
**Bildung und Charakterisierung von
Cobaltferritschichten durch
Interdiffusion von Cobaltoxid- und
Magnetitschichten**

Master-Arbeit vorgelegt im Rahmen der Prüfung
Studiengang Master Physik
Matrikel-Nummer: 953134
Osnabrück, 20. September 2017

Autor: Jannis THIEN

Erstprüfender: Prof. Dr. Joachim WOLLSCHLÄGER

Zweitprüfender: Dr. Karsten KÜPPER

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. Struktur von Kristallen	3
2.1.1. Kristallgitter	3
2.1.2. Miller Indizes	4
2.1.3. Oberflächen	5
2.1.4. Epitaxie von Filmen	5
2.1.5. Interdiffusion von Filmen	7
2.2. XRD - Röntgendiffraktometrie	8
2.2.1. Prinzip	8
2.2.2. Kinematische Beugungstheorie	9
2.3. LEED - Beugung niederenergetischer Elektronen	13
2.4. XPS - Photoelektronenspektroskopie	14
2.4.1. Prinzip	14
2.4.2. Quantitative Analyse der Spektren	16
2.5. XRR - Röntgenreflektometrie	19
3. Materialsystem	23
3.1. MgO - Magnesiumoxid	23
3.2. SrTiO ₃ - Strontiumtitanat	23
3.3. CoO - Cobaltoxid	24
3.4. Fe ₃ O ₄ - Magnetit	24
3.5. CoFe ₂ O ₄ - Cobaltferrit	25
3.6. Überblick über die Gitterfehlpassungen	26
4. Experimentelle Grundlagen	27
4.1. Probenpräparation	27
4.2. XPS-Messapparatur	29
4.3. LEED-Messanlage	30
4.4. XRR- und XRD-Messaufbau	31
5. Einfluss der Aufdampfbedingungen auf das Schichtwachstum von Cobaltoxid	33
5.1. Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks	33
5.1.1. Ergebnisse der Soft-XPS-Messungen	33
5.1.2. Ergebnisse der LEED-Messungen	37
5.1.3. Ergebnisse der XRR-Messungen	39
5.1.4. Ergebnisse der XRD-Messungen	40
5.1.5. Diskussion	42

5.2. Einfluss der Substrattemperatur	44
5.2.1. Ergebnisse der Soft-XPS-Messungen	44
5.2.2. Ergebnisse der LEED-Messungen	45
5.2.3. Ergebnisse der XRR-Messungen	47
5.2.4. Ergebnisse der XRD-Messungen	48
5.2.5. Diskussion	50
6. Interdiffusion von Magnetit und Cobaltoxid	51
6.1. Probenpräparation	51
6.2. Ergebnisse der XRR-Messungen	53
6.3. Ergebnisse der Soft-XPS-Messungen	57
6.4. Ergebnisse der HAXPES-Messungen	62
6.5. Ergebnisse der XRD-Messungen	72
6.6. Diskussion	76
7. Zusammenfassung und Ausblick	79
8. Conclusion	81
Literaturverzeichnis	83
A. Anhang	91
A.1. XRR-Fitparameter	91
A.1.1. Einfluss der Aufdampfbedingungen auf das Schichtwachstum von Cobaltoxid	91
A.1.2. Interdiffusion von Magnetit und Cobaltoxid	92

1. Einleitung

Die Spintronik ist ein aufsteigendes Forschungsfeld in der Physik, welche den spinabhängigen Ladungstransport in Festkörpern ausnutzt [1]. Innerhalb der Spintronik sind reine Spinströme, in denen nur das Spinbahnmoment ohne elektrische Ladung transportiert wird, vielversprechende Kandidaten, die zur Generation von schnelleren und energiesparenderen spintronischen Bauelementen führen sollen [2, 1].

Reine Spinströme können mittels verschiedener Effekte erzeugt werden wie zum Beispiel durch den Spin-Pump-Effekt [3], den Spin-Hall-Effekt (SHE) [4] oder den Spin-Seebeck-Effekt (SSE) [5]. Beispielsweise ist beim SSE der Spinstrom die Folge eines Temperaturgradienten in einem magnetischen Material und wurde erstmalig 2008 von Uchida *et al.* in einem ferromagnetischen Metall beobachtet [5]. Da der entstandene Spinstrom senkrecht zum Temperaturgradienten verläuft, wird auch vom transversalen SSE (TSSE) gesprochen. 2010 konnte der TSSE ebenfalls in einem ferrimagnetischen Isolator beobachtet werden [6]. Eine alternative Form ist der longitudinale SSE (LSSE) [7], bei dem der Spinstrom parallel zum Temperaturgradienten entsteht. Sowohl beim TSSE als auch beim LSSE kann der Temperaturgradient zusätzlich ungewollte parasitäre Effekte hervorrufen wie den planaren Nernst-Effekt (PNE) beim TSSE [8] oder den anomalen Nernst-Effekt (ANE) beim LSSE [9]. Diese können die quantitative Auswertung des SSE erschweren, weswegen in den letzten Jahren das Interesse an der Untersuchung ferro- und ferrimagnetischer Isolatoren (FMI) gestiegen ist. Da in FMI keine freien Ladungsträger vorhanden sind, wird in diesen Materialien kein PNE oder ANE induziert.

Die Spinströme können mit Hilfe des inversen Spin-Hall-Effekts (ISHE) in einem nicht-magnetischen Metall (NM) mit großer Spin-Bahn-Kopplung detektiert werden, in welchem der Spinstrom in eine elektrische Spannung umgewandelt wird [10]. Das am häufigsten genutzte NM ist Pt aufgrund des großen Spin-Hall-Winkels [11]. Allerdings befindet sich Pt nahe am Stoner-Kriterium, sodass statische magnetische Proximity-Effekte an der Grenzfläche von Pt zu einer ferro- oder ferrimagnetischen Schicht auftreten können. Durch die induzierte Spinpolarisation im Pt ist es möglich, dass mittels Proximity-Effekt ein PNE beziehungsweise ANE induziert werden kann [12, 13]. Nach den XRMR-Untersuchungen von Kuschel *et al.* an Pt/NiFe₂O₄-Doppelschichten [14, 15] und den XMCD-Untersuchungen von Valvidares *et al.* an Pt/CoFe₂O₄-Doppelschichten [16] kann ein magnetischer Proximity-Effekt für diese Systeme ausgeschlossen werden, sodass Ferritschichten wie NiFe₂O₄- und CoFe₂O₄-Schichten interessant für die Untersuchung des LSSE geworden sind. Erste Untersuchungen an Pt/NiFe₂O₄-Doppelschichten wurden bereits von Meier *et al.* [17] gemacht und an Pt/CoFe₂O₄-Doppelschichten von Guo *et al.* [18].

Des Weiteren konnte unter anderem in Pt/NiFe₂O₄- und Pt/CoFe₂O₄-Doppelschichten eine neue Form des Magnetowiderstandes beobachtet werden [19, 20], welcher Spin-Hall-Magnetowiderstand genannt wird und zum ersten Mal in Pt/Y₃Fe₅O₁₂-Doppelschichten

nachgewiesen worden ist [21]. Der Spin-Hall-Magnetowiderstand ist auf das gemeinsame Wirken des SHE und des ISHE im Pt zurückzuführen. Der durch den SHE erzeugte Spinstrom kann abhängig von der Richtung der Magnetisierung im FMI entweder absorbiert oder an der Grenzfläche zwischen dem NM und dem FMI reflektiert werden, was im NM zu einem unterschiedlichen Widerstand führt.

Darüber hinaus sind Ferrite wie NiFe_2O_4 und CoFe_2O_4 von großem Interesse für die Erforschung neuer Spin-Filter, da aufgrund ihrer spinabhängigen Bandlücke Tunnelströme durch ultradünne Ferritschichten spinpolarisiert sind [22].

CoFe_2O_4 -Schichten können auf unterschiedliche Weise hergestellt werden wie zum Beispiel mittels Laserstrahlverdampfen oder reaktiver Molekularstrahlepitaxie. Kuschel *et al.* konnten zeigen, dass für den Fall von NiFe_2O_4 -Schichten diese durch Interdiffusion von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ -Doppelschichten hergestellt werden können [23]. Im Rahmen dieser Arbeit soll überprüft werden, ob analog CoFe_2O_4 -Schichten mittels Interdiffusion von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ -Doppelschichten hergestellt werden können. Für die Herstellung von möglichst kristallinen CoO -Schichten müssen im Vorfeld die optimalen Aufdampfbedingungen ermittelt werden. Der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks und der Einfluss der Substrattemperatur auf das Wachstum von CoO per reaktiver Molekularstrahlepitaxie werden durch Soft-XPS-, LEED-, XRR- und spekularen XRD-Messungen untersucht. Die Auswirkungen der Interdiffusion der im Anschluss hergestellten $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ -Doppelschichten werden durch Soft-XPS-, HAXPES-, XRR- und spekulare XRD-Messungen unter der Verwendung von Synchrotronstrahlung untersucht.

Die Arbeit gliedert sich in mehrere Kapitel. In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Messmethoden erläutert. Kapitel 3 liefert einen Überblick über die verwendeten Materialien. Die Probenpräparation und die experimentellen Grundlagen werden in Kapitel 4 beschrieben. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse des Einflusses des Sauerstoffpartialdrucks und der Substrattemperatur auf das Schichtwachstum von CoO gezeigt und diskutiert. Die Ergebnisse und die Diskussion der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ -Doppelschichten befinden sich in Kapitel 6. Eine abschließende Zusammenfassung der Arbeit ist in Kapitel 7 in deutscher Sprache und in Kapitel 8 in englischer Sprache gegeben.

2. Theoretische Grundlagen

Die Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten Proben erfolgt mittels verschiedener Messmethoden. Die theoretischen Grundlagen dieser Methoden werden in diesem Kapitel präsentiert, wobei im Vorfeld auf die Struktur von Kristallen sowie auf die Epitaxie und auf Interdiffusion von Filmen eingegangen wird.

2.1. Struktur von Kristallen

2.1.1. Kristallgitter

Kristalle können beschrieben werden als eine periodische Anordnung von Atomen oder Atomgruppen (Basis), welche an Punkten eines dreidimensionalen Kristallgitters ausgerichtet sind. Aufgrund der Periodizität des Kristallgitters kann das komplette Kristallgitter mittels einer sich wiederholenden Einheit beschrieben werden, welche Einheitszelle genannt wird. Diese wird aufgespannt von drei linear unabhängige Vektoren \vec{a}_i mit $i = 1, 2, 3$, wodurch die Länge der Kanten der Einheitszelle wie auch die Winkel zueinander festgelegt sind (vergleiche Abbildung 2.1).

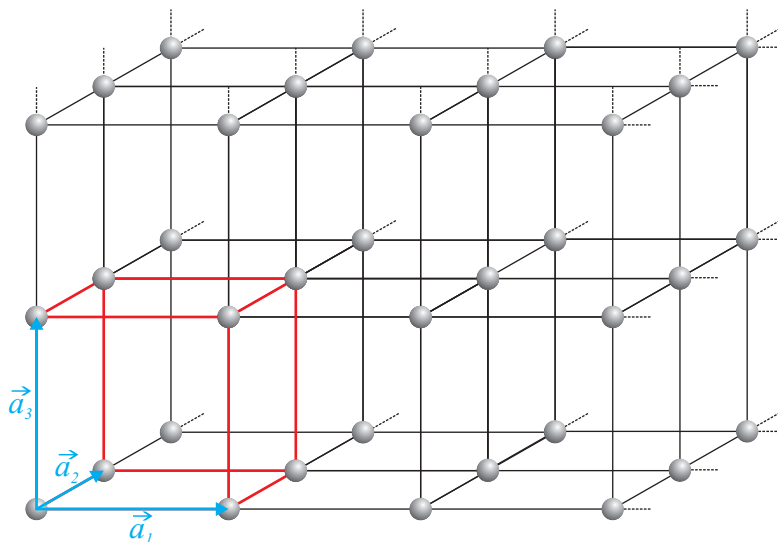


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung eines Kristallgitters mit einem Atom als Basis. Die drei linear unabhängigen Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 , welche die Einheitszelle (rot) aufspannen, sind blau dargestellt.

Durch Translationen dieser Einheitszelle in den drei Raumrichtungen kann das Kristallgitter vollständig konstruiert werden, wobei die Translationsoperation gegeben ist durch

$$\vec{T} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad \text{mit } n_i \in \mathbb{Z}. \quad (2.1)$$

Als Konsequenz kann ausgehend von einer Position in der Einheitszelle \vec{r}_j jeder äquivalente Punkt \vec{r} im Gitter gemäß

$$\vec{r} = \vec{r}_j + \vec{T} \tag{2.2}$$

erreicht werden. Lässt sich bei geeigneter Wahl der n_i jeder Gitterpunkt erreichen, so werden die Vektoren \vec{a}_i als primitiv bezeichnet und \vec{a}_i sind gleichzeitig die Basisvektoren des Gitters. Die Einheitszelle, die von primitiven Vektoren aufgespannt wird, wird primitive Einheitszelle genannt.

Bezüglich der Länge der Vektoren \vec{a}_i und der Winkel, welche diese miteinander bilden, können Kristallgitter in sieben Kristallsysteme unterteilt werden (kubisch, tetragonal, rhombisch, hexagonal, rhomboedrisch/trigonal, monoklin und triklin [24]). Zu jedem von diesen können im Hinblick auf ihre Symmetrien ein oder mehrere Gittertypen zugeordnet werden, die Bravais-Gitter genannt werden. Insgesamt gibt es in drei Dimensionen 14 mögliche Bravais-Gitter.

2.1.2. Miller Indizes

Richtungen und Kristallebenen im Kristall können eindeutig durch Zahlentripel hkl , welche Miller Indizes genannt werden, charakterisiert werden. Die Richtungen in Kristallen werden als Vektoren anhand der kristallografischen Achsen x_1 , x_2 und x_3 definiert und werden mit eckigen Klammern gekennzeichnet. Die Gesamtheit aller kristallographisch gleichwertigen Richtungen werden in spitzen Klammern dargestellt. Die reziproken Werte der Schnittpunkte von Kristallebenen mit den kristallografischen Achsen legen hingegen die Kennzeichnung der Ebene fest. Ist dabei einer dieser Werte nicht ganzzahlig, so wird das Zahlentripel mit dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen z multipliziert.

$$(h, k, l) = (1/x_1, 1/x_2, 1/x_3) \cdot z \tag{2.3}$$

Spezifische Kristallebenen werden mit runden Klammern gekennzeichnet, während für die Gesamtheit aller kristallographisch gleichwertigen Ebenen geschweifte Klammern verwendet werden. Exemplarisch ist in Abbildung 2.2 die $[120]$ -Richtung, sowie die (120) -Ebene für eine kubisch primitive Kristallstruktur gezeigt.

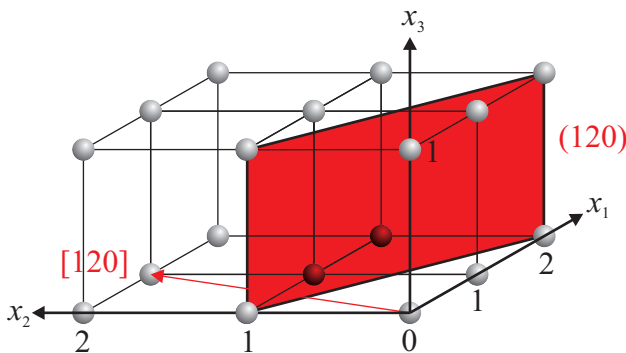


Abbildung 2.2.: $[120]$ -Richtung und (120) -Ebene für eine kubisch primitive Kristallstruktur. Angefertigt nach [25].

2.1.3. Oberflächen

Die Struktur von Oberflächen kann analog zu Kapitel 2.1.1 beschrieben werden. Durch die reduzierte Translationssymmetrie können Oberflächen als ein zweidimensionales Gitter betrachtet werden, sodass zwei linear unabhängige Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 und die Translationsoperation $\vec{T} = \sum_{i=1}^2 n_i \vec{a}_i$ mit $n_i \in \mathbb{Z}$ ausreichen, um das Gitter konstruieren zu können. Aufgrund von fehlenden Bindungspartnern der Atome an der Oberfläche können Relaxationen und Rekonstruktionen stattfinden, sodass sich die Struktur der Oberfläche von der Struktur vom Volumen unterscheidet. Die durch die Rekonstruktion neu entstandene Oberflächenstruktur bildet im Bezug zur unrekonstruierten Oberfläche eine sogenannte Überstruktur. Ebenso ist es möglich, dass die Adsorption von Fremdatomen an der Oberfläche Rekonstruktionen bewirken können. Als Konsequenz muss die Oberfläche durch eine zweite Einheitszelle beschrieben werden mit den linear unabhängigen Vektoren \vec{a}'_1 und \vec{a}'_2 und der Translationsoperation

$$\vec{T}' = \sum_{i=1}^2 n_i \vec{a}'_i \quad \text{mit } n_i \in \mathbb{Z}. \quad (2.4)$$

Mithilfe der Matrixnotation von Park und Madden [26]

$$\begin{pmatrix} \vec{a}'_1 \\ \vec{a}'_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} \quad \text{mit } G_{i,j} \in \mathbb{R} \quad (2.5)$$

können die Vektoren der rekonstruierten Oberfläche \vec{a}'_i mit den Vektoren des Volumens \vec{a}_i in Beziehung gesetzt werden [27]. Für den Fall, dass die Oberflächenstruktur und die Volumenstruktur kommensurabel ($\angle(\vec{a}'_1, \vec{a}'_2) = \angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$) sind, kann stattdessen die Notation nach Woods

$$X(hkl) = \left(\frac{|\vec{a}'_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{a}'_2|}{|\vec{a}_2|} \right) R\varphi \quad (2.6)$$

verwendet werden, mit dem Material X , der Miller Indizes (hkl) der Kristallebene parallel zur Oberfläche und dem Rotationswinkel φ [28].

2.1.4. Epitaxie von Filmen

Als Epitaxie wird das Aufwachsen eines kristallinen Films auf einem kristallinen Substrat mit einheitlicher Orientierung, die vom Substrat vorgegeben wird, bezeichnet. Das Wachstum eines epitaktischen Films wird gewöhnlich in drei Wachstumsmodi unterteilt. Beim Volmer-Weber-Wachstum entstehen zuerst dreidimensionale Inseln, welche sowohl in Breite als auch in Höhe wachsen, bevor die Schicht geschlossen ist. Beim Frank-van der Merwe-Wachstum wächst die Schicht zweidimensional beziehungsweise lagenweise. Die Kombination aus den dem Volmer-Weber-Wachstum und dem Frank-van der Merwe-Wachstum beschreibt das Stranski-Krastanov-Wachstum. Nach dem Aufwachsen eines komplett zweidimensionalen Films, kommt es zur Bildung von dreidimensionalen Inseln.

Bestehen Film und Substrat aus dem gleichen Material, spricht man von Homoepitaxie, andernfalls von Heteroepitaxie. Bei der Heteroepitaxie stimmt in den meisten Fällen die

Gitterkonstante des aufwachsenden Films a_f nicht mit der Gitterkonstante des verwendeten Substrats a_s überein. Ein Maß, welches diese Differenz beschreibt, ist die Gitterfehl-anpassung [29]

$$\varepsilon = \frac{a_f - a_s}{a_s}. \quad (2.7)$$

Ist die Gitterfehl-anpassung relativ klein, übernimmt der Film die Periodizität des Substrats in lateraler Richtung, was lateral zu einer elastischen Verspannung des Films führt (vergleiche Abbildung 2.3 (a)). Um die Energie der elastischen Verzerrung bei vorgegebener lateraler Verspannung zu minimieren, wird der Film in vertikaler Richtung entsprechend verformt (pseudomorphes Wachstum) [27]. Die Verformung in vertikaler Richtung lässt sich theoretisch nach Hashimoto *et al.* [30] mittels

$$\frac{\Delta c_f}{c_f} = \frac{2\nu_f}{\nu_f - 1} \frac{\Delta a_f}{a_f} \quad (2.8)$$

ermitteln. Δc_f ist die Verformung des Films in vertikaler Richtung, c_f der Lagenabstand des Films, ν_f das Poisson-Verhältnis des Films, a_f die Gitterkonstante des Films und Δa_f die Verformung des Films in lateraler Richtung. Das Poisson-Verhältnis ν_f ist material-abhängig und kann aus den elastischen Konstanten berechnet werden [31, 32].

Um einer zu hohen elastischen Verspannung bei größerer Gitterfehl-anpassung entgegen-zuwirken, entstehen im Film hingegen Versetzungen (vergleiche Abbildung 2.3 (b)).

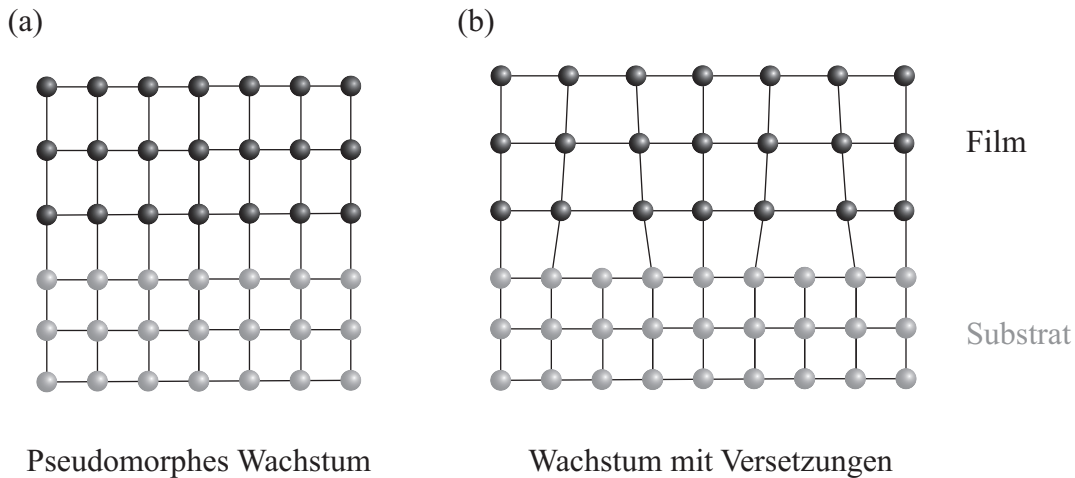


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung für (a) pseudomorphes Wachstum und (b) Wachstum mit Versetzungen von einem Film auf einem Substrat mit einer anderen Gitterkonstante. Anfertigt nach [27].

Eine Möglichkeit epitaktische Filme herzustellen ist mittels Molekularstrahlepitaxie (kurz: MBE, *Molecular Beam Epitaxy*). Das aufzubringende Material wird unter Ultrahochvaku-umbedingungen (kurz: UHV) als gerichteter Atom- oder Molekülstrahl auf eine Probenoberfläche gebracht. Hierzu werden Effusionszellen genutzt, bei denen Elektronen durch eine angelegte Hochspannung auf ein Projektil beschleunigt werden, welches aus dem zu aufwachsenden Material besteht. Als Elektronenquelle dient ein stromdurchflossenes Filament. Aus dem resultierenden Emissionsstrom wird das Projektil erhitzt, was zur

Sublimation des Materials führt. Die ungefähre sublimierte Menge kann aus der Frequenzänderung eines Schwingquarzes aufgrund der Massenzunahme abgeschätzt werden. Der Schwingquarz befindet sich an der Öffnung der Zelle. Um ein geordnetes Wachstum zu erreichen, wird die Probe meist zusätzlich geheizt. Für die Präparation von zum Beispiel Metalloxid-Filmen wird eine alternative Form der MBE angewendet, welche reaktive MBE (kurz: RMBE) genannt wird. Hierbei wird das Metall aus einer Effusionszelle unter Sauerstoffatmosphäre auf die Probe aufgebracht.

2.1.5. Interdiffusion von Filmen

Werden zwei Filme bestehend aus zwei unterschiedlichen Atomsorten zusammengebracht, können Atome aus dem jeweiligen Film über die Grenzfläche in den entsprechenden anderen Film diffundieren. Durch das Kristallgitter sind die Atome in ihrer Bewegung eingeschränkt, sodass die Atome nur unter bestimmten Voraussetzungen diffundieren können. Allgemein können in verschiedene Diffusionsmechanismen unterschieden werden. Für epitaktische Filme ohne Liniendefekte dominiert die Diffusion über Leerstellen im Kristallgitter [29]. Dieser Mechanismus ist abhängig von der Leerstellenkonzentration im Festkörper, welche wiederum abhängig von der Temperatur T ist. Mit steigender Temperatur nimmt die Konzentration von Leerstellen im Festkörper exponentiell zu, sodass mehr Atome diffundieren können. Die Diffusion der Atome ist ein thermisch aktivierter Prozess und erfolgt über Sprünge von einem Gitterplatz in eine Leerstelle. Die Diffusionskonstante D ist gegeben durch

$$D = D_0 e^{-Q/kT} \quad (2.9)$$

mit dem Vorfaktor D_0 , der Aktivierungsenergie Q und der Boltzmann-Konstante k . Der Vorfaktor D_0 beinhaltet die Schwingungsfrequenz der Atome um ihre Gleichgewichtslage, die Sprungentfernung und den Korrelationsfaktor, welcher die Wahrscheinlichkeit eines Rücksprunges berücksichtigt.

Linien- und Flächendefekte im Film führen aufgrund der geringeren Aktivierungsenergie zu einer höheren Beweglichkeit der Atome entlang dieser Defekte und sorgen dadurch für eine schnellere Diffusion. Da allerdings die effektive Querschnittsfläche von Linien- und Flächendefekte nur einen geringen Bruchteil vom Volumen ausmacht, ist bei relativ hohen Temperaturen trotz der geringeren Aktivierungsenergie der Diffusionskoeffizient von Linien- und Flächendefekten D' nahezu identisch mit dem Diffusionskoeffizient von der Diffusion über Leerstellen D . Bei relativ niedrigen Temperaturen ist die Diffusion über Leerstellen nahezu eingefroren [33], sodass die Diffusion von Atomen überwiegend über Linien- und Flächendefekte erfolgt. Die Diffusionskonstante D' für die Diffusion über Linien- und Flächendefekte ergibt sich analog zu

$$D' = D'_0 e^{-Q'/kT} \quad \text{mit } Q' < Q. \quad (2.10)$$

Für den Fall, dass der Transport im Festkörper anisotrop ist, muss die Diffusionskonstante D beziehungsweise D' stattdessen als Tensor zweiter Stufe beschrieben werden. Unterscheiden sich die Diffusionsgeschwindigkeiten der Atome in den entsprechenden Filmen, so lässt sich nach Darken [34] ein Interdiffusionskoeffizient \tilde{D}

$$\tilde{D} = C_A D_B + C_B D_A \quad (2.11)$$

definieren, mit den Konzentrationen $C_{A,B}$ und der Diffusionskonstanten $D_{A,B}$ der individuellen Atomsorte.

2.2. XRD - Röntgendiffraktometrie

2.2.1. Prinzip

Die Beugung von Röntgenstrahlen (*X-Ray Diffraction*) ist eine Methode mit dessen Hilfe die Struktur von kristallinen Festkörpern in vertikaler Richtung untersucht werden kann. Trifft Strahlung auf Materie so agieren die an den Atomen lokalisierten Elektronen als Streuzentren der einfallenden Wellen. Liegen die Atome in einer periodischen Struktur vor, können Interferenzeffekte auftreten, die durch die Bragg-Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin \theta_i \quad \text{mit } n \in \mathbb{Z} \quad (2.12)$$

beschrieben werden können.

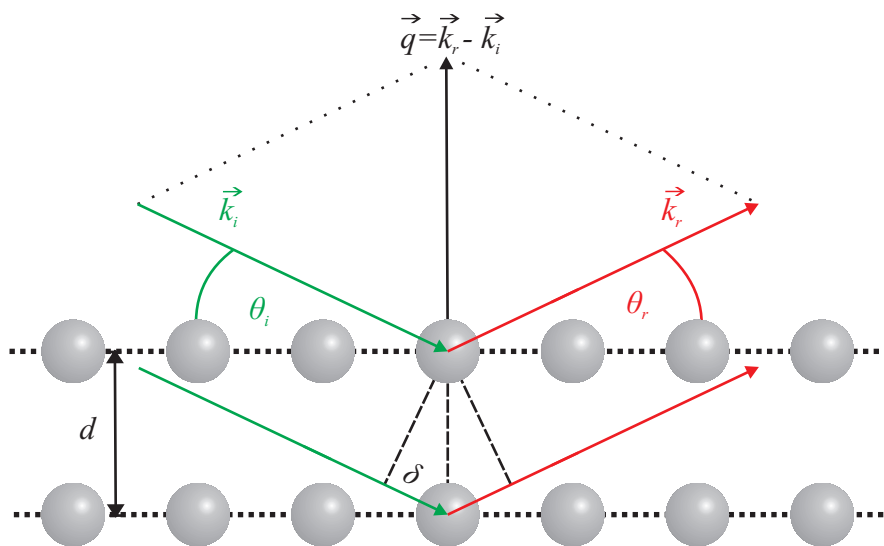


Abbildung 2.4.: Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlung an Netzebenen, welche den Abstand d zueinander haben. Wenn die an den verschiedenen Netzebenen gebeugten Röntgenstrahlen einen Gangunterschied $\Delta s = 2\delta$ zueinander haben, der gerade einem Vielfachen der Wellenlänge $n\lambda$ entspricht, tritt konstruktive Interferenz auf. Der Streuvektor \vec{q} steht beim Streuprozess senkrecht auf den Netzebenen.

Trifft Röntgenlicht mit dem Wellenvektor \vec{k}_i unter einem Winkel θ_i auf eine Probe, so kommt es zur Reflexion an den im Abstand d planparallelen Atomebenen (vergleiche Abbildung 2.4). Wenn bei diesem Winkel der Gangunterschied $\Delta s = 2\delta$ der reflektierten Wellen gerade einem Vielfachen n der Wellenlänge λ entspricht, tritt konstruktive Interferenz auf. Dies führt zu Winkeln hoher Intensität, welche Bragg-Reflexe genannt werden. n ist gleichbedeutend mit der Ordnung der Beugung. Gleichung 2.12 dient gleichzeitig als

Beschränkung der zu verwendenden Wellenlänge der Strahlung. Für die Bragg-Reflektion erster Ordnung ($n = 1$) gilt für den Bragg-Winkel

$$\theta_{\text{Bragg}} = \arcsin \frac{\lambda}{2d}. \quad (2.13)$$

Gleichung 2.13 ist nur gültig, falls $\lambda \leq 2d$ gilt.

Das Analogon zur Bragg-Gleichung ist im reziproken Raum die Laue-Bedingung

$$\vec{q} = \vec{G}. \quad (2.14)$$

Entspricht beim Streuprozess der Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i$ gerade einem reziproken Gittervektor $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$, so tritt konstruktive Interferenz auf. h , k und l sind ganze Zahlen und gleichbedeutend mit den Miller Indizes (vergleiche Kapitel 2.1.2). \vec{b}_1 , \vec{b}_2 und \vec{b}_3 sind die primitiven Vektoren des reziproken Gitters, welche über

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.15)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.16)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.17)$$

mit den primitiven Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 des Kristallgitters verknüpft sind. Dadurch kann jedem Gitter im Ortsraum ein reziprokes Gitter zugeordnet werden. Der Streuvektor lässt sich als Linearkombination der primitiven Vektoren des reziproken Gitters ausdrücken als

$$\vec{q} = H\vec{b}_1 + K\vec{b}_2 + L\vec{b}_3 \quad \text{mit } H, K, L \in \mathbb{Z}. \quad (2.18)$$

Die Skalarprodukte aus den primitiven Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 mit \vec{q} liefern die Laue-Gleichungen

$$\vec{q} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi H \quad (2.19)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi K \quad (2.20)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{a}_3 = 2\pi L. \quad (2.21)$$

Gemäß Gleichung 2.14 sind die Laue-Gleichungen 2.19 bis 2.21 erfüllt, falls H , K und L mit den Miller Indizes h , k und l übereinstimmen. In diesem Fall ist \vec{q} auf einen reziproken Gitterpunkt gerichtet. Da bei diesem Punkt ebenso die Bragg-Gleichung erfüllt ist, entspricht dieser Punkt einem Bragg-Reflex. Weiterführend ist dadurch das Beugungsbild eines Kristalls gerade eine Abbildung des reziproken Gitters [35].

2.2.2. Kinematische Beugungstheorie

Die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen ist von verschiedenen Faktoren abhängig wie von der Struktur der Einheitszelle als auch von der Symmetrie des Kristalls. Um die

gebeugte Intensität mathematisch zu beschreiben, wird die kinematische Beugungstheorie verwendet [36]. Als Vereinfachung wird angenommen, dass Mehrfachstreuung vernachlässigt wird und keine Absorptionseffekte stattfinden, sodass alle Netzebenen mit der gleichen Intensität bestrahlt werden. Ferner soll es beim Übergang beispielsweise bei einem Mehrschichtsystem von dem einen Medium in das andere zu keiner Brechung kommen.

Der Einfluss der Einheitszelle auf die gebeugte Intensität kann durch den vom Streuvektor \vec{q} abhängigen Strukturfaktor $F(\vec{q})$

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \quad (2.22)$$

beschrieben werden, welcher die Fouriertransformierte der Atomverteilung einer Einheitszelle ist. $f(\vec{q})$ ist der atomare Formfaktor und die Fouriertransformierte der Elektronenverteilung $\rho(\vec{r})$ des j -ten Atoms am Ort \vec{r} in der Einheitszelle mit N Atomen mit

$$f(\vec{q}) = \int d^3r \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}. \quad (2.23)$$

Der Einfluss der Kristallsymmetrie kann durch den ebenfalls von \vec{q} abhängigen Gitterfaktor $G(\vec{q})$

$$G(\vec{q}) = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{in_1\vec{q}\cdot\vec{a}_1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{in_2\vec{q}\cdot\vec{a}_2} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{in_3\vec{q}\cdot\vec{a}_3} \quad (2.24)$$

beschrieben werden. \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 sind die primitiven Vektoren des Kristallgitters und N_1 , N_2 und N_3 die Anzahl der Einheitszellen in den räumlichen Richtungen. Die Summe über die Einheitszelle in der jeweiligen Richtung entspricht einer geometrischen Reihe, sodass der Gitterfaktor gemäß

$$S_{N_j}(\vec{q}) = \sum_{n_j=0}^{N_j-1} e^{in_j\vec{q}\cdot\vec{a}_j} = \frac{1 - e^{iN_j\vec{q}\cdot\vec{a}_j}}{e^{i\vec{q}\cdot\vec{a}_j}} \quad \text{mit } j = 1, 2, 3 \quad (2.25)$$

ausgedrückt werden kann als

$$G(\vec{q}) = \prod_{i=1}^3 S_{N_i}(\vec{q}). \quad (2.26)$$

Zusammen mit dem Strukturfaktor und dem Gitterfaktor ergibt sich für die gebeugte Intensität die Abhängigkeit

$$I \propto I_0 |G(\vec{q})|^2 |F(\vec{q})|^2, \quad (2.27)$$

mit I_0 als Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung und

$$|G(\vec{q})|^2 = \frac{\prod_{i=1}^3 \sin^2\left(\frac{N_i\vec{q}\cdot\vec{a}_i}{2}\right)}{\prod_{i=1}^3 \sin^2\left(\frac{\vec{q}\cdot\vec{a}_i}{2}\right)}. \quad (2.28)$$

Gleichung 2.28 beschreibt vereinfacht die Intensitätsverteilung [37, 38].

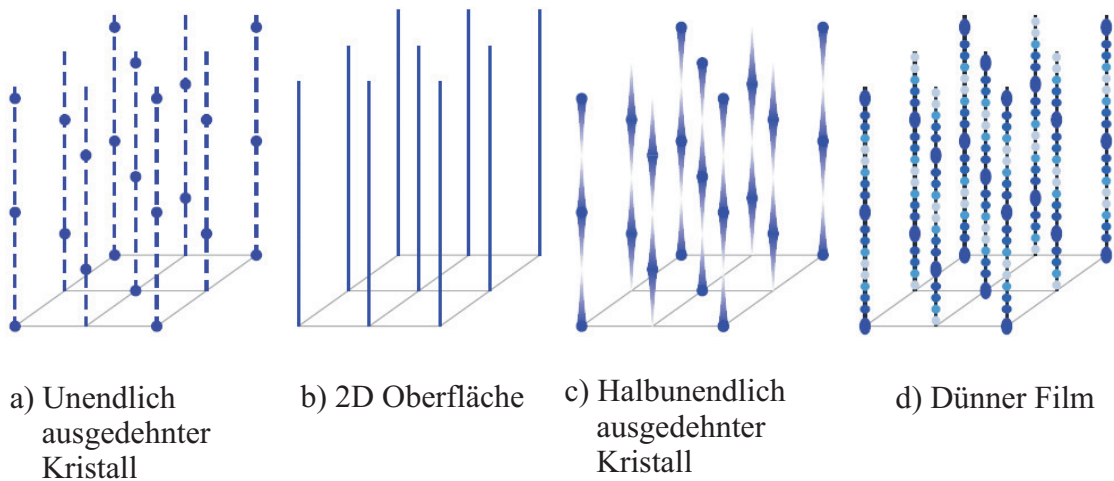


Abbildung 2.5.: Darstellung des reziproken Gitters für Beugung an a) einem unendlich ausgedehnten Kristall, b) einer 2D Oberfläche, c) einem halbunendlich ausgedehnten Kristall und d) einem dünnen Film. Entnommen aus [39] und angepasst.

Für einen idealen Kristall, der in allen Richtungen unendlich ausgedehnt ist ($N_1, N_2, N_3 \rightarrow \infty$), führt Gleichung 2.28 zu einer periodischen Anordnung von δ -Distributionen mit unendlicher Intensität (vergleiche Abbildung 2.5 a)). Diese stellen die Bragg-Reflexe dar, bei denen die Laue-Gleichungen 2.19 bis 2.21 erfüllt sind.

Für die Beugung an einer zweidimensionalen unendlich ausgedehnten Oberfläche ($N_1, N_2 \rightarrow \infty, N_3 = 1$) reduzieren sich die Laue-Gleichungen auf die Gleichungen 2.19 und 2.20. Da die Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche nicht gegeben ist, ist der reziproke Gittervektor in dieser Richtung unendlich klein [40]. Die vertikale Komponente von \vec{q} ist nicht mehr auf diskrete Werte beschränkt, sondern kann jeden beliebigen Wert annehmen [37]. Als Konsequenz ist das reziproke Gitter aus Stangen (Beugungsstangen) konstanter Intensität aufgebaut und nicht mehr aus Punkten (vergleiche Abbildung 2.5 b)).

Für den Fall realer Kristalle ist die Beschreibung mit der Annahme eines halbunendlichen Kristalls ($N_1, N_2 \rightarrow \infty, N_3 < \infty$) zutreffender. Wird zusätzlich die endliche Eindringtiefe der Röntgenstrahlen berücksichtigt können aufgrund von Absorptionseffekten nur eine begrenzte Anzahl an Netzebenen zur gebeugten Intensität beitragen. Höhere zur Oberfläche gelegenen Netzebenen haben dadurch einen größeren Anteil an der Intensität als tiefere Netzebenen im Kristall. Dadurch schmieren die Bragg-Reflexe in vertikaler Richtung aus und bilden CTRs (*Crystal Truncation Rods*) [38].

Für die Beugung an einem dünnen nicht rauen Film ($N_1, N_2 \rightarrow \infty, N_3 \ll \infty$) kann die Intensitätsverteilung neben den Bragg-Reflexen noch $N_3 - 2$ Nebenmaxima zeigen (vergleiche Abbildung 2.5 d)). Die Nebenmaxima werden auch Laue-Oszillationen genannt. Exemplarisch ist in Abbildung 2.6 die Intensitätsverteilung für einen dünnen Film für $N_3 = 6$ in Richtung von \vec{a}_3 dargestellt. Zur Vereinfachung wurde $Z = \vec{q} \cdot \vec{a}_3$ gewählt.

Die Verteilung zeigt im Abstand von ganzen Vielfachen von 2π Hauptmaxima, welche die Bragg-Reflexe darstellen. Zwischen den Hauptmaxima befinden sich die Laue-

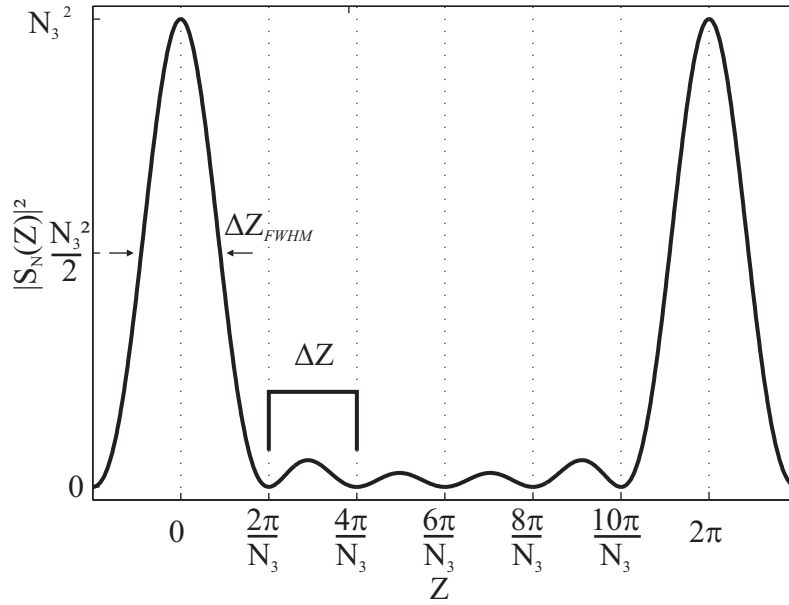


Abbildung 2.6.: Intensitätsverteilung bei einem eindimensionalen Gitter mit $N_3 = 6$ Streuzentren. Die Hauptmaxima haben einen Abstand von 2π . Zwischen diesen liegen $N_3 - 2$ Nebenmaxima im Abstand $\Delta Z = \frac{2\pi}{a_3 N_3}$. Entnommen aus [41] und angepasst.

Oszillationen, welche einen Abstand von $\Delta Z = \frac{2\pi}{a_3 N_3}$ zueinander haben. Aus dem Abstand ΔZ lässt sich mittels der Scherrer-Formel

$$S = N_3 a_3 = \frac{2\pi}{\Delta Z} \quad (2.29)$$

auf die Größe des Gitters beziehungsweise auf die Kristallitgröße S schließen [42, 25]. Die Ausprägung der Laue-Oszillationen ist abhängig von der Fehlordnung des Gitters. Je höher die Defektdichte im Kristall, desto geringer ist die Ausprägung. Sofern die Verteilung keine Laue-Oszillationen zeigt, kann die Kristallitgröße alternativ durch die modifizierte Scherrer-Formel

$$S = K_s \frac{2\pi}{\Delta Z_{FWHM}} \quad (2.30)$$

aus der Halbwertsbreite (**F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum) eines Hauptmaximums ΔZ_{FWHM} bestimmt werden. K_s ist dabei der Scherrer-Faktor mit $K_s = 0.89$ [43].

Befindet sich ein dünner Film auf einem Substrat eines anderen Materials, können zusätzlich zu den Reflexen vom Substrat auch Reflexe vom Film auftreten. Wird speziell in der spekularen Geometrie ($\theta_i = \theta_r$) gemessen, lassen sich sowohl Reflexe vom Substrat als auch Reflexe vom Film entlang der selben Richtung, der $(00L)$ -Richtung, detektieren. L bezeichnet den vertikalen Streuvektor in den Einheiten des reziproken Gitters. Entspricht die Ordnung des Beugungsreflexes des Films der Ordnung des Beugungsreflexes des Substrats, lässt sich aus der Position des Reflexes vom Film L_f der dazugehörige atomare Gitterabstand a_f

$$a_f = \frac{a_s L_s}{L_f} \quad (2.31)$$

ermitteln, mit L_s als Position des Reflexes vom Substrat und a_s als atomarer Gitterabstand vom Substrat.

2.3. LEED - Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung von Elektronen geringer Energie (*Low Energy Electron Diffraction*) ist eine Methode zur Untersuchung von der Struktur und der Morphologie kristalliner Oberflächen. Typische Werte für die kinetische Energie liegen zwischen 50 eV und 300 eV. Beugungsphänomene entstehen dadurch, dass den Elektronen eine de-Broglie-Wellenlänge

$$\lambda_{\text{dB}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{\text{kin}}}} \approx 1 - 2 \text{ \AA} \quad (2.32)$$

zugeordnet werden kann, die in der Größenordnung von Atomabständen liegt. h ist das Plancksche Wirkungsquantum, m_e die Masse des Elektrons und E_{kin} die kinetische Energie der Elektronen. Aufgrund der großen Wechselwirkung der Elektronen mit Materie beträgt die Eindringtiefe der Elektronen in die zu untersuchende Probe nur wenige Monolagen, weswegen LEED in guter Näherung als Beugung an einer zweidimensionalen Oberfläche betrachtet werden kann. Analog zu Beugung von Röntgenstrahlen an einer Oberfläche (vergleiche Abbildung 2.5) schmierern im reziproken Raum die Bragg-Reflexe in vertikaler Richtung aus und bilden Beugungsstangen. Die große Wechselwirkung der Elektronen mit Materie führt allerdings zu Vielfachstreuungen. Als Konsequenz lässt sich die gestreute Intensität präzise nur unter der Verwendung der dynamischen Beugungstheorie beschreiben. Da die qualitative Auswertung von LEED-Messungen im Vordergrund dieser Arbeit steht, wird stattdessen die mathematische Beschreibung der gestreuten Intensität mittels der dynamischen Beugungstheorie vernachlässigt und auf [44] verwiesen.

Eine geometrische Veranschaulichung für die Entstehung von Reflexen ist durch die Ewald-Kugel gegeben, dessen Oberfläche durch die Menge aller möglichen Wellenvektoren \vec{k}_r definiert ist (vergleiche Abbildung 2.7). Der Radius der Ewald-Kugel ist gegeben durch den Betrag der Wellenvektoren \vec{k}_r und \vec{k}_i .

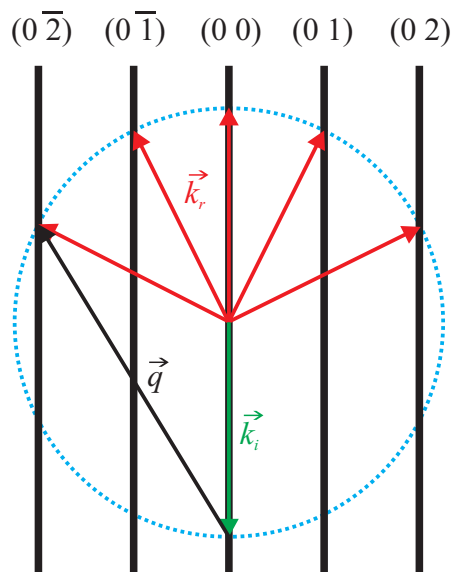


Abbildung 2.7.: Ewald-Konstruktion für eine einfallende Welle mit dem Wellenvektor \vec{k}_i in zwei Dimensionen. Die Oberfläche der Ewald-Kugel ist gegeben durch die Menge aller möglichen Wellenvektoren \vec{k}_r . Der Radius ist gegeben durch $k = |\vec{k}_r| = |\vec{k}_i|$. Reflexe entstehen bei den Schnittpunkten der Ewald-Kugel mit den Beugungsstangen. Angefertigt nach [45].

Für alle Punkte, bei denen die Ewald-Kugel die Beugungsstangen schneidet, können Reflexe beobachtet werden. Für diese Punkte sind gerade die Laue-Bedingungen

$$\vec{q} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi H \quad (2.33)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi K \quad \text{mit } H, K \in \mathbb{Z} \quad (2.34)$$

erfüllt. Durch die Variation der kinetischen Energie der Elektronen variiert der Radius der Ewald-Kugel und damit die Position, bei der die Beugungsstangen geschnitten werden. Die Winkel zwischen den gebeugten Strahlen werden immer kleiner und die Reflexe wandern bei einer Energievergrößerung in Richtung des (00)-Reflexes näher zusammen [40].

Aus der Symmetrie des Beugungsmusters lässt sich auf die Symmetrie der kristallinen Oberfläche in lateraler Richtung schließen. Die Schärfe der Reflexe gibt Aufschluss über die kristalline Qualität. Beispielsweise sorgen Defekte und Unreinheiten für eine Verbreiterung der Reflexe und zu einer höheren Untergrundintensität.

2.4. XPS - Photoelektronenspektroskopie

2.4.1. Prinzip

Bei der Spektroskopie von Photoelektronen mittels Röntgenstrahlen (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) wird entsprechend der Energie der Photonen in Soft-XPS und HAXPES (*Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) unterschieden. Während bei Soft-XPS typischer Weise Anregungsenergien unter 2 keV verwendet werden, liegen bei HAXPES die Anregungsenergien > 2 keV. Durch die höhere Anregungsenergie können bei einer winkel aufgelösten Messung nicht nur, wie es bei Soft-XPS der Fall ist, Informationen über die elektronische Struktur besetzter Zustände auf und nahe der Oberfläche gewonnen werden, sondern aufgrund der höheren kinetischen Energie der Photoelektronen auch Volumenzustände spektroskopiert werden.

Basierend auf dem photoelektrischen Effekt absorbiert ein Elektron mit der Bindungsenergie E_B im Zustand ein Photon der Energie $E_{\text{ph}} = h\nu$ und kann bei hinreichendem Energieübertrag

$$h\nu \geq E_B + \Phi \quad (2.35)$$

den Festkörper verlassen. Φ ist die materialabhängige Austrittsarbeit des entsprechenden Festkörpers. Die herausgelösten Photoelektronen werden entsprechend ihrer kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \Phi_s \quad (2.36)$$

detektiert, wobei die zusätzliche Austrittsarbeit Φ_s des Spektrometers berücksichtigt werden muss (vergleiche Abbildung 2.8).

Ist die Anregungsenergie E_{ph} als auch die Austrittsarbeit des Spektrometers Φ_s bekannt, so lässt sich aus der kinetischen Energie der Photoelektronen auf die Bindungsenergie schließen. Φ_s kann im Vorfeld mittels Kalibrierung zum Beispiel an der Fermi-Kante einer

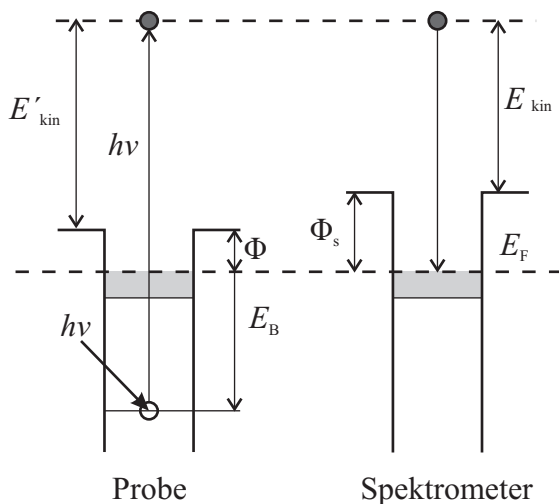


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung eines Energieniveaudiaagramms. Durch die Absorption eines Photons der Energie E_{ph} , kann ein Elektron im Zustand E_B den Festkörper mit der Austrittsarbeit Φ verlassen und von einem Spektrometer detektiert werden. Das Spektrometer besitzt die Austrittsarbeit Φ_s . Entnommen aus [46] und angepasst.

Referenzprobe ermittelt werden. Die Bindungsenergie der Elektronen ist abhängig von der Coulomb-Wechselwirkung mit dem Atomkern und der Abschirmung durch andere Elektronen [27]. Dadurch ist die Bindungsenergie elementspezifisch und charakteristisch für das Orbital des herausgelösten Elektrons. Folglich können den Intensitätsmaxima im Spektrum, bei dem die Intensität gegen die Bindungsenergie aufgetragen wird, entsprechende Atomorbitale zugeordnet werden.

Bis auf die Intensitätsmaxima von s-Orbitalen sind die Intensitätsmaxima aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten. Die Wechselwirkung zwischen dem Spin (*spin-up* oder *spin-down*) und dem Bahndrehmoment jedes einzelnen Elektrons führt zu einer Aufspaltung des entarteten Zustandes in zwei Zustände unterschiedlicher Energie (Dublett). Eine andere Aufspaltung ist die Multiplettaufspaltung, welche bei Systemen mit ungepaarten Elektronen in der Valenzschale auftritt. Beim Photoionisationsprozess entsteht durch die Emission eines Elektrons zum Beispiel aus einem 3s-Orbital ein Lochzustand. Der Spin dieses Lochzustandes kann entweder parallel oder antiparallel mit dem Gesamtspin der Valenzelektronen koppeln, was zur Aufspaltung im Photoemissionsspektrum führt. Die Multiplettaufspaltung für Orbitale, die keine s-Orbitale sind, ist aufgrund der zusätzlichen Spin-Bahn-Aufspaltung komplexer. Im Gegensatz zur Spin-Bahn-Kopplung ist die Spin-Spin-Kopplung ein Effekt des End- und nicht des Anfangszustandes [40].

Die Form der im XP-Spektrum auftretenden Intensitätsmaxima ist abhängig von verschiedenen Linienverbreiterungen, welche natürlichen und/oder experimentellen Ursprungs sind. Die natürliche Linienverbreiterung ist abhängig von der endlichen Lebensdauer der angeregten Zustände und folgt direkt aus der Unschärferelation von der Energie mit der Zeit. Die Energieverbreiterung kann beschrieben werden durch eine Lorentz-Funktion. Die experimentelle Linienverbreiterung basiert auf dem begrenzten Auflösungsvermögen des Spektrometers sowie auf der eigenen Linienbreite der verwendeten Röntgenquelle. Diese Energieverbreiterung kann hingegen beschrieben werden durch eine Gauß-Funktion.

Aufgrund von chemischen Bindungen können sich die Bindungsenergien der gemessenen Photoelektronen von den charakteristischen Werten bei einem ungebundenen Atom unterscheiden. Die chemische Bindung führt zu einem Elektronenaustausch der gebundenen Atomen, sodass sich die Ladungsdichte in den Atomen ändert. Infolgedessen verändert sich auch der Abschirmungseffekt, was eine veränderte Bindungsenergie zur Konsequenz

hat [27]. Die Verschiebung (*chemical shift*) der Bindungsenergie gibt oftmals Rückschlüsse auf den Oxidationzustand des jeweiligen Atoms.

Bei der Untersuchung von isolierenden Proben können Aufladungseffekte auftreten, die ebenso Auswirkungen auf die Bindungsenergie im gemessenen Spektrum haben. Die durch die Emission von Photoelektronen entstandenen Löcher können nicht gefüllt werden. Die Probe wird positiv geladen und es wirkt eine zusätzliche attraktive Kraft auf die Photoelektronen [47]. Das führt dazu, dass näherungsweise das komplette Spektrum um einen konstanten Wert zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben ist und dementsprechend anhand eines Intensitätsmaximums mit bekannter Bindungsenergie (zum Beispiel C 1s oder O 1s) kalibriert werden muss.

Es ist allerdings möglich, dass ein Elektron aus einem höheren Zustand unter der Abgabe von Energie den freigewordenen Elektronenzustand wieder besetzt. Diese Energie kann auf ein weiteres Elektron in Form von kinetischer Energie übertragen werden, welches bei ausreichender kinetischer Energie den Festkörper verlassen und als zusätzliches Photoelektron detektiert werden kann. Dieser Prozess ist der Auger-Effekt. Die kinetische Energie des zusätzlichen Photoelektrons (Auger-Elektron) entspricht der Energiedifferenz der beteiligten Energieniveaus abzüglich der Bindungsenergie, sodass die kinetische Energie unabhängig von der Anregungsenergie ist.

Des Weiteren können im Spektrum zusätzlich noch Nebenmaxima auftreten, welche Satelliten genannt werden. Beim Emissionsprozess kann das Photoelektron ein Teil seiner kinetischen Energie durch Anregung eines Sekundärelektrons verlieren. Erfolgt die Anregung von einem besetzten Zustand in einen unbesetzten Zustand höherer Energie, so spricht man von einem *shake-up*-Prozess. Die Anregung bis ins Kontinuum wird hingegen *shake-off*-Prozess genannt. Ebenfalls können Energieverluste von Photoelektronen durch die Anregung von Oberflächen- und Volumen-Plasmonen zustande kommen und Satelliten erzeugen. Eine andere Ursache für das Auftreten von Satelliten können Ladungstransfereffekte wie bei Übergangsmetalloxiden [48] oder die Verwendung von nicht-monochromatischen Röntgenquellen sein. Ladungstransfereffekte entstehen beispielsweise, wenn ein Elektron aus einem 2p-Orbital des Sauerstoffs in ein 3d-Orbital des Übergangsmetalls übergeht.

Werden die Photoelektronen an Atomkernen oder Defekten im Kristall inelastisch gestreut, führt dies ebenso zu einem Energieverlust ihrer kinetischen Energie. Der Verlust ist für Photoelektronen aus tieferen Schichten des Festkörpers aufgrund der größeren Streuwahrscheinlichkeit höher als für Photoelektronen nahe der Oberfläche. Im Gegensatz zu dem Energieverlust bei der Entstehung von Satelliten ist dieser Effekt kontinuierlich und führt zu einer Untergrundintensität im Spektrum.

2.4.2. Quantitative Analyse der Spektren

Durch den Vergleich der Intensitätsmaxima beziehungsweise der Flächen unter den Maxima unterschiedlicher Elemente im XP-Spektrum können quantitative Informationen über die chemische Zusammensetzung von Oberflächen und dünnen Filmen gewonnen werden. Dazu muss im Vorfeld der Untergrund, der durch die inelastisch gestreuten Photoelektronen zustande kommt, vom Primärspektrum abgezogen werden, wofür Verfahren nach Tougaard [49] oder Shirley [50] genutzt werden können. Ist die Intensität des Untergrun-

des verglichen mit der Intensität des zu untersuchenden Maximums relativ klein, kann stattdessen in guter Näherung ein linearer Untergrund angenommen werden. Sind die Maxima klar voneinander zu unterscheiden, reicht die Integration über den entsprechenden Energiebereich aus, um die Intensität des jeweiligen Elements zu bestimmen. Für überlappende Maxima muss das resultierende Spektrum in dessen Einzelteile zerlegt werden, um die entsprechenden individuellen Beiträge zu erhalten. Hierzu werden die Intensitätsverteilungen für alle der Theorie nach erwartenden Maxima derart modelliert, dass das komplette Spektrum im betrachteten Energiebereich bestmöglich wiedergegeben wird.

Auf theoretischer Basis kann die Intensität mit der *straight-line* Näherung berechnet werden [51]. Hierbei wird angenommen, dass der Transport der Photoelektronen aus dem Festkörper einer gradlinigen Bewegung entspricht. Aus einem Film f der Dicke t_f ist die Intensität gegeben durch

$$I_f = \int_0^{t_f} S e^{-z/\lambda'_f} dz = S \lambda'_f \left(1 - e^{-t_f/\lambda'_f}\right), \quad (2.37)$$

mit der effektiven inelastischen mittleren freien Weglänge $\lambda'_f = \lambda_f \cos(\varphi)$ bei dem Winkel φ zwischen Oberflächennormale und Detektor. z ist die Tiefe des Elektrons und λ_f ist die inelastische mittlere freie Weglänge (kurz: *IMFP*, **I**nelastic **M**ean **F**ree **P**ath) der Elektronen mit der entsprechenden kinetischen Energie im Film. Die *IMFP* beschreibt die mittlere Strecke, die ein Photoelektron im Festkörper zurücklegen kann, ohne dass es kinetische Energie aufgrund von inelastischer Streuung verliert. Der Wert der *IMFP* lässt sich mittels der TPP-2M-Gleichung [52] bestimmen. Ferner ist S gegeben durch

$$S = J(E_{\text{ph}}) \cdot D(E_{\text{kin}}) \cdot N \cdot A(E_{\text{kin}}) \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot \Delta\Omega(E_{\text{kin}}) \quad (2.38)$$

und ist abhängig von dem Fluss der einfallenden Röntgenstrahlen $J(E_{\text{ph}})$, der Spektrometereffizienz $D(E_{\text{kin}})$, der Anzahl der Atome pro Volumeneinheit N , dem effektiven Bereich der untersuchten Probe $A(E_{\text{kin}})$, dem effektiven Raumwinkel des Spektrometers $\Delta\Omega(E_{\text{kin}})$ und dem differentiellen Wirkungsquerschnitt eines Orbitals $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, welcher die Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen beschreibt [53, 54].

Bei relativ geringen Photonenenergien wird der photoelektrische Prozess durch elektrische Dipolübergänge dominiert [55], sodass der differentielle Wirkungsquerschnitt in der elektrischen Dipolnäherung für zirkular polarisierte und unpolarisierte Röntgenstrahlung geschrieben werden kann als

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \sigma_{\text{tot}}(E_{\text{ph}}) W(\bar{\theta}, \beta) \\ &= \frac{\sigma_{\text{tot}}(E_{\text{ph}})}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta(E_{\text{ph}})}{2} P_2(\cos \bar{\theta}) \right] \end{aligned} \quad (2.39)$$

beziehungsweise für linear polarisierte Röntgenstrahlung als

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \sigma_{\text{tot}}(E_{\text{ph}}) W(\theta, \beta) \\ &= \frac{\sigma_{\text{tot}}(E_{\text{ph}})}{4\pi} [1 + \beta(E_{\text{ph}}) P_2(\cos \theta)], \end{aligned} \quad (2.40)$$

mit dem totalen Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{tot}}(E_{\text{ph}})$, dem Asymmetriefaktor $W(\bar{\theta}, \beta)$ beziehungsweise $W(\theta, \beta)$, dem Asymmetrieparameter $\beta(E_{\text{ph}})$, dem Legendre-Polynom 2. Ordnung $P_2(\cos \bar{\theta})$ beziehungsweise $P_2(\cos \theta)$ und den Winkeln θ und $\bar{\theta}$ entsprechend der in Abbildung 2.9 dargestellten Definition [56, 57, 58].

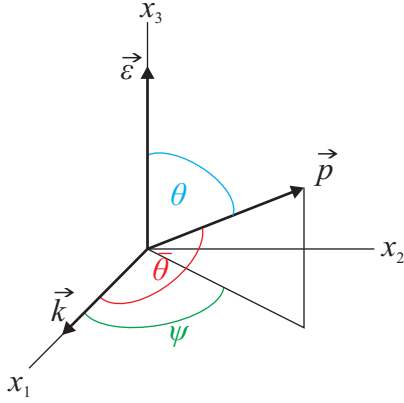


Abbildung 2.9.: Definition der Winkel θ , $\bar{\theta}$ und ψ für die Beschreibung der Winkelverteilung der Photoelektronen. θ ist der Winkel zwischen dem Polarisationsvektor $\vec{\varepsilon}$ und dem Vektor \vec{p} der Photoelektronen, $\bar{\theta}$ ist der Winkel zwischen dem Vektor \vec{k} der Photonen und \vec{p} und ψ ist der Winkel zwischen \vec{k} und der Projektion von \vec{p} in die x_1x_2 -Ebene. Angefertigt nach [59].

Mit steigenden Photonenenergien tragen immer mehr weitere Multipole zum Wirkungsquerschnitt bei [55], sodass die Winkelverteilungen der Photoelektronen nicht mehr korrekt durch die Dipolnäherung wiedergegeben werden können [60]. Die Winkelverteilungen können für diesen Fall durch zwei zusätzliche nicht-Dipolparameter γ und δ beschrieben werden [61, 62]. Für zirkular polarisierte und unpolarisierte Röntgenstrahlung ergibt sich für den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{\text{tot}}(E_{\text{ph}})}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta(E_{\text{ph}})}{2} P_2(\cos \bar{\theta}) + \left(\frac{\gamma(E_{\text{ph}})}{2} \sin^2 \bar{\theta} + \delta(E_{\text{ph}}) \right) \cos \bar{\theta} \right] \quad (2.41)$$

beziehungsweise für linear polarisierte Röntgenstrahlung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{\text{tot}}(E_{\text{ph}})}{4\pi} \left[1 + \beta(E_{\text{ph}}) P_2(\cos \theta) + (\gamma(E_{\text{ph}}) \cos^2 \theta + \delta(E_{\text{ph}})) \sin \theta \cos \psi \right], \quad (2.42)$$

mit dem zusätzlichen Winkel ψ (vergleiche Abbildung 2.9). Entspricht bei zirkular polarisierter oder unpolarisierter Strahlung der Winkel $\bar{\theta}$ beziehungsweise bei linear polarisierter Strahlung der Winkel θ dem magischen Winkel 54.7° [51], ist die Winkelverteilung nur noch von den nicht-Dipoltermen abhängig. Im Allgemeinen können die von der Energie abhängigen Werte von σ_{tot} , β , γ und δ den theoretischen Berechnungen von Trzhaskovskaya *et al.* [63, 59] entnommen werden.

Analog zu Gleichung 2.37 gilt für die Intensität aus einem Substrat unendlicher Dicke ($t_f \rightarrow \infty$)

$$I_s = S\lambda'_s. \quad (2.43)$$

Für den Fall von mehreren Schichten gemäß eines Mehrschichtsystems, schwächt jede weitere Schicht die Intensität aus einem darunterliegenden Film oder Substrat nach dem Lambert-Beerschen Gesetz zusätzlich ab. Für die Intensität $I_{s/f}^M$ bei einem Mehrschichtsystem bestehend aus n homogenen Schichten über dem Volumen ergibt sich für die Intensität

$$I_{s/f}^M = I_{s/f} \prod_{i=1}^n e^{-t_i/\lambda'_i}. \quad (2.44)$$

Für den relativen Vergleich von Intensitäten zweier unterschiedlicher Elemente ist es üblich normierte Intensitäten zu verwenden, bei denen die gemessene Intensität auf bekannte Konstanten normiert wird. Erfolgt der Vergleich bei ähnlichen Bindungsenergien und gleicher Anregungsenergie, können der Fluss der Röntgenstrahlen J , die Spektrometereffizienz D , der effektive Bereich der Probe A und der effektive Raumwinkel des Spektrometers $\Delta\Omega$ vernachlässigt werden.

2.5. XRR - Röntgenreflektometrie

Mittels XRR-Messungen (**X-Ray Reflectivity**) an dünnen Filmen und Mehrschichtsystemen können Informationen über Struktureigenschaften wie Schichtdicke, Brechungsindex und Grenzflächenrauheit gewonnen werden. Das Prinzip ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

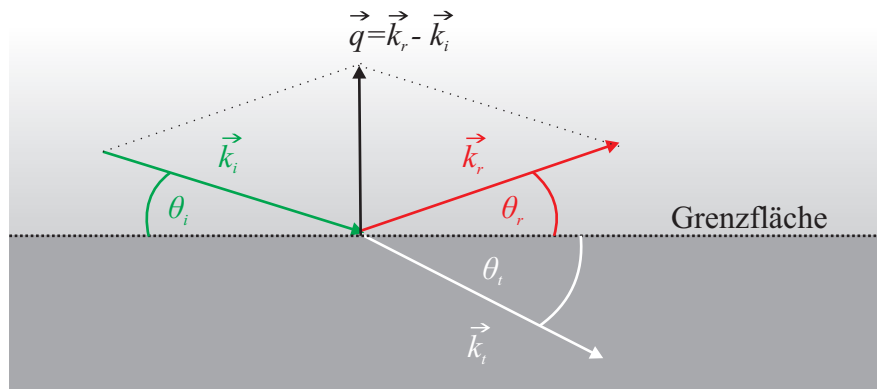


Abbildung 2.10.: Röntgenstrahlung mit dem Wellenvektor \vec{k}_i trifft unter dem Winkel θ_i auf eine Grenzfläche. Ein Teil der Strahlung wird unter dem Winkel θ_r reflektiert und ein Teil unter dem Winkel θ_t transmittiert. Der Streuvektor \vec{q} steht senkrecht auf der Grenzfläche. Angefertigt nach [25].

Elektromagnetische Strahlung mit dem Wellenvektor \vec{k}_i trifft unter einem Einfallswinkel θ_i auf eine Probenoberfläche und wird teilweise unter einem Einfallswinkel $\theta_r = \theta_i$ reflektiert und teilweise unter einem Transmissionswinkel θ_t gebrochen. Dem reflektierten Strahl wird der Wellenvektor \vec{k}_r und dem transmittierten Strahl der Wellenvektor \vec{k}_t zugeordnet. Entgegen der üblichen Konvention in der Optik wird θ_i wie auch bei XRD (vgl. Kapitel 2.2) als Winkel zwischen Strahl und Oberfläche der Probe definiert. Dadurch, dass während der Messung $\theta_i = \theta_r$ gilt, steht der Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i$ immer senkrecht zur Probenoberfläche. Unter der Annahme einer elastischen Streuung ergibt sich aufgrund von Energieerhaltung $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_r| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$ der Betrag von \vec{q} zu

$$|\vec{q}| = 2k \sin \theta_i = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_i. \quad (2.45)$$

Durch Variation des Einfallswinkels, wird auch der Betrag des Streuvektors während der Messung variiert.

Bei der Verwendung von Röntgenstrahlung ist der Realteil des Brechungsindex

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.46)$$

für alle Materialien kleiner als 1, sodass bei kleineren Einfallswinkeln beim Übergang von Vakuum zu Materie Totalreflexion auftritt [64]. δ beschreibt die Dispersion

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho \quad (2.47)$$

und β die Absorption

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (2.48)$$

mit dem klassischen Elektronenradius r_e , der Elektronendichte ρ und dem Absorptionskoeffizienten μ . Sowohl δ als auch β sind abhängig vom Material und von der Energie der verwendeten Röntgenstrahlen und verantwortlich für die Streuwahrscheinlichkeit der Röntgenstrahlung im Material. Trifft Röntgenstrahlung unter einem kleineren Winkel als dem kritischen Winkel $\theta_c \approx \sqrt{2\delta}$ auf die Probe wird keine Strahlung transmittiert. Für $\theta_i > \theta_c$ wird weniger reflektiert und stattdessen mehr transmittiert, was einen Abfall der gemessenen Intensität bewirkt. Befindet sich auf der Probe eine oder mehrere Schichten, kann an jeder weiteren Grenzfläche die von der Oberfläche der Probe transmittierte Strahlung erneut transmittiert und reflektiert werden. Die an den Grenzflächen reflektierten Strahlen können konstruktiv oder destruktiv miteinander interferieren und bewirken Oszillationen der gemessenen Intensität bei Variation von \vec{q} . Die Oszillationen werden auch *Kiessig-Fringes* genannt.

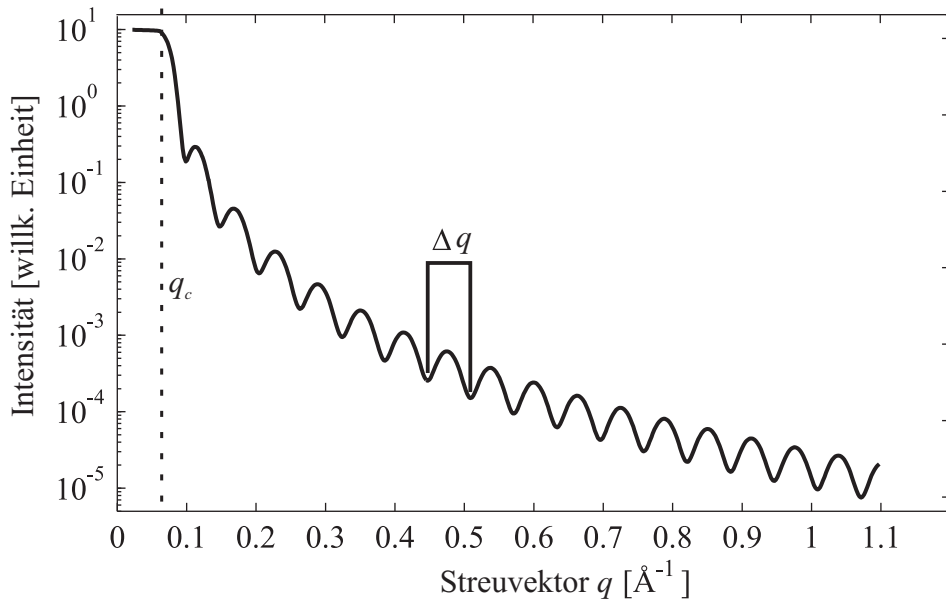


Abbildung 2.11.: Beispielkurve einer XRR-Messung für ein Einzelschichtsystem auf einem Substrat. Die reflektierte Intensität wird in Abhängigkeit vom Streuvektor gemessen. Bis zu q_c tritt Totalreflexion auf. Danach zeigt die Messung Oszillationen, die auf Interferenzeffekte zurückzuführen sind. Der Abstand zweier benachbarter Oszillationen ist durch Δq gegeben. Entnommen aus [46] und angepasst.

Speziell für ein Einzelschichtsystem lässt sich in guter Näherung aus dem Abstand Δq zweier benachbarter Oszillationen die Schichtdicke

$$D = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (2.49)$$

der Schicht bestimmen (vergleiche Abbildung 2.11). Für mehrere Schichten können durch mehrfach auftretende Interferenzen die unterschiedlichen Oszillationen zum Teil nicht mehr eindeutig voneinander getrennt werden. Um die Schichtdicken zu bestimmen, muss die gemessene Intensität für das erwartende Schichtmodell simuliert werden. Durch das Anpassen der modellierten Reflektivität an die experimentellen Daten, können Dicke, Dispersion, Absorption als auch Rauheit jeder jeweiligen Schicht und Grenzfläche bestimmt werden. Hierzu kann der Parrat-Algorithmus [65]

$$R_{j-1,j} = \frac{r_{j-1,j} + R_{j,j+1}e^{iD_jq_j}}{1 + r_{j-1,j}R_{j,j+1}e^{iD_jq_j}} \quad (2.50)$$

genutzt werden, bei dem die Reflektivität zwischen der j -ten und $(j-1)$ -ten Schicht rekursiv ermittelt werden kann. D_j ist die jeweilige Schichtdicke, q_j der jeweilige Streuvektor und $r_{j-1,j}$ der Fresnel-Reflexionskoeffizient der Grenzfläche zwischen $(j-1)$ -ter und j -ter Schicht.

3. Materialsystem

Die Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Materialien erfolgt in diesem Kapitel. Als Substrate dienen Magnesiumoxid und mit Niob dotiertes Strontiumtitanat.

3.1. MgO - Magnesiumoxid

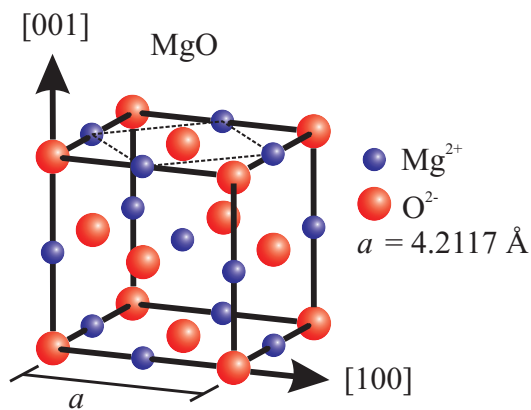


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Einheitszelle von MgO. Die Einheitszelle der (001)-Oberfläche ist gestrichelt eingezeichnet. Angefertigt nach [45].

Magnesiumoxid (MgO) kristallisiert in der Steinsalzstruktur mit der Gitterkonstanten $a_{\text{MgO}} = 4.2117 \text{ \AA}$ [23] und ist diamagnetisch. MgO besteht aus Mg^{2+} - und O^{2-} -Ionen im Verhältnis 1 : 1 (vergleiche Abbildung 3.1). Beide Ionenarten bilden ein fcc-Gitter (*face centered cubic*), welche gegeneinander um die halbe Gitterkonstante verschoben sind. Mit einer Bandlücke von 7.8 eV [66] ist MgO ein Isolator, wodurch Aufladungseffekte bei LEED- und XPS-Messungen auftreten können. Im Bezug zur Volumeneinheitszelle ist die Oberflächeneinheitszelle um 45° verdreht mit einer Gitterkonstanten von $a_s = a_{\text{MgO}}/\sqrt{2} = 2.9781 \text{ \AA}$.

3.2. SrTiO₃ - Strontiumtitanat

Strontiumtitanat (SrTiO₃, kurz: STO) kristallisiert bei Raumtemperatur in einer kubischen Perowskitstruktur mit der Gitterkonstanten $a_{\text{STO}} = 3.905 \text{ \AA}$ [68]. Die Sr^{2+} -Ionen besetzen jeweils die Eckpunkte des Kubus. Im Zentrum des Kubus befindet sich ein Ti^{4+} -Ion, welches von 6 O^{2-} -Ionen umgeben ist. Die O^{2-} -Ionen befinden sich auf den Flächen-seiten. Dies führt zu alternierenden TiO₂- und SrO-Schichten in der [001]-Richtung, sodass die Oberfläche entweder durch eine TiO₂- oder SrO-Schicht gebildet wird. Dadurch, dass STO eine Bandlücke von 3.25 eV [69] besitzt, ist STO ebenso wie MgO ein Isolator. Um Aufladungseffekte zu vermeiden, können STO-Substrate mit Nb dotiert werden, damit die Substrate leitfähig werden.

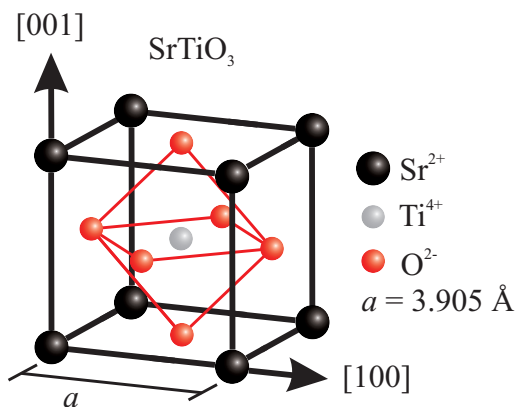


Abbildung 3.2.: Darstellung der kubischen Perowskitstruktur von STO. Anfertigt nach [67].

3.3. CoO - Cobaltoxid

Das Cobaltoxid CoO kristallisiert wie MgO in Steinsalzstruktur. Die Gitterkonstante beträgt $a_{\text{CoO}} = 4.26 \text{ \AA}$ [70]. Die vorhandenen Co^{2+} - und O^{2-} -Ionen liegen ebenso in einem Verhältnis von 1 : 1 vor und bilden jeweils ein eigenes fcc-Gitter, das um die halbe Gitterkonstante verschoben ist. Die Gitterkonstante der Oberflächeneinheit zelle beträgt 3.012 \AA . Relativ zur Volumeneinheit zelle ist die Oberflächeneinheit zelle zu dieser um 45° verdreht. Die Bandlücke von CoO beträgt 2.6 eV [70]. Ferner ist CoO bis zu einer Néel-Temperatur von 19.85°C antiferromagnetisch [71].

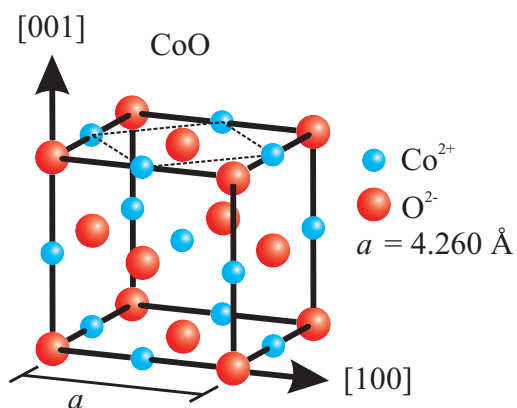


Abbildung 3.3.: Darstellung des CoO-Kristallgitters mit eingezeichneter Oberflächeneinheit zelle der (001)-Oberfläche (gestrichelt).

3.4. Fe₃O₄ - Magnetit

Eisenoxid kann in verschiedenen Formen vorliegen. Von diesen ist Magnetit thermodynamisch das Stabilste und enthält im Gegensatz zu den anderen Eisenoxiden sowohl zweiwertige als auch dreiwertige Eisenionen. Fe_3O_4 kristallisiert in der inversen Spinellstruktur ($\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$) mit einer Gitterkonstanten von $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8.396 \text{ \AA}$ [23]. 32 O^{2-} -Ionen bilden ein fcc-Untergitter. Von diesem sind jeweils ein Viertel der 32 Oktaederlücken zu gleichen Teilen von Fe^{2+} - als auch von Fe^{3+} -Ionen besetzt. Die Verteilung der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen ist bei Raumtemperatur zufällig. Die 64 Tetraederlücken werden zu einem Achtel von Fe^{3+} -Ionen besetzt. Die (001)-Oberfläche zeigt eine (1×1) -Oberflächeneinheit zelle, die um 45° verdreht zur Volumeneinheit zelle vorliegt. Zusätz-

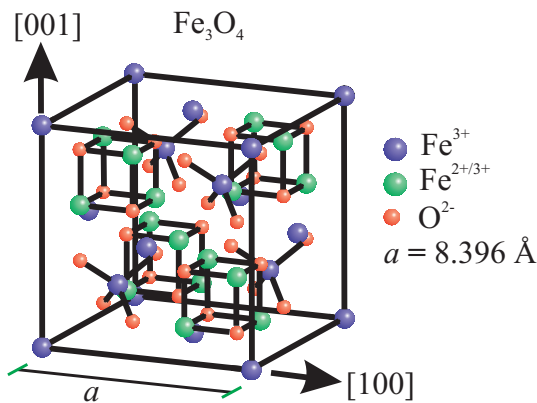


Abbildung 3.4.: Einheitszelle des Magnetits. Entnommen aus [72].

lich bildet Magnetit im Gegensatz zu anderen Eisenoxiden aufgrund der Oberflächenrekonstruktion eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur. Weiterhin ist Magnetit bis zu einer Curie-Temperatur von 858°C ferrimagnetisch und ein Halbmetall [22]. Der Ferrimagnetismus entsteht durch die antiferromagnetische Kopplung zwischen den Fe^{3+} -Ionen auf den oktaedrischen und tetraedrischen Plätzen. Das verbleibende magnetische Moment von Magnetit ist auf die Fe^{2+} -Ionen auf den oktaedrischen Plätzen zurückzuführen.

3.5. CoFe_2O_4 - Cobaltferrit

Das Ferrit CoFe_2O_4 (kurz CFO) kristallisiert wie Magnetit in der inversen Spinellstruktur ($\text{Fe}^{3+}[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$). Die Gitterkonstante von CFO beträgt $a_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 8.392 \text{ \AA}$ [73]. Analog zu Fe_3O_4 bilden 32 O^{2-} -Ionen ein fcc-Untergitter, dessen Tetraederlücken von Fe^{3+} -Ionen besetzt werden. Die Oktaederlücken werden zu gleichen Teilen willkürlich von Fe^{3+} und Co^{2+} -Ionen besetzt. Ebenso ist die Oberflächeneinheitszelle der (001)-Oberfläche relativ zur Volumeneinheitszelle um 45° verdreht. Bis zu einer Curie-Temperatur von 793°C ist Cobaltferrit wie Magnetit ferrimagnetisch [22]. Der Ferrimagnetismus entsteht bei CFO durch die antiferromagnetische Kopplung zwischen den Fe^{3+} -Ionen auf den oktaedrischen und tetraedrischen Plätzen, wobei das verbleibende magnetische Moment durch die Co^{2+} -Ionen auf den oktaedrischen Plätzen entsteht.

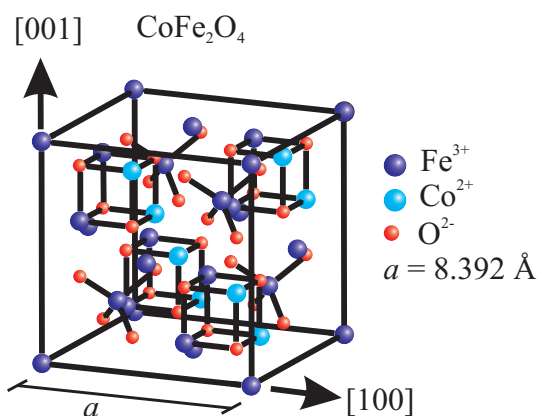


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung der Einheitszelle von Cobaltferrit.

3.6. Überblick über die Gitterfehlpassungen

Zur Übersicht sind basierend auf Gleichung 2.7 die Gitterfehlpassungen von CoO-, Fe₃O₄- und CoFe₂O₄-Schichten bei der Verwendung von MgO oder SrTiO₃ als Substrat in Tabelle 3.1 dargestellt. Die Gitterfehlpassung aller Schichten auf MgO sind deutlich kleiner als auf SrTiO₃.

Schicht: Substrat:	CoO (4.26 Å)	Fe ₃ O ₄ (8.396 Å)	CoFe ₂ O ₄ (8.392 Å)
MgO (4.2117 Å)	1.15 %	-0.33 %	-0.37 %
SrTiO ₃ (3.905 Å)	9.09 %	7.50 %	7.45 %

Tabelle 3.1.: Vergleich der Gitterfehlpassungen von CoO-, Fe₃O₄- und CoFe₂O₄-Schichten bei der Verwendung von MgO oder SrTiO₃ als Substrat. Die Gitterkonstante des jeweiligen Materials ist in Klammern mit dargestellt.

4. Experimentelle Grundlagen

Aufgrund der großen Wechselwirkung von Elektronen mit Materie müssen Messmethoden wie XPS (Soft-XPS und HAXPES) und LEED unter Ultrahochvakuumbedingungen (kurz: UHV, Druck $< 10^{-8}$ mbar) durchgeführt werden, damit die Photoelektronen beim XPS beziehungsweise die gebeugten Elektronen beim LEED detektiert werden können. Zusätzlich ist dadurch gewährleistet, dass sich nach Probenpräparationen keine Fremdatome auf Oberflächen und in Filmen befinden. Die für diese Arbeit verwendete UHV-Anlage besteht aus mehreren einzelnen Kammern, welche durch Plattenventile voneinander getrennt sind (siehe Abbildung 4.1). Die UHV-Bedingungen werden durch eine Kombination von Drehschieberpumpen, Turbomolekularpumpen und Ionengetterpumpen mit Titansublimator erreicht.

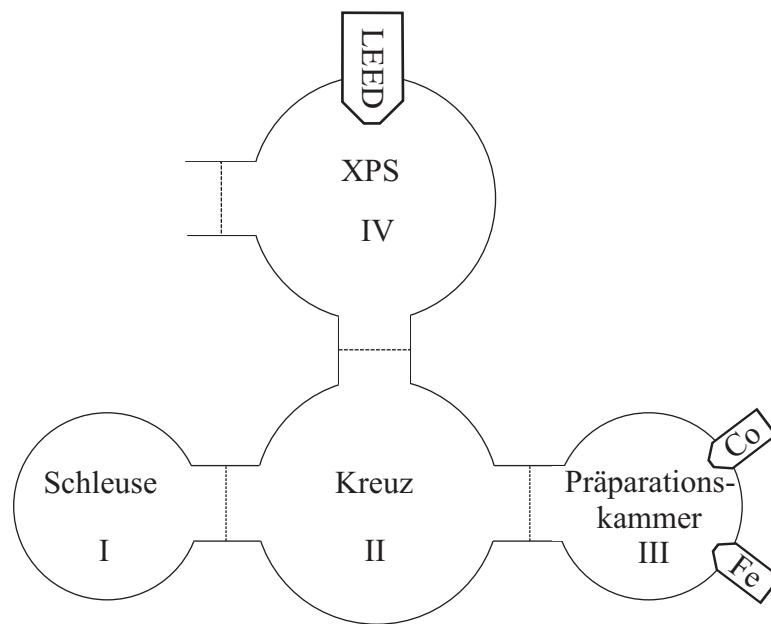


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der UHV-Anlage, welche aus einer Schleuse (I), einem Kreuz (II), einer Präparationskammer (III) und einer XPS-Kammer mit einer LEED-Messanlage (IV) besteht. Die Cobalt- und Eisenverdampfer befinden sich in der Präparationskammer. Angefertigt nach [74].

4.1. Probenpräparation

Die MgO(001)- und SrTiO₃(001)-Substrate wurden einseitig poliert von der Firma *Cry-sTec* hergestellt. Um Verunreinigungen zu vermeiden, befanden sich die (1 × 1) cm² großen Substrate während der Lieferung unter Argonatmosphäre. Für die Probenpräparation

wurden die Substrate zusätzlich *in situ* bei einer Temperatur von 400 °C und unter einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar gereinigt. Abschließende Soft-XPS- und LEED-Messungen dienten zur Kontrolle. Für sämtliche Temperaturwerte in dieser Arbeit wird eine Ungenauigkeit von ± 25 °C angenommen sowie für die Werte der Sauerstoffpartialdrücke eine Ungenauigkeit von ± 10 % angenommen wird.

Um die bestmöglichen Aufdampfbedingungen für ein möglichst kristallines Wachstum von CoO zu finden, wurde der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks und der Substrattemperatur auf das Schichtwachstum untersucht. Dazu wurden Cobaltoxidschichten zunächst unter unterschiedlichen Sauerstoffatmosphären mittels reaktiver Molekularstrahlepitaxie (siehe Kapitel 2.1.4) auf MgO(001) bei einer Substrattemperatur von 250 °C aufgedampft. Der Sauerstoffpartialdruck wurde von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar über $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und $5 \cdot 10^{-6}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-6}$ mbar variiert. Die Charakterisierung der Schichten erfolgte *in situ* über abschließende Soft-XPS- und LEED-Messungen und *ex situ* über XRD-Messungen. Die Schichtdicken wurden mit XRR-Messungen bestimmt.

Anschließend wurde bei optimalem Sauerstoffpartialdruck der Einfluss der Substrattemperatur untersucht. Untersuchungen von Kim-Ngan *et al.* zeigten für Substrattemperaturen oberhalb von 250 °C Diffusion und Oberflächensegregation von Mg^{2+} -Ionen aus MgO-Substraten in darüberliegende Fe_3O_4 -Schichten [75, 76]. Um eine mögliche Diffusion von Mg^{2+} in Cobaltoxidschichten zu verhindern, wurde Cobaltoxid bei unterschiedlichen Substrattemperaturen stattdessen auf $SrTiO_3(001)$ per RMBE aufgedampft. Die Substrattemperatur wurde von 150 °C in 100 °C-Schritten bis 435 °C variiert. Die Schichten wurden ebenso mittels Soft-XPS-, LEED-, XRD- und XRR-Messungen charakterisiert. Damit die Abweichung der Schichtdicken der Cobaltoxidschichten untereinander nicht zu groß ist, wurde bei allen hergestellten Schichten der Emissionsstrom konstant auf (30.0 ± 0.2) mA, die Hochspannung auf 1.25 kV und die Frequenzänderung des Schwingquarzes auf $(20\,000 \pm 50)$ Hz gehalten.

Für die Herstellung der Magnetit/Cobaltoxid-Doppelschichten wurde Cobaltoxid bei optimalem Sauerstoffpartialdruck und optimaler Substrattemperatur auf $SrTiO_3(001)$ per RMBE aufgedampft. Der Emissionsstrom und die Hochspannung entsprach den Werten von den vorangegangenen Untersuchungen. Anschließend wurde auf den Proben Magnetit unter einer Sauerstoffatmosphäre von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und bei einer Probentemperatur von 350 °C per RMBE aufgedampft. Der Emissionsstrom betrug (30.0 ± 0.2) mA und die Hochspannung 1.25 kV. Die Schichtdicken der Cobaltoxid- und der Magnetitschicht wurden so gewählt, dass bei einer Durchmischung der Schichten durch nachträgliches Heizen (*post-annealing*) gemäß der Bildung einer Cobaltferritschicht die Cobaltoxidschicht relativ zur Magnetit-Schicht überstöchiometrisch, stöchiometrisch oder unterstöchiometrisch vorliegt. Aufgrund eines späteren Defekts des Eisenverdampfers wurde Magnetit bei der unterstöchiometrischen Probe mit einem anderen Eisenverdampfer aufgebracht. Die Interdiffusion der Schichten wurde mittels Soft-XPS-, HAXPES-, XRD- und XRR-Messungen am Synchrotron *Diamond Light Source* untersucht. Da die Messungen an zwei unterschiedlichen *Beamlines* (I07 und I09) durchgeführt worden sind, wurden die Proben im Vorfeld in zwei Teile geteilt. Die Interdiffusion der Proben durch XRD- und XRR-Messungen wurde nach jedem Heizschritt beginnend ab einer Temperatur von 300 °C in 100 °C-Schritten bis 600 °C untersucht. Soft-XPS- und HAXPES-Messungen wurden nach

jedem Heizschritt beginnend ab einer Temperatur von 400 °C in 100 °C-Schritten bis 600 °C durchgeführt. Bei jedem Heizschritt befand sich die jeweilige untersuchte Probe in einer Sauerstoffatmosphäre von jeweils $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Geheizt wurde jeweils für 30 min.

4.2. XPS-Messapparatur

Die verwendeten XPS-Messapparaturen bestehen aus einer Röntgenquelle, einem Linsensystem und einem Halbkugelanalysator mit Detektor. Abbildung 4.2 zeigt schematisch den Aufbau.

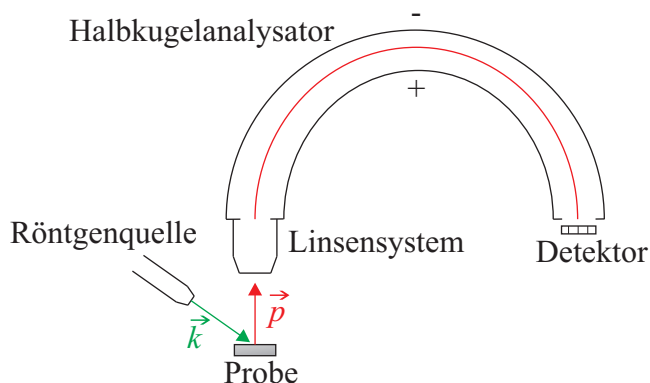


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung einer XPS-Anlage. Die Photoelektronen \vec{p} werden mittels Photoeffekt aus einer Probe herausgelöst und von einem Spektrometer bestehend aus einem Halbkugelanalysator mit vorgeschaltetem Linsensystem und einem Detektor detektiert. Angefertigt nach [77].

Die herausgelösten Photoelektronen werden mittels eines vorgeschalteten Linsensystems auf den Eingang eines Halbkugelanalysators fokussiert. Zusätzlich können die Photoelektronen durch ein zwischen zwei Gittern angelegtes elektrisches Feld auf eine bestimmte Energie, der Passenergie des Halbkugelanalysators, beschleunigt oder abgebremst werden. Hierdurch erreichen alle Photoelektronen den Halbkugelanalysator mit der gleichen kinetischen Energie, sodass die spektrale Auflösung konstant bleibt. Der Halbkugelanalysator besteht aus zwei konzentrischen Halbkugelschalen zwischen denen sich eine konstante Potentialdifferenz befindet. Dadurch werden die Photoelektronen auf kreisförmige Bahnen abgelenkt. Die Radien sind abhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen, sodass nur Photoelektronen von einem Detektor detektiert werden können, deren kinetische Energie der Passenergie entspricht. Das XP-Spektrum wird durch Variation der Brems- oder Beschleunigungsspannung des Linsensystems aufgenommen.

Für die Soft-XPS-Messungen der Cobaltoxid-Schichten, welche bei variierenden Aufdampfbedingungen hergestellt worden sind, wurde als Röntgenstrahlung nicht-monochromatische Al $K_{\alpha 1/2}$ -Strahlung verwendet, welche eine Anregungsenergie von $E_{\text{ph}} = 1486.6$ eV besitzt. Für die Untersuchungen am Synchrotron an der *Beamline I09* wurde linear (horizontal) polarisierte Synchrotronstrahlung verwendet. Bei den Soft-XPS-Messungen betrug die Anregungsenergie $E_{\text{ph}} = 1100$ eV beziehungsweise bei den HAXPES-Messungen $E_{\text{ph}} = 5929.77$ eV. Zur winkelabhängigen Messung beim HAXPES wurde ein Analysator verwendet, der einen Akzeptanzwinkel von $\pm 30^\circ$ beziehungsweise insgesamt 60° besitzt. Die Geometrie der Messungen am Synchrotron an der *Beamline I09* ist schematisch in Abbildung 4.3 dargestellt.

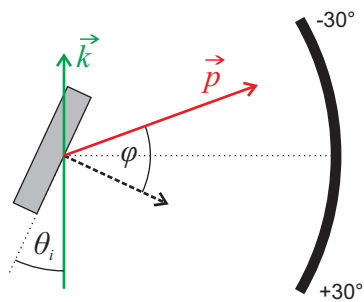


Abbildung 4.3.: Geometrie für die winkelaufgelösten HAXPES-Messungen. Linear polarisierte Synchrotronstrahlung \vec{k} trifft unter einem Winkel θ_i auf die Probe und die herausgelösten Photoelektronen \vec{p} werden im Bezug zur Oberflächennormale der Probe unter einem Winkel φ detektiert. Die einfallende Synchrotronstrahlung ist senkrecht zur Analysatornormalen. Entnommen aus [77] und angepasst.

Die Synchrotronstrahlung \vec{k} trifft bezogen auf die Probenoberfläche unter einem Winkel θ_i auf die Probe. Die unter dem Photoemissionswinkel φ herausgelösten Photoelektronen \vec{p} werden winkelabhängig relativ zur Flächennormalen der Probe von einem 2D-Detektor detektiert. Als Einfallswinkel der Synchrotronstrahlung auf die Probe wurde für die durchgeführten Messungen ein Winkel von $\theta_i = 30^\circ$ gewählt.

4.3. LEED-Messanlage

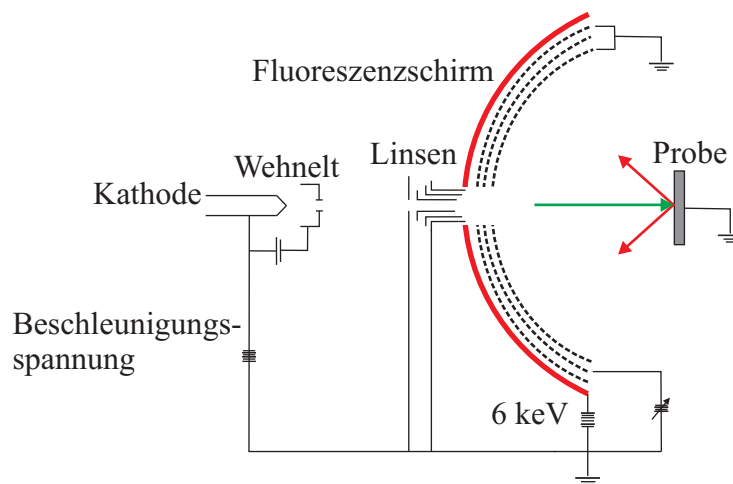


Abbildung 4.4.: Versuchsaufbau für LEED-Messungen. Elektronen werden mittels Glühemission aus einer Kathode emittiert und an der Probe gebeugt. Das resultierende Beugungsbild wird auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet. Angefertigt nach [27].

Die Elektronen werden durch eine Elektronenkanone, welche aus einer Kathode und einem Wehnelt-Zylinder besteht, erzeugt und auf eine Probe beschleunigt, bei der diese an der Oberfläche gebeugt werden. Die Elektronenkanone wird mit einer Stromstärke von 2.26 A betrieben. Das zwischen der Elektronenkanone und der Probe liegende Linsensystem dient zur Fokussierung des Elektronenstrahls. Die Probe befindet sich im Krümmungsmittelpunkt eines Leuchtschirms (Fluoreszenzschirm) und drei konzentrisch feinmaschigen Gittern. Das erste innere Gitter befindet sich auf Erdpotential und erzeugt einen feldfreien Raum zwischen Analysator und Probe, wodurch sich die Elektronen gradlinig ausbreiten

können. Das zweite und mittlere Gitter liegt auf einem "Abbremspotential", welches die Detektion von unelastisch gestreuten Elektronen verhindert. Das dritte und letzte Gitter liegt wie das erste Gitter auf Erdpotential und dient zur Abschirmung des Potentials des zweiten Gitters. Das durch die Beugung der Elektronen resultierende Beugungsbild wird auf einen Leuchtschirm abgebildet, bei dem eine Spannung von 6 kV angelegt ist.

4.4. XRR- und XRD-Messaufbau

Die Cobaltoxid-Schichten auf MgO(001) sowie auf STO(001) wurden *ex situ* an der Universität Bielefeld an einem Laborröntgendiffraktometer vermessen. Als Röntgenstrahlung wurde die nicht-monochromatische $K_{\alpha 1/\alpha 2/\beta}$ -Strahlung einer Kupferanode ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1.540\,56\text{ \AA}$, $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1.544\,43\text{ \AA}$, $\lambda_{K_{\beta}} = 1.392\,25\text{ \AA}$) verwendet. Die Magnetit/Cobaltoxid-Doppelschichten auf STO(001) wurden *in situ* an der *Diamond Light Source* an der Beamline I07 vermessen. Hierbei wurde Synchrotronstrahlung verwendet, welche eine Energie von 20 keV und eine Wellenlänge von 0.6199 \AA besitzt. Zur unabhängigen Ausrichtung der Probe war diese auf einem Hexapod montiert, welcher eine Bewegung mit sechs Freiheitsgraden gewährleistet. Das Diffraktometer war ein 2+3-Kreis-Diffraktometer mit zusätzlichem 2D-Detektor. Bei allen XRR- und XRD-Messungen wurde in der $\theta/2\theta$ -Geometrie gemessen. Der Einfallswinkel der einfallenden Röntgenstrahlung θ zwischen Probe und Strahlung wird variiert, während die gebeugten Röntgenstrahlung im Winkel von 2θ von einem Detektor gemessen werden. Gleichzeitig wird bei einer Variation von θ der Betrag von \vec{q} in (00L)-Richtung variiert, sodass entlang der (00L)-Stange gemessen wird. Das Messprinzip ist in Abbildung 4.5 (a) dargestellt. Basierend auf der in Kapitel 2.2 eingeführten Notation der Winkel, wurde in der Abbildung die Notation übernommen, sodass der Winkel θ_i dem gerade aufgeführten Einfallswinkel θ entspricht. Abbildung 4.5 (b) zeigt die Darstellung der Messgeometrie im reziproken Raum.

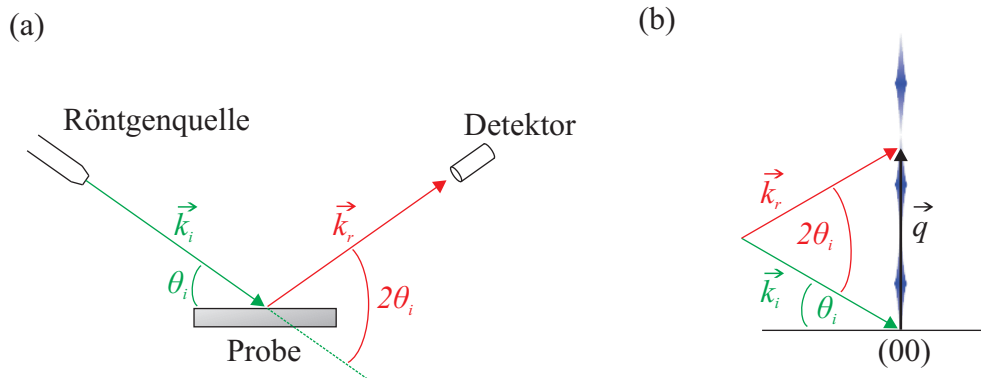


Abbildung 4.5.: (a) Darstellung der $\theta/2\theta$ -Geometrie. Die gebeugten Röntgenstrahlen \vec{k}_r werden bezüglich der im Winkel θ_i einfallenden Röntgenstrahlen \vec{k}_i im Winkel von $2\theta_i$ gemessen. (b) Darstellung der $\theta/2\theta$ -Geometrie im reziproken Raum. Durch Variation des Einfallswinkels wird bei gleichbleibender Messgeometrie der Streuvektor in (00L)-Richtung variiert.

5. Einfluss der Aufdampfbedingungen auf das Schichtwachstum von Cobaltoxid

Die Präsentation der Ergebnisse des Einflusses der verschiedenen Aufdampfbedingungen auf das Schichtwachstum von Cobaltoxid ist unterteilt in zwei Abschnitte. Da der Einfluss der Substrattemperatur bei optimal gefundenem Sauerstoffpartialdruck untersucht wurde, werden im Folgenden zuerst die Ergebnisse für den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks gezeigt und danach die Ergebnisse für den Einfluss der Substrattemperatur. Die Schichtdicken aller hergestellten Cobaltoxidschichten liegen im Bereich zwischen ungefähr 5 nm und 8 nm (vergleiche Kapitel 5.1.3 und 5.2.3), sodass beispielsweise in den Soft-XPS-Spektren keine Signale vom Substrat auftreten. Des Weiteren wird zur Vereinfachung in den Legenden der gezeigten Abbildungen für die Zehnerpotenzen "10^X" die Notation "EX" mit $X \in \mathbb{Z}$ genutzt.

5.1. Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks

5.1.1. Ergebnisse der Soft-XPS-Messungen

Um Aussagen über den Oxidationszustand des Cobalts und die Stöchiometrie der aufgedampften Cobaltoxidschichten zu treffen, wurden Soft-XPS-Messungen mit einer Anregungsenergie von 1486.6 eV direkt nach dem Aufdampfen *in situ* durchgeführt. Für die Ermittlung des Oxidationszustandes wird zunächst das jeweilige Co 2p-Spektrum betrachtet (vergleiche Abbildung 5.1). Die Co 2p-Spektren als auch alle weiteren Spektren wurden aufgrund von Aufladungseffekten analog zur Kalibrierung von Eisenoxidspektren auf das O 1s-Signal ($E_B = 530$ eV) kalibriert [78, 79]. In der Literatur wird für das O 1s-Signal von CoO und Co₃O₄ vielfältig eine Bindungsenergie von 529.5 eV bis 530 eV gezeigt [80], sodass die Kalibrierung für die in dieser Arbeit gezeigten Spektren vereinbar mit der Kalibrierung von Eisenoxidspektren ist.

Durch die Spin-Bahn-Aufspaltung liegt das Co 2p-Spektrum als Co 2p_{1/2}- und als Co 2p_{3/2}-Signal vor. Das Co 2p_{1/2}-Signal liegt bei allen Proben bei $E_B = (796.5 \pm 0.2)$ eV und das Co 2p_{3/2}-Signal bei $E_B = (780.5 \pm 0.2)$ eV. Da die Co 2p-Signale bei unterschiedlichen Oxidationszuständen von Cobalt in Cobaltoxiden eine ähnliche chemische Verschiebung aufweisen, lässt sich anhand der Co 2p-Positionen nicht zuverlässig auf den Oxidationszustand schließen [81, 80, 82]. Zusätzlich zeigen alle hergestellten Proben neben den Co 2p-Signalen *shake-up*-Satelliten bei höheren Bindungsenergien. Im Gegensatz zu den Co 2p-Positionen ist die Anzahl und die Bindungsenergie der Satelliten charakteristisch für den Oxidationszustand [82]. Die Position der Satelliten in den gemessenen Co 2p-Spektren liegen bei $E_B = (802.9 \pm 0.3)$ eV und bei $E_B = (786.3 \pm 0.3)$ eV, wodurch sie innerhalb der Fehler den Positionen der Satelliten von stöchiometrischem CoO entsprechen [80]. Zum

Vergleich besitzen die *shake-up*-Satelliten von Co_3O_4 eine deutlich verminderte Intensität und sind um ungefähr 2 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben [83]. Zusätzlich sind die Co 2p-Signale von Co_3O_4 schärfer als bei CoO.

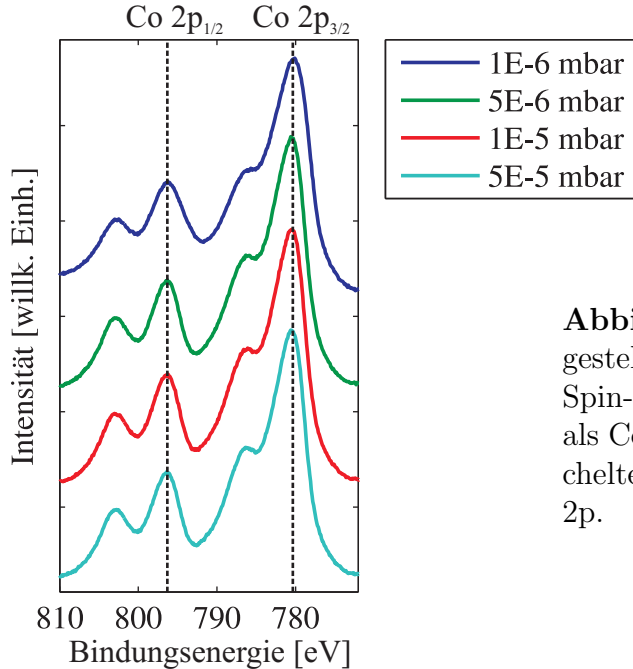


Abbildung 5.1.: Co 2p-Spektren der hergestellten Cobaltoxidschichten. Aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltung liegen die Spektren als Co $2p_{1/2}$ und als Co $2p_{3/2}$ vor. Die gestrichelten Linien zeigen die Positionen der Co 2p.

Informationen über die Stöchiometrie der Cobaltoxidschichten können aus dem Intensitätsverhältnis

$$\frac{I'_{\text{Co}}}{I'_{\text{Co}} + I'_{\text{O}}} \quad (5.1)$$

gewonnen werden, wozu die entsprechenden Co 3p- und O 2s-Orbitale genutzt worden sind. $I'_{\text{Co}/\text{O}}$ ist die auf den totalen Wirkungsquerschnitt σ normierte Intensität des Co 3p-beziehungsweise O 2s-Orbitals. Die Werte von σ wurden den theoretischen Berechnungen von Scofield [84] entnommen. Gemäß der relativ geringen Anregungsenergie der verwendeten Photonen und dadurch, dass die Photoelektronen nur unter dem magischen Winkel detektiert werden, kann die Winkelverteilung der Photoelektronen in guter Näherung vernachlässigt werden. Ebenso kann die *IMFP* vernachlässigt werden, da die Auswertung bei relativ ähnlichen Bindungsenergien erfolgte. Die Intensitäten der Orbitale im XP-Spektrum wurden gemäß Kapitel 2.4.2 ermittelt. Für die Co 3p-Signale wurde als Untergrund ein Shirley-Untergrund und für die O 2s-Signale ein linearer Untergrund verwendet. Da dem Co 3p-Signal mehrere Signale unterlagert sind, mussten für diesem verschiedene Fit-Funktionen genutzt werden, wobei für das O 2s-Signal eine Funktion bestehend aus einer Kombination einer Lorentz- und einer Gauß-Funktion genügte (vergleiche Abbildung 5.2 oben). Aufbauend auf den vorangegangenen Co 2p-Ergebnissen werden die Fitfunktionen entsprechend eines Co 3p-Signals einer CoO-Schicht gewählt. Nach den Ergebnissen von McIntyre und Cook [82] beträgt die Bindungsenergie vom Co 3p-Signal $E_B = (60.2 \pm 0.2)$ eV. Durch die geringe Spin-Bahn-Aufspaltung können im Spektrum die Co $3p_{1/2}$ - und Co $3p_{3/2}$ -Signale nicht getrennt voneinander aufgelöst werden, sodass nur

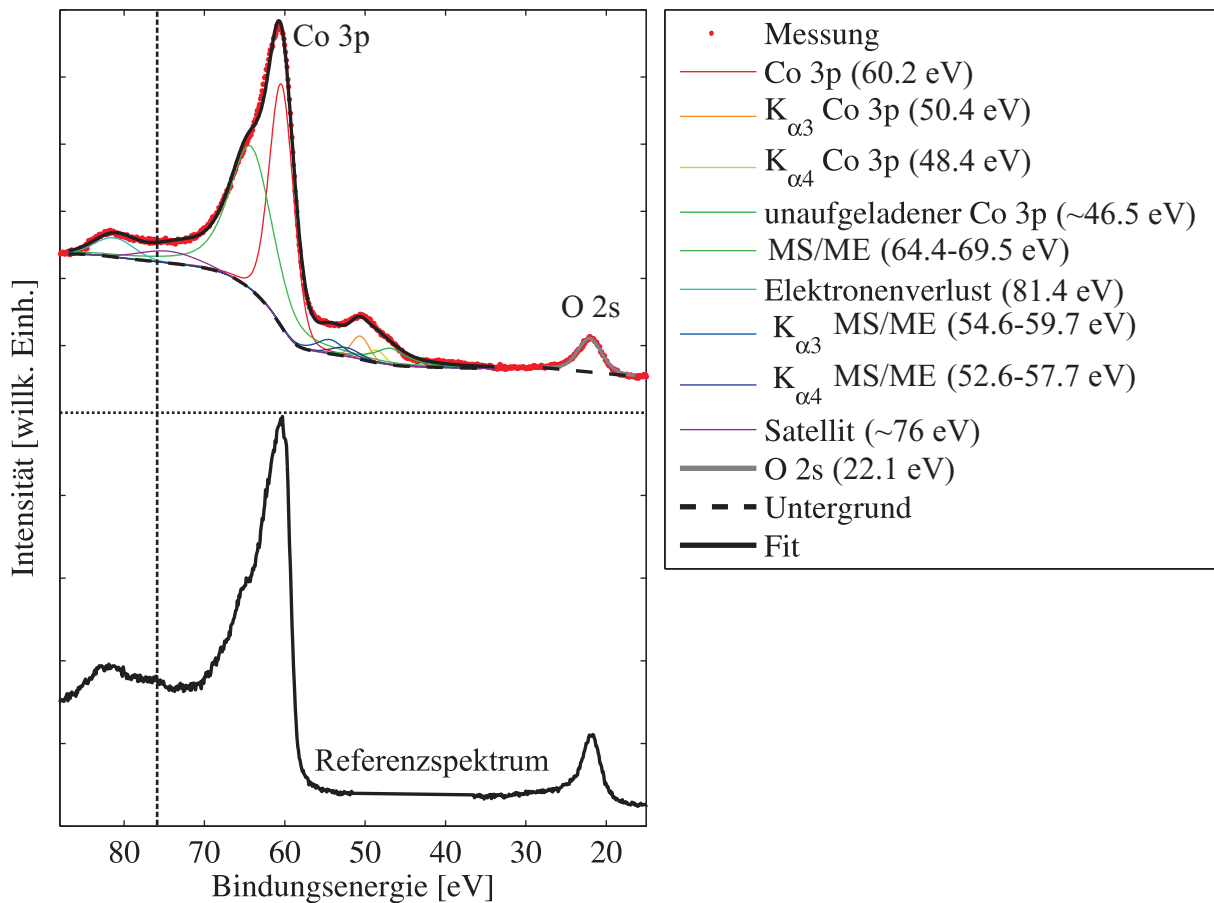


Abbildung 5.2.: Exemplarische Auswertung des Co 3p- und des O 2s-Signal mit den einzelnen Fitkurven. Für das Co 3p-Signal wurde ein Shirley-Untergrund verwendet und für das O 2s-Signal ein linearer Untergrund. Die Abkürzungen MS und ME stehen für Multiplettaufspaltung beziehungsweise Mehrelektronanregung. Zusätzlich ist ein Referenzspektrum eines CoO-Einkristalls gezeigt. Die vertikal gestrichelte Linie zeigt die Positionen des zusätzlich verwendeten Satelliten.

ein einzelnes Maximum angenommen worden ist. Ein weiteres Intensitätsmaximum liegt im Bereich zwischen 64.4 eV bis 69.5 eV und ebenso ein weiteres bei einer Bindungsenergie von 81.4 eV [85]. Das Intensitätsmaximum im Bereich zwischen 64.4 eV bis 69.5 eV setzt sich wiederum aus einem Signal aufgrund von Multiplettaufspaltung (MS) und einem aufgrund von Mehrelektronanregung (ME) zusammen. Den größten Beitrag liefert hierbei die Multiplettaufspaltung, weswegen ein einzelnes asymmetrisches Signal angenommen wird. Das Intensitätsmaximum bei 81.4 eV ist auf einen charakteristischen Energieverlust der Elektronen zurückzuführen. Durch die Verwendung einer nicht-monochromatischen Röntgenquelle tragen zusätzlich weitere Anregungsenergien zum Spektrum bei. In diesem Fall wurde nur die $K_{\alpha 3}$ - und $K_{\alpha 4}$ -Linie für die Maxima mit der größten Intensität (Co 3p und MS/ME) berücksichtigt. Die Intensität der Maxima durch die weiteren Anregungsenergien betragen für die $K_{\alpha 3}$ -Linie 6.4 % und für die $K_{\alpha 4}$ -Linie 3.2 % der Intensität der intensivsten $K_{\alpha 1/2}$ -Linie und sind zu dieser um 9.8 eV beziehungsweise 11.8 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Angesichts der Aufladungseffekte wurde ein weiteres

Maximum bei ungefähr (46.5 ± 0.5) eV angenommen, welches dem nicht-aufgeladenen Anteil entspricht. Ferner musste jeweils bei allen Proben ein Maximum bei ungefähr 76 eV angenommen werden, um das Spektrum in diesem Bereich zu rekonstruieren. Verglichen mit einem Referenzspektrum eines CoO-Einkristalls ist das Maximum dem Cobaltoxid zuzuordnen, wobei die Ursache für das Maximum nicht eindeutig ist (vergleiche Abbildung 5.2 unten).

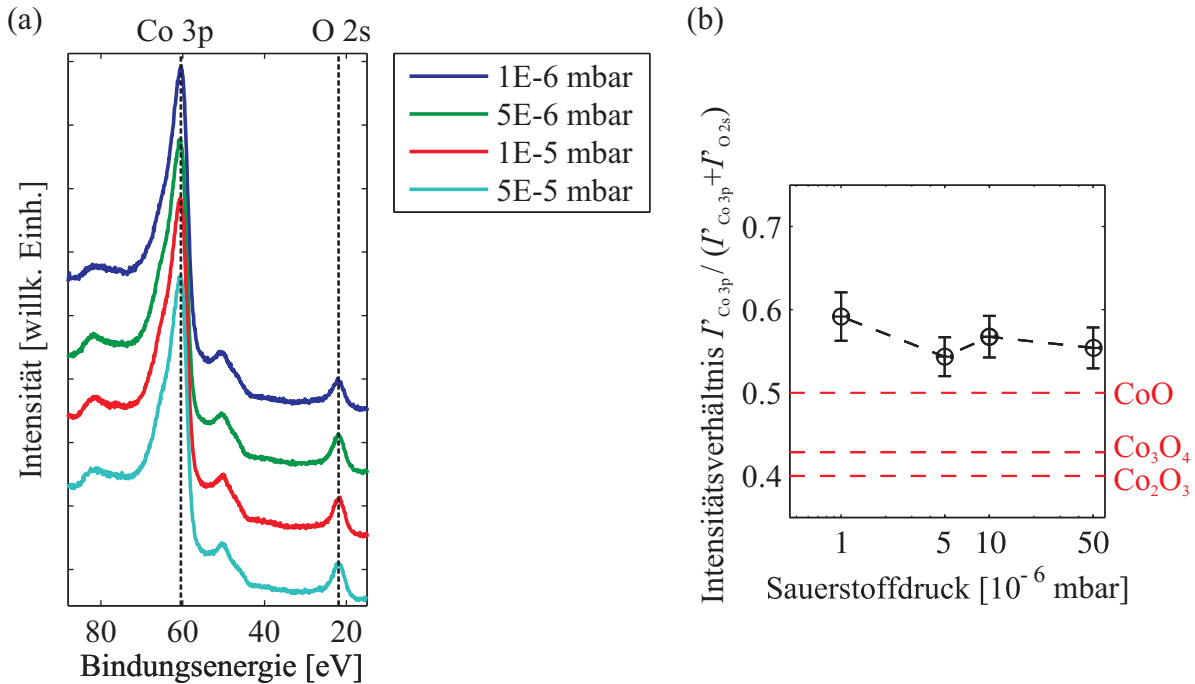


Abbildung 5.3.: (a) Co 3p- und O 2s-Signal der einzelnen Cobaltoxid-Schichten. In (b) ist das Intensitätsverhältnis $I'_{Co\ 3p} / (I'_{Co\ 3p} + I'_{O\ 2s})$ bei unterschiedlichem Sauerstoffpartialdruck dargestellt. Die schwarz gestrichelten Linien entsprechen den Co 3p und O 2s-Positionen. Die rot gestrichelten Linien entsprechen dem theoretisch zu erwartenden Intensitätsverhältnis für stöchiometrisches CoO, Co_3O_4 und Co_2O_3 .

Die jeweiligen Co 3p- und O 2s-Signale und die jeweiligen Intensitätsverhältnisse sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Für die XP-Spektren sind für die unterschiedlichen Cobaltoxid-Schichten keine merklichen Veränderungen zu erkennen. Das Co 3p-Signal liegt bei allen Proben bei einer Bindungsenergie von (60.5 ± 0.2) eV und das O 2s-Signal bei einer Bindungsenergie von (22.1 ± 0.2) eV. Das Intensitätsverhältnis zeigt mit steigendem Sauerstoffpartialdruck insgesamt eine Abnahme von einem Verhältnis von 0.59 ± 0.02 bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar bis zu einem Verhältnis von 0.55 ± 0.02 bei $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Verhältnisse bei $5 \cdot 10^{-6}$ mbar bis $5 \cdot 10^{-5}$ mbar mit 0.54 ± 0.02 bei $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und 0.56 ± 0.02 bei $1 \cdot 10^{-5}$ mbar innerhalb ihrer Fehler ebenso als konstant angesehen werden können. Die am häufigsten vorkommenden Cobaltoxide sind CoO und Co_3O_4 . Für stöchiometrisches CoO beträgt das Intensitätsverhältnis 0.5 und für stöchiometrisches Co_3O_4 ungefähr 0.43, sodass bezüglich der hergestellten Cobaltoxidschichten vermutlich von CoO-Schichten ausgegangen werden kann. Die Ursache für die größeren Intensitätsverhältnisse der hergestellten Schichten im Bezug zum theoretischen Intensitätsverhältnis von CoO könnte einerseits ein Konzentrationsgradient in den

Schichten sein, sodass der Co-Anteil zur Oberfläche hin zunimmt. Eine andere Möglichkeit wäre, dass Co an der Oberfläche nicht im Verhältnis 1:1 mit Sauerstoff oxidiert ist.

5.1.2. Ergebnisse der LEED-Messungen

Vor dem Aufdampfen der Cobaltoxidschicht wurden LEED-Messungen *in situ* an dem gereinigten Substrat durchgeführt, um die Struktur und kristalline Qualität der Oberfläche zu überprüfen. Da sich das Beugungsbild für das gereinigte MgO(001)-Substrat nicht änderte, wird exemplarisch in Abbildung 5.4 nur ein LEED-Bild von MgO(001) direkt vor dem Aufdampfen von CoO bei einer Energie von 170 eV gezeigt. Die Intensitätsunterschiede in dem aufgenommenen Beugungsbild ist unter anderem auf dynamische Streuung für Elektronenbeugung zurückzuführen.

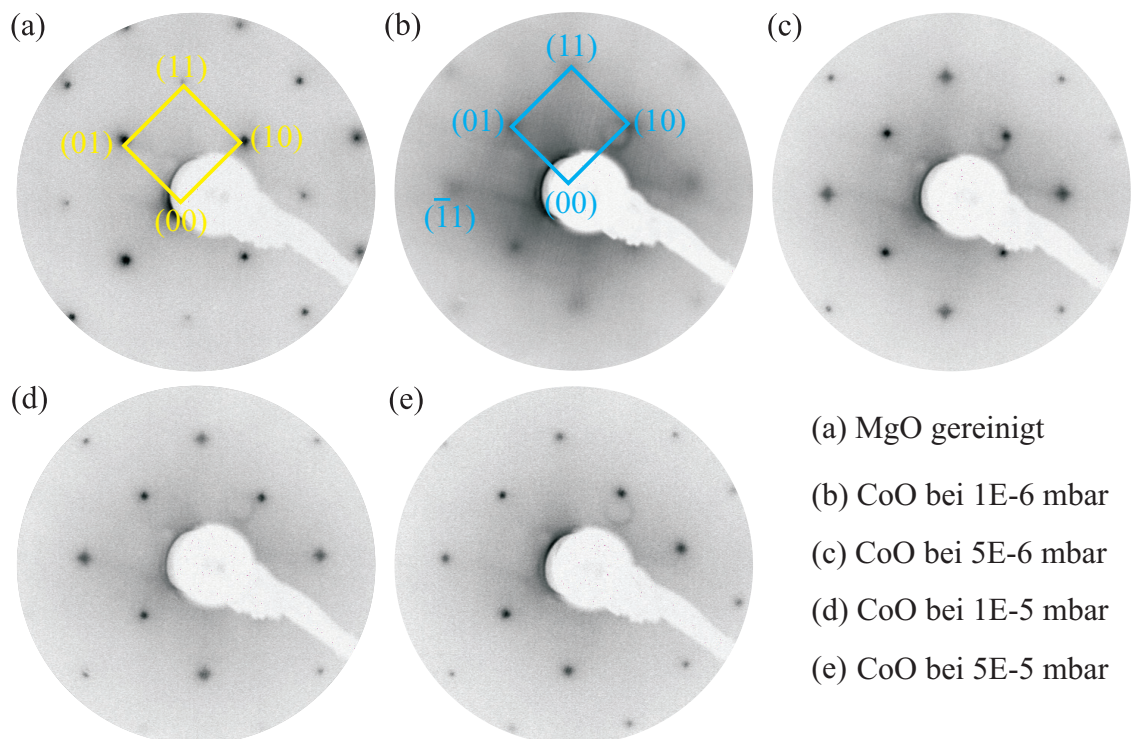


Abbildung 5.4.: LEED-Beugungsbilder bei einer Energie von 170 eV. (a) zeigt exemplarisch die (1×1) -Struktur vom gereinigten MgO-Substrat und (b)-(e) die (1×1) -Struktur der zu unterschiedlichen Sauerstoffdrücken hergestellten CoO-Schicht.

Das LEED-Bild zeigt eine (1×1) -Struktur entsprechend der quadratischen Oberflächeneinheitszelle von MgO(001). Die reziproken Einheitsvektoren der Oberfläche von MgO(001) zeigen in die $[110]$ - und $[\bar{1}10]$ -Richtung und bilden die quadratische reziproke Einheitszelle [86]. Aufgrund der geringen Untergrundintensität und der scharfen Reflexe kann von einer gut geordneten und kristallinen Oberfläche mit wenig Punktdefekten ausgegangen werden. Nach dem Aufdampfen von CoO weisen die LEED-Bilder aufgrund dessen quadratischer Oberflächeneinheitszelle wie MgO(001) eine (1×1) -Struktur auf (vergleiche Abbildung 5.4 (b)-(e)). Die reziproken Einheitsvektoren der Oberfläche von CoO(001) zeigen wie bei der Oberfläche von MgO(001) in die $[110]$ - und $[\bar{1}10]$ -Richtung, sodass eine

quadratische reziproke Einheitszelle zustande kommt. Für den direkten Vergleich werden die LEED-Bilder von CoO ebenso bei einer Energie von 170 eV gezeigt. Die Positionen der Reflexe sind fast identisch mit denen von MgO, was auf die geringe Gitterfehlpassung von 1.15 % zurückzuführen ist. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck werden die Reflexe von CoO schmaler und die Hintergrundintensität nimmt ab. Bestätigt wird dies durch die Auswertung der Halbwertsbreite des ($\bar{1}1$)-Reflexes (vergleiche Abbildung 5.5 (b)). Für die genauere Auswertung wurde zunächst ein Intensitätsprofil entlang des Querschnittes durch den Reflex erstellt und anschließend das Profil des Reflexes mittels geeigneter Funktionen rekonstruiert. Für den Verlauf des Reflexes wurde eine Lorentz-Funktion verwendet mit einer Gauß-Funktion als Untergrund (vergleiche Abbildung 5.5 (a)).

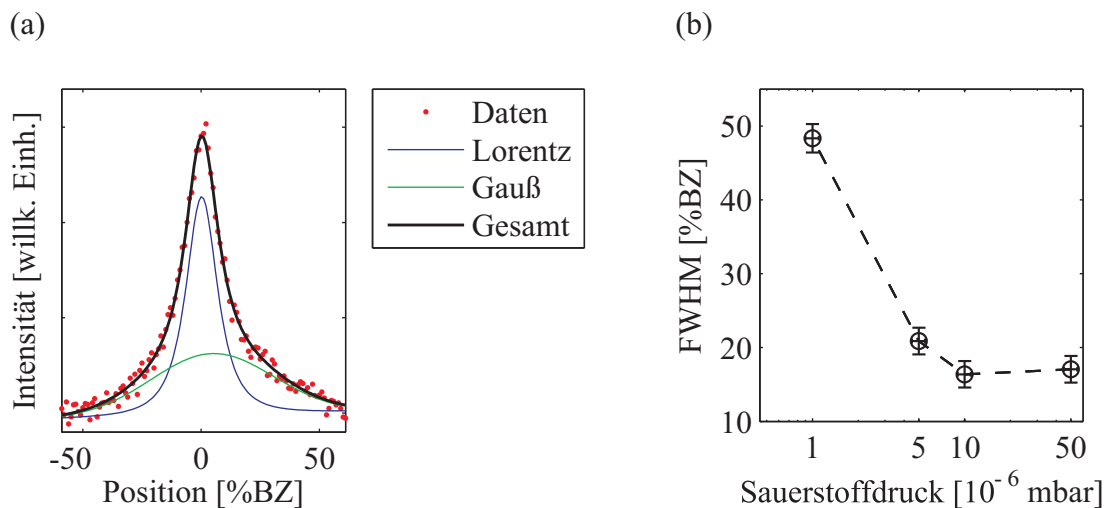


Abbildung 5.5.: (a) Rekonstruktion eines Reflexprofils mittels einer Lorentz-Funktion und einer Gauß-Funktion als Untergrund. (b) Halbwertsbreite der Lorentz-Funktion vom ($\bar{1}1$)-Reflexes von CoO bei einer Energie von 170 eV in Abhängigkeit von dem Sauerstoffpartialdruck beim Aufdampfprozess. Die Halbwertsbreite ist normiert auf die 1. Brillouin-Zone.

Es zeigt sich mit steigendem Sauerstoffpartialdruck eine kontinuierliche Abnahme der Halbwertsbreite von (48.3 ± 1.9) %BZ bei $1 \cdot 10^{-6}$ mbar bis auf (16.4 ± 1.8) %BZ bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Halbwertsbreite von (17.0 ± 1.8) %BZ bei $5 \cdot 10^{-5}$ mbar entspricht innerhalb des Fehlers der Halbwertsbreite bei $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Ursache für die breiteren Reflexe als auch für die höhere Untergrundintensität bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck könnten Unordnungen wie zum Beispiel Defekte an der Oberfläche sein [87, 40]. Zum Vergleich beträgt die Halbwertsbreite des MgO(001)-Substrats (19.5 ± 2.0) %BZ. Demnach ist zu vermuten, dass auf der Oberfläche der CoO-Schichten, welche bei $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und bei $5 \cdot 10^{-5}$ mbar hergestellt worden sind, weniger Defekte vorhanden sind als auf der Oberfläche vom gereinigten MgO(001)-Substrat.

5.1.3. Ergebnisse der XRR-Messungen

Die Schichtdicken der bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken hergestellten CoO-Schichten wurden durch XRR-Messungen basierend auf der $\theta/2\theta$ -Geometrie bestimmt. Die jeweiligen XRR-Messungen sind probenabhängig in Abbildung 5.6 dargestellt.

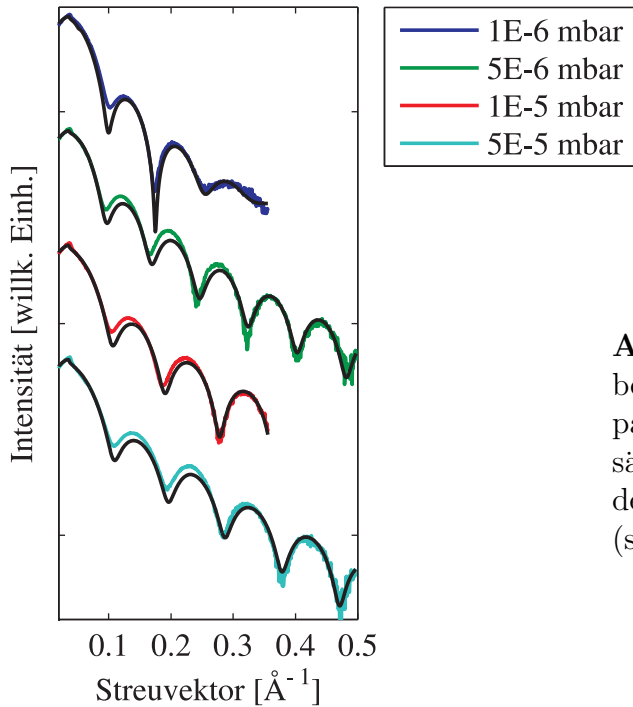


Abbildung 5.6.: XRR-Messungen der Proben, welche bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken hergestellt worden sind. Zusätzlich ist die probenspezifische Analyse der reflektierten Intensität mit abgebildet (schwarz).

Die XRR-Messungen zeigen Oszillationen beziehungsweise Kiessig-*Fringes* gemäß eines Einschichtsystems, welche auf destruktive und konstruktive Interferenzen der an unterschiedlichen Grenzflächen reflektierten Röntgenstrahlung zurückzuführen sind. Untereinander besitzen die Proben relativ ähnliche Abstände der Oszillationen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass auch die Schichtdicken der hergestellten CoO-Schichten in der gleichen Größenordnung liegen. Bei der Probe, bei der die CoO-Schicht bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar hergestellt worden ist, nimmt die Ausprägung der Oszillation ab. Als Ursache kann ein Anstieg in der Rauheit der CoO-Schicht vermutet werden. Die probenspezifische Analyse der gemessenen Intensität erfolgte mittels des Programms *iXRR* [88]. Als Modell wurde bei allen Proben eine CoO-Schicht auf MgO angenommen. Für die Analyse wurde für die Dispersion der CoO-Schicht sowie des MgO-Substrats im Hinblick auf die theoretischen Literaturwerte [89] eine Abweichung von $\pm 3\%$ gewährt. Die Schichtdicke der CoO-Schicht sowie die Rauheiten der Grenzflächen wurden für den Fit variabel gelassen. Es ergab sich für die CoO-Schichten eine Schichtdicke von (7.2 ± 0.5) nm. Mit Ausnahme der Probe, bei der die CoO-Schicht bei $1 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgedampft worden ist, beträgt die Rauheit der CoO-Schicht (0.25 ± 0.03) nm. Die Rauheit der CoO-Schicht der Probe, welche bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar hergestellt worden ist, beträgt (0.73 ± 0.03) nm und ist damit fast dreimal so groß. Für die Werte der anderen Parameter wie die Dispersion wird an dieser Stelle in den Anhang A.1.1 verwiesen.

5.1.4. Ergebnisse der XRD-Messungen

Die spekularen XRD-Messungen der einzelnen Proben sowie die spekulative XRD-Messung eines MgO-Substrats sind in Abbildung 5.7 in den Einheiten des reziproken Gitters (*reciprocal lattice units*) von MgO(001) dargestellt.

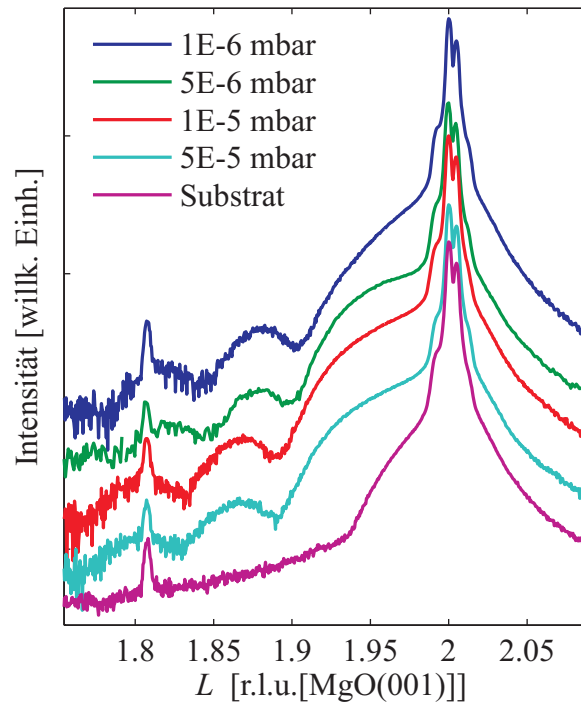


Abbildung 5.7.: XRD-Messungen der verschiedenen Proben. Die Intensität ist in Abhängigkeit von den Einheiten des reziproken Gitters von MgO(001) dargestellt. Zusätzlich ist die XRD-Messung von einem MgO-Substrat zum Vergleich gezeigt.

Alle XRD-Messungen zeigen eine Aufspaltung des Bragg-Reflexes von MgO und ein zusätzliches lokales scharfes Maximum bei ungefähr $L = 1.807 \pm 0.002$. Beide Beobachtungen sind auf die Verwendung von nicht-monochromatischer Röntgenstrahlung zu begründen und entsprechen dem (002)-Reflex von MgO durch weitere Anregungsenergien. Die Aufspaltung kommt durch die zusätzliche Anregungsenergie der Cu $K_{\alpha 2}$ -Linie zustande, während das Maximum bei ungefähr $L = 1.807 \pm 0.002$ auf die Anregungsenergie der K_{β} -Linie zurückzuführen ist. Im Hinblick auf den Bragg-Reflex des reinen MgO-Substrats besitzt der Bragg-Reflex bei den XRD-Messungen mit der CoO-Schicht bei kleineren L -Werten eine breitere Flanke. Diese ist dem Bragg-Reflex von CoO zuzuordnen, welcher hinsichtlich der fast gleichen Gitterparameter von CoO und MgO vom (002)-Reflex des MgOs überlagert wird. Weiter sind unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck Laue-Oszillationen in den Messungen zu sehen, welche auf eine kristalline und gut geordnete homogene CoO-Schicht hindeuten [23].

Aus dem Abstand der Laue-Oszillationen ΔL kann rückwirkend die Positionen des (002)-Reflexes von CoO bestimmt werden, welcher von der Position der ersten Laue-Oszillation $1.5 \cdot \Delta L$ entfernt ist. Um den Abstand der Oszillationen zu bestimmen, wurden die Oszillationen durch Gauß-Funktionen angefitet (vergleiche Abbildung 5.8). Für die Flanke des

Bragg-Reflexes von MgO und das zusätzliche Maximum durch nicht-monochromatische Röntgenstrahlung wurden ebenso Gauß-Funktionen verwendet.

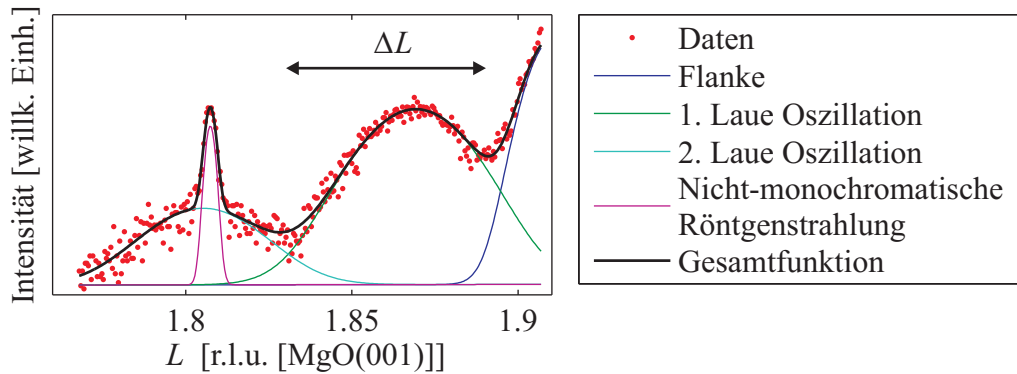


Abbildung 5.8.: Rekonstruktion des Intensitätsverlaufs mittels verschiedener Gauß-Funktionen, um den Abstand der Laue-Oszillationen ΔL zu bestimmen.

Unter der Verwendung von Gleichung 2.31 lässt sich aus der Position der vertikale Lagenabstand c_{CoO} ermitteln. Dieser ist in Abbildung 5.9 (a) gezeigt. Mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck ist eine kontinuierliche Zunahme des vertikalen Lagenabstandes von $(2.143 \pm 0.010) \text{ \AA}$ für $1 \cdot 10^{-6}$ mbar bis $(2.156 \pm 0.010) \text{ \AA}$ für $5 \cdot 10^{-5}$ mbar zu erkennen. Für eine komplett relaxierte CoO-Schicht beträgt der Lagenabstand $c_{\text{CoO,Lit}} = 2.13 \text{ \AA}$, sodass sich der Lagenabstand dem Literaturwert mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck immer weiter entfernt. Es kann angenommen werden, dass die CoO-Schicht bei geringerem Sauerstoffpartialdruck stärker vertikal relaxiert (vergleiche Abbildung 5.9 (a)). Unter der Annahme, dass CoO auf MgO(001) pseudomorph aufwächst, ergibt sich für eine komplett verspannte CoO-Schicht nach Gleichung 2.8 mit $\nu_{\text{CoO}} = 0.36$ [90] ein theoretischer vertikaler Lagenabstand von $c_{\text{CoO,pseudo}} = 2.157 \text{ \AA}$. Demnach liegen die CoO-Schichten, welche bei $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und bei $5 \cdot 10^{-5}$ mbar hergestellt worden sind, vollkommen verspannt vor.

Obendrein kann aus dem Abstand der Laue-Oszillationen mit

$$D_{\text{kristallit}} = \frac{a_{\text{MgO}}}{\Delta L} \quad (5.2)$$

auf die Kristallitgröße $D_{\text{kristallit}}$ in vertikaler Richtung geschlossen werden. Aus dem Verhältnis von der Kristallitgröße $D_{\text{kristallit}}$ zur Gesamtschichtdicke D_{gesamt} aus den XRR-Messungen kann der kristalline Anteil in vertikaler Richtung abgeleitet werden. Dieser ist in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in Abbildung 5.9 (b) dargestellt. Es zeigt sich mit steigendem Sauerstoffpartialdruck eine Zunahme des Verhältnisses von 0.89 ± 0.06 für $1 \cdot 10^{-6}$ mbar bis 1.00 ± 0.07 für $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und ebenso für $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Ein Wert des Verhältnisses von 1 entspricht dem Wert einer vollkommen kristallinen Schicht.

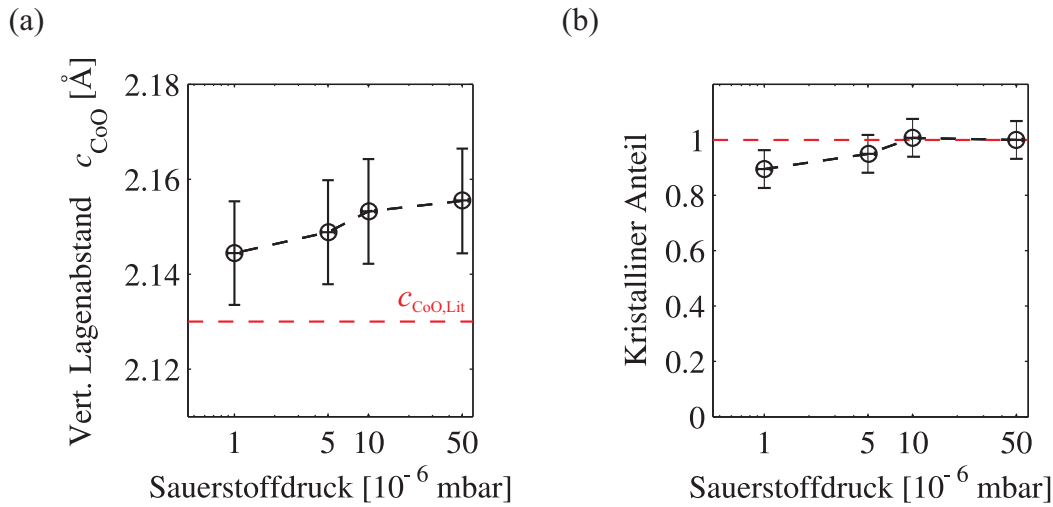


Abbildung 5.9.: (a) Vertikaler Lagenabstand c_{CoO} und (b) kristalliner Anteil $D_{\text{kristallit}}/D_{\text{gesamt}}$ für die zu unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken hergestellten CoO-Schichten. Die rot gestrichelte Linie zeigt in (a) den Lagenabstand einer komplett relaxierten CoO-Schicht und in (b) den Wert des Verhältnisses einer komplett kristallinen Schicht.

5.1.5. Diskussion

Sowohl die qualitative als auch die quantitative Analyse der Soft-XPS-Messungen bestätigt bei allen untersuchten Sauerstoffpartialdrücken das Aufdampfen von CoO. Für alle Proben liegt allerdings das relative Intensitätsverhältnis (siehe Gleichung 5.1) über dem theoretischen Wert von stöchiometrischen CoO. Mit einem um fast 20% größerem Intensitätsverhältnis ist die Abweichung für die Probe, bei der die CoO-Schicht bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar hergestellt worden ist, am größten. Als Ursache könnte ein Konzentrationsgradient von Co in den CoO-Schichten in Frage kommen, so dass zur Oberfläche hin der Co-Anteil größer ist als in tieferen Schichten. Diesbezüglich könnten abschließende TEM-Messungen (*Transmission Electron Microscopy*) Gewissheit bringen, bei der die Verteilung der Co-Atome in der Schicht untersucht werden könnte. Die Bildung von CoO anstelle von Co_3O_4 für die untersuchten Sauerstoffpartialdrücke ist vereinbar mit den Ergebnissen von Wolf *et al.*, welche unter anderem die Aufwuchsbedingungen von Cobaltoxid auf SrTiO_3 mittels RMBE bei 300 °C untersuchten [71]. Wolf *et al.* fanden heraus, dass bei einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 10^{-6} mbar bis 10^{-5} mbar das Aufwachsen von CoO favorisiert wird und sich von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar bis 10^{-4} mbar Co_3O_4 bildet. Dazwischen existiert eine Mischphase, in der beide Cobaltoxide gebildet werden. Bei der Wahl von Substraten mit einer ähnlichen Gitterkonstante wie zum Beispiel bei MgO kann die Verteilung in dem Maße modifiziert werden, dass auch in der Mischphase das Aufwachsen von CoO begünstigt ist. Folglich liegen alle die in dieser Arbeit verwendeten Sauerstoffpartialdrücke in dem Bereich, in dem bei der Wahl von MgO als Substrat das Aufwachsen von CoO dominiert.

Die LEED-Bilder zeigen bei allen untersuchten Sauerstoffpartialdrücken ein epitaktisches *cube-on-cube*-Wachstum von CoO auf MgO(001). Die CoO<110>-Richtungen liegen par-

allel zu den MgO<110>-Richtungen. Nach den DFT-Berechnungen von Zayed und Zain dominiert für CoO auf MgO(001) das Frank-van der Merwe-Wachstum [91]. Mit Ausnahme der Probe, bei der CoO bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgedampft worden ist, sind scharfe Reflexe mit wenig Hintergrundintensität zu beobachten, welches auf eine gut geordnete kristalline Oberfläche mit wenig Punktdefekten schließen lässt. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und $5 \cdot 10^{-5}$ mbar ist die Oberfläche von CoO am besten geordnet. Die breiteren Reflexe und die höhere Untergrundintensität bei der Probe, welche bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar hergestellt worden ist, könnte auf eine Zunahme von Punktdefekten zurückzuführen sein. Diese könnten wiederum einen Anstieg der Rauheit der CoO-Oberfläche bewirken, welcher für diese Probe ebenso in den XRR-Messungen zu sehen ist. Die Analyse der reflektierten Intensität lieferte im Vergleich zu den anderen Proben für diese eine um fast dreimal größere Rauheit der CoO-Schicht. Die geringe Rauheit bei den anderen Proben unterstützt die Aussage, dass CoO auf MgO(001) nach dem Frank-van der Merwe-Wachstum aufwächst. Weiterhin ist es möglich, dass bei geringerem Sauerstoffpartialdruck der Co-Anteil in der CoO-Schicht größer ist und dementsprechend die Schicht metallischer ist. Dies hätte eine höhere Oberflächenenergie zur Konsequenz, sodass die Schicht statt nach dem Frank-van der Merwe-Wachstum mehr nach dem Volmer-Weber-Wachstum aufwuchs und sich Inseln gebildet haben. Die Inseln könnten die höhere Rauheit bei der Probe, welche bei $1 \cdot 10^{-6}$ mbar hergestellt worden ist, bewirken. Zum Vergleich besitzt CoO nach den theoretischen Berechnungen von Youmbi und Calvayrac eine Oberflächenenergie von 0.8 Jm^{-2} [92], während nach den theoretischen Berechnungen von Skriver und Rosengaard Co eine Oberflächenenergie von 3.18 Jm^{-2} [93] besitzt.

Die spekularen XRD-Messungen zeigen für alle Proben Laue-Oszillationen, welche in vertikaler Richtung auf gut geordnete kristalline CoO-Schichten hindeuten. Die quantitative Auswertung liefert in vertikaler Richtung wie die LEED-Messungen für einen höheren Sauerstoffpartialdruck eine höhere Kristallinität. Dies kann ebenso auf eine geringere Defektdichte und dem Frank-van der Merwe-Wachstum in Verbindung gebracht werden. Ab einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar liegt die CoO-Schicht vollkommen kristallin vor. Allerdings ist die CoO-Schicht bei höherem Sauerstoffpartialdruck in vertikaler Richtung weniger relaxiert als wenn CoO bei geringerem Sauerstoffpartialdruck hergestellt wird. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und $5 \cdot 10^{-5}$ mbar liegen die CoO-Schichten vollkommen verspannt vor.

Auf Grundlage der bisherigen Ausführungen wurden für die nachfolgende Untersuchungen als Kompromiss ein Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar gewählt.

5.2. Einfluss der Substrattemperatur

Die Auswertungen der Soft-XPS, LEED-, XRR- und XRD-Messungen der Proben, bei denen der Einfluss der Substrattemperatur beim Herstellungsprozess auf die Cobaltoxidschicht untersucht wurde, erfolgte analog zu den bisherigen Auswertungen der Soft-XPS, LEED-, XRR- und XRD-Messungen.

5.2.1. Ergebnisse der Soft-XPS-Messungen

Die in $\text{Co } 2p_{1/2}$ - und $\text{Co } 2p_{3/2}$ aufgespaltenen $\text{Co } 2p$ -Signale sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Das $\text{Co } 2p_{1/2}$ liegt unverändert bei einer Bindungsenergie von $(796.2 \pm 0.3) \text{ eV}$ und das $\text{Co } 2p_{3/2}$ -Signal unverändert bei $(780.4 \pm 0.3) \text{ eV}$. Zusätzlich sind zwei weitere gut aufgelöste *shake-up*-Satelliten bei $(802.8 \pm 0.3) \text{ eV}$ und $(786.4 \pm 0.3) \text{ eV}$ zu erkennen, welche wie für den Fall von CoO auf Co^{2+} hindeuten [80].

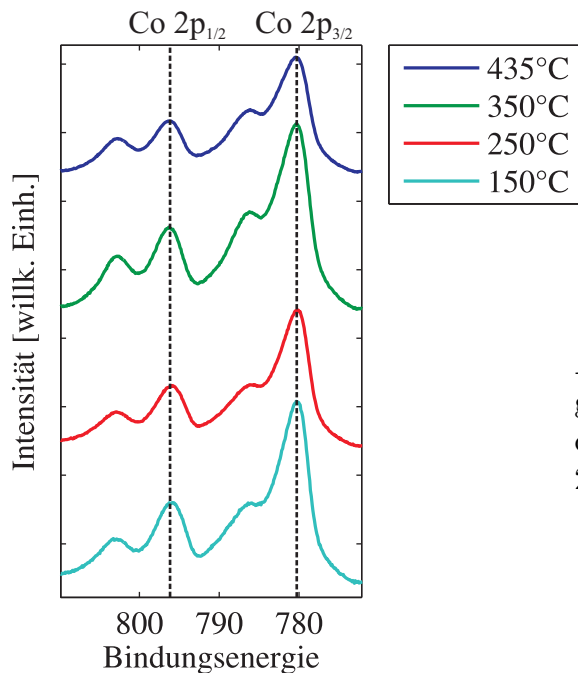


Abbildung 5.10.: Co 2p-Spektren der hergestellten Cobaltoxidschichten. Die gestrichelten Linien zeigen die Positionen der Co 2p.

Die Stöchiometrie der Cobaltoxidschichten wurde aus den Intensitätsverhältnissen der Co 3p-Signale und der O 2s-Signale gemäß Gleichung 5.1 bestimmt. Die Co 3p- und O 2s-Signale sind in Abbildung 5.11 (a) dargestellt, wobei keine Veränderungen der Co 3p- und O 2s-Positionen mit $(60.7 \pm 0.6) \text{ eV}$ beziehungsweise $(21.8 \pm 0.6) \text{ eV}$ zu erkennen sind. Da das Co 3p- und das O 2s-Spektrum unter anderem mit einer geringeren Zählzeit gemessen wurde, sind die Spektren verglichen mit den Co 2p-Spektren stärker verrauscht. Das Intensitätsverhältnis ist abhängig von der Substrattemperatur, bei der die entsprechende Cobaltoxidschicht aufgedampft worden ist, in Abbildung 5.11 (b) gezeigt. Aufgrund des starken Rauschens wurden für die Werte ein größerer Fehler angenommen. Das Intensitätsverhältnis beträgt unabhängig von der Temperatur 0.51 ± 0.04 und entspricht somit dem theoretischen Intensitätsverhältnis von stöchiometrischem CoO .

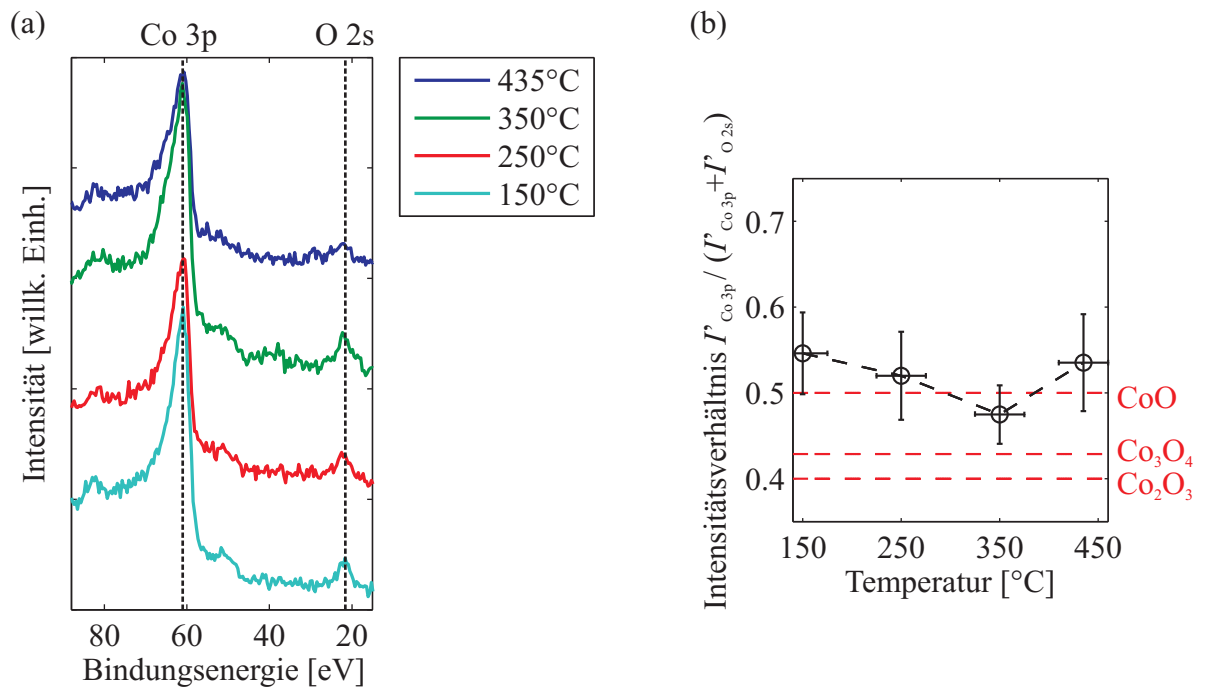
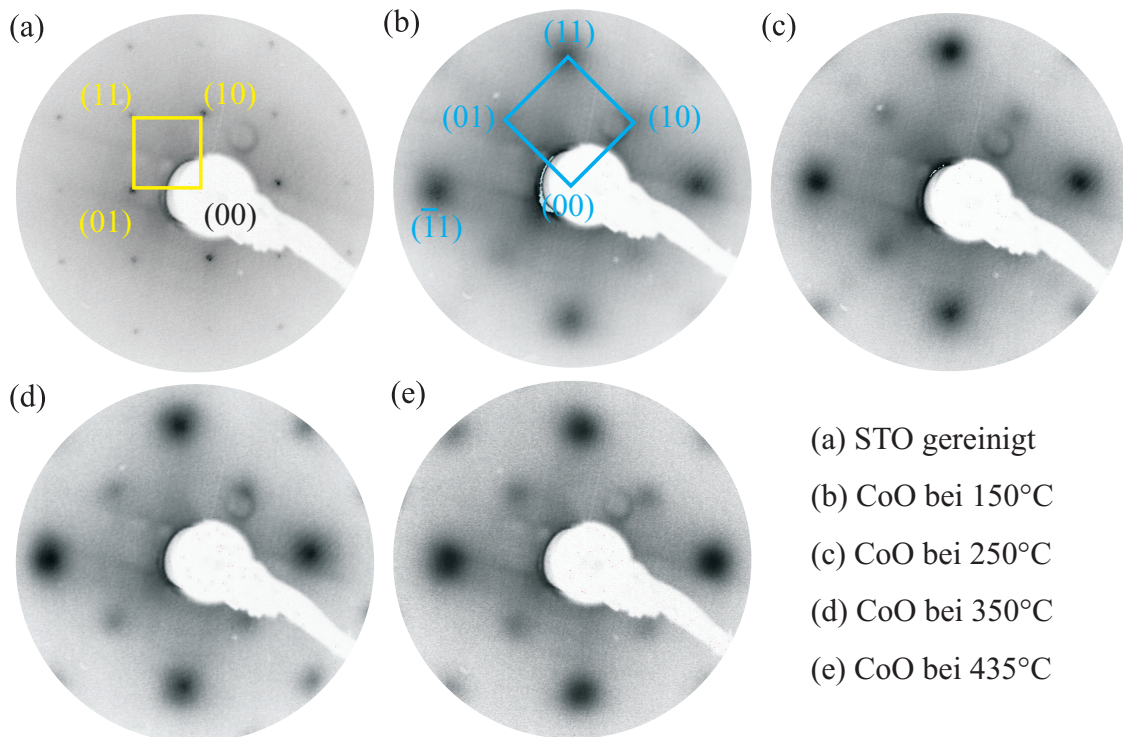


Abbildung 5.11.: (a) Co 3p- und O 2s-Signal der einzelnen Cobaltoxidschichten. Die schwarz gestrichelten Linien entsprechen den Co 3p und O 2s-Positionen. In (b) ist das Intensitätsverhältnis $I'_{\text{Co } 3p} / (I'_{\text{Co } 3p} + I'_{\text{O } 2s})$ in Abhängigkeit von der Substrattemperatur dargestellt. Die rot gestrichelten Linien entsprechen dem theoretisch zu erwartenden Intensitätsverhältnis für stöchiometrisches CoO, Co₃O₄ und Co₂O₃.

5.2.2. Ergebnisse der LEED-Messungen

Die LEED-Bilder vor und nach dem Aufdampfen von CoO auf SrTiO₃(001) sind in Abbildung 5.12 bei einer Energie von 140 eV dargestellt. Exemplarisch ist in Abbildung 5.12 (a) das LEED-Bild von STO(001) direkt vor dem Aufdampfen bei einer Energie von 140 eV gezeigt. Das LEED-Bild vom gereinigten STO-Substrat zeigt eine (1 × 1)-Struktur mit scharfen Reflexen, wodurch gefolgert werden kann, dass die Oberfläche kristallin und gut geordnet ist. Die (1 × 1)-Struktur ist bedingt durch die quadratische Oberflächeneinheit zelle. Im Gegensatz zu den reziproken Einheitsvektoren der Oberflächen von MgO(001) und CoO(001) zeigen die reziproken Einheitsvektoren der Oberfläche von SrTiO₃(001) in der Perowskitstruktur in die [100]- und [010]-Richtung und bilden dadurch die quadratische Einheitszelle [86]. Nach dem Aufdampfen von CoO ist bei allen Proben die (1 × 1)-Struktur von CoO zu erkennen (vergleiche Abbildung 5.12 (b)-(e)). Da die reziproken Einheitsvektoren der CoO(001)-Oberfläche aufgrund der Steinsalzstruktur in die [110]- und $[\bar{1}10]$ -Richtung zeigen, sind diese verglichen mit den reziproken Einheitsvektoren der SrTiO₃(001)-Oberfläche um $\sim \sqrt{2}$ größer. Durch die unterschiedlichen Richtungen der reziproken Einheitsvektoren von CoO(001) und SrTiO₃(001) liegt die (1 × 1)-Oberflächenstruktur von CoO zur (1 × 1)-Struktur von SrTiO₃ um 45° gedreht vor. Des Weiteren sind die Reflexe von CoO bei allen hergestellten Proben im Bezug zu den Reflexen im LEED-Bild von SrTiO₃(001) deutlich verbreitert. Zusätzlich ist eine größere Untergrundintensität zu erkennen. Sowohl die Verbreiterung als auch die Hintergrundin-



(a) STO gereinigt
 (b) CoO bei 150°C
 (c) CoO bei 250°C
 (d) CoO bei 350°C
 (e) CoO bei 435°C

Abbildung 5.12.: LEED-Beugungsbilder bei einer Energie von 140 eV. (a) zeigt exemplarisch die (1×1) -Struktur vom gereinigten STO-Substrat und (b)-(e) die (1×1) -Struktur der zu unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellte CoO-Schicht.

tensität ist vermutlich auf Defekte zurückzuführen, welche durch die größere Gitterfehl-anpassung von CoO auf $\text{SrTiO}_3(001)$ mit 9.09% entstanden sind. Untereinander zeigen die LEED-Bilder von der CoO-Schicht kaum Unterschiede.

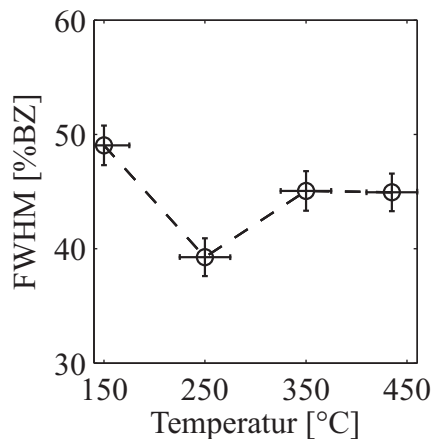


Abbildung 5.13.: Halbwertsbreite des $(\bar{1}1)$ -Reflexes von CoO bei einer Energie von 140 eV in Abhängigkeit von der Substrattemperatur beim Aufdampfprozess. Die Halbwertsbreite ist normiert auf die 1. Brillouin-Zone.

Die Auswertung des $(\bar{1}1)$ -Reflexes von CoO ist in Abbildung 5.13 temperaturabhängig dargestellt. Das Profil des Reflexes wurde analog zu Kapitel 5.1.2 mittels einer Lorentz-Funktion und einer Gauß-Funktion als Untergrund rekonstruiert (vergleiche Abbildung 5.5 (a)). Mit steigender Temperatur ist kein Trend zu beobachten. Die Halbwertsbreite der Proben liegt unabhängig von der Substrattemperatur bei $(44.0 \pm 5.0) \%BZ$. Zum Vergleich beträgt die Halbwertsbreite des $(\bar{1}1)$ -Reflexes vom $\text{STO}(001)$ -Substrat $(18.0 \pm 2.0) \%BZ$.

Demnach sind nach dem Aufdampfen von CoO bei allen hergestellten Proben mehr Defekte auf der Oberfläche vorhanden.

5.2.3. Ergebnisse der XRR-Messungen

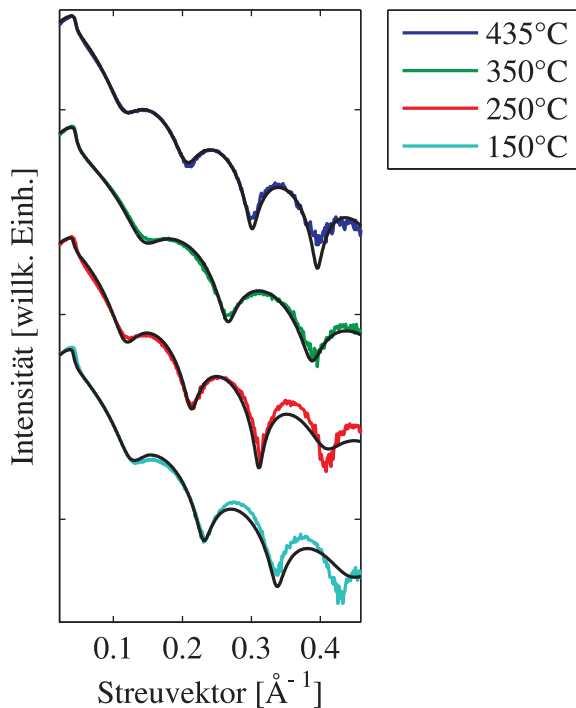


Abbildung 5.14.: XRR-Messungen der Proben, bei denen die CoO-Schicht bei unterschiedlichen Substrattemperaturen aufgedampft worden ist. Die entsprechende Analyse der reflektierten Intensität ist schwarz mit dargestellt.

Die durchgeführten XRR-Messungen in Abbildung 5.14 zeigen die Oszillationen einer einzelnen Schicht auf einem Substrat. Die Proben, bei denen die Cobaltoxidschicht bei einer Temperatur von 150°C , 250°C und 435°C hergestellt worden ist, zeigen ähnliche Abstände der Oszillationen. Bei der Probe, welche bei einer Substrattemperatur von 350°C hergestellt worden ist, ist der Abstand der Oszillationen größer, sodass die CoO-Schicht dieser Probe kleiner ist als bei den anderen Proben. Für die probenspezifische Analyse der reflektierten Intensität wurde als Modell jeweils eine CoO-Schicht auf SrTiO_3 mit variabler Schichtdicke der CoO-Schicht und variablen Rauheiten der Grenzflächen angenommen. Für die entsprechenden Dispersionen wurden die theoretischen Literaturwerte mit einer maximalen Abweichung von $\pm 3\%$ angenommen. Die Analyse der Proben mit ähnlichen Abständen der Oszillationen lieferte eine Schichtdicke der Cobaltoxidschichten von (6.1 ± 0.3) nm. Aufgrund des größeren Abstandes der Oszillationen bei der Probe, bei der die Cobaltoxid-Schicht bei einer Temperatur von 350°C hergestellt worden ist, besitzt diese relativ zu den anderen Proben mit (4.9 ± 0.1) nm eine etwas kleinere CoO-Schicht. Die Rauheiten der CoO-Schichten liegt bei allen Proben bei (0.52 ± 0.06) nm. Die Werte der anderen Parameter sind im Anhang A.1.1 dargestellt.

5.2.4. Ergebnisse der XRD-Messungen

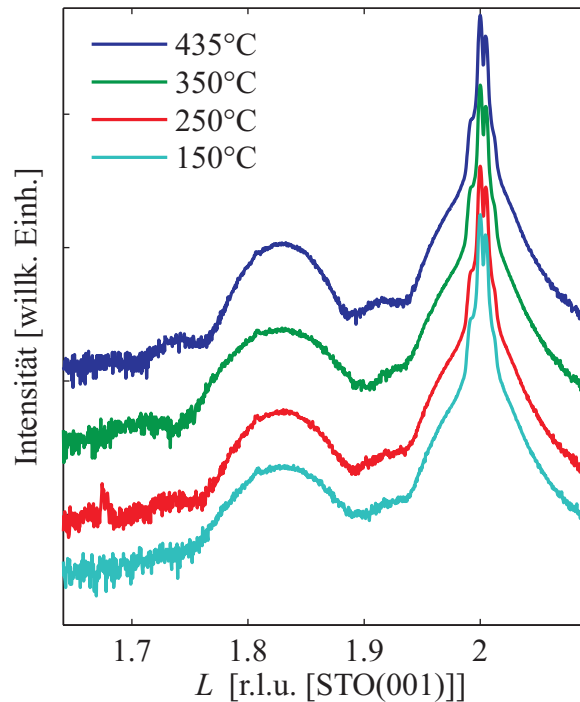


Abbildung 5.15.: XRD-Messungen der verschiedenen Proben. Die Intensität ist in Abhängigkeit von den Einheiten des reziproken Gitters von STO(001) dargestellt..

Die auf den Lagenabstand von STO(001) skalierten XRD-Messungen zeigen bei allen Proben einen aufgespaltenen (002)-Bragg-Reflex von STO und ein zusätzliches breites Maximum im Bereich von $L = 1.73$ bis $L = 1.9$, welches den (002)-Bragg-Reflex von CoO darstellt (vergleiche Abbildung 5.15). Die Aufspaltung des Bragg-Reflexes von STO ist wie bei den XRD-Messungen von CoO auf MgO in Kapitel 5.1.4 auf die Verwendung von nicht-monochromatischer Röntgenstrahlung zurückzuführen und kommt durch die zusätzliche Anregungsenergie der Cu $K_{\alpha 2}$ -Linie zustande. Das Maximum durch die Anregungsenergie der Cu K_{β} -Linie wird vom (002)-Reflex von CoO überlagert und kann deswegen bei ungefähr $L = 1.81 \pm 0.1$ nur vermutet werden. Zusätzlich sind trotz des stark verrauschten Signals bei den Proben, bei denen CoO bei einer Substrattemperatur von 350 °C und 435 °C aufgedampft worden ist, Laue-Oszillationen zu sehen, welche auf eine gute vertikale Ordnung der Atomlagen einer kristallinen CoO-Schicht hindeuten. Bei 350 °C können die Laue-Oszillationen allerdings nur vermutet werden.

Aus der Position des Bragg-Reflexes von CoO wurde der vertikale Lagenabstand der CoO-Schichten bestimmt. Dazu wurde jeweils an den (002)-Reflex von CoO eine Gauß-Funktion angefitet. Der vertikale Lagenabstand der CoO-Schichten ist in Abbildung 5.16 (a) dargestellt. Es zeigt sich für alle Substrattemperaturen eine relativ geringe Abweichung des vertikalen Lagenabstandes vom vertikalen Lagenabstand einer komplett relaxierten Schicht mit $c_{\text{CoO,Lit}} = 2.13 \text{ \AA}$. Der vertikale Lagenabstand kann innerhalb des Fehlers mit $(2.1345 \pm 0.0025) \text{ \AA}$ als konstant angesehen werden.

Da für die Proben, welche bei einer Substrattemperatur von 150 °C bis 250 °C keine Laue-Oszillationen eindeutig zu erkennen sind, konnte die Kristallitgröße in vertikaler Richtung der CoO-Schichten nicht aus dem Abstand von Laue-Oszillationen bestimmt werden. Stattdessen wurde die Kristallitgröße für diese Proben und ebenso für die Proben, welche bei einer Substrattemperatur von 350 °C und 435 °C hergestellt worden ist, basierend auf Gleichung 2.30 mit

$$D_{\text{kristallit}} = K_s \frac{a_s}{\Delta L_{FWHM}} \quad (5.3)$$

aus der Halbwertsbreite ΔL_{FWHM} des (002)-Reflexes von CoO ermittelt. Die Halbwertsbreite wurde jeweils ebenso durch das Anfitzen einer Gauß-Funktion an den (002)-Reflex von CoO bestimmt. a_s ist die Gitterkonstante vom Substrat. Der kristalline Anteil in vertikaler Richtung beziehungsweise das Verhältnis $D_{\text{kristallit}}/D_{\text{gesamt}}$ mit der aus den XRR-Messungen ermittelten Schichtdicken D_{gesamt} der CoO-Schichten ist in Abbildung 5.16 (b) dargestellt. Es zeigt sich mit steigender Substrattemperatur einen kontinuierlichen Anstieg des Verhältnisses von 0.90 ± 0.05 bei einer Substrattemperatur von 150 °C bis 1.01 ± 0.05 bei 435 °C. Folglich ist in vertikaler Richtung die CoO-Schicht bei höheren Substrattemperaturen kristalliner und bei 435 °C vollständig kristallin.

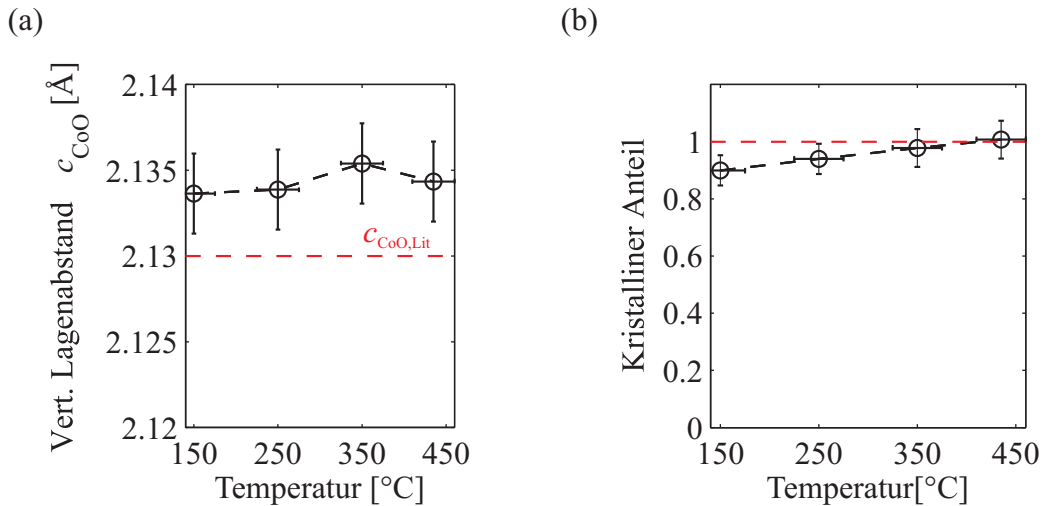


Abbildung 5.16.: (a) Vertikaler Lagenabstand c_{CoO} und (b) kristalliner Anteil $D_{\text{kristallit}}/D_{\text{gesamt}}$ für die zu unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken hergestellten CoO-Schichten. Die rot gestrichelte Linie zeigt in (a) den Lagenabstand einer komplett relaxierten CoO-Schicht und in (b) den Wert des Verhältnisses einer komplett kristallinen Schicht.

5.2.5. Diskussion

Die LEED- und Soft-XPS-Messungen zeigen für alle hergestellten Proben kristallines epitaktisches *cube-on-cube*-Wachstum von stöchiometrischem CoO auf SrTiO₃(001). Die CoO<110>-Richtungen liegen parallel zu den SrTiO₃<100>-Richtungen. Verglichen mit den LEED-Messungen der gereinigten Oberfläche vom SrTiO₃-Substrat weisen alle auf SrTiO₃(001) hergestellten CoO-Schichten aufgrund der großen Gitterfehlpassung eine geringere kristalline Qualität und mehr Oberflächendefekte auf. Untereinander zeigen die LEED-Messungen der CoO-Schichten, bei denen die Substrattemperatur variiert wurde, nur geringe Unterschiede und keinen ersichtlichen Trend mit steigender Substrattemperatur. Ebenso zeigen die XRR-Messungen temperaturabhängig keine Unterschiede in der Rauheit der CoO-Schichten. Im Vergleich mit der CoO-Schicht auf MgO(001), welche bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und einer Substrattemperatur 250 °C hergestellt worden ist, zeigt die LEED-Messung der Probe, bei der CoO auf SrTiO₃(001) bei gleichem Sauerstoffpartialdruck und gleicher Substrattemperatur aufgedampft worden ist, eine geringere kristalline Qualität und mehr Oberflächendefekte. Dies ist vereinbar mit den XRR-Messungen beider Proben, welche für die CoO-Schicht auf SrTiO₃(001) eine fast doppelt so große Rauheit liefert wie die CoO-Schicht auf MgO(001). Beide Beobachtungen sind auf die höhere Gitterfehlpassung bei CoO-Schichten auf SrTiO₃(001) zurückzuführen. Eine relativ hohe Rauheit von CoO-Schichten auf SrTiO₃ konnte ebenso in den AFM- und RHEED-Messungen (*Atomic Force Microscope*, *Reflection High Energy Electron Diffraction*) von Ngo *et al.* beobachtet werden [94]. Hierbei sind die CoO-Schichten allerdings mittels ALD (*Atomic Layer Deposition*) hergestellt worden.

Die spekularen XRD-Messungen zeigen für die Proben, bei der die CoO-Schicht bei einer Temperatur von 350 °C und 435 °C hergestellt worden ist, Laue-Oszillationen, wodurch eine gute vertikale Ordnung für diese Proben angenommen werden kann. Die quantitative Auswertung des (002)-Reflexes von CoO zeigt, dass für steigende Temperaturen auch der kristalline Anteil in vertikaler Richtung zunimmt. Bei einer Substrattemperatur von 435 °C ist die CoO-Schicht vollkommen kristallin. Des Weiteren zeigt die quantitative Auswertung, dass die Relaxation der CoO-Schicht in vertikaler Richtung unabhängig von der Substrattemperatur ist. Im Bezug zum unverspannten Wert der Gitterkonstante von CoO beträgt die Abweichung ungefähr 0.2 %, sodass die CoO-Schichten fast vollkommen relaxiert sind. Dies konnte ebenso von Ngo *et al.* als auch von Wolf *et al.* beobachtet werden [94, 71]. Es ist möglich, dass Versetzungen in der Schicht entstanden sind, wodurch die CoO-Schicht fast vollkommen relaxiert vorliegt. Ähnliche Vermutungen wurde bereits von Csiszar aufgestellt [95]. Abschließende TEM-Messungen könnten diesbezüglich Bestätigung bringen.

Aus den hier dargestellten Beobachtungen wurde für die weiteren Herstellungen von CoO-Schichten als Substrattemperatur 435 °C bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar gewählt, da diese von allen Proben die kristallinste CoO-Schicht aufweist.

6. Interdiffusion von Magnetit und Cobaltoxid

6.1. Probenpräparation

Die Proben wurden wie in Kapitel 4.1 beschrieben präpariert. Die Bildung einer stöchiometrischen CoFe_2O_4 -Schicht durch Interdiffusion einer CoO- und Fe_3O_4 -Schicht wäre bei einem Schichtdickenverhältnis der CoO-Schicht zur Fe_3O_4 -Schicht von ungefähr 0.39 zu erwarten. Tabelle 6.1 zeigt aus den XRR-Messungen (siehe Kapitel 6.2) die Schichtdicken der einzelnen Schichten der jeweiligen hergestellten Probe. Hierbei ist zu erkennen, dass die "stöchiometrische" Probe unter der Annahme einer vollständigen Durchmischung der Fe_3O_4 - und der CoO-Schichten und der Bildung von Cobaltferrit unterstöchiometrisch ist. Zur besseren Unterscheidung der Proben untereinander wird dennoch diese Probe als "fast stöchiometrisch" bezeichnet.

Schicht	Überstöchiometrisch	"Stöchiometrisch"	Unterstöchiometrisch
Fe_3O_4	(13.85 ± 0.30) nm	(11.50 ± 0.30) nm	(22.10 ± 0.30) nm
CoO	(5.95 ± 0.30) nm	(3.78 ± 0.30) nm	(2.45 ± 0.30) nm

Tabelle 6.1.: Schichtdicken der einzelnen CoO- und Fe_3O_4 -Schichten für jede Probe.

Für jede hergestellte Probe wurden direkt nach dem Aufdampfen von CoO und Fe_3O_4 *in situ* Soft-XPS- und LEED-Messungen durchgeführt. Da sich die aufgenommenen XP-Spektren und die LEED-Bilder vom aufgedampften CoO untereinander und aufgedampften Fe_3O_4 untereinander nicht unterscheiden, wird exemplarisch nur ein Co 2p- und ein Fe 2p-Spektrum beziehungsweise ein LEED-Bild von CoO und eins von Fe_3O_4 gezeigt. Die XP-Spektren sind in Abbildung 6.1 dargestellt.

Das Co 2p-Spektrum zeigt die in Co $2p_{1/2}$ und Co $2p_{3/2}$ aufgespaltenen Signale bei einer Bindungsenergie von (796.3 ± 0.2) eV beziehungsweise (780.4 ± 0.2) eV (vergleiche Abbildung 6.1 (a)). Zusätzlich sind im XP-Spektrum die für CoO charakteristischen Satelliten bei einer Bindungsenergie von (786.1 ± 0.2) eV und (802.8 ± 0.2) eV zu sehen [80]. Das Fe 2p-Spektrum ist analog zum Co 2p-Spektrum aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung in Fe $2p_{1/2}$ und Fe $2p_{3/2}$ aufgespalten (vergleiche Abbildung 6.1 (b)). Das Fe $2p_{1/2}$ -Signal liegt bei einer Bindungsenergie von (723.6 ± 0.2) eV und das Fe $2p_{3/2}$ -Signal bei einer Bindungsenergie von (710.4 ± 0.2) eV. Für den Fall von Eisenoxid mit ausschließlich Fe^{2+} -Anteil wie bei FeO oder mit ausschließlich Fe^{3+} -Anteil wie bei Fe_2O_3 existiert zwischen dem Fe $2p_{1/2}$ - und dem Fe $2p_{3/2}$ -Signal ein Satellit, der auf Ladungsaustausch zurückzuführen ist [78]. Bei FeO liegt der Satellit bei einer Bindungsenergie von (715.5 ± 0.1) eV und bei Fe_2O_3 bei (718.8 ± 0.1) eV. Fe_3O_4 besitzt sowohl Fe^{2+} - als auch Fe^{3+} -Anteile, sodass beide Satelliten überlappen und kein Satellit für stöchiometrisches Magnetit im Spektrum beobachtet werden kann. Folglich handelt es sich bei dem aufgedampften Eisenoxid um Magnetit.

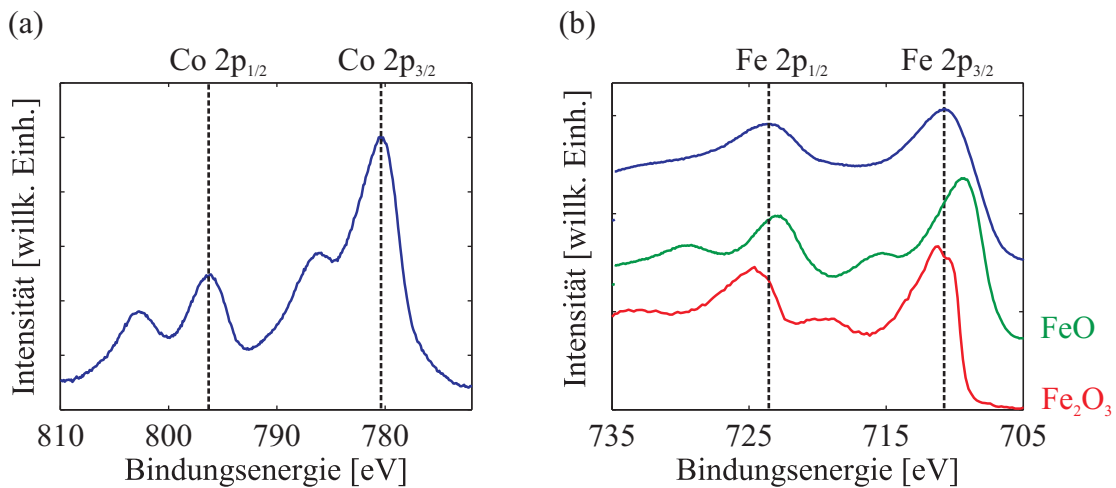


Abbildung 6.1.: Exemplarisches (a) Co 2p- und (b) Fe 2p-Spektrum direkt nach dem Aufdampfen von CoO und Magnetit (blau). Die schwarz gestrichelten Linien zeigen die Positionen der Co 2p_{1/2}- und Co 2p_{3/2}- beziehungsweise Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Signale. Zusätzlich ist in (b) in rot ein Referenzspektrum von Fe₂O₃ und in grün ein Referenzspektrum von FeO abgebildet.

Die LEED-Bilder von CoO und Fe₃O₄ sind in Abbildung 6.2 bei einer Energie von 95 eV dargestellt. Das Beugungsbild von CoO zeigt die nach Kapitel 5.2.2 zu erwartende (1 × 1)-Struktur von CoO(001), die auf die quadratische Oberflächeneinheit zelle zurückzuführen ist (vergleiche Abbildung 6.2 (a)). Das LEED-Bild von Fe₃O₄ zeigt wie CoO eine quadratische (1 × 1)-Struktur (vergleiche Abbildung 6.2 (b)). Da die Gitterkonstante im Ortsraum von Fe₃O₄ fast doppelt so groß ist wie die von CoO, ist die reziproke Gitterkonstante fast halb so groß wie die (1 × 1)-Struktur von CoO. Zusätzlich ist eine (√2 × √2)R45°-Überstruktur zu erkennen, welche charakteristisch ist für gut geordnete Fe₃O₄-Oberflächen [96, 97, 98].

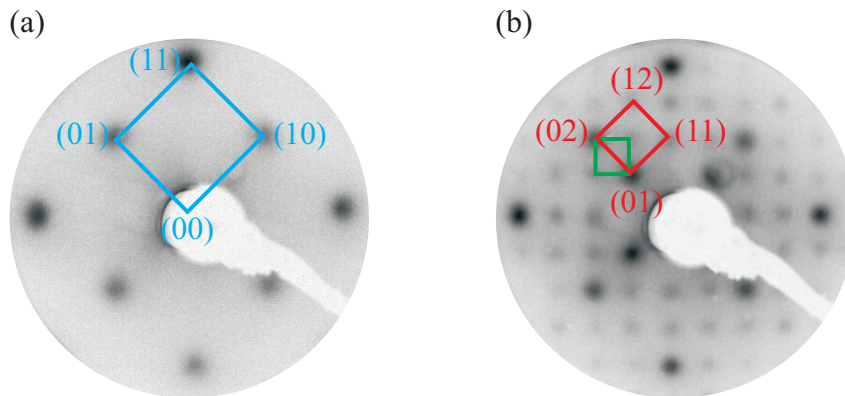


Abbildung 6.2.: Exemplarisches LEED-Bild vom aufgedampften (a) CoO und (b) Fe₃O₄ bei einer Energie von 95 eV. Die (1 × 1)-Struktur von CoO ist in blau, die (1 × 1)-Struktur von Fe₃O₄ ist in rot und die (√2 × √2)R45°-Überstruktur von Fe₃O₄ ist in grün gezeigt.

6.2. Ergebnisse der XRR-Messungen

Um die Auswirkungen der Heizschritte auf die einzelnen Schichten in Anbetracht einer möglichen Interdiffusion der Schichten zu untersuchen, wurden nach jedem Heizschritt XRR-Messungen durchgeführt.

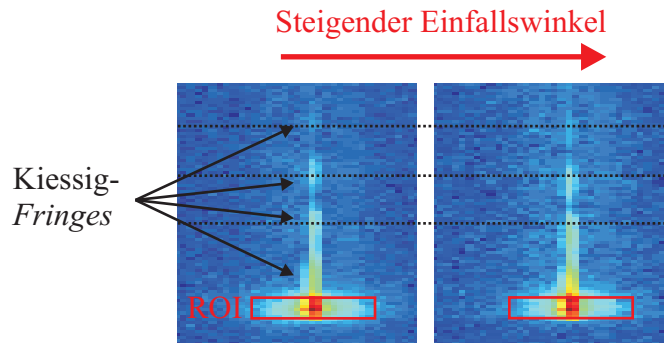


Abbildung 6.3.: Exemplarische Auswertung von XRR-Messungen mit einem 2D-Detektor. Während der Messung wandern die Kiessig-Fringes mit steigenden Winkel durch den detektierten Bereich. Die schwarz gestrichelten Linien verdeutlichen die Änderungen der Position der Kiessig-Fringes. Für jeden Winkel werden innerhalb einer festgelegten ROI die Intensitäten von jedem Pixel aufsummiert und auf die Größe der ROI normiert.

Für die XRR-Messungen wurde ein 2D-Detektor verwendet. Die exemplarische Auswertung der mit dem 2D-Detektor aufgenommenen Bilder ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Jedes Bild entspricht einem Winkel der Messung. Für jeden Winkel wird eine ROI (*Region Of Interest*) festgelegt, in welcher die Intensität eines jeden Pixels aufsummiert und auf die Größe der ROI normiert wird. Die Variation des Einfallswinkels führt zu einer Bewegung der Kiessig-Fringes.

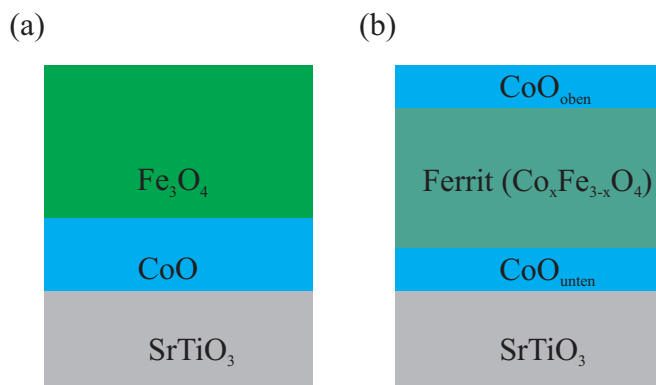


Abbildung 6.4.: Schematische Darstellung des Fit-Modells für die Analyse der reflektierten Intensität der (a) nicht geheizten Proben und (b) der geheizten Proben. Die Rauheiten der einzelnen Schichten wurden in den Modellen nicht berücksichtigt.

Abbildung 6.5 zeigt die XRR-Messungen der überstöchiometrischen Probe für jeden Heizschritt mitsamt Fit und die aus der Analyse der reflektierten Intensität ermittelten Schichtdicken der einzelnen angenommenen Schichten. Da der Fokus primär auf den Ergebnissen der Schichtdicken liegt und weniger auf den Ergebnissen der Rauheiten der einzelnen Schichten, wird für diese an dieser Stelle in den Anhang A.1.2 verwiesen. In Abbildung

6.6 sind analog die XRR-Messungen und die Auswertung für die stöchiometrische und unterstöchiometrische Probe dargestellt. Die verwendeten Modelle für die Analyse der reflektierten Intensität sind in Abbildung 6.4 schematisch gezeigt.

Für die nicht geheizten Proben wurde jeweils ein Zweischichtmodell bestehend aus einer Fe_3O_4 -Schicht und einer CoO -Schicht auf SrTiO_3 angenommen. Für die geheizten Proben wurde ein Dreischichtmodell analog zu dem von Kuschel *et al.* vorgestelltem Modell angenommen, welche die Interdiffusion von Magnetit/Nickeloxid-Doppelschichten untersuchten [23]. Das Dreischichtmodell besteht in diesem Fall aus zwei CoO -Schichten zwischen denen eine homogen durchmischte Ferritschicht gemäß $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ mit $0 \leq x \leq 2$ liegt. Zur besseren Kennzeichnung wurde in den Legenden von Abbildungen 6.5 und 6.6 die untere CoO -Schicht als " $\text{CoO}_{\text{unten}}$ " und die obere CoO -Schicht als " CoO_{oben} " bezeichnet. Für alle angenommenen Schichten wurden die Schichtdicken und die Rauheiten variabel gelassen. Für die Dispersion beider CoO -Schichten, der Fe_3O_4 -Schichten und vom SrTiO_3 -Substrat wurde eine Abweichung vom Literaturwert [89] von $\pm 3\%$ zugelassen. Für die $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Schicht wurde stattdessen aufgrund des variablen Co-Anteils eine Abweichung von $\pm 8\%$ vom Literaturwert von stöchiometrischen CoFe_2O_4 zugelassen.

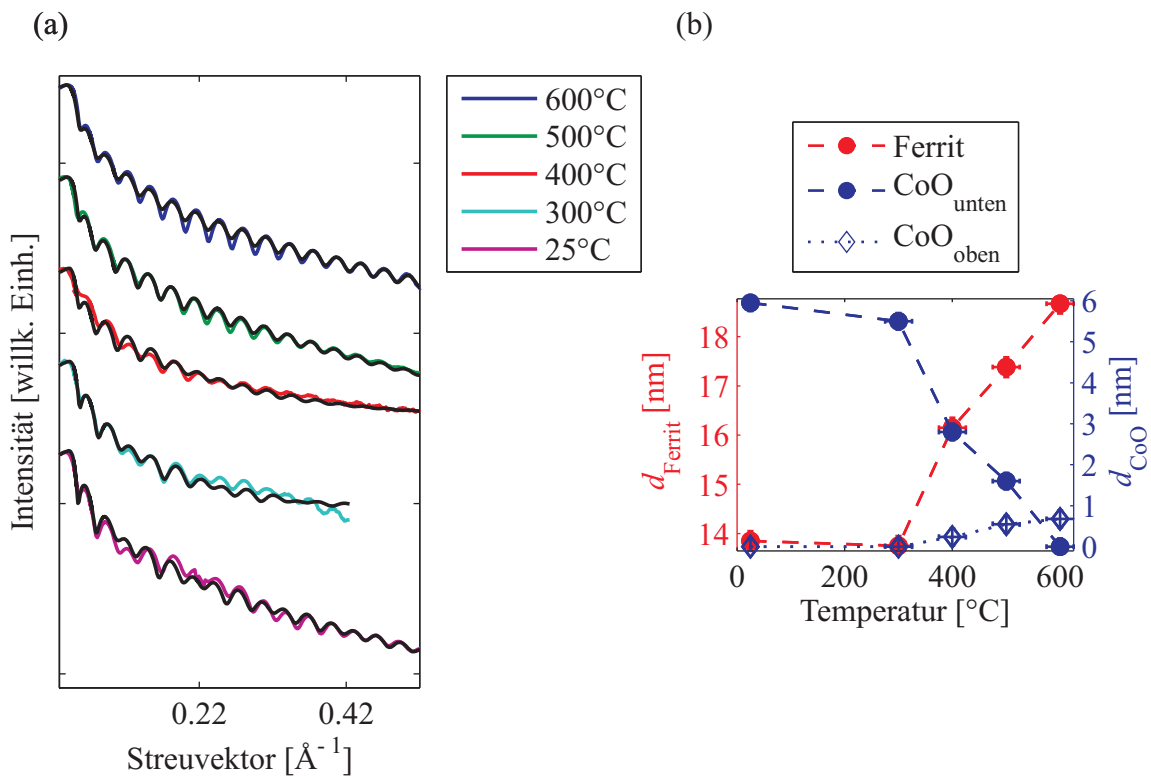


Abbildung 6.5.: Temperaturabhängige XRR-Messungen der (a) überstöchiometrischen Probe mit Fit (schwarz). (b) zeigt die aus der Analyse der reflektierten Intensität ermittelten Schichtdicken der Ferritschicht (rot) und beider CoO -Schichten (blau) der überstöchiometrischen Probe nach jedem Heizschritt.

Für alle hergestellten Proben sind zunächst vor dem ersten Heizschritt (300°C) zwei unterschiedliche Oszillationen gemäß eines Systems bestehend aus zwei Schichten auf einem Substrat zu erkennen. Aufgrund unterschiedlicher Schichtdicken der Proben unter-

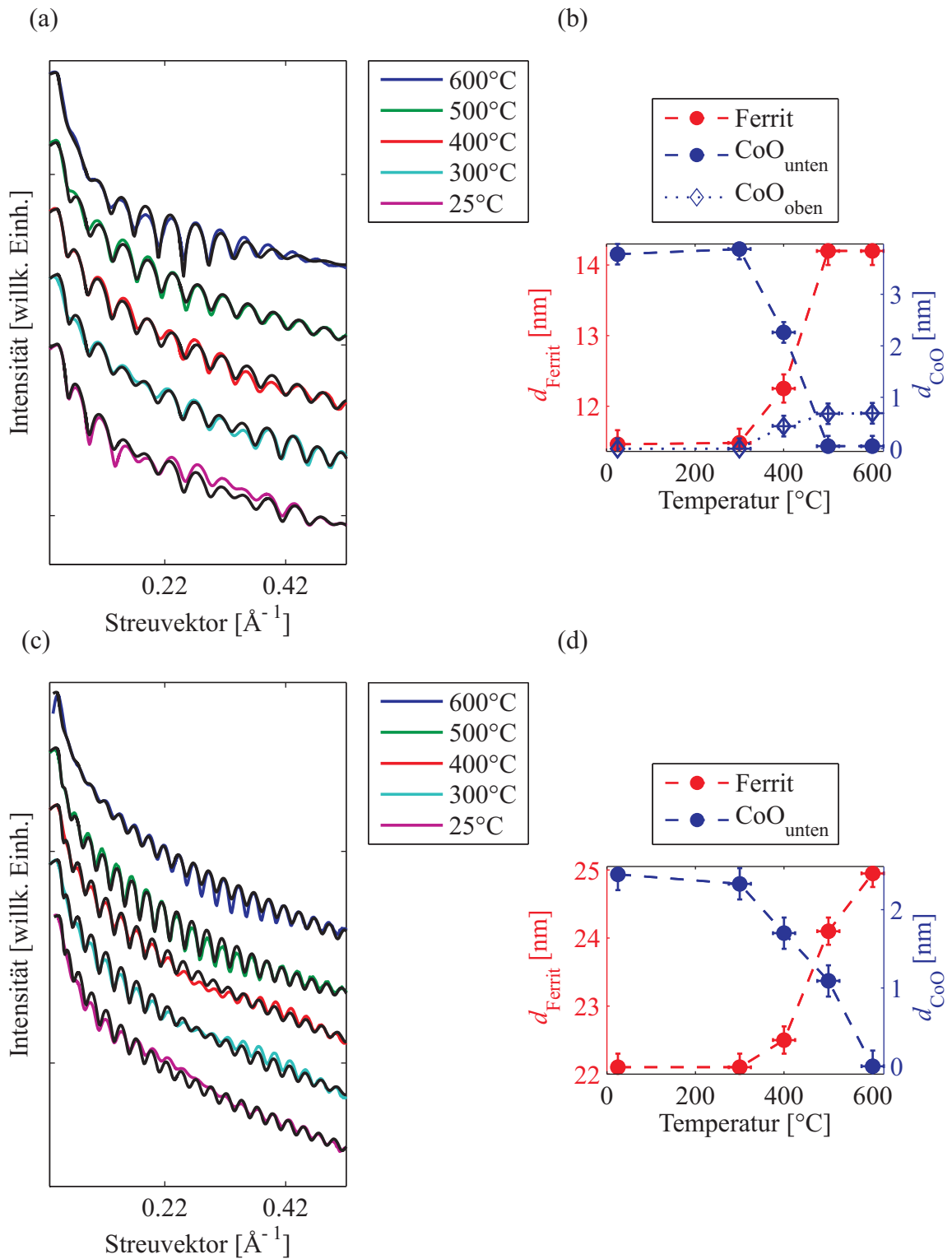


Abbildung 6.6.: Temperaturabhängige XRR-Messungen der (a) stöchiometrischen Probe und (c) unterstöchiometrischen Probe mit Fit (schwarz). (b) zeigt die aus der Analyse der reflektierten Intensität ermittelten Schichtdicken der Ferritschicht (rot) und beider CoO-Schichten (blau) der stöchiometrischen Probe und (d) die ermittelten Schichtdicken der unterstöchiometrischen Probe nach jedem Heizschritt.

einander besitzen die Oszillationen probenabhängig unterschiedliche Abstände. Die Analyse der reflektierten Intensität ergibt für die überstöchiometrische Probe eine Schichtdicke der Fe_3O_4 -Schicht von (13.85 ± 0.30) nm und eine Schichtdicke der CoO-Schicht von (5.95 ± 0.30) nm. Für die fast stöchiometrische Probe ergibt sich analog für die Fe_3O_4 -Schicht eine Schichtdicke von (11.50 ± 0.30) nm beziehungsweise und für die CoO-Schicht eine Schichtdicke von (3.78 ± 0.30) nm beziehungsweise (2.45 ± 0.30) nm.

Mit steigender Temperatur zeigt sich, dass für alle Proben die jeweils größere Oszillation mit jedem Heizschritt ab 400°C geringer wird. Die probenspezifische Analyse zeigt für die überstöchiometrische Probe ab einer Temperatur von 400°C bis 600°C eine kontinuierliche Abnahme der unteren CoO-Schicht, während gleichzeitig die Schichtdicke der Ferritschicht und der oberen CoO-Schicht kontinuierlich zunimmt. Als Ursache für die Zunahme der oberen CoO-Schicht könnte eine Oberflächensegregation von CoO infrage kommen, so wie es auch analog mit NiO bei der Durchmischung von Magnetit/Nickeloxid-Doppelschichten der Fall ist [23]. Bei 600°C beträgt für die überstöchiometrische Probe die Schichtdicke der unteren CoO-Schicht (0.10 ± 0.30) nm, sodass vermutlich ab dieser Temperatur der größte CoO-Anteil diffundiert ist. Die Ferrit-Schicht besitzt nach diesem Heizschritt eine Schichtdicke von (18.70 ± 0.30) nm und die obere CoO-Schicht eine Schichtdicke von (0.70 ± 0.30) nm.

Die fast stöchiometrische Probe zeigt ebenso ab dem 400°C -Heizschritt bis zum 500°C -Heizschritt eine Abnahme der unteren CoO-Schicht, während gleichzeitig die Schichtdicke der Ferritschicht und der oberen CoO-Schicht zunimmt. Demnach ist für diese Probe nach 500°C der komplette CoO-Anteil bereits diffundiert und ein Gleichgewichtszustand ist erreicht. Die Schichtdicke der Ferritschicht beträgt (14.20 ± 0.30) nm und die Schichtdicke der oberen CoO-Schicht (0.69 ± 0.30) nm. Allerdings ist in den XRR-Messungen für diese Probe von 500°C bis 600°C ein Anstieg in der Rauheit zu erkennen, sodass die Ausprägung der Oszillationen für höhere Werte vom Streuvektor geringer wird.

Ebenso geht für die unterstöchiometrische Probe eine kontinuierliche Zunahme der Ferritschicht und eine kontinuierliche Abnahme der unteren CoO-Schicht aus der Analyse der reflektierten Intensität hervor. Für diese Probe musste allerdings im Vergleich zu den anderen Proben keine obere CoO-Schicht angenommen werden. Dies könnte dadurch zu begründen sein, dass der an die Oberfläche diffundierte CoO-Anteil zu gering ist und dadurch keine Auswirkungen hat. Andererseits muss auch in Betracht gezogen werden, dass aufgrund der großen Schichtdickenunterschiede der Ferrit- und CoO-Schicht keine Segregation von CoO zustande kommen könnte. Obwohl die unterstöchiometrische Probe relativ zur fast stöchiometrischen Probe eine anfangs geringere CoO-Schicht besitzt, ist die Interdiffusion bei dieser Probe erst nach dem letzten Heizschritt abgeschlossen und nicht bereits nach 500°C . Ab 600°C besitzt die Ferritschicht eine Schichtdicke von (24.95 ± 0.30) nm, während keine darunterliegende CoO-Schicht mehr vorhanden ist.

Abbildung 6.7 zeigt die berechnete Stöchiometrie x der $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Schicht für jede Probe und zu jedem Heizschritt. Für jede Probe zeigt sich eine kontinuierliche Zunahme der Stöchiometrie x . Für die überstöchiometrische Probe nimmt x bis auf einen Wert von 1 zu, für die fast stöchiometrische Probe nimmt x bis auf einen Wert von 0.75 zu und für die unterstöchiometrische Probe nimmt x bis auf einen Wert von 0.4 zu.

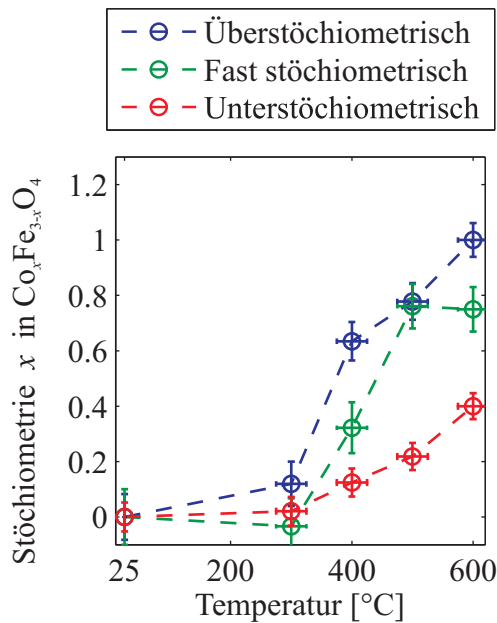


Abbildung 6.7.: Stöchiometrie x der $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Schicht der überstöchiometrischen (blau), fast stöchiometrischen (grün) und unterstöchiometrischen Probe (rot) in Abhängigkeit vom Heizschritt.

6.3. Ergebnisse der Soft-XPS-Messungen

Die Anregungsenergie der Photonen betrug bei den durchgeführten Soft-XPS-Messungen 1100 eV. Die Informationstiefe ID (*Information Depth*), aus der 95 % der Photoelektronen stammen, ist gegeben durch

$$ID(95\%) = -\lambda \cos(\varphi) \ln\left(1 - \frac{95\%}{100\%}\right), \quad (6.1)$$

mit der $IMFP$ der Photoelektronen λ und dem Detektionswinkel φ relativ zur Oberflächennormale [99]. Für Emission der Photoelektronen senkrecht zur Probenoberfläche ($\varphi = 0^\circ$) beträgt die Informationstiefe bei der verwendeten Anregungsenergie für zum Beispiel aus dem Co 2p-Orbital 2.4 nm oder dem Fe 2p-Orbital 3.0 nm, sodass mittels Soft-XPS-Messungen die Auswirkungen einer möglichen Interdiffusion auf die oberflächennahen Lagen der einzelnen Proben untersucht werden kann.

Die aufgenommenen Co 2p-Spektren der einzelnen Proben sind in Abbildung 6.8 für jeden Heizschritt dargestellt. Untereinander zeigen die Spektren geringe Unterschiede. Vor dem ersten Heizschritt (400 °C) ist bei allen Proben kein Signal vom Co 2p zu erkennen. Der Grund dafür liegt in der Schichtdicke der darüberliegenden Magnetitschicht, welche bei allen Proben größer als die Informationstiefe ist. Nach dem ersten Heizschritt ist bei allen Proben bis zu dem letzten Heizschritt (600 °C) ein Co 2p-Signal in den XP-Spektren zu sehen. Unabhängig vom Heizschritt und von der Probe liegt der Co 2p_{1/2} bei einer Bindungsenergie von (796.1 ± 0.3) eV und der Co 2p_{3/2} bei (780.4 ± 0.3) eV. Im Gegensatz zu der überstöchiometrischen und fast stöchiometrischen Probe ist das Co 2p-Spektrum der unterstöchiometrischen Probe stärker verrauscht. Dies ist auf eine geringere Intensität und somit auf weniger Co an der Oberfläche zurückzuführen. Zusätzlich zeigen alle Co 2p-Spektren zwei gut ausgeprägte *shake-up* Satelliten. Diese liegen jeweils bei einer Bindungsenergie von (802.8 ± 0.2) eV und (786.4 ± 0.2) eV, sodass in den Schichten von Co^{2+} ausgegangen werden kann [81].

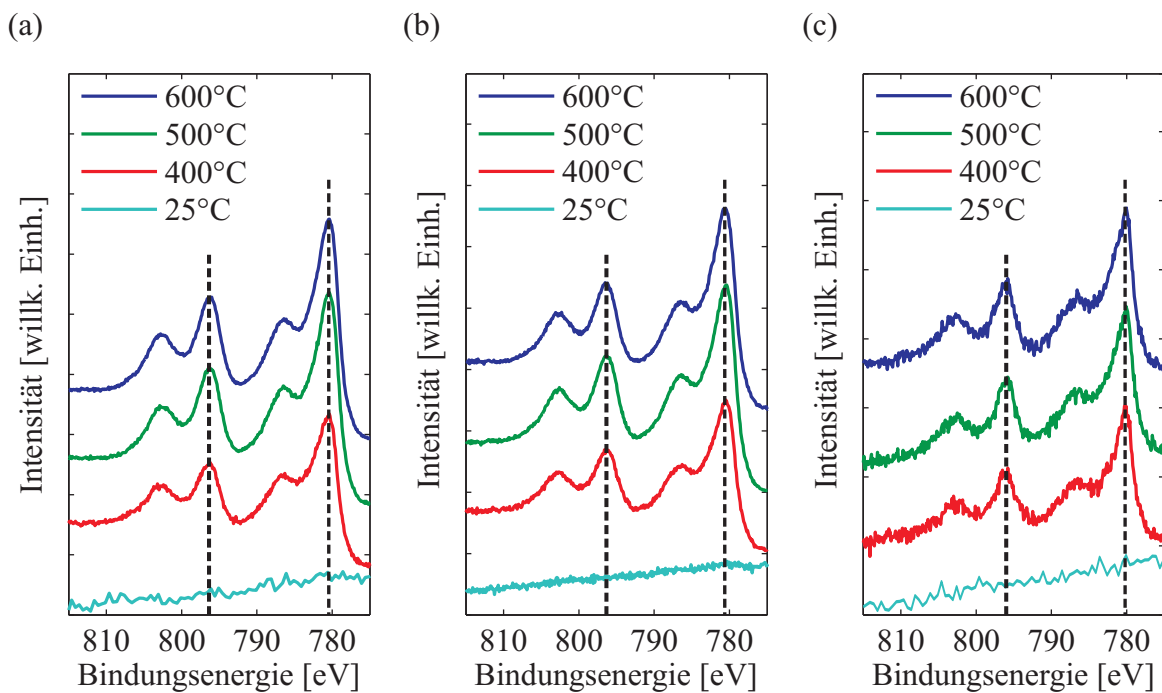


Abbildung 6.8.: Co 2p-Spektren der (a) überstöchiometrischen (b) fast stöchiometrischen und (c) unterstöchiometrischen Probe nach jedem Heizschritt. Die schwarz gestrichelten Linien entsprechen den Co $2p_{1/2}$ - und Co $2p_{3/2}$ -Positionen nach dem ersten Heizschritt. Zur besseren qualitativen Auswertung sind die Spektren probenabhängig unterschiedlich skaliert dargestellt.

In Abbildung 6.9 ist für jeden Heizschritt das Fe 2p-Spektren der einzelnen Proben gezeigt. Untersuchungen von Fleischer *et al.* ergaben, dass Magnetit an Luft die Tendenz besitzt Fe_2O_3 in den obersten Schichten zu bilden [100]. In allen Spektren ist vor dem ersten Heizschritt kein für Fe_2O_3 charakteristischer zusätzlicher Satellit bei (718.8 ± 0.1) eV zu sehen, sodass bei allen Proben vor dem ersten Heizschritt von einer stöchiometrischen Fe_3O_4 -Schicht ausgegangen werden kann [78]. Das Fe $2p_{1/2}$ -Signal liegt bei einer Bindungsenergie von (723.3 ± 0.2) eV und das Fe $2p_{3/2}$ -Signal bei einer Bindungsenergie von (710.2 ± 0.2) eV. Ab dem ersten bis zum letzten Heizschritt ist in den Spektren der überstöchiometrischen und fast stöchiometrischen Probe zwischen dem Fe $2p_{1/2}$ - und Fe $2p_{3/2}$ -Signal ein zusätzlicher Satellit bei einer Bindungsenergie von ungefähr (719.0 ± 0.5) eV zu erkennen, welcher charakteristisch für dreiwertiges Eisen ist [78] (vergleiche Abbildung 6.9 (a) und (b)). Für die unterstöchiometrische Probe ist der Satellit deutlich schwächer ausgeprägt und kann für das Spektrum nach dem 600 °C-Heizschritt nur vermutet werden (vergleiche Abbildung 6.9 (c)). Des Weiteren ist ab dem ersten bis zum letzten Heizschritt in allen Spektren eine Änderung der Positionen der Fe 2p-Signale zu höheren Bindungsenergien zu sehen. Die höhere Bindungsenergie der Fe 2p-Signale ist ebenso charakteristisch für dreiwertiges Eisen [78]. Für die unterstöchiometrische Probe ist relativ zu den anderen Proben die Änderung kleiner. Abbildung 6.10 zeigt die Verschiebung der Fe 2p-Signale der einzelnen Proben nach jedem Heizschritt.

Für die überstöchiometrische Probe nimmt die Position des Fe $2p_{1/2}$ kontinuierlich von

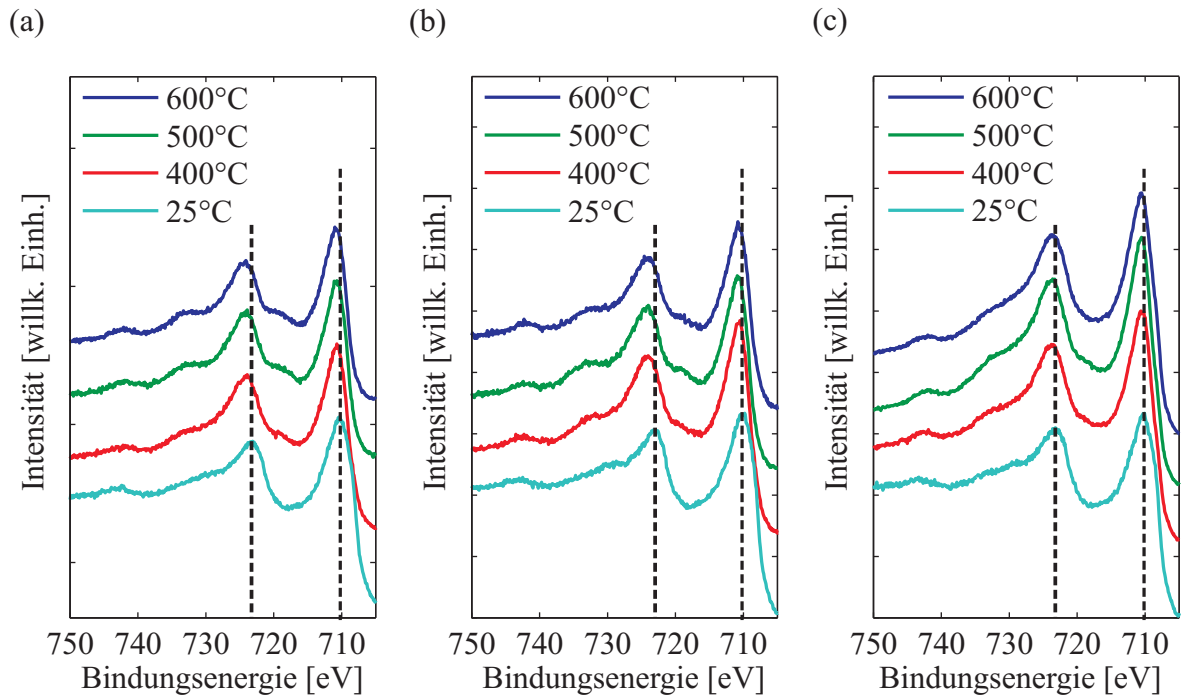


Abbildung 6.9.: Fe 2p-Spektren der (a) überstöchiometrischen (b) fast stöchiometrischen und (c) unterstöchiometrischen Probe nach jedem Heizschritt. Die schwarz gestrichelten Linien entsprechen den Fe $2p_{1/2}$ - und Fe $2p_{3/2}$ -Positionen vor dem ersten Heizschritt. Zur besseren qualitativen Auswertung sind die Spektren probenabhängig unterschiedlich skaliert dargestellt.

(723.33 ± 0.10) eV und die Position des Fe $2p_{3/2}$ kontinuierlich von (710.30 ± 0.10) eV bis zum letzten Heizschritt zu. Nach diesem beträgt die Position des Fe $2p_{1/2}$ (724.35 ± 0.10) eV und des Fe $2p_{3/2}$ (710.75 ± 0.10) eV (vergleiche Abbildung 6.10 (a)).

Die fast stöchiometrische Probe zeigt eine kontinuierliche Änderung der Fe 2p-Positionen bis zum 500 °C-Heizschritt. Die Position des Fe $2p_{1/2}$ nimmt von (723.35 ± 0.10) eV bis (724.30 ± 0.10) eV zu und die Position des Fe $2p_{3/2}$ nimmt von (710.22 ± 0.10) eV bis (710.69 ± 0.10) eV zu (vergleiche Abbildung 6.10 (b)).

Das Fe 2p-Spektrum der unterstöchiometrischen Probe zeigt eine Verschiebung der Fe $2p_{1/2}$ -Position von (723.34 ± 0.10) eV bis auf (723.90 ± 0.10) eV und der Fe $2p_{3/2}$ -Position von (710.20 ± 0.10) eV bis auf (710.41 ± 0.10) eV (vergleiche Abbildung 6.10 (c)). Nach dem 500 °C- und 600 °C-Heizschritt zeigt sich keine weitere Verschiebung.

Die quantitative Analyse der Soft-XPS-Messung erfolgte analog zu Kapitel 5.1.1 zu jedem Heizschritt mittels des Intensitätsverhältnisses

$$\frac{I'_{\text{Co } 2p}}{I'_{\text{Co } 2p} + I'_{\text{Fe } 2p}}. \quad (6.2)$$

$I'_{\text{Co/Fe } 2p}$ sind die auf den Wirkungsquerschnitt σ und Asymmetrieparameter β normierten Intensitäten des Co 2p- beziehungsweise Fe 2p-Signals. Die entsprechenden Wirkungsquerschnitte und die Asymmetrieparameter für die verwendete Anregungsenergie in den durchgeführten Soft-XPS-Messungen wurden durch Interpolation der theoretischen Werte

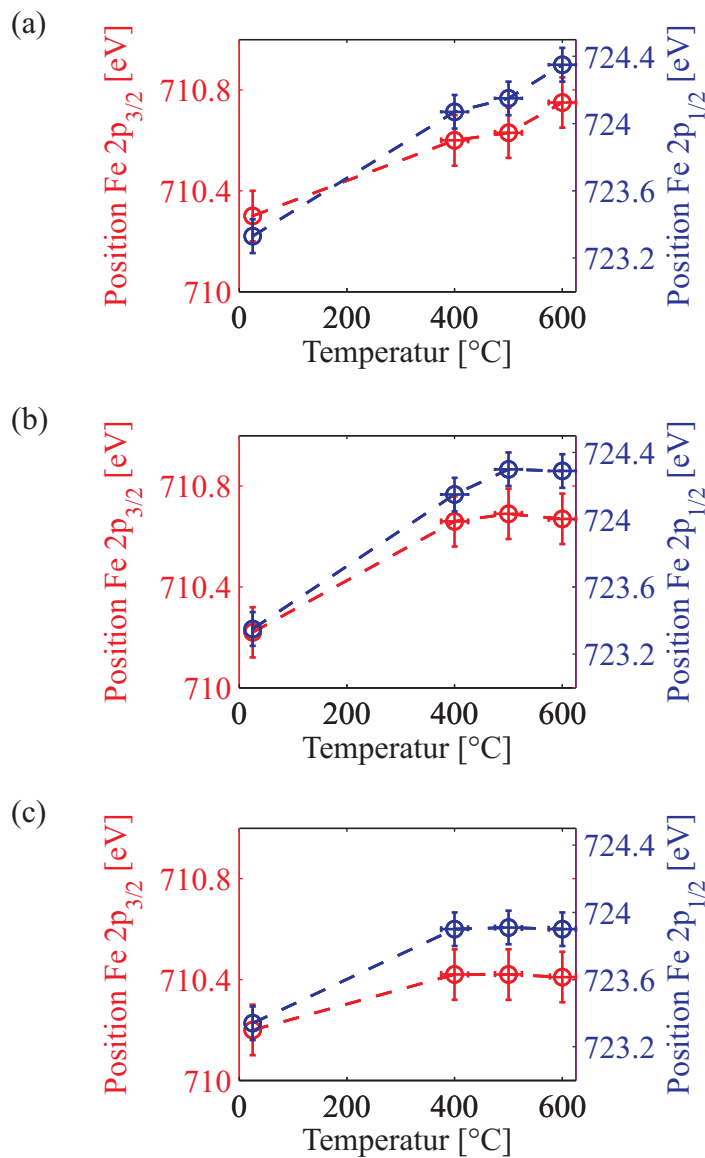


Abbildung 6.10.: Fe 2p_{1/2}- (blau) und Fe 2p_{3/2}-Positionen (rot) der (a) überstöchiometrischen (b) fast stöchiometrischen und (c) unterstöchiometrischen Probe nach jedem Heizschritt.

von Trzhaskovskaya *et al.* [63, 59] bestimmt. Die jeweilige Intensität wurde durch Integration über den gezeigten Energiebereich bestimmt, wobei im Vorfeld ein Shirley-Untergrund abgezogen worden ist. Die entsprechenden Intensitätsverhältnisse sind in Abbildung 6.11 dargestellt.

Aufgrund der geringen Informationstiefe und der dickeren Magnetitschicht zeigt sich bei allen Proben vor dem ersten Heizschritt ein Wert des Intensitätsverhältnisses von 0. Folglich befindet sich in den oberflächennahen Lagen kein Co. Ab dem ersten Heizschritt zeigt sich bei allen Proben eine Zunahme des Intensitätsverhältnisses, welche auf die Diffusion von Co in die Magnetitschicht bis in die oberen Lagen zurückzuführen ist. Für die überstöchiometrische Probe ist eine kontinuierliche Zunahme bis zum letzten Heizschritt zu

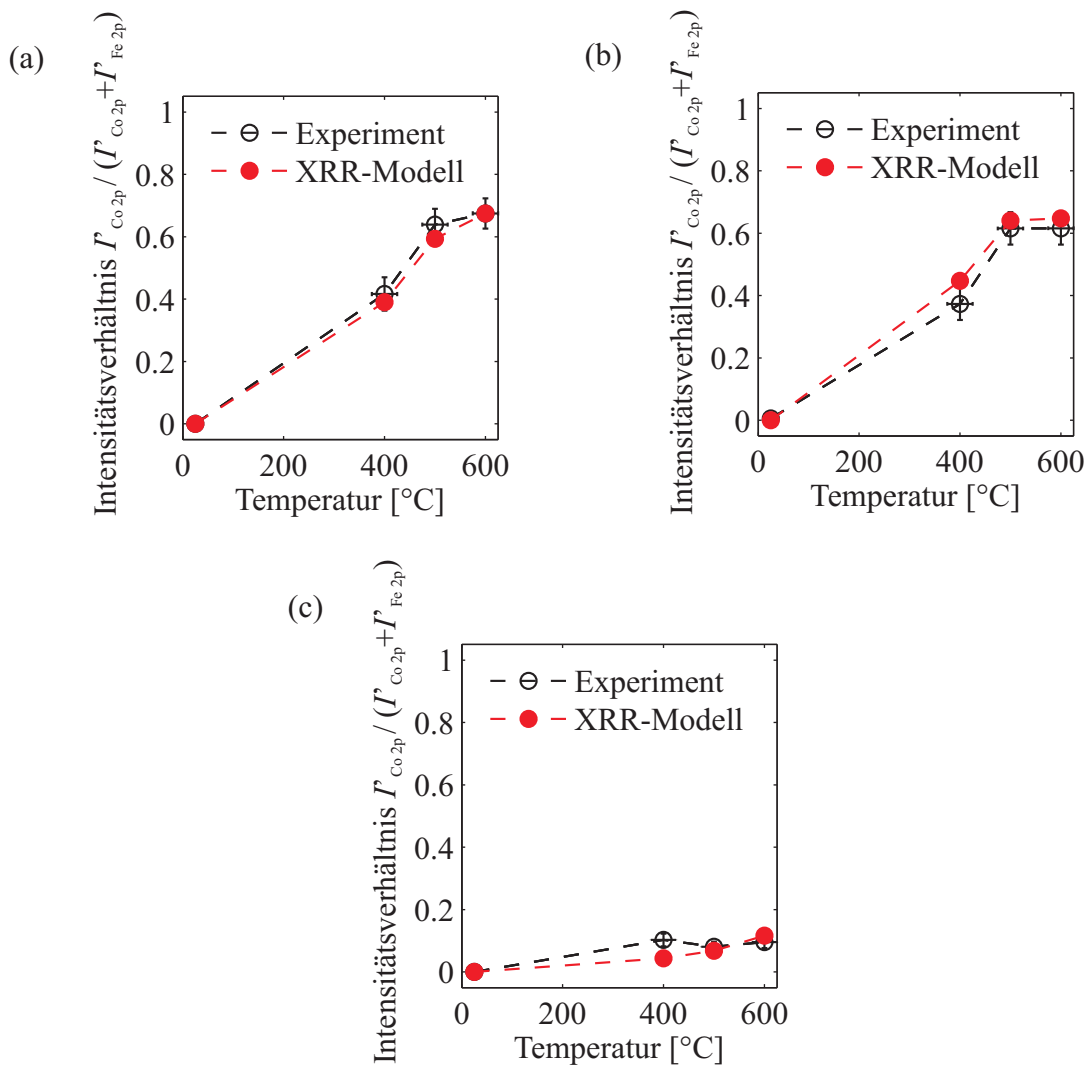


Abbildung 6.11.: Intensitätsverhältnis $I'_{\text{Co } 2p} / (I'_{\text{Co } 2p} + I'_{\text{Fe } 2p})$ der (a) überstöchiometrischen (b) fast stöchiometrischen und (c) unterstöchiometrischen Probe zu jedem Heizschritt. Das nach dem Modell der XRR-Ergebnisse zu erwartende Intensitätsverhältnis ist rot dargestellt.

erkennen. Das Intensitätsverhältnis steigt von 0.42 ± 0.05 nach dem 400 $^{\circ}\text{C}$ -Heizschritt bis 0.67 ± 0.05 nach dem 600 $^{\circ}\text{C}$ -Heizschritt an. Die fast stöchiometrische Probe zeigt einen kontinuierlichen Anstieg bis zum 500 $^{\circ}\text{C}$ -Heizschritt. Für den 500 $^{\circ}\text{C}$ -Heizschritt sowie für den 600 $^{\circ}\text{C}$ -Heizschritt beträgt das Intensitätsverhältnis 0.61 ± 0.05 . Für die unterstöchiometrische Probe zeigt sich ein Anstieg auf ein Intensitätsverhältnis von 0.09 ± 0.02 und bleibt für die Heizschritte 400 $^{\circ}\text{C}$ bis 600 $^{\circ}\text{C}$ innerhalb der Fehler konstant.

Zusätzlich ist nach dem Modell der XRR-Ergebnisse ein zu erwartender Verlauf der Intensitätsverhältnisse in den entsprechenden Abbildungen mit dargestellt. Dazu wurden basierend auf Gleichung 2.44 für jede Probe und zu jedem Heizschritt die theoretische Gesamtintensität von Co und Fe für das erwartende Schichtmodell berechnet und das Intensitätsverhältnis $I_{\text{Co}}^{\text{XRR}} / (I_{\text{Co}}^{\text{XRR}} + I_{\text{Fe}}^{\text{XRR}})$ gebildet. Das Schichtmodell wurde analog zu dem Schichtmodell für die XRR-Messungen in Kapitel 6.2 gewählt. Als Anfangszustand ist eine

Fe₃O₄-Schicht auf einer CoO-Schicht angenommen worden. Für die weiteren Heizschritte wurde für die über- und fast stöchiometrische Probe eine Co_xFe_{3-x}O₄-Schicht zwischen zwei CoO-Schichten und für die unterstöchiometrische Probe eine Co_xFe_{3-x}O₄-Schicht auf einer darunterliegenden CoO-Schicht angenommen. Für die Schichtdicken der einzelnen Schichten und die Stöchiometrie der Co_xFe_{3-x}O₄-Schicht wurden die Ergebnisse der XRR-Messungen genutzt. Bis auf den 400 °C-Heizschritt der unterstöchiometrischen Probe zeigt sich bei allen Proben innerhalb der Fehler eine Übereinstimmung der nach dem Modell der XRR-Ergebnisse zu erwartenden Intensitätsverhältnissen mit den Intensitätsverhältnissen aus den Soft-XPS-Messungen.

6.4. Ergebnisse der HAXPES-Messungen

Mit einer Anregungsenergie von 5929.77 eV besitzen Photoelektronen eine größere *IMFP* als mit einer Anregungsenergie wie bei Soft-XPS-Messungen. Dementsprechend ist gemäß Gleichung 6.1 auch die Informationstiefe $ID(95\%)$ für emittierte Photoelektronen größer. Für Photoelektronen aus dem Co 2p-Orbital beträgt die Informationstiefe (senkrecht zur Probenoberfläche) ungefähr 17.3 nm und aus dem Fe 2p-Orbital 22.3 nm. Für einen Detektionswinkel von beispielsweise 60° reduziert sich die Informationstiefe $ID(95\%)$ für Photoelektronen aus dem Co 2p-Orbital auf 8.6 nm und aus dem Fe 2p-Orbital auf 11.1 nm. Mit steigendem Detektionswinkel nimmt dementsprechend auch die Oberflächensensivität zu, da mit steigendem Winkel der Beitrag oberflächennaher Zustände an der gemessenen Intensität steigt.

Für die aufgenommenen Spektren wurde der Akzeptanzwinkel des Detektors in sechs Winkelbereiche unterteilt. Jeder Winkelbereich deckt 8° vom Akzeptanzwinkel des Detektors ab. Die aufgenommenen Co 2p-Spektren der überstöchiometrischen Probe sind in Abbildung 6.12, die Co 2p-Spektren der fast stöchiometrischen Probe sind in Abbildung 6.13 und die Co 2p-Spektren der unterstöchiometrischen Probe sind in Abbildung 6.14 zu jedem durchgeführten Heizschritt und für unterschiedliche Photoemissionswinkel dargestellt. Da vor dem ersten Heizschritt für die über- und unterstöchiometrische Probe keine hochaufgelösten Co 2p-Spektren für unterschiedliche Photoemissionswinkel aufgenommen worden sind, ist jeweils das Co 2p-Spektrum aus einem Übersichtsspektrum (*Survey*) abgebildet (vergleiche Abbildung 6.12 (a) und 6.14 (a)).

Für die über- und fast stöchiometrische Probe ist vor dem ersten Heizschritt das in Co 2p_{1/2} und Co 2p_{3/2} aufgespaltene Co 2p-Signal zu sehen. Aufgrund der geringen Intensität sind die Signale stark verrauscht. Die Co 2p_{1/2}-Signale liegen bei (796.0 ± 0.2) eV und die Co 2p_{3/2}-Signale bei (780.0 ± 0.2) eV. Zudem zeigen die Spektren zwei *shake-up*-Satelliten, welche jeweils bei einer Bindungsenergie von (802.8 ± 0.6) eV und (786.6 ± 0.6) eV liegen. Des Weiteren zeigt sich bei der fast stöchiometrischen Probe zu kleinerem Photoemissionswinkel eine Zunahme der gemessenen Intensität (vergleiche Abbildung 6.13 (a)). Diese ist durch eine größere Informationstiefe bei kleiner werdendem Photoemissionswinkel zurückzuführen, wodurch für kleine Photoemissionswinkel mehr Co detektiert werden kann. Da für die unterstöchiometrische Probe die Informationstiefe generell kleiner als die Schichtdicke der über der CoO-Schicht liegenden Fe₃O₄-Schicht ist (vergleiche Kapitel 6.2), kann bei dieser Probe vor dem ersten Heizschritt kein Signal vom Co 2p detektiert werden.

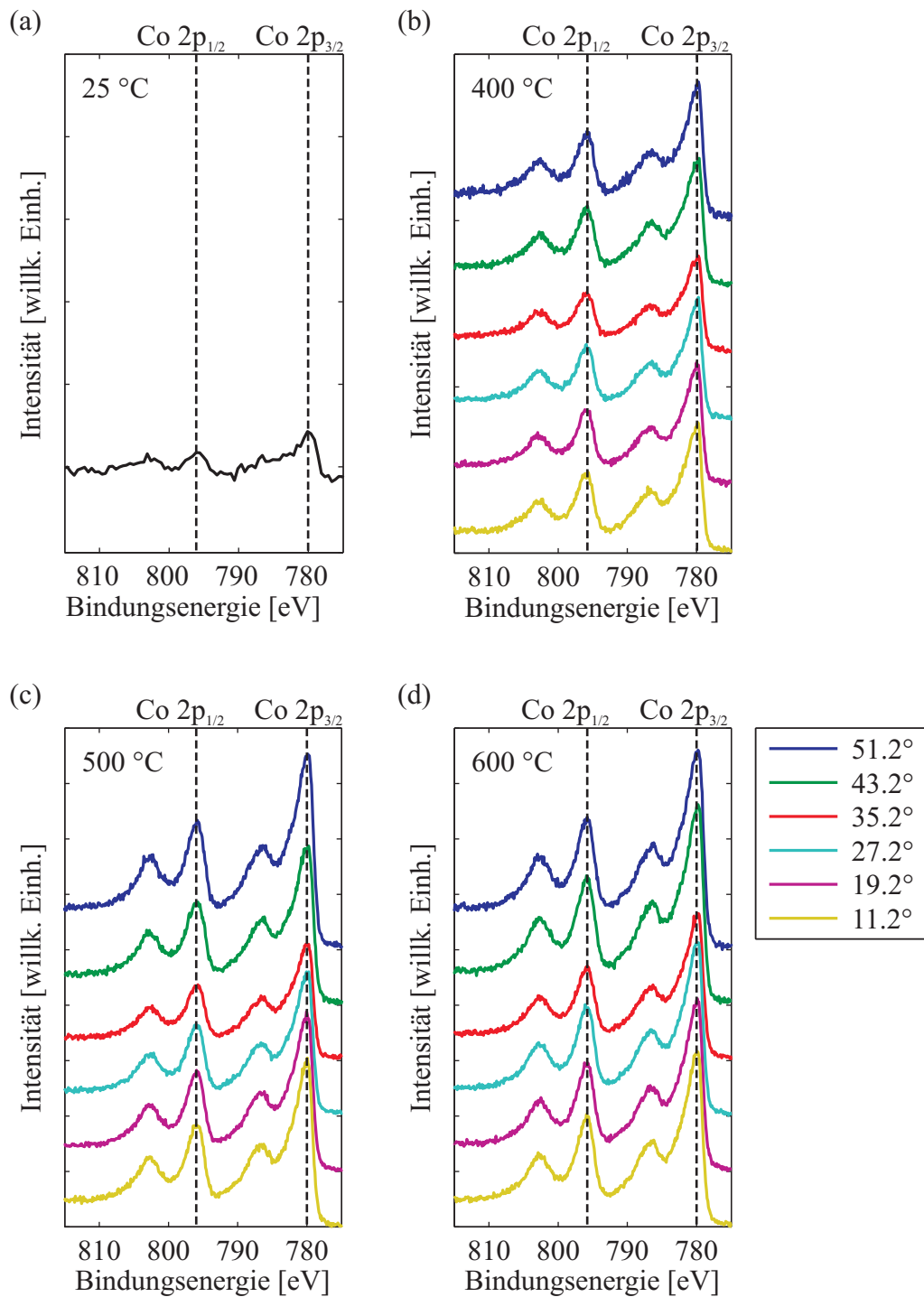


Abbildung 6.12.: Co 2p-Spektren der überstöchiometrischen Probe (a) vor dem ersten Heizschritt, (b) nach dem 400 °C-Heizschritt, (c) nach dem 500 °C-Heizschritt und (d) nach dem 600 °C-Heizschritt zu unterschiedlichen Photoemissionswinkeln. Die schwarz gestrichelten Linien entsprechen den Co 2p_{1/2}- und Co 2p_{3/2}-Positionen zu jedem Heizschritt.

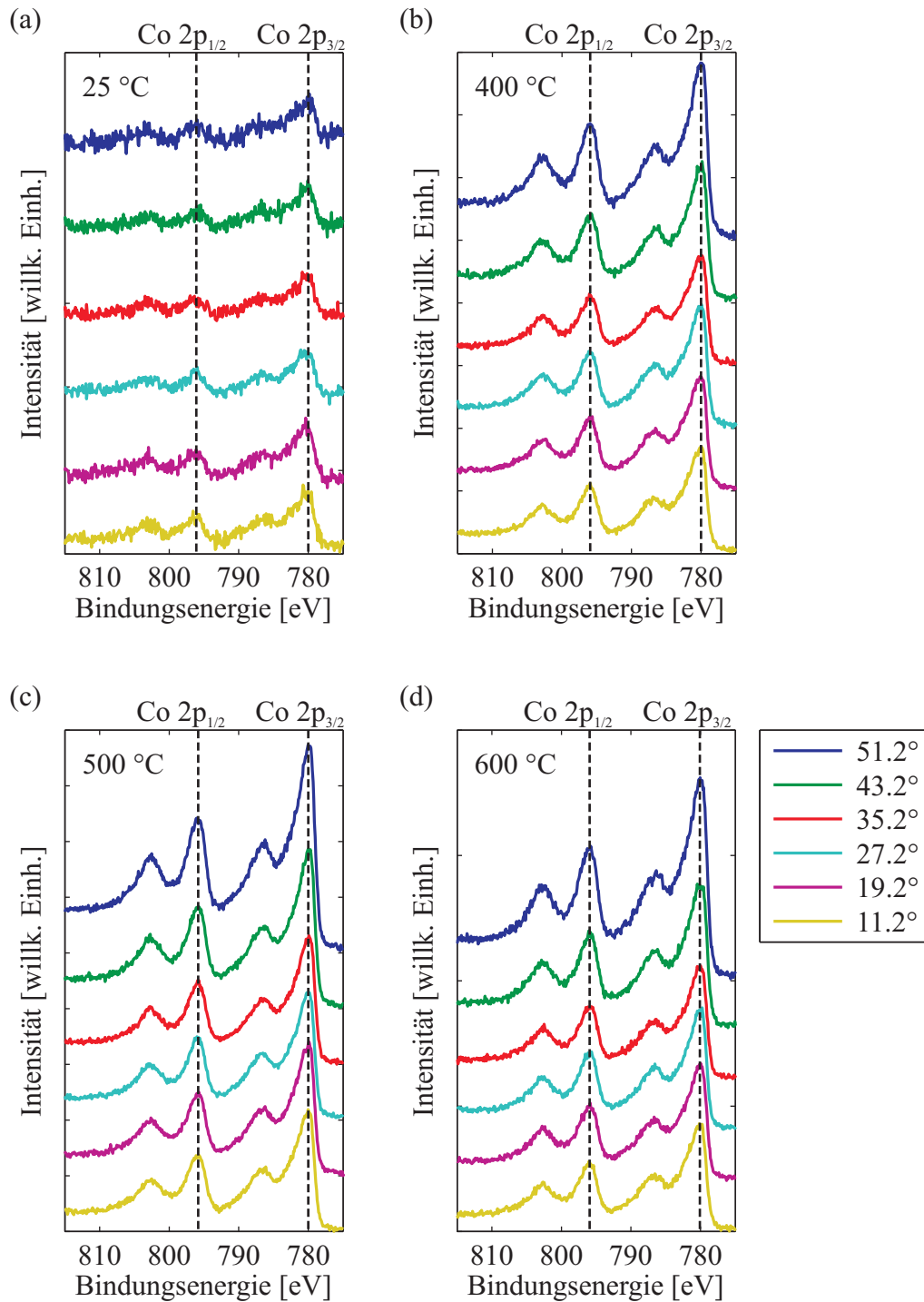


Abbildung 6.13.: Co 2p-Spektren der fast stöchiometrischen Probe (a) vor dem ersten Heizschritt, (b) nach dem 400 °C-Heizschritt, (c) nach dem 500 °C-Heizschritt und (d) nach dem 600 °C-Heizschritt zu unterschiedlichen Photoemissionswinkeln. Die schwarz gestrichelten Linien entsprechen den Co 2p_{1/2}- und Co 2p_{3/2}-Positionen zu jedem Heizschritt.

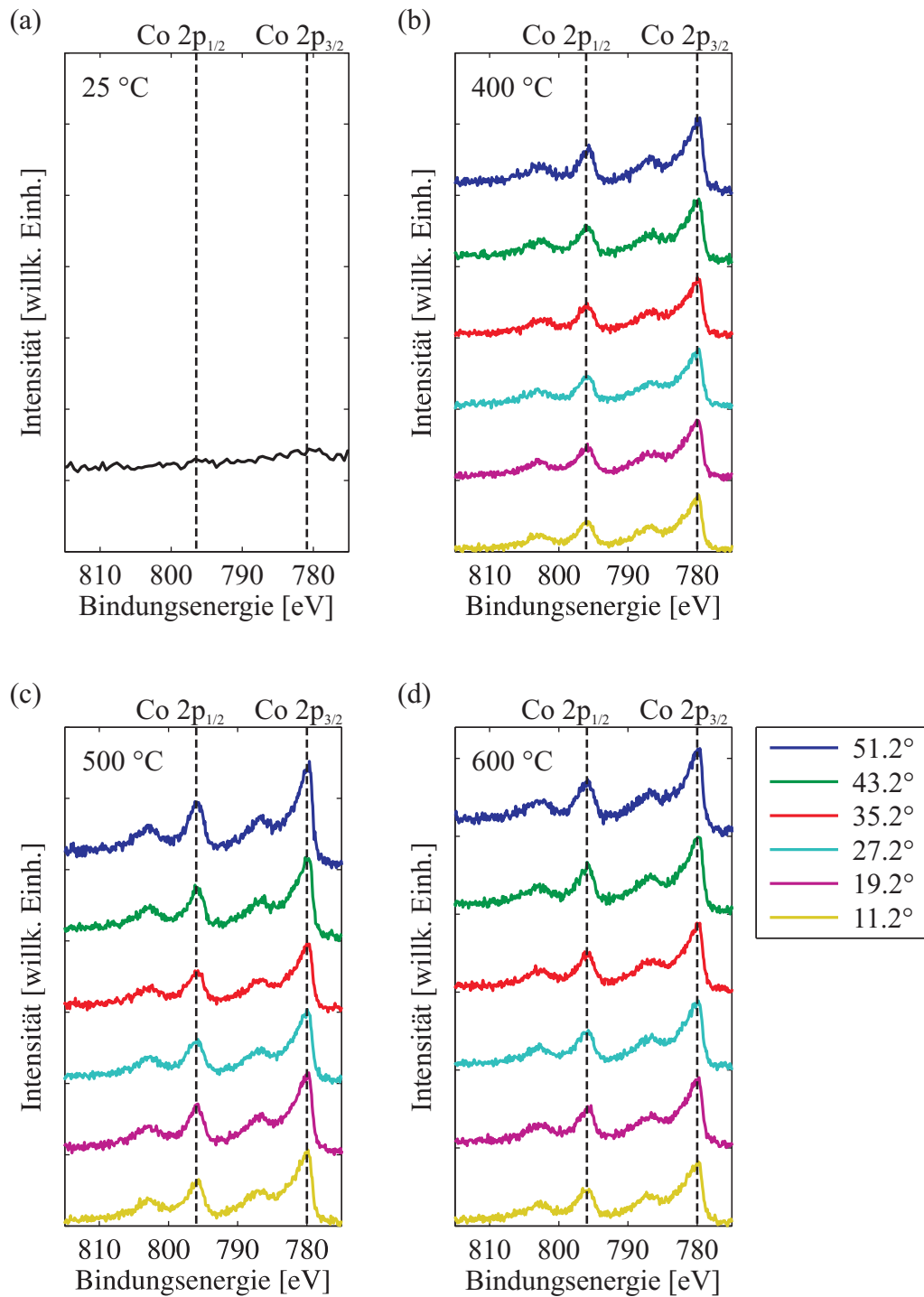


Abbildung 6.14.: Co 2p-Spektren der unterstöchiometrischen Probe (a) vor dem ersten Heizschritt, (b) nach dem 400 °C-Heizschritt, (c) nach dem 500 °C-Heizschritt und (d) nach dem 600 °C-Heizschritt zu unterschiedlichen Photoemissionswinkeln. Die schwarz gestrichelten Linien entsprechen den Co 2p_{1/2}- und Co 2p_{3/2}-Positionen zu jedem Heizschritt.

Ab dem 400 °C-Heizschritt zeigt sich bei allen Proben eine Zunahme der Intensität der Co 2p-Signale, welche durch eine stetige Interdiffusion der Schichten begründet werden kann. Speziell bei der fast stöchiometrischen Probe zeigt sich eine größere Zunahme für steigende Photoemissionswinkel, was auf einen Anstieg von Co in den oberflächennahen Schichten hindeutet. Bis zum letzten Heizschritt liegen bei allen Proben die Co 2p_{1/2}-Signale unverändert bei (796.1 ± 0.3) eV und die Co 2p_{3/2}-Signale unverändert bei (780.1 ± 0.2) eV. Die Satelliten liegen wie bei Verbindungen mit Co²⁺-Ionen, welche sich in oktaedrischer Koordination befinden [81], bis zum letzten Heizschritt jeweils unverändert bei (802.7 ± 0.2) eV und bei (786.5 ± 0.3) eV. Zusätzlich besitzt das Co 2p_{3/2}-Signal ab dem 400 °C-Heizschritt eine stärkere asymmetrische Form. Die Ursache für die Asymmetrie könnte ein zusätzliches Signal sein, welches durch die Besetzung von Co²⁺-Ionen auf tetraedrischen Plätzen wie bei CoFe₂O₄ zustande kommt [101]. Hierbei ist das zusätzliche Signal um ungefähr 1.5 eV relativ zum Co 2p_{3/2}-Signal zu höheren Bindungsenergien verschoben. Da sich die Co 2p-Positionen von CoO im Vergleich zu den Co 2p-Positionen von CoFe₂O₄ nicht unterscheiden [82, 81], lässt sich nur gemäß der asymmetrischen Form des Co 2p_{3/2}-Signals die Bildung von Cobaltferrit vermuten.

Die Fe 2p-Spektren der überstöchiometrischen Probe sind in Abbildung 6.15, die Fe 2p-Spektren der fast stöchiometrischen Probe sind in Abbildung 6.16 und die Fe 2p-Spektren der unterstöchiometrischen Probe sind in Abbildung 6.17 zu jedem durchgeführten Heizschritt und für unterschiedliche Photoemissionswinkel gezeigt. Unabhängig vom Photoemissionswinkel und von der Probe liegt vor dem ersten Heizschritt das Fe 2p_{1/2}-Signal bei einer Bindungsenergie von (723.25 ± 0.20) eV und das Fe 2p_{3/2}-Signal bei einer Bindungsenergie von (710.15 ± 0.20) eV. Da die Spektren keine zusätzlichen Satelliten zeigen, kann von stöchiometrischem Fe₃O₄ ausgegangen werden [78].

Nach dem ersten Heizschritt zeigt sich bei allen Proben eine Verschiebung der Fe 2p-Signale zu höheren Bindungsenergien. Zusätzlich ist für alle Proben ein Satellit bei ungefähr (719.1 ± 0.5) eV zu erkennen, wobei dieser bei der unterstöchiometrischen Probe nur zu vermuten ist. Die höhere Bindungsenergie der Fe 2p-Signale sowie der zusätzliche Satellit bei ungefähr (719.1 ± 0.5) eV ist charakteristisch für dreiwertiges Eisen [78] und deutet auf einen geringeren Fe²⁺-Anteil in der Schicht hin. Das Fe 2p_{1/2}-Signal weist jeweils eine größere Verschiebung auf als das Fe 2p_{3/2}-Signal.

Nach dem 500 °C-Heizschritt zeigt sich relativ zu den Fe 2p-Spektren nach dem 400 °C-Heizschritt eine weitere Verschiebung der Fe 2p-Signale zu höheren Bindungsenergien. Für die unterstöchiometrische Probe ist keine weitere Verschiebung der Fe 2p-Signale zu sehen. Zusätzlich ist nach dem (500 ± 35) °C-Heizschritt bei allen Proben der zusätzliche Satellit besser zu erkennen. Es lässt sich vermuten, dass nach dem weiteren Heizschritt der Anteil an Fe³⁺-Ionen in der Schicht weiter gestiegen ist.

Die Fe 2p-Spektren nach dem 600 °C-Heizschritt zeigen im Vergleich zu den Fe 2p-Spektren nach dem 500 °C-Heizschritt keine merklichen Veränderungen. Die einzelnen Verschiebungen der Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Positionen sind zu jedem Heizschritt in Abbildung 6.18 für die unterschiedlichen Proben dargestellt.

Die überstöchiometrische Probe zeigt eine kontinuierliche Verschiebung des Fe 2p_{1/2}-Signals bis (724.20 ± 0.10) eV und des Fe 2p_{3/2}-Signals bis (710.72 ± 0.10) eV (vergleiche Abbildung 6.18 (a)). Die Fe 2p-Positionen nach dem 500 °C-Heizschritt stimmen innerhalb des Fehlers mit den Fe 2p-Positionen nach dem 600 °C-Heizschritt überein.

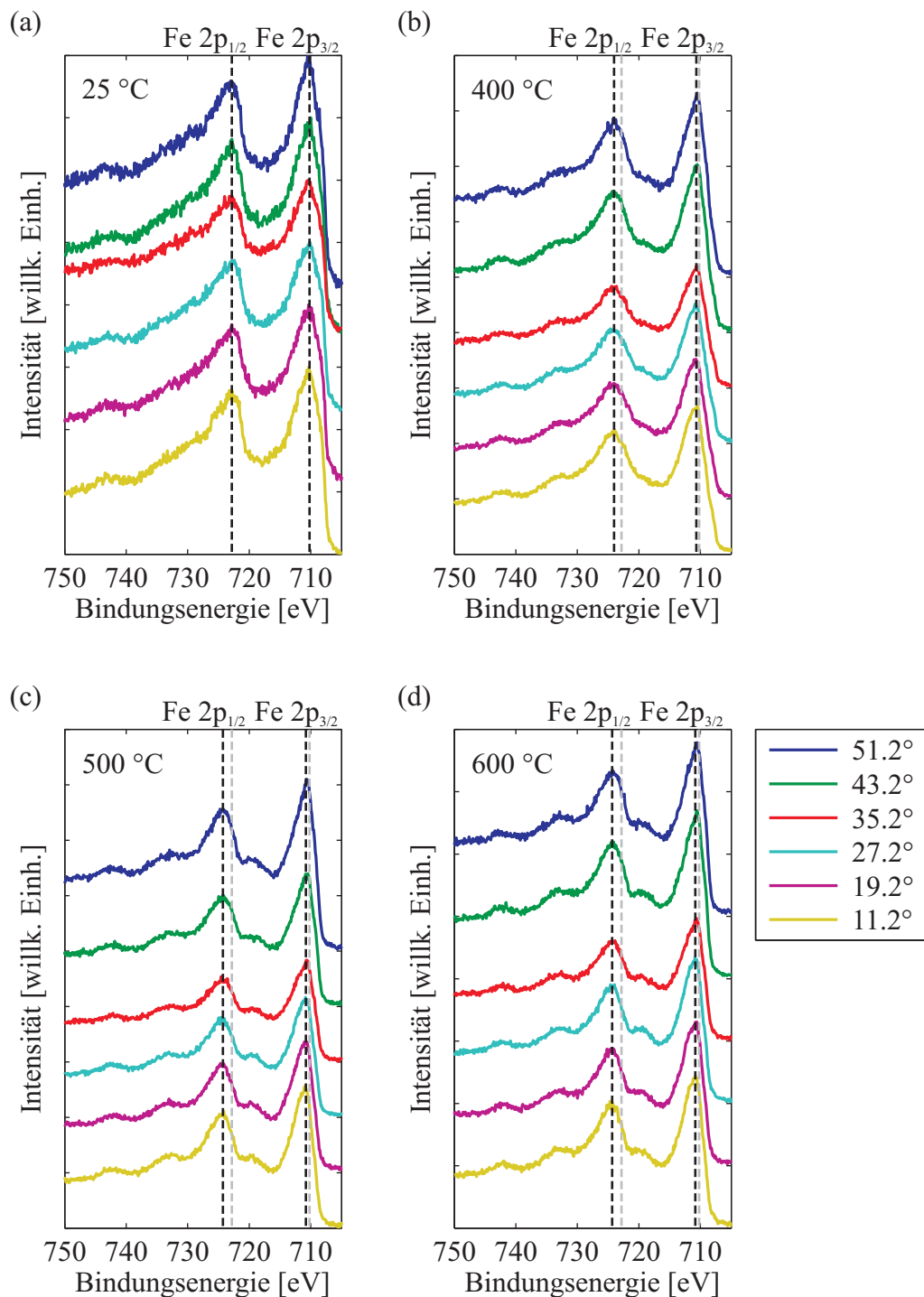


Abbildung 6.15.: Fe 2p-Spektren der überstöchiometrischen Probe (a) vor dem ersten Heizschritt, (b) nach dem 400 °C-Heizschritt, (c) nach dem 500 °C-Heizschritt und (d) nach dem 600 °C-Heizschritt zu unterschiedlichen Photoemissionswinkeln. Die schwarz gestrichelten Linien entsprechen den Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Positionen zu jedem Heizschritt. Die grau gestrichelten Linien verdeutlichen die Verschiebung der Fe 2p-Signale und entsprechen den Fe 2p-Positionen vor dem ersten Heizschritt.

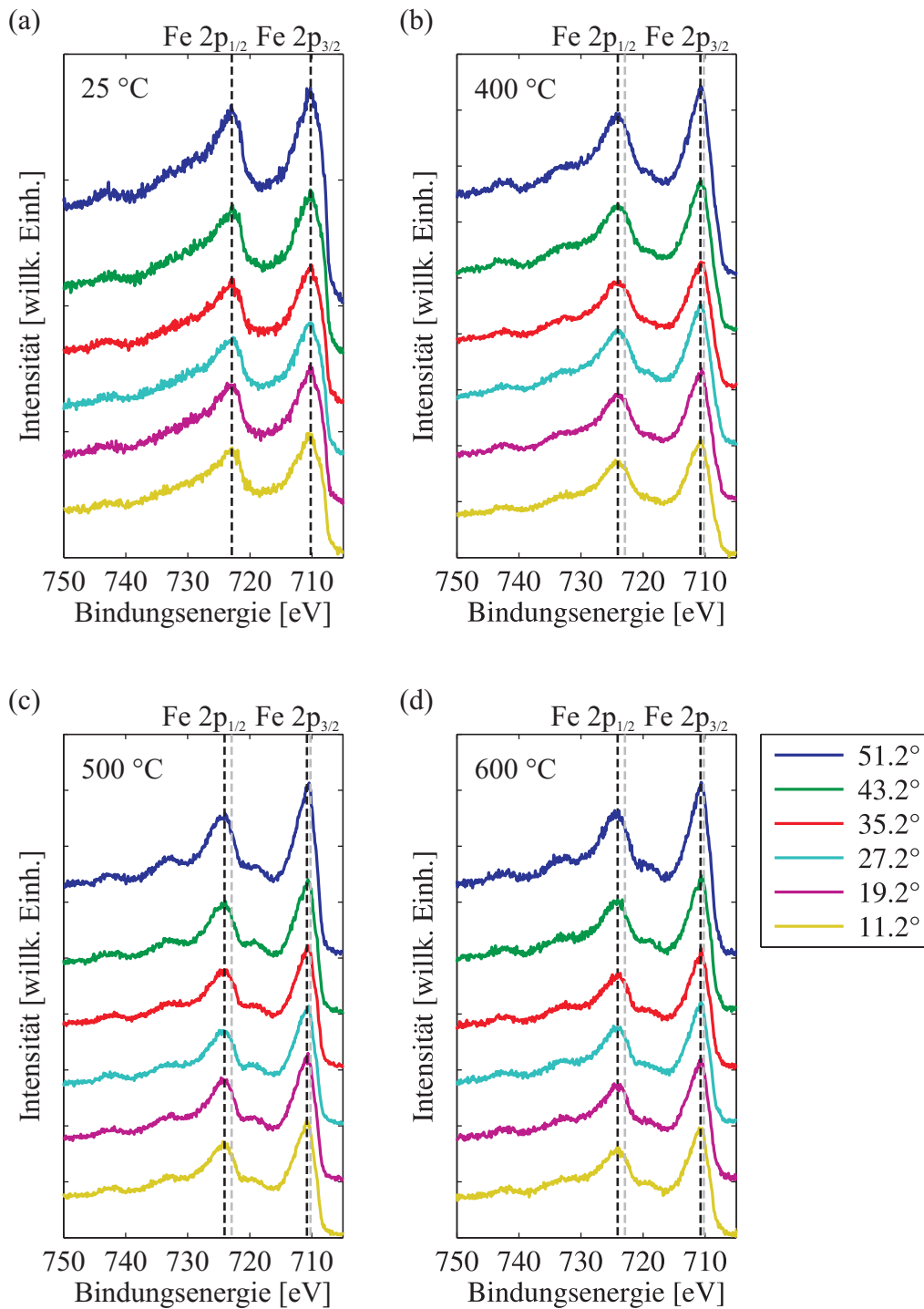


Abbildung 6.16.: Fe 2p-Spektren der fast stöchiometrischen Probe (a) vor dem ersten Heizschritt, (b) nach dem 400 °C-Heizschritt, (c) nach dem 500 °C-Heizschritt und (d) nach dem 600 °C-Heizschritt zu unterschiedlichen Photoemissionswinkeln. Die schwarz gestrichelten Linien entsprechen den Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Positionen zu jedem Heizschritt. Die grau gestrichelten Linien verdeutlichen die Verschiebung der Fe 2p-Signale und entsprechen den Fe 2p-Positionen vor dem ersten Heizschritt.

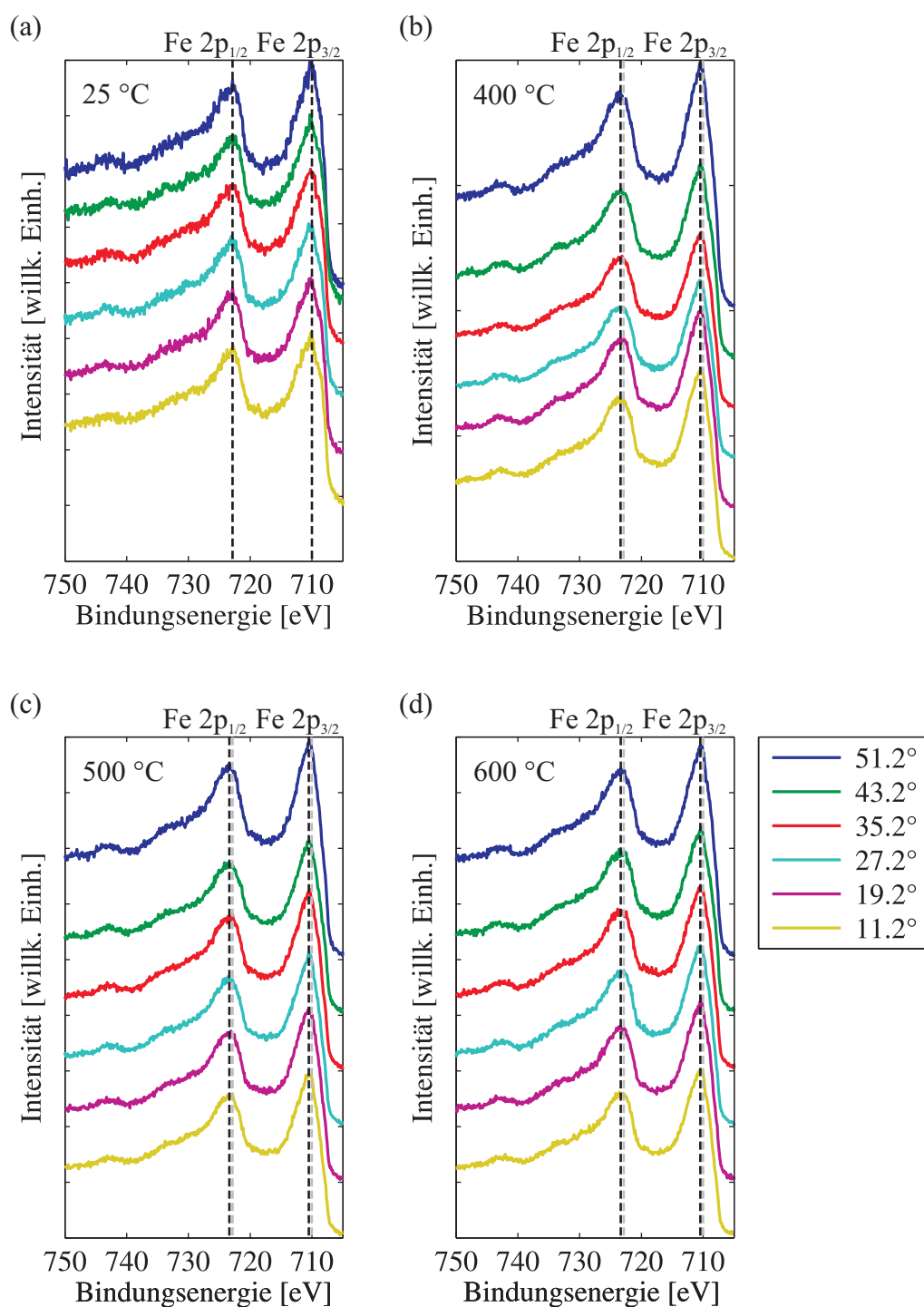


Abbildung 6.17.: Fe 2p-Spektren der unterstöchiometrischen Probe (a) vor dem ersten Heizschritt, (b) nach dem 400 °C-Heizschritt, (c) nach dem 500 °C-Heizschritt und (d) nach dem 600 °C-Heizschritt zu unterschiedlichen Photoemissionswinkeln. Die schwarz gestrichelten Linien entsprechen den Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Positionen zu jedem Heizschritt. Die grau gestrichelten Linien verdeutlichen die Verschiebung der Fe 2p-Signale und entsprechen den Fe 2p-Positionen vor dem ersten Heizschritt.

Das Fe $2p_{1/2}$ - und Fe $2p_{3/2}$ -Signal der fast stöchiometrischen Probe weist eine kontinuierliche Verschiebung bis zum 500 °C-Heizschritt mit (724.10 ± 0.10) eV beziehungsweise (710.62 ± 0.10) eV auf (vergleiche Abbildung 6.18 (b)). Nach dem 600 °C-Heizschritt zeigt sich keine weitere Änderung der Fe 2p-Positionen.

Für die unterstöchiometrische Probe zeigt sich eine Verschiebung des Fe $2p_{1/2}$ -Signals bis (723.52 ± 0.10) eV und des Fe $2p_{3/2}$ -Signals bis (710.39 ± 0.10) eV (vergleiche Abbildung 6.18 (c)). Die Fe 2p-Positionen sind nach dem ersten Heizschritt bis zum letzten Heizschritt innerhalb der Fehler konstant.

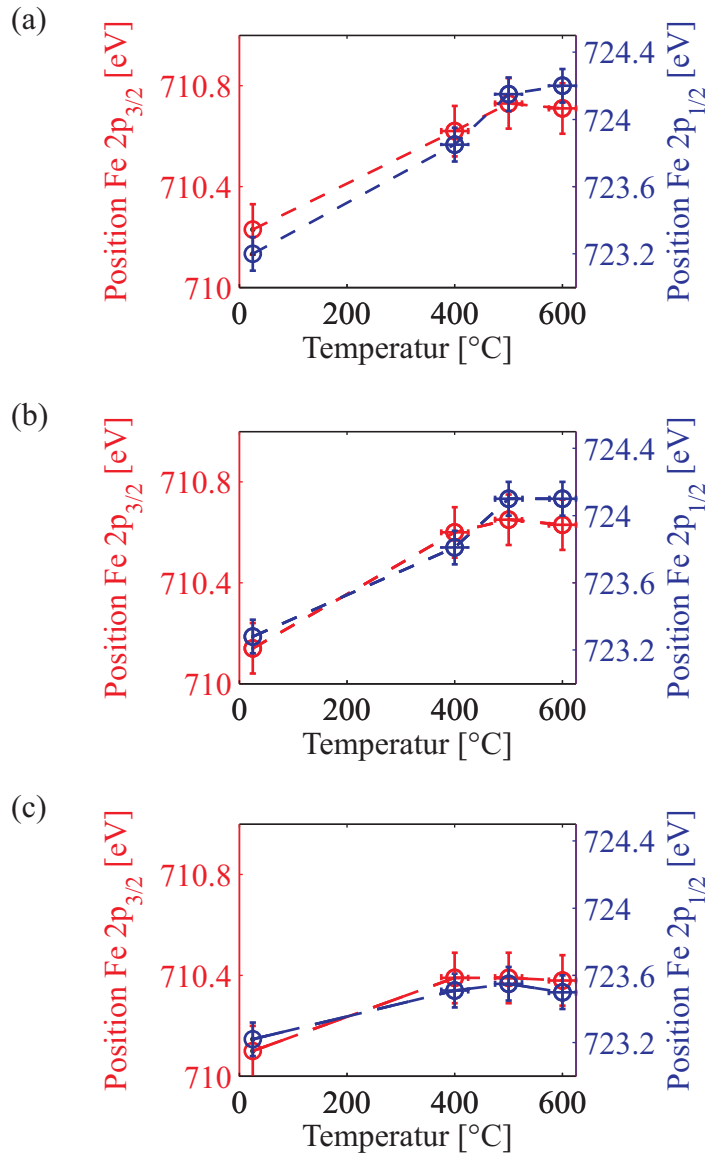


Abbildung 6.18.: Fe $2p_{1/2}$ - (blau) und Fe $2p_{3/2}$ -Positionen (rot) der (a) überstöchiometrischen (b) fast stöchiometrischen und (c) unterstöchiometrischen Probe nach jedem Heizschritt.

Die quantitative Auswertung der HAXPES-Messungen erfolgte analog zur quantitativen Auswertung der Soft-XPS-Messungen (siehe Kapitel 6.3) für jeden Winkelbereich. Aufgrund der höheren verwendeten Anregungsenergie musste bei der Berechnung der Inten-

sitätsverhältnisse (vergleiche Gleichung 6.2) für die normierten Intensitäten die Winkelverteilung der Photoelektronen mit den zusätzlichen zwei nicht-Dipolparametern γ und δ (vergleiche Gleichung 2.42) berücksichtigt werden. Die entsprechenden Werte von γ und δ wurden wie die Werte vom Wirkungsquerschnitt σ und vom Asymmetrieparameter β für die in den HAXPES-Messungen genutzte Anregungsenergie durch Interpolation der theoretischen Werte von Trzhaskovskaya *et al.* [63, 59] ermittelt. Die Intensitätsverhältnisse der jeweiligen Probe sind in Abhängigkeit von dem Photoemissionswinkel für jeden Heizschritt in Abbildung 6.19 dargestellt. Zusätzlich wurde gemäß Gleichung 2.44 ein nach dem Modell der XRR-Ergebnisse (vergleiche Kapitel 6.2) zu erwartender Verlauf analog mit abgebildet. Zur besseren Darstellung ist der zu erwartende Verlauf jeweils für den 500°C-Heizschritt nicht gezeigt. Da für die über- und unterstöchiometrische Probe keine Co 2p-Spektren vor dem ersten Heizschritt winkelabhängig aufgenommen worden sind, ist für diesen Heizschritt kein Intensitätsverhältnis in Abbildung 6.19 gezeigt.

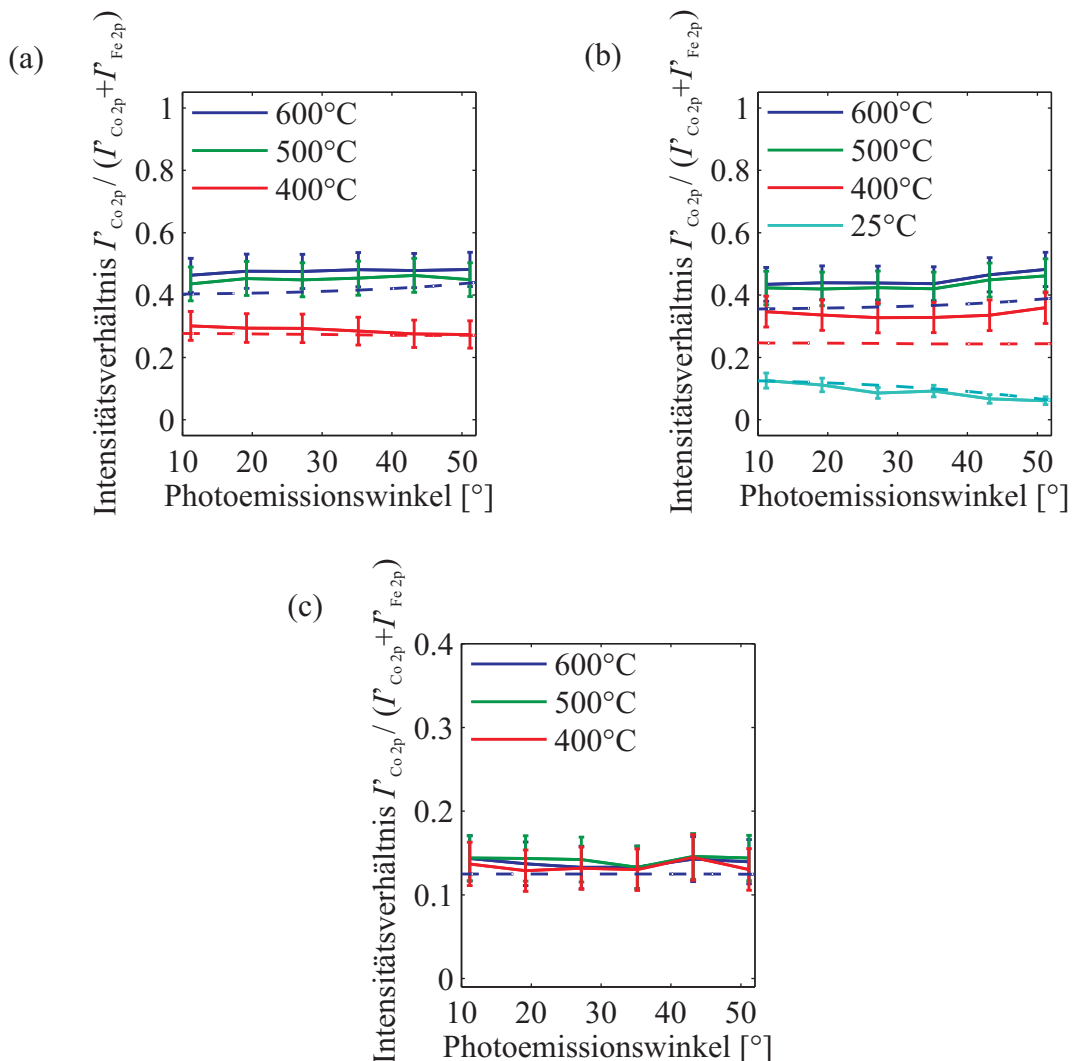


Abbildung 6.19.: Intensitätsverhältnis $I'_{\text{Co } 2p} / (I'_{\text{Co } 2p} + I'_{\text{Fe } 2p})$ der (a) überstöchiometrischen (b) fast stöchiometrischen und (c) unterstöchiometrischen Probe zu jedem Heizschritt in Abhängigkeit vom Photoemissionswinkel. Zusätzlich sind gemäß dem XRR-Modell die zu erwartenden Verläufe gestrichelt mit dargestellt.

Die überstöchiometrische Probe zeigt mit steigendem Heizschritt eine Zunahme der relativen Intensität des Co-Signals (vergleiche Abbildung 6.19 (a)). Die Zunahme ist durch die zunehmende Interdiffusion der CoO und Fe₃O₄-Schicht zurückzuführen. Vom 500 °C-Heizschritt zum 600 °C-Heizschritt ist die Zunahme allerdings geringer als die Zunahme vom 400 °C-Heizschritt zum 500 °C-Heizschritt. Es kann vermutet werden, dass nach dem 600 °C-Heizschritt der größte Anteil diffundiert ist und der Gleichgewichtszustand annähernd erreicht ist. Die nach dem Modell der XRR-Ergebnisse zu erwartenden Verläufe für den 400 °C-Heizschritt und 600 °C-Heizschritt entsprechen größtenteils den experimentellen Verläufen der HAXPES-Messungen.

Die fast stöchiometrische Probe zeigt vor dem ersten Heizschritt eine Abnahme des Intensitätsverhältnisses mit steigendem Photoemissionswinkel, welche auf einen größeren Anteil von Co in tieferen Schichten zurückzuführen ist (vergleiche Abbildung 6.19 (b)). Nach dem ersten Heizschritt bis zum 500 °C-Heizschritt zeigt sich eine Zunahme der Intensitätsverhältnisse aufgrund der Interdiffusion der CoO- und Fe₃O₄-Schichten. Besonders im Verlauf des Intensitätsverhältnisses nach dem 500 °C- und 600 °C-Heizschritt nimmt dieses zusätzlich mit steigendem Photoemissionswinkel zu, was auf einen höheren Co-Anteil in oberflächennahen Schichten hindeutet. Der zu erwartende Verlauf nach dem XRR-Modell vor dem ersten Heizschritt stimmt mit dem experimentellen Verlauf überein. Für den 400 °C- und 600 °C-Heizschritt liegen die nach dem Modell der XRR-Ergebnisse zu erwartenden Verläufe unterhalb der experimentellen Verläufe. Eine Möglichkeit wäre eine inhomogene Verteilung des Co in der Ferritschicht, sodass ein Konzentrationsgradient von Co vorliegt und dementsprechend der Co-Anteil in der Schicht unterschätzt wird.

Die unterstöchiometrische Probe weist unabhängig vom Heizschritt innerhalb der Fehler ein konstantes Intensitätsverhältnis auf, welches gut mit dem theoretischen Verlauf übereinstimmt (vergleiche Abbildung 6.19 (c)). Es kann angenommen werden, dass ab dem 400 °C-Heizschritt der Gleichgewichtszustand für die unterstöchiometrische Probe erreicht ist.

6.5. Ergebnisse der XRD-Messungen

Wie bei den XRR-Messungen wurde bei den spekularen XRD-Messungen ebenfalls ein 2D-Detektor verwendet. Die Auswertung der aufgenommenen Bilder erfolgte analog zu Kapitel 6.2. Statt der Kiessig-*Fringes* ist bei XRD-Messungen die Bewegung von Bragg-Reflexen und Laue-Oszillationen durch den detektierten Bereich zu beobachten. Die spekularen XRD-Messungen vor dem ersten und zu jedem durchgeführten Heizschritt sind in Abbildung 6.20 für die (a) überstöchiometrische (b) fast stöchiometrische und (c) unterstöchiometrische Probe gezeigt. Die Daten sind jeweils in den Einheiten des reziproken Gitters von SrTiO₃(001) dargestellt.

Vor dem ersten Heizschritt, zeigen alle Proben den (004)-Reflex von Fe₃O₄ bei $L = 1.86 \pm 0.05$. Zusätzlich sind Laue-Oszillationen zu erkennen, welche allerdings bei der unterstöchiometrischen Probe schwächer ausgeprägt sind. Der (004)-Reflex von Fe₃O₄ wird von einem breiteren Maximum überlagert, welcher in Anbetracht der Position von $L = 1.830 \pm 0.05$ und den vorausgegangenen XRR-Ergebnissen (vergleiche Kapitel 6.2) dem (002)-Reflex von CoO zugeordnet werden kann. Da für alle Proben die Schichtdicke

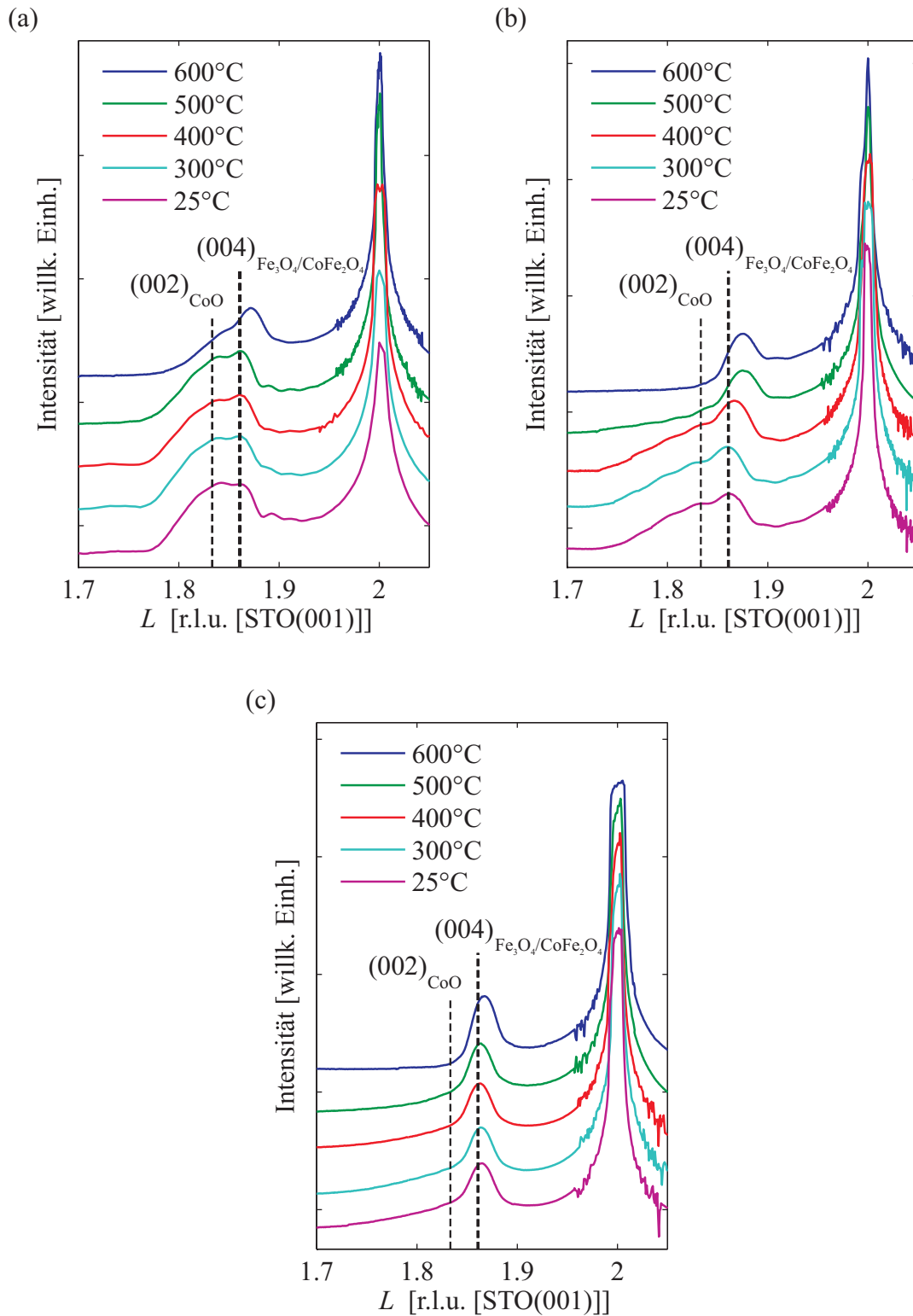


Abbildung 6.20.: Darstellung der spekularen XRD-Messungen der (a) überstöchiometrischen (b) fast stöchiometrischen und (c) unterstöchiometrischen Probe vor dem ersten und zu jedem durchgeführten Heizschritt. Die schwarz gestrichelten Linien entsprechen den theoretischen L -Werten vom (002)-Reflex von relaxiertem CoO und vom (004)-Reflex von relaxiertem Fe_3O_4 und CoFe_2O_4 .

der CoO-Schicht kleiner als die Schichtdicke der Fe_3O_4 -Schicht ist, muss unter der Annahme eines gleichen kristallinen Anteils der Reflex von CoO breiter als der Reflex von Fe_3O_4 sein. Für die unterstöchiometrische Probe ist der (002)-Reflex von CoO aufgrund des großen Schichtdickenunterschieds im Bezug zur Fe_3O_4 -Schicht deutlich schwächer zu erkennen. Aufgrund der Interdiffusion der Schichten gemäß Kapitel 6.2, 6.3 und 6.4 wird der (004)-Reflex von Fe_3O_4 im Folgenden als Ferrit-Reflex bezeichnet. Weiter kann aufgrund der ähnlichen Gitterparameter von Magnetit und Cobaltferrit der zu erkennende Reflex für höhere Heizschritte nicht eindeutig Magnetit oder Cobaltferrit zugeordnet werden. Mit steigendem Heizschritt zeigt sich bei allen Proben eine Abnahme des (002)-Reflexes von CoO, während der Ferrit-Reflex zunimmt. Gleichzeitig nimmt bei allen Proben die Ausprägung der Laue-Oszillationen mit steigendem Heizschritt ab. Als Ursache könnte eine geringer werdende kristalline Ordnung infrage kommen. Des Weiteren zeigt sich bei allen Proben eine Verschiebung des Ferrit-Reflexes zu höheren L -Werten. Die Verschiebung ist für die über- und unterstöchiometrische Probe erst nach dem 600°C -Heizschritt zu sehen, während die Verschiebung bei der fast stöchiometrischen Probe bereits ab dem 400°C -Heizschritt zu erkennen ist.

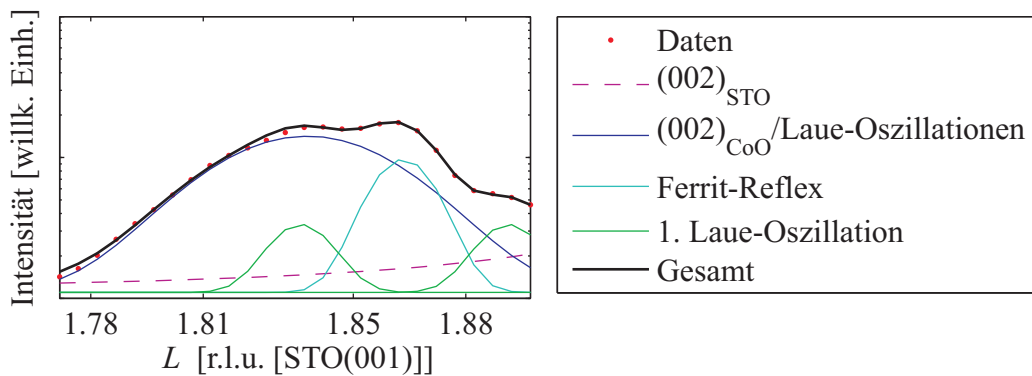


Abbildung 6.21.: Rekonstruktion des Intensitätsverlaufs mittels verschiedener Gauß-Funktionen. Die Ordinatennachse ist logarithmisch dargestellt.

Aus der Position des Ferrit-Reflexes wurde basierend auf Gleichung 2.31 der vertikale Lagenabstand c ermittelt. Hierzu wurde der Intensitätsverlauf mittels geeigneter Gauß-Funktionen rekonstruiert (vergleiche Abbildung 6.21). Für den Ferrit-Reflex und den (002)-Reflex von SrTiO_3 wurde jeweils eine Gauß-Funktion angenommen. Sofern die XRD-Messungen Laue-Oszillationen zeigen, wurde für die beiden Laue-Oszillationen erster Ordnung ebenso jeweils eine Gauß-Funktionen angenommen. Für die Laue-Oszillationen höherer Ordnungen und dem (002)-Reflex von CoO ist jeweils eine einzelne Gauß-Funktion angenommen worden, da eine Unterscheidung nicht möglich ist. Die Ergebnisse der einzelnen Proben sind in Abbildung 6.22 dargestellt. Vor dem ersten Heizschritt beträgt der vertikale Lagenabstand der Magnetit-Schicht bei allen Proben $(2.096 \pm 0.001) \text{ \AA}$ und liegt somit knapp unterhalb des Lagenabstandes einer unverspannten Fe_3O_4 -Schicht mit $c_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 2.099 \text{ \AA}$. Nach den Ergebnissen aus Kapitel 5.2.4 wächst CoO nahezu komplett relaxiert auf $\text{SrTiO}_3(001)$ bei einer Substrattemperatur von 435°C und einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ auf. Unter der Annahme einer vollständig relaxierten CoO-Schicht auf $\text{SrTiO}_3(001)$ und pseudomorphes Wachstum von Fe_3O_4 auf CoO ergibt sich aus Gleichung 2.8 und mit einem Poisson-Verhältnis von $\nu_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.356$ [102] ein Lagen-

abstand einer komplett verspannten Fe_3O_4 -Schicht von 2.082 \AA . Demnach ist ein kleinerer vertikaler Lagenabstand der Fe_3O_4 -Schicht, wie in den Messergebnissen zu sehen, infolge einer lateralen Expansion zu erwarten. Für alle Proben zeigt sich zunächst ein Anstieg des vertikalen Lagenabstandes, welcher mit einer darauffolgenden Abnahme verbunden ist. Für die überstöchiometrische Probe nimmt der vertikale Lagenabstand auf einen Wert von $(2.086 \pm 0.001) \text{ \AA}$ ab. Die fast stöchiometrische Probe zeigt eine Abnahme des vertikalen Lagenabstandes auf den Wert $(2.082 \pm 0.001) \text{ \AA}$ und die unterstöchiometrische Probe eine Abnahme auf den Wert $(2.091 \pm 0.001) \text{ \AA}$. Für alle Proben liegt somit der vertikale Lagenabstand nach dem letzten Heizschritt unterhalb des Lagenabstandes einer unverspannten Fe_3O_4 -Schicht mit $c_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 2.099 \text{ \AA}$ oder einer unverspannten CoFe_2O_4 -Schicht mit $c_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = 2.098 \text{ \AA}$.

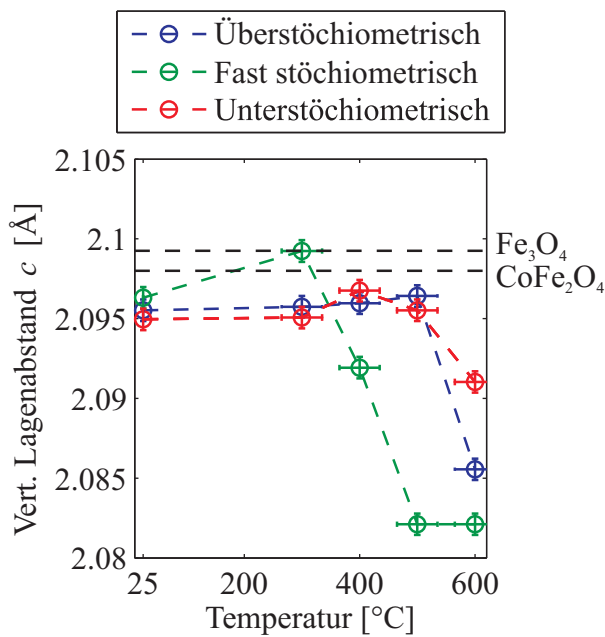


Abbildung 6.22.: Der aus der Ferrit-Position ermittelte vertikale Lagenabstand der überstöchiometrischen (blau), fast stöchiometrischen (grün) und unterstöchiometrischen Probe (rot) in Abhängigkeit vom Heizschritt. Die schwarz gestrichelten Linien entsprechen den Werten des vertikalen Lagenabstandes von vollständig relaxiertem Fe_3O_4 und CoFe_2O_4 .

6.6. Diskussion

Um die Auswirkungen von nachträglichem Heizen von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ -Doppelschichten auf $\text{SrTiO}_3(001)$ zu untersuchen, wurden drei Proben hergestellt, bei denen jeweils die Schichtdicke der Fe_3O_4 - und CoO -Schicht variiert worden ist. Vor dem ersten und zu jedem weiteren Heizschritt wurden XRR-, Soft-XPS-, HAXPES- und spekulare XRD-Messungen am Synchrotron (*Diamond Light Source*) durchgeführt.

Die vorab *in situ* durchgeführten Soft-XPS- und LEED-Messungen zeigen epitaktisches *cube-on-cube*-Wachstum von stöchiometrischem CoO auf $\text{SrTiO}_3(001)$ sowie von stöchiometrischem Fe_3O_4 auf CoO . Bezüglich der möglichen Bildung einer Cobaltferritschicht mittels Interdiffusion liegt nach den XRR-Messungen die hergestellte CoO -Schicht jeweils überstöchiometrisch, fast stöchiometrisch und unterstöchiometrisch relativ zur Fe_3O_4 -Schicht vor, sofern von einer vollständigen Durchmischung der Schichten ausgegangen wird.

Nach dem ersten Heizschritt bei 400°C zeigt sich bei allen Proben in den XRR-Messungen eine Abnahme der CoO -Schicht und eine Zunahme der Ferritschicht. Zusätzlich ist in den Soft-XPS- und HAXPES-Messungen ein Anstieg der Intensität der $\text{Co } 2\text{p}$ -Signale und dadurch ein Anstieg in den Intensitätsverhältnissen $I'_{\text{Co}}/(I'_{\text{Co}} + I'_{\text{Fe}})$ zu sehen. Sowohl die XRR-Ergebnisse als auch die Soft-XPS- und HAXPES-Ergebnisse deuten auf eine Interdiffusion der Fe_3O_4 - und CoO -Schichten hin. Im Vergleich war nach den Untersuchungen von Kuschel *et al.* die Interdiffusion von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ -Doppelschichten erst nach einem Heizschritt bei 600°C zu sehen [23]. Des Weiteren zeigt sich bei allen Proben in den Soft-XPS- und HAXPES-Messungen eine höhere Bindungsenergie der $\text{Fe } 2\text{p}$ -Signale und einen für dreiwertiges Eisen charakteristischen Satelliten. Beide Beobachtungen deuten auf einen geringeren Fe^{2+} -Anteil in den Schichten hin. Nach Cornell und Schwertmann können die Fe^{2+} -Ionen in Magnetit in der Spinellstruktur leicht durch andere zweiwertige Ionen eines anderen Elements ersetzt werden [103]. Demnach könnte der geringere Fe^{2+} -Anteil durch die Bildung einer nicht-stöchiometrischen Cobaltferritschicht gemäß $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ mit $0 \leq x \leq 2$ zurückzuführen sein, in der die Fe^{2+} -Ionen durch Co^{2+} -Ionen ersetzt werden. Unterstützt wird diese Vermutung durch die asymmetrische Form der $\text{Co } 2\text{p}$ -Signale, welche ebenso auf Cobaltferrit hindeuten [101]. Zusätzlich zeigen die XRR-Messungen für die überstöchiometrische und fast stöchiometrische Probe die Segregation und Bildung von CoO an der Oberfläche. Analog konnte die Segregation und Bildung von NiO an der Oberfläche bei der Interdiffusion von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ -Doppelschichten von Kuschel *et al.* beobachtet werden [23].

Nach dem 500°C -Heizschritt ist verglichen mit dem ersten Heizschritt bei allen Proben die CoO -Schicht geringer geworden, während die Ferritschicht größer geworden ist. Zudem ist die Schichtdicke der oberen CoO -Schicht bei der überstöchiometrischen und fast stöchiometrischen Probe angestiegen. In Verbindung mit den größeren Intensitätsverhältnissen $I'_{\text{Co}}/(I'_{\text{Co}} + I'_{\text{Fe}})$ aus den Soft-XPS- und HAXPES-Messungen ist davon auszugehen, dass mehr Co in die Ferritschicht und in die oberflächennahen Lagen diffundiert ist. Ferner zeigen die $\text{Fe } 2\text{p}$ -Signale bei der überstöchiometrischen und fast stöchiometrischen Probe eine weitere Verschiebung zu höheren Bindungsenergien, was auf einen größeren Überschuss an Fe^{3+} -Ionen deutet. Für die unterstöchiometrische Probe sind hingegen nach diesem

Heizschritt in den Soft-XPS- und HAXPES-Messungen keine Unterschiede zu erkennen. Eine Möglichkeit wäre die relativ zur CoO-Schicht deutlich größere Ferritschicht, sodass die Interdiffusion der CoO- und Ferritschicht nur geringe Auswirkungen auf die Messdaten hat, da die relative Zunahme gering ist. Ein anderer Grund könnte sein, dass obwohl in den XRR-Messungen geringe Änderungen zu erkennen sind, nach dem ersten Heizschritt bereits ein Gleichgewichtszustand für diese Probe erreicht ist. Ebenso muss berücksichtigt werden, dass die Messungen an unterschiedlichen *Beamlines* durchgeführt wurden und sich deswegen die Temperaturen der Heizschritte unterscheiden können.

Nach dem letzten Heizschritt bei 600 °C zeigen sich verglichen mit dem 500 °C-Heizschritt in den XRR-, Soft-XPS- und HAXPES-Messungen für die überstöchiometrische Probe nur geringe Unterschiede, während die fast stöchiometrische Probe keine Unterschiede zeigt. Für die fast stöchiometrische Probe ist demnach nach dem 500 °C-Heizschritt ein Gleichgewichtszustand erreicht. Die Ursache dafür, dass für die überstöchiometrische Probe nach dem 500 °C-Heizschritt noch kein Gleichgewichtszustand erreicht ist, könnte in der größeren CoO-Schicht liegen, sodass eine längere Heizdauer (> 30 min) bei dieser Temperatur nötig wäre. Aufgrund der geringen Veränderungen in den jeweiligen Messergebnissen kann allerdings vermutet werden, dass der Gleichgewichtszustand für die überstöchiometrische Probe nach dem 600 °C-Heizschritt erreicht ist.

Zu jedem Heizschritt wurde zusätzlich auf Grundlage der Schichtmodelle aus der XRR-Analyse ein zu erwartender Verlauf der Intensitätsverhältnisse in den Soft-XPS- und HAXPES-Messungen bestimmt. Die aus diesen Modellen ermittelten Verläufe für die Soft-XPS-Messungen stimmten unabhängig von der Probe und vom Heizschritt mit den experimentellen Verläufen überein. Demnach werden die Schichtmodelle für die oberen Lagen durch Soft-XPS bestätigt. Mit Ausnahme der fast stöchiometrischen Probe stimmten ebenso die nach den XRR-Modellen berechneten Verläufe der HAXPES-Messungen der überstöchiometrischen und unterstöchiometrischen Probe unabhängig vom Heizschritt mit den experimentellen Verläufen überein. Die nach dem Modell der XRR-Ergebnisse zu erwartenden Verläufe nach dem ersten Heizschritt der fast stöchiometrischen Probe liegen unterhalb der experimentellen Verläufe der HAXPES-Messungen. Da das verwendete Modell allerdings mit den Soft-XPS-Messungen Übereinstimmung liefert, kann der Unterschied der Verläufe in den HAXPES-Ergebnissen vielmehr in der Cobaltferritschicht vermutet werden. Eine Möglichkeit wäre, dass sich die Verteilung von Co in der Cobaltferritschicht unterscheidet und die Schicht inhomogen mit Co durchmischt ist. Aus den zu erwartenden Verläufen nach dem XRR-Modell ergibt sich nach dem letzten Heizschritt eine Stöchiometrie der $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Schicht von $x = 0.75$. Um den experimentellen Verlauf der HAXPES-Messdaten korrekt wiederzugeben, müsste die $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Schicht eine Stöchiometrie von ungefähr $x = 0.95$ besitzen. Es lässt sich vermuten, dass demnach der Co-Anteil zur Oberfläche hin zunimmt. Abschließende TEM-Messungen könnten die Vermutung bestätigen. Für die überstöchiometrische Probe ergibt sich nach dem letzten Heizschritt eine Stöchiometrie der $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Schicht von $x = 1$, wodurch die Schicht einer stöchiometrischen CoFe_2O_4 -Schicht entspricht. Für die unterstöchiometrische Probe ergibt sich eine Stöchiometrie der $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Schicht von $x = 0.4$.

Da der (002)-Reflex von CoO in den spekularen XRD-Messungen nicht eindeutig zu identifizieren war, erfolgte die quantitative Auswertung der spekularen XRD-Messungen nur

anhand des Ferrit-Reflexes. Unabhängig von der Probe zeigte sich mit steigendem Heizschritt ein Trend des ermittelten vertikalen Lagenabstandes zu kleineren Werten relativ zu dem Wert einer komplett relaxierten Fe_3O_4 - oder CoFe_2O_4 -Schicht. Nach den XRR-Ergebnissen ist nach dem letzten Heizschritt keine untere CoO-Schicht mehr vorhanden. Demnach wäre zu erwarten, dass sich die Ferritschicht dem Substrat anpasst und lateral gestaucht wird. Um die Energie der elastischen Verzerrung bei vorgegebener lateraler Verspannung zu minimieren, wäre die Folge eine vertikale Expansion, was zunächst ein Gegensatz zu den Beobachtungen ist. Eine Möglichkeit wäre, dass die CoFe_2O_4 -Schichten auxetisches Verhalten zeigen, sodass die Schichten sowohl vertikal als auch lateral gestaucht sind. Auxetisches Verhalten von CoFe_2O_4 -Schichten auf SrTiO_3 konnte ebenso von Valant *et al.* beobachtet werden [104]. Analog vermuten Hoppe *et al.* aus ihren Untersuchungen an relativ dünnen (< 6 nm) NiFe_2O_4 -Schichten auf SrTiO_3 auxetisches Verhalten [105]. Nach Valant *et al.* und Hoppe *et al.* könnte als Ursache ein negatives Poisson-Verhältnis infrage kommen, welches auf die Bildung einer Bienenwabenstruktur im Spinell zurückzuführen ist. Eine Aussage über eine laterale Kompression könnten GIXRD-Messungen (**G**razing **I**ncidence **X**-**R**ay **D**iffraction) geben.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Interdiffusion von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ -Doppelschichten auf $\text{SrTiO}_3(001)$ gemäß der Bildung einer Cobaltferritschicht durch nachträgliche Heizschritte. Zunächst mussten die optimalen Aufdampfbedingungen für die Herstellung einer möglichst kristallinen stöchiometrischen CoO-Schicht gefunden werden.

Der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf das Wachstum von CoO wurde auf $\text{MgO}(001)$ untersucht. Aus den Soft-XPS-Messungen kann von allen hergestellten Proben von einer nahezu stöchiometrischen CoO-Schicht ausgegangen werden. Die LEED- und spekularen XRD-Messungen zeigten ein epitaktisches und kristallines Wachstum. Bei höherem Sauerstoffpartialdruck nimmt der kristalline Anteil in vertikaler Richtung zu und die Oberfläche ist besser geordnet. Allerdings ist bei höherem Sauerstoffpartialdruck die CoO-Schicht mehr verspannt. Die Verspannung ist konform mit der Annahme von pseudomorphen Wachstum. Für die weiteren Untersuchungen wurde als Sauerstoffpartialdruck ein Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar gewählt.

Aufgrund der von Kim-Ngan *et al.* beobachteten Diffusion von Mg^{2+} -Ionen aus MgO -Substraten oberhalb einer Temperatur von 250°C [75, 76] wurde der Einfluss der Substrattemperatur stattdessen auf $\text{SrTiO}_3(001)$ -Substraten untersucht. Unabhängig von der Substrattemperatur zeigten die Soft-XPS-Messungen innerhalb der Fehler keine Veränderungen und das Aufwachsen einer stöchiometrischen CoO-Schicht. Die LEED- und spekularen XRD-Messungen ergaben für alle hergestellten Proben ein epitaktisches und kristallines Wachstum von CoO auf $\text{SrTiO}_3(001)$. Der kristalline Anteil in vertikaler Richtung ist bei höheren Substrattemperaturen größer als bei niedrigen Substrattemperaturen. Ebenso sind bei höheren Substrattemperaturen Laue-Oszillationen zu erkennen, welche auf eine gute kristalline Ordnung in vertikaler Richtung zurückzuführen sind. Mit steigender Substrattemperatur zeigte sich keine Veränderung des vertikalen Lagenabstandes von CoO, sodass die Schichten unabhängig von der Substrattemperatur gleich verspannt sind. Für die Herstellung weiterer CoO-Schichten wurde als Substrattemperatur eine Temperatur von 435°C gewählt.

Für die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ -Doppelschichten wurden drei Proben hergestellt, bei denen die CoO-Schicht relativ zur Fe_3O_4 -Schicht überstöchiometrisch, fast stöchiometrisch und unterstöchiometrisch im Bezug auf den Co-Anteil bei einer möglichen Bildung einer einzigen Cobaltferritschicht vorliegt. Die XRR-, Soft-XPS und HAXPES-Messungen zeigten ab 400°C die Interdiffusion der CoO- und Fe_3O_4 -Schichten und die wahrscheinliche Bildung von $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Schichten mit $0.4 \leq x \leq 1$. Genauere Informationen über die Koordination der Fe- und Co-Ionen in den $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Schichten könnten XMCD-Messungen (*X-Ray Magnetic Circular Dichroism*) geben. Zusätzlich zeigte die über- und fast stöchiometrischen Probe Segregation und Bildung von CoO an der Oberfläche. Im Allgemeinen stehen die angenommenen Schichtmodelle aus der XRR-Analyse im guten Einklang mit den experimentellen Daten der Soft-XPS- und HAXPES-Messungen. Ferner deuten

die spekularen XRD-Messungen auf auxetisches Verhalten der $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Schichten hin, was durch Messungen der lateralen Gitterkonstanten mittels GIXRD überprüft werden kann.

Abschließend steht die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der einzelnen Proben mittels VSM-Messungen (*Vibrating Sample Magnetometer*) noch aus.

8. Conclusion

The aim of this work was to investigate the interdiffusion of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ bilayers on $\text{SrTiO}_3(001)$ according to the formation of a cobalt ferrite layer by subsequent annealing steps at different temperatures. First, the optimum evaporation conditions had to be found for the formation of a stoichiometric CoO film as crystalline as possible.

The influence of the oxygen partial pressure on the growth of CoO was studied on $\text{MgO}(001)$ substrates. From Soft-XPS measurements one can conclude that almost stoichiometric CoO layers have been prepared. LEED and specular XRD measurements revealed epitaxial and crystalline growth of CoO on $\text{MgO}(001)$. Additionally, the CoO films which were prepared at higher oxygen partial pressures exhibited a higher crystalline amount in the vertical direction and better ordering of the surface. However, these CoO layers showed vertical tensile strain which corresponds to the assumption of pseudomorphic growth. For further investigations, an oxygen partial pressure of $1 \cdot 10^{-5}$ mbar has been chosen.

Due to diffusion of Mg^{2+} ions from MgO substrates at substrate temperatures higher than 250°C as reported by Kim-Ngan *et al.* [75, 76] the influence of the substrate temperature was examined on $\text{SrTiO}_3(001)$ substrates. Soft-XPS measurements showed independent of substrate temperature the growth of stoichiometric CoO layers. LEED and specular XRD measurements revealed epitaxial and crystalline growth of CoO on $\text{SrTiO}_3(001)$ for all prepared samples at the surface and in the bulk, respectively. For the growth of CoO films at higher substrate temperatures the films showed a more crystalline amount in the vertical direction and also Laue oscillations were visible in the XRD measurements due to a good crystalline order in the vertical direction. Independent of the substrate temperature no change in the vertical layer distance of CoO was observed indicating equally stressed films. From these results, a temperature of 435°C was chosen as substrate temperature for further CoO films.

For the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ bilayers, three samples were prepared in which the CoO layer relative to the Fe_3O_4 layer was overstoichiometric, almost stoichiometric, and substoichiometric with respect to the Co content in a possible formation of a single cobalt ferrite layer. XRR, Soft-XPS and HAXPES measurements showed interdiffusion of CoO and Fe_3O_4 layers after an annealing temperature of 400°C and probable formation of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ layers with $0.4 \leq x \leq 1$. In order to obtain more detailed information about the amount and coordination of the individual Fe ions and Co ions in the $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ layers XMCD measurements (*X-Ray Magnetic Circular Dichroism*) could be carried out. In addition, the overstoichiometric and almost stoichiometric sample showed segregation and formation of CoO at the surface. In general, the assumed layer models from the XRR analysis were in good agreement with the experimental data of the Soft-XPS and HAXPES measurements. Furthermore, specular XRD measurements indicated possible auxetic behavior

Conclusion

of the $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ films which could be verified by measuring the lateral lattice constants using GIXRD.

The next step will be the investigation of magnetic properties of the individual samples by means of VSM measurements (*Vibrating Sample Magnetometer*).

Literaturverzeichnis

- [1] M. Isasa, A. Bedoya-Pinto, S. Vélez, F. Golmar, F. Sánchez, L. E. Hueso, J. Fontcuberta, F. Casanova. *Spin Hall magnetoresistance at Pt/CoFe₂O₄ interfaces and texture effects*. Applied Physics Letters **105**, 142402 (2014).
- [2] P. Li, D. Ellsworth, H. Chang, P. Janantha, D. Richardson, F. Shah, P. Phillips, T. Vijayasarathy, M. Wu. *Generation of pure spin currents via spin Seebeck effect in self-biased hexagonal ferrite thin films*. Applied Physics Letters **105**, 242412 (2014).
- [3] Y. Tserkovnyak, A. Brataas, G. E. W. Bauer. *Enhanced Gilbert Damping in Thin Ferromagnetic Films*. Physical Review Letters **88**, 117601 (2002).
- [4] J. E. Hirsch. *Spin Hall Effect*. Physical Review Letters **83**, 1834–1837 (1999).
- [5] K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, E. Saitoh. *Observation of the spin Seebeck effect*. Nature (London) **455**, 778–781 (2008).
- [6] K. Uchida, J. Xiao, H. Adachi, J. Ohe, S. Takahashi, J. Ieda, T. Ota, Y. Kajiwara, H. Umezawa, H. Kawai, G. E. W. Bauer, S. Maekawa, E. Saitoh. *Spin Seebeck insulator*. Nature Materials **9**, 894–897 (2010).
- [7] K. Uchida, H. Adachi, T. Ota, H. Nakayama, S. Maekawa, E. Saitoh. *Observation of longitudinal spin-Seebeck effect in magnetic insulators*. Applied Physics Letters **97**, 172505 (2010).
- [8] A. D. Avery, M. R. Pufall, B. L. Zink. *Observation of the Planar Nernst Effect in Permalloy and Nickel Thin Films with In-Plane Thermal Gradients*. Physical Review Letters **109**, 196602 (2012).
- [9] S. Y. Huang, W. G. Wang, S. F. Lee, J. Kwo, C. L. Chien. *Intrinsic Spin-Dependent Thermal Transport*. Physical Review Letters **107**, 216604 (2011).
- [10] H. Adachi, K. Uchida, E. Saitoh, S. Maekawa. *Theory of the spin Seebeck effect*. Reports on Progress in Physics **76**, 036501 (2013).
- [11] A. Hoffmann. *Spin Hall Effects in Metals*. IEEE Transactions on Magnetics **49**, 5172 – 5193 (2013).
- [12] D. Meier, D. Reinhardt, M. van Straaten, C. Klewe, M. Althammer, M. Schreier, S. T. B. Goennenwein, A. Gupta, M. Schmid, C. H. Back, J.-M. Schmallhorst, T. Kuschel, G. Reiss. *Longitudinal spin Seebeck effect contribution in transverse spin Seebeck effect experiments in Pt/YIG and Pt/NFO*. Nature Communications **6**, 8211 (2015).
- [13] S. Y. Huang, X. Fan, D. Qu, Y. P. Chen, W. G. Wang, J. Wu, T. Y. Chen, J. Q. Xiao, C. L. Chien. *Transport Magnetic Proximity Effects in Platinum*. Physical Review Letters **109**, 107204 (2012).

- [14] T. Kuschel, C. Klewe, J.-M. Schmalhorst, F. Bertram, O. Kuschel, T. Schemme, J. Wollschläger, S. Francoual, J. Stempfer, A. Gupta, M. Meinert, G. Götz, D. Meier, G. Reiss. *Static magnetic proximity effect in Pt/NiFe₂O₄ and Pt/Fe bilayers investigated by X-ray resonant magnetic reflectivity*. Physical Review Letters **115**, 097401 (2015).
- [15] T. Kuschel, C. Klewe, P. Bougiatioti, O. Kuschel, J. Wollschläger, L. Bouchenoire, S. D. Brown, J.-M. Schmalhorst, D. Meier, G. Reiss. *Static Magnetic Proximity Effect in Pt Layers on Sputter-Deposited NiFe₂O₄ and on Fe of Various Thicknesses Investigated by XRRM*. IEEE Transaction on Magnetics **52**, 4500104 (2016).
- [16] M. Valvidares, N. Dix, M. Isasa, K. Ollefs, F. Wilhelm, A. Rogalev, F. Sánchez, E. Pellegrin, A. Bedoya-Pinto, P. Gargiani, L. E. Hueso, F. Casanova, J. Fontcuberta. *Absence of magnetic proximity effects in magnetoresistive Pt/CoFe₂O₄ hybrid interfaces*. Physical Review B **93**, 214415 (2016).
- [17] D. Meier, T. Kuschel, L. Shen, A. Gupta, T. Kikkawa, K. Uchida, E. Saitoh, J.-M. Schmalhorst, G. Reiss. *Thermally driven spin and charge currents in thin NiFe₂O₄/Pt films*. Physical Review B **87**, 054421 (2013).
- [18] E.-J. Guo, A. Herklotz, A. Kehlberger, J. Cramer, G. Jakob, M. Kläui. *Thermal generation of spin current in epitaxial CoFe₂O₄ thin films*. Applied Physics Letters **108**, 022403 (2016).
- [19] M. Althammer, S. Meyer, H. Nakayama, M. Schreier, S. Altmannshofer, M. Weiler, H. Huebl, S. Geprägs, M. Opel, R. Gross, D. Meier, C. Klewe, T. Kuschel, J.-M. Schmalhorst, G. Reiss, L. Shen, A. Gupta, Y.-T. Chen, G. E. W. Bauer, E. Saitoh, S. T. B. Goennenwein. *Quantitative study of the spin Hall magnetoresistance in ferromagnetic insulator/normal metal hybrids*. Physical Review B **87**, 224401 (2013).
- [20] M. Isasa, A. Bedoya-Pinto, S. Vélez, F. Golmar, F. Sánchez, L. E. Hueso, J. Fontcuberta, F. Casanova. *Spin Hall magnetoresistance at Pt/CoFe₂O₄ interfaces and texture effects*. Applied Physics Letters **105**, 142402 (2014).
- [21] H. Nakayama, M. Althammer, Y.-T. Chen, K. Uchida, Y. Kajiwara, D. Kikuchi, T. Ohtani, S. Geprägs, M. Opel, S. Takahashi, R. Gross, G. E. W. Bauer, S. T. B. Goennenwein, E. Saitoh. *Spin Hall Magnetoresistance Induced by a Nonequilibrium Proximity Effect*. Physical Review Letters **110**, 206601 (2013).
- [22] J.-B. Moussy. *From epitaxial growth of ferrite thin films to spin-polarized tunnelling*. Journal of Physics D: Applied Physics **46**, 143001 (2013).
- [23] O. Kuschel, R. Buß, W. Spieß, T. Schemme, J. Wöllermann, K. Balinski, A. T. N´Diaye, T. Kuschel, J. Wollschläger, K. Küpper. *From Fe₃O₄/NiO bilayers to NiFe₂O₄-like thin films through Ni interdiffusion*. Physical Review B **94**, 094423 (2016).
- [24] R. Gross, A. Marx. *Festkörperphysik*. De Gruyter Oldenbourg (2012).
- [25] T. Kuschel. *Magnetic anisotropy of transition metal based thin films investigated by magneto-optic Kerr effect*. Dissertation, Universität Osnabrück (2011).

-
- [26] R. Park, H. H. Madden. *Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on CO adsorption*. Surface Science **11**, 188–202 (1968).
- [27] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama. *Surface Science - An Introduction*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2003).
- [28] E. A. Wood. *Vocabulary of surface crystallography*. Journal of Applied Physics **35**, 1306–1312 (1964).
- [29] M. Ohring. *Materials Science of Thin Films*. Academic Press (2002).
- [30] S. Hashimoto, J. L. Peng, W. M. Gibson. *Strain measurement of epitaxial CaF_2 on $\text{Si}(111)$ by MeV ion channeling*. Applied Physics Letters **47**, 1071–1073 (1985).
- [31] P. M. Marcus. *Epitaxial strain and epitaxial bending*. Surface Science **366**, 219–227 (1996).
- [32] T. Hammerschmidt, P. Kratzer and M. Scheffler. *Elastic response of cubic crystals to biaxial strain: Analytic results and comparison to density functional theory*. Physical Review B **75**, 235328 (2007).
- [33] G. Gottstein. *Physical Foundations of Materials Science*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH (2004).
- [34] L. S. Darken. *Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems*. Trans. AIME **175**, 184–201 (1948).
- [35] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag (2002).
- [36] M. Hanke. *Streuung von Röntgenstrahlen an selbstorganisierten Halbleiter-Inselstrukturen*. Dissertation, Humboldt-Universität Berlin (2002).
- [37] R. Feidenhans'l. *Surface Structure determination by Xray diffraction*. Surface Science Reports **10**, 105–188 (1989).
- [38] I. K. Robinson. *Crystal truncation rods and surface roughness*. Physical Review B **33**, 3830–3836 (1986).
- [39] J. Rodewald. *Oxidation epitaktischer Eisenschichten auf $\text{Ag}(001)$* . Master-Arbeit, Universität Osnabrück (2014).
- [40] M. Henzler, W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner Stuttgart (1991).
- [41] W. Spieß. *Synchrotronbasierte XRD Untersuchungen zur Epitaxie von ultradünnen Magnetitschichten auf reinen und NiO bedeckten $\text{SrTiO}_3(001)$ Kristallen*. Master-Arbeit, Universität Osnabrück (2015).
- [42] H. Wilkens. *Röntgen- und Vektor-MOKE-Untersuchung ferromagnetischer Fe-Schichten*. Diplom-Arbeit, Universität Osnabrück (2013).
- [43] H. Neff. *Grundlagen und Anwendungen der Röntgen-Feinstruktur-Analyse*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag (1962).
- [44] L. Reimer *Kinematical and Dynamical Theory of Electron Diffraction*, 259–313 (1984).
-

- [45] T. Schemme. *Structure and magnetocrystalline anisotropy of interlayer modified ultrathin epitaxial magnetite films on MgO(001)*. Dissertation, Universität Osnabrück (2016).
- [46] T. Nordmann. *Epitaxy of ultrathin nickel ferrite films on MgO(001) and SrTiO₃(001)*. Master-Arbeit, Universität Osnabrück (2016).
- [47] J. C. Vickerman, I. S. Gilmore. *Surface Analysis: The Principal Techniques*. John Wiley & Sons Ltd (2009).
- [48] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, A. Fujimori. *Electronic structure of 3d-transition-metal compounds by analysis of the 2p core-level photoemission spectra*. Physical Review B **46**, 3771–3784 (1992).
- [49] S. Tougaard, W. Braun, E. Holub-Krappe, H. Saalfeld. *Test of Algorithm for Background Correction in XPS Under Variation of XPS Peak Energy*. Surface and Interface Analysis **13**, 225–227 (1988).
- [50] D. A. Shirley. *High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold*. Physical Review B **5**, 4709–4714 (1972).
- [51] J. T. Newberg, D. E. Starr, S. Yamamoto, S. Kaya, T. Kendelewicz, E. R. Mysak, S. Porsgaard, M. B. Salmeron, G. E. Brown Jr., A. Nilsson, H. Bluhm. *Formation of hydroxyl and water layers on MgO films studied with ambient pressure XPS*. Surface Science **605**, 89–94 (2011).
- [52] S. Tanuma, J. Powell, D. R. Penn. *Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation*. Surface and Interface Analysis **35**, 268–275 (2003).
- [53] C. S. Fadley. *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*. Academic Press: New York (1978).
- [54] A. Jabłoński. *Angular Distribution of Photoemission from Surfaces of Amorphous Solids*. Acta Physica Polonica A **86**, 787–798 (1994).
- [55] J. H. Scofield. *Angular Distribution of Photoelectrons from Polarized X-rays*. Physica Scripta **41**, 59–62 (1990).
- [56] M. S. Vinodh, L. P. H. Jeurgens. *Quantitative analysis of angle-resolved XPS spectra recorded in parallel data acquisition mode*. Surface and Interface Analysis **36**, 1629–1636 (2004).
- [57] J. Cooper, R. N. Zare. *Angular Distribution of Photoelectrons*. The Journal of Chemical Physics **48**, 942–943 (1968).
- [58] J. W. Cooper, S. T. Manson. *Photo-Ionization in the Soft X-Ray Range: Angular Distributions of Photoelectrons and Interpretation in Terms of Subshell Structure*. Physical Review **177**, 157–163 (1969).
- [59] M. B. Trzhaskovskaya, V. K. Nikulin, V. I. Nefedov, V. G. Yarzhemsky. *Non-dipole second order parameters of the photoelectron angular distribution for elements $Z = 1-100$ in the photoelectron energy range 1-10 keV*. Atomic Data and Nuclear Data Tables **92**, 254–304 (2006).

-
- [60] G. M. Seabra, I. G. Kaplan, J. V. Ortiza. *Molecular photoionization cross sections in electron propagator theory: Angular distributions beyond the dipole approximation*. The Journal of Chemical Physics **123**, 114105 (2005).
- [61] J. W. Cooper. *Multipole corrections to the angular distribution of photoelectrons at low energies*. Physical Review A **42**, 6942–6945 (1990).
- [62] J. W. Cooper. *Photoelectron-angular-distribution parameters for rare-gas subshells*. Physical Review A **47**, 1841–1851 (1993).
- [63] M. B. Trzhaskovskaya, V. I. Nefedov, V. G. Yarzhemsky. *Photoelectron angular distribution parameters for elements $Z = 1$ to $Z = 54$ in the photoelectron energy range 100–5000 eV*. Atomic Data and Nuclear Data Tables **77**, 97–159 (2001).
- [64] M. Tolen. *X-Ray Scattering from Soft-Matter from Soft-Matter Thin Films*. Springer (1999).
- [65] L. G. Parratt. *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*. Physical Review **95**, 359–369 (1954).
- [66] M. Klaua, D. Ullmann, J. Barthel, W. Wulfhekel, J. Kirschner, R. Urban, T. L. Monchesky, A. Enders, J. F. Chochran, B. Heinrich. *Growth, structure, electronic, and magnetic properties of Mg/Fe(001) bilayers and Fe/MgO/Fe(001) trilayers*. Physical Review B **64**, 134411 (2001).
- [67] J.-N. Leist. *Echtzeit-Untersuchungen der ferroelektrischen Phasenumwandlungen in K_2SeO_4 und $SrTiO_3$ unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes*. Dissertation, Universität Göttingen (2009).
- [68] Y. A. Abramov, V. G. Tsirelson, V. E. Zavodnik, S. A. Ivanov, I. D. Brown. *The chemical bond and atomic displacements in $SrTiO_3$ from X-ray diffraction analysis*. Acta crystallographica Section B, Structural science **51**, 942–951 (1995).
- [69] K. van Benthem, C. Elsässer, R. H. French. *Bulk electronic structure of $SrTiO_3$: Experiment and theory*. Journal of Applied Physics **90**, 6156–6164 (2001).
- [70] F. Parmigiani, 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 287–302 (1999).
- [71] R. M. Wolf, A. E. M. De Veirman, P. Van der Sluis, P. J. van der Zaag, J. B. F. aan de Stegge. *MBE Growth of CoO and Fe_3O_4 films and CoO/ Fe_3O_4 multilayers*. MRS Proceedings **341**, 23–28 (1994).
- [72] F. Bertram. *Röntgenstrukturanalyse von Oxidschichten*. Master-Arbeit, Universität Osnabrück (2009).
- [73] S. J. Kim, S. W. Lee, C. S. Kim. *Mossbauer Studies on Exchange Interactions in $CoFe_2O_4$* . Japanese Journal of Applied Physics **40**, 4897–4902 (2001).
- [74] B. Zimmermann. *Epitaktisches Wachstum und Charakterisierung ultradünner Eisenoxidschichten auf Magnesiumoxid(001)*. Dissertation, Universität Osnabrück (2010).
-

- [75] N.-T.H. Kim-Ngan, A.G. Balogh, J.D. Meyer, J. Brötz, S. Hummelt, M. Zając, T. Ślęzak, J. Korecki. *Structure, composition and crystallinity of epitaxial magnetite thin films*. Surface Science **602**, 2358–2362 (2008).
- [76] N.-T.H. Kim-Ngan, A.G. Balogh, J.D. Meyer, J. Brötz, M. Zając, T. Ślęzak J. Korecki. *Thermal and irradiation induced interdiffusion in magnetite thin films grown on magnesium oxide (001) substrates*. Surface Science **603**, 1175–1181 (2009).
- [77] R. Buß. *Studies on the Epitaxial of Ultrathin Metal Oxide Films*. Master-Arbeit Universität Osnabrück (2015).
- [78] T. Yamashita, P. Hayes. *Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials*. Applied Surface Science **254**, 2441–2449 (2008).
- [79] G. C. Allen, M. T. Curtis, A. J. Hooper, P. M. Tucker. *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Iron-Oxygen Systems*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions **14**, 1525–1530 (1974).
- [80] C. R. Brundle, T. J. Chuang, D. W. Rice. *Interpretation of the X-ray Photoemission Spectra of Cobalt Oxides and Cobalt Oxide Surfaces*. Surface Science **59**, 413–429 (1976).
- [81] M. Oku, K. Hirokawa. *X-ray photoelectron spectroscopy of Co_3O_4 , Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , and related compounds*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **8**, 475–481 (1976).
- [82] N. S. McIntyre, M. G. Cook. *X-Ray Photoelectron Studies on Some Oxides and Hydroxides of Cobalt, Nickel, and Copper*. Analytical Chemistry **47**, 2208–2213 (1975).
- [83] S. C. Petitto, E. M. Marsh, G. A. Carson, M. Langell. *Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of $CoO(100)$, $Co_3O_4(110)$, and $Co_3O_4(111)$ with oxygen and water*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **281**, 49–58 (2008).
- [84] J. H. Scofield. *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487eV*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **8**, 129–137 (1976).
- [85] K. S. Kim. *X-ray-photoelectron spectroscopic studies of the electronic structure of Co_3O_4* . Physical Review B **11**, 2177–2185 (1975).
- [86] O. Kuschel, N. Pathé, T. Schemme, K. Ruwisch, J. Rodewald, R. Buß, F. Bertram, T. Kuschel, K. Küpper, J. Wollschläger. *Impact of strain and morphology on magnetic properties of Fe_3O_4/NiO bilayers grown on $Nb:SrTiO_3(001)$ and $MgO(001)$* . submitted (2016).
- [87] M. Suendorf, T. Schemme, A. Thomas, J. Wollschläger, K. Küpper. *Link between local iron coordination, $Fe\ 2p$ XPS core level line shape and Mg segregation into thin magnetite films grown on $MgO(001)$* . submitted (2015).
- [88] F. Bertram. *Röntgenreflektometrie an ultra dünnen Schichten*. Bachelor-Arbeit, Universität Osnabrück (2007).

-
- [89] B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis. *X-ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50\text{--}30000$ eV, $Z = 1\text{--}92$* . Atomic Data and Nuclear Data Tables **54**, 181–342 (1993).
- [90] L. Duò, M. Finazzi, F. Ciccacci. *Magnetic Properties of Antiferromagnetic Oxide Materials: Surfaces, Interfaces, and Thin Films*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2010).
- [91] A. O. H. Zayed, S. Zain. *Atomic scale behavior, growth morphology and magnetic properties of CoO on MgO(100) surface: a density functional study*. Theoretical Chemistry Accounts **135**, 193 (2016).
- [92] B. S. Youmbi, F. Calvayrac. *Structure of CoO(001) surface from DFT+U calculations*. Surface Science **621**, 1–6 (2014).
- [93] H. L. Skriver, N. M. Rosengaard. *Surface energy and work function of elemental metals*. Physical Review B **46**, 7157–7168 (1992).
- [94] T.Q. Ngo, A. Posadas, H. Seo, S. Hoang, M. D. McDaniel, D. Utess, D. H. Triyoso, C. B. Mullins, A. A. Demkov, J. G. Ekerdt. *Atomic layer deposition of photoactive CoO/SrTiO₃ and CoO/TiO₂ on Si(001) for visible light driven photoelectrochemical water oxidation*. Journal of Applied Physics **114**, 084901 (2013).
- [95] S. I. Csiszár. *X-ray diffraction and X-ray absorption of strained CoO and MnO thin films*. Dissertation, Reichsuniversität Groningen (2005).
- [96] S. A. Chambers, S. A. Joyce. *Surface termination, composition and reconstruction of Fe₃O₄(001) and γ -Fe₂O₃(001)*. Surface Science **420**, 111–122 (1999).
- [97] J. Korecki, B. Handke, N. Spiridis, T. Ślęzak, I. Flis-Kabulska, J. Haber. *Size effects in epitaxial films of magnetite*. Thin Solid Films **412**, 14–23 (2002).
- [98] R. Pentcheva, W. Moritz, J. Rundgren, S. Frank, D. Schrupp, M. Scheffler. *A combined DFT/LEED-approach for complex oxide surface structure determination: Fe₃O₄(001)*. Surface Science **602**, 1299–1305 (2008).
- [99] C. J. Powell, A. Jablonski. *Surface sensitivity of x-ray photoelectron spectroscopy*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **61**, 54–65 (2009).
- [100] K. Fleischer, O. Mauit, I. V. Shvets. *Stability and capping of magnetite ultra-thin films*. Applied Physics Letters **104**, 192401 (2014).
- [101] Z. Zhou, Y. Zhang, Z. Wang, W. Wei, W. Tang, J. Shi, R. Xiong. *Electronic structure studies of the spinel CoFe₂O₄ by X-ray photoelectron spectroscopy*. Applied Surface Science **254**, 6972–6975 (2008).
- [102] A. G. Every, A. K. Mc Curdy *Table 7. Cubic system. Binary compounds*, S. 66–81 S. 66–81 (1992).
- [103] R. M. Cornell, U. Schwertmann. *The Iron Oxides*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2003).
-

- [104] M. Valant, A.-K. Axelsson, F. Aguesse, N. M. Alford. *Molecular Auxetic Behavior of Epitaxial Co-Ferrite Spinel Thin Film*. *Advanced Functional Materials* **20**, 644–647 (2010).
- [105] M. Hoppe, S. Döring, M. Gorgoi, S. Cramm, M. Müller. *Enhanced ferrimagnetism in auxetic NiFe_2O_4 in the crossover to the ultrathin-film limit*. *Physical Review B* **91**, 054418 (2015).

A. Anhang

A.1. XRR-Fitparameter

In Tabelle A.1 bis A.5 sind die Fitparameter wie die Dispersion δ , die Schichtdicke d und die Rauheit σ der einzelnen Schichten für jede Analyse der reflektierten Intensität gezeigt.

A.1.1. Einfluss der Aufdampfbedingungen auf das Schichtwachstum von Cobaltoxid

Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks

Fitparameter	$1 \cdot 10^{-6}$ mbar	$5 \cdot 10^{-6}$ mbar	$1 \cdot 10^{-5}$ mbar	$5 \cdot 10^{-5}$ mbar
δ_{CoO} [10^{-5}]	2.0	2.0	2.0	2.0
d_{CoO} [nm]	7.5	7.7	7.0	6.8
σ_{CoO} [nm]	0.73	0.28	0.27	0.30
δ_{MgO} [10^{-5}]	1.0	1.0	1.0	1.0
σ_{MgO} [nm]	0.0	0.3	0.0	0.3

Tabelle A.1.: Fitparameter der Proben, bei denen der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf das Wachstum von CoO auf MgO(001) untersucht worden ist.

Einfluss der Substrattemperatur

Fitparameter	150 °C	250 °C	350 °C	435 °C
δ_{CoO} [10^{-5}]	1.9	1.9	2.0	1.9
d_{CoO} [nm]	5.8	6.2	4.9	6.4
σ_{CoO} [nm]	0.58	0.48	0.46	0.49
δ_{STO} [10^{-5}]	1.40	1.40	1.43	1.43
σ_{STO} [nm]	0.2	0.0	0.3	0.2

Tabelle A.2.: Fitparameter der Proben, bei denen der Einfluss der Substrattemperatur auf das Wachstum von CoO auf STO(001) untersucht worden ist.

A.1.2. Interdiffusion von Magnetit und Cobaltoxid

Fitparameter	Nicht geheizt	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
$\delta_{\text{CoO,oben}} [10^{-6}]$	-	-	3.25	3.05	3.05
$d_{\text{CoO,oben}} [\text{nm}]$	-	-	0.25	0.55	0.70
$\sigma_{\text{CoO,oben}} [\text{nm}]$	-	-	0.01	0.23	0.27
$\delta_{\text{Ferrit}} [10^{-6}]$	2.61	2.67	2.73	2.77	2.73
$d_{\text{Ferrit}} [\text{nm}]$	13.85	13.72	16.15	17.38	18.70
$\sigma_{\text{Ferrit}} [\text{nm}]$	0.24	0.10	0.58	0.23	0.43
$\delta_{\text{CoO,unten}} [10^{-6}]$	3.05	3.14	3.05	3.25	3.05
$d_{\text{CoO,unten}} [\text{nm}]$	5.95	5.50	2.80	1.60	0.1
$\sigma_{\text{CoO,unten}} [\text{nm}]$	0.45	0.10	0.50	1.10	0.4
$\delta_{\text{STO}} [10^{-6}]$	2.38	2.38	2.38	2.27	2.18
$\sigma_{\text{STO}} [\text{nm}]$	0.35	0.31	0.40	0.43	0.23

Tabelle A.3.: Fitparameter der überstöchiometrischen Probe zu jedem Heizschritt.

Fitparameter	Nicht geheizt	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
$\delta_{\text{CoO,oben}} [10^{-6}]$	-	-	3.16	3.05	3.25
$d_{\text{CoO,oben}} [\text{nm}]$	-	-	0.44	0.68	0.69
$\sigma_{\text{CoO,oben}} [\text{nm}]$	-	-	0.33	0.24	0.7
$\delta_{\text{Ferrit}} [10^{-6}]$	2.83	2.76	2.56	2.55	2.43
$d_{\text{Ferrit}} [\text{nm}]$	11.50	11.48	12.25	14.20	14.20
$\sigma_{\text{Ferrit}} [\text{nm}]$	0.19	0.21	0.01	0.76	0.56
$\delta_{\text{CoO,unten}} [10^{-6}]$	3.05	3.05	3.16	3.25	3.25
$d_{\text{CoO,unten}} [\text{nm}]$	3.78	3.88	2.26	0.01	0.01
$\sigma_{\text{CoO,unten}} [\text{nm}]$	0.11	0.20	1.02	1.07	0.48
$\delta_{\text{STO}} [10^{-6}]$	2.38	2.38	2.38	2.18	2.38
$\sigma_{\text{STO}} [\text{nm}]$	0.05	0.1	0.29	0.33	0.20

Tabelle A.4.: Fitparameter der fast stöchiometrischen Probe zu jedem Heizschritt.

Fitparameter	Nicht geheizt	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
$\delta_{\text{Ferrit}} [10^{-6}]$	2.80	2.61	2.61	2.47	2.42
$d_{\text{Ferrit}} [\text{nm}]$	22.10	22.10	22.51	24.10	24.95
$\sigma_{\text{Ferrit}} [\text{nm}]$	0.22	0.22	0.22	0.26	0.22
$\delta_{\text{CoO,unten}} [10^{-6}]$	3.05	3.05	3.05	3.23	3.09
$d_{\text{CoO,unten}} [\text{nm}]$	2.45	2.33	1.70	1.09	0.00
$\sigma_{\text{CoO,unten}} [\text{nm}]$	0.50	0.41	0.50	0.63	0.90
$\delta_{\text{STO}} [10^{-6}]$	2.38	2.38	2.38	2.38	2.38
$\sigma_{\text{STO}} [\text{nm}]$	0.30	0.35	0.35	0.31	0.30

Tabelle A.5.: Fitparameter der unterstöchiometrischen Probe zu jedem Heizschritt.

Danksagung

Zum Schluss möchte ich bei allen Personen bedanken, die mich im Rahmen meiner Arbeit unterstützt haben.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Prof. Dr. Joachim Wollschläger für seine Hilfestellung bei der Deutung der Messergebnisse, Beantwortung meiner Fragen zur Thematik meiner Master-Arbeit und vor allem für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe "Dünne Schichten und Grenzflächen" diese Arbeit schreiben zu dürfen.

Außerdem bedanke ich mich bei Dr. Karsten Küpper für die Übernahme der Funktion des Zweitgutachters.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Jari Rodewald für seine Geduld beim Korrekturlesen dieser Arbeit und seiner Hilfsbereitschaft mir mit Rat und Tat zur Seite zu stehen.

Weiterer Dank gilt der feinmechanischen Werkstatt, der Elektronikwerkstatt und in Person Gregor Steinhoff für die allzeit bereitwillige technische Unterstützung.

Ebenfalls bedanke ich mich bei den restlichen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für das angenehme Arbeitsklima und den konstruktiven Gesprächen zwischendurch.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meinen Freunden und ganz besonders bei meiner Familie für die jahrelange Unterstützung vor und während des Studiums, ohne Euch wäre ich nie so weit gekommen.

Vielen Dank!

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

Osnabrück, 9. Oktober 2017

Jannis Thien