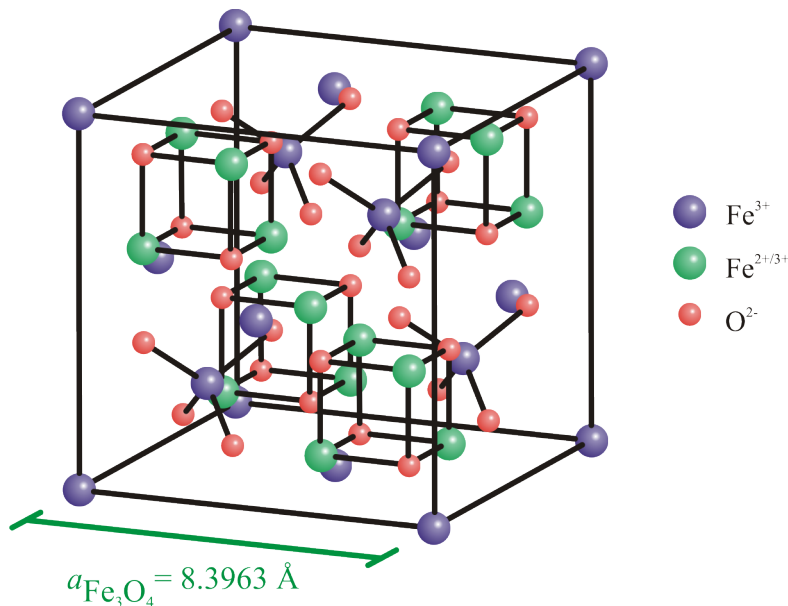


Abbildung 3.2.: Darstellung der Magnetit-Einheitszelle. Die Sauerstoffionen (rot) bilden ein kubisch flächenzentriertes Kristallgitter (fcc). Ein Achtel der Tetraederlücken wird von Fe^{3+} -Ionen (violett) und jeweils ein Viertel der Oktaederlücken von Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Ionen (beide grün) besetzt. Entnommen aus [30].

Die Informationen dieses Kapitels entstammen dem Buch [31].

4. Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für die Arbeit wichtigen experimentellen Grundlagen dargestellt. Dabei wird sowohl die verwendete Ultrahochvakuumkammer sowie die XPS- und LEED-Anlage, als auch die Substratpräparation und Herstellung der Proben beschrieben. Die XRR-Messungen werden mithilfe eines Röntgendiffraktometers an der Universität Bielefeld durchgeführt. Der verwendete Messaufbau wird in dieser Arbeit nicht weiter erläutert.

4.1. Ultrahochvakuumkammer

Für die Präparation und die in-situ Charakterisierung dünner Schichten ist ein Ultrahochvakuum (UHV) notwendig. Selbst eine Präparation bei 10^{-6} mbar hätte zur Folge, dass innerhalb weniger Sekunden Fremdatome an der Oberfläche der Schicht adsorbieren und in die Schicht eingebaut werden. Zudem sind die verwendeten Messmethoden zur Oberflächencharakterisierung wie LEED und XPS an Luft nicht einsetzbar. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist an Luft kleiner als 100 nm, sodass eine Detektion der Elektronen nicht möglich wäre. Mit sinkender Zahl der Restgasatome erhöht sich zudem die Zahl der Elektronen, die im XPS oder LEED ohne Energieverlust detektiert werden.

Die verwendete Ultrahochvakuumanlage besteht aus vier Kammern (vgl. Abbildung 4.1), die durch Ventile voneinander abgetrennt sind und jeweils ein eigenes Pumpsystem besitzen. Ein Vordruck von ca. 10^{-3} mbar wird in jeder Kammer mit einer Drehschieber- oder Scrollpumpe erreicht. Mithilfe von Turbomolekularpumpen lässt sich der Druck auf ca. 10^{-8} mbar erniedrigen. In der XPS- und der Präparationskammer II befinden sich zusätzlich Ionengetterpumpen sowie Titansublimatoren, sodass sich ein Druck von ca. 10^{-10} mbar realisieren lässt. Detaillierte Informationen zu den verschiedenen Pumpen sind in [22] nachzulesen.

Mit einem Transfersystem können die Proben zwischen den verschiedenen Kammern befördert werden. In beiden Präparationskammern befindet sich eine Vorrichtung zur Probenaufnahme (Manipulator), die um 360° gedreht werden kann und über eine Probenheizung verfügt. Diese besteht aus einem stromdurchflossenen Filament, das hinter der Probe angebracht ist. Am Manipulator befindet sich ein Thermoelement zur Bestimmung der Temperatur. Beide Präparationskammern enthalten ein Feindosierventil über das Sauerstoff in die Kammern eingelassen werden kann. In der Präparationskammer I befindet sich zusätzlich ein Eisen- und in der Präparationskammer II ein Magnesiumverdampfer.

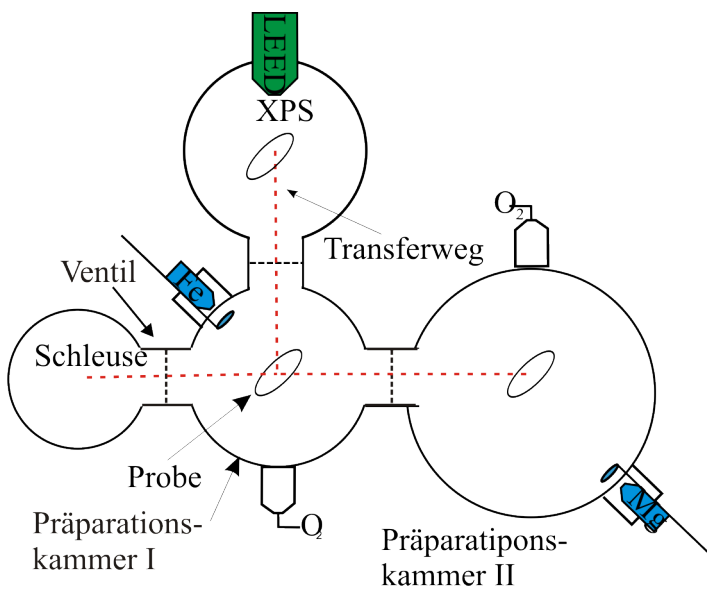


Abbildung 4.1.: Aufbau des UHV-Systems. Das System besteht aus vier mit Ventilen voneinander abgetrennten Kammern. Mithilfe eines Transfersystems können die Proben zwischen den verschiedenen Kammern befördert werden. Entnommen und bearbeitet aus [14].

4.2. LEED-Messaufbau

Das für die Messungen verwendete LEED-System ist vom Typ ErLEED 150 von der Firma SPECS. Über die Kontrolleinheit ErLEED 1000A wird das System gesteuert. Eine Elektronenkanone, dessen Filament von einem Strom von 2.25 A durchflossen wird, erzeugt einen kollimierten Elektronenstrahl mit einer Elektronenenergie von 0 – 1000 eV, der durch ein Linsensystem auf die Probe fokussiert wird. Die an der Probe gebeugten Elektronen werden durch eine 3-Gitter-LEED-Optik auf einem Leuchtschirm abgebildet (vgl. Abbildung 4.2).

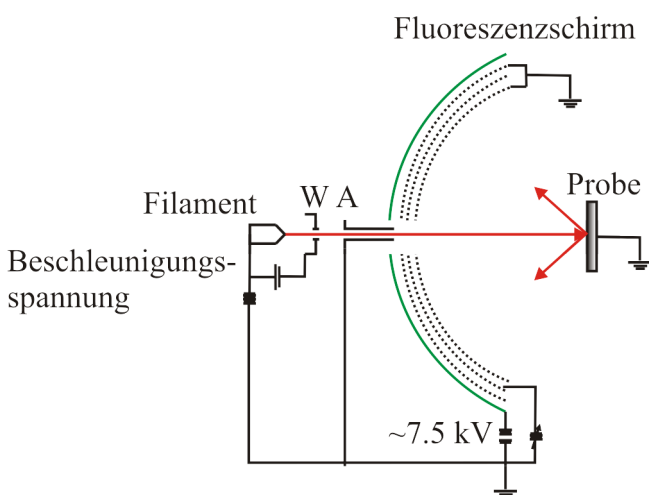


Abbildung 4.2.: Versuchsaufbau LEED. Aus einem Filament werden Elektronen emittiert und in einem Wehnelt-Zylinder W beschleunigt, sodass ein kollimierter Elektronenstrahl entsteht, der durch ein Linsensystem A fokussiert und anschließend auf die Probe geführt wird. Die an der Probe gebeugten Elektronen durchlaufen die 3-Gitter-LEED-Optik und das Beugungsmuster wird auf dem Fluoreszenzschirm abgebildet. Entnommen aus [20].

An das mittlere Gitter wird eine negative Spannung angelegt, um inelastisch gestreute Elektronen herauszufiltern und damit das Untergrundsignal zu reduzieren. Die beiden

anderen Gitter werden auf das Erdpotential gelegt, um den Raum zwischen Probe und Gitter möglichst feldfrei zu halten. An den Leuchtschirm kann eine Spannung von bis zu 7.5 kV angelegt werden, wobei im Rahmen der Messungen für diese Arbeit eine Spannung von 6 kV verwendet wird. Die auf dem Leuchtschirm abgebildeten Beugungsmuster werden mit einer CCD-Kamer im gewählten Energiebereich in 1 eV-Schritten aufgenommen.

4.3. XPS-Messanlage

Die XPS-Anlage der Firma SPECS besteht aus einer Röntgenkanone vom Typ SPECS XR 50 und einem Elektronenanalysator PHOIBOS 150, der aus zwei konzentrischen Halbkugelschalen besteht. Die zwischen den beiden Halbkugelschalen liegende Potentialdifferenz führt dazu, dass die Elektronen auf eine Kreisbahn abgelenkt werden, deren Radius von ihrer kinetischen Energie und der Größe der Potentialdifferenz abhängt.

Der Analysator verfügt über zwei Messmodi. Eine Möglichkeit ist die Potentialdifferenz zu variieren, um die Energieauflösung zu erreichen (fixed retarding ratio, FRR). Beim zweiten Modus, der bei der verwendeten Anlage genutzt wird, werden die Photoelektronen durch ein elektrisches Feld vor dem Analysator auf eine feste kinetische Energie abgebremst oder beschleunigt. Statt der Potentialdifferenz der beiden Kugelschalen wird das elektrische Feld vor dem Analysator und somit der Abremsfaktor variiert (fixed analyser transmission, FAT). Dadurch wird eine konstante Energieauflösung für alle kinetischen Energien erreicht.

Am Ende des Analysators befinden sich Channeltrons der Firma Sjuts, die energieaufgelöst die Zählrate der Elektronen (counts per second, CPS) detektieren. Der Analysator und die Channeltrons werden über die Kontrolleinheit vom Typ HSA 3500 gesteuert und die digitalisierte Zählrate der Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie am PC aufgezeichnet.

Die Röntgenquelle beinhaltet eine Aluminium- und eine Magnesiumanode, jedoch keinen Monochromator, sodass die Linie der stärksten Intensität die Photoemission in der untersuchten Probe dominiert. Da aber auch intensitätsschwache Linien Photoelektronen aus der Probe lösen, lassen sich auch ihre Peaks im Spektrum finden. Bei Aluminium und Magnesium ist die dominante Strahlung der $K_{\alpha 1}$ -Übergang, dessen Energie 1486.6 eV (Al) bzw. 1253.6 eV (Mg) beträgt. In dieser Arbeit wird die Aluminiumanode verwendet. In Abbildung 4.3 ist der schematische Aufbau eines Röntgenphotoelektronenspektrometers dargestellt.

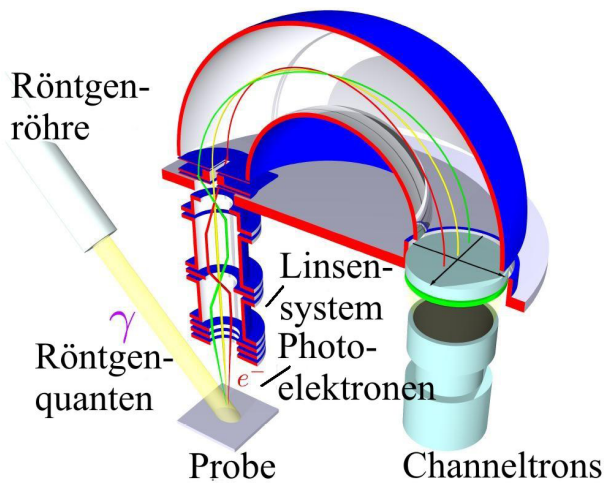


Abbildung 4.3.: Schematischer Aufbau eines Röntgenphotoelektronenspektrometers. Aus der Röntgenquelle werden Photonen auf die Probe emittiert. Durch den äußeren Photoeffekt werden Photoelektronen aus der Probe herausgelöst und gelangen durch ein Linsensystem und ein variables elektrisches Feld, dass die Elektronen auf eine bestimmte kinetische Energie abbremst oder beschleunigt, in den Energieanalysator. Am Ende des Analysators werden die Elektronen von Channeltrons energieaufgelöst registriert. Entnommen aus [14]

4.4. Probenpräparation

In diesem Kapitel wird die Präparation der Proben beschrieben. Zu Beginn wird die Substratbehandlung und darauffolgend das Verfahren der Molekularstrahlepitaxie zur Präparation dünner Schichten dargestellt. Abschließend werden die verwendeten Parameter für die Herstellung der Magnetitschicht und der Magnesiumoxidschicht erläutert.

Als MgO(001)-Substrat dienen (1×1) cm große Plättchen mit einer Dicke von 0.5 mm der Firma CrysTec. Diese sind zum Schutz der Oberfläche unter Argonatmosphäre eingeschweißt. Die einseitig polierten Substrate werden in einem Probenhalter befestigt und die polierte Oberfläche nach dem Einschleusen in der Präparationskammer I von unerwünschten Restadsorbaten befreit sowie Sauerstofffehlstellen beseitigt. Dazu wird das Substrat bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar für ca. 60 Minuten auf 400°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf etwa 80°C werden zur Kontrolle der Reinheit eine XPS- und eine LEED-Messung gemacht. Bei der XPS-Messung wird insbesondere überprüft, ob sich unerwünschter Kohlenstoff auf dem Substrat befindet. Gegebenenfalls wird der Vorgang wiederholt.

Die Magnetit- und die Magnesiumoxidschichten werden mittels Molekularstrahlepitaxie (en.: molecular beam epitaxy, MBE) aufgedampft. Der Molekularstrahl wird in einer Effusionszelle erzeugt, indem ein stromdurchflossenes Filament zum Glühen und damit zur Emission von Elektronen gebracht wird. Durch Anlegen einer positiven Hochspannung U_{HV} zwischen einem Projektil des zu verdampfenden Materials und dem Filament werden die emittierten Elektronen auf das Projektil beschleunigt, sodass ein Emissionsstrom I_{Em} gemessen werden kann, der zur Erhitzung des Projektils und damit zur Sublimation der Projektilatome führt. Durch zwei Blenden wird der so entstehende Molekularstrahl auf die Probe fokussiert. Um abschätzen zu können, wie viel des Projektilmaterials die Probe erreicht, befindet sich in der zweiten Blende eine Öffnung vor der ein Schwingquarz befestigt ist. Wird der Quarz mit Material bedampft erhöht sich seine Masse, sodass in Folge dessen seine Schwingfrequenz sinkt. Da die Änderung der Frequenz im Vergleich zur Anfangsfrequenz des Quarzes sehr klein ist, kann eine Proportionalität zwischen der

Änderung der Frequenz und der Änderung der Masse des Quarzes angenommen werden. Nach einer Kalibrierung des Quarzes kann die Schichtdicke der entstehenden Schicht aus der Frequenzänderung prognostiziert werden. Mit einem Shutter kann die zweite Blende geschlossen und dadurch die Probe von dem Molekularstrahl abgeschirmt werden. In Abbildung 4.4 ist der Aufbau einer Effusionszelle skizziert.

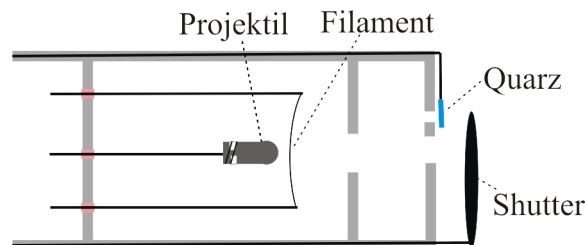


Abbildung 4.4.: Skizze einer zur Molekularstrahlepitaxie eingesetzten Effusionszelle. Die aus einem Filament emittierten Elektronen werden auf das Projektil beschleunigt, sodass sich das Projektil erhitzt und Projektilatome sublimieren und nach Durchgang durch die Blenden auf der Probenoberfläche adsorbieren.

Für die Präparation von Oxiden besteht die Möglichkeit direkt ein Oxidprojektil zu verdampfen oder ein Projektil des reinen Kationenmaterials zu verwenden und in einer Sauerstoffatmosphäre zu arbeiten. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Schichten nach der zweiten Methode, dem sogenannte reaktive Verdampfen, hergestellt, sodass als Projektil eine Eisen- bzw. Magnesiumpatrone verwendet wird.

Die Magnetitschichten werden in einer Sauerstoffatmosphäre von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar bei einer Temperatur von 250°C mit einem konstanten Emissionsstrom I_{Em} von $31.5 \text{ mA} \pm 1 \text{ mA}$ und einer Hochspannung U_{HV} von 1300 V erstellt. Die Aufdampfzeit beträgt 35 min . Das Thermoelement zur Temperaturmessung befindet sich nicht an der Probe sondern am Probenhalter, sodass die Substrattemperatur von der gemessenen Temperatur abweichen kann. Für die Substrattemperaturen wird deshalb ein Fehler von $\pm 10\%$ des Messwertes angenommen.

Für die Magnesiumoxidschichten beträgt der Sauerstoffdruck $1 \cdot 10^{-6}$ mbar, der Emissionsstrom I_{Em} $2.8 \text{ mA} \pm 0.5 \text{ mA}$ und die Hochspannung U_{HV} 740 V . Die Substrattemperatur wird für die verschiedenen Proben im Bereich von 25°C bis 250°C variiert.

5. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt. Die optimalen Herstellungsparameter für Magnetit sind bereits bekannt [15] und da die Magnetitschicht als Substrat für die Magnesiumoxidschicht dient, wird diese in einem Schritt aufgedampft. Im Gegensatz dazu werden die ultradünnen Magnesiumoxidschichten in etwa 13 Schritten präpariert, um detaillierte Erkenntnisse zur Strukturveränderung innerhalb der ersten Monolagen zu gewinnen. Wichtig bei der Herstellung der Magnetitschicht ist, dass die Schichtdicke so groß ist, dass im XPS-Spektrum und im LEED-Bild keine Substratpeaks bzw. -reflexe zu erkennen sind. Das Substrat besteht ebenfalls aus Magnesiumoxid, sodass andernfalls keine Informationen zum Wachstumsverhalten der Magnesiumoxidschicht an der Oberfläche erhalten werden können. Insgesamt werden vier Proben hergestellt, bei denen sich die Substrattemperaturen während der Magnesiumoxidabscheidung unterscheiden. Die vier verwendeten Temperaturen sind 25 °C, 100 °C, 200 °C und 250 °C, wobei auch hier ein Messfehler von $\pm 10\%$ der gemessenen Temperatur angenommen wird.

Die Aufdampfzeit der MgO-Schicht wird mit jedem Schritt erhöht, sodass die Aufdampfzeit zu Beginn jeder Probe etwa 10 s und am Ende etwa 9 min beträgt. Die Aufdampfrate liegt für alle Proben bei 1-2 Hz/s. Nach jedem Aufdampfschritt werden LEED- und XPS-Messungen gemacht. Bei den XPS-Messungen wird jeweils ein Übersichtsspektrum von 0 bis 1350 eV gemacht sowie die Regionen des O 1s-, Fe 3s-, Fe 2p-, Fe 3p- und Mg 2p-Peaks mit einer besseren Energieauflösung, einer höheren Scananzahl und einer längeren Zählzeit pro Messpunkt detaillierter gemessen.

In isolierenden Materialien wie MgO treten während der XPS-Messung häufig Aufladungseffekte auf, da die Elektronenlöcher der herausgelösten Photoelektronen nicht aufgefüllt werden. Somit verändern sich die Bindungsenergien der Orbitale. Unter der Annahme, dass sich die Bindungsenergien aller Orbitale um den gleichen Wert verschieben, können die Spektren anhand eines konstanten Peaks auf einen Literaturwert kalibriert werden. Für die Charakterisierung von Eisenoxiden wird häufig der O 1s-Peak verwendet, da sich die energetische Lage dieses Peaks für die verschiedenen Oxide kaum unterscheidet. Für Magnetit liegt der O 1s-Peak bei 530.1 ± 0.1 eV [32]. Der Literaturwert für Magnesiumoxid liegt bei 530.3 eV [33], sodass die Peakpositionen für die beiden verwendeten Materialien fast übereinstimmen und im Rahmen dieser Arbeit für die XPS-Spektren eine Kalibrierung des O 1s-Peaks auf 530.1 eV vorgenommen wird. Die Aufladung der vier Proben variiert zwischen 2 und 11 eV.

Bei den LEED-Messungen wird die kinetische Energie der Elektronen im Bereich von 90 bis 250 eV variiert und in 1 eV-Schritten Bilder aufgenommen. Aufnahmen bei kleineren Energien sind aufgrund von Aufladungseffekten nicht möglich.

Die Darstellung der Ergebnisse gliedert sich in mehrere Teile. Zunächst werden in Kapitel 5.1 die XRR-Messergebnisse und deren Auswertung erläutert. In Kapitel 5.2 erfolgt die Darstellung der LEED-Aufnahmen sowie die Auswertung des (11)-Reflexes des Magne-

siumoxides. Darauf folgt in Kapitel 5.3.1 die Bestimmung der spektrometerspezifischen Konstanten C sowie die quantitative Auswertung des Fe 3p- und Mg 2p-Peaks, um das Intensitätsverhältniss Y und damit den Wachstumsmodus von Magnesiumoxid auf Magnetit zu ermitteln. Um Rückschlüsse auf die Entwicklung der Magnetitschicht mit steigender MgO-Bedeckung machen zu können, werden in Kapitel 5.3.2 die Fe 2p-Spektren analysiert. Abschließend werden in Kapitel 5.4 die Ergebnisse der verschiedenen Messmethoden untereinander und mit Ergebnissen der Literatur verglichen und ein Ausblick für das weitere Vorgehen gegeben.

5.1. XRR-Messungen

Die XRR-Messungen werden für alle Proben mit einer Wellenlänge von 1.54056 \AA nach dem letzten Aufdampfschritt durchgeführt. Die Auswertung dieser Messungen wird mit der Software iXRR ausgeführt (siehe Kapitel 2.1). An die Messdaten, die Reflektivität in Abhängigkeit vom Streuvektor, wird über numerische Methoden eine Kurve angepasst [30]. Die anzupassenden Parameter sind der komplexe Brechungsindex, die Rauheit und die Schichtdicke, wobei die XRR-Messungen in dieser Arbeit hauptsächlich der Schichtdickenbestimmung dienen. Die Gesamtschichten werden dabei durch drei Einzelschichten: dem Magnesiumoxidsubstrat, der Magnetitzwischenschicht und der Magnesiumoxidschicht an der Oberfläche angepasst. In Abbildung 5.1 sind die Messwerte der $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -Probe sowie die angepasste Kurve dargestellt.

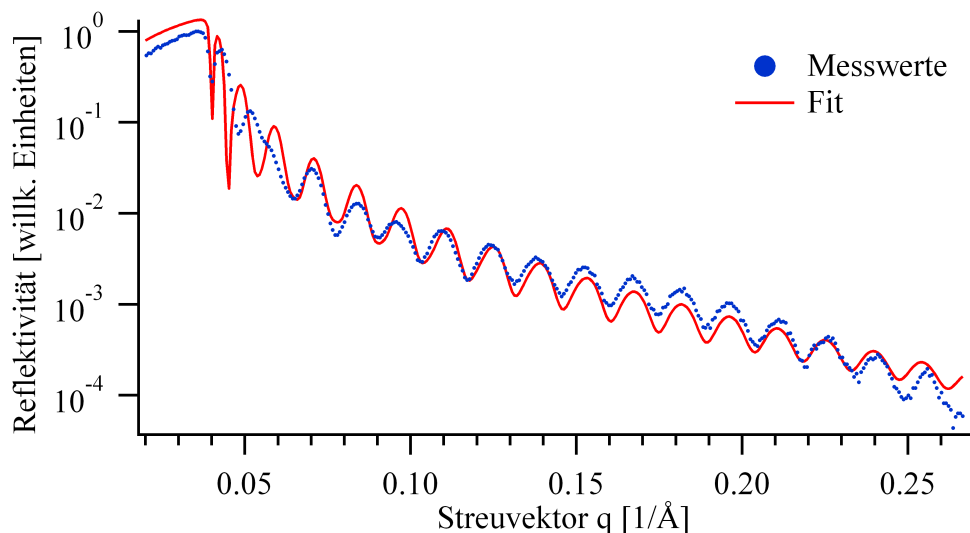


Abbildung 5.1.: XRR-Messdaten und angepasste Kurve für die $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -Probe. Es bestehen große Abweichungen zwischen den Messdaten und der angepassten Kurve, die sich durch Wiederholung der Anpassung nicht verringern lassen.

Auf die $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -Probe ist im letzten Aufdampfschritt eine so große Magnesiumoxidmenge aufgebracht worden, dass der Fe 3p-Peak nicht mehr zu erkennen ist und dem Aufdampfschritt kein Intensitätsverhältniss Y (vgl. Kapitel 2.3.1) zugeordnet werden kann. Für die

weitere Auswertung wird der letzte Aufdampfschritt deshalb nicht betrachtet. Die Magnesiumoxidschichtdicke der 25 °C-Probe müsste nach Abschätzung anhand der aufgetragenen Magnesiumoxidmenge etwa zehn mal so groß sein wie die der 100- und 200 °C-Probe (vgl. Tabelle 5.1).

Die Messwerte zeigen eine kurzwellige Oszillation, die zur Magnetitschicht gehört. Eine zweite Oszillation lässt sich nicht erkennen. Die Abweichungen zwischen den Messwerten und der angepassten Kurve sind groß und lassen sich durch Wiederholung der Anpassung nicht verringern, sodass die Parameter der Anpassung in Tabelle A.1 nicht als richtig angenommen werden sollte. Aus der Anpassung ergibt sich für die Magnetitschicht eine Dicke von 39.56 nm und für die Magnesiumoxidschicht eine Dicke von 42.58 nm.

In Abbildung 5.2 sind die Messwerte und die angepasste Kurve der 100 °C-Probe zu sehen. Neben einer kurzwelligen zur Magnetitschicht gehörenden Oszillation lässt sich eine langwellige Oszillation erahnen, die zu der ultradünnen Magnesiumoxidschicht gehört. Die Schichtdicke des Magnetits beträgt 52.38 nm und die des Magnesiumoxides 0.95 nm. Die weiteren Parameter der Anpassung sind in Tabelle A.2 aufgeführt.

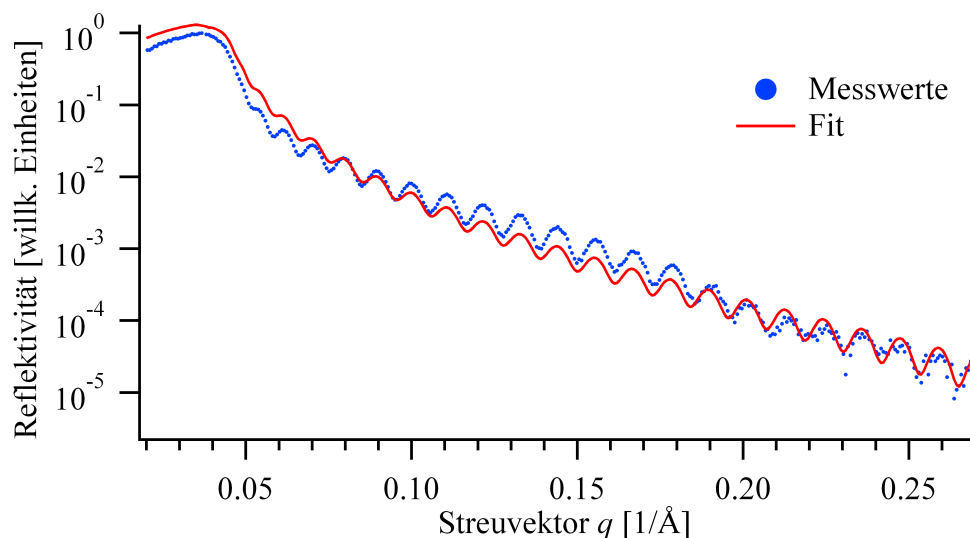


Abbildung 5.2.: XRR-Messdaten und angepasste Kurve für die 100 °C-Probe. Die Schichtdicke des Magnetits beträgt 53.38 nm und die der Magnesiumoxidschicht 0.95 nm.

Die Messwerte und die angepasste Kurve der 200 °C-Probe sind in Abbildung 5.3 illustriert. Auch hier lässt sich neben der kurzwelligen Oszillation der Magnetitschicht eine langwellige Oszillation der Magnesiumoxidschicht lediglich erahnen. Die berechneten Schichtdicken betragen 1.03 nm für die Magnesiumoxidschicht und 50.63 nm für die Magnetitschicht. In Tabelle A.3 sind die weiteren Parameter der Anpassung aufgelistet.

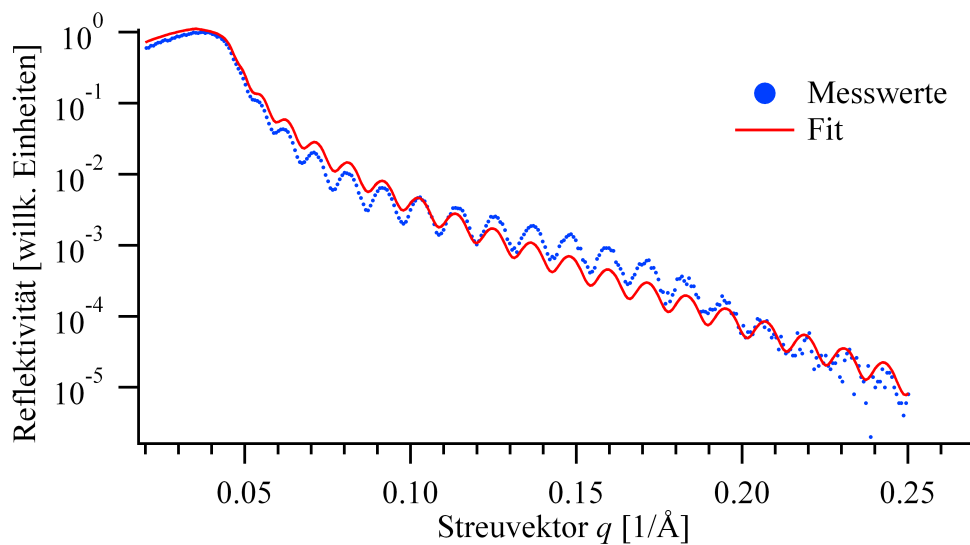


Abbildung 5.3.: XRR-Messdaten und angepasste Kurve für die 200°C-Probe. Die Schichtdicke der Magnesiumoxidschicht beträgt 1.03 nm und die des Magnetits 50.63 nm.

Die Darstellung der Messwerte und der angepassten Kurve der 250°C-Probe erfolgt in Abbildung 5.4. Für diese Probe lässt sich neben der kurzwelligen Oszillation, die zur Magnetitschicht gehört, auch eine langwellige Oszillation erkennen, die auf die Magnesiumoxidschicht zurückzuführen ist. Die Schichtdicke des Magnesiumoxides lässt sich aus der Anpassung zu 3.05 nm und die des Magnetits zu 41.29 nm bestimmen. Die weiteren Parameter der Anpassung sind in Tabelle A.4 dargestellt.

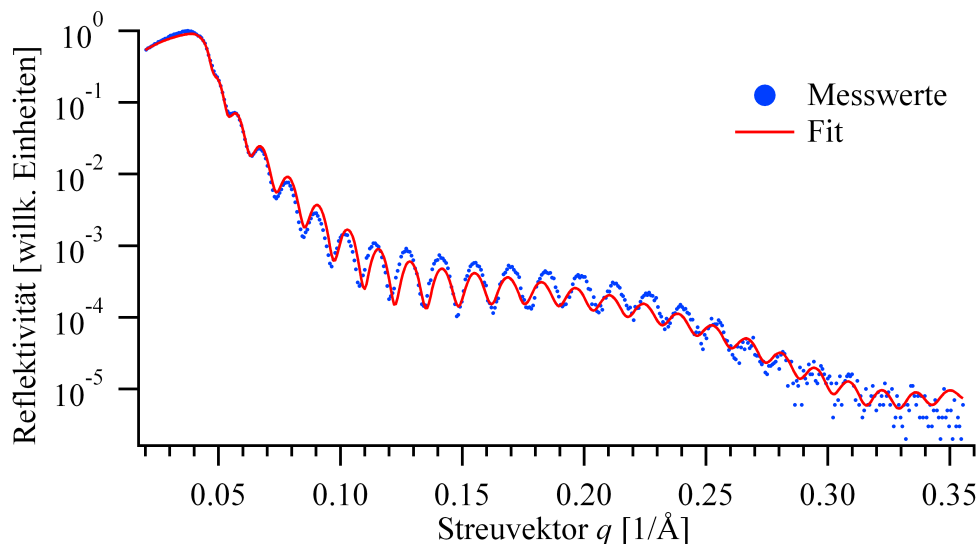


Abbildung 5.4.: XRR-Messdaten und angepasste Kurve für die 250°C-Probe. Die Schichtdicke der Magnesiumoxidschicht beträgt 3.05 nm.

Die Parameter der XRR-Messungen ultradünner Schichten müssen kritisch betrachtet werden, da sich die Kurven bei Variation der Parameter häufig nicht stark ändern. Ins-

besondere den Messungen der 100 °C- und 200 °C-Probe darf keine zu große Bedeutung beigemessen werden, da sich für die ultradünnen 100 °C- und 200 °C-Proben die langwelligen Oszillationen nur erahnen lassen. Die Ergebnisse der Messung der 25 °C-Probe sollten vollständig vernachlässigt werden, da die Anpassung nicht gelungen ist. Die Messung ist nur aus Gründen der Vollständigkeit aufgeführt.

Bei der Herstellung der Proben wird jedem Aufdampfschritt jeder Probe die jeweilige gemessene Frequenzänderung des Schwingquarzes zugeordnet. Unter der Annahme der Linearität der Frequenzänderung und der Kenntnis der Endschichtdicke der Proben kann die Frequenzänderung in eine Schichtdicke umgerechnet werden und zur bedeckungsabhängigen Darstellung in den folgenden Kapiteln genutzt werden. Da für die 25 °C-Probe die Anpassung einer Kurve an die Messdaten nicht möglich ist, wird zur beschriebenen Kalibrierung der Mittelwert der Umrechnungsfaktoren der 100 °C- und 200 °C-Probe verwendet. Der Umrechnungsfaktor der 250 °C-Probe wird nicht miteinbezogen, weil der Schwingquarz vor der Herstellung der Probe ausgetauscht worden ist und der Proportionalitätsfaktor dementsprechend abweicht. In Tabelle 5.1 sind die Gesamtfrequenzänderung Δf , die Endschichtdicke der Magnesiumoxidschicht $d_{F,\text{end}}$ sowie der daraus ermittelte Umrechnungsfaktor q für die vier Proben aufgelistet.

| T [°C] | Δf [Hz] | $d_{F,\text{end}}$ [nm] | q [nm/Hz] |
|--------|-----------------|-------------------------|-------------|
| 25 | 4970 | - | 0.00225 |
| 100 | 400 | 0.95 | 0.00238 |
| 200 | 510 | 1.08 | 0.00212 |
| 250 | 1895 | 3.05 | 0.00161 |

Tabelle 5.1.: Umrechnung der Frequenzänderung des Schwingquarzes in eine Schichtdicke. Aus der Gesamtfrequenzänderung Δf und der Endschichtdicke der Magnesiumoxidschicht $d_{F,\text{end}}$ kann der Umrechnungsfaktor q zur Umrechnung der Frequenzänderung des Schwingquarzes in eine Schichtdicke für die vier Proben berechnet werden.

Die mithilfe des Umrechnungsfaktors q berechnete Schichtdicke der 25 °C-Probe beträgt 11.2 nm und stimmt somit nicht mit dem Parameter der Anpassung in Tabelle A.1 im Anhang überein. Der in der Tabelle angegebene Wert ist jedoch im Vergleich mit den anderen Proben aufgrund der aufgetragenen Magnesiumoxidmenge unrealistisch und wird auf die nicht mögliche Anpassung der Kurve an die Messdaten zurückgeführt.

5.2. LEED-Messungen

Die LEED-Messungen zur Charakterisierung der Kristalloberfläche werden an jeder Probe für das Substrat, die Magnetitschicht und für jeden Aufdampfschritt des Magnesiumoxides durchgeführt. Das Beugungsbild des Substrats sowie der Magnetitschicht sind für alle Proben gleich. In Abbildung 5.5 ist exemplarisch das LEED-Bild eines Substrats und in Abbildung 5.6 das LEED-Bild einer Magnetitschicht dargestellt. Beide Bilder werden bei einer Elektronenenergie von 120 eV aufgenommen.

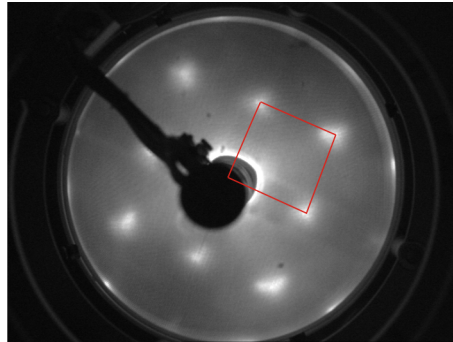


Abbildung 5.5.: Exemplarisches LEED-Bild eines MgO(001)-Substrates. Das Bild wird bei einer Energie von 120 eV aufgenommen und zeigt die (1×1) -Struktur (rot) der im Realraum quadratischen Oberflächeneinheit zelle.

Das LEED-Bild des Substrats zeigt eine (1×1) -Struktur, die durch die quadratische Oberflächeneinheit zelle des Magnesiumoxides zustande kommt. Demnach ist die geheizte Substratoberfläche kristallin und sauber.

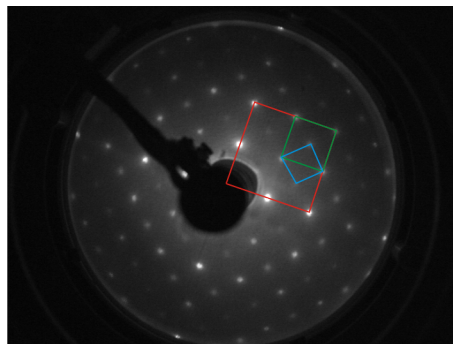


Abbildung 5.6.: Exemplarisches LEED-Bild einer Magnetitschicht. Neben der für auf MgO(001) aufgewachsenen Eisenoxide typischen (1×1) -Struktur (grün) ist die für Magnetit charakteristische $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur (blau) zu erkennen. Außerdem ist die Einheitszelle von Magnesiumoxid (rot) eingezeichnet, deren Kantenlänge im Realraum halb so lang und im Beugungsbild doppelt so lang wie die des Magnetits ist.

In der LEED-Aufnahme der Magnetitschicht fällt auf, dass die Reflexe eine deutlich geringere Halbwertsbreite als die des Substrats aufweisen. Das ist darauf zurückzuführen, dass Magnesiumoxid ein Isolator ist und sich die Reflexe deshalb aufgrund von Aufladungseffekten verbreitern. Im Beugungsmuster der Magnetitschicht ist ebenfalls eine

(1×1) -Struktur zu erkennen, deren Einheitszelle in grün eingezeichnet ist. Die Kantenlänge der Oberflächeneinheitszelle des Magnetits ist im Realraum doppelt so groß wie die des Magnesiumoxides, sodass sie im reziproken LEED-Bild nur halb so groß wie die des Magnesiumoxides (rot) ist. Die (1×1) -Struktur wird für alle Eisenoxide beobachtet, die epitaktisch auf MgO(001) aufwachsen. Charakteristisch für die Oberfläche des Eisenoxides Magnetit ist die zusätzlich in blau zu erkennende $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur [34].

Um die folgenden LEED-Bilder der verschiedenen Aufdampfschritte miteinander vergleichen zu können, werden alle mit einer Elektronenenergie von 100 eV aufgenommen. In rot ist immer die (1×1) -Struktur des Magnesiumoxides eingezeichnet und in grün die (1×1) -Struktur des Magnetits, falls diese zu erkennen ist. Für jedes LEED-Bild ist außerdem im Bild die Schichtdicke des Magnesiumoxides angegeben. In Abbildung 5.7 sind vier LEED-Bilder der 25 °C-Probe für verschiedene Aufdampfschritte dargestellt.

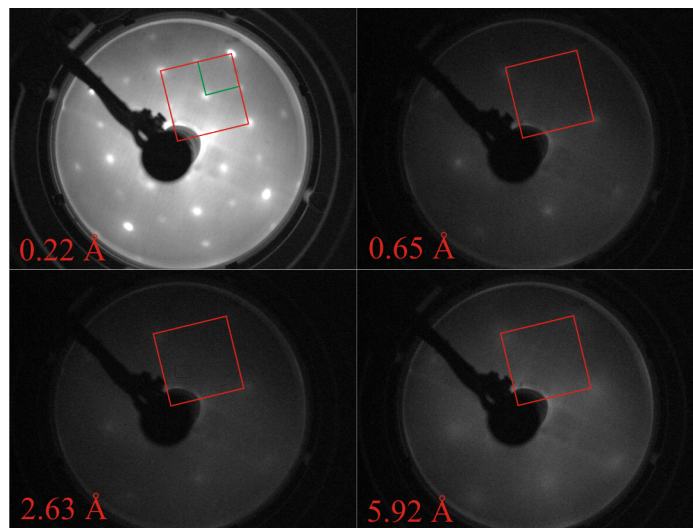


Abbildung 5.7.: LEED-Aufnahmen der 25 °C-Probe. Die vier LEED-Bilder werden nach verschiedenen Aufdampfschritten mit einer Elektronenenergie von 100 eV aufgenommen. Im ersten Bild ist die (1×1) -Struktur des Magnesiumoxides (rot) und die (1×1) -Struktur des Magnetits (grün) zu erkennen. In den darauf folgenden Bildern ist die (1×1) -Struktur des Magnetits (grün) nicht mehr zu erkennen und die des Magnesiumoxides wird immer schwächer. Im letzten Bild lässt sich die Struktur nur noch erahnen. Unten links ist jeweils die zum Aufdampfschritt gehörende Schichtdicke des Magnesiumoxides angegeben.

Im ersten Bild der 25 °C-Probe, für eine Schichtdicke von 0.22 Å, sind scharfe Reflexe der Magnesiumoxid und Magnetitschicht zu erkennen, das auf eine kristalline Oberfläche hindeutet. Mit zunehmender Schichtdicke verbreitern sich die Reflexe des Magnesiumoxides und sind für eine Schichtdicke von 5.92 Å kaum noch zu sehen, sodass die Kristallinität der Schicht mit zunehmender Schichtdicke abzunehmen scheint. Die Magnetitreflexe sind ab dem zweiten Bild nicht mehr zu beobachten. Da sich die Positionen der Reflexe des Magnesiumoxides mit zunehmender Schichtdicke nicht verändern, verläuft das Wachstum epitaktisch.

In den Abbildungen 5.8, 5.9 und 5.11 folgen die Darstellungen der LEED-Bilder der bei 100 °C, 200 °C und 250 °C hergestellten MgO-Schichten. Die Bilder der 100 °C-Probe wei-

sen im Vergleich zu denen der 25 °C-Probe auch für größere Schichtdicken scharfe Reflexe der Magnesiumoxid- und Magnetitstruktur auf. Eine Verbreiterung der Magnesiumoxidreflexe mit steigender Bedeckung ist jedoch auch für diese Temperatur zu bemerken. Die Ordnung der Oberfläche ist anhand der Bilder jedoch als größer zu bewerten als für die 25 °C-Probe.

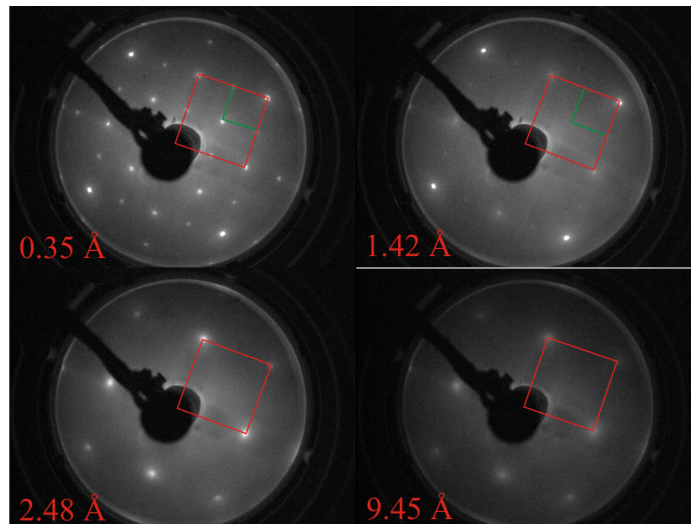


Abbildung 5.8.: LEED-Aufnahmen der 100 °C-Probe. Die vier LEED-Bilder werden nach verschiedenen Aufdampfschritten mit einer Elektronenenergie von 100 eV aufgenommen. In allen Bildern ist die (1 × 1)-Struktur des Magnesiumoxides (rot) und in den ersten beiden Bildern auch die (1 × 1)-Struktur des Magnetits (grün) zu erkennen. Unten links ist jeweils die zum Aufdampfschritt gehörende Schichtdicke des Magnesiumoxides angegeben.

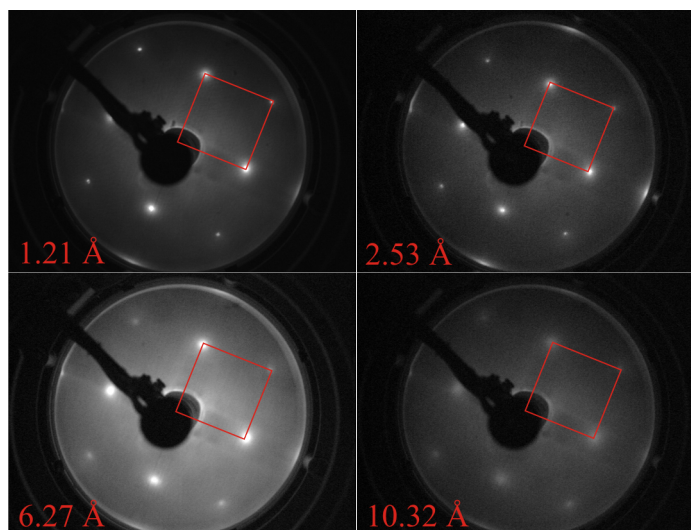


Abbildung 5.9.: LEED-Aufnahmen der 200 °C-Probe. Die vier LEED-Bilder werden nach verschiedenen Aufdampfschritten mit einer Elektronenenergie von 100 eV aufgenommen. In allen Bildern ist die (1 × 1)-Struktur des Magnesiumoxides (rot) eingezeichnet. Unten links ist jeweils die zum Aufdampfschritt gehörende Schichtdicke des Magnesiumoxides angegeben.

In den Abbildungen 5.9 und 5.8 der 200 °C- und 100 °C-Probe sind für etwa gleich dicke Schichten keine Unterschiede bezüglich der Breite der Magnesiumoxidreflexe zu erkennen. Es ist zu beachten, dass die zum ersten Beugungsmuster der 200 °C-Probe gehörende Schichtdicke deutlich größer ist, als die zu den ersten Beugungsbildern gehörenden Schichtdicken der anderen Proben. Der Schichtdickenunterschied ist der Grund dafür, dass das erste Bild der 100 °C-Probe deutlich schärfere Reflexe aufweist als das erste Bild der 200 °C-Probe. Für die 200 °C-Probe liegt keine LEED-Aufnahme für eine geringere Schichtdicke vor, da bereits bei dem ersten Aufdampfschritt eine große Menge MgO abgeschieden worden ist. Aufgrund der bereits zu Beginn deutlich größeren Schichtdicke lässt sich in keinem Bild der 200 °C-Probe die Magnetitstruktur beobachten. Wird zur Aufnahme des Beugungsmusters eine größere Elektronenenergie von 154 eV statt 100 eV verwendet, ist die Ausdringtiefe der Elektronen größer, sodass die Magnetitstruktur nach dem ersten Aufdampfschritt schwach zu erkennen ist (vgl. Abbildung 5.10). Zwischen der Kristallinität der Oberflächen der 100 °C- und 200 °C-Probe lassen sich anhand der LEED-Bilder keine Unterschiede erkennen.

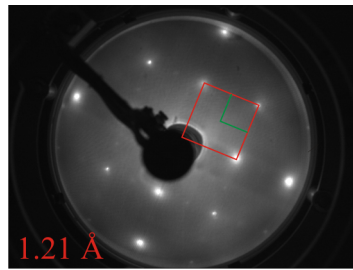


Abbildung 5.10.: LEED-Aufnahme des ersten Aufdampfschritts der 200 °C-Probe. Das Bild wird bei einer Elektronenenergie von 154 eV aufgenommen. Zusätzlich zur (1×1) -Struktur des Magnesiumoxides (rot) ist schwach die (1×1) -Struktur des Magnetits (grün) zu sehen.

Die Reflexe in den Bildern der 250 °C-Probe (siehe Abbildung 5.11) sind deutlich schärfer als die der anderen Proben. Die Schichtdicke, ab der die Magnetitstruktur nicht mehr zu erkennen ist, ist für die 250 °C wesentlich größer als bei den anderen Proben. Im dritten Bild, bei einer Schichtdicke von 3.13 Å, ist die Struktur des Magnetits noch schwach zu sehen. Insbesondere das letzte Bild lässt auf eine signifikant höhere Kristallinität der 250 °C-Probe im Vergleich zu den anderen Proben schließen.

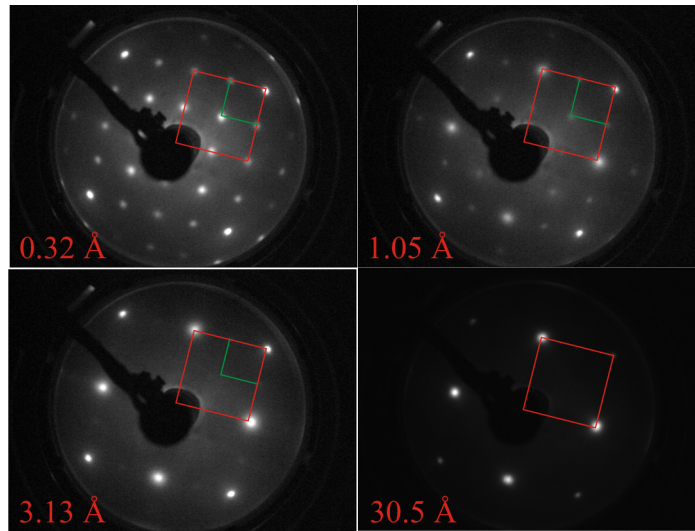


Abbildung 5.11.: LEED-Aufnahmen der 250 °C-Probe. Die vier LEED-Bilder werden nach verschiedenen Aufdamfschritten mit einer Elektronenenergie von 100 eV aufgenommen. In allen Bildern ist die (1×1) -Struktur des Magnesiumoxides (rot) und in den ersten drei Bildern auch die (1×1) -Struktur des Magnetits (grün) eingezeichnet.

Um die Unterschiede der Qualität der Schichten anhand der Halbwertsbreiten der Reflexprofile besser beurteilen zu können, werden die (11) -Reflexe für jeden Aufdamfschritt jeder Probe nach dem in Kapitel 5.2 beschriebenen Verfahren ausgewertet. In Abbildung 5.12 sind die Halbwertsbreiten der Reflexprofile des (11) -Reflexes für jede Probe in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen.

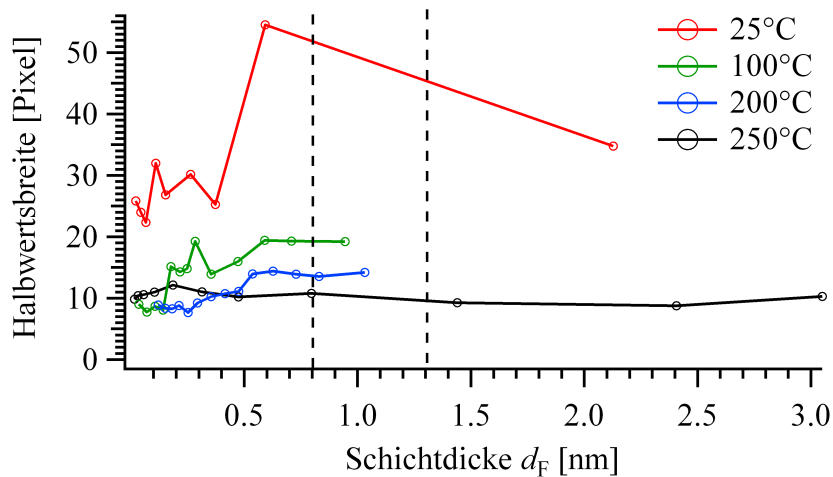


Abbildung 5.12.: Schichtdickenabhängige Halbwertsbreite des (11) -Reflexes. Für Schichtdicken unterhalb von 0.5 nm ist eine Änderung der Halbwertsbreite mit steigender Schichtdicke zu erkennen. Danach verändern sich die Halbwertsbreiten aller Proben abgesehen von der 25 °C-Probe kaum noch. Die höchste Halbwertsbreite liegt für die Substrattemperatur von 25 °C vor und die geringste für die Substrattemperatur von 250 °C. Die gestrichelten Linien kennzeichnen den für die Anwendung relevanten Schichtdickenbereich von 0.8 nm bis 1.3 nm.

Die zu einer Probe gehörenden Halbwertsbreiten variieren unterhalb einer Schichtdicke von 0.5 nm. Danach verändern sich die Halbwertsbreiten aller Proben abgesehen von der 25 °C-Probe kaum noch. Die Halbwertsbreite der 25 °C-Probe liegt für alle Schichtdicken wesentlich höher. Damit hat die 25 °C-Probe mit Abstand die schlechteste Ordnung auf der Oberfläche. Ab einer Schichtdicke von 0.5 nm hat die 100 °C-Probe eine Halbwertsbreite von etwa 19.5 Pixel, die 200 °C-Probe eine von etwa 14.5 Pixel und die 250 °C-Probe eine von etwa 10.5 Pixel. Demnach sinkt die Halbwertsbreite mit steigender Aufdampf-temperatur, sodass die Kristallinität mit der Aufdampf-temperatur steigt. Der für die Anwendung interessante Schichtdickenbereich liegt zwischen 0.8 und 1.3 nm. Dieser ist in Abbildung 5.12 mit zwei gestrichelten Linien gekennzeichnet.

5.3. XPS-Messungen

5.3.1. Quantitative Auswertung des Fe 3p- und Mg 2p-Peaks

Die quantitative Auswertung der XPS-Spektren wird anhand des Fe 3p- und des Mg 2p-Peaks durchgeführt. Die Peaks werden mit dem Programm XPSPeak41 rekonstruiert, um die Flächeninhalte der Peaks für die in Kapitel 2.3 beschriebene Auswertung bestimmen zu können. In Abbildung 5.13 ist beispielhaft die Rekonstruktion der Peaks dargestellt. Neben dem Fe 3p- und dem Mg 2p-Peak, die aus der intensitätsstarken $K_{\alpha 1}$ -Linie der Al-Anode resultieren, sind zwei weitere Peaks zu erkennen. Diese Peaks sind darauf zurückzuführen, dass für die Messungen keine monochromatische Röntgenquelle verwendet wird und somit die Al- $K_{\alpha 3}$ -Linie ebenfalls einen Beitrag zur Intensität liefert. Die Berücksichtigung dieser beiden Peaks führt in der Berechnung des Intensitätsverhältnisses Y zu keiner Änderung. Trotzdem werden die zusätzlichen Peaks in die Flächenbestimmung mit einbezogen. Der Fe 3p-Peak besteht aus den sehr dicht nebeneinander liegenden Fe 3p_{1/2}- und Fe 3p_{3/2}-Peaks, die nicht getrennt voneinander aufgelöst werden können, sodass ein einzelner Peak bei 55 eV zu erkennen ist.

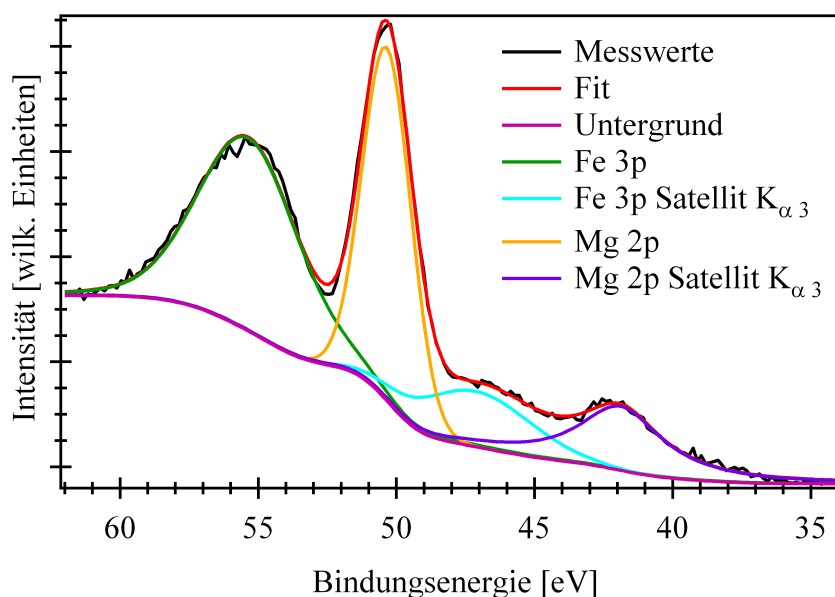


Abbildung 5.13.: Beispielhafte Darstellung zur Bestimmung der Peakflächen. Neben dem Fe 3p- und Mg 2p-Peak, die der intensitätsstarken Al- $K_{\alpha 1}$ -Linie zuzuordnen sind, lassen sich zwei weitere zur intensitätsschwächeren Al- $K_{\alpha 3}$ -Linie gehörende Peaks erkennen, die bei der Peakflächenbestimmung berücksichtigt werden.

In Abbildung 5.13 sind geringe Abweichungen zwischen den Messwerten und der Rekonstruktion im Bereich des Fe 3p-Peaks zu erkennen, da der Peak nicht symmetrisch ist. Nach [35] lässt sich der Fe 3p-Peak für Magnetit mit zwei Peaks anpassen, da Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Ionen einen Bindungsenergieunterschied von 1.9 eV aufweisen. Aus dem Peakflächenverhältnis dieser beiden Peaks kann das Verhältnis der beiden Valenzen bestimmt

werden. Die Rekonstruktion des Spektrums im Bereich des Fe 3p- und Mg 2p-Peaks unter Verwendung von zwei Peaks für den Fe 3p-Peak ist in Abbildung 5.14 dargestellt.

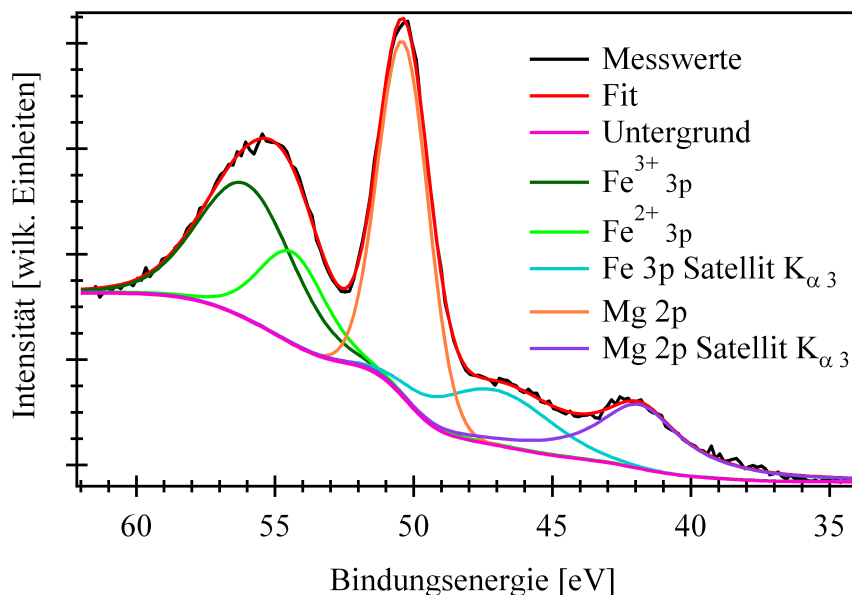


Abbildung 5.14.: Bestimmung der Peakflächen unter Berücksichtigung des Bindungsenergieunterschiedes zwischen Fe³⁺- und Fe²⁺-Ionen. Zur Bestimmung der Fläche des Fe 3p-Peaks wird für beide Valenzen ein eigener Peak verwendet.

Da die Übereinstimmung zwischen den Messwerten und der Rekonstruktion in Abbildung 5.14 größer ist als in Abbildung 5.13, wird der Fe 3p-Peak in dieser Arbeit mithilfe von zwei Peaks, einen für jede in Magnetit auftretende Valenz des Eisens, rekonstruiert.

Im Folgenden wird eine Übersicht über die gemessenen Spektren gegeben. Dazu ist in Abbildung 5.15 der relevante Ausschnitt des XPS-Spektrums für einige Aufdampfschritte der 25 °C- (a) und der 100 °C-Probe (b) dargestellt. Die aufgedampfte Magnesiumoxidmenge steigt dabei von unten nach oben an. Es ist zu erwarten, dass die Größe des Fe 3p-Peaks mit steigender Magnesiumoxidmenge sinkt, bis er nicht mehr vorhanden ist. Der Verlauf des Mg 2p-Peaks müsste dementsprechend umgekehrt sein.

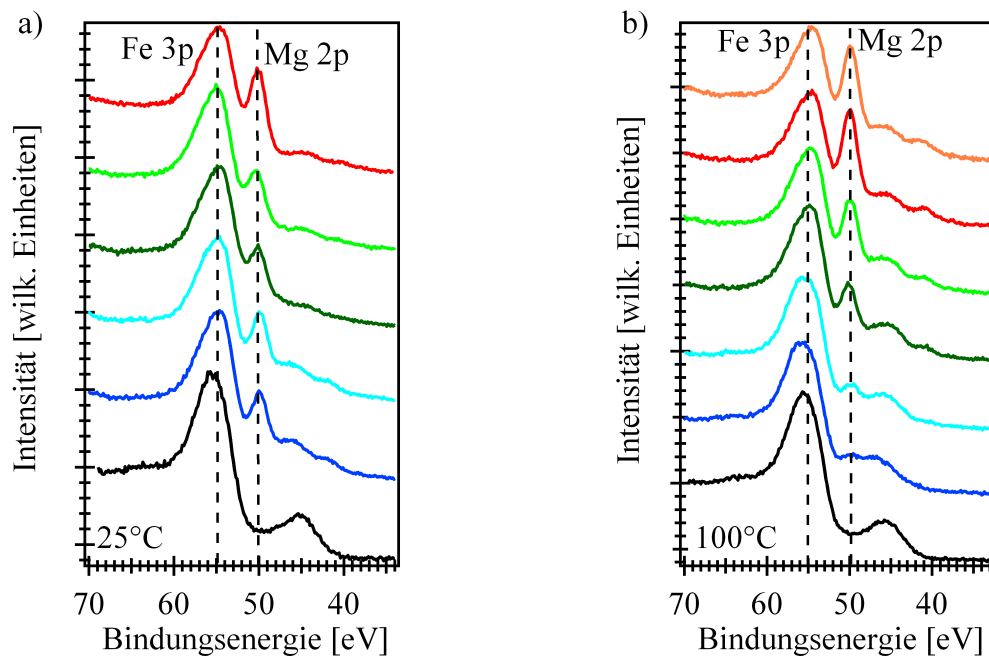


Abbildung 5.15.: Ausschnitte der XPS-Spektren für einige Aufdampfschritte der 25 °C- (a) und der 100 °C- (b) Probe. Bei einer Bindungsenergie von etwa 55 eV liegt der Fe 3p-Peak und bei etwa 50 eV der Mg 2p-Peak. Die aufgedampfte Magnesiumoxidmenge steigt von unten nach oben an.

Bei Betrachtung der XPS-Spektren fällt auf, dass sich der bei etwa 55 eV liegende Fe 3p-Peak und der bei etwa 50 eV liegende Mg 2p-Peak für die 25 °C-Probe ab dem dritten Spektrum nicht mehr verändern und der Fe 3p-Peak deutlich intensiver ist als der Mg 2p-Peak. Bei der 100 °C-Probe nimmt die Intensität des Fe 3p-Peaks zunächst ab und die des Mg 2p-Peak dementsprechend zu. Zwischen den beiden letzten Spektren ist jedoch kein Unterschied bezüglich der Peakintensitäten mehr zu erkennen. Die Intensität des Fe 3p-Peaks ist zwar noch größer als die des Mg 2p-Peak, jedoch ist der Unterschied geringer als bei der 25 °C-Probe. Diese Beobachtung lässt sich unter der Annahme eines gleichen Wachstumsmodus nicht in Einklang damit bringen, dass die im letzten Spektrum aufgebrauchte Magnesiumoxidmenge für die 25 °C-Proben etwa doppelt so groß ist wie für die 100 °C-Probe (vgl. Tabelle 5.1 in Kapitel 5.1). Das Wachstumsverhalten kann bei den beiden Temperaturen demnach nicht gleich sein.

Die Abbildung 5.16 zeigt die entsprechenden Übersichten der XPS-Spektren für die 200 °C- (a) und die 250 °C-Probe (b).

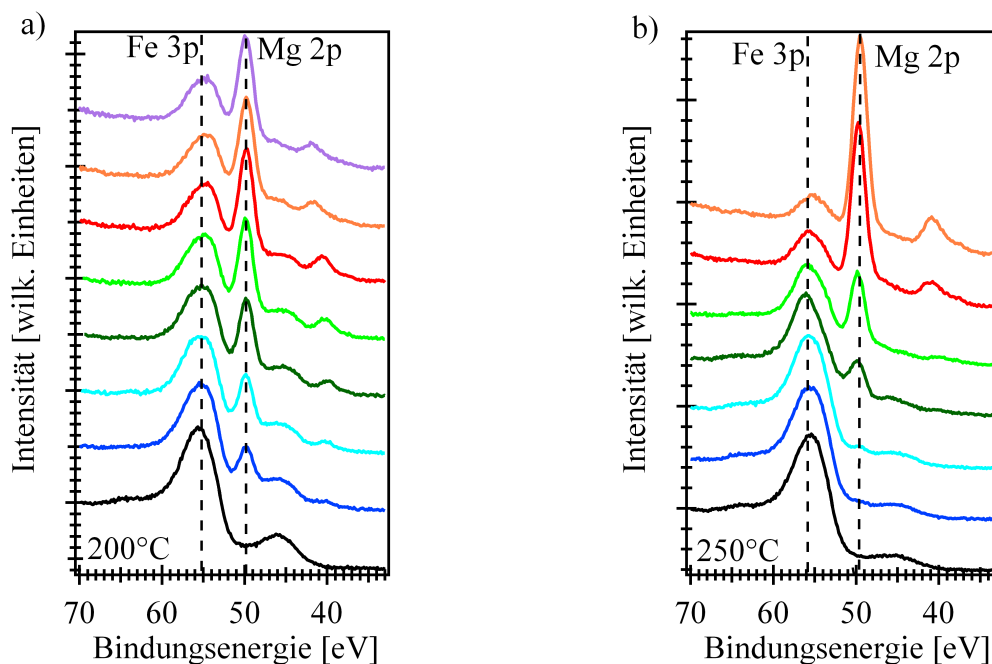


Abbildung 5.16.: Ausschnitte der XPS-Spektren für einige Aufdampfschritte der 200 °C- (a) und der 250 °C-Probe (b). Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Lage des Fe 3p_i-Peaks, bei etwa 55 eV, und die des Mg 2p-Peaks, bei etwa 50 eV. Die aufgedampfte Magnesiumoxidmenge steigt von unten nach oben an.

In den XPS-Spektren der 200 °C-Probe (a) ist eine sichtliche Vergrößerung des Mg 2p- und eine Abnahme des Fe 3p_i-Peaks zu größeren Aufdampfmengen zu erkennen. Für die letzten beiden Spektren lassen sich allerdings keine Unterschiede erkennen. Im Vergleich zu der 100 °C-Probe ist der Mg 2p-Peak an dieser Stelle größer als der Fe 3p_i-Peak. Die Grafik der 250 °C-Probe (b) zeigt den erwarteten Verlauf. Die Intensität des Fe 3p_i-Peaks nimmt pro Aufdampfschritt weiter ab und würde für weitere Aufdampfschritte vermutlich verschwinden. An dieser Stelle wird jedoch bewusst kein weiteres Magnesiumoxid aufgedampft, damit der aus der XRR-Messung bestimmten Endschichtdicke ein Intensitätsverhältnis $Y < 1$ zugeordnet werden kann.

Wenn sich die Größe der Peaks nicht mehr verändert, obwohl weiteres Magnesiumoxid aufgebracht wird, deutet dies auf Inselwachstum hin. Einige Stellen des Magnetits werden dann auch beim Aufdampfen von größeren Mengen Magnesiumoxid nicht bedeckt. Das Inselwachstum scheint mit steigender Temperatur später einzusetzen, da die Intensität des Fe 3p_i-Peaks bei vergleichbaren Aufdampfmengen für die 25 °C-Probe merklich größer ist als bei der 100 °C- und 200 °C-Probe. Für die 250 °C-Probe scheint sich der Mg 2p-Peak weiter zu vergrößern. Vermutlich würde der Fe 3p_i-Peak bei weiteren Aufdampfschritten verschwinden.

In Abbildung 5.17 ist die in Kapitel 2.3.1 beschriebene Auftragung zur Bestimmung der Konstante C für die 250 °C-Probe zu sehen und in Abbildung 5.18 die Auftragung für die anderen drei Temperaturen. Dazu ist jeweils das Intensitätsverhältnis $I_{\text{MgO}}/I_{\text{Magnetit}}$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke d_F der Magnesiumoxidschicht dargestellt und für die 250 °C-Probe die Funktion (2.23) an die Messdaten angepasst worden. Der Verlauf der

Messdaten der anderen drei Temperaturen lässt sich offensichtlich nicht durch die Funktion (2.23) beschreiben, sodass das Wachstum für die drei Temperaturen nicht Lage für Lage erfolgt und die Bestimmung der Konstanten C anhand der 250 °C-Probe durchgeführt wird. Die für die Bestimmung verwendete effektive Abschwächlänge λ_F der Elektronen im Filmmaterial Magnesiumoxid liegt bei $2.87 \text{ nm} \pm 0.2 \text{ nm}$ [36].

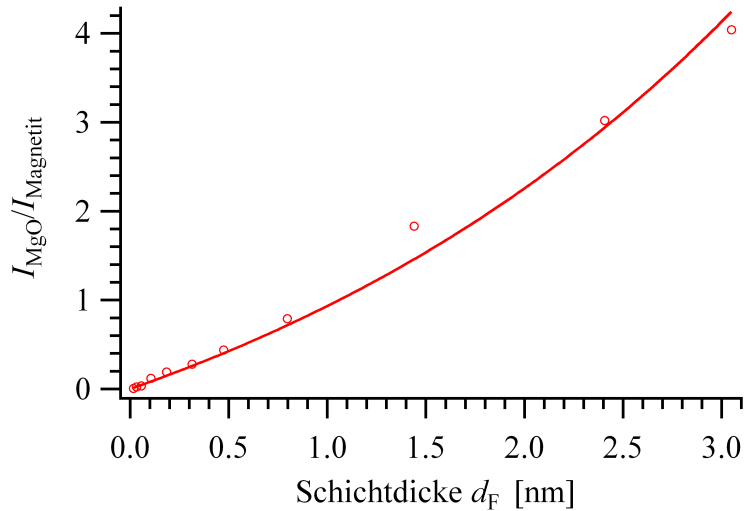


Abbildung 5.17.: Darstellung des Intensitätsverhältnis $I_{\text{MgO}}/I_{\text{Magnetit}}$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke d_F des aufgedampften Magnesiumoxides zur Bestimmung der Konstanten C . An die Messdaten wird die Funktion (2.23) angepasst.

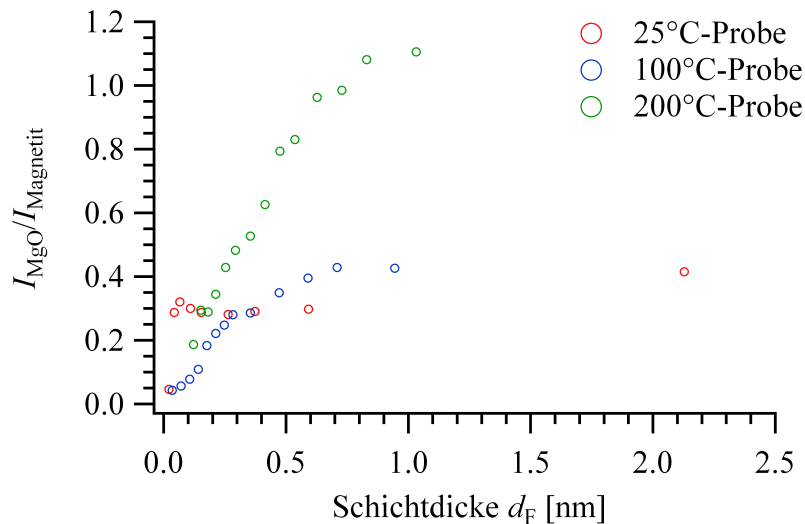


Abbildung 5.18.: Darstellung des Intensitätsverhältnis $I_{\text{MgO}}/I_{\text{Magnetit}}$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke d_F des aufgedampften Magnesiumoxides für die 25 °C-, 100 °C- und 200 °C-Probe.

Die Konstante C beträgt 2.24 ± 0.06 .

Zur Aufklärung des Wachstumsmodus der 25 °C-Probe wird die in Kapitel 2.4 vorgestellte

Berechnung des Intensitätsverhältnisses Y für jeden Aufdampfschritt durchgeführt und in Abbildung 5.19 in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Magnesiumoxides aufgetragen.

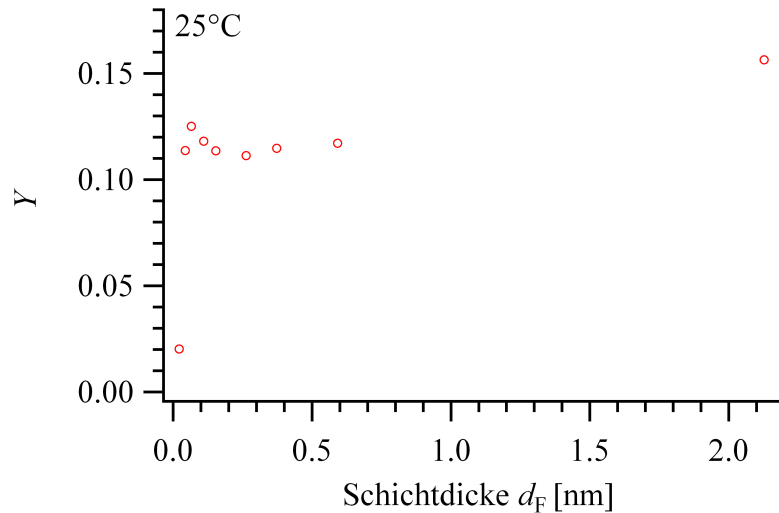


Abbildung 5.19.: Schichtdickenabhängiges Intensitätsverhältnis Y für die 25 °C-Probe.

Der Verlauf der Messwerte ist nicht eindeutig einem Wachstumsmodus gemäß Kapitel 2.4 zuzuordnen. Die Abbildungen 5.20 und 5.21 zeigen die für jeden Aufdampfschritt berechneten Intensitätsverhältnisse Y der 100 °C- und der 200 °C-Probe in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

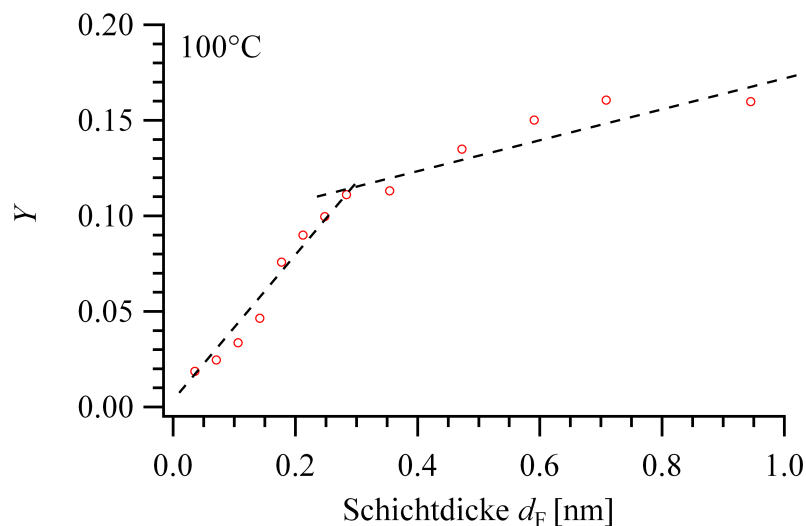


Abbildung 5.20.: Schichtdickenabhängiges Intensitätsverhältnis Y für die 100 °C-Probe. Durch die Messwerte werden zwei Geraden gelegt, die sich bei einer Schichtdicke von etwa $0.3 \text{ nm} \pm 0.05 \text{ nm}$ schneiden.

Der Verlauf der Messwerte der 100 °C-Probe spricht für das Lage-plus-Insel Wachstum, da die Messwerte durch zwei Geraden unterschiedlicher Steigung beschrieben werden können.

Der Schnittpunkt der beiden Geraden liegt bei einer Schichtdicke von etwa $0.3 \text{ nm} \pm 0.05 \text{ nm}$. Für Schichtdicken unterhalb von 0.3 nm ist die Steigung größer und somit dem Wachstum einer geschlossenen Lage zuzuordnen. Ab einer Schichtdicke von $0.3 \text{ nm} \pm 0.05 \text{ nm}$ setzt das Inselwachstum ein.

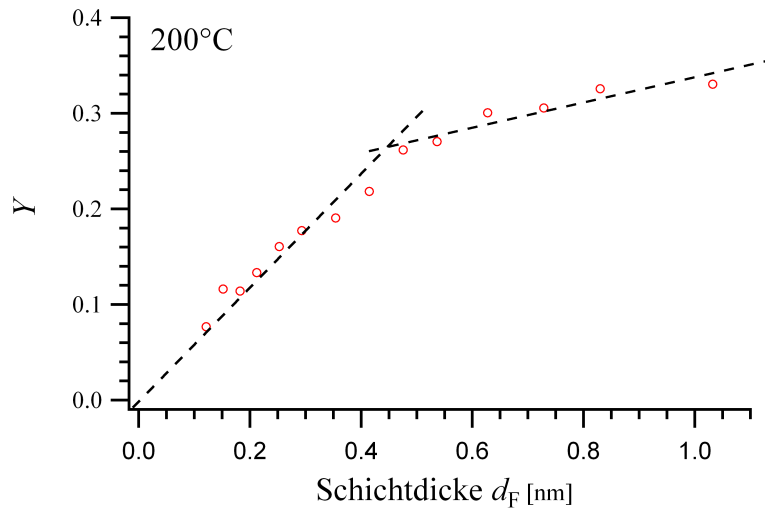


Abbildung 5.21.: Schichtdickenabhängiges Intensitätsverhältnis Y für die 200°C -Probe. An die Messwerte werden zwei Geraden angepasst, die sich bei einer Schichtdicke von ca. $0.45 \text{ nm} \pm 0.05 \text{ nm}$ schneiden.

Aus der schichtdickenabhängigen Darstellung des Intensitätsverhältnisses für die 200°C -Probe lässt sich ebenfalls auf das Lage-plus-Insel Wachstum der Magnesiumoxidschicht schließen. Es lassen sich wie bei der 100°C -Probe zwei Geraden unterschiedlicher Steigung zeichnen, die sich bei einer Schichtdicke von etwa $0.45 \text{ nm} \pm 0.05 \text{ nm}$ schneiden.

Die in Abbildung 5.22 dargestellten schichtdickenabhängigen Intensitätsverhältnisse Y der einzelnen Aufdampfschritte der 250°C -Probe zeigen einen exponentiellen Verlauf. Der letzte Messwert liegt bei einem Intensitätsverhältnis Y von 0.64. An die Messwerte wird die in Kapitel 2.3.1 hergeleitete Funktion (2.26) angenähert. Die Abweichungen zwischen den Messwerten und der eingezeichneten Funktion sind gering, sodass das Wachstum der Magnesiumoxidschicht auf Magnetit für eine Substrattemperatur von 250°C Lage für Lage erfolgt.

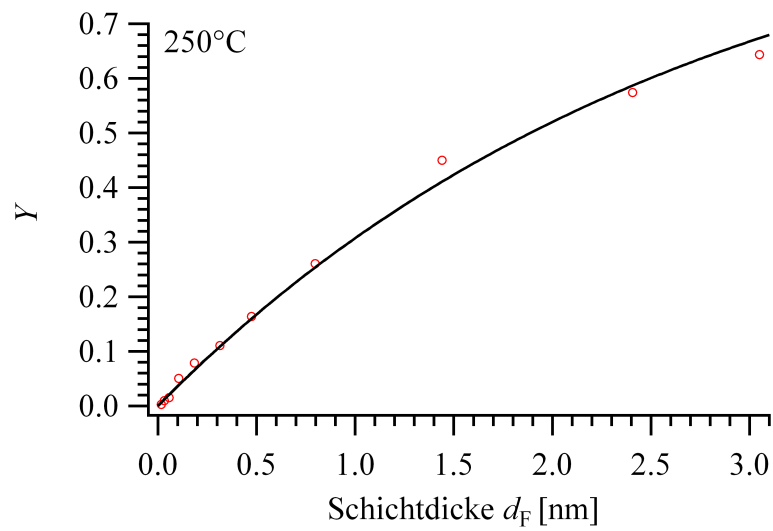


Abbildung 5.22.: Schichtdickenabhängiges Intensitätsverhältnis Y für die 250 °C-Probe. Der Verlauf deutet auf das Lage-für-Lage Wachstum hin, sodass die Messwerte durch die Funktion $Y = 1 - \exp(-d_F/\lambda_F)$ (schwarz) angenähert werden.

5.3.2. Qualitative Auswertung des Fe 2p-Peaks

Anhand der Fe 2p-Spektren der Proben können Veränderungen der Magnetitschicht während des Aufdampfens des Magnesiumoxides charakterisiert werden. Der Fe 2p-Peak besteht aus dem Fe 2p_{1/2}- und dem Fe 2p_{3/2}-Peak, die im Gegensatz zum Fe 3p-Peak im XPS-Spektrum getrennt aufgelöst werden können. Nach [35] gibt die energetische Lage dieser beiden Peaks Auskunft über den ionischen Zustand des Eisens. Auch die Position der Satelliten der beiden Peaks ist kennzeichnend für den Oxidationszustand des Eisens. Bei Magnetit befindet sich der Fe 2p_{1/2}-Peak bei einer Bindungsenergie von 724.0 eV und der Fe 2p_{3/2}-Peak bei 710.6 eV [35]. Außerdem befindet sich zwischen den beiden Peaks kein Satellit. In Abbildung 5.23 ist der Spektrenausschnitt des Fe 2p-Peaks für einige Aufdampfschritte der 25 °C- (a) und der 100 °C-Probe (b) dargestellt. Für die 200 °C- und die 250 °C-Probe erfolgt die Darstellung der Spektren in Abbildung 5.24. Im untersten Spektrum liegt jeweils die reine Magnetitschicht vor. Anschließend steigt die aufgedampfte Magnesiumoxidmenge von unten nach oben an. Die Peakpositionen der Magnetitschicht sind jeweils mit einer schwarzen gestrichelten Linie gekennzeichnet. Die roten gestrichelten Linie kennzeichnen die Positionen der Fe 2p-Peaks nach dem letzten Aufdampfschritt.

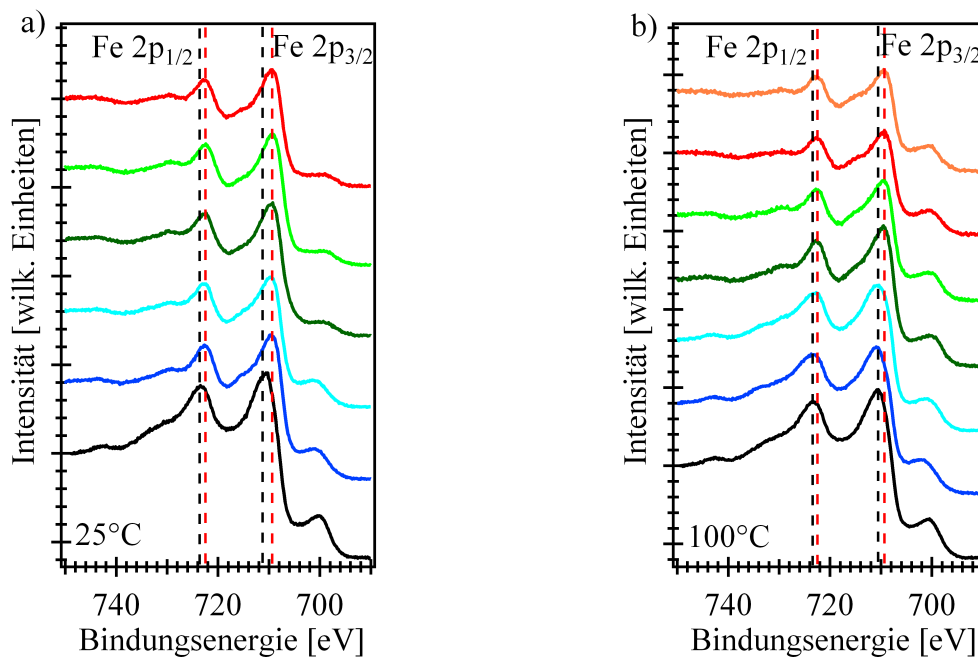


Abbildung 5.23.: Fe 2p-Spektren für einige Aufdampfschritte der 25 °C- (a) und der 100 °C-Probe (b). Das unterste Spektrum gehört jeweils zur reinen Magnetitschicht. Danach steigt die Magnesiumoxidmenge nach oben hin an. Die Lage des Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Peaks sind für die Magnetitschicht mit einer schwarzen Linie gekennzeichnet. Die roten Linien zeigen die Positionen der beiden Peaks nach dem letzten Aufdampfschritt an.

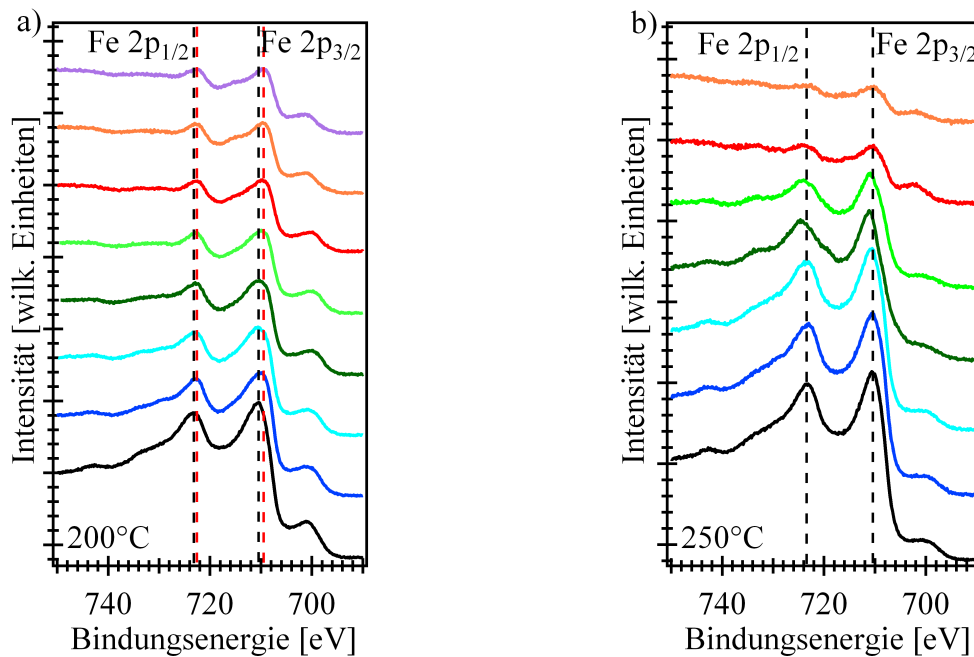


Abbildung 5.24.: Fe 2p-Spektren für einige Aufdampfschritte der 200 °C- (a) und der 250 °C-Probe (b). Das unterste Spektrum gehört jeweils zur reinen Magnetitschicht. Danach steigt die Magnesiumoxidmenge nach oben hin an. Die Lage des Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Peaks sind für die Magnetitschicht mit einer schwarzen Linie gekennzeichnet. Die roten Linien in (a) zeigen die Positionen der beiden Peaks nach dem letzten Aufdampfschritt an.

Für alle vier Proben liegt der Fe 2p_{3/2}-Peak der reinen Magnetitschicht (schwarz) bei einer Bindungsenergie von $710.6 \text{ eV} \pm 0.3 \text{ eV}$ und der Fe 2p_{1/2}-Peak bei $723.7 \text{ eV} \pm 0.3 \text{ eV}$. Die Positionen stimmen mit den in der Literatur für Magnetit angegebenen Positionen überein. Ein Satellit ist zwischen den beiden Peaks ebenfalls nicht zu erkennen, sodass die Aussage der LEED-Bilder, dass es sich bei den hergestellten Schichten um Magnetit handelt, unterstützt wird.

Für die darauf folgenden Aufdampfschritte des Magnesiumoxides verändern sich die Peakpositionen bei der 25 °C-, 100 °C- und 200 °C-Probe. Der Fe 2p_{3/2}-Peak schiebt zu einer Bindungsenergie von $709.5 \text{ eV} \pm 0.3 \text{ eV}$ und der Fe 2p_{1/2}-Peak zu $722.5 \text{ eV} \pm 0.3 \text{ eV}$. Zudem lässt sich an der linken Schulter des Fe 2p_{3/2}-Peaks für einige Aufdampfschritte ein Satellit bei $715 \text{ eV} \pm 0.5 \text{ eV}$ erkennen. Bei der 25 °C-Probe ist dieser Satellit bereits im zweiten Spektrum sichtbar, während er bei der 100 °C- und der 200 °C-Probe erst für größere Magnesiumoxidmengen wahrnehmbar ist. Bei der 250 °C-Probe bleiben die Peakpositionen größtenteils unverändert und es sind keine Satelliten zu erkennen. Lediglich in den beiden grünen Spektren befindet sich der 2p_{3/2}-Peak bei einer Bindungsenergie von $711.0 \text{ eV} \pm 0.3 \text{ eV}$ und der Fe 2p_{1/2}-Peak bei $724.5 \text{ eV} \pm 0.3 \text{ eV}$. In diesen beiden Spektren ist außerdem schwach ein Satellit bei $719.0 \text{ eV} \pm 0.5 \text{ eV}$ an der rechten Schulter des Fe 2p_{1/2}-Peaks zu sehen. Um zu analysieren, ob sich die Magnetitschicht durch das Aufdampfen von Magnesiumoxid in ein anderes Eisenoxid umstrukturiert, sind die Peak- und Satellitenpositionen der Eisenoxide Wüstit (FeO) und Maghemit (Fe₂O₃) in Tabelle

5.2 aufgelistet. Zur besseren Übersicht sind die Peakpositionen von Magnetit ebenfalls dargestellt.

| Eisenoxid | Fe 2p _{1/2} [eV] | Fe 2p _{3/2} [eV] | Satellit Fe 2p _{3/2} [eV] |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| Fe ₃ O ₄ | 724.0 | 710.6 | — |
| Fe ₂ O ₃ | 724.6 | 711.0 | 719 |
| FeO | 723.2 | 709.5 | 715.5 |

Tabelle 5.2.: Peak- und Satellitenpositionen der Eisenoxide Magnetit (Fe₃O₄), Maghemit (Fe₂O₃) [37] und Wüstit (FeO) [35].

In Abbildung 5.25 sind die Referenzspektren der Eisenoxide Magnetit (Fe₃O₄) [37], Maghemit (Fe₂O₃) [37] und Wüstit (FeO) [38] illustriert.

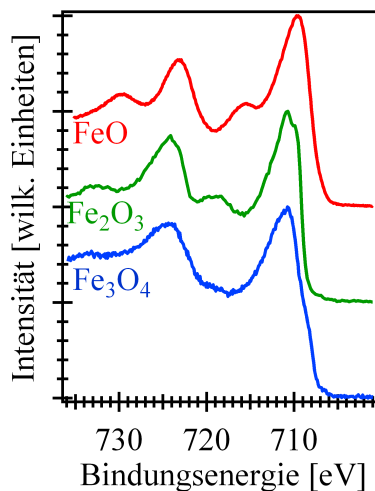


Abbildung 5.25.: Referenzspektren der Eisenoxide Magnetit (Fe₃O₄) [37], Maghemit (Fe₂O₃) [37] und Wüstit (FeO) [38].

Die Peak- und Satellitenpositionen der 25 °C-, 100 °C- und 200 °C-Probe stimmen demnach im Umfang ihrer angegebenen Fehler, die sich aus der Ableseungenauigkeit der Positionen ergeben, mit den Werten des Eisenoxids Wüstit überein. Die Magnetitschicht scheint sich mit dem Aufdampfen des Magnesiumoxides bei Temperaturen zwischen 25 °C und 200 °C in Wüstit umzustrukturieren. Das bedeutet, dass die Magnetitschicht reduziert wird und sich der Sauerstoffanteil verringert.

Die verschobenen Positionen der Peaks in den beiden grünen Spektren der 250 °C-Probe stimmen mit denen für Maghemit überein. Für größere Magnesiumoxidmengen schieben die Peaks allerdings wieder zu ihrer ursprünglichen Position zurück und auch der ohnehin schwer zu erkennende Satellit verschwindet wieder, sodass dieser Entwicklung eine nicht zu große Bedeutung beigemessen werden sollte. Für die 250 °C-Probe scheint sich die Magnetitschicht unter dem Magnesiumoxid demnach nicht zu verändern. Eventuell ist die Schicht zwischenzeitlich höher oxidiert. Das Problem der Reduzierung tritt jedoch definitiv nicht auf.

5.4. Diskussion

Die Ergebnisse der LEED-, XPS- und XRR-Messungen, die zur Untersuchung des Wachstums von MgO auf $(\text{Fe}_3\text{O}_4)(001)$ gemacht worden sind, werden nun diskutiert.

Als Ergebnis der LEED-Messungen lässt sich festhalten, dass sich das Magnesiumoxid für alle verwendeten Substrattemperaturen für geringe Aufdampfmengen epitaktisch und kristallin auf dem Magnetit abscheidet. Für die Präparation bei 25 °C sind die Beugungsreflexe für steigende Aufdampfmengen schwer zu erkennen, sodass eine überwiegend amorphe Struktur vorliegt. Die bei 100 °C, 200 °C und 250 °C hergestellten Proben zeigen ein scharfes Beugungsbild mit einer (1×1) Struktur bei allen Aufdampfschritten. Die Analyse des (11)-Reflexes für die Substrattemperaturen von 100 °C und 200 °C ergibt mit steigender Schichtdicke jeweils eine Zunahme der Halbwertsbreite bis zu einem konstanten Wert (vgl. Abbildung 5.12). Hingegen bleibt die Halbwertsbreite des (11)-Reflexes der bei 250 °C hergestellten MgO-Schicht bei allen Aufdampfschritten konstant. In dem für die Anwendung interessanten Schichtdickenbereich von 0.8 – 1.3 nm nimmt die Halbwertsbreite des (11)-Reflexes mit steigender Substrattemperatur ab. Die kleinste Halbwertsbreite und damit beste kristalline Qualität der in dieser Arbeit getesteten Proben weist die 250 °C-Probe auf (vgl. Kapitel 5.2), sodass die LEED-Messungen darauf hindeuten, dass sich die Ordnung der Oberfläche mit steigender Substrattemperatur verbessert.

Die Auswertung der XPS-Messungen zeigt zu Beginn für alle Substrattemperaturen eine Zunahme der Intensität des Mg 2p- und eine Abnahme der Intensität des Fe 3p-Peaks. Für die Substrattemperaturen 25 °C, 100 °C und 200 °C ändern sich die Intensitäten für größere Aufdampfmengen kaum. Die geringste Änderung der beiden Signalintensitäten ergibt sich für die Substrattemperatur von 25 °C. Aus der Auftragung des Intensitätsverhältnisses $I_{\text{MgO}}/I_{\text{Magnetit}}$ gegenüber der Schichtdicke sollte sich im Falle eines Lage-für-Lage Wachstums der Magnesiumoxidschicht ein steigender Exponentialverlauf ergeben. Dieser Verlauf wird nur für die bei 250 °C präparierte MgO-Schicht beobachtet, sodass die Bestimmung der spektrometerspezifischen Konstanten C anhand dieser Messwerte erfolgt (vgl. Kapitel 2.3.1 und Kapitel 5.3.1). Bereits an dieser Stelle lässt sich aussagen, dass das Wachstum von MgO auf Magnetit bei 250 °C Lage für Lage stattfindet und bei den tieferen Temperaturen nicht. Diese Aussage wird durch die grafische Darstellung des schichtdickenabhängigen Intensitätsverhältnisses $Y = I_{\text{MgO}} / (I_{\text{MgO}} + C \cdot I_{\text{Magnetit}})$ bestätigt, nach der einer Temperatur von 250 °C das Lage-für-Lage Wachstum zugeordnet werden kann und den Temperaturen 100 °C und 200 °C das Lage-plus-Insel Wachstum (vgl. Kapitel 5.3.1). Der 25 °C-Probe kann kein Wachstumsmodus zugeordnet werden, was mit Hinblick auf das Ergebnis der LEED-Messungen so interpretiert werden kann, dass das Wachstum bei 25 °C amorph erfolgt. Es müssen sich eine Form von Inseln bilden, da die Intensität des Fe 3p-Peaks über mehrere Aufdampfschritte konstant bleibt. Im Vergleich der Intensitätsverhältnisse Y der letzten Aufdampfschritte der 25 °C- und 100 °C-Probe fällt auf, dass ein Intensitätsverhältnis Y von etwa 0.15 bei der Präparation bei 100 °C ab einer Magnesiumoxidschichtdicke von 0.6 nm und bei der Herstellung der Schicht bei 25 °C erst bei einer Schichtdicke von etwa 2 nm erreicht wird. Die aufgebrachte Menge an Magnesiumoxid ist bei dem gleichen Y -Wert für die 25 °C-Probe demnach mehr als dreimal so groß wie die der 100 °C-Probe. Diese Tatsache lässt sich nur dadurch erklären, dass sich bei einer Substrattemperatur von 25 °C keine geschlossene Magnesiumoxidschicht bildet,

sondern das Wachstum säulenartig verläuft. Die beobachtete Tendenz, dass die Bedeckung mit steigender Temperatur gleichmäßiger wird, setzt sich für die 200 °C-Probe fort. Bei einer Schichtdicke von 0.6 nm wird im Vergleich zur 100 °C-Probe bereits ein doppelt so großer Y -Wert von etwa 0.3 erreicht (vgl. Kapitel 5.3.1).

Um die Unterschiede der Wachstumsmodi bei den verschiedenen Temperaturen zu verdeutlichen, ist die schichtdickenabhängige Auftragung des Intensitätsverhältnisses Y für alle Temperaturen in Abbildung 5.26 dargestellt.

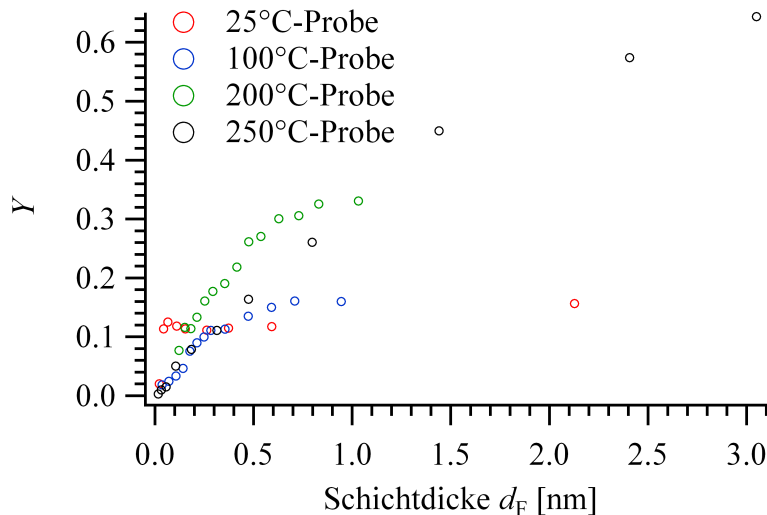


Abbildung 5.26.: Vergleich des schichtdickenabhängigen Intensitätsverhältnisses Y aller Proben.

Bis zu einer Schichtdicke von 0.4 nm verlaufen die Messwerte der 100 °C- und 250 °C-Probe übereinander. Eventuell muss die Position der Messwerte der 200 °C-Probe auf der x-Achse verschoben werden, da die Frequenz des Schwingquarzes während des ersten Aufdampfschrittes stark geschwankt hat. Gegebenenfalls würden die Messwerte der 200 °C-Probe dann für dünne Schichten mit denen der 100 °C- und 250 °C-Probe übereinstimmen. Der gleiche qualitative Verlauf der Messwerte der drei Proben würde bedeuten, dass für alle drei Temperaturen zunächst eine geschlossene Lage MgO aufwächst und sich bei Substrattemperaturen von 100 °C und 200 °C anschließend Inseln bilden.

Die Ergebnisse der Auswertung der Beugungsmuster und der Intensitätsverhältnisse sind demnach konform. Bei einer Substrattemperatur von 25 °C verläuft das Wachstum von MgO auf Magnetit amorph. Mit steigender Substrattemperatur verbessert sich die Ordnung der Oberfläche, sodass sich bei Substrattemperaturen von 100 °C und 200 °C zunächst eine geschlossene Lage und anschließend Inseln bilden. Die größte in dieser Arbeit erreichte Ordnung der Oberfläche wird durch das Lage-für-Lage Wachstum des MgOs bei einer Substrattemperatur von 250 °C erreicht.

Die so ermittelten Wachstumsmodi der Magnesiumoxidschichten bei den verschiedenen Temperaturen werden durch die in der Anpassung der XRR-Messungen berücksichtigte Rauheit der Schichten bestätigt. Die Rauheit der Magnesiumoxidschicht der Oberfläche beträgt für die 250 °C-Probe mit 0.38 Å etwa 1 % der Schichtdicke (vgl. Tabelle A.4),

während für die Schichten der anderen Temperaturen Rauheiten von bis zu 30 % der Schichtdicke ermittelt werden (vgl. Tabellen A.1-A.3). Den Parametern der Anpassung der XRR-Messungen der 25 °C-, 100 °C- und 200 °C-Probe sollte jedoch wegen den bereits erläuterten Gründen (vgl. Kapitel 5.1) keine zu große Beachtung zugeschrieben werden. In jedem Fall wird die Rauheit der anderen Proben jedoch größer sein als die der 250 °C-Probe.

Anlässlich der Tatsache, dass das Wachstumsverhalten sowie die Qualität des Magnesiumoxides für die höchste der verwendeten Substrattemperaturen von 250 °C am besten zu bewerten ist, stellt sich die Frage, ob eine Substrattemperatur oberhalb von 250 °C für das Wachstum von MgO auf Magnetit noch besser geeignet wäre. Für die Anwendung der Magnesiumoxidschichten als Tunnelbarrieren ist neben einer hervorragenden kristallinen Struktur innerhalb der Schicht die Qualität der Grenzflächen von enormer Bedeutung [39]. Diffundieren Magnesiumionen in die Magnetitschicht und ersetzen einige Fe²⁺-Ionen der Oktaederlücken, bildet sich das stabile MgFe₂O₄ (Magnesiumferrit), das wie Magnetit in der inversen Spinellstruktur kristallisiert, jedoch andere elektronische und magnetische Eigenschaften besitzt, sodass die Möglichkeit der 100 %igen Spinpolarisation und damit der vorhergesagte TMR-Effekt verschwinden [40]. Anderson et al. beobachten Diffusion von Magnesiumionen ab Temperaturen zwischen 425 – 525 °C und führen diese auf die kleine Gitterfehlانpassung zwischen Magnetit und MgO zurück [40]. Nach Gao et al. tritt die Diffusion von MgO in Eisenoxiden bereits für Temperaturen oberhalb von 350 °C auf [41]. Weiterhin berichten Kiyomura et al. für Temperaturen oberhalb von 300 °C von einer raschen Oxidation der Magnetitschicht [42], sodass die Substrattemperatur während der Herstellung der Magnesiumoxidschicht nicht deutlich über 250 °C hinausgehen sollte und im Rahmen dieser Arbeit bewusst als obere Grenze gewählt wurde. Magnesiumferrit zeigt im LEED-Bild eine (1 × 4)-Struktur [40]. Diese wurde im Rahmen dieser Arbeit für keine Probe aufgenommen. Allerdings wäre diese nur sichtbar, wenn sich das Magnesiumferrit an der Oberfläche befindet. Die Grenzfläche zwischen Magnesiumoxid und Magnetit liegt jedoch nicht an der Oberfläche, sodass die Bildung von Magnesiumferrit nicht ausgeschlossen werden kann, aber aufgrund der verwendeten Temperaturen eher unwahrscheinlich ist.

Des Weiteren wird die stöchiometrische Entwicklung der Magnetitschicht mit steigender Magnesiumoxidmenge anhand der Veränderung der Fe 2p-XPS-Spektren charakterisiert. Die Auswertung ergibt für Substrattemperaturen von 25 °C, 100 °C und 200 °C eine Umstrukturierung des Magnetits unterhalb der MgO-Schicht in das bei Raumtemperatur paramagnetische Eisenoxid Wüstit (FeO) (vgl. Kapitel 5.3.2), was für die Anwendung in Tunnelementen aufgrund der Veränderung der magnetischen Eigenschaften gravierende Folgen hätte. Ein Grund für die Reduktion der Magnetitschicht könnte ein zu geringer Sauerstoffpartialdruck bei der Herstellung der Magnesiumoxidschichten sein. Die Sauerstoffaffinität von Magnesium ist größer als die von Eisen, sodass bei Sauerstoffmangel dieser bevorzugt in das Magnesiumoxid eingebaut wird und deshalb der Magnetitschicht entzogen worden sein könnte. In der Literatur lassen sich unterschiedliche Angaben des Sauerstoffpartialdrucks für das Wachstum von MgO finden. Während nach Wu et al. ein Druck von $1.3 \cdot 10^{-7}$ mbar ausreicht ist nach Untersuchungen von Kiyomura et al. für die vollständige Oxidation von mithilfe von Laserdeposition (en.: pulsed laser deposition, PLD) abgeschiedenem Magnesium mindestens ein Sauerstoffpartialdruck von etwa $1.3 \cdot 10^{-5}$ mbar nötig [42, 43]. Somit kann ein zu geringer Sauerstoffpartialdruck der Grund

für die eingetretene Reduktion der Magnetitschicht bei Substrattemperaturen von 25 °C, 100 °C und 200 °C während der MgO-Abscheidung gewesen sein.

Die Auswertung der Fe 2p-XPS-Spektren der bei einer Substrattemperatur von 250 °C hergestellten MgO-Schicht ergibt, dass diese Umstrukturierung dort nicht eingetreten ist. In der Literatur lässt sich finden, dass MgO bei der Herstellung mittels MBE bevorzugt sauerstoffdefizitär aufwächst [44]. Sauerstofffehlstellen können zu Streuung der tunnelnden Elektronen in den MgO-Barrieren und damit zu einer Verringerung des TMR-Effektes [45] führen. Aus der deutlichen Verringerung des TMR-Effektes der bei Raumtemperatur präparierten MgO-Barrieren gegenüber bei 180 °C hergestellten MgO-Schichten schließt Miao et al., dass das Sauerstoffdefizit mit steigender Substrattemperatur während der MgO-Abscheidung abnimmt [45]. Dieses deckt sich mit den in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen.

Möglicherweise ist die Magnetitschicht während der Herstellung der MgO-Schicht bei 250 °C zwischenzeitlich sogar höher oxidiert, da die Peakpositionen und ein schwach zu erkennender Satellit auf die Entstehung des Eisenoxides Magnetit (Fe_2O_3) hindeuten. Aufgrund der Tatsache, dass die Spektren der letzten Aufdampfschritte den Satelliten und die verschobenen Peakpositionen nicht mehr aufweisen, sollte dieser zwischenzeitlichen Entwicklung keine zu große Bedeutung beigemessen werden, bevor ihre Reproduzierbarkeit durch weitere Messungen nicht bestätigt wird (vgl. Kapitel 5.3.2). Angesichts der nicht eintretenden Reduktion der Magnetitschicht bei einer Magnesiumoxidabscheidung bei 250 °C kann das Sauerstoffdefizit in der Magnetitschicht nicht durch thermisch bedingte Diffusion der Sauerstoffionen zustande kommen. Da der Sauerstoffpartialdruck im Rahmen der Messungen für diese Arbeit nicht variiert wird und die Magnetitschicht der 250 °C-Probe offensichtlich nicht reduziert wird, muss die höhere Temperatur das Sauerstoffdefizit in der Magnetitschicht verhindern. Denkbar ist, dass die Sauerstoffmoleküle die Probenoberfläche bei der 250 °C-Probe aufgrund einer stärkeren thermisch bedingten Bewegung besser erreichen als bei den geringeren Temperaturen. Um diese Hypothese zu überprüfen, müssen weitere Magnesiumoxidschichten auf Magnetit bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken und Substrattemperaturen hergestellt und untersucht werden. Nach Kiyomura et al. darf ein Sauerstoffpartialdruck von $1.3 \cdot 10^{-4}$ mbar während der Magnesiumoxidabscheidung jedoch nicht überschritten werden, da es sonst zur Oxidation der Magnetitschicht kommt [42].

Gegen eine Veränderung der Magnetitschicht bei der 250 °C-Probe sprechen zusätzlich zur Auswertung der Fe 2p-Spektren und der LEED-Bilder die Fit-Parameter der XRR-Messung (vgl. Tabelle A.4). Die zur Elektronendichte proportionale Dispersion der Magnetitschicht, der Magnesiumoxidschicht an der Oberfläche und des Substrats korrelieren mit den Literaturwerten, sodass anzunehmen ist, dass keine Schichtvermischung und damit Veränderung der Magnetitschicht stattfindet.

Somit liegt die für die Anwendung am besten geeignete Substrattemperatur bei der Präparation von kristallinen Magnesiumoxidschichten auf Magnetit bei 250 °C.

Die Inhalte dieser Arbeit sind Teil eines größeren Projektes zur Herstellung von Magnetit MTJs. Dabei sind bereits MgO-Schichten mittels Magnetron Sputtern bei Raumtemperatur auf Magnetit deponiert worden, wobei aufgrund eines Transfers in eine andere Vakuumkammer ein Vakuumbruch nötig war. Die MgO-Schichten sind dann bisher auf

Temperaturen zwischen 220 °C und 260 °C geheizt worden, um die kristalline Struktur der MgO-Barriere zu verbessern [46]. Aufgrund des Vakuumbruchs kann sich die Magnetitoberfläche verändern und dadurch der TMR-Effekt verringert werden, da die Qualität der Grenzflächen eine entscheidene Rolle für den TMR-Effekt spielt [39]. Im nächsten Schritt des Projektes sollen in-situ Fe₃O₄/MgO/Fe₃O₄-Schichtsysteme mit den in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen angefertigt werden. Anschließend sollen die Transport- und Tunneleigenschaften, das mögliche Auftreten von Leckströmen sowie der TMR-Effekt dieser MTJs gemessen werden, um zu beurteilen inwieweit eine Präparation der Magnetitelektroden und der MgO-Barriere ohne Vakuumbruch sowie die veränderte Substrattemperatur von 250 °C zu einer Vergrößerung des TMR-Effektes führen.

6. Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses der Substrattemperatur auf das Wachstumsverhalten sowie die kristalline Qualität von ultradünnen Magnesiumoxidschichten auf Magnetit(001)-Schichten. Dazu wird die Magnetitschicht mittels reaktiver Molekularstrahlepitaxie von Eisen bei einer Substrattemperatur von 250 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar auf ein MgO(001)-Substrat aufgedampft. Auf diese Schicht wird in mehreren Schritten reaktiv Magnesiumoxid abgeschieden und nach jedem Schritt LEED- und XPS-Messungen sowie nach dem letzten Schritt eine XRR-Messung durchgeführt. Die Abscheidung des Magnesiumoxids erfolgt ebenfalls mit der Methode der Molekularstrahlepitaxie bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar und bei verschiedenen Substrattemperaturen von 25 °C, 100 °C, 200 °C und 250 °C.

Für alle Temperaturen weisen die LEED-Bilder der Magnesiumoxidschichten bei geringen Aufdampfmengen scharfe Reflexe auf, sodass von einem geordneten Wachstum des MgOs auszugehen ist. Mit steigender Schichtdicke verschwinden die Reflexe der bei einer Substrattemperatur von 25 °C präparierten MgO-Schicht, sodass die Struktur bei einer für die Anwendung interessanten Dicke von 1 nm amorph ist. Für die anderen drei Substrattemperaturen ergibt sich auch für dickere MgO-Schichten ein (1×1) -Beugungsmuster und damit eine geordnete Struktur des Magnesiumoxides. Die kristalline Qualität ist jedoch temperaturabhängig und steigt mit der bei der Herstellung der MgO-Schicht verwendeten Substrattemperatur. Die beste Ordnung der Oberfläche wird bei den in dieser Arbeit getesteten Proben bei einer Substrattemperatur von 250 °C erreicht.

Mithilfe der XPS-Messungen lässt sich dem MgO-Wachstum bei einer Substrattemperatur von 250 °C der Lage-für-Lage Wachstumsmodus (Frank-van-der-Merve) zuordnen und dem bei den Substrattemperaturen von 100 °C und 200 °C das Lage-plus-Insel Wachstum (Stranski-Krastanov). Dem Wachstumsverhalten der MgO-Schicht bei einer Substrattemperatur von 25 °C ist kein Wachstumsmodus zuzuordnen, was das aus den LEED-Messungen gewonnene Ergebnis einer ungeordneten Oberflächenstruktur bestätigt.

Die Auswertungen der XRR-Messungen unterstützen die Aussage bezüglich der Wachstumsmodi, da die Rauheit der bei einer Substrattemperatur von 250 °C hergestellten MgO-Schicht zehn mal so klein ist wie die der bei 100 °C und 200 °C präparierten Schichten.

Anhand der Fe 2p-Spektren der bei den verschiedenen Substrattemperaturen hergestellten MgO-Schichten, wird beurteilt inwiefern das Wachstum der MgO-Schicht die darunter liegende Magnetitschicht verändert. Die Auswertung ergibt für die Substrattemperaturen 25 °C, 100 °C und 200 °C eine Reduzierung der unter der MgO-Schicht liegenden Fe₃O₄-Schicht, sodass der verwendete Sauerstoffpartialdruck möglicherweise zu gering ist, um das mittels MBE verdampfte Magnesium zu oxidieren, und deshalb die darunter liegende Magnetitschicht umstrukturiert wird. Die Reduzierung der Magnetitschicht tritt für das MgO-Wachstum bei einer Substrattemperatur von 250 °C nicht auf. Dieses Resultat wird genauso wie die Zuordnung der Wachstumsmodi durch die XRR-Messungen gestützt, da

die zu den Elektronendichten proportionalen Dispersionen der drei Einzelschichten für die bei 250 °C hergestellte Probe mit den Literaturwerten für Magnetit und Magnesiumoxid übereinstimmen.

Die beste in dieser Arbeit getestete Substrattemperatur für die Präparation von kristallinen Magnesiumoxidschichten auf Magnetit liegt somit bei 250 °C.

Für weitere Erkenntnisse bezüglich der Reduktion der Magnetitschicht ist die Präparation von MgO-Schichten bei höheren Sauerstoffpartialdrücken notwendig. Als nächster Schritt sollen im Rahmen des Projektes, in das diese Arbeit eingliedert ist, Fe₃O₄/MgO/Fe₃O₄-Schichtsystemen nach den in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen präpariert werden. An diesen MTJs sollen anschließend Untersuchungen bezüglich der Transport- und Tunneleigenschaften sowie eventuell auftretender Leckströme gemacht und der TMR-Effekt gemessen werden, um die Anwendbarkeit und Qualität der präparierten MgO-Schichten zu beurteilen.

Literaturverzeichnis

- [1] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger. *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*. Science **294**, 1488 (2001).
- [2] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma. *Spintronics: Fundamentals and applications*. Reviews of Modern Physics **76**, 323–410 (2004).
- [3] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. M. Lee, F. Matsukura, Y. Ohno, T. Hanyu. *Magnetic Tunnel Junctions for Spintronic Memories and Beyond*. Transactions on Electron Devices **54** (4), 991–1002 (2007).
- [4] S. Yuasa, D. D. Djayaprawira. *Giant tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a crystalline MgO(001) barrier*. Journal of Physics D: Applied Physics **40**, R337R354 (2007).
- [5] M. Jullière. *Tunneling between ferromagnetic films*. Physics Letters **54A** (3), 225/226 (1975).
- [6] D. Wang, C. Nordmann, J. Daughton, Z. Quian, J. Fink. *70 % TMR at room temperature for SDT sandwich with CoFeB as free and reference layers*. IEEE Transactions on Magnetics **40** (4), 2269–2271 (2004).
- [7] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, H. Ohno. *Tunnel magnetoresistance of 604 % at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature*. Applied Physics Letters **93**, 082508 (2008).
- [8] M. Klaua, D. Ullmann, J. Barthel, W. Wulfhekel, J. Kirschner, R. Urban, T. L. Monchesky, A. Enders, J. F. Chochran, B. Heinrich. *Growth, structure, electronic, and magnetic properties of Mg/Fe(001) bilayers and Fe/MgO/Fe(001) trilayers*. Physical Review B **64**, 134411 (2001).
- [9] S. K. Arora, R. G. S. Sofin, I. V. Shvets. *Magnetoresistance enhancement in epitaxial magnetite films grown on vicinal substrates*. Physical Review B **72**, 134404 (2005).
- [10] S. B. Ogale. *Thin films and heterostructures for oxide electronics*. Springer Science + Business Media (2005).
- [11] X. W. Li, A. Gupta, G. Xiao, W. Qian, V. P. Dravid. *Fabrication and properties of heteroepitaxial magnetite (Fe₃O₄) tunnel junctions*. Applied Physics Letters **73** (22), 3282 (1998).
- [12] Y. Zhou, C. McEvoy, R. Ramos, I. V. Shvets. *The magnetic and magnetoresistance properties of ultrathin magnetite films grown on MgO substrate*. Journal of Applied Physics **99**, 08J111 (2006).
- [13] T. Schemme. *Oxidation von Eisenschichten auf MgO(001)-Substraten*. Masterarbeit,

- Universität Osnabrück (2011).
- [14] B. Zimmermann. *Epitaktisches Wachstum und Charakterisierung ultradünner Eisenoxidschichten auf Magnesiumoxid (001)*. Dissertation, Universität Osnabrück (2010).
- [15] F. Bertram. *The structure of ultrathin iron oxide films studied by x-ray diffraction*. Dissertation, Universität Osnabrück (2012).
- [16] L. G. Parratt. *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*. Physical Review **95**, 359 (1954).
- [17] F. Bertram. *Röntgenreflektometrie an ultradünnen Schichten*. Bachelorarbeit, Universität Osnabrück (2007).
- [18] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg + Teubner | GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden (2009).
- [19] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006).
- [20] O. Schuckmann. *Plasmamodifizierung von Praseodym- und Ceroxidschichten*. Masterarbeit, Universität Osnabrück (2012).
- [21] S. Gevers. *SPA-LEED-Untersuchungen von Praseodymoxidschichten auf Si(111)-Substraten*. Diplomarbeit, Universität Osnabrück (2007).
- [22] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama. *Surface Science - An Introduction*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2003).
- [23] H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010).
- [24] N. Pathé. *Herstellung und Charakterisierung magnetischer Oxidschichtsysteme auf Mg(001) und STO(001)*. Masterarbeit, Universität Osnabrück (2014).
- [25] D. A. Shirley. *High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold*. Physical Review B **5**, 4709 – 4714 (1972).
- [26] J. T. Newberg, D. E. Starr, S. Yamamoto, S. Kaya, T. Kendelewicz, E. R. Mysak, S. Porsgaard, M. B. Salmeron, G. E. Brown Jr., A. Nilsson, H. Bluhm. *Formation of hydroxyl and water layers on MgO films studied with ambient pressure XPS*. Surface Science **605**, 89–94 (2011).
- [27] Y. F. Chent, C. M. Kwei, C. J. Tung. *Electron inelastic mean free paths versus attenuation lengths in solids*. Physics D: Applied Physics **25**, 262–268 (1992).
- [28] A. Jablonski, C. J. Powell. *Relationships between electron inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, and mean escape depths*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **100**, 137–160 (1999).
- [29] J. C. Vickerman, S. Gilmore. *Surface Analysis - The Principal Techniques*. John Wiley & Sons Ltd (2009).
- [30] F. Bertram. *Röntgenstrukturanalyse von Oxidschichten*. Masterarbeit, Universität Osnabrück (2009).

-
- [31] R.M. Cornell, U. Schwertmann. *The Iron Oxides*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2003).
- [32] G. C. Allen, M. T. Curtis, A. J. Hooper, P. M. Tucker. *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Iron-Oxygen Systems*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions **14**, 1525–1530 (1974).
- [33] H. H. Huang, X. Jiang, H. L. Siew, W. S. Chin, G. Q. Xu. *Oxygen coadsorption and reaction with potassium on MgO thin films grown on Ru (001)*. Surface Science **418**, 320–328 (1998).
- [34] B. Stanka, W. Hebenstreita, U. Diebold, S. A. Chambers. *Surface reconstruction of Fe₃O₄(001)*. Surface Science **448**, 49–63 (2000).
- [35] T. Yamashita, P. Hayes. *Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials*. Applied Surface Science **254**, 2441–2449 (2008).
- [36] C. J. Powell, A. Jablonski. *NIST Electron Effective-Attenuation-Lenght Database, Version 1.3, SRD 82*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (2011).
- [37] S. Uhlenbrock. *Untersuchungen zur elektronischen Struktur einfacher Übergangsmetall-Oxide unter besonderer Berücksichtigung des Nickel-Oxids*. Dissertation, Universität Osnabrück (1994).
- [38] K. C. Prince, M. Matteucci, K. Kuepper, S. G. Chiuzbaian, S. Bartkowski, M. Neumann. *Core-level spectroscopic study of FeO and FeS₂*. Physical Review B **71**, 085102–1–085102–9 (2005).
- [39] J. P. Velez. *Interface effects in spin-polarized metal/insulator layered structures*. Surface Science Reports **63 (9)**, 400–425 (2008).
- [40] J. F. Anderson, M. Kuhn, U. Diebold, K. Shaw, P. Stoyanov, D. Lind. *Surface structure and morphology of Mg-segregated epitaxial Fe₃O₄(001) thin films on MgO(001)*. Physical Review B **56 (15)**, 9902–9909 (1997).
- [41] Y. Gao, Y. J. Kim, S. A. Chambers. *Preparation and characterization of epitaxial iron oxide films*. Journal of Materials Research **13 (7)**, 2003–2014 (1998).
- [42] T. Kiyomura, Y. Maruo, M. Gomi. *Electrical properties of MgO insulating layers in spin-dependent tunneling junctions using Fe₃O₄*. Journal of Applied Physics **88 (8)**, 4768–4771 (2000).
- [43] M. C. Wu, J. S. Corneille, C. A. Estrada, J. W. He, D. W. Goodman. *Synthesis and characterization of ultra-thin MgO films on Mo(001)*. Chemical Physics Letters **182 (5)**, 472–478 (1991).
- [44] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rise, B. Hughes, M. Samant, S. H. Yang. *Giant tunneling magnetoresistance at room temperature with MgO(100) tunnel barriers*. Nature Materials **3 (12)**, 862–867 (2004).
- [45] G. X. Miao, Y. J. Park, J. S. Moodera, M. Seibt, G. Eilers, M. Munzenberg. *Disturbance of tunneling coherence by oxygen vacancy in epitaxial Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*. Physical Review Letters **100 (24)**, 246803 (2008).
-

- [46] L. Marnitz. *Magnetic tunnel junctions with one magnetite electrode*. Bachelorarbeit, Universität Bielefeld.
- [47] B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis. *X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E=50-30000$ eV, $Z=1-92$* . Atomic Data and Nuclear Data Tables **54 (2)**, 181–342 (1993).

A. Anhang

Fit Parameter der XRR-Auswertung

25 °C-Probe

| | Dispersion $\delta [1 \cdot 10^{-5}]$ | Rauheit $\sigma [\text{\AA}]$ | Schichtdicke $d [\text{nm}]$ |
|--------------|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| MgO-Substrat | 1.25 | 15 | 0 |
| Magnetit | 1.40 | 5 | 39.56 |
| MgO-Schicht | 1.095 | 0.55 | 42.58 |

Tabelle A.1.: Fit Parameter der 25 °C-Probe

100 °C-Probe

| | Dispersion $\delta [1 \cdot 10^{-5}]$ | Rauheit $\sigma [\text{\AA}]$ | Schichtdicke $d [\text{nm}]$ |
|--------------|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| MgO-Substrat | 1.13 | 2.94 | 0 |
| Magnetit | 1.54 | 0.25 | 52.38 |
| MgO-Schicht | 1.12 | 2.11 | 0.93 |

Tabelle A.2.: Fit Parameter der 100 °C-Probe

200 °C-Probe

| | Dispersion $\delta [1 \cdot 10^{-5}]$ | Rauheit $\sigma [\text{\AA}]$ | Schichtdicke $d [\text{nm}]$ |
|--------------|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| MgO-Substrat | 1.15 | 6.28 | 0 |
| Magnetit | 1.56 | 0.0323 | 50.61 |
| MgO-Schicht | 1.13 | 3.331 | 1.08 |

Tabelle A.3.: Fit Parameter der 200 °C-Probe

250 °C-Probe

| | Dispersion δ [$1 \cdot 10^{-5}$] | Rauheit σ [Å] | Schichtdicke d [nm] |
|--------------|---|----------------------|-----------------------|
| MgO-Substrat | 1.12 | 6.28 | 0 |
| Magnetit | 1.54 | $3.7 \cdot 10^{-8}$ | 41.29 |
| MgO-Schicht | 1.18 | 0.38 | 3.05 |

Tabelle A.4.: Fit Parameter der 250 °C-Probe

Der Literaturwert der Dispersion liegt für Magnesiumoxid bei $1.16 \cdot 10^{-5}$ und für Magnetit bei $1.55 \cdot 10^{-5}$ [47].

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

Osnabrück, 25. Juli 2014

Tabea Nordmann

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Menschen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Bachelorarbeit unterstützt haben.

Ein großer Dank gilt Prof. Dr. Wollschläger für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe „Dünne Schichten und Grenzflächen“ diese Arbeit anzufertigen.

Besonders möchte ich mich bei meiner Betreuerin Olga Schuckmann für die große Hilfe bei allen Fragen und im Labor sowie das aufmerksame Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.

Andreas Krampf und Tobias Schemme möchte ich für die Hilfe im Labor und Dr. Henrik Wilkens und Dr. Timo Kuschel für das Korrekturlesen dieser Arbeit danken.

Vielen Dank an die restlichen Mitglieder der Arbeitsgruppe für die freundliche Aufnahme in die AG, die Hilfsbereitschaft, die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die vielen netten Gespräche zwischendurch.

Ein herzlicher Dank geht an meine Familie, die mir immer fürsorglich zur Seite steht. Zuletzt möchte ich meinem Freund Felix einen großen Dank für die Unterstützung in allen Lebenslagen sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit aussprechen.