



Röntgenspektroskopische Untersuchungen an Übergangsmetall-Doppelschichten

Masterarbeit vorgelegt im Rahmen der Prüfung für den
Masterstudiengang Physik

Matrikel-Nummer: 970756
Osnabrück, 16. Oktober 2025

Autor: Bin Zhang
Erstprüfer: Prof. Dr. Joachim Wollschlager
Zweitprüfer: M. Sc. Tobias Pollenske

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Kristallstruktur	3
2.1.1	Kristallgitter	3
2.1.2	Reziprokes Gitter	6
2.1.3	Epitaxie von Filmen	7
2.2	LEED-Beugung niederenergetischer Elektronen	9
2.3	XPS-Röntgenphotoelektronenspektroskopie	11
2.4	XRR-Röntgenreflektometrie	14
2.5	XRD-Röntgendiffraktometrie	17
3	Materialsystem	21
3.1	Magnesiumoxide (MgO)	21
3.2	Cobalferrit (CoFe ₂ O ₄)	22
3.3	Cobalt(II)oxid (CoO)	22
3.4	Nickelferrit (NFO)	23
3.5	Nickel(II)oxid (NiO)	24
4	Experimentelle Grundlagen	25
4.1	UHV-Ultrahochvakuum	25
4.2	Probenpräparation	26
4.3	XPS-Messplatz	28
4.4	LEED-Messplatz	29
4.5	XRR- und XRD-Messplatz	30
5	Experimentelle Ergebnisse	33
5.1	Substratpräparation	33
5.1.1	XPS-Messungen an MgO (001)	33
5.1.2	LEED-Messungen an MgO (001)	34
5.2	Epitaktisch gewachseses CFO/NFO auf MgO (001)	35
5.2.1	Ergebnisse der XPS-Messungen	36
5.2.2	Ergebnisse der LEED-Messungen	57
5.2.3	Ergebnisse der XRR-Messungen	59
5.2.4	Ergebnisse der XRD-Messungen	61
6	Zusammenfassung und Ausblick	63
7	Summary and Outlook	65
8	Danksagung	67
	Literatur	69

Literaturverzeichnis	69
Abbildungsverzeichnis	75
Tabellenverzeichnis	77
Erklärung	79

1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten haben Ferrite aufgrund ihrer hervorragenden elektromagnetischen Eigenschaften große Aufmerksamkeit auf sich gezogen und wurden in verschiedenen Bereichen wie Telekommunikation, Medizin, Transport und Hochfrequenzanwendungen weit verbreitet eingesetzt[1]. Insbesondere die Spinell Ferrite mit der chemischen Formel MFe_2O_4 (M = Mg, Co, Ni, Zn, Mn, etc.) sind in den Fokus der Forschung gerückt. Ihre hohe Curie-Temperatur T_C bietet viele Anwendungsmöglichkeiten[2, 3]. Als Teil der Spintronik ist es in der aktuellen Forschung von großem Interesse. Die Spintronik entstand in den 1980er Jahren aus der Entdeckung spinbedingter Elektronentransportphänomene in Festkörpern. Dazu gehören die antiferromagnetische Kopplung[4] und der Riesenmagnetowiderstand (GMR-Effekt)[5, 6]. Der GMR-Effekt tritt z.B. in einem Fe/Cr/Fe Schichtsystem auf.

Cobalferrit ist ein Ferrit mit einer Curie-Temperatur von bis zu 793 K. Es wird häufig in Magnetsensoren oder magnetischen Tunnelkontakte verwendet[7, 8]. Ultradünne Cobalferritfilme haben aufgrund ihres Potenzials als effiziente Spinfilter in der Spintronik das Interesse der Forscher geweckt[9]. Die Übertragung von Signalen durch den Spin von Elektronen hat das Potenzial, die Signalübertragung schneller und energieeffizienter zu machen[10]. Nickel-ferrit ist ein weiches Ferritmateriale mit einer hohen Curie-Temperatur $T_c = 865K$ [11]. Es wird häufig in der Elektrokatalyse[12, 13], in Lithium-Ionen-Batterien[14–16], zur Verbesserung der Wasseroxidation[17], als Gassensor[18] und in der Biomedizin[19, 20] eingesetzt. Darüber hinaus können Ferrit-Nanopartikel auch in magnetischen Speichermedien mit hoher Speicherdichte und Energieeinsparung[21] eingesetzt werden, was im heutigen digitalen Zeitalter ebenfalls eine vielversprechende Forschungsrichtung darstellt. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, die chemische und kristalline Struktur zu untersuchen.

Angesichts dieser oben genannten interessanten Eigenschaften untersucht diese Arbeit die Eigenschaften ultradünner Doppelschichtfilme aus Cobalferrit und Nickelferrit. In den experimentellen Proben wachsen diese beiden Materialien in unterschiedlicher Reihenfolge und Dicke auf dem Magnesiumoxidsubstrat. Kapitel 2 stellt die theoretischen Grundlagen vor, die für diese Arbeit erforderlich sind. Kapitel 3 zeigt die vier Materialien Cobalferrit, Nickelferrit, Cobalt(II)oxid und Nickel(II)oxid sowie das in dieser Arbeit ausgewählte Substrat (Magnesiumoxide). Kapitel 4 erläutert die Probenpräparation und die experimentellen Grundlagen. Die Ergebnisse der Experimente werden in Kapitel 5 vorgestellt und diskutiert. Kapitel 6 ist eine Zusammenfassung und ein Ausblick dieser Arbeit auf Deutsch, In Kapitel 7 findet sich die Zusammenfassung in englischer Sprache. Das letzte Kapitel 8 besteht aus Danksagungen.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit vorgestellt. Zunächst die Kristallstruktur, anschließend werden die bei der Arbeit angewandten Messmethoden und die beteiligten physikalischen Eigenschaften erläutert. Die Informationen in diesem Kapitel stammen hauptsächlich aus [22–27].

2.1 Kristallstruktur

In diesem Abschnitt wird die Grundstruktur von Kristallen vorgestellt und die Oberflächenstruktur erläutert. Anschließend werden die Theorie des reziproken Gitters und der epitaktische Wachstumsprozess von Kristallfilmen erläutert.

2.1.1 Kristallgitter

Ein Kristall ist ein Festkörper, in dem Atome, Ionen oder Moleküle während des Kristallisierungsprozesses in einer bestimmten Periodizität im Raum angeordnet werden, um eine bestimmte regelmäßige geometrische Form zu bilden. Die kleinste Volumeneinheit, die eine Kristallstruktur abbildet, ist die Einheitszelle. Sie besteht aus 3 linear unabhängigen Basisvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 , die die Seitenlängen und Winkel der Einheitszelle definieren. Die Translation

$$\vec{T}_{3D} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad \text{mit } n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \quad (2.1)$$

der Einheitszelle entlang der oben genannten 3 Basisvektoren kann ein Kristallgitter bilden. Die aus \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 bestehende parallelepipedische Einheitszelle wird auch als Elementarzelle bezeichnet. Abbildung 2.1 ist eine schematische Darstellung eines Kristallgitters. Es zeigt die Basisvektoren, Einheitszellen und Translationsvektoren \vec{T}_{3D} des kubischen Gitters.

Um die Kristallstruktur im Detail zu beschreiben, ist es neben den Informationen über das Kristallgitter auch notwendig, die Positionsinformationen jedes Atoms in der Einheitszelle zu kennen. Von einem bestimmten Punkt \vec{r}_j in der Einheitszelle aus kann man über den Vektor

$$\vec{r} = \vec{r}_j + \vec{T}_{3D} \quad (2.2)$$

jedes Atom an der Stelle r in der Einheitszelle erreichen. Einheitszellen können entsprechend der Länge und dem Winkel des Basisvektors und der Anzahl der Atome in der Einheitszelle in 14 Typen (Bravais-Gitter) unterteilt werden. Die Kristalloberfläche kann durch 2 linear unabhängigen Basisvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 beschrieben werden. Dies wird als zweidimensionales Gitter bezeichnet, und sein Translationsvektor kann gegenüber dem eines dreidimensionalen Gitters (vgl. Gl. 2.1) wie folgt modifiziert werden:

$$\vec{T}_{2D} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2, \quad \text{mit } n_1, n_2 \in \mathbb{Z}. \quad (2.3)$$

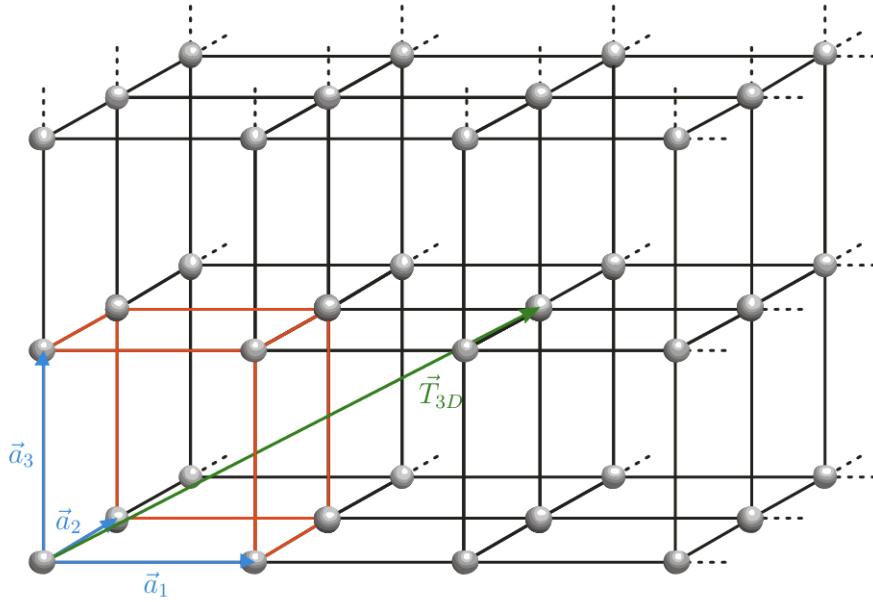


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Kubisch primitiven Gitter. Die Kugeln stellen die Gitterpunkte dar, die blauen Linien sind die Basisvektoren und die roten Linien zeigen die Einheitszelle. Darüber hinaus stellt die grüne Linie einen Translationsvektor dar.[28]

Die Kristalloberfläche, auch als zweidimensionales Gitter bekannt, kann in 4 Kristallsysteme (quadratisch, rechteckig, hexagonal und schiefwinklig) oder in 5 Gittertypen (4 Kristallsysteme und rechtwinklig flächenzentriert) unterteilt werden, die als zweidimensionales Bravais-Gitter bezeichnet werden, wie in Abbildung 2.2 dargestellt.

Allerdings stimmt die Oberflächenstruktur eines Kristalls häufig nicht mit der darunter liegenden Schicht oder dem Querschnitt des Kristalls überein, da auf der Oberfläche keine benachbarten Atome vorhanden sind. Dadurch bleiben nicht gesättigte Bindungen an der Oberfläche zurück. Dieser Vorgang wird Oberflächenrekonstruktion genannt und die neue zweidimensionale Kristallstruktur wird als Überstruktur bezeichnet. Daher können die bisherigen zweidimensionalen Basisvektoren durch eine Matrixoperation M modifiziert werden, um die Basisvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

der Oberflächenstruktur zu definieren. Wenn die Länge des Basisvektors der Überstruktur ein Vielfaches der Länge des Basisvektors des Grundgitters beträgt, kann die Überstruktur außerdem auch durch die Notation nach Wood dargestellt werden. Der Rotationswinkel α beschreibt die Rotation R des Basisvektors der Überstruktur relativ zum Basisvektor des Grundgitters[30]. Wenn der Winkel zwischen den Basisvektoren der Überstruktur mit dem

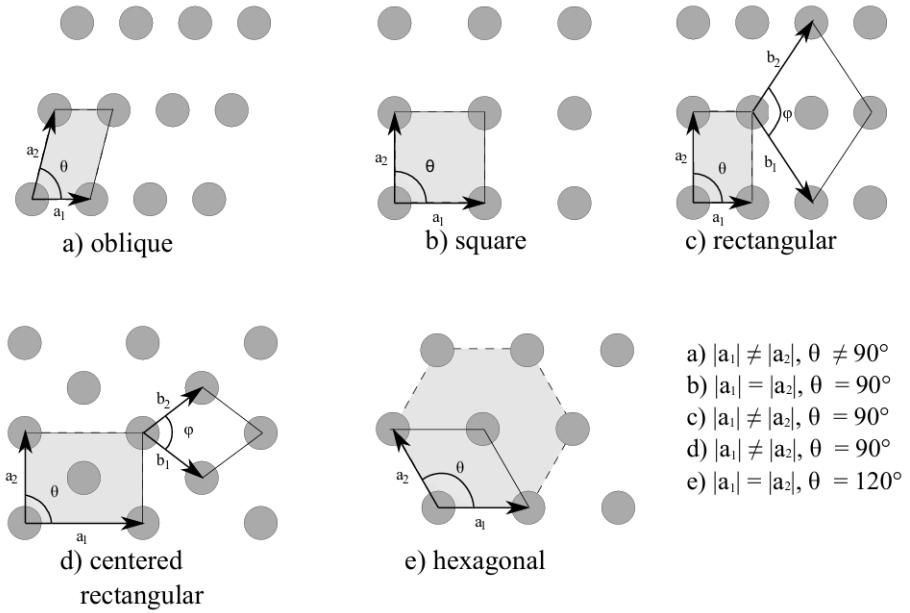


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung von 5 zweidimensionalen Bravais-Gittern.
Darunter können Rechtecke und zentrierte Rechtecke zu demselben Kristallsystem kombiniert werden, sodass es 4 Kristallsysteme gibt. Die Längen und Winkel der Basisvektoren \vec{a}_1, \vec{a}_2 definieren die Einheitszelle.[29]

des Grundgitters übereinstimmt, kann Gleichung 2.4 mit Wood auf

$$\left(\frac{\vec{b}_1}{\vec{a}_1} \times \frac{\vec{b}_2}{\vec{a}_2} \right) R\alpha \quad (2.5)$$

vereinfacht werden. Für eine Zelle in einem quadratischen Gitter, deren Basisvektoren die Diagonalen des Grundgitters sind, ist ihre Notation nach Wood $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$. Die Notation nach Wood gilt jedoch nur für den Fall, dass die Basisvektoren des Oberflächengitters relativ zum Grundgitter um den gleichen Winkel gedreht sind, während die Matrixformulierung für alle Überstrukturen gilt.

Um Ebenen und Richtungen in einem Kristallgitter eindeutig beschreiben zu können, wurden die Miller-Indizes eingeführt. Bei diesen handelt es sich um ein ganzzahliges Tripel (hkl) , das zur Definition einer Schar paralleler Netzebenen verwendet wird. Um den Miller-Index einer Kristallfläche zu bestimmen, besteht der erste Schritt darin, den Schnittpunkt der Kristallfläche auf der Koordinatenachse der Einheitszelle zu bestimmen (Wenn es keinen Schnittpunkt mit der Achse gibt, ist es ∞) und dann den Kehrwert dieser Werte zu ermitteln (Der Standard-Kehrwert von ∞ ist 0) und schließlich werden diese Kehrwerte in die einfachsten ganzzahligen Verhältnisse umgewandelt und in runde Klammern gesetzt. Die Abbildung 2.3 zeigt einige Beispiele für Netzebenen in einem kubischen Gitter.

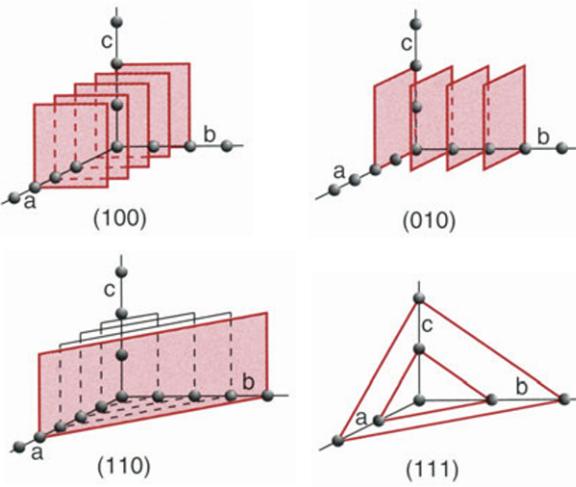


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einiger Netzebenen im kubischen Gitter.[22]

2.1.2 Reziprokes Gitter

Das Konzept des reziproken Gitters ist für die Untersuchung von Kristallstrukturen mittels Beugungsmethoden sehr wichtig. Denn das Beugungsbild kann als reziproke Gitterbild betrachtet werden. Per Definition setzen sich die Basisvektoren

$$\vec{a}_1^* = \frac{2\pi}{V_E} \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \vec{a}_2^* = \frac{2\pi}{V_E} \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \quad \text{und} \quad \vec{a}_3^* = \frac{2\pi}{V_E} \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.6)$$

des reziproken Gitters aus den Basisvektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ des Gitters und dem Einheitszellenvolumen V_E zusammen. Aus der Gleichung 2.6 ist ersichtlich, dass der reziproke Basisvektor \vec{a}_1^* orthogonal zu der Ebene ist, in der \vec{a}_2, \vec{a}_3 liegen. Der reziproke Gittervektor

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad \text{mit} \quad h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (2.7)$$

kann jeden Gitterpunkt im reziproken Gitter darstellen. Der reziproke Gittervektor \vec{G}_{hkl} steht normal zur Gitterebene (hkl) . Die Länge des reziproken Gittervektors kann auch durch die entsprechende Gleichung

$$|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (2.8)$$

des Abstands d_{hkl} zwischen den beiden benachbarten Netzebenen ausgedrückt werden.

Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, ist die Kristalloberfläche ein zweidimensionales Gitter, daher wird der reziproke Gittervektor(vgl. Gl. 2.7) zu

$$\vec{G}_{hk} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* \quad \text{mit} \quad h, k \in \mathbb{Z} \quad (2.9)$$

vereinfacht. Und die Basisvektoren des reziproken Gitters sind definiert als

$$\vec{a}_1^* = \frac{2\pi}{A_E} \cdot \vec{a}_2 \times \vec{n} \quad \text{und} \quad \vec{a}_2^* = \frac{2\pi}{A_E} \cdot \vec{n} \times \vec{a}_1, \quad (2.10)$$

wobei \vec{n} der Normalenvektor senkrecht zur Oberfläche und A_E die Fläche der Einheitszelle ist. Daraus ist ersichtlich, dass die reziproken Gitterbasisvektoren \vec{a}_1^* und \vec{a}_2^* in derselben Ebene liegen wie die reellen Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 . Außerdem stehen \vec{a}_1^* und \vec{a}_2^* sowie \vec{a}_2 und \vec{a}_1 senkrecht zueinander.

2.1.3 Epitaxie von Filmen

Epitaxie ist der Prozess des Züchtens einer Einkristallschicht auf einem Einkristallsubstrat, das bestimmte Anforderungen erfüllt. Abhängig davon, ob die Materialien der Schicht und des Substrats gleich sind, kann es in Homoepitaxie und Heteroepitaxie unterteilt werden.

Heterogene Epitaxieschichten weisen normalerweise eine Gitterfehlpanpassung auf. Gitterfehlpanpassung ist ein strukturelles Fehlanpassungsphänomen, das während des epitaktischen Wachstums in der Nähe der Grenzfläche zwischen den Schichten, aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten zwischen dem Substrat-Einkristall und dem Einkristall der epitaktischen Schicht auftritt. Dabei handelt es sich um einen Defekt in festen Materialien, der die Qualität dünner Filme und die Leistung von Geräten beeinträchtigt. Die Gitterfehlpanpassung kann als

$$\epsilon = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (2.11)$$

beschrieben werden, wobei a_f und a_s die Gitterkonstanten des Films bzw. des Substrats sind. Abhängig von der Größe dieses Werts gibt es zwei Methoden, um die Gitteranpassung zu kompensieren. Wenn dieser Wert sehr klein ist, hat die Epitaxieschicht in lateraler Richtung die gleiche Gitterkonstante wie das Substrat, begleitet von Änderungen in der Gitterperiodizität in vertikaler Richtung. Diese Gitteranpassung, die die Kontinuität der Gitterebene aufrechterhalten kann, wird als pseudomorphes Wachstum bezeichnet. Bei hohen Gitterfehlpanpassungswerten ist es energetisch vorteilhafter, die Gitterfehlpanpassung durch Bildung von Versetzungen zu kompensieren. Dadurch bleiben die Gitterkonstanten in vertikaler Richtung im Wesentlichen konstant, während sie seitlich durch Versetzungen kompensiert werden (z. B. wenn einem der Gitter eine Reihe von Atomen fehlt). Die folgende Abbildung 2.4 ist eine schematische Darstellung dieser beiden Methoden zur Kompensation von Gitterfehlpanpassungen.

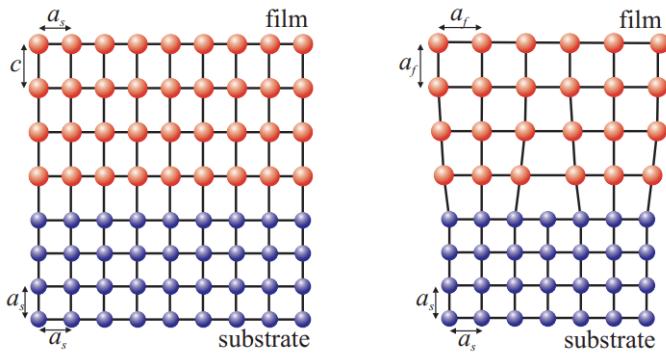


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des epitaktischen Wachstums mit Gitterfehlanpassung. Bei der linken Darstellung handelt es sich um ein pseudomorphes Wachstum, bei der rechten Darstellung um ein versetzungsbildendes Wachstum.[31]

Durch diese beiden Kompensationsmethoden können dünne Filme mit Gitterfehlanpassung epitaktisch gezüchtet werden. Das Wachstum kann basierend auf unterschiedlichen kinetischen und thermodynamischen Prozessen in drei verschiedene Modi unterteilt werden. Abbildung 2.5 zeigt die drei verschiedenen Wachstumsmodi von Filmen.

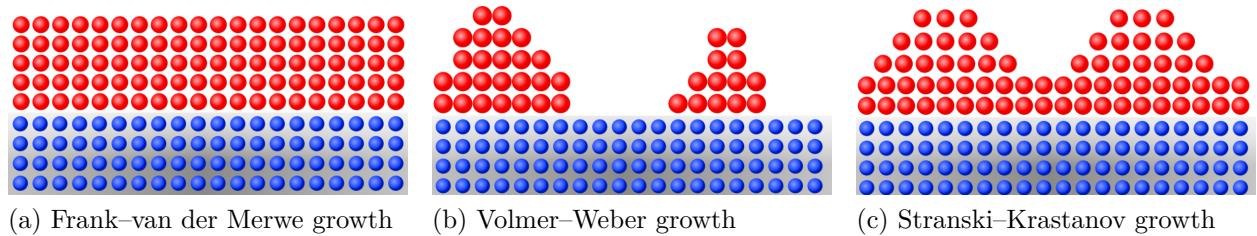


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung von drei Wachstumsmodi dünner Filme auf Substraten. Die blauen Kugeln stellen die Atome oder Moleküle des Substrats dar und die roten Kugeln sind die Atome oder Moleküle des Films.[32]

Frank–van der Merwe Wachstum (layer-by-layer growth):

Bei diesem Wachstum ist die Bindung zwischen den Film- und Substratatomen stärker als die Bindung zwischen den Filmatomen, d. h. dieses Wachstum findet statt, wenn die Adhäsionskraft die Kohäsionskraft übersteigt. Erst nach Bildung einer geschlossenen Monoschicht bilden die Filmatome die nächste Filmschicht.

Volmer–Weber Wachstum (isolated islands growth):

Bei diesem Wachstum sind die Bindungen zwischen den Film- und Substratatomen schwächer als die Bindungen zwischen den Filmatomen und die Adhäsionskräfte dieses Wachstums

sind schwächer als die Kohäsionskräfte. Auf dem Substrat bilden sich zunächst dreidimensionale Inseln, die nach und nach das gesamte Substrat bedecken.

Stranski–Krastanov Wachstum (joint islands or layer-plus-island growth):

Bei diesem Wachstum ist eine Kombination der ersten beiden Wachstumsmodi. Das Schichtwachstum erfolgt zunächst auf dem Substrat, das Inselwachstum erfolgt ab einer bestimmten Schichtdicke. Die Dicke des Schichtwachstums hängt von der Film-Substrat-Materialkombination und den Wachstumsbedingungen (z.B. Temperatur, Druck und Filmabscheidungsrate) ab.

2.2 LEED-Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (Low-energy electron diffraction, LEED) ist eine häufig verwendete Methode zur Untersuchung der Struktur und Morphologie von Kristalloberflächen. Das Grundprinzip ist die Elektronenbeugung, welche sich auf die Ideen des Welle-Teilchen-Dualismus und der Materiewellen zurückführen lässt, die Louis de Broglie 1924 vorschlug. Die Elektronenwellenlänge kann durch

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_{kin}}} \quad (2.12)$$

beschrieben werden, wobei h das planksche Wiirkungsquantum, m die Elektronenmasse und E_{kin} die kinetische Energie des Elektrons ist. Um Beugungssphänomene hervorzurufen, muss die Elektronenwellenlänge in der gleichen Größenordnung wie der Atomabstand liegen, der etwa 1–2 Å beträgt. Daher werden üblicherweise Elektronen mit einer kinetischen Energie von 30–200 eV verwendet. Die durchschnittliche Distanz, die ein Elektron in einem Medium zurücklegen kann, bevor es zu einer Kollision kommt, wird als mittlere freie Weglänge bezeichnet und wird durch die kinetische Energie des Elektrons bestimmt. Niederenergetische Elektronen haben eine kleine mittlere freie Weglänge und können nur wenige Monoschichten durchdringen, was bedeutet, dass die meisten elastischen Kollisionen an der Oberfläche stattfinden. Daher ist die Methode sehr oberflächensensitiv, eignet sich jedoch nicht zur Messung von Volumenschaften. Elektronenwellen werden an der Oberfläche gebeugt und die gebeugten Wellen interferieren anschließend konstruktiv und destruktiv, wodurch Beugungsmuster entstehen, mit denen strukturelle Informationen über die Oberfläche gewonnen werden können.

Da LEED zur Analyse des Beugungsmusters verwendet wird, das durch auf die Oberfläche auftreffende Elektronen erzeugt wird und die Oberfläche nur zweidimensionale Eigenschaften aufweist, kann die Periodizität in vertikaler Richtung vernachlässigt werden. Die unendlich große vertikale Gitterkonstante im realen Raum wird zu einem unendlich nahen reziproken Gitterpunkt im reziproken Raum. Beugungsreflexe entstehen durch konstruktive Interferenz von Elektronenwellen nach der Beugung, die nur auftritt, wenn die Laue-Bedingung

$$\vec{q}_{\parallel} = \vec{k}_{f,\parallel} - \vec{k}_{i,\parallel} = \Delta \vec{k}_{\parallel} = \vec{G}_{\parallel} \quad (2.13)$$

erfüllt ist, d. h. wenn der paralleler Streuvektor \vec{q}_{\parallel} genau dem parallelen reziproken Gittervektor \vec{G}_{\parallel} entspricht. Dabei ist $\vec{k}_{i,\parallel}$ die laterale Richtungskomponente des Vektors der einfallenden Welle und $\vec{k}_{f,\parallel}$ die laterale Richtungskomponente des Vektors der gestreuten Welle. Da die Beugung auf einer zweidimensionalen Oberfläche auftritt, hat die vertikale Komponente keinen Einfluss auf die Laue-Bedingung.

Um die zweidimensionale Laue-Bedingung intuitiv zu visualisieren, wird zur Veranschaulichung die Ewald-Kugel (vgl. Abb. 2.6) eingeführt. Da die Oberfläche nur im zweidimensionalen Raum eine Periodizität aufweist und in der Raumrichtung senkrecht zur Oberfläche keine Periodizität aufweist, werden die reziproken Gitterpunkte durch parallele Geraden dargestellt. Aufgrund der elastischen Streuung gilt die Energieerhaltung, wodurch die einfallenden und gestreuten Wellenvektoren gleich groß sind.

$$|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| \quad (2.14)$$

Daher kann die Streuung im reziproken Raum als eine Kugel mit dem Ursprung des einfallenden Wellenvektors \vec{k}_i als Mittelpunkt und dem Radius $r = |\vec{k}_f| = |\vec{k}_i|$ beschrieben werden. Wenn die Kugel die Beugungsstange schneidet, kommt es zu konstruktiver Interferenz. Das bedeutet, dass die Laue-Bedingung erfüllt ist und das Beugungsbild ein Intensitätsmaximum aufweist.

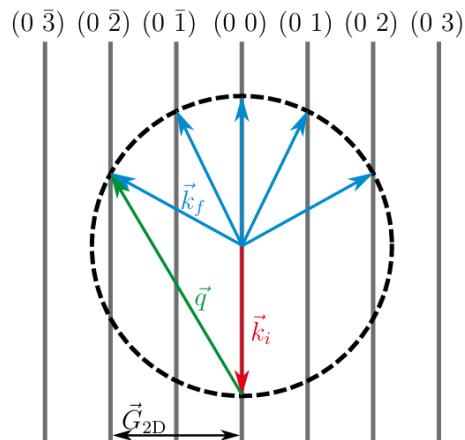


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer Ewald-Kugel zur Beugung an einer zweidimensionalen Oberfläche. Der Streuvektor \vec{q} ist die Differenz zwischen den Wellenvektoren der einfallenden Welle \vec{k}_i und der gebeugten Welle \vec{k}_f . Wenn \vec{k}_f am Beugungsstange endet, d. h. wenn die Ewald-Kugel den Beugungsstange schneidet, ist die Laue-Bedingung erfüllt und es kommt zu konstruktiver Interferenz.[33]

Da der Einfallswinkel bei LEED-Experimenten fest ist, ändert sich der Radius der Kugel nur, wenn sich die Energie des Elektronenstrahls ändert. Durch Erhöhung der Energie des Elektronenstrahls wird die Kugel größer und schneidet mehr Beugungsstangen, sodass bei höheren Energien mehr Reflexionen auf dem LEED-Bildschirm beobachtet werden können.

2.3 XPS-Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy, kurz: XPS) ist eine oberflächenempfindliche quantitative Spektroskopietechnik, die die kinetische Energie und die Anzahl der von einem Material in einem Bereich von 1 bis 10 Nanometern unter der Oberfläche emittierten Elektronen misst und so ein Röntgen-Photoelektronenspektrum erzeugt. XPS wird verwendet, um die elektronische Struktur der besetzten Zustände von Oberflächenatomen zu untersuchen, die Stöchiometrie und Zusammensetzung des Films zu bestimmen und dann den Oxidationszustand abzuleiten.

Beim XPS-Experiment wird die Probe mit Röntgenstrahlen bestrahlt, und die Röntgenphotonen treffen auf die Elektronen in den Atomen der Probe. Dabei werden Elektronen aus den Atomen gelöst. Die so freigesetzten Elektronen können anschließend hinsichtlich ihrer kinetischen Energie analysiert werden. Das Grundprinzip dieser Methode ist der photoelektrische Effekt, der durch die Gleichung

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B - \phi_A \quad (2.15)$$

beschrieben wird. Dabei ist E_{kin} die kinetische Energie des Elektrons, das den Festkörper verlässt, $E_{ph} = \hbar\omega$ die Energie des absorbierten Photons (\hbar ist die reduzierte Planck-Konstante, ω ist die Photonenfrequenz), E_B ist die Bindungsenergie des Elektrons und ϕ_A ist die materialspezifische Austrittsarbeit. Abbildung 2.7 zeigt ein schematisches Diagramm dieses Prozesses.

Da beim Detektionsprozess die Energiebarriere des Spektrometers überwunden werden muss, die von der Austrittsarbeit ϕ_S des Spektrometers abhängt, muss Gleichung 2.15 auf

$$E'_{kin} = \hbar\omega - E_B - \phi_S \quad (2.16)$$

modifiziert werden, um den Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie E_B und der detektierten kinetischen Energie E'_{kin} zu erhalten. Da die Energie $\hbar\omega$ des Anregungsstrahls und die Austrittsarbeit ϕ_S des Spektrometers bekannt sind, kann aus der erfassten kinetischen Energie E'_{kin} die Bindungsenergie E_B der Elektronen bestimmt werden.

Die Bindungsenergie eines Elektrons wird hauptsächlich durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Atomkern bestimmt, sodass die Bindungsenergie E_B für jedes Element eindeutig ist und Informationen über das Orbital liefern kann, aus dem das Photoelektron emittiert wurde.

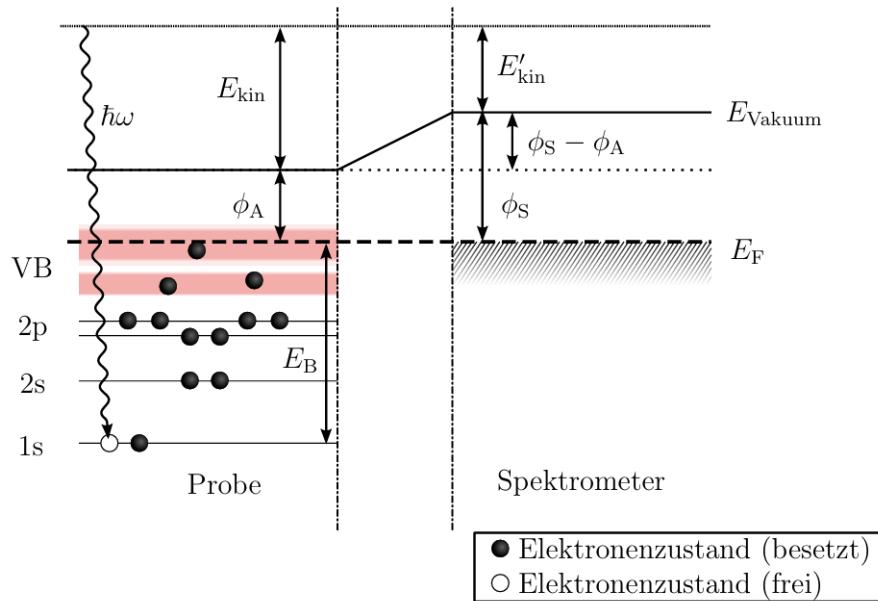


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Energieniveaus während des Photoemissionsprozesses bei XPS-Messungen. Dabei wird Röntgenstrahlung mit der Energie $\hbar\omega$ auf die Probenoberfläche gestrahlt und die in der Probe gebundenen Elektronen mit der Bindungsenergie E_B angeregt. Wenn die Energie hoch genug ist, verlassen die angeregten Elektronen die Probe. Die austretenden Elektronen können mit einem Spektrometer mit einer Austrittsarbeit ϕ_S erfasst und die kinetische Energie E'_{kin} gemessen werden.[34]

Neben der Element und Orbitalzuordnung enthält das XP-Spektrum noch weitere Informationen. Bei schlecht leitenden oder isolierenden Proben bildet sich nach der Photoionisierung positive Ladung auf der Oberfläche, welche eine zusätzliche Potentialbarriere im Oberflächenbereich bildet. Diese verringert die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen, was das Ergebnis des Aufladungseffekts ist, wodurch die gemessene Bindungsenergie der Photoelektronen höher als die tatsächliche Bindungsenergie wird. Das verwendete MgO-Substrat kann sich auch durch den Verlust von Elektronen aufladen und so die detektierte Bindungsenergie beeinflussen. Um diese Abweichung zu eliminieren, wird üblicherweise C 1s oder O 1s als Referenzpeak für die Kalibrierung ausgewählt. Der Referenzwert für die Bindungsenergie des C1s-Peaks beträgt $E_B(C\ 1s) = 285\text{ eV}$ [35]. Der Kohlenstoff Peak bietet sich vor allem bei ex-situ Proben zur Kalibrierung an. Durch den Kontakt mit Luft befinden sich zwangsläufig Kohlenstoffadsorbate auf der Oberfläche, welche sich im XP-Spektrum entsprechend wiederfinden. Da es sich bei der XPS-Messung in diesem Experiment um eine In-situ-Charakterisierung handelt, die Probe also keinen Kontakt zur Atmosphäre hatte, befinden sich keine typischen Luft Adsorbate auf der Oberfläche. Also auch kein, oder nur wenig, Kohlenstoff. Deshalb wird hier der O1s-Peak ($E_B(O\ 1s) = 530\text{ eV}$ [35]) als Referenzpeak verwendet. Diese Methode eignet sich für Oxidproben. Die durch den Aufladeeffekt verursachte lineare Verschiebung kann beseitigt werden, indem die Kurve so angepasst wird,

dass der entsprechende Peak mit dem Referenzpeak übereinstimmt.

Bei Orbitalen mit einem Bahndrehimpuls größer als Null, kommt es zu Wechselwirkungen zwischen dem magnetischen Moment des Bahndrehimpuls und des Spins. Dieses Verhalten wird Spin-Bahn-Kopplung genannt und kann zur Aufspaltung der Energieniveaus führen. Der 2p Peak zum Beispiel spaltet sich in einen $2p_{1/2}$ -Peak und $2p_{3/2}$ -Peak im XP-Spektrum auf.

Auch unterschiedliche chemische Umgebungen haben einen Einfluss auf die Bindungsenergie von Elektronen, da chemische Bindungen wie ionische und kovalente Bindungen Elektronen in der Nähe des Kerns beeinflussen. Diese Änderung der Bindungsenergie wird als chemical shift bezeichnet. Die Messung des chemical shift der Bindungsenergie mittels Photoelektronenspektroskopie kann Informationen über chemische Bindungen und Ladungsverteilung liefern.

Ein weiterer wichtiger Effekt bei XPS-Messungen ist der Auger-Meitner-Effekt [36]. Das Prinzip ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

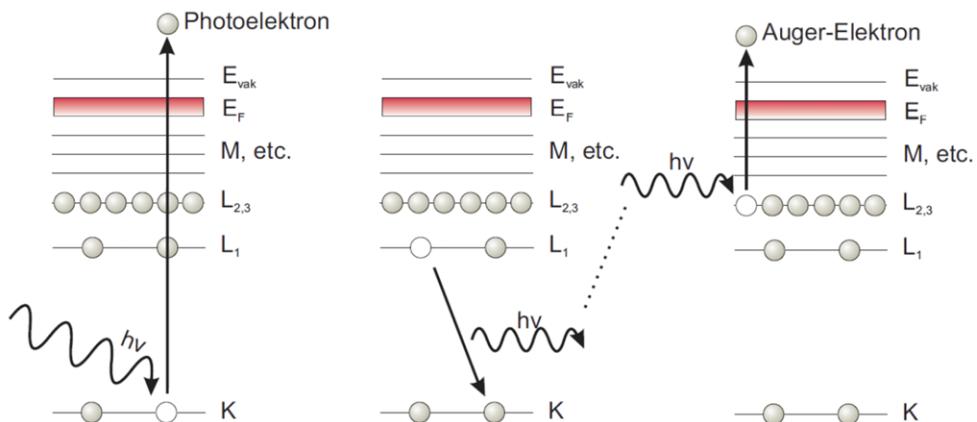


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Auger-Effekts. Links: Elektronen werden durch Röntgenquanten von der K-Schale emittiert und bilden an der ursprünglichen Position ein Loch. Dadurch wird das Elektron zu einem Photoelektron und verlässt das Atom. Mitte: Die Elektronen aus der L₁-Schale (energetisch höheren Schale) füllen das erzeugte Loch auf. Rechts: Die bei dem Relaxationsprozess frei werdende Energie wird auf ein Elektron der L_{2,3}-Schale übertragen. Wenn diese Energie groß genug ist, kann das Elektron als Auger-Elektron das Atom verlassen[37].

Der äußere photoelektrische Effekt stößt Elektronen aus ihren Schalen, und diese Elektronen werden Primärelektronen genannt. Wenn Elektronen aus der inneren Schale entfernt werden und eine Lücke entsteht, füllen Elektronen mit höherer Energie die Lücke auf und setzen Energie frei. Typischerweise wird Energie in Form der Emission von Photonen freigesetzt,

sie kann jedoch auch durch die Emission von Elektronen aus Atomen freigesetzt werden. Das zweite emittierte Elektron wird Auger-Elektron genannt[38]. Ist die bei der Absorption übertragene Energie größer als die Bindungsenergie des Elektrons, verlässt es das Atom und wird als Auger-Elektron erkannt. Aufgrund der strahlunglosen Übertragung von Elektronen innerhalb atomarer Energieniveaus wird dies auch als interner photoelektrischer Effekt bezeichnet. Auger-Elektronen werden mit drei Buchstaben benannt: Der erste Buchstabe gibt die Schale an, die das Photoelektron emittiert. Der zweite Buchstabe gibt die Schale an, aus der das relaxierende Elektron stammt. Der dritte Buchstabe stellt die Schale dar, aus der sich die Auger-Elektronen befinden. Das in Abbildung 2.8 erzeugte Auger-Elektron wird $KL_1L_{2,3}$ genannt. Da die Energie des Auger-Elektrons unabhängig von der Energie der Röntgenquelle ist, ändert sich die gemessene kinetische Energie nicht, wenn sich die Anregungsenergie ändert.

Ein weiterer Effekt im XP-Spektrum sind Satelliten, die sich durch einen weiteren Peak neben dem Hauptmaximum auszeichnen. Diese Satelliten werden durch einen Zwei-Elektronen-Prozess erzeugt. Bei der Photonenemission kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen dem emittierten Photoelektron und einem anderen Elektron in der Elektronenschale mit höherem Energieniveau. Das Photoelektron überträgt einen Teil seiner Energie auf ein anderes Elektron. Wenn die übertragene Energie groß genug ist, um die Elektronen in einen höheren unbesetzten Zustand zu versetzen, spricht man von einem shake-up Satelliten. Wenn Elektronen genug Energie erhalten, um das Atom zu verlassen, spricht man von shake-off Satelliten. Durch diesen Energietransfer verlassen die Photoelektronen das Atom mit einer geringeren kinetischen Energie und werden im XP-Spektrum nachgewiesen.

Darüber hinaus muss in dem Spektrum noch das Untergrundsignal subtrahiert werden. Dies liegt daran, dass die Elektronen beim Erreichen der Probenoberfläche inelastisch an den Kernen und anderen Elektronen gestreut werden und so einen Teil ihrer kinetischen Energie verlieren. Die Menge der freigesetzten kinetischen Energie hängt von der Tiefe ab, in der die Elektronen aus dem Festkörper austreten. Aufgrund von Streuwahrscheinlichkeiten ist dieser Effekt bei Elektronen in der Nähe der Oberfläche geringer als bei Elektronen tief in der Probe. Daher haben inelastisch gestreute Elektronen im Spektrum höhere Bindungsenergien. Für diese Arbeit wird der Sherly-Untergrund zur Korrektur vom Spektrum abgezogen [39].

2.4 XRR-Röntgenreflektometrie

Die Röntgenreflektometrie (engl.: x-ray reflectometry, kurz XRR) ist eine Methode zur Bestimmung der Schichtdicke und Rauheit ultradünner Filme, ohne den Film zu beschädigen. Dabei wird die Reflexion von Röntgenstrahlen an der Grenzfläche von Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes genutzt [40]. Der Brechungsindex kann mit

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.17)$$

beschrieben werden. n ist der Brechungsindex, δ ist der elementspezifische Dispersionskoeffizient und β ist der Absorptionskoeffizient. Für die in dieser Arbeit verwendeten Röntgenstrahlen sind beide Parameter sehr klein, sodass der Brechungsindex angenähert 1 (mit einem Fehler von weniger als 10^{-4}) sein kann. Die Brechung an der Grenzfläche kann also annähernd vernachlässigt werden.

Bei XRR-Messungen wird die Probe mit Röntgenstrahlen unter sehr kleinen Einfallswinkeln ($< 5^\circ$) bestrahlt. Abbildung 2.9 zeigt den Strahlengang für XRR-Messungen.

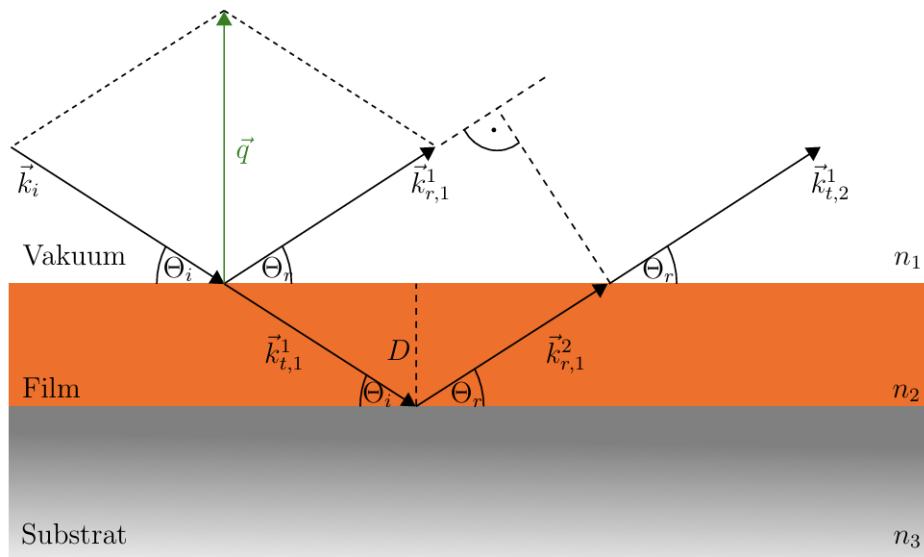


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Strahlengangs für XRR-Messungen eines Einzelschichtsystems. Der Brechungsindex n beträgt ungefähr 1 und Röntgenstrahlen treffen unter einem Winkel von 5° auf die Oberfläche. Die Röntgenstrahlen werden teilweise an der Grenzfläche zwischen Vakuum und Film reflektiert und teilweise in den Film transmittiert, und dann passiert dasselbe noch einmal an der Grenzfläche zwischen Film und Substrat. Reflektierte Wellen von verschiedenen Grenzflächen interferieren konstruktiv und destruktiv wodurch es zu Oszillationen in der Intensitätskurve kommt. [27].

Röntgenstrahlen mit dem Wellenvektor \vec{k}_i treffen unter dem Einfallswinkel Θ_i auf die Probenoberfläche. Wenn der Einfallswinkel Θ_i der einfallenden Welle kleiner als der kritische Winkel Θ_c ist, kommt es an der Grenzfläche zu einer vollständigen Reflexion, daher sollte der Einfallswinkel auf $\Theta_c < \Theta_i < 5^\circ$ gewählt werden. In diesem Fall befindet sich die einfallende Welle \vec{k}_i an der Vakuum-Film-Grenzfläche, von der ein Teil reflektiert und der andere Teil transmittiert wird, wodurch sich ein Reflexionsanteil $\vec{k}_{r,1}^1$ und ein Transmissionsanteil $\vec{k}_{t,1}^1$ ergeben. Der Einfallswinkel Θ_i entspricht dem Reflexionswinkel Θ_r , weshalb der Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i$ vom Einfallspunkt aus immer senkrecht zur Probenoberfläche steht. Da hier

elastische Streuung auftritt, gilt der Energieerhaltungssatz und der Wert des Streuvektors ist

$$|\vec{q}| = 2ksin(\Theta_i) = \frac{4\pi}{\lambda}sin(\Theta_i), \quad (2.18)$$

mit $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_r| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. In dieser Arbeit wird das Symbol q zur Darstellung von $|\vec{q}|$ verwendet. Dann wiederholt derselbe Vorgang sich für den transmittierten Strahl $\vec{k}_{t,1}^1$ an der Grenzfläche zwischen Film und Substrat, was zu einem reflektierten Strahl $\vec{k}_{r,1}^2$ führt, der schließlich die Probenoberfläche über die Grenzfläche zwischen Vakuum und Film verlässt (d. h. transmittierte Strahl $\vec{k}_{t,2}^1$). Die beiden reflektierten Strahlen werden interferieren. Da der Brechungsindex beider Grenzflächen näherungsweise 1 beträgt, kann die Brechung vernachlässigt werden. Der Gangunterschied zwischen den beiden Strahlen kann als

$$\Delta s = 2Dsin(\Theta_i) \quad (2.19)$$

ausgedrückt werden. Für die Messungen in dieser Arbeit ist die Wellenlänge des Röntgenstrahls konstant, sodass der Gangunterschied die einzige bestimmende Bedingung ist.

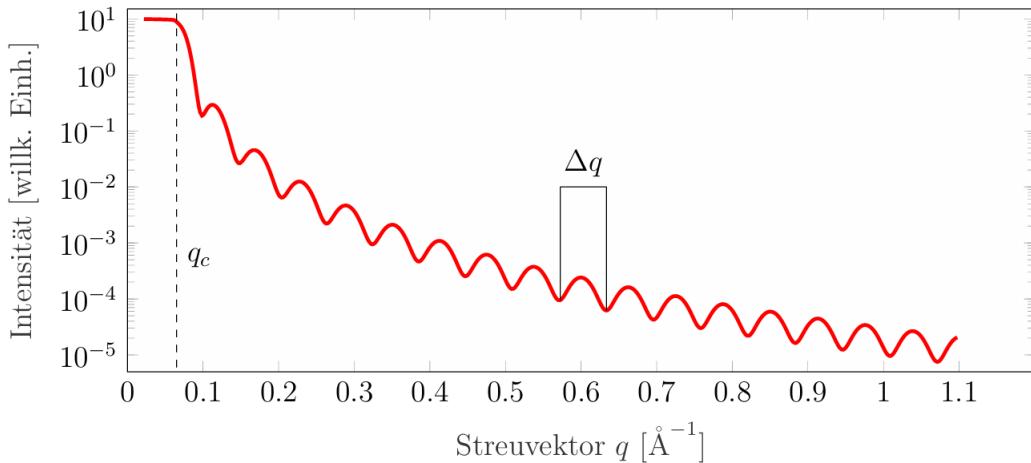


Abbildung 2.10: Beispiel einer Darstellung der Intensität gegenüber dem Streuvektor q einer NFO-Schicht auf MgO aus einer XRR-Messung. Wenn der Streuvektor q kleiner als q_c ist (d. h. der Einfallswinkel Θ_i kleiner als der kritische Winkel Θ_c ist), kommt es zur Totalreflexion. Und wenn q größer als q_c ist, wird der Strahl anteilig transmittiert und reflektiert. Die konstruktive und destruktive Interferenz der reflektierten Strahlung an den beiden Grenzflächen erzeugt periodische Oszillationen, sogenannte Kiessig-Fringes. Aus der Periodizität Δq der Oszillationen kann die Dicke D des Films berechnet werden.[27].

Die Möglichkeit, den Gangunterschied bei der XRR-Messung zu ändern, besteht darin, den Einfallswinkel Θ_i anzupassen. Die Periodizität Δq der Schwingung ist der Abstand zwischen zwei benachbarten Maximalwerten bzw. zwei benachbarten Minimalwerten in der Kurve. Aus dieser Distanz lässt sich die Schichtdicke

$$D = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (2.20)$$

ermitteln.

2.5 XRD-Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (engl.: X-Ray diffraction, kurz: XRD) ist eine Analysetechnik, mit der Strukturinformationen der Kristallschicht gewonnen werden können, ohne die Probe zu beschädigen. Diese Methode beruht auf dem Prinzip der Röntgenbeugung, welches als Umlenkung von elektromagnetischen Wellen beim Auftreffen auf Streuzentren, wie Atomen, erklärt werden kann. Elektronen in diesen Streuzentren werden aufgrund von Wechselwirkungen mit elektromagnetischen Wellen periodisch abgelenkt. Bei der XRD-Messung werden Röntgenstrahlen mit konstanter Wellenlänge an den in den Atomen gebundenen Atomen gebeugt. Dadurch kann durch Analyse der Beugungsintensität Informationen über die Kristallstruktur gewonnen werden.

Die Bragg-Gleichung, auch Bragg-Bedingung genannt, beschreibt die konstruktive Interferenz von Wellen, wenn sie an einem dreidimensionalem Kristallgitter gestreut werden, und erklärt die Muster, die entstehen, wenn Röntgenstrahlen aufgrund der Periodizität der Gitterebenen an kristallinen Festkörpern gebeugt werden. Die Abbildung 2.11 zeigt die Beugung an einem Kristall. Die einfallende Röntgenwelle \vec{k}_i trifft unter einem Winkel von Θ_i auf die periodisch angeordneten Atome im Festkörper und wird an der Gitterebene reflektiert, wobei der Abstand zwischen den Kristallebenen d beträgt. Bei periodisch angeordneten Atomen kann es aufgrund der Streuung an verschiedenen Atompositionen zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz kommen. Aus den durch konstruktive Interferenz erzeugten Reflexen können Informationen über die Materialstruktur gewonnen werden.

Für das Auftreten konstruktiver Interferenz muss die Bragg-Bedingung

$$n\lambda = 2ds\sin(\Theta), \quad \text{mit } n \in \mathbb{Z} \quad (2.21)$$

erfüllt sein. Das heißt, wenn der Gangunterschied des reflektierten Strahls einem ganzzahligen Vielfachen der Strahlwellenlänge entspricht, tritt konstruktive Interferenz auf. Der Parameter n ist eine positive ganze Zahl, die die Bragg-Beugungsordnung darstellt.

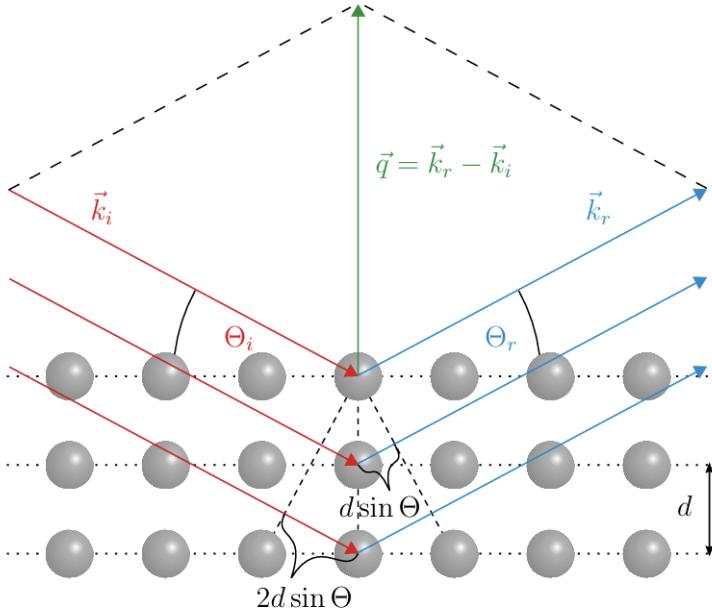


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Bragg-Bedingungen bei XRD. Die einfallende Röntgenwelle \vec{k}_i wird auf jeder Kristallebene im Abstand d gebeugt, und die gebeugte Welle wird als \vec{k}_r bezeichnet. Der Einfallswinkel Θ_i ist gleich dem Reflexionswinkel Θ_r . Der Strahlengangunterschied kann als $\Delta s = 2ds\sin(\Theta)$ beschrieben werden. Beträgt der Gangunterschied ein Vielfaches der Wellenlänge der Röntgenstrahlung, kommt es zu konstruktiver Interferenz. Der Streuvektor \vec{q} ist wie in Abbildung 2.9 definiert. [27].

Aus der obigen Bragg-Bedingung ist ersichtlich, dass bei $\lambda \leq 2d$ Interferenzen 1. Ordnung beobachtet werden können. Für höhere Ordnungen muss die Wellenlänge entsprechend noch kleiner sein. Für Gitterabstände im Angstrom Bereich, muss folglich Röntgenlicht verwendet werden.

Eine weitere wichtige Beschreibung von Kristallbeugungseffekten ist die Laue-Bedingung. Dies wurde in Abschnitt 2.2 eingeführt (vgl. Gl. 2.13). Konstruktive Interferenz, die auf einem dreidimensionalen reziproken Gitter auftritt, muss ebenfalls die Laue-Bedingung erfüllen und erzeugt somit Bragg-Reflexion.

In Abschnitt 2.2 wurde erläutert, dass das reziproke Gitter eines idealen Kristalls (vgl. Abb. 2.12(a)) für zweidimensionale Oberflächen stabförmig wird (vgl. Abb. 2.12(b)). Da reale Kristalle jedoch weder ideale unendliche Kristalle noch zweidimensionale Ebenen sind, wird das Konzept der semi-unendlichen Kristalle verwendet, um reale Kristalle zu beschreiben, die eine endliche Anzahl von Elementarzellen in einer Richtung haben (vgl. Abb. 2.12(c)). Auf der Oberfläche des Kristalls befinden sich mikroskopische Spitzen und Täler, die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in den Kristall ist begrenzt und es gibt einen Absorptionseffekt im Inneren des Kristalls, der dazu führt, dass die Gitterschicht nahe der Oberfläche eine größere

Beugungsintensität aufweist als die tiefe Gitterschicht. Unterschiede in der Beugungsintensität führen zu unscharfen Reflexionen in orthogonale Richtung zur Oberfläche und bilden so genannte Kristall-Abbruch-Stab (engl.: Crystal Trunked Rods , kurz: CTRs). Für den Beugungsprozess, der in kristallinen Filmen auftritt, gibt es zusätzlich zu den Beugungspeaks senkrecht zur Oberflächenrichtung zusätzliche Laue-Oszillationen (vgl. Abb. 2.12(d)).

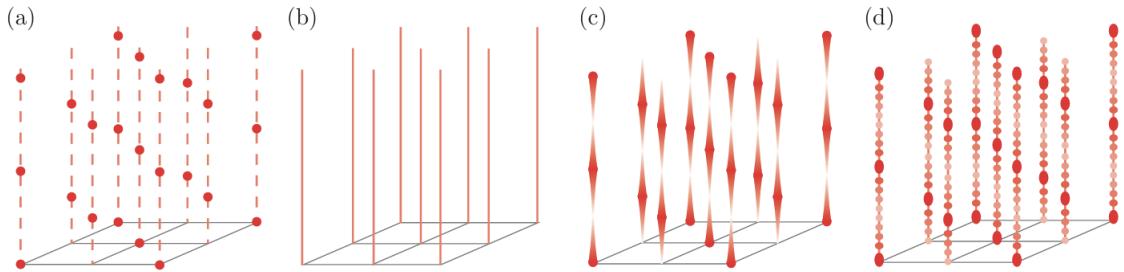


Abbildung 2.12: Diagramm der Beugungsintensitätsverteilung eines Kristalls im reziproken Raum. (a) Ein idealer unendlicher Kristall erzeugt an einem einzigen Punkt einen scharfen Bragg-Peak. Gestrichelte Linien dienen der Orientierung des Auges. (b) Die zweidimensionale Kristalloberfläche bildet Beugungsstäbe. (c) Halbunendliche Kristalle erzeugen Beugungspeaks mit mehrdeutiger Intensität in der Richtung senkrecht zur Oberfläche und bilden Kristall-Abbruch-Stab (engl.: Crystal Trunked Rods , kurz: CTRs) Stäbchen. (d) Kristalline Filme erzeugen Beugungspeaks und zusätzliche Laue-Oszillationen (Streifen) in senkrechter Richtung zur Oberfläche[42].

Entsprechend dem Abstand Δq der Beugungsintensitätsmaxima oder in Einheiten des invertierten Gitters des Substrats ΔL kann die Kristallitgröße bestimmt werden als

$$S = \frac{2\pi}{\Delta q} = \frac{c_s}{\Delta L}, \quad (2.22)$$

c_s ist die Gitterkonstante des Substrats. Die Intensität der Laue-Oszillationen kann je nach Ordnungsgrad der Kristallstruktur variieren, und in sehr inhomogenen Schichten können keine Laue-Oszillationen beobachtet werden.

Wenn dies der Fall ist, kann Gleichung 2.22 geändert werden, um die Halbwertsbreite Δq_{FWHM} des Hauptmaximums anstelle von Δq zu verwenden, um eine Kristallitgröße von

$$S = \frac{K_s}{\Delta q_{FWHM}} \quad (2.23)$$

zu bestimmen, $K_s = 5,56$ wird als Scherer-Faktor bezeichnet[43].

Für den in dieser Arbeit verwendeten Fall, bei dem ein dünner Film eines anderen Materials auf einem Substrat erzeugt wird, können Bragg-Reflexionen sowohl auf dem Substrat als auch auf dem dünnen Film beobachtet werden. Für die Positionen der Reflexionen vom Substrat L_s und vom Film L_f in derselben Beugungsordnung ist der Gitterabstand

$$d_f = \frac{d_s L_s}{L_f} \quad (2.24)$$

des Films durch den bekannten Substratabstand d_s gegeben.

3 Materialsystem

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Materialien vorgestellt. Als Substrat für alle Proben wurde Magnesiumoxid (MgO) verwendet. Als Hauptforschungsgegenstand dieser Arbeit werden Cobalferrit (CoFe_2O_4 , kurz: CFO) und Nickelferrit (NiFe_2O_4 , kurz: NFO) durch Molekularstrahlepitaxie nacheinander in unterschiedlichen Anordnungen und Dicken auf dem Substrat abgeschieden. Um mögliche Nebenprodukte bei der Herstellung zu berücksichtigen, werden hier auch Cobalt(II)oxide (CoO) und Nickel(II)oxide (NiO) vorgestellt. Die Eigenschaften der oben genannten Materialien werden im Folgenden kurz erläutert.

3.1 Magnesiumoxide (MgO)

Das in dieser Arbeit verwendete Substrat ist Magnesiumoxid (MgO), ein Salz, das gemäß der Natriumchloridstruktur aus Magnesiumionen (Mg^{2+}) und Sauerstoffionen (O^{2-}) im Verhältnis 1:1 besteht. Abbildung 3.1 zeigt die Struktur von Magnesiumoxid. Die Gitterkonstante von Magnesiumoxid ist $a_{\text{MgO}} = 4,2117 \text{ \AA}$, und die Gitterkonstante der Oberflächenelementarzelle ist $a_s = 2,9781 \text{ \AA}$ mit einer Bandlücke von 7,8 eV. Magnesiumoxid ist ein Isolator und für sichtbares Licht transparent. Die Schichten wurden auf der $\text{MgO}(001)$ -Fläche gewachsen.

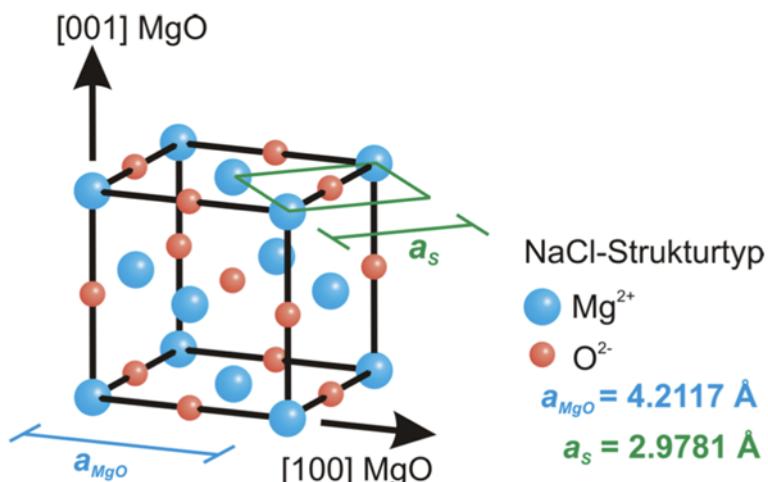


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Elementarzelle des Steinsalzkristalls MgO .

Der Gitterparameter ist $a_{\text{MgO}} = 4,2117 \text{ \AA}$. Blaue Punkte stellen Magnesiumionen Mg^{2+} dar, rote Punkte stellen Sauerstoffionen O^{2-} dar und die Oberflächenelementarzelle der (001)-Oberfläche wird in Grün mit einer Gitterkonstanten $a_s = 2,9781 \text{ \AA}$ dargestellt, die im Vergleich zur Volumenelementarzelle um 45° gedreht ist.[44].

3.2 Cobaltferrit (CoFe_2O_4)

Die chemische Formel von Cobaltferrit lautet CoFe_2O_4 . Es kristallisiert in der inversen Spinellstruktur mit einer Gitterkonstante von $a_{\text{CFO}} = 8,392\text{\AA}$ [45], was etwa dem Doppelten der Gitterkonstante von MgO entspricht. Daher ist die Gitterfehlanpassung zwischen MgO und CoFe_2O_4 gering (ca. 0,37 %), was MgO zu einem hervorragenden Substrat für Cobaltferritfilme macht. Cobaltferrit kristallisiert in der inversen Spinellstruktur, welche aus kubisch dicht gepackten Anionen, in der ein Achtel der Tetraederplätze und die Hälfte der Oktaederplätze mit Kationen besetzt sind. Viele Metalloxide neigen zu einer Spinellstruktur, da sie auf dem dichtesten Sauerstoffgerüst basieren, sich gut an den Radius und die Wertigkeit gängiger Kationen anpassen können und die Vorteile eines einfachen Ladungsausgleichs, einer hohen thermodynamischen Stabilität und einer flexiblen Anpassung der Kationenanordnung bieten. In CFO-Kristallen sind die Anionen O^{2-} , während die tetraedrischen Positionen durch Fe^{3+} und die oktaedrischen Positionen durch Fe^{3+} und Co^{2+} besetzt sind [46]. Zusätzlich zum stöchiometrischen Cobaltferrit CoFe_2O_4 kann es auch andere Verhältnisse zwischen Co- und Fe-Atomen geben. Eine allgemeine Strukturformel lautet $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Die Variation der Co-Konzentration beeinflusst die strukturellen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften des Materials, was auch einer der Forschungsschwerpunkte dieser Arbeit ist. Abbildung 3.2 zeigt die Kristallstruktur von CFO.

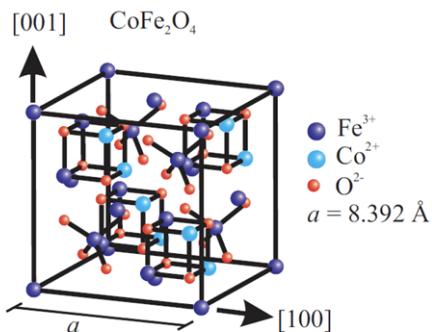


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Elementarzelle des CFO. Die Kristallstruktur ist eine inverse Spinellstruktur. Die dunkelblauen Punkte stehen für Fe^{3+} , die hellblauen Punkte stehen für Co^{2+} und die roten Punkte stehen für O^{2-} . Die Gitterkonstante ist $a_{\text{CFO}} = 8,392\text{\AA}$ [44].

3.3 Cobalt(II)oxid (CoO)

Cobalt(II)oxid (CoO), auch Cobaltmonoxid genannt, ist eine kristalline Verbindung mit einer kubisch-raumzentrierten Steinsalzstruktur. In Abbildung 3.3 ist eine Skizze der CoO -Elementarzelle dargestellt. CoO hat ein Cobalt-Sauerstoff-Verhältnis von 1:1, seine Gitterkonstante ist $a_{\text{Co}} = 4,260\text{\AA}$ und die Gitterkonstante der Oberflächenelementarzelle ist $a_s = 3,012\text{\AA}$ [47].

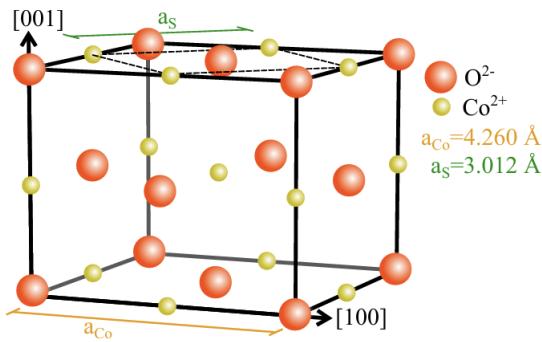


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der CoO-Elementarzelle. Die roten Kugeln stehen für O^{2-} und die goldenen Kugeln stehen für Co^{2+} , die in einer Steinsalzstruktur kristallisieren. [28].

3.4 Nickelferrit (NFO)

Ähnlich wie das oben beschriebene CFO kristallisiert Nickelferrit (NFO) bei Raumtemperatur zu einer inversen Spinellstruktur mit einer Gitterkonstante von $a_{NFO} = 8,342 \text{ \AA}$, dies führt zu einer Gitterfehlanpassung von 1 % relativ zum MgO-Substrat. Fe^{3+} -Ionen sind auf tetraedrischen und oktaedrischen Plätzen verteilt, während Ni^{2+} -Ionen nur auf oktaedrischen Plätzen lokalisiert sind. Seine chemische Formel ist $NiFe_2O_4$. Außerdem besitzt Nickelferrit eine Bandlücke von etwa 1,5 eV, was es zu einem Isolator macht. Wie bei CFO kann die chemische Formel von NFO entsprechend unterschiedlichen Nickel-Eisen-Konzentrationsverhältnissen auf $Ni_xFe_{3-x}O_4$ verallgemeinert werden [48]. In Abbildung 3.4 ist ein schematisches Abbildung der NFO-Kristallstruktur dargestellt.

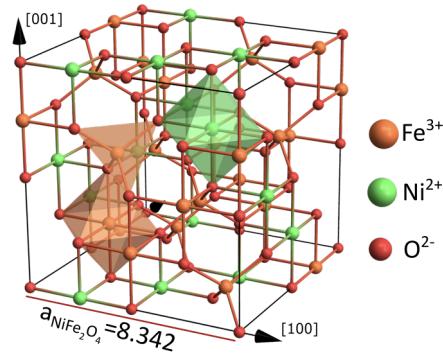


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Nickelferrit-Gitterstruktur. Der orangefarbene Punkt ist Fe^{3+} , der grüne Punkt ist Ni^{2+} und der rote Punkt ist O^{2-} . Die Gitterkonstante ist $a_{NFO} = 8,342 \text{ \AA}$. [41].

3.5 Nickel(II)oxid (NiO)

Nickel(II)-oxid (kurz: NiO), auch Nickelmonoxid genannt, ist ein Mineral mit Steinsalzstruktur, das zu gleichen Teilen aus Nickelionen (Ni^{2+}) und Sauerstoffionen (O^{2-}) kristallisiert. Wie MgO ähnelt die NiO -Kristallstruktur der von Natriumchlorid (NaCl) und bildet ein flächenzentriertes kubisches Gitter. Die Gitterkonstante ist $a_{\text{NiO}} = 4,168 \text{\AA}$. NiO weist eine hohe thermische Stabilität und eine gute Korrosionsbeständigkeit auf. Seine Bandlücke beträgt etwa 4 eV womit es elektrisch isolierend ist [50]. Die Elementarzelle aus NiO ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

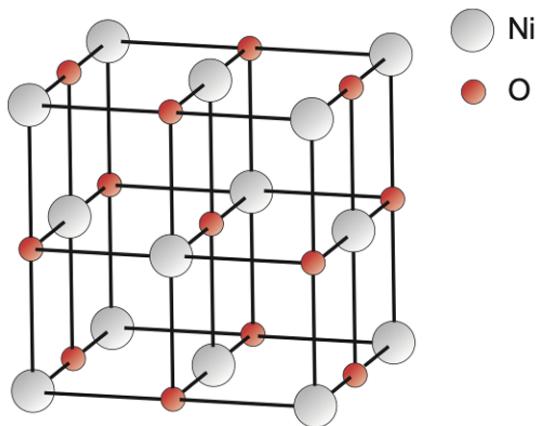


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Elementarzelle aus NiO. Die graue Kugel ist Ni^{2+} , die rote Kugel ist O^{2-} , die Kristallstruktur ist die gleiche wie bei NaCl und die Gitterkonstante ist $a_{\text{NiO}} = 4,168 \text{\AA}$. [49].

4 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Aufbauten und experimentellen Grundlagen beschrieben. Die Proben müssen im Ultrahochvakuum (UHV) vorbereitet werden, wobei das Substrat gereinigt und der Film durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) aufgedampft wird. Nach der Probenvorbereitung wurde in-situ die Stöchiometrie der jeweiligen Probe mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und die Oberflächenstruktur der Probe mittels Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) überprüft. Anschließend wurde an PETRA III am DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) in Hamburg die Dicke der Probe mittels XRR (Röntgenreflektometrie) gemessen und die Kristallstruktur mittels XRD (Röntgendiffraktometrie) analysiert.

4.1 UHV-Ultrahochvakuum

Ultrahochvakuum (UHV) ist ein Vakuumzustand mit einem Druck von weniger als $1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die Probenpräparation und in-situ-Charakterisierung (XPS, LEED) dieser Arbeit wurde in einer Ultrahochvakuumumgebung durchgeführt. Von in-situ ist die Rede, wenn sich die Probe während des Vorbereitungs- und Produktionsprozesses immer in einer Ultrahochvakuumumgebung befindet. Wird die Probe zwischen der Herstellung und der Charakterisierung entnommen, spricht man von ex-situ.

Die beiden Charakterisierungsmethoden, XPS und LEED, basieren beide auf Messungen freier Elektronen. Um die Wechselwirkung zwischen freien Elektronen und jeglichem Material auf dem Weg von der Probe zum Detektor zu vermeiden und die Messergebnisse nicht zu beeinflussen, muss die mittlere freie Weglänge groß genug sein. Im UHV beträgt die durchschnittliche freie Weglänge der Elektronen 1 km bis $1 \cdot 10^5$ km, was den Anforderungen entspricht. Da XPS und LEED außerdem oberflächenempfindliche Charakterisierungsmethoden sind, ist eine saubere Oberfläche von entscheidender Bedeutung. Adsorbate wirken sich negativ auf die Messung aus, weshalb in-situ-Charakterisierung im UHV oft die zu untersuchenden Schichten genauer darstellen.

Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Skizze der in dieser Arbeit verwendeten UHV-Anlage. Die Anlage besteht aus vier Kammern, die jeweils durch Ventile getrennt sind. Das Substrat ist am Probenhalter befestigt und kann über Transferstangen zwischen den Kammern bewegt werden. Das benötigte Ultrahochvakuum in der Anlage wird durch die Kombination von Drehschieberpumpen, Turbomolekularpumpen, Titansublimationspumpen und Ionengetterpumpen erzeugt.

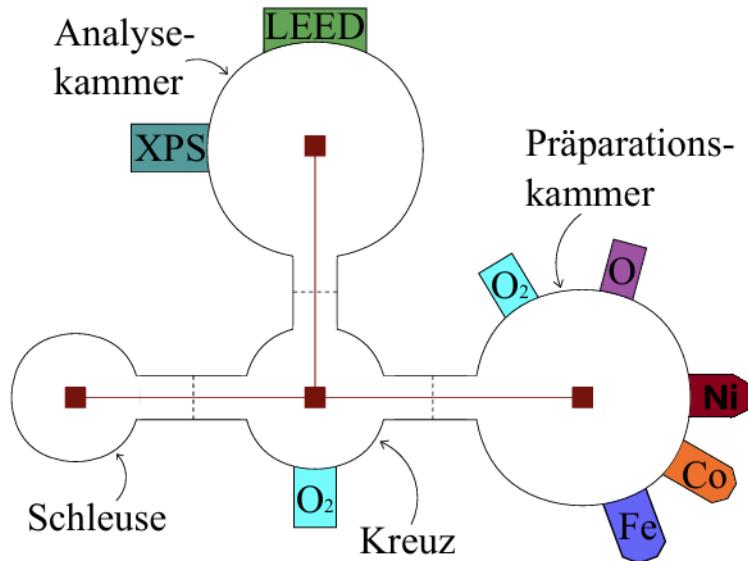


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der für diese Arbeit verwendeten UHV-Anlage.
 Die Anlage besteht aus vier Kammern, jede Kammer kann durch Ventile getrennt werden und die Probe kann durch Transferstangen zwischen den Kammern bewegt werden. Über die Schleuse werden Proben ein- bzw. herausgebracht. Die thermische Reinigung oder der Transfer der Proben kann in Kreuz durchgeführt werden. In der Präparationskammer können die Schichten aufgedampft werden. Die in-situ-Charakterisierungen (XPS, LEED) dieser Arbeit wurden in der Analysekammer durchgeführt.
 Geändert aus [26].

Die erste Kammer ist die Schleuse, in der Proben ein- und ausgeschleust werden. Nachdem der Probenhalter mit dem Substrat in die Schleuse eingelegt wurde, wird es durch den Transferstab in die zweite Kammer, das Kreuz, gebracht, wo das Substrat durch Sauerstoff mit präzise gesteuertem Druck und Filamentenwärzung gereinigt wird, um Adsorbate auf der Oberfläche zu entfernen. Das Wachstum der Filme erfolgt bei dieser Arbeit dann in der Präparationskammer. Die Kammer verfügt über einen Eisenverdampfer, eine Plasmaquelle, die molekularen Sauerstoff in atomaren Sauerstoff spaltet, und einen Cobalt-, sowie einen Nickelverdampfer. Abschließend wird die Probe, über das Kreuz, in die Analysekammer geleitet und in-situ mit XPS und LEED charakterisiert.

4.2 Probenpräparation

Alle Proben für diese Arbeit wurden in-situ an der UHV-Anlage der Universität Osnabrück hergestellt und charakterisiert. Das Substrat für alle aller Proben ist MgO (001), das einseitig poliert ist. Vor dem Aufdampfen des Films müssen die Substrate gereinigt werden. Dazu

werden die Substrate im Kreuz bei 400°C und einem Sauerstoffdruck von $\text{P}_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4}\text{mbar}$ für eine Stunde erhitzt, um adsorbierte Materialien, insbesondere Kohlenstoffverbindungen, zu entfernen und ggf. vorhandene Sauerstofffehlstellen zu besetzen. Nach der Reinigung wurde die Substratoberfläche mittels XPS und LEED gemessen.

Diese Arbeit nutzt reaktive Molekularstrahlepitaxie (engl. reactive molecular beam epitaxy, kurz: RMBE), um dünne Filme auf Substraten wachsen zu lassen. Bei dieser Methode werden Verdampfer verwendet, um dünne Filme auf ein Substrat aufzudampfen. Das Prinzip ist in Abbildung 4.2 unten dargestellt.

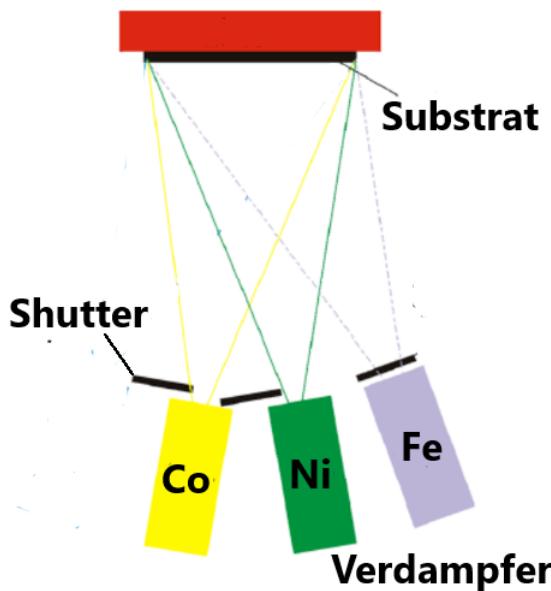


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Prinzipien der Molekularstrahlepitaxie (MBE). Von der Verdampferoberfläche emittierte Atome werden als Molekularstrahlen auf die Substratoberfläche verdampft und bilden dort einen Film aus. Bei reaktiver Abscheidung (also RMBE) wird über ein Feindosierventil eine dünne Sauerstoffatmosphäre eingeleitet.

Dieses System verwendet einen Verdampfer, um einen Molekularstrahl zu erzeugen, um dünne Filme in der Dampfphase abzuscheiden. Eine feste Quelle namens Patrone aus entsprechendem Material wird im Verdampfer platziert und kann mechanisch in den Verdampfer hinein oder aus ihm heraus rotieren. Im Verdampfer befindet sich außerdem ein Wolframfaden. Durch den Wolframdraht fließt ein Strom welcher diesen erhitzt. Zusätzlich wird zwischen der Patrone und dem Wolframfilament eine Hochspannung angelegt um Elektronen aus dem Draht heraus, auf die Patrone zu beschleunigen (Elektronenstoßheizung). Und diese beiden Effekte erhitzen das Patronenmaterial und bringen es letztendlich zum sublimieren. Wenn die Feststoffquelle eine ausreichende Temperatur erreicht, sublimiert sie und der Verdampfer beginnt, den Molekularstrahl zu verdampfen. Das obere Ende des Verdampfers ist mit einem Shutter ausgestattet, um zu verhindern, dass der Molekularstrahl die Probe

erreicht. Durch gezieltes öffnen des Shutters kann die Aufdampfzeit und damit die Filmdicke präzise festgelegt werden. Bei RMBE muss zusätzlich Sauerstoff über ein Feindosierventil eingebracht werden. Basierend auf den Ergebnissen vorangegangener Arbeiten [29][41] wurden in dieser Arbeit die Substrattemperatur $T = 250^\circ\text{C}$ und der Sauerstoffpartialdruck $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$ als Herstellungsparameter ausgewählt.

4.3 XPS-Messplatz

Diese Arbeit nutzt ein Röntgenphotoelektronenspektrometer von SPECS welches Teil des UHV-Systems ist. Die XPS-Messanlage besteht aus einer Röntgenquelle, einem Linsensystem, einem Halbkugelanalysator und einem Detektor. Der Aufbau ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

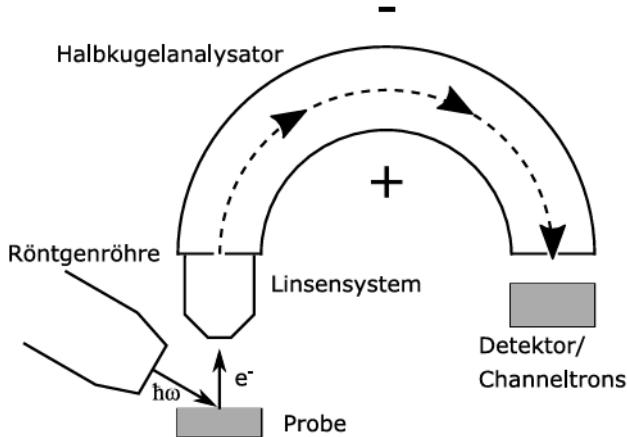


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Aufbaus des XPS-Messplatzes. Nachdem ein Röntgenstrahl $\hbar\omega$ auf die Probenoberfläche trifft, werden aufgrund des photoelektrischen Effekts Photoelektronen e^- aus der Probe freigesetzt. Nach dem Durchlaufen des Linsensystems und des Halbkugelanalysators werden die Elektronen mit spezifischer Energie E_{kin} vom Detektor erfasst. Entnommen aus [41].

Bei dieser Anlage kann für die Röntgenquelle zwischen einer Aluminiumanode oder einer Magnesiumanode zur Anregung gewählt werden. Die Al-Anode liefert Röntgenphotonen mit einer Energie von (bis zu) 1486,6 eV. Der Röntgenstrahl trifft auf die Probenoberfläche und bewirkt aufgrund des photoelektrischen Effekts, dass Photoelektronen e^- aus der Probe freigesetzt werden. Die Photoelektronen durchlaufen dann das Linsensystem und den Halbkugelanalysator, bevor sie vom Detektor erfasst werden. Ein Halbkugelanalysator besteht aus zwei konzentrischen Halbkugeln, zwischen denen eine konstante Spannung angelegt ist. Dadurch wird sichergestellt, dass nur Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie

E_{kin} den Analysator passieren und vom Detektor erfasst werden. Durch Messen der Anzahl der Photoelektronen bei unterschiedlichen Energien kann ein Spektrum erstellt werden, bei dem die Bindungsenergie die x-Achse und die Intensität die y-Achse ist. Das gesamte Spektrum wird mit konstanter spektraler Auflösung analytisch erfasst.

4.4 LEED-Messplatz

Das ErLEED 150 von SPECS ist in der Analysekammer der UHV-Anlage installiert. In dieser Arbeit wird dieses System für LEED-Messungen verwendet, um die Oberflächenstruktur der Proben zu erfassen. Das schematische Aufbau ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

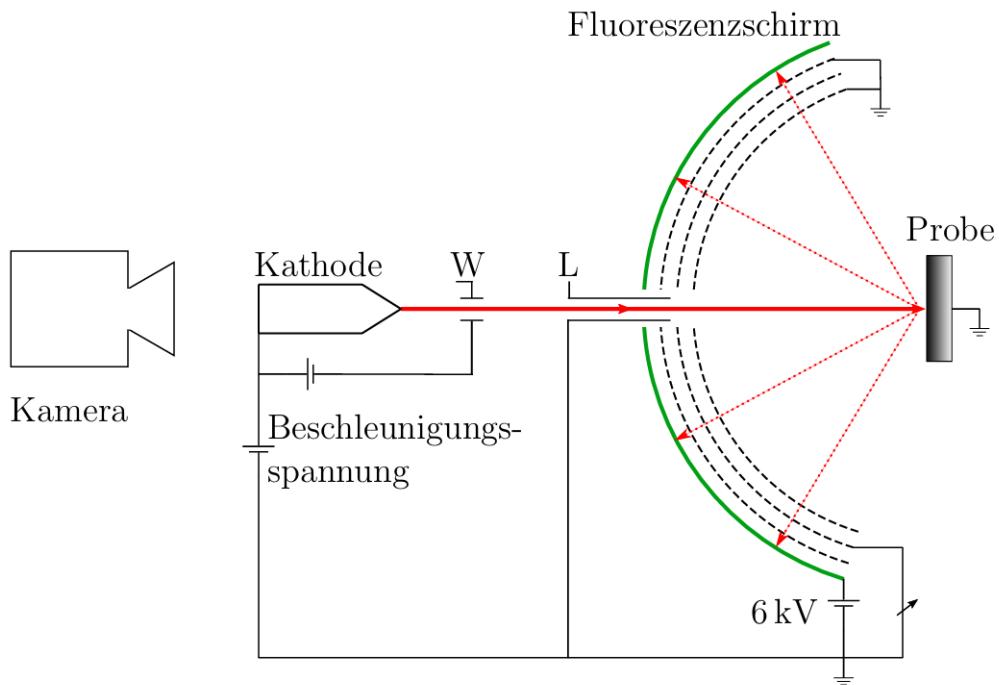


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des LEED-Versuchsaufbaus. Eine Elektronenkanone sendet einen Strahl niederenergetischer Elektronen aus, indem eine Beschleunigungsspannung zwischen Filament und der Probe anliegt. Der Elektronenstrahl wird durch den Wehneltzylinder (W) und das Linsensystem (L) fokussiert und trifft dann auf die Probenoberfläche, wo er gebeugt wird. Nach Durchlaufen des Gittersystems gelangen die elastisch gestreuten Elektronen auf den Fluoreszenzschild. Das Beugungsbild auf dem Fluoreszenzschild wird von einer CCD-Kamera hinter der Elektronenkanone beobachtet und aufgezeichnet. Entnommen aus [27].

Der LEED-Messplatz besteht aus zwei Teilen: einer Elektronenkanone (Kathode) und einem Fluoreszenzschild. Zur Erzeugung von Elektronenstrahlen werden Elektronenkanonen eingesetzt. In einer Elektronenkanone wird der Glühfaden, meist ein Wolframfaden, durch einen

Stromfluss erhitzt, wodurch auf seiner Oberfläche eine große Anzahl thermischer Elektronen entstehen. Durch die Beschleunigungsspannung gewinnen die Elektronen dann kinetische Energie und sie bilden den Elektronenstrahl. Der freigesetzte Elektronenstrahl wird durch einen Wehneltzylinder (W) und ein Linsensystem (L) fokussiert und trifft auf die Probenoberfläche, wo er gebeugt wird. Die gebeugten Elektronen bewegen sich dann durch das Mehrgittersystem zum Fluoreszenzschild, wo sie auf den Schirm treffen und ein Beugungsmuster bilden.

Das Gittersystem besteht aus drei Gittern: Das erste Gitter ist der Probe am nächsten und liegt auf Erdpotential, was bedeutet, dass im Raum zwischen der Probe und dem Gitter kein Feld vorhanden ist, was dazu führt, dass die gebeugten Elektronen einem geraden Weg zum Fluoreszenzschild folgen. Das zweite Gitter in der Mitte liegt unter einer Bremsspannung, die inelastisch gestreute Elektronen abfängt, so dass nur elastisch gestreute Elektronen das Gitter erreichen können. Das dritte Gitter befindet sich vor dem Schirm auf dem gleichen Erdpotential wie das erste Gitter und schirmt den Einfluss des Potentials des zweiten Gitters ab, um sicherzustellen, dass die gebeugten Elektronen auf den Leuchtschirm gelangen. Nachdem die gebeugten Elektronen auf den Fluoreszenzschild treffen, wird dieser angeregt und beginnt zu leuchten. Abschließend beobachtet und zeichnet die CCD-Kamera das Beugungsbild auf. Da sich die Kamera hinter der Elektronenkanone befindet, ist die Elektronenkanone immer im Bild sichtbar und die Kamera kann keine senkrecht zur Probe reflektierten Strahlen erkennen ((00)-Beugungsreflexionen).

4.5 XRR- und XRD-Messplatz

Die XRR- und XRD-Messungen in dieser Arbeit verwendeten das Sechs-Kreis-Diffraktometer an der Beamline P08 von PETRA III am deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg, um die Dicke und den Schichtabstand der Probe zu messen. Das Diffraktometer ist in der Abbildung 4.5 dargestellt.

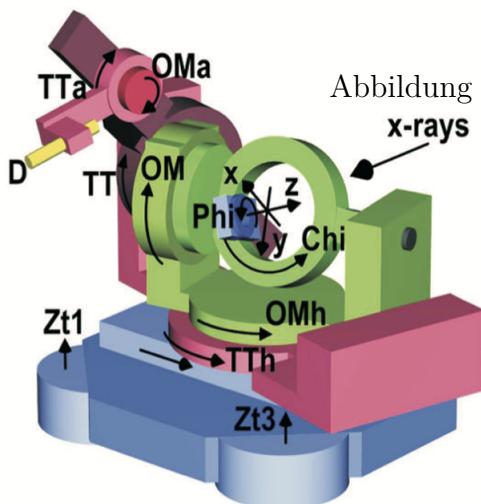


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des Aufbaus des zur Messung verwendeten Sechs-Kreis-Diffraktometers. Die Winkel TT, TTa und TTh bestimmen die Position des Detektors (D), sind jedoch unabhängig von der Probenposition. Die Winkel OM, OMh und Chi beschreiben die Position der Probe relativ zum einfallenden Röntgenstrahl. Die Probe kann um den Winkel Phi rotieren, und die Höhe und Verkipfung der Probe relativ zu einfallenden Röntgenstrahlen kann durch Ändern von Zt angepasst werden. Entnommen aus [52].

Die bei der Messung verwendete Röntgenstrahlung hat eine Energie von 9 keV und eine Wellenlänge von etwa 1,376 Å. Zunächst wird die Probenposition in x-, y-, z-Richtung so eingestellt, dass der Röntgenstrahl die Mitte der Probe trifft. Der Winkel Chi wird so eingestellt, dass die Probenoberfläche nach oben zeigt, also in Richtung Zt.

Die Probe wird dann in $\Theta/2\Theta$ -Geometrie gemessen. Der Einfallswinkel Θ zwischen dem Röntgenstrahl und der Probe kann durch Drehen der Probe verändert werden, während der gebeugte oder reflektierte Strahl im Winkel 2Θ zwischen dem einfallenden Strahl und dem Detektor gemessen wird. Die Abbildung 4.6 zeigt eine Skizze der $\Theta/2\Theta$ -Geometrie bei der Messung.

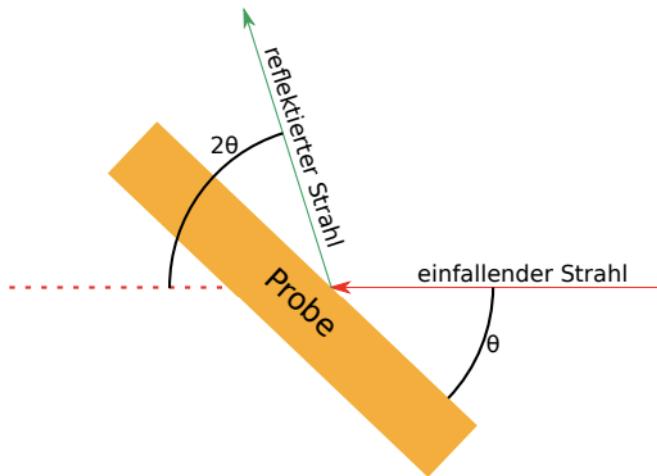


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der für XRR-Messung verwendeten $\Theta/2\Theta$ -Geometrie. Einfallende Röntgenstrahlen treffen unter einem Winkel Θ auf die Probe und werden im gleichen Winkel reflektiert. Der reflektierte Strahl wird in einem Winkel von 2Θ zum einfallenden Strahl erfasst. Der Einfallswinkel kann durch Drehen der Probe verändert werden. Entnommen aus [53].

Der an der Probe reflektierte Strahl wird von einem 2D-Detektor (D) erfasst und die Intensität kann analysiert werden. Durch die Änderung des Winkels ändert sich auch der Streuvektor \vec{q} in (00L)-Richtung. Daher werden Röntgenbeugungsmessungen entlang der (00L)-Richtung durchgeführt.

5 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert. Zunächst wird die Reinigung des Substrats beschrieben. Anschließend wird die in-situ-Charakterisierung in dieser Arbeit erörtert. Dabei werden die XPS-Messungen verwendet, um die Stöchiometrie der Proben zu bestimmen und den Oxidationszustand der Kationen abzuleiten, und LEED-Messungen werden verwendet, um die Oberflächenstruktur zu untersuchen. Abschließend werden die Ergebnisse der am DESY in Hamburg durchgeführten XRR- und XRD-Messungen analysiert. Mithilfe von XRR-Messungen lässt sich die Dicke dünner Filme genau ermitteln, während mit XRD der Lagenabstand von Proben bestimmt werden kann.

5.1 Substratpräparation

Die chemische Reinheit des Substrats ist für das Filmwachstum mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) sehr wichtig. Verunreinigungen auf dem Substrat haben einen großen Einfluss auf das Wachstum. Daher muss vor der Herstellung von Proben sichergestellt werden, dass das Substrat sauber ist. Nach Abschluss der im Abschnitt 4.2 beschriebenen thermischen Reinigung wurde das Substrat mittels XPS-Messung und LEED-Messung untersucht, um die Reinigungswirkung festzustellen. Das für jede Probe verwendete Substrat wurde thermisch gereinigt und geprüft, ob die Oberfläche frei von Adsorbaten war.

5.1.1 XPS-Messungen an MgO (001)

Abbildung 5.1 zeigt das XP-Spektrum des Substrats MgO vor und nach der Reinigung.

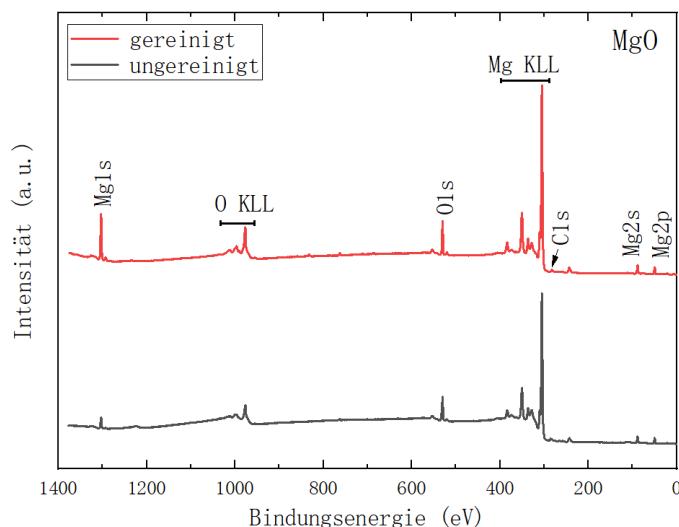


Abbildung 5.1: XP-Spektren des Substrats MgO vor und nach der Reinigung. In der Abbildung sind Peaks für Magnesium und Sauerstoff vorhanden.

Zunächst wurde die durch den Aufladungseffekt verursachte Energieverschiebung korrigiert, indem das Spektrum so verschoben wird, dass der O1s Peak bei 530 eV liegt [35]. Im Spektrum sind die Peaks von Magnesium (Mg 1s, Mg 2s, und Mg 2p) und Sauerstoff (O 1s) sowie Auger-Peaks (Mg KLL und O KLL) zu sehen. Bei den Adsorbaten auf dem Substrat handelt es sich üblicherweise um Kohlenstoffverunreinigungen, und der Gehalt an Kohlenstoffverunreinigungen kann anhand des Verhältnisses des C 1s-Peaks ($E_B(C\ 1s) = 285\text{ eV}$ [35]) zum Mg 1s-Peak bestimmt werden. Laut Vergleich der XP-Spektren vor und nach der Reinigung ist das Signal des C 1s-Peaks sehr schwach, während das Signal von Mg 1s-Peaks nach der thermischen Reinigung deutlich stärker wird. Dies bedeutet, dass das Verhältnis zwischen C 1s-Peak und Mg 1s-Peak stark reduziert ist (Das Verhältnis sank von etwa 1:5,7 auf etwa 1:22,1.), d. h. die Kohlenstoffverunreinigungen auf dem Substrat werden während der Reinigung zum Großteil (ca. 74%) entfernt.

5.1.2 LEED-Messungen an MgO (001)

Mittels niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED) wird die Kristallstruktur der Oberfläche untersucht. Die Abbildung 5.2 zeigt LEED-Bilder mit einer Elektronenenergie von 195 eV.

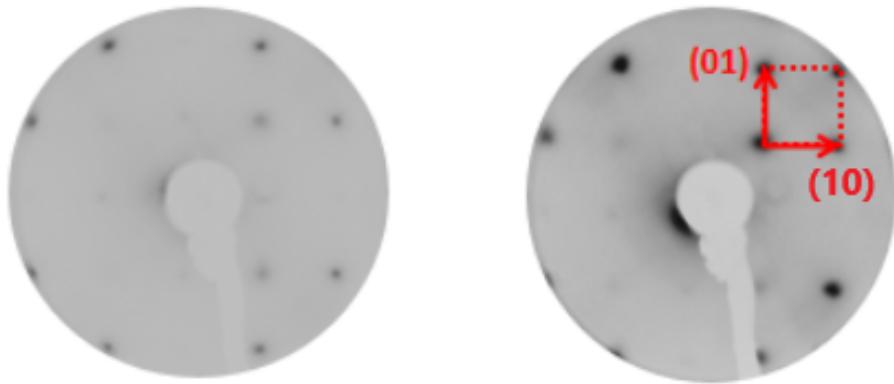


Abbildung 5.2: Die linke Seite zeigt das LEED-Bild des MgO (001)-Substrats bei einer Elektronenenergie von 195 eV vor der Reinigung, die rechte Seite zeigt das Bild nach der Reinigung. Die Beugungspunkte werden nach der Reinigung zur Entfernung adsorbieter Verunreinigungen deutlicher. Die (1×1) -Einheitszelle auf der Substratoberfläche ist rot dargestellt.

Das LEED-Bild zeigt klare (1×1) -Beugungspunkte, die in einem quadratischen Muster angeordnet sind. Dies ist eine typische reziproke Oberflächeneinheitszelle eines MgO (001)-Substrats. Das Bild des gereinigten Substrats ist schärfer, was auf eine geordnete Oberfläche hindeutet.

Den Ergebnissen des XP-Spektrums und des LEED-Bildes zufolge können durch Erhitzen des MgO-Substrats auf 400°C und $1 \cdot 10^{-4}\text{mbar}$ Sauerstoffpartialdruck für eine Stunde an der Oberfläche adsorbierte Verunreinigungen entfernt und so eine gute Reinigungswirkung erzielt werden. Auf dem gereinigten Substrat kann das epitaktische Wachstum von ultra-dünnen Schichten fortgesetzt werden.

5.2 Epitaktisch gewachsenes CFO/NFO auf MgO (001)

In dieser Arbeit wurden alle Schichten bei gleicher Temperatur ($T = 250^{\circ}\text{C}$) und gleichem Druck ($P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$) aufgedampft. Alle Verdampfer wurden mit einem möglichst konstanten Fluss (CFO: Fluss_(Co) = 150nA, Fluss_(Fe) = 360nA, NFO: Fluss_(Ni) = 80nA, Fluss_(Fe) = 550nA) betrieben, um die Schichtdicke durch Variation der Abscheidungszeit zu steuern.

Zuerst wurden für insgesamt drei Proben je eine ca. 20nm dicke CFO Schicht aufgedampft. Zum Vergleich wurde eine der Proben mit vertauschter Ablagerungsreihenfolge hergestellt und als vierte Probe bezeichnet. Die Proben 1 bis 3 bestehen jeweils aus einer 20 nm dicken CFO-Schicht, auf die eine NFO-Schicht mit einer Dicke von 2 nm, 10 nm bzw. 15 nm . Die tatsächliche Dicke wird durch XRR-Messung in Abschnitt 5.2.3 ermittelt.

Probennummer	Theoretische Dicke	Gesamtdicke	Tatsächliche Dicke
1	CFO(20nm)-NFO(2nm)	22nm	19,0nm
2	CFO(20nm)-NFO(10nm)	30nm	31,6nm
3	CFO(20nm)-NFO(15nm)	35nm	12,4nm
4	NFO(10nm)-CFO(20nm)	30nm	15,8nm

Tabelle 5.1: Übersicht des Mehrschichtsystems für die vier in dieser Arbeit verwendeten Proben.

Jede Probe wurde zunächst einer in-situ-Charakterisierung unterzogen, wobei die Stöchiometrie mithilfe von XPS-Messungen und die Oberflächenstruktur mithilfe von LEED-Messungen ermittelt wurde. Anschließend wurden am DESY in Hamburg XRR-Messungen und XRD-Messungen durchgeführt, um die Dicke der Filme sowie den vertikalen Schichtabstand und die Kristallitgröße zu bestimmen.

5.2.1 Ergebnisse der XPS-Messungen

Die XP-Spektren in dieser Arbeit wurden durch Al-K α -Strahlung ($E_{\text{ph}}^{\text{Al}} = 1486,6 \text{ eV}$) angeregt und entsprechend dem O 1s-Peak ($E_B(\text{O } 1s) = 530 \text{ eV}$ [35]) korrigiert. Die gesamten XP-Spektren der CFO-Schicht und der NFO-Schicht auf dem MgO (001)-Substrat werden unten angezeigt und die wichtigsten Peaks (von Co 2p, Co 3p, Ni 2p, Ni 3p und Fe 2p) werden analysiert.

5.2.1.1 CFO

Die Abbildung 5.3 zeigt das XP-Spektrum der CFO-Schicht der Probe Nr. 2 (CFO(20nm)-NFO(10nm)) in der Tabelle 5.1.

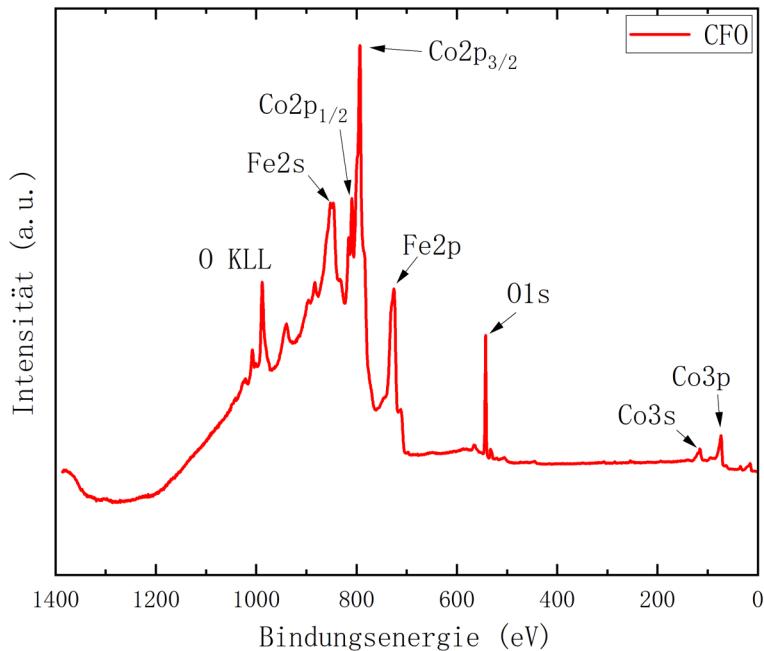


Abbildung 5.3: XP-Spektrum der CFO-Schicht von Probe Nr. 2 (CFO(20nm)-NFO(10nm)) in dieser Arbeit. Das Spektrum zeigt Signale von Cobalt (2p, 3s und 3p), Eisen (2s und 2p) und Sauerstoff (1s) sowie einen Auger-Peak für Sauerstoff.

Zusätzlich zum zur Kalibrierung verwendeten O 1s-Peak enthält das Spektrum auch Cobaltsignale (2p, 3s und 3p), Eisensignale (2s und 2p) und einen Sauerstoff-Auger-Peak (KLL). Das Co 2p-Signal wird aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in 2p_{1/2} und 2p_{3/2} aufgespalten. Obwohl es im Spektrum nicht deutlich erkennbar ist, unterliegt das Fe 2p-Signal theoretisch demselben Prozess, der später detailliert analysiert wird. Um die Stöchiometrie und den

Oxidationszustand der CFO-Schicht der Probe zu bestimmen, werden die Peaks von Co 2p, Co 3p, Fe 2p und Fe 3p genauer analysiert. Abschließend werden die Signale der vier Proben vergleichend analysiert.

Co 2p

Die Abbildung 5.4 zeigt das Co 2p-Signal in vier Proben. Zum besseren Vergleich zeigt Abb. 5.4 a) das Co 2p Spektrum der Proben 1 - 3 (NFO auf CFO auf MgO). Abb. 5.4 b) zeigt Probe 2 und 4 (CFO auf NFO auf MgO).

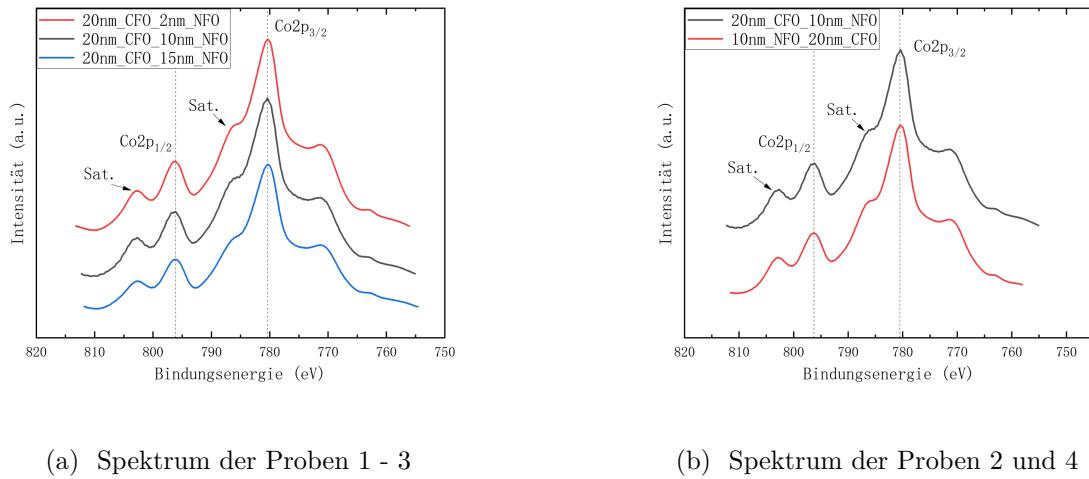


Abbildung 5.4: Spektren der Co 2p-Signale der CFO-Schichten. Abb. 5.4 a) zeigt das Co 2p Spektrum der Proben 1 - 3 (NFO auf CFO auf MgO). Abb. 5.4 b) zeigt Probe 2 und 4 (CFO auf NFO auf MgO). Die gepunkteten Linien zeigen die Positionen der Co 2p_{1/2}- und Co 2p_{3/2}-Peaks, d. h. die Bindungsenergien der entsprechenden Peaks.

Im Co 2p-Spektrum können wir deutlich erkennen, dass die Co 2p_{1/2}- und Co 2p_{3/2}-Peaks aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten sind, zusätzlich zu den Satellitenpeaks dieser beiden Peaks. Auf den ersten Blick weisen die Peaks der einzelnen Proben ähnliche Bindungsenergien (Co 2p_{1/2}-Peak bei etwa 796 eV und der Co 2p_{3/2}-Peak bei etwa 780 eV) auf. Wenn die Dicke der CFO-Schicht unverändert bleibt, scheinen die Änderung der Dicke der NFO-Schicht und die Änderung der Vorbereitungsreihenfolge der Schichten keinen Einfluss auf das Co 2p-Spektrum zu haben. Um die Bindungsenergien und die Stöchiometrie genauer zu bestimmen, wird daher das Programm „Peakorino“ verwendet, um eine Peak-anpassung mithilfe der Voigt-Funktion durchzuführen. Die Voigt-Funktion ist die Faltung einer Lorentz-Funktion und einer Gauß-Funktion. Abbildung 5.5 zeigt die Analyse des Co 2p-Spektrums der Probe CFO(20nm)-NFO(10nm).

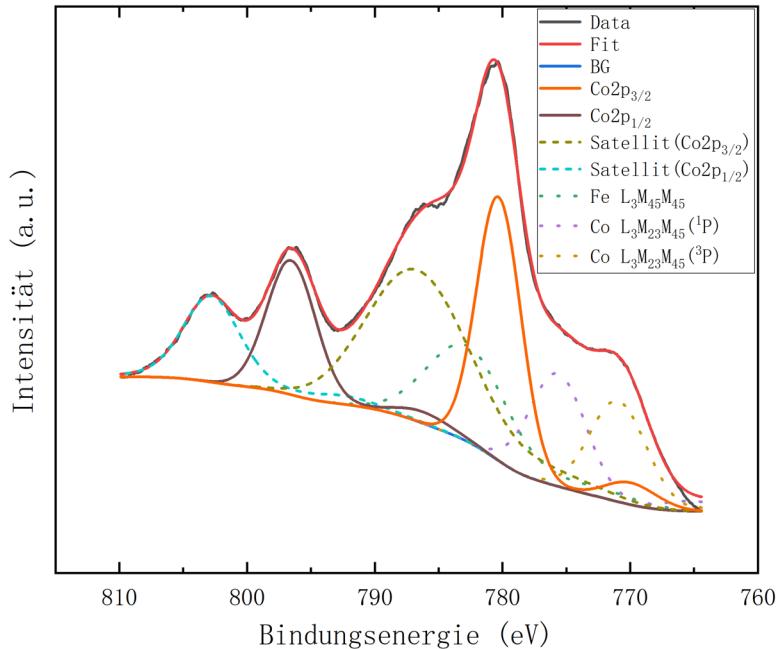


Abbildung 5.5: Analyse des Co 2p-Spektrums der Probe CFO(20nm)-NFO(10nm).

Anpassung des XP-Spektrums mit dem Co 2p_{1/2}-Peak, den Co 2p_{3/2}-Peak, ihre Satelliten sowie Auger-Peaks von Eisen und Cobalt (Fe L₃M₄₅M₄₅, Co L₃M₂₃M₄₅(¹P) und Co L₃M₂₃M₄₅(³P)).

Im angepassten Spektrum sind Shirley-Untergrund und Auger-Peaks erkennbar. Die Positionen der Co 2p_{1/2}- und Co 2p_{3/2}-Peaks unterscheiden sich geringfügig von denen vor der Anpassung. Diese Satelliten treten auf, wenn Valenzelektronen durch Photoelektronen auf höhere Energieniveaus angeregt werden und dadurch ein Teil der Energie der Photoelektronen freigesetzt wird [54]. Da der Auger-Peak von Eisen bei ca. 784 eV liegt, überlappt sein Signal teilweise mit dem Co 2p_{3/2}-Peak und seinem Satelliten, sodass es schwierig ist, die Bindungsenergie von Co 2p vor der Anpassung genau zu bestimmen. Darüber hinaus kann das Programm „Peakorino“ die Fläche unter dem Co-Peak bestimmen. Die Stöchiometrie lässt sich aus dem Verhältnis der Flächen unter den Peaks der verschiedenen Elemente ableiten.

Die Co 2p-Signale aller weiterer Proben wurden auf die gleiche Weise mit „Peakorino“ analysiert und die Bindungsenergie jedes Peaks abgelesen. Abbildung 5.6 zeigt die Bindungsenergie von Co 2p_{1/2} und Co 2p_{3/2} jeder Probe.

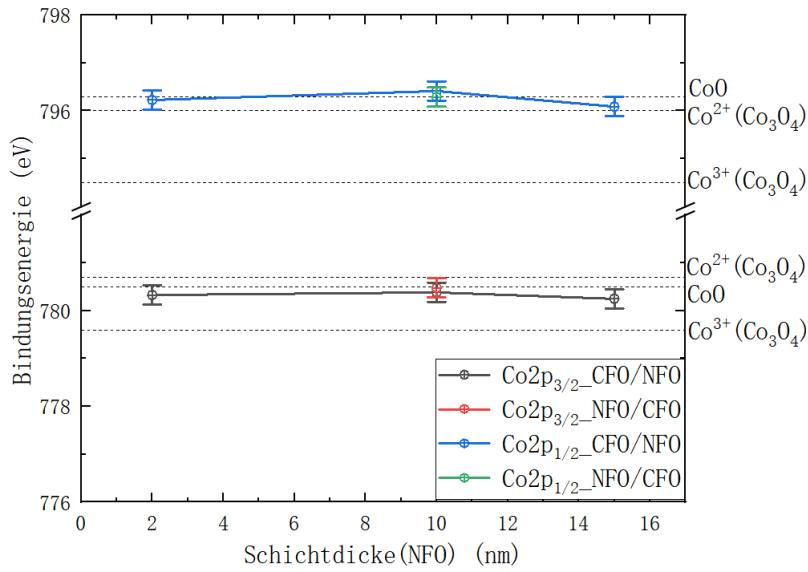


Abbildung 5.6: Die Position des Co 2p-Peaks für jede Probe. Die Bindungsenergien von Co 2p_{3/2} der Proben 1 - 3 werden durch Schwarz dargestellt, Co 2p_{1/2} der Proben 1 - 3 werden durch Blau dargestellt und die Bindungsenergien von Proben 4 werden durch Rot und Grün dargestellt.

Wie in der Abbildung gezeigt, ändert sich die Bindungsenergie der Co 2p_{1/2}- und Co 2p_{3/2}-Peaks aufgrund von Dickenänderungen nicht signifikant. Die Bindungsenergie von Co 2p_{1/2} beträgt (796,3 ± 0,2) eV und die Bindungsenergie von Co 2p_{3/2} beträgt (780,4 ± 0,2) eV, was den Messergebnissen (Co 2p_{1/2}: (796,4 ± 0,4) eV, Co 2p_{3/2}: (780,4 ± 0,4) eV) in der Studie von K. Ruwisch et al. ähnelt [25].

In der Literatur [55] zu Cobaltoxidoberflächen liegt der Co 2p_{1/2}-Peak bei 796,3 eV und der Co 2p_{3/2}-Peak bei 780,5 eV für CoO. Co₃O₄ ist ein Mischoxid, daher haben die darin enthaltenen Co-Ionen zwei verschiedene Bindungsenergien. Die Bindungsenergien von Co 2p_{1/2} und Co 2p_{3/2}-Peaks für Co²⁺-Ionen betragen 796,0 eV bzw. 780,7 eV, während die für Co³⁺-Ionen 794,5 eV und 779,6 eV betragen. Die Messergebnisse zeigen, dass das Cobalt in der Probe hauptsächlich in Form von Co²⁺ vorliegt. Dies wird auch durch die ausgeprägten Satellitenpeaks bestätigt, die bei Bindungsenergien auftreten, die um etwa 6,5 eV bzw. 5,7 eV höher liegen als die der Co 2p_{1/2}- bzw. Co 2p_{3/2}-Peaks.

Fe 2p

Die Abbildung 5.7 zeigt die Spektren der Fe 2p-Peaks für jede Probe. Ähnlich wie bei den Co 2p-Spektren zeigt Abb. 5.7 a) das Fe 2p Spektrum der Proben 1 - 3 (NFO auf CFO auf MgO). Abb. 5.7 b) zeigt Probe 2 und 4 (CFO auf NFO auf MgO).

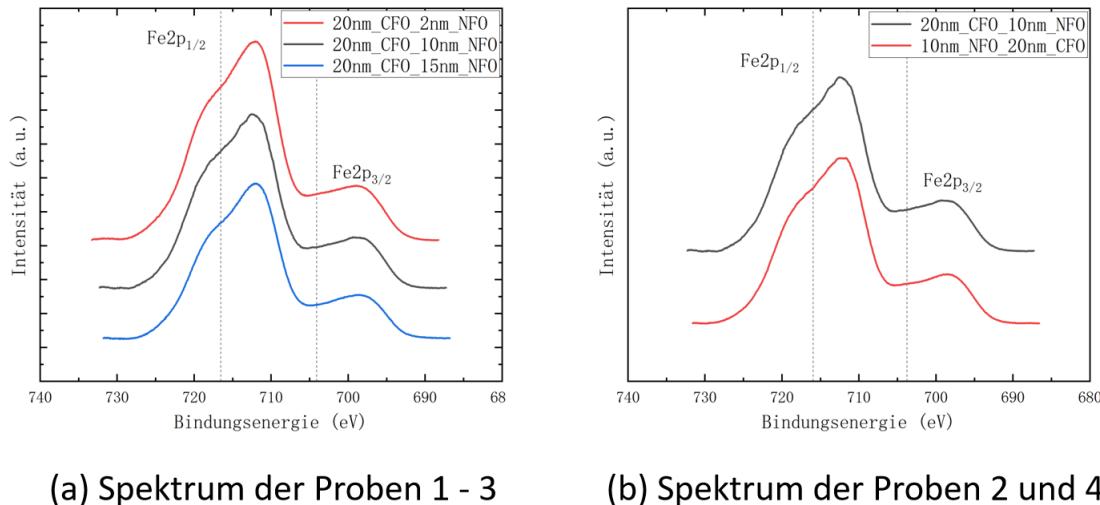


Abbildung 5.7: Spektren der Fe 2p-Signale der CFO-Schichten. Abb. 5.7 a) zeigt das Fe 2p Spektrum der Proben 1 - 3 (NFO auf CFO auf MgO). Abb. 5.7 b) zeigt Probe 2 und 4 (CFO auf NFO auf MgO). Die gepunkteten Linien zeigen die tatsächliche Positionen der Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Peaks, d. h. die Bindungsenergien der entsprechenden Peaks. Sie entsprechen nicht den Peaks der Kurve in der Abbildung.

Das Fe 2p-Spektrum der CFO-Schicht in dieser Arbeit unterscheidet sich von dem in der Literatur [25]. Das XP-Spektrum sollte als zwei Peaks erscheinen, die aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung getrennt sind und von zwei Satelliten begleitet werden. Obwohl in diesem Spektrum eher drei Peaks beobachtet werden, unterscheiden sich deren Intensitätsverhältnis und Position von den in der Literatur beschriebenen Werten. Die Bindungsenergie für Fe 2p_{1/2} und Fe 2p_{3/2} sind in der Abbildung durch gestrichelte Linien gekennzeichnet (Fe 2p_{1/2}-Peak bei etwa 716 eV und der Fe 2p_{3/2}-Peak bei etwa 703 eV). Es ist ersichtlich, dass diese Referenzwerte nicht mit den Peaks im Spektrum übereinstimmen. Dies liegt wahrscheinlich am schwachen Fe 2p-Signal und der ausgeprägten Intensität der anderen Signale (Auger-Peaks von Co und Cu). Anschließend wurde es mit dem Programm „Peakorino“ eine Peakanpassung durchgeführt, um die genaue Ursache zu analysieren. Abbildung 5.8 zeigt die Fe 2p-Spektrumanalyse der CFO (20 nm)-NFO (10 nm)-Probe.

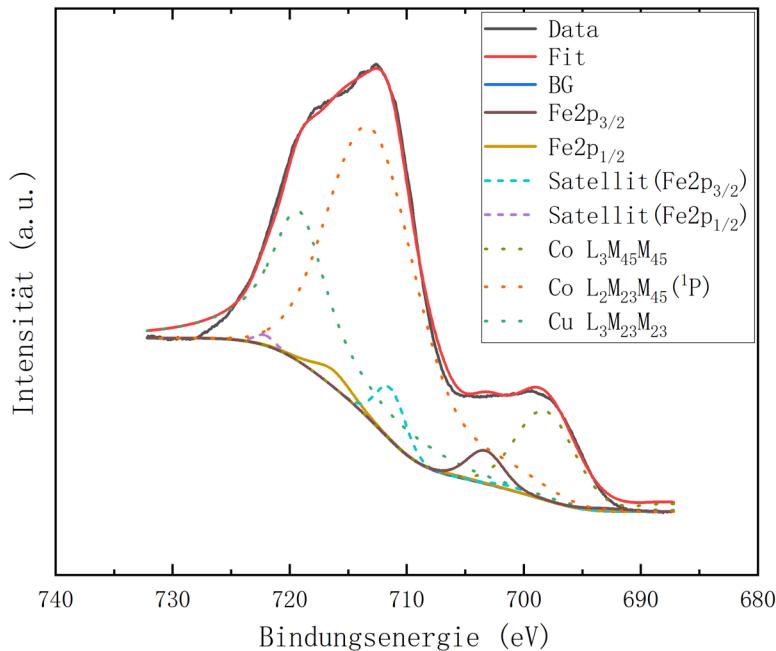


Abbildung 5.8: Analyse des Fe 2p-Spektrums der CFO-Schicht der Probe CFO(20nm)-NFO(10nm). Anpassung des XP-Spektrum mit den Fe 2p_{1/2}-Peak, den Fe 2p_{3/2}-Peak, ihre Satelliten sowie Auger-Peaks (Cu L₃M₄₅M₄₅, Co L₂M₂₃M₄₅(¹P) und Co L₃M₄₅M₄₅) von Kupfer und Cobalt.

Die Fe 2p-Peaks im angepassten Spektrum sind sehr schwach. Dies wird durch Anpassung basierend auf den Referenzwerten von Fe 2p_{1/2} und Fe 2p_{3/2} und deren Flächenverhältnis von 1:2 ermittelt. Da die Fe 2p-Peaks so schwach sind, sind ihre Satelliten im XP-Spektrum kaum sichtbar. Normalerweise sollten die Peaks von Fe 2p_{1/2} und Fe 2p_{3/2} dominieren, in der Abbildung sind ihre Intensitäten jedoch viel geringer als die Auger-Peaks von Co. Dies kann daran liegen, dass der Fe-Gehalt in der Probe viel geringer ist als der Co-Gehalt. Darüber hinaus erschien der Auger-Peak von Cu im XP-Spektrum, aber Cu sollte in der geplanten Probe nicht vorhanden sein und könnte von der Kupferabschirmschicht des Eisenverdampfers stammen. Der Grund hierfür kann sein, dass der Eisenstab brach, der Eisendampf nicht den erwarteten Fluss erreichte und dann die Kupferabschirmschicht überhitzte und verdampfte, wodurch der theoretische Flusswert erreicht wurde. Anschließend ersetzte der Eisen-Kupfer-Mischdampf den geplanten Eisendampf im Herstellungsprozess. Die Abbildung 5.9 zeigt die Bindungsenergien der Fe 2p-Peaks in der CFO-Schicht für jede Probe.

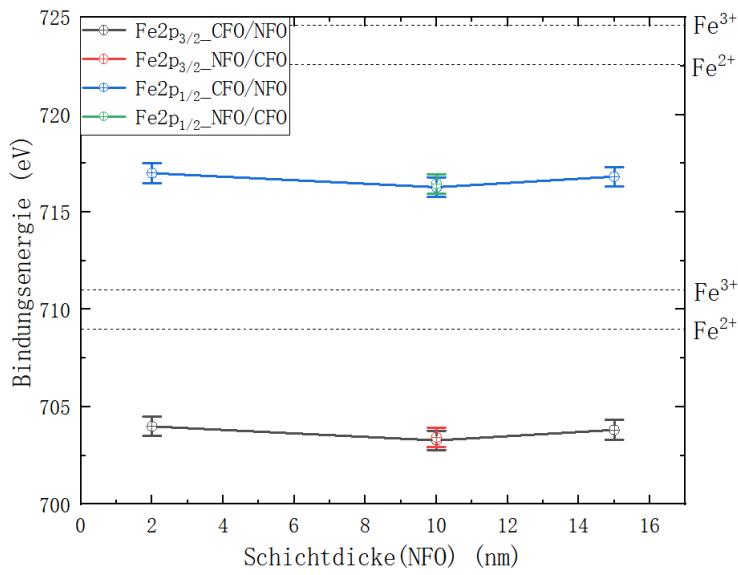


Abbildung 5.9: Die Position des Fe 2p-Peaks für jede Probe. Die Bindungsenergien von Fe 2p_{3/2} der Proben 1 - 3 werden durch Schwarz dargestellt, Fe 2p_{1/2} der Proben 1 - 3 werden durch Blau dargestellt und die Bindungsenergien von Proben 4 werden durch Rot und Grün dargestellt.

Die Bindungsenergien der Fe 2p_{1/2} und Fe 2p_{3/2}-Peaks jeder Probe in der Abbildung zeigen keine offensichtlichen Änderungen oder Regelmäßigkeiten, und die Bindungsenergie ändert sich nach dem Austausch der Vorbereitungsreihenfolge kaum. Die Bindungsenergie von Fe 2p_{1/2} beträgt etwa $(716,7 \pm 0,2)$ eV, während die Bindungsenergie von Fe 2p_{3/2} bei etwa $(703,7 \pm 0,2)$ eV liegt.

Die Messergebnisse der Fe 2p dieser Arbeit stimmen nicht mit den in der Literatur [56] angegebenen Referenzwerten überein. Die in der Literatur angegebenen Bindungsenergien der Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Peaks von Fe³⁺ (erhalten von Fe₂O₃) betragen $(724,6 \pm 0,17)$ eV und $(711,0 \pm 0,01)$ eV, während die der Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Peaks von Fe²⁺ (erhalten von Fe₂SiO₄) $(722,6 \pm 0,05)$ eV und $(709,0 \pm 0,02)$ eV betragen. Unabhängig vom Oxidationszustand der Fe-Ionen ist der Referenzwert des 2p-Peaks deutlich größer als die Bindungsenergie des Fe-2p-Peaks der Probe, sodass der Oxidationszustand von Fe in der Probe nicht bestimmt werden kann. Dies liegt daran, dass das schwache Fe 2p-Signal durch den Auger-Peak von Co stark ausgeglichen wird, was auch bestätigt, dass der Fe-Gehalt in der Probe sehr niedrig ist.

Co 3p und Fe 3p

Die Co 3p- und Fe 3p-Signale haben ähnliche Bindungsenergien und liegen im Spektrum sehr nahe beieinander, sodass sie im selben Spektrum analysiert wurden. Die Abbildung 5.10 zeigt Abb. 5.10 a) das Co 3p und Fe 3p Spektrum der Proben 1 - 3 (NFO auf CFO auf MgO). Abb. 5.10 b) zeigt Probe 2 und 4 (CFO auf NFO auf MgO).

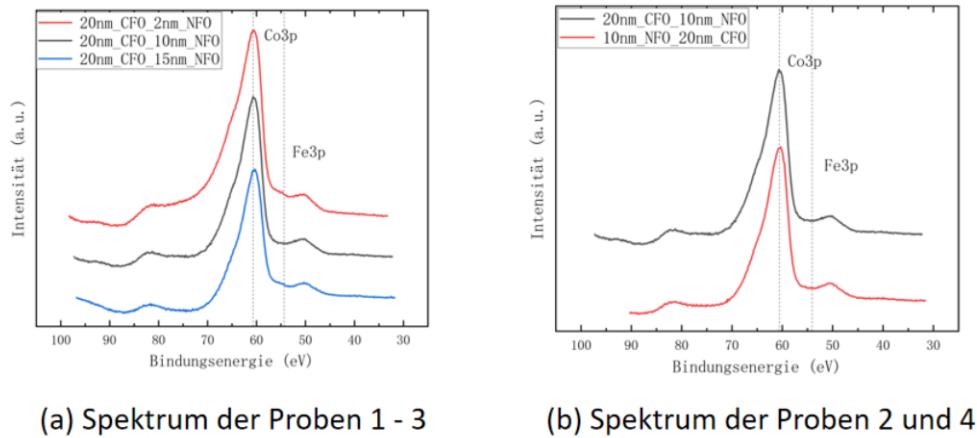


Abbildung 5.10: Spektren von Co 3p und Fe 3p in der CFO-Schicht. Abb. 5.10 a) zeigt das Co 3p- und Fe 3p- Spektrum der Proben 1 - 3 (NFO auf CFO auf MgO). Abb. 5.10 b) zeigt Probe 2 und 4(CFO auf NFO auf MgO). Die gepunkteten Linien zeigen die Positionen der Co 3p- und Fe 3p-Peaks, d. h. die Bindungsenergien der entsprechenden Peaks.

Gemäß der Theorie der XP-Spektroskopie sollte sich der 3p-Peak aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in zwei separate Signale aufspalten. Da die Energien der beiden Signale jedoch sehr nahe beieinander liegen und das verwendete Spektrometer nicht über die erforderliche Auflösung verfügt, um diesen Unterschied deutlich darzustellen, ist nur ein einzelner Peak sichtbar. Der Co 3p-Peak ist im Spektrum deutlich zu erkennen, das Fe 3p-Signal ist aufgrund des geringen Fe-Gehalts jedoch nicht direkt erkennbar. Die gepunkteten Linien in der Abbildung markieren die Bindungsenergien der Co 3p- und Fe 3p-Peaks (Co 3p-Peak bei etwa 60 eV und der Fe 3p-Peak bei etwa 55 eV). Abbildung 5.11 zeigt die Co 3p- und Fe 3p-Spektren der CFO (20 nm)-NFO (10 nm)-Probe nach der Peakanpassung mit dem Programm „Peakorino“. Ihre Bindungsenergien werden noch genauer bestimmt.

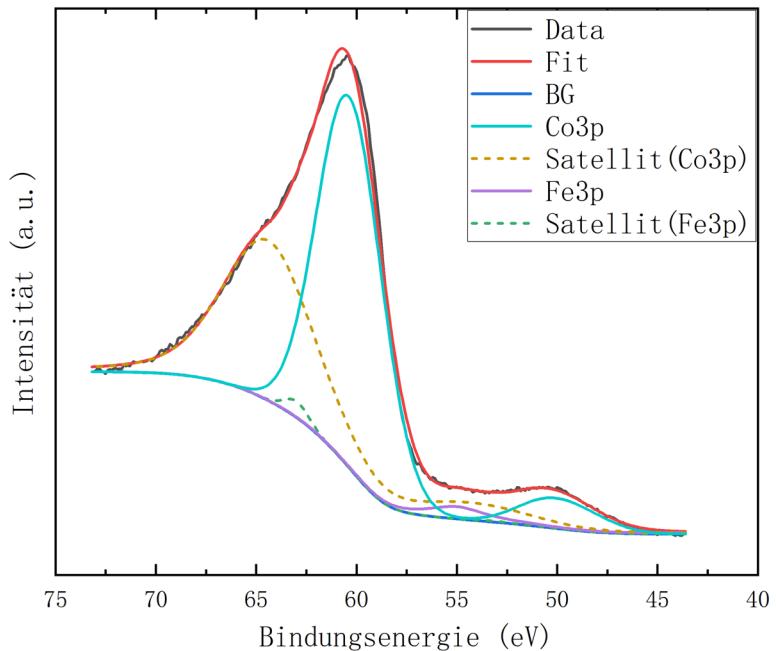


Abbildung 5.11: Analyse der Co 3p- und Fe 3p-Spektren der CFO-Schicht der Probe CFO(20nm)-NFO(10nm). Anpassung des XP-Spektrum mit den Co 3p-Peak, den Fe 3p-Peak sowie ihre Satelliten.

Im Spektrum können nach Abzug des Shirley-Untergrunds deutliche Co 3p-Peaks, schwache Fe 3p-Peaks und deren Satelliten beobachtet werden. Es gibt keinen Auger-Peak im Spektrum, die Position des Co 3p-Peaks ist im Wesentlichen dieselbe wie die Peakposition der Kurve vor der Anpassung, während das Fe 3p-Signal aufgrund des niedrigen Eisengehalts sehr schwach ist. Die Co3p- und Fe3p-Peakflächen werden zur Berechnung der Probenstöchiometrie verwendet, die im folgenden Abschnitt detailliert analysiert wird.

Ähnlich wie bei den vorherigen Signalen wurden die Co 3p- und Fe 3p-Signale aller Proben auf die gleiche Weise mit Peakfitting analysiert und die Bindungsenergie jedes Peaks abgelesen. Abbildung 5.12 zeigt die Bindungsenergien der Co 3p- und Fe 3p-Peaks in der CFO-Schicht jeder Probe, die mit Referenzwerten aus der Literatur verglichen werden.

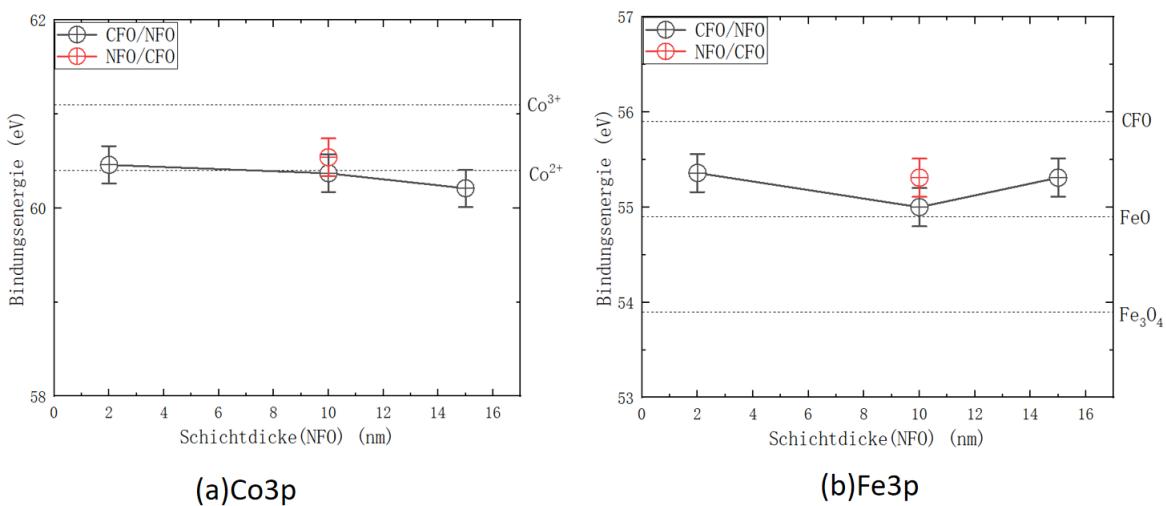


Abbildung 5.12: Bindungsenergien der Co 3p- und Fe 3p-Peaks in der CFO-Schicht jeder Probe. Das Spektrum von Co 3p ist in Abbildung (a) und das Spektrum von Fe 3p in Abbildung (b) dargestellt. Die Bindungsenergien von Co 3p und Fe 3p sind schwarz markiert, während die Bindungsenergien der Probe 4 rot markiert sind.

Die Bindungsenergie von Co 3p scheint mit zunehmender NFO-Schichtdicke in der Abbildung abzunehmen, aber der Unterschied ist zu gering, um eine Regelmäßigkeit zu beweisen. Die Bindungsenergie von Co 3p beträgt in dieser Arbeit etwa $(60,4 \pm 0,2)$ eV, was mit der Studie von Kim et al. [57] übereinstimmt, wo der Co 3p-Peak bei $(60,4 \pm 0,2)$ eV liegt. Der in der Literatur beschriebene Satellitenpeak von Co 3p liegt zwischen 64,4 eV und 69,5 eV, was durch Multiplett-Aufspaltung und Mehrelektronenanregung verursacht wird, was auch mit der Bindungsenergie des Satellitenpeaks der Proben in dieser Arbeit übereinstimmt.

Für das Fe 3p-Spektrum zeigt die Bindungsenergie keine Regelmäßigkeit. Gemäß der Studie von McIntyre et al. in der Literatur [58] erscheint der Fe 3p-Peak von CFO bei $(55,9 \pm 0,2)$ eV und von FeO bei $(54,9 \pm 0,2)$ eV, während die Bindungsenergie des Fe 3p-Peaks in dieser Arbeit etwa $(55,2 \pm 0,2)$ eV beträgt. Es besteht eine leichte Abweichung der Bindungsenergie im Vergleich zum Referenzwert in der Literatur, was möglicherweise daran liegt, dass der Fe-Gehalt zu niedrig ist und dadurch ein schwaches Signal entsteht, das leicht beeinflusst werden kann. Die Verschiebung der Peakposition wird auch durch den niedrigen Fe-Gehalt verursacht. Die Verschiebung des 3p-Peaks ist nicht so groß wie die des 2p-Peaks. Dies liegt daran, dass es in der Nähe des 3p-Peaks keine anderen Hauptpeaks oder Auger-Peaks gibt und die Satelliten-Peaks so schwach sind, sodass der Einfluss sehr gering ist und näher am theoretischen Wert liegt. Darüber hinaus wird in der Literatur das Vorhandensein eines Satellitenpeaks etwa 7 eV über der Bindungsenergie des Fe 3p-Peaks erwähnt. Dieser Satellitenpeak kann nicht durch Multiplett-Aufspaltung, sondern nur durch Elektronenkorrelationseffekte erklärt werden. Dies steht im Widerspruch zu den Messergebnissen dieser Arbeit, möglicherweise weil dieser Satellit durch den Co 3p-Peak und seinen Satelliten überlagert wird.

5.2.1.2 NFO

Die Abbildung 5.13 zeigt das XP-Spektrum der NFO-Schicht der Probe Nr. 2 (CFO(20nm)-NFO(10nm)) in der Tabelle 5.1.

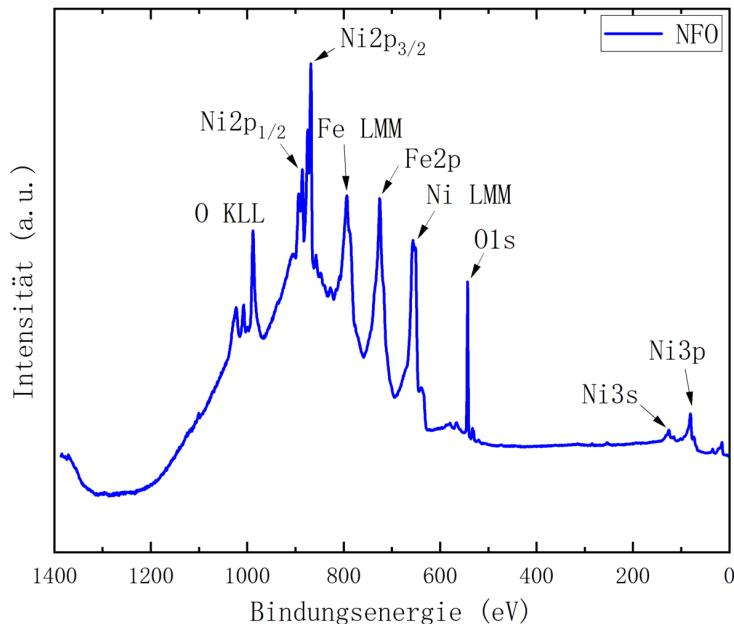


Abbildung 5.13: XP-Spektrum der NFO-Schicht von Probe Nr. 2

(CFO(20nm)-NFO(10nm)) in dieser Arbeit. Das Spektrum zeigt Signale von Nickel (2p, 3s und 3p), Eisen (2p) und Sauerstoff (1s) sowie deren Auger-Peaks (Ni LMM, Fe LMM und O KLL). Es gibt kein Cp-Signal, was bedeutet, dass die NFO-Schicht dick genug ist und alle Signale von der NFO-Schicht kommen.

Wie bei der vorherigen Kalibrierung wurde das Spektrum mithilfe des O 1s-Peaks ($E_B(O1s) = 530$ eV) kalibriert. Darüber hinaus können im XP-Spektrum auch Nickelsignale (2p, 3s und 3p), Eisensignale (2p) und Auger-Signale (O KLL, Ni LMM und Fe LMM) beobachtet werden. Das Ni 2p-Signal wird aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in Ni 2p_{1/2}- und Ni 2p_{3/2}-Peaks aufgeteilt. Theoretisch sollte sich das Fe 2p-Signal ebenfalls in zwei Peaks aufspalten, dies ist im Spektrum jedoch nicht zu beobachten. Dies kann daran liegen, dass die mit derselben Ausrüstung hergestellte NFO-Schicht möglicherweise den gleichen niedrigen Eisengehalt wie die CFO-Schicht aufweist, wodurch der Fe 2p-Peak nicht richtig beobachtet wird. Um die Eigenschaften und die Stöchiometrie der NFO-Schicht weiter zu untersuchen, ist eine genauere Analyse der Ni 2p-, Ni 3p- und Fe 2p-Peaks erforderlich. Abschließend wird eine vergleichende Analyse der vier Proben durchgeführt.

Ni 2p

Die Abbildung 5.14 zeigt das Ni 2p-Signal jeder Probe. Abb. 5.14 a) zeigt das Ni 2p Spektrum der Proben 1 - 3 (NFO auf CFO auf MgO) und Abb. 5.14 b) zeigt Probe 2 und 4 (CFO auf NFO auf MgO).

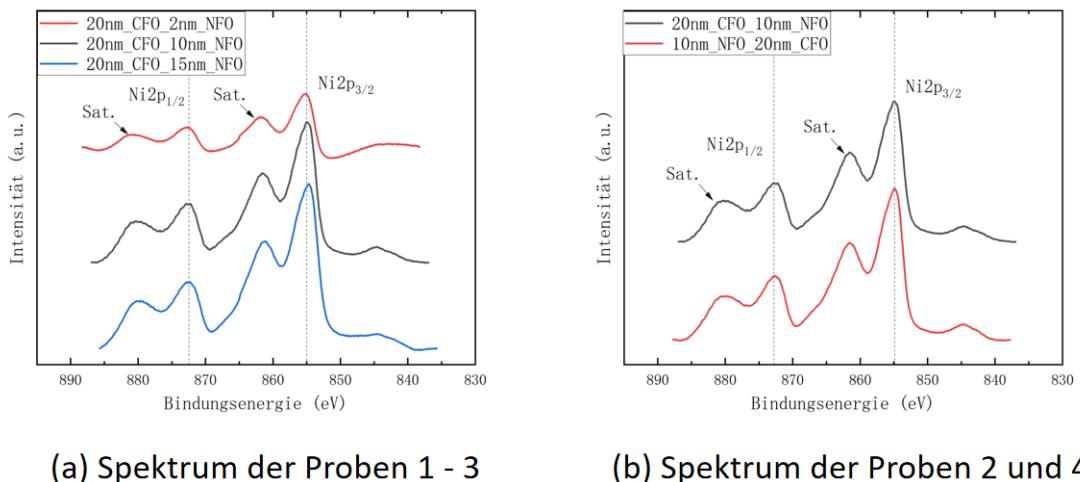


Abbildung 5.14: XP-Spektrum des Ni 2p-Signals der NFO-Schicht. Abb. 5.14 a) zeigt das Co 2p Spektrum der Proben 1 - 3 (NFO auf CFO auf MgO). Abb. 5.14 b) zeigt Probe 2 und 4 (CFO auf NFO auf MgO). Die gestrichelten Linien zeigen die Positionen der Ni 2p_{1/2}- und Ni 2p_{3/2}-Peaks, d. h. die Bindungsenergien der entsprechenden Peaks (Ni 2p_{1/2}-Peak bei etwa 872 eV und der Ni 2p_{3/2}-Peak bei etwa 855 eV).

Im Spektrum wird der Ni 2p-Peak aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in zwei Peaks aufgeteilt, Ni 2p_{1/2} und Ni 2p_{3/2}. Die Bindungsenergien von Ni 2p_{1/2} und Ni 2p_{3/2} sind in der Abbildung durch gestrichelte Linien dargestellt. Darüber hinaus sind deren Satelliten deutlich zu erkennen. Anders als beim Co2p-Spektrum variiert die Signalintensität je nach Probe 1-3 aufgrund der Dicke der NFO-Schicht. Die Ni2p-Signalintensität ist in der dünnsten Probe schwach, nimmt jedoch mit zunehmender Dicke zu. Ab einer bestimmten Dicke ändert sich die Signalintensität jedoch nicht mehr signifikant. Dies liegt daran, dass die XPS-Messtiefe typischerweise innerhalb von 10 nm von der Oberfläche liegt. Beim Überschreiten des Messbereichs hat die Probendicke keinen Einfluss mehr auf die Signalintensität. Für eine detaillierte Analyse des Ni 2p-Peaks wurde wie zuvor das Programm „Peakorino“ verwendet, um eine Peakpassung mithilfe der Voigt-Funktion durchzuführen. Abbildung 5.15 zeigt die Analyse des Ni 2p-Spektrums von NFO-Schicht der Probe CFO(20nm)-NFO(10nm).

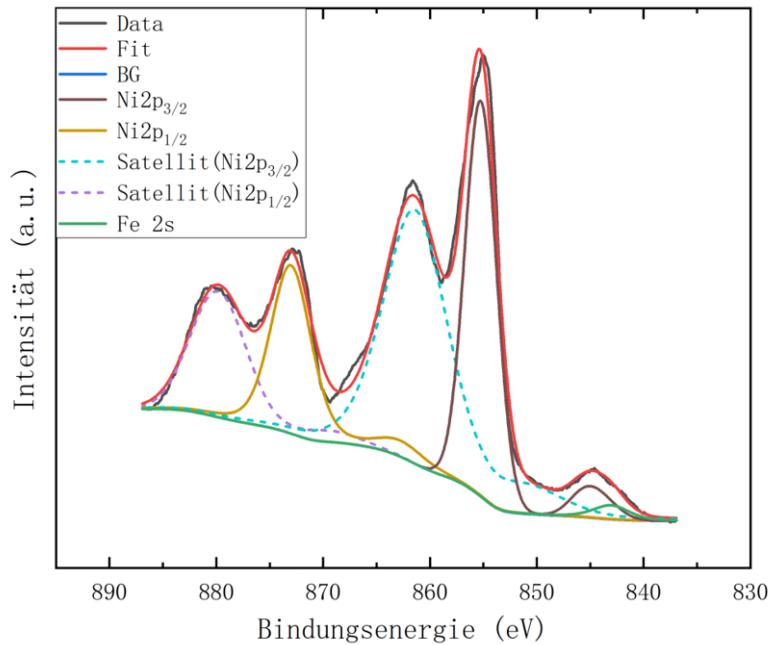


Abbildung 5.15: Analyse des Ni 2p-Spektrums der Probe CFO(20nm)-NFO(10nm). Anpassung des XP-Spektrum mit den Ni 2p_{1/2}-Peak, den Ni 2p_{3/2}-Peak, ihre Satelliten und Fe 2s-Peak.

Im angepassten Spektrum können die Ni 2p_{1/2}- und Ni 2p_{3/2}-Peaks und ihre Satelliten deutlich beobachtet werden, und ihre Positionen unterscheiden sich nicht signifikant von den Peaks der Kurve vor der Anpassung.. Zusätzlich erscheint ein Schulterpeak bei etwa 1,5 eV über Ni 2p_{3/2}. Die Bildung dieses Schulterpeaks ist auf den Abschirmeffekt zwischen NiO₆-Clustern zurückzuführen [59]. Dies weist auf das Vorhandensein von NiO in der NFO-Schicht der Probe hin. Im Bereich des Ni 2p-Spektrums tritt kein Auger-Peak auf. Dies liegt daran, dass der einzige Störfaktor in der Nähe des Ni 2p-Signals ein schwacher Fe 2s-Peak bei etwa 845 eV ist. Daher ist der durch die Peak-anpassung verursachte Fehler sehr gering und die Messergebnisse der Bindungsenergie der Ni 2p-Peaks sind genauer.

Der schwache Fe 2s-Peak deutet darauf hin, dass die NFO-Schicht möglicherweise das gleiche Problem wie die CFO-Schicht aufweist, nämlich ein Problem mit dem Eisenverdampfer, was zu einem niedrigen Eisengehalt in der Probe führt. Dies wird im Fe 2p-Spektrum weiter analysiert.

Um später die Stöchiometrie der NFO-Schicht zu bestimmen, wurde die Fläche unter dem Ni 2p-Peak mit dem Programm Peakorino bestimmt. Die Ni 2p-Spektren der anderen Proben wurden auf die gleiche Weise analysiert und die Bindungsenergie sowie die Fläche unter dem Peak für jeden Peak berechnet. Abbildung 5.16 zeigt die Bindungsenergie jedes Ni 2p_{1/2}- und Ni 2p_{3/2}-Peaks.

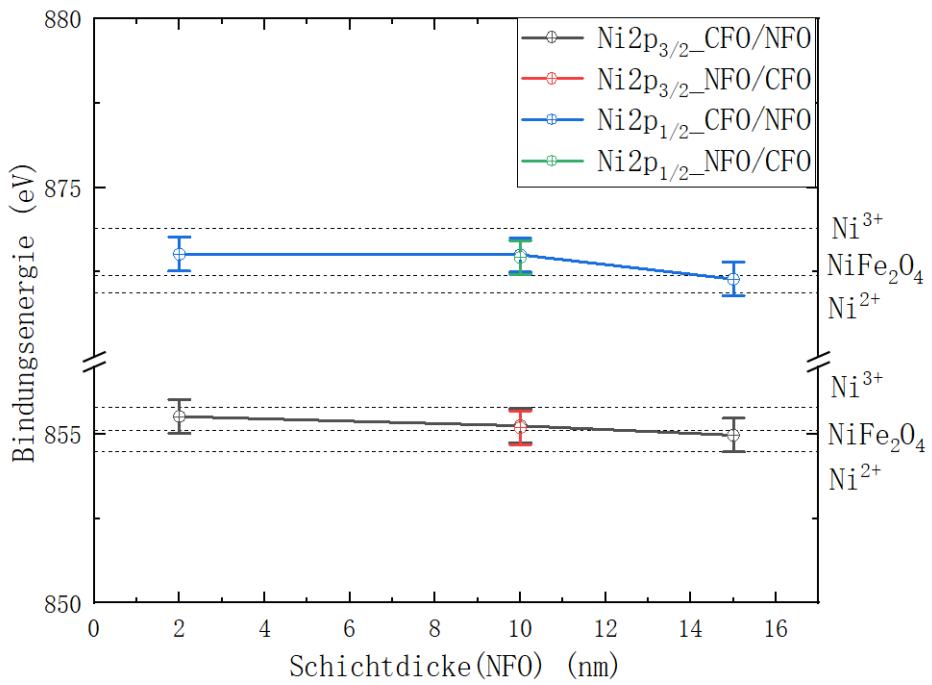


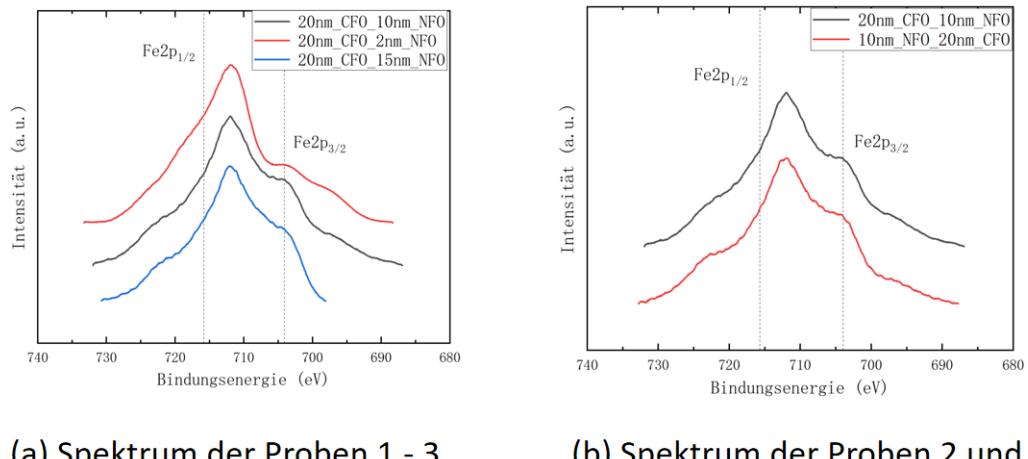
Abbildung 5.16: Die Position des Ni 2p-Peaks für jede Probe. Die Bindungsenergien von Ni 2p_{3/2} der Proben 1 - 3 werden durch Schwarz dargestellt, Ni 2p_{1/2} der Proben 1 - 3 werden durch Blau dargestellt und die Bindungsenergien von Proben 4 werden durch Rot und Grün dargestellt.

Es gibt keinen signifikanten Unterschied in der Bindungsenergie der Ni 2p-Peaks der NFO-Schicht jeder Probe. Die durchschnittliche Bindungsenergie von Ni 2p_{1/2}-Peak beträgt etwa $(872,6 \pm 0,2)$ eV und die durchschnittliche Bindungsenergie von Ni 2p_{3/2}-Peak beträgt etwa $(854,7 \pm 0,2)$ eV. In der Verbindung kommt Ni 2p in zwei Oxidationsstufen vor: Ni²⁺ und Ni³⁺. Den Untersuchungen in der Literatur [60], [61] und [62] zufolge beträgt die Ni 2p_{3/2}-Bindungsenergie von Ni²⁺ (erhalten von NiO) etwa 854,5 eV, die von Ni³⁺ (erhalten von Ni₂O₃) etwa 855,8 eV. Und die Referenzwerte der Bindungsenergie der Ni 2p_{1/2}- und Ni 2p_{3/2}-Peaks von NiFe₂O₄ betragen 872,4 eV bzw. 855,1 eV.

Die Ni 2p_{3/2}-Messungen in dieser Arbeit liegen nahe an den in der Literatur angegebenen Referenzwerten für NFO. Der Schulterpeak neben dem zuvor erwähnten Ni 2p_{3/2}-Peak bestätigt ebenfalls die Bildung von NiO. Das Vorhandensein des Fe 2s-Peaks im Ni 2p-Spektrum weist auf das Vorhandensein einer geringen Menge NFO in der Probe hin, was die gemessene Bindungsenergie ebenfalls leicht in Richtung des Referenzwerts für NFO verschiebt. Dies wird auch die folgende Fe 2p-Spektrumanalyse beweisen.

Fe 2p

Die Abbildung 5.17 zeigt die Spektren der Fe 2p-Peaks für jede Probe. Ähnlich wie bei den Ni 2p-Spektren zeigt Abb. 5.17 a) das Fe 2p Spektrum der Proben 1 - 3 (NFO auf CFO auf MgO). Abb. 5.17 b) zeigt Probe 2 und 4 (CFO auf NFO auf MgO).



(a) Spektrum der Proben 1 - 3

(b) Spektrum der Proben 2 und 4

Abbildung 5.17: XP-Spektrum des Fe 2p-Signals der NFO-Schicht. Abb. 5.17 a) zeigt das Fe 2p Spektrum der Proben 1 - 3 (NFO auf CFO auf MgO). Abb. 5.17 b) zeigt Probe 2 und 4 (CFO auf NFO auf MgO). Die gestrichelten Linien zeigen die Positionen der Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Peaks, d. h. die Bindungsenergien der entsprechenden Peaks. Da die Fe 2p-Signale sehr schwach sind, entsprechen ihre tatsächlichen Positionen nicht den Peaks im Spektrum.

Theoretisch wird sich der Fe 2p-Peak aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in zwei Peaks aufspalten, Fe 2p_{1/2} und Fe 2p_{3/2}, begleitet von zwei Satelliten dieser beiden Peaks. Im Spektrum wurde jedoch kein Fe 2p-Signal wie in der Literatur [41] beobachtet, und an der durch die gestrichelte Linie markierten Stelle wurde auch kein starker Peak beobachtet (Fe 2p_{1/2} bei etwa 712 eV und Fe 2p_{3/2} bei etwa 704 eV). Dies kann daran liegen, dass der Fe-Gehalt zu niedrig ist und der Fe 2p-Peak dadurch von anderen Signalen verdeckt wird. Im Gegensatz zum Fe 2p-Spektrum von CFO werden die Peaks im Spektrum mit zunehmender Dicke der NFO-Schicht deutlicher. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit wachsender Schichtdicke ein größerer Anteil der NFO-Schicht innerhalb der Informations- bzw. Probentiefe der XPS liegt und somit ein stärkeres Signal aus dieser Schicht detektiert wird. Die Änderung der Präparationsreihenfolge hatte jedoch keine nennenswerten Auswirkungen auf das Spektrum. Die Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Peaks wurden dann weiter analysiert. Abbildung 5.18 zeigt die Fe 2p-Spektrumanalyse der CFO (20 nm)-NFO (10 nm)-Probe.

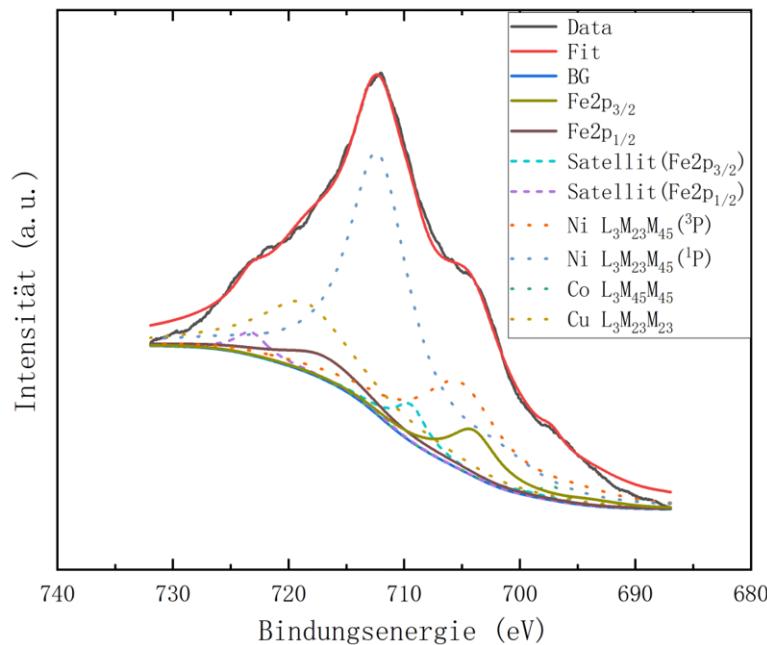


Abbildung 5.18: Analyse des Fe 2p-Spektrums der NFO-Schicht der Probe CFO(20nm)-NFO(10nm). Anpassung des XP-Spektrum mit den Fe 2p_{1/2}-Peak, den Fe 2p_{3/2}-Peak, ihre Satelliten sowie Auger-Peaks (Cu L₃M₂₃M₂₃, Co L₃M₄₅M₄₅, Ni L₃M₂₃M₄₅(¹P) und Ni L₃M₂₃M₄₅(³P)) von Kupfer, Cobalt und Nickel.

Der Fe 2p-Peak spaltet sich aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Peaks auf, und diese beiden Peaks werden unter Verwendung von Referenzbindungsenergiewerten aus der Literatur [62] und einem Verhältnis von 1 zu 2 unter den Peakflächen angepasst. Zusätzlich zu den Fe 2p-Peaks enthält das Spektrum auch mehrere Auger-Peaks. Die Ni-Auger-Peaks stammen von der NFO-Schicht selbst, während der Co-Augero-Peak von der zuerst präparierten CFO-Schicht stammt. Außerdem gibt es einen Cu-Augero-Peak, der von der Kupferabschirmschicht des Eisenverdampfers stammt. Dieser Peak hat die gleiche Ursache wie das Fe 2p-Signal der CFO. Theoretisch sollten Fe 2p-Peaks das Spektrum dominieren, begleitet von mehreren Auger-Peaks geringerer Intensität. Das Fe 2p-Spektrum in dieser Arbeit zeigt jedoch das Gegenteil: Die Intensität der Fe 2p-Peaks ist deutlich geringer als die der Auger-Peaks. Dies kann auf den niedrigen Eisengehalt in der Probe zurückzuführen sein. Dies wird auch durch das Auftreten des Cu-Augero-Peaks bestätigt. Darüber hinaus unterscheiden sich auch die Bindungsenergien der Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Peaks von den Werten in der Literatur, was bei der Analyse der Bindungsenergien jeder Probe untersucht wird.

Abbildung 5.19 zeigt die Bindungsenergien der Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Peaks in der NFO-Schicht für jede Probe. Daten für Proben, die in unterschiedlichen Sequenzen hergestellt wurden, sind durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet.

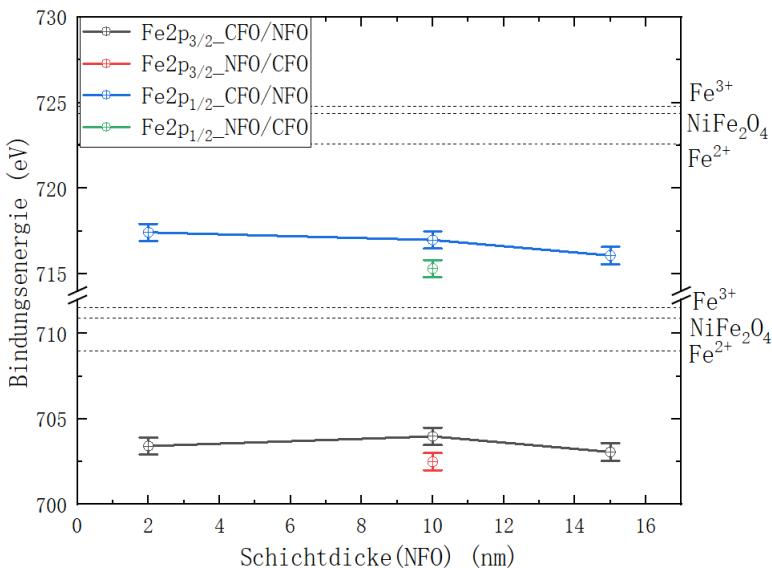


Abbildung 5.19: Bindungsenergie von Fe 2p-Peaks in der NFO-Schicht jeder Probe. Die Bindungsenergien von Fe 2p_{3/2} der Proben 1 - 3 werden durch Schwarz dargestellt, Fe 2p_{1/2} der Proben 1 - 3 werden durch Blau dargestellt und die Bindungsenergien von Proben 4 werden durch Rot und Grün dargestellt.

Wie in der Abbildung dargestellt, betragen die Bindungsenergien der Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Peaks für jede Probe ungefähr $(712,0 \pm 0,2)$ eV bzw. $(704,5 \pm 0,2)$ eV. Die Änderung der Dicke zeigt keine klare Änderung der Bindungsenergie, und die Bindungsenergie von Fe 2p in der auf dem MgO-Substrat gewachsenen NFO-Schicht scheint etwas niedriger zu sein als die auf der CFO-Schicht.

In der Studie von Michael Hoppe [62] betrugen die Bindungsenergien von Fe 2p_{1/2} und Fe 2p_{3/2} von NFO 724,4 eV bzw. 710,9 eV. Dies weicht von den Messergebnissen dieser Arbeit ab. Da die Fe 2p-Bindungsenergie in dieser Arbeit mehr als 5 eV niedriger ist als die Daten in der Literatur, kann der Oxidationszustand von Fe nicht bestimmt und die Zusammensetzung der Probe nicht anhand der Bindungsenergie beurteilt werden. Die deutliche Verschiebung der Bindungsenergie ist auf den Einfluss starker Auger-Peaks in der Nähe zurückzuführen. Dies deutet erneut darauf hin, dass der Eisengehalt in der Probe zu niedrig ist, der genaue Gehalt wird später durch Berechnung der Stöchiometrie ermittelt.

Ni 3p und Fe 3p

Ni 3p- und Fe 3p-Signale haben ähnliche Bindungsenergien und ihre Peakspositionen liegen im Spektrum nahe beieinander, sodass sie im selben Spektrum analysiert werden. Abb. 5.20 a) zeigt das Ni 3p und Fe 3p Spektrum der Proben 1 - 3 (NFO auf CFO auf MgO) und Abb. 5.20 b) zeigt Probe 2 und 4 (CFO auf NFO auf MgO).

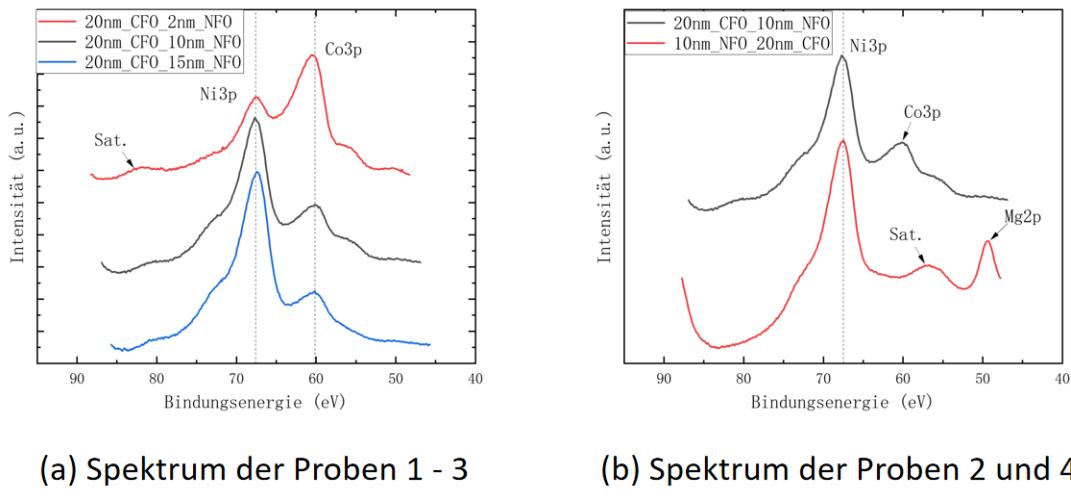


Abbildung 5.20: Spektren von Ni 3p und Fe 3p in der NFO-Schicht. Abb. 5.20 a) zeigt das Co 3p- und Fe 3p- Spektrum der Proben 1 - 3 (NFO auf CFO auf MgO). Abb. 5.20 b) zeigt Probe 2 und 4(CFO auf NFO auf MgO). Die gepunkteten Linien markieren die Bindungsenergien dieser Peaks.(Ni 3p bei etwa 67 eV und Fe 3p bei etwa 56 eV)

Ähnlich wie bei der vorherigen Interpretation des CFO 3p-Spektrums sollte sich der 3p-Peak gemäß der XP-Spektroskopie-Theorie aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in zwei unabhängige Peaks aufspalten. Da die beiden Peaks jedoch sehr nahe beieinander liegen, reicht die Auflösung des in dieser Arbeit verwendeten Spektrometers nicht aus, um diesen Unterschied deutlich darzustellen. Daher ist im Spektrum nur ein einziger 3p-Peak sichtbar. Im XP-Spektrum ist der Ni 3p-Peak deutlich sichtbar, der Fe 3p-Peak ist jedoch aufgrund des geringen Eisengehalts weniger ausgeprägt. Darüber hinaus kann der Co 3p-Peak bei Proben mit NFO-Schichten, die auf CFO-Schichten gewachsen sind, beobachtet werden, während der Mg 2p-Peak bei Proben, die auf MgO-Substraten gewachsen sind, beobachtet werden kann. Der Grund für das Auftreten von Co 3p- und Mg 2p-Peaks liegt darin, dass die Dicke der NFO-Schicht kleiner ist als die Informationstiefe des Spektrometers, sodass auch die darunter liegende CFO-Schicht oder das MgO-Substrat erkannt wird.

Abbildung 5.21 zeigt die Ni 3p- und Fe 3p-Spektren der CFO (20 nm)-NFO (10 nm)-Probe nach der Peakanpassung mit dem Programm „Peakorino“.

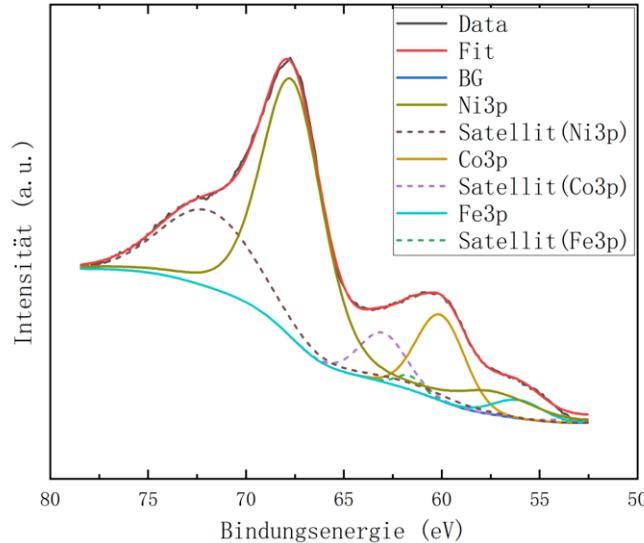


Abbildung 5.21: Analyse der Ni 3p- und Fe 3p-Spektren der NFO-Schicht der Probe CFO(20nm)-NFO(10nm). Anpassung des XP-Spektrum mit den Ni 3p-Peak, den Fe 3p-Peak, den Co 3p-Peaks und ihre Satelliten.

Es gibt keine anderen Peaks (z.B. Auger-Peaks) in der Nähe des Ni 3p-Peaks und des Co 3p-Peaks im Spektrum und ihre Positionen unterscheiden sich nicht signifikant von den Peaks in der Kurve vor der Anpassung. Auch die Morphologie des Ni 3p-Peaks ähnelt der in der Literatur [63] beschriebenen. Das Co 3p-Signal stammt aus der CFO-Schicht unterhalb der NFO-Schicht und seine Bindungsenergie ist dieselbe wie die des Co 3p-Peaks bei der Analyse der CFO-Schicht. Da Co 3p nicht aus der NFO-Schicht stammt, wird es hier nicht weiter analysiert. Darüber hinaus gibt es im Spektrum einen Fe 3p-Peak, dessen Intensität jedoch zu schwach ist und durch den nahegelegenen Co 3p-Peak beeinflusst wird, sodass seine Form von der in der Literatur angegebenen abweicht. Um die Stöchiometrie der Probe zu berechnen, wurden die Bereiche unter den Ni 3p- und Fe 3p-Peaks mit einem Peakorino abgelesen und später analysiert.

Die gleiche Analyse wurde für die Ni 3p- und Fe 3p-Peaks in den NFO-Schichten der anderen Proben durchgeführt. Dabei wurden die Flächen unter den Peaks ausgelesen und ihre Bindungsenergien bestimmt. Abbildung 5.22 zeigt diese Bindungsenergien und vergleicht sie mit Werten aus der Literatur.

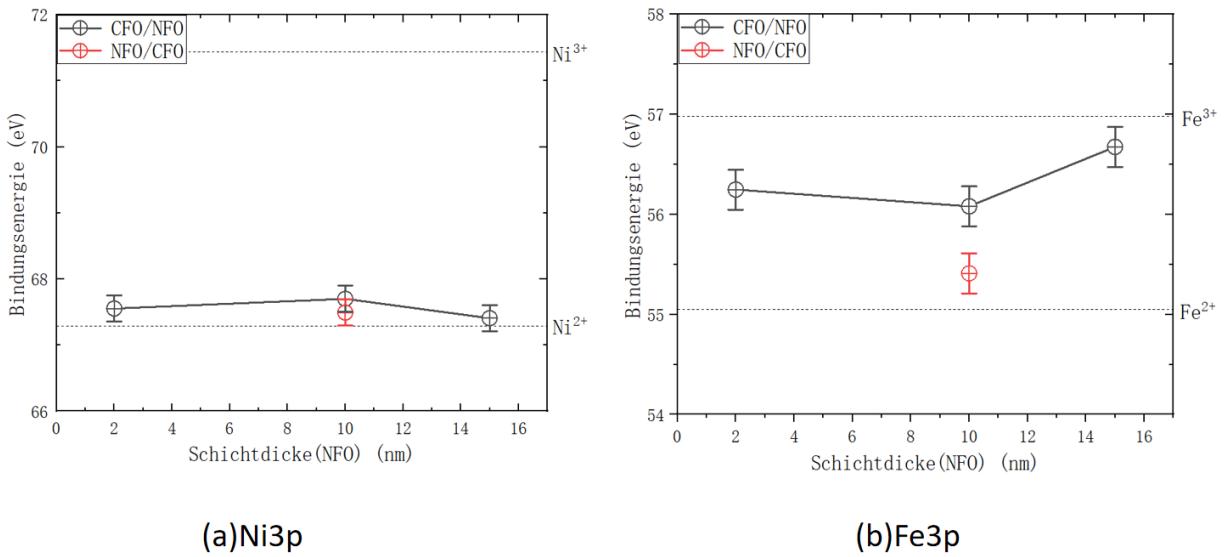


Abbildung 5.22: Bindungsenergien der Ni 3p- und Fe 3p-Peaks in der NFO-Schicht jeder Probe. Das Spektrum von Ni 3p ist in Abbildung (a) und das Spektrum von Fe 3p in Abbildung (b) dargestellt. Die Bindungsenergien von Ni 3p und Fe 3p sind schwarz markiert, während die Bindungsenergien der in umgekehrter Reihenfolge hergestellten Probe rot markiert sind.

Die Ni 3p-Bindungsenergien der NFO-Schichten der vier Proben weisen keine offensichtliche Regelmäßigkeit auf, sind jedoch im Wert ähnlich und liegen im Durchschnitt bei etwa $(67,5 \pm 0,2)$ eV. Die experimentellen Messergebnisse stimmen mit der Studie von J. Gil-Monsalvedee et al. [63] überein, in der der Ni 3p-Peak bei ungefähr 67,29 eV liegt. Aus der Literatur geht hervor, dass dieser Wert Ni²⁺-Ionen entspricht, aus denen der Oxidationszustand von Nickel in der Probe bestimmt werden kann. Die Bindungsenergie des Ni 3p-Peaks der NFO-Schicht auf dem MgO-Substrat ist etwas niedriger als die der CFO-Schicht.

Die Bindungsenergie von Fe 3p in der NFO-Schicht jeder Probe variiert erheblich, was möglicherweise daran liegt, dass das Fe 3p-Signal schwach ist und leicht von anderen nahegelegenen Peaks beeinflusst wird. Der Durchschnittswert liegt bei etwa $(56,1 \pm 0,5)$ eV. Die Bindungsenergie des Fe 3p-Peaks der NFO-Schicht auf dem MgO-Substrat ist deutlich geringer als die der anderen Proben. Dies liegt daran, dass er vom Mg 2p-Peak beeinflusst wird und sich in Richtung der niedrigen Bindungsenergie verschiebt, während der Fe 3p-Peak anderer Proben vom Co 3p-Peak beeinflusst wird und sich in Richtung der hohen Bindungsenergie verschiebt. In der Studie von J. Gil-Monsalvedee et al. beträgt die Bindungsenergie des Ni 3p-Peaks von NFO etwa 53,68 eV- 55,05 eV. Selbst der Fe 3p-Peak, der aufgrund des Einflusses des Mg 2p-Peaks eine geringere Bindungsenergie aufweist, ist immer noch viel höher als der Literaturwert. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass das Fe 3p-Signal zu schwach ist und stark vom Ni 3p-Signal beeinflusst wird, sodass aus dem Fe 3p-Signal keine Informationen gewonnen werden können.

5.2.1.3 Yield

Die chemische Formel des ursprünglich für die Herstellung und Messung in dieser Arbeit vorgesehenen Doppelschichtfilms lautete $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Dabei ist x ein stöchiometrischer Parameter, der aus der Fläche unter den Peaks der entsprechenden Peaks von Co, Ni und Fe und ihren Satellitenpeaks berechnet werden kann, wodurch die Stöchiometrie der Filme bestimmt wird. Hierzu wird das Yield Y von Co bezogen auf die Photoelektronen mit Hilfe der Gleichung

$$Y_{(\text{Co})} = \frac{A_{(\text{Co})}/\sigma_{(\text{Co})}}{A_{(\text{Co})}/\sigma_{(\text{Co})} + A_{(\text{Fe})}/\sigma_{(\text{Fe})}} \quad (5.1)$$

berechnet. Das Yield von Ni wurde ebenfalls mithilfe einer ähnlichen Gleichung berechnet. A ist die Fläche unter dem relevanten Peak (2p und ihre Satelliten) und seinen Satellitenpeaks und σ ist der Wirkungsquerschnitt eines bestimmten Orbitals für eine bestimmte Photonenenergie, dessen Wert aus der Forschung von J. H. Scofield [64] stammt. Das Yield Y stellt das Verhältnis von Cobalt bzw. Nickel zu Eisen dar und kann verwendet werden, um über die Beziehung $x = 3Y$ einen stöchiometrischen Parameter zu erhalten, aus dem die Stöchiometrie der Probe abgeleitet werden kann. Für die Proben 1–3 wurden die CFO-Schichtdaten aus einer einzelnen CFO-Schicht gewonnen, während die NFO-Schichtdaten aus einem Doppelschichtfilm gemessen wurden. Für Probe 4 war es umgekehrt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.2 dargestellt.

Probennummer	Y(CFO)	Y(NFO)	x-Werte(CFO)	x-Werte(NFO)
1	0,928	0,928	2,784	2,784
2	0,956	0,952	2,868	2,856
3	0,976	0,993	2,928	2,979
4	0,924	0,948	2,772	2,844

Tabelle 5.2: Die Stöchiometrie jeder Probe und das Yield aller vier Proben.

Theoretisch werden bei CFO oder NFO Fe^{2+} -Ionen mit steigendem x von 0 auf 1 schrittweise durch Co^{2+} - oder Ni^{2+} -Ionen ersetzt. Übersteigt x den Wert 1, ersetzen Fe^{3+} -Ionen Co^{3+} - oder Ni^{3+} -Ionen. Bei zu hohem Co- oder Ni-Gehalt ($x > 2$) besteht die Hauptzusammensetzung aus CoO oder NiO mit Spuren von CoFe_2O_4 oder NiFe_2O_4 .

Der stöchiometrische Parameter x für alle in der obigen Tabelle gezeigten Proben liegt über 2,7, was darauf hindeutet, dass die Hauptbestandteile der Proben in dieser Arbeit CoO oder

NiO sind. Im nächsten Abschnitt wird die Probenzusammensetzung durch Untersuchung der Oberflächenstruktur der Proben mittels LEED weiter verifiziert.

5.2.2 Ergebnisse der LEED-Messungen

Abbildung 5.23 zeigt das LEED-Bild des CFO/NFO-Doppelschichtfilms auf MgO(001) bei einer Elektronenenergie von 195 eV. Die Filme wurden bei gleichem Druck und gleicher Temperatur hergestellt und unmittelbar nach der Herstellung in-situ charakterisiert. Die Abbildungen a), d), g) und j) zeigen die thermisch gereinigten Substrate ohne die für die vier Proben verwendete Aufdampfschicht. Jede Spalte zeigt von oben nach unten das Substrat, den ersten aufgedampften Film und den zweiten aufgedampften Film. Anhand dieser Bilder lässt sich die Oberflächenstruktur untersuchen. Die Beugungspunkte aller Schichten weisen in den LEED-Bildern eine relativ hohe Schärfe auf. Dies deutet darauf hin, dass die Oberflächenstruktur geordnet ist und wenige Defekte aufweist.

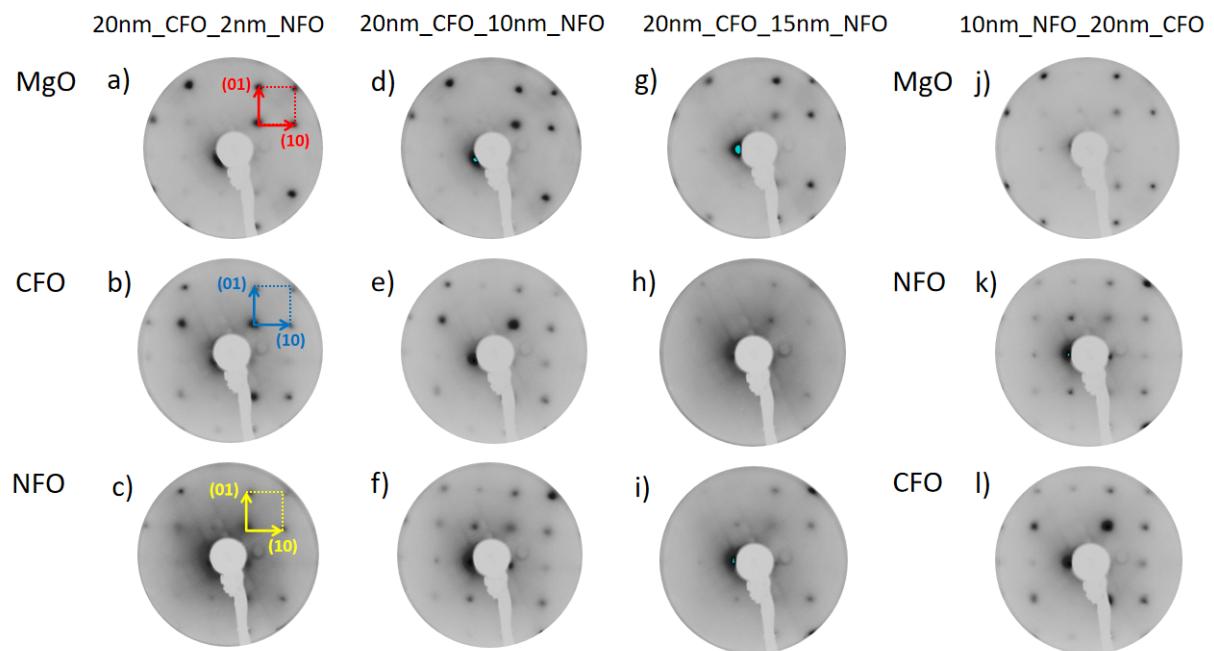


Abbildung 5.23: LEED-Bilder von CFO/NFO-Doppelschichten, die auf MgO(001)-Substraten bei einer Elektronenenergie von 195 eV gewachsen sind. Von oben nach unten stellt es die Vorbereitungsreihenfolge der Proben dar und von links nach rechts unterscheidet es die Proben. Die Spalte ganz rechts stellt die Probe 4 dar.

Die Bilder der Substrate zeigen alle eine quadratische (1×1)-Struktur (rot), die mit der erwarteten Struktur von MgO(001) übereinstimmt. Die klaren und scharfen Reflexionspunkte im Bild zeigen an, dass die Substratoberfläche glatt ist und nur wenige Defekte aufweist.

Wenn die Hauptkomponenten der CFO- und NFO-Schichten CoFe_2O_4 und NiFe_2O_4 sind, sollte das LEED-Bild eine quadratische (1×1)-Struktur mit einer Gitterkonstante aufweisen, die doppelt so groß ist wie die des Substrats, wie in der Literatur [29] und [41] beschrieben. Die Struktur im tatsächlichen Bild ähnelt der des MgO (001)-Substrats (blau und gelb), was darauf hindeutet, dass der Film eine Gitterkonstante nahe der von MgO (001) aufweist, was mit den in der Literatur [28] und [65] beschriebenen LEED-Bildern von CoO und NiO übereinstimmt. Dies steht im Einklang mit der Schlussfolgerung in Abschnitt 5.2.1.3. Darüber hinaus variiert die Schärfe der Beugungspunkte von Probe zu Probe. Die zweite Probe ist klarer, was auf weniger Kristalldefekte schließen lässt, während die dritte Probe unscharf ist, was auf mehr Kristalldefekte hindeutet. Für eine detailliertere Untersuchung zeigt Abbildung 5 die Halbwertsbreite (FWHM) entsprechend dem Stöchiometrie Parameter x.

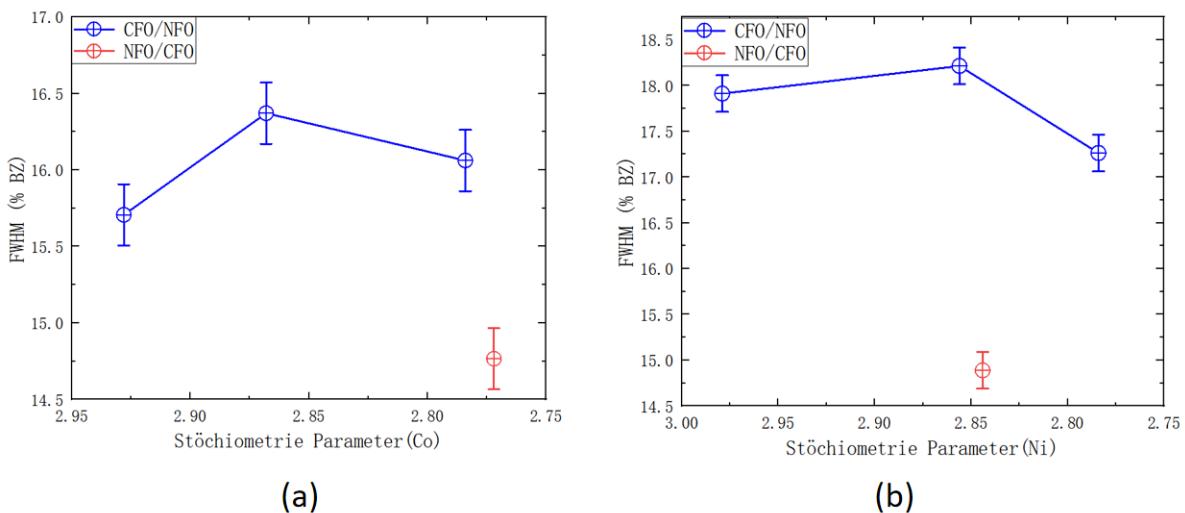


Abbildung 5.24: Die Beziehung zwischen der Halbwertsbreite (FWHM) und des Yields Y.
Die Abbildung (a) entspricht Co und die Abbildung (b) entspricht Ni, und beide sind auf die 1. Brillouin-Zone normiert.

Bei einem Stöchiometrie Parameter von $2,76 < x < 3$, liegen alle Halbwertsbreiten (FWHM) zwischen 14,75% und 16,5% für CoO bzw. 14,75% und 18,25% für NiO. Mit zunehmendem Stöchiometrie Parameter x wird die Halbwertsbreite (FWHM) größer, sie wird jedoch plötzlich kleiner, wenn sich das Stöchiometrie Parameter 3 nähert, was daran liegen kann, dass die Probe zu viele Kristalldefekte aufweist (siehe Bild der 3. Probe in Abbildung 5.23). Die Halbwertsbreite (FWHM) der Probe 4 ist deutlich kleiner. Das zugehörige LEED-Bild zeigt, aber die deutliche Reduzierung der FWHM zeigt, dass die Reihenfolge der aufgedampften Schichten die Reihenfolge der Oberflächenstruktur beeinflusst.

5.2.3 Ergebnisse der XRR-Messungen

Durch Ex-situ-Charakterisierung kann die Dicke der Filme mittels Röntgenreflektometrie bestimmt werden. Abbildung 5.25 zeigt die Beziehung zwischen der Reflexionsintensität und dem Streuvektor für vier Proben mit Doppelschichten.

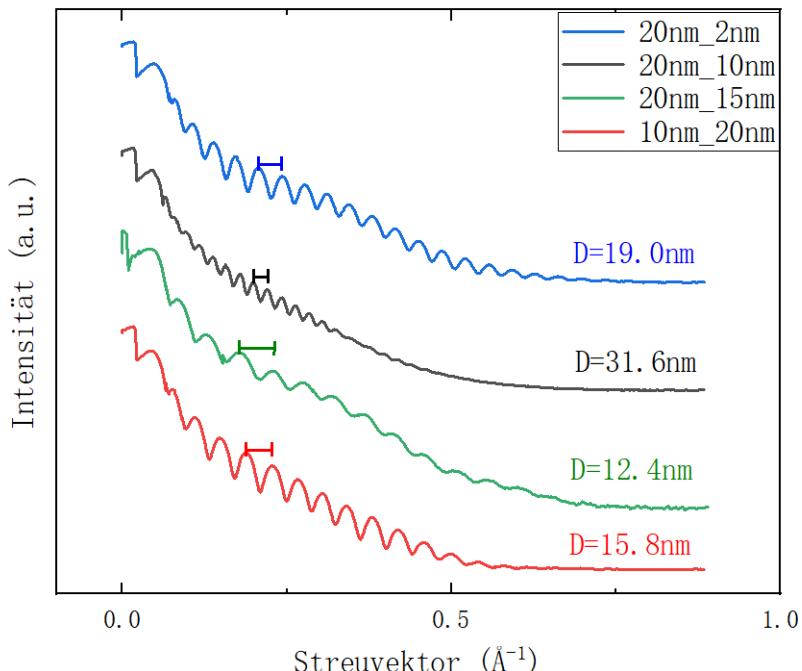


Abbildung 5.25: Ergebnisse der XRR Messungen der erzeugten Schichten. Oberhalb der jeweiligen Datenpunkte sind die Oszillationen markiert. Die ermittelte Schichtdicke wird neben der entsprechenden Datenreihe angezeigt.

Wahrscheinlich weil die Hauptkomponenten der Filme, CoO und NiO, ähnliche Gitterkonstanten, Kristallstrukturen und Elektronendichten aufweisen, ist die Form der XRR-Kurve der des einschichtigen Filmsystems sehr ähnlich. Es gibt nur eine Spitzenbreite, während das Doppelschichtsystem in dieser Arbeit zwei Spitzenbreiten haben sollte, sodass die XRR-Kurve die Doppelschichtmembran nicht unterscheiden kann. Daher kann die XRR-Messung in dieser Arbeit nur die Gesamtdicke des Probenfilms erfassen. Unter den 4 Probenkurven ist die Dämpfung der grünen Kurve deutlich größer, was bedeutet, dass die Probe eine größere Oberflächenrauheit aufweist. Das Gegenteil gilt für die schwarze Kurve, was auf eine geringere Rauheit in dieser Probe hinweist. Dies steht im Einklang mit den Informationen, die aus früheren LEED-Bildern gewonnen wurden.

Kapitel 2.4 stellt die XRR-Messmethode vor. Aus dem Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Interferenzmaxima lässt sich mit Gleichung 2.20 die Schichtdicke bestimmen. Die tatsächlich gemessene Dicke D des nach der Berechnung erhaltenen Films ist neben jeder

Probenkurve in Abbildung 5.25 angegeben. Es ist ersichtlich, dass mit Ausnahme von Proben 1 und 2, deren Dicke nahe am erwarteten Wert liegt, die Dicken der anderen Proben viel kleiner sind als die erwarteten Werte. Der Grund für eine so große Abweichung kann der Positionsversatz sein, der durch den Austausch der Probe oder des Verdampfers verursacht wurde, was zum Fehlschlagen der vorherigen Kalibrierung der Verdampfungsposition führte. Die mit XRR gemessenen tatsächlichen Dicken sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

5.2.4 Ergebnisse der XRD-Messungen

Der Lagenabstand des erzeugten Films kann durch Röntgenbeugung bestimmt werden. Abbildung 5.26 zeigt die XRD-Messergebnisse, in denen die Beziehung zwischen der Beugungsstrahlintensität und der reziproken MgO (001)-Gittereinheit dargestellt ist.

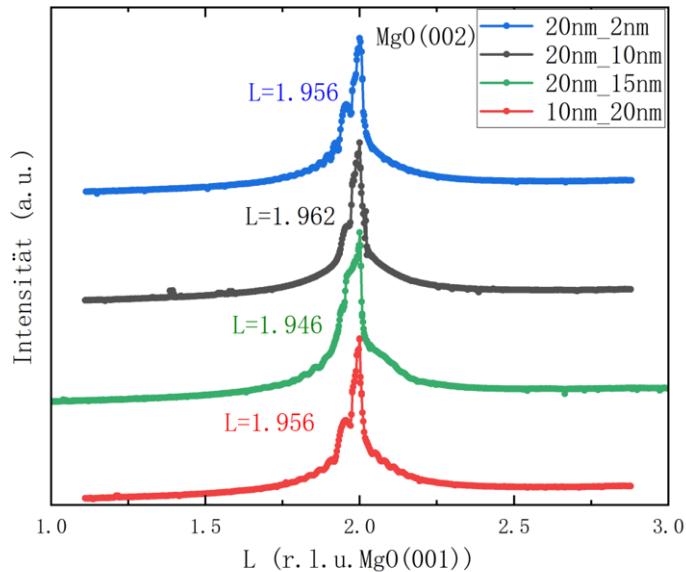
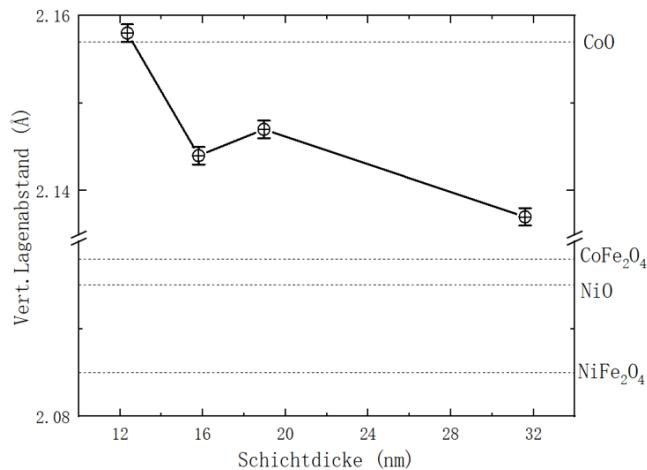


Abbildung 5.26: XRD-Messergebnisse für jede Probe. Die Intensität ist als Funktion der reziproken Gittereinheit $\text{MgO}(001)$ L dargestellt.

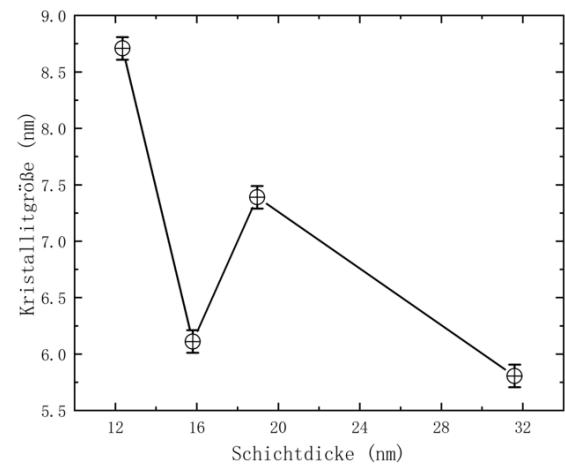
In der Abbildung ist ein scharfer Peak bei $L=2$ zu erkennen. Dieser Peak entsteht durch die Beugung des MgO-Substratgitters. Bei $L \approx 1,95 \pm 0,012$ sind für alle vier Proben breite und ziemlich intensive Merkmale sichtbar, begleitet von starken Laue-Oszillationen. In Kombination mit der durch XRR-Messung ermittelten Schichtdicke kann geschlussfolgert werden, dass die Halbwertsbreite (FWHM) des bei $L \approx 1,95 \pm 0,012$ liegenden Peaks, der die Probe darstellt, mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Gemäß Gleichung 2.23 stellt dies eine Zunahme der Korngröße dar. Gemäß Gleichung 2.24 kann der Schichtabstand der Probe ermittelt werden. Vertikaler Lagenabstand und Kristallitgröße sind in Abbildung 5.27 dargestellt.

Hinweis auf Abbildung 5.27. Der vertikaler Lagenabstand der Proben dieser Arbeit liegt zwischen 2,135 Å und 2,160 Å, die Kristallitgröße zwischen 5,5 nm und 9,0 nm. Der Referenzwert für den Schichtabstand beträgt laut Literatur [28], [65] und [66] bei CoO 2,157 Å, bei NiO 2,095 Å, bei CoFe_2O_4 2,098 Å und bei NiFe_2O_4 2,085 Å. Die Messergebnisse ihres vertikalen Lagenabstands stimmen mit dem Referenzwert überein, was die vorherige Analyse der Probenzusammensetzung bestätigt. Mit Ausnahme von Probe 4 verringert sich der vertikaler Lagenabstand der anderen Proben mit zunehmender Schichtdicke. Probe 4 weist einen relativ kleinen vertikalen Lagenabstand (mit etwa 16 nm) auf, was darauf hindeutet, dass das Wachstum von NFO auf MgO nicht so kristallin ist wie das von CFO, was jedoch

durch weitere Messungen überprüft werden muss, da nur eine Probe verfügbar war. Auch die Kristallitgröße weist den gleichen Trend auf.



(a) vertikaler Lagenabstand



(b) Kristallitgröße

Abbildung 5.27: Die Abbildung (a) zeigt den vertikalen Lagenabstand jeder Probe und die Abbildung (b) zeigt ihre Kristallitgröße, wobei in beiden Abbildungen gegen die Schichtdicke aufgetragen wurde. Die Probe mit etwa 16 nm ist Probe 4.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Masterarbeit ist die Untersuchung des Röntgenspektrums von Übergangsmetall-Doppelschichten (CFO/NFO), die epitaktisch auf MgO (001)-Substraten gewachsen sind. Hierzu wurden unter sonst unveränderten Bedingungen drei Proben mit unterschiedlicher Dicke (NFO auf CFO auf MgO) und eine Probe mit vertauschter Aufdampfsequenz (CFO auf NFO auf MgO) hergestellt. XPS dient zur Untersuchung der elektronischen Struktur und Bestimmung der Oberflächenstöchiometrie. Oberflächenstruktur und -ordnung werden mittels LEED analysiert. XRR dient zur Messung der tatsächlichen Filmdicke. XRD dient zur Messung des vertikalen Lagenabstands und der Kristallitgröße des Films.

Alle Magnesiumoxidsubstrate ($\text{MgO}(001)$) wurden eine Stunde lang bei 400°C und einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar erhitzt, um Oberflächenadsorbentien zu entfernen. XPS- und LEED-Messungen zeigten, dass diese Reinigung sehr effektiv war. Jeder Film wurde unter den Bedingungen Temperatur 250°C und Sauerstoffpartialdruck $5 \cdot 10^{-6}$ mbar epitaktisch gezüchtet und in-situ charakterisiert.

Das XPS-Spektrum zeigt, dass die Bindungsenergien der Co- und Ni-Peaks in allen Schichten mit dem Oxidationszustand +2 übereinstimmen, während das Fe-Signal zu schwach und stark versetzt ist, um seinen Oxidationszustand zu bestimmen. Dies kann auf eine Fehlfunktion des Eisenverdampfers zurückzuführen sein, wodurch nicht genügend Eisendampf das Substrat erreicht. Dies wird durch das Vorhandensein von Kupferpeaks im Spektrum bestätigt, die von der Kupferabschirmung des Eisenverdampfers stammen. Der Stöchiometrie Parameter x kann anhand der Flächen unter den Peaks von Co-, Ni-, Fe-Peaks und ihren Satellitenpeaks im Spektrum berechnet werden. Alle x -Werte sind größer als 2,7, was darauf hindeutet, dass die Hauptbestandteile des Probenfilms CoO und NiO mit sehr geringen Mengen an CoFe_2O_4 und NiFe_2O_4 sein sollten. Das LEED-Bild des Films zeigt dieselbe (1×1)-Struktur wie das Substrat, was auch mit den Strukturen von CoO und NiO übereinstimmt. Darüber hinaus sind die Beugungspunkte im LEED-Bild von Probe 4 weniger scharf, was möglicherweise auf die Reihenfolge der Dampfabscheidung zurückzuführen ist, die zu einer verringerten strukturellen Ordnung der Oberfläche führt. Da es in dieser Arbeit jedoch nur eine Probe mit dieser Sequenz gibt, kann dies nicht bestätigt werden.

Die XRR-Messungen entsprechen eher den Eigenschaften eines Einschichtsystems als denen eines Mehrschichtsystems. Dies kann daran liegen, dass die Kristallstrukturen von CoO und NiO zu ähnlich sind, sodass die beiden Schichten bei der XRR-Messung nicht unterschieden werden können. Die tatsächliche Dicke der meisten Filme entspricht nicht der geplanten Dicke und ist nicht proportional zur Aufdampfzeit. Dies kann daran liegen, dass die Präparationsparameter für CFO und NFO anstelle von CoO und NiO gelten, was während des Wachstumsprozesses zu Kristalldefekten führt und dadurch die Wachstumsrate beeinträchtigen. Kristalldefekte können teilweise zufällig auftreten, sodass sich kein Muster erkennen lässt. Auch der aus XRD-Messungen ermittelte vertikalen Lagenabstand und die Kristallitgröße stimmen grundsätzlich mit den Referenzwerten für CoO und NiO in der Literatur überein. Beide Werte zeigen einen abnehmenden Trend mit zunehmender Schichtdicke.

Da die Substratplatzierung, Temperatur, Sauerstoffpartialdruck und Aufdampfzeit der Auf-

dampfung in dieser Arbeit denen von CoFe_2O_4 und NiFe_2O_4 entsprechen, sind die Hauptbestandteile des erzeugten Films aufgrund des Ausfalls des Eisenverdampfers CoO und NiO , sodass das epitaktische Wachstum nicht im optimalen Zustand ist. Dadurch ist die Dicke der Schicht nicht so gleichmäßig wie geplant und es ist nicht möglich, die Dicke jeder einzelnen Schicht zu bestimmen. Darüber hinaus scheint Probe 4 erhebliche Unterschiede zu den anderen Proben aufzuweisen, wie etwa eine geringere Beugungspunktschärfe, einen geringeren vertikalen Lagenabstand und eine kleinere Kristallitgröße im LEED-Bild. Da jedoch nur eine Probe mit dieser Aufdampfsequenz verwendet wurde, lässt sich nicht feststellen, ob es sich um einen zufälligen Herstellungsfehler oder einen spezifischen Effekt der Aufdampfsequenz handelt. Um dies festzustellen, müssten wir mehrere weitere Proben vergleichen. Dies könnte eine vielversprechende Richtung für zukünftige Forschung sein.

7 Summary and Outlook

The aim of this master thesis is to investigate the X-ray spectrum of transition metal bilayers (CFO/NFO) grown epitaxially on MgO (001) substrates. For this purpose, three samples with different thicknesses (NFO on CFO on MgO) and one sample with reversed deposition sequence (CFO on NFO on MgO) were prepared under otherwise unchanged conditions. XPS is used to investigate the electronic structure and determine surface stoichiometry. The Surface structure and order were analyzed using LEED. XRR were applied to determine the actual film thickness. XRD were used to measure the vertical layer spacing and crystallite size of the film.

All magnesium oxide substrates ($\text{MgO}(001)$) were heated for one hour at 400°C and an oxygen partial pressure of $1 \cdot 10^{-4}$ mbar to remove surface adsorbats. XPS and LEED measurements showed that this cleaning was very effective. Each film was epitaxially grown under conditions of temperature 250°C and oxygen partial pressure $5 \cdot 10^{-6}$ mbar and characterized in-situ.

The XPS spectra shows that the binding energies of the Co and Ni peaks in all layers are consistent with the +2 oxidation state, while the Fe signal is too weak and significantly shifted to determine its oxidation state. This may be due to a malfunction of the iron evaporator, preventing sufficient iron vapor from reaching the substrate. This is confirmed by the presence of copper peaks in the spectrum, which originate from the copper shielding of the iron evaporator. The stoichometric parameter x can be calculated from the areas under the peaks of Co, Ni, Fe, and their satellite peaks in the spectrum. All x values are greater than 2.7, indicating that the main components of the sample film should be CoO and NiO , with very small amounts of CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 . The LEED image of the film shows the same (1×1) -structure as the substrate, which is also consistent with the structures of CoO and NiO . Furthermore, the diffraction spots in the LEED image of Sample 4 are less sharp, possibly due to the vapor deposition sequence, which results in reduced structural order on the surface. However, since there is only one sample with this sequence in this work, this cannot be confirmed.

The XRR patterns are more consistent with the characteristic of a single-layer system than those of a multilayer system. This may be due to the fact that the crystal structures of CoO and NiO are too similar to distinguish the two layers during XRR measurement. The actual thickness of most films does not match the planned thickness and is not proportional to the deposition time. This may be because the preparation parameters apply to CFO and NFO instead of CoO and NiO , which leads to crystal defects during the growth process. Crystal defects can sometimes occur randomly, making it impossible to identify a systematic pattern. The vertical layer spacing and crystallite size determined from XRD measurements also generally agree with the reference values for CoO and NiO found in the literature. Both values show a decreasing trend with increasing layer thickness.

Since the substrate positioning, temperature, oxygen partial pressure, and deposition time of the evaporation in this work are the same as those of CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 , the main components of the formed film are CoO and NiO due to the failure of the iron evaporator, so

the epitaxial growth is not in the optimal state. As a result, the thickness of the film is not as uniform as planned and it is not possible to determine the thickness of each individual layer. Furthermore, sample 4 appears to exhibit significant differences from the other samples, such as lower diffraction spot sharpness, smaller vertical interlayer spacing, and smaller crystallite size in the LEED image. However, since only one sample was used with this deposition sequence, it's impossible to determine whether this is a random manufacturing error or a specific effect of the deposition sequence. To determine this, we would need to compare several more samples. This could be a promising direction for future research.

8 Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Fertigstellung meiner Masterarbeit unterstützt haben. Ich bin Prof. Dr. J. Wollschläger, dem Leiter der Arbeitsgruppe „Dünne Schichten und Grenzflächen“, sehr dankbar, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, in seiner Gruppe meine Masterarbeit durchzuführen. Als mein erster Gutachter unterstützte mich Herr Wollschläger bei der Ausarbeitung meines Arbeitsplans und besprach meine Zweifel immer wieder mit mir. Sein humorvoller Gesprächsstil reduzierte den Stress, der sich während der Arbeit bei mir angesammelt hatte, erheblich.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Tobias Pollenske, der nicht nur als Zweitgutachter fungierte, sondern mich auch direkt bei der Verwendung verschiedener Messgeräte und beim Verfassen von Arbeiten anleitete und mir jederzeit für meine Fragen zur Verfügung stand.

Ich möchte mich auch bei Alexander Weißbach für seine technische Unterstützung bedanken. Wenn es während des Experiments Probleme mit der Versuchsausrüstung gab, reparierte er diese immer zeitnah, sodass ich meine Arbeit reibungslos fortsetzen konnte.

Auch den anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich für ihre Hilfe danken, insbesondere Fabiola Schulte und Luis Witte, die viele Fragen beantwortet und viele gute Anregungen gegeben haben. Als Ausländer hatte ich während meiner Masterarbeit mit vielen Problemen zu kämpfen, insbesondere mit der Sprache. Ich bin allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe sehr dankbar für ihre Geduld bei der Beantwortung meiner Fragen. Auch Tobias Pollenske möchte ich nochmals für die Korrektur der Grammatikfehler in meiner Arbeit danken, was mir sehr geholfen hat.

Abschließend möchte ich meiner Familie für ihre Unterstützung danken. Ich habe alleine in Deutschland studiert und ihr Verständnis und ihre Unterstützung haben es mir ermöglicht, meinen Masterabschluss zu machen.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Katoch, Himanshi, R. Jasrotia, J. Prakash, A. Verma, A. Kandwal, S. Kumar Godara, R. Verma, V. Raja, G. Kumar, “Crystal structure, synthesis, properties and potential applications of cobalt spinel ferrite: A brief review.” Materials Today: Proceedings, 2023, ISSN: 2214-7853.
- [2] A. Homann and S. D. Bader. “Opportunities at the frontiers of spintronics.” Physical Review Applied, 4(4), 2015.
- [3] J. Cibert, J.-F. Bobo, and U. Luders. “Development of new materials for spintronics.” Comptes Rendus Physique, 6(9):977996, 2005.
- [4] P. Grunberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers. “Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers”. Physical Review Letters, 57(19):24422445, 1986.
- [5] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange.” Physical Review B, 39(7):48284830, 1989.
- [6] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petro , P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. “Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices.” Physical Review Letters, 61(21):2472 2475, 1988.
- [7] A.V. Ramos et al. “Room temperature spin filtering in epitaxial cobalt-ferrite tunnel barriers”. In: Applied Physics Letters 91.12 (2007), p. 122107. DOI: 10.1063/1.2787880.
- [8] P. Durga Prasad and J. Hemalatha. “Enhanced magnetic properties of highly crystalline cobalt ferrite fibers and their application as gas sensors”. In: Journal of Magnetism and Magnetic Materials 484 (2019), pp. 225–233. ISSN: 0304-8853. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.026>.
- [9] S. Matzen et al. “Nanomagnetism of cobalt ferrite-based spin filters probed by spin-polarized tunneling”. In: Applied Physics Letters 101.4 (2012), p. 042409. DOI: 10.1063/1.4738790.
- [10] J. Fabian et al. “Spintronics: Fundamentals and applications”. In: Rev. Mod. Phys. 76 (2 2004), pp. 323–410. DOI: 10.1103/RevModPhys.76.323.

- [11] K.H.J. Buschow, editor. “Handbook of Magnetic Materials”, volume 8. Elsevier, 1995.
- [12] A. Paulraj, Y. Kiros, M. Gothelid, and M. Johansson. “NiFeO_x as a Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction (OR) and Evolution (OE) Reaction in Alkaline Media”. *Catalysts*, 8(8):328, 2018.
- [13] V. Vij, S.Sultan, A. M. Harzandi, A. Meena, J. N. Tiwari, W.-G. Lee, T. Yoon, and K. S. Kim. “Nickel-Based Electrocatalysts for Energy-Related Applications: Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions.” *ACS Catalysis*, 7. (10):71967225, 2017.
- [14] P. R. Kumar and S. Mitra. “Nickel ferrite as a stable, high capacity and high rate anode for Li-ion battery applications.” *RSC Advances*, 3(47):25058, 2013.
- [15] H. Zhao, Z. Zheng, K. W. Wong, S. Wang, B. Huang, and D. Li. “Fabrication and electrochemical performance of nickel ferrite nanoparticles as anode material in lithium ion batteries.” *Electrochemistry Communications*, 9(10):26062610, 2007.
- [16] F. Wu, X.Wang, M. L., and H.Xu. “A high capacity NiFe₂O₄/RGO nanocomposites as superior anode materials for sodium-ion batteries.” *Ceramics International*, 42(15): 1666616670, 2016.
- [17] H. Chen, J. Yan, H. Wu, Y. Zhang, and S. Liu. “One-pot fabrication of NiFe₂O₄ nanoparticles on-Ni(OH)₂ nanosheet for enhanced water oxidation.” *Journal of Power Sources*, 324:499508, 2016.
- [18] A. Sutka. “The Role of Stoichiometry on Gas Response of Nanostructured Sol-Gel Auto Combustion Derived Nickel Ferrite.” *Sensor Letters*, 11(10):20102013, 2013.
- [19] H. Yin, H. P. Too, and G. M. Chow. “The effects of particle size and surface coating on the cytotoxicity of nickel ferrite.” *Biomaterials*, 26(29):58185826, 2005.
- [20] T. Ahmad, H. Bae, Y.f Iqbal, I. Rhee, S. Hong, Y. Chang, J. Lee, and D. Sohn. “Chitosan-coated nickel-ferrite nanoparticles as contrast agents in magnetic resonance imaging.” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381:151157, 2015.
- [21] A. A. Ati, Z. Othaman, and A. Samavati. “Influence of cobalt on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles.” *Journal of Molecular Structure*, 1052:177182, 2013.
- [22] W. Demtröder. “Experimentalphysik 3.” Springer Berlin Heidelberg ,2010.
- [23] K. Heinz, M. A. Schneider, T. Fauster, L. Hammer. “Oberflächenphysik Grundlagen und Methoden.” Oldenbourg Verlag Munchen, 2013.
- [24] R. Gross, A. Marx. “Festkörperphysik.” Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2014.

- [25] K. Ruwisch, T. Pohlmann, M. Hoppe, F. Bertram, P. Shafer, J. Wollschläger, K. Küpper. “Interface magnetization phenomena in epitaxial thin $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ bilayers.” *J. Phys. Chem. C* 125 (2021) 23327, 2021.
- [26] E. Wolf. “Sauerstoffplasmaunterstützte Molekularstrahlepitaxie (OPA-MBE) von Eisen- und Cobaltoxidschichten auf $\text{MgO}(001)$.” Universität Osnabrück, 2021.
- [27] T. Pollenske. “Präparation von Oxidkristalloberflächen und Epitaxie von Magnetitschichten.” Universität Osnabrück, 2022.
- [28] J. Thien. “Bildung und Charakterisierung von Cobalferritschichten durch Interdiffusion von Cobaltoxid- und Magnetitschichten.” Universität Osnabrück, 2017.
- [29] S. Berlekamp, “Electronic, optical and transport properties of ultrathin cobalt ferrite films on $\text{MgO}(001)$.” Universität Osnabrück, 2021.
- [30] E. A. Wood. “Vocabulary of Surface Crystallography.” *Journal of Applied Physics* 35, 13061312 (1964).
- [31] O. Kuschel. “From initial growth of ultrathin Fe_3O_4 films up to NiFe_2O_4 formation through interdiffusion of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ bilayers on $\text{Nb} : \text{SrTiO}_3(001)$.” Universität Osnabrück, 2020.
- [32] D. M. Guzman-Bucio et al. “Detailed peak fitting analysis of the Ni 2p photoemission spectrum for metallic nickel and an initial oxidation.” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 262 (2023) 147284.
- [33] O. Schuckmann. “Plasmamodifizierung von Praseodym- und Ceroxidschichten”. Universität Osnabrück, 2012.
- [34] <https://de.wikipedia.org/wiki/Photoelektronenspektroskopie>. Abgerufen: 16.01.2025
- [35] <https://xpssimplified.com/elements/carbon.php>. Abgerufen: 17.01.2025
- [36] P. Auger. *J.Phys.Radium*, 6,205, 1925.
- [37] J. Wöllermann, Untersuchungen von auf MgO gewachsenen Fe_3O_4 Schichten mittels Photoelektronenspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie, 01.11.2013.
- [38] PAC, 1982, 54, 1533. (Glossary of terms used in nuclear analytical chemistry (Provisional)) on page 1536
- [39] D. A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B*, 5:47094714, 1972.
- [40] L. Spieß et al. Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker. Vieweg Teubner Verlag / GWVFachverlage GmbH, Wiesbaden, 2009.

- [41] S. Spiller, "Untersuchungen der magnetischen Anisotropie von Nickelferrit." Universität Osnabrück, 2020.
- [42] I. K. Robinson and D. J. Tweet. "Surface X-ray diffraction". Reports on Progress in Physics, 55(5), 599, 1992. doi:10.1088/0034-4885/55/5/002.
- [43] <https://de.wikipedia.org/wiki/Scherrer-Gleichung>, Abgerufen: 07.02.2025
- [44] T. Schemme, "Oxidation von Eisenschichten auf MgO(001)-Substraten." Universität Osnabrück, 2011
- [45] A. B. Shinde et al. "Structural and Electrical Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles". In: International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (2013).
- [46] J.-B. Moussy. "From epitaxial growth of ferrite thin films to spin-polarized tunnelling". J. Phys. D: Appl. Phys., 46(14), 143001, 2013. doi:10.1088/0022-3727/46/14/143001.
- [47] F. Parmigiania, L. Sangaletti. "Fine structures in the X-ray photoemission spectra of MnO, FeO, CoO, and NiO single crystals." Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Volumes 98-99. Pages 287-302 (1999).
- [48] Z. Wang, X. Liu, M. Lv, P. Chai, Y. Liu, and J. Meng. "Preparation of Ferrite MFe₂O₄ (M = Co, Ni) Ribbons with Nanoporous Structure and Their Magnetic Properties." The Journal of Physical Chemistry B, 112(36):11292-11297, 2008.
- [49] W. Spieß, "Synchrotronbasierte XRD Untersuchungen zur Epitaxie von ultradünnen Magnetischschichten auf reinen und NiO bedeckten SrTiO₃(001) Kristallen." Universität Osnabrück, 2015, Masterthesis.
- [50] C. Gatel, E. Snoeck et al., "Epitaxial growth and magnetic exchange anisotropy in Fe₃O₄/NiO bilayers grown on MgO(001) and Al₂O₃(0001)." Springer Verlag, 2005.
- [51] W. Guoqing, W. Yang, G. Qian, L. Li, W. Xiaoyan, "An Intelligent Temperature Control Algorithm of Molecular Beam Epitaxy System Based on the Back-Propagation Neural Network." IEEE Access. PP. 1-1. 10.1109/ACCESS.2022.3143811, 2022
- [52] O. H. Seeck, C. Deiter, K. Paum, F. Bertram, A. Beerlink, H. Franz, J. Horbach, H. Schulte-Schrepping, B. M. Murphy, M. Greve, O. Magnussen. "The high-resolution diffraction beamline P08 at PETRA III." Journal of Synchrotron Radiation 19, 30-38, 2011.
- [53] J. Tholen, "Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung an ultradünnen epitaktischen Cobalferritschichten auf MgO(001)." Universität Osnabrück, 2025.
- [54] J. C. Vickerman and I. S. Gilmore. "Surface analysis: the principle techniques." Wiley, 2009.

- [55] T.J. Chuang, C.R. Brundle, D.W. Rice. “Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces.” Surface Science, Volume 59, Issue 2, October 1976, Pages 413-429
- [56] Toru Yamashita, Peter Hayes. “Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials.” Applied Surface Science, Volume 254, Issue 8, 15 February 2008, Pages 2441-2449
- [57] K. S. Kim. “X-ray-photoelectron spectroscopic studies of the electronic structure of CoO ”. In: Phys. Rev. B 11 (6 1975), pp. 2177–2185. DOI: 10.1103/PhysRevB.11.2177.
- [58] N. S. McIntyre et al. “X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides”. In: Analytical Chemistry 49.11 (1977), pp. 1521–1529. DOI: 10.1021/ac50019a016.
- [59] D. Alders, F. C. Voogt, T. Hibma, and G. A. Sawatzky. “Nonlocal screening effects in 2p x-ray photoemission spectroscopy of NiO (100)”. Physical Review B, 54(11): 77167719, 1996.
- [60] N. S. McIntyre and M. G. Cook. “X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper”. Analytical Chemistry, 47(13):22082213, 1975.
- [61] K.S. Kim, Nicholas Winograd. “X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickel-oxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment”. Surface Science Volume 43, Issue 2, June 1974, Pages 625-643.
- [62] Michael Hoppe. “Magnetic, structural, and electronic properties of NiFe_2O_4 ultrathin films”. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Schlüsseltechnologien/Key Technologies Band/Volume 118, ISBN 978-3-95806-122-4
- [63] J Gil-Monsalve et al. “Electronic structure of nickel ferrite thin films growth on strontium titanate”. Journal of Physics: Conference Series, 2046 012061, 2021
- [64] J.H. Scofield. “Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV”. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Volume 8, Issue 2, 1976, Pages 129-137
- [65] Olga Kuschel et al.“Impact of Strain and Morphology on Magnetic Properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ Bilayers Grown on $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3(001)$ and $\text{MgO}(001)$ ”. materials, June 2018
- [66] Tabea Nordmann. “Epitaxy of ultrathin nickel ferrite films on $\text{MgO}(001)$ and $\text{SrTiO}_3(001)$ ”. Universität Osnabrück, 2016.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Kubisch primitiven Gitter.	4
2.2	Schematische Darstellung von 5 zweidimensionalen Bravais-Gittern.	5
2.3	Schematische Darstellung einiger Netzebenen im kubischen Gitter.	6
2.4	Schematische Darstellung des epitaktischen Wachstums mit Gitterfehlanpassung.	8
2.5	Schematische Darstellung von drei Wachstumsmodi dünner Filme auf Substraten. Die blauen Kugeln stellen die Atome oder Moleküle des Substrats dar und die roten Kugeln sind die Atome oder Moleküle des Films.[32] . . .	8
2.6	Schematische Darstellung einer Ewald-Kugel zur Beugung an einer zweidimensionalen Oberfläche.	10
2.7	Schematische Darstellung der Energieniveaus während des Photoemissionsprozesses bei XPS-Messungen.	12
2.8	Schematische Darstellung des Auger-Effekts.	13
2.9	Schematische Darstellung des Strahlengangs für XRR-Messungen eines Einzelschichtsystems.	15
2.10	Beispiel einer Darstellung der Intensität gegenüber dem Streuvektor q einer NFO-Schicht auf MgO aus einer XRR-Messung.	16
2.11	Schematische Darstellung der Bragg-Bedingungen bei XRD.	18
2.12	Diagramm der Beugungsintensitätsverteilung eines Kristalls im reziproken Raum.	19
3.1	Schematische Darstellung der Elementarzelle des Steinsalzkristalls MgO. . .	21
3.2	Schematische Darstellung der Elementarzelle des CFO.	22
3.3	Schematische Darstellung der CoO-Elementarzelle.	23
3.4	Schematische Darstellung der Nickelferrit-Gitterstruktur.	23
3.5	Schematische Darstellung der Elementarzelle aus Nickeloxid.	24
4.1	Schematische Darstellung der für diese Arbeit verwendeten UHV-Anlage. . .	26
4.2	Schematische Darstellung der Prinzipien der Molekularstrahlepitaxie (MBE). .	27
4.3	Schematische Darstellung des Aufbaus des XPS-Messplatzs.	28
4.4	Schematische Darstellung des LEED-Versuchsaufbaus.	29
4.5	Schematische Darstellung des Aufbaus des zur Messung verwendeten Sechs-Kreis-Diffraktometers.	30
4.6	Schematische Darstellung der für XRR-Messung verwendeten $\Theta/2\Theta$ -Geometrie.	31
5.1	XP-Spektren des Substrats MgO vor und nach der Reinigung.	33
5.2	LEED-Bild des MgO-Substrats bei einer Elektronenenergie von 195 eV. . .	34

5.3	XP-Spektrum der CFO-Schicht von Probe Nr. 2 (CFO(20nm)-NFO(10nm)) in dieser Arbeit.	36
5.4	Spektren der Co 2p-Signale der CFO-Schichten.	37
5.5	Analyse des Co 2p-Spektrums der Probe CFO(20nm)-NFO(10nm).	38
5.6	Die Position des Co 2p-Peaks für jede Probe.	39
5.7	Spektren der Fe 2p-Signale der CFO-Schichten.	40
5.8	Analyse des Fe 2p-Spektrums der CFO-Schicht der Probe CFO(20nm)-NFO(10nm).	41
5.9	Bindungsenergie von Fe 2p-Peaks in der CFO-Schicht jeder Probe.	42
5.10	Spektren von Co 3p und Fe 3p in der CFO-Schicht.	43
5.11	Analyse der Co 3p- und Fe 3p-Spektren der CFO-Schicht der Probe CFO(20nm)-NFO(10nm).	44
5.12	Bindungsenergien der Co 3p- und Fe 3p-Peaks in der CFO-Schicht jeder Probe.	45
5.13	XP-Spektrum einer in dieser Arbeit erstellten NFO-Schicht.	46
5.14	XP-Spektrum des Ni 2p-Signals der NFO-Schicht.	47
5.15	Analyse des Ni 2p-Spektrums der Probe CFO(20nm)-NFO(10nm).	48
5.16	Die Position des Ni 2p-Peaks für jede Probe.	49
5.17	XP-Spektrum des Fe 2p-Signals der NFO-Schicht.	50
5.18	Analyse des Fe 2p-Spektrums der NFO-Schicht der Probe CFO(20nm)-NFO(10nm).	51
5.19	Bindungsenergie von Fe 2p-Peaks in der NFO-Schicht jeder Probe.	52
5.20	Spektren von Ni 3p und Fe 3p in der NFO-Schicht.	53
5.21	Analyse der Ni 3p- und Fe 3p-Spektren der NFO-Schicht der Probe CFO(20nm)-NFO(10nm).	54
5.22	Bindungsenergien der Ni 3p- und Fe 3p-Peaks in der NFO-Schicht jeder Probe.	55
5.23	LEED-Bilder von CFO/NFO-Doppelschichten, die auf MgO(001)-Substraten bei einer Elektronenenergie von 195 eV gewachsen sind.	57
5.24	Die Beziehung zwischen der Halbwertsbreite (FWHM) und des Yields Y.	58
5.25	Ergebnisse einer XRR-Messung der erzeugten Schichten.	59
5.26	XRD-Messergebnisse für jede Probe.	61
5.27	Die Abbildung (a) zeigt den vertikalen Lagenabstand jeder Probe und die Abbildung (b) zeigt ihre Kristallitgröße, wobei in beiden Abbildungen die Schichtdicke die x-Achse darstellt.	62

Tabellenverzeichnis

5.1	Übersicht des Mehrschichtsystems für die vier in dieser Arbeit verwendeten Proben.	35
5.2	Die Stöchiometrie jeder Probe und das Yield aller vier Proben.	56

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, alle Ausführungen, die anderen Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, kenntlich gemacht sind und die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Fassung noch nicht Bestandteil einer Studien- oder Prüfungsleistung war.

Osnabrück, 02. Oktober 2025

Unterschrift Bin Zhang

Erklärung zur selbstständigen Abfassung der Masterarbeit
Declaration of Authorship for the Master's Thesis²

Nachname, Vorname / Surname, First name: _____

Geburtsdatum / Date of Birth: _____

Matrikelnummer / Student ID Number: _____

Titel der Masterarbeit / Title of Master's Thesis:

Ich versichere, dass ich die eingereichte Masterarbeit¹ 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.

Falls Werkzeuge mit künstlicher Intelligenz (KI) eingesetzt wurden, habe ich deren Einsatzweise und -zweck transparent angegeben.

Ich versichere, dass die eingereichte Druckversion der Masterarbeit und eine ggf. digital eingereichte Version identisch sind.

I hereby confirm that the Master's thesis¹ submitted herewith is my own work and that I have not received any unauthorized help. I have used no resources or literature other than that cited in the thesis. I have clearly marked the work of other authors which I have quoted verbatim or in paraphrase.

In the case tools with artificial intelligence (AI) were used, their way and purpose of usage has been made transparent.

I certify that the submitted print version of the Master's thesis and the digitally submitted version, if so, are identical.

Ort, Datum / Place, date

Unterschrift / Signature

¹ Bei einer Gruppenarbeit gilt die Erklärung für den entsprechend gekennzeichneten Anteil der Arbeit.

In the case of group work, the declaration applies to those parts of the thesis which are clearly labelled as belonging to the author named above.

² The English version of this declaration is a translation of the German original for information purposes only. The English version of this declaration is not legally binding. In cases of conflict, the original (German) version shall prevail.