

Präparation von Oxidkristallobereflächen und Epitaxie von Magnetitschichten

Masterarbeit vorgelegt im Rahmen der Prüfung
für den Masterstudiengang Physik

Matrikel-Nummer: 958810
Osnabrück, 11. August 2022

Autor: B. Sc. Tobias POLLENSKE

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	Oberflächenstruktur	5
2.1.3	Reziprokes Gitter	6
2.1.4	Epitaxie von Filmen	6
2.2	Elektronischer Transport	7
2.2.1	Elektrische Leitfähigkeit	7
2.2.2	Bandstruktur und Ladungsträger	9
2.2.3	Beweglichkeit	11
2.2.4	HALL-Effekt	12
2.3	LEED - Beugung niederenergetischer Elektronen	13
2.4	XPS - Photoelektronenspektroskopie	14
2.5	XRR - Röntgenreflektometrie	16
2.6	XRD - Röntgendiffraktometer	19
3	Materialsystem	23
3.1	Saphir (Al_2O_3)	23
3.2	Strontiumtitanat (SrTiO_3)	23
3.3	Spinell (MgAl_2O_4)	24
3.4	Magnetit (Fe_3O_4)	25
4	Experimentelle Grundlagen	27
4.1	Ultrahochvakuum	27
4.2	Probenpräparation	28
4.3	XPS-Messplatz	29
4.4	LEED-Messplatz	30
4.5	XRR- und XRD-Messplatz	31
4.6	VAN-DER-PAUW-Messplatz	32
5	Ergebnisse und Diskussion	35
5.1	Substratpräparation	35
5.1.1	Strontiumtitanat (SrTiO_3)	35
5.1.2	Spinell (MgAl_2O_4)	39
5.1.3	Saphir (Al_2O_3)	42
5.1.4	Diskussion der Substratpräparation	45
5.2	Untersuchung des Wachstums epitaktischer Magnetitschichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$	47
5.2.1	Ergebnisse der XPS-Messungen	47

5.2.2	Ergebnisse der LEED-Messungen	50
5.2.3	Ergebnisse der XRR-Messungen	52
5.2.4	Ergebnisse der XRD-Messungen	53
5.2.5	Ergebnisse der VAN-DER-PAUW-Messungen	55
5.2.6	Diskussion der hergestellten Magnetitschichten	60
6	Zusammenfassung und Ausblick	63
7	Conclusion	65
	Literaturverzeichnis	67

1 Einleitung

Dünne Eisenoxidschichten sind aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften schon länger von besonderem Interesse [1,2]. Vor allem Magnetit hat sich als interessantes Material für ein breites Anwendungsgebiet herausgestellt. Beispiele dafür sind die Sensortechnik, die zielgerichtete Wirkstoffabgabe, Katalyseprozesse, Datenspeicher oder die Batterietechnik [3–9]. Zudem kommt Magnetit als Quelle für vollständig polarisierte Spinströme in magnetischen Tunnelkontakten (engl.: **m**agnetic **t**unnel **j**unctions, kurz: MTJs) [10] in Betracht. MTJs basieren auf dem Effekt des magnetischen Tunnelwiderstands (engl.: **T**unnel **m**agnetoresistance, kurz: TMR) und bestehen aus zwei ferromagnetischen Schichten, die von einer elektrisch isolierenden Oxidschicht getrennt sind, welche als Tunnelbarriere dient. Da Elektronen beim Tunneln ihre Spinorientierung beibehalten, können sie nur in einem elektronischen Zustand derselben Spinpolarisation tunneln. Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt dabei von der Orientierung der Magnetisierung der beiden Elektroden ab. Sie wird für parallel ausgerichtete Magnetisierungen maximal und damit wird der Widerstand äußerst gering [11].

Es hat sich gezeigt, dass eine zusätzliche Magnetitschicht zwischen der ferromagnetischen Metallelektrode des MTJ und der Tunnelbarriere (Isolator) zu einem größeren Magnetowiderstand führt [10]. Dieses Verhalten ist jedoch abhängig von der kristallographischen Struktur des Magnetits. Während (001)-orientierter Magnetit für einen Vorzeichenwechsel des Magnetowiderstands, verglichen mit einem System ohne zusätzliche Magnetitschicht, sorgt, findet bei einer (111)-Orientierung kein Vorzeichenwechsel statt, sondern der Magnetowiderstand nimmt mit zunehmender Magnetitschichtdicke lediglich ab [10].

Für MTJs mit (111)-orientiertem Fe_3O_4 als Elektrode bietet sich trotz der relativ großen Gitterfehlpassung von $\approx 8\%$ unter anderem $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ als Tunnelbarriere an [12,13]. Neben der Verwendung als Spintronik-Bauteil, können MTJs beispielsweise als Speicher-element in nichtflüchtigen magnetischen Datenspeichern (Magnetoresistive Random Access Memory, kurz: MRAM) verwendet werden. MRAMs ermöglichen einen schnelleren Zugriff bei geringerem Energieverbrauch als herkömmliche statische RAMs. Außerdem können sie auch als Permanent-speichermedium fungieren [14].

Für diese Anwendungen sind Kenntnisse über das Wachstum, insbesondere in Kombination mit Al_2O_3 als Substrat, die kristallografische Struktur und elektrische Eigenschaften von Magnetit entscheidend. Zusätzlich dient die Untersuchung der Präparationsbedingungen für (111)-orientierte Oberflächen zusätzlicher isolierender Oxide als Grundlage für weitere Analysen dieser Materialien bezüglich ihrer Eignung als Tunnelbarriere.

In Kapitel 2 werden zunächst die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis dieser Arbeit nötig sind, erläutert. Daran anschließend werden in Kapitel 3 die vier Materialien Saphir, Strontiumtitanat, Spinell und Magnetit vorgestellt. Die Probenpräparation und experimentelle Grundlagen zu den verwendeten Messmethoden werden in Kapitel 4 erklärt.

Die Darstellung und Diskussion der Messergebnisse erfolgt in Kapitel 5. Eine abschließende Zusammenfassung der Arbeit ist in Kapitel 6 in deutscher Sprache und in Kapitel 7 in englischer Sprache gegeben.

2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen dargestellt. Neben der Struktur von Kristallen wird auch auf den elektronischen Transport von Festkörpern eingegangen, bevor die Theorie zu den verwendeten Messmethoden erläutert wird.

2.1 Struktur von Kristallen

In diesem Abschnitt wird der grundlegende Aufbau von Kristallen erklärt. Im Anschluss wird speziell die Struktur von Oberflächen beschrieben und die Theorie des reziproken Gitters erläutert. Abschließend wird der Prozess des Schichtwachstums vorgestellt. Die Informationen zu diesem Abschnitt sind im Wesentlichen aus [15–18] entnommen.

2.1.1 Kristallgitter

Ein Kristall ist im idealisierten Bild eine dreidimensionale, unendliche, periodische Anordnung von Atomen bzw. Atomgruppen. Er lässt sich als Gitter beschreiben. Die Atomgruppen, welche auch als Basis bezeichnet werden, bilden dabei die Gitterpunkte. Mit den Basisvektoren \vec{a}_1, \vec{a}_2 und \vec{a}_3 , welche jeweils die Ortsvektoren von einer gemeinsamen Basis zu je einer Nachbarbasis sind, lässt sich der Translationsvektor

$$\vec{T}_{3D} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3, \quad \text{mit } u_1, u_2, u_3 \in \mathbb{Z}, \quad (2.1)$$

bilden. Mit diesem Vektor können zwei beliebige Gitterpunkte verbunden werden.

Das von \vec{a}_1, \vec{a}_2 und \vec{a}_3 aufgespannte Parallelepiped heißt Elementar- oder Einheitszelle. In der Abbildung 2.1 sind die Basisvektoren (blau), welche die Einheitszelle (rot) aufspannen, sowie ein Translationsvektor (grün) für ein kubisches Gitter gezeigt. Die Seitenlängen dieser Zelle, also die Längen der Basisvektoren, werden Gitterkonstanten genannt. Die Elementarzelle mit dem kleinsten Volumen wird auch primitive Elementarzelle genannt.

Die Anzahl an möglichen Gittern ist zwar unbegrenzt, da es für die Längen der Basisvektoren und für die Winkel zwischen ihnen keine Grenzen gibt, jedoch lassen sich die Gitter in 14 verschiedene Gittertypen, oder auch BRAVAIS-Gitter, klassifizieren. Diese zeichnen sich durch das Längenverhältnis der Achsen, die Winkel zwischen denen und die Anzahl der Atome pro Einheitszelle aus.

Ein einfaches Kristallsystem ist das kubische-Kristallsystem. Dabei sind die Basisvektoren \vec{a}_1, \vec{a}_2 und \vec{a}_3 gleichlang und stehen rechtwinklig zueinander. Für dieses System gibt es drei BRAVAIS-Gitter. Das kubisch primitive Gitter (engl.: simple cubic, kurz: sc) besitzt an jeder Ecke des Würfels eine Basis.

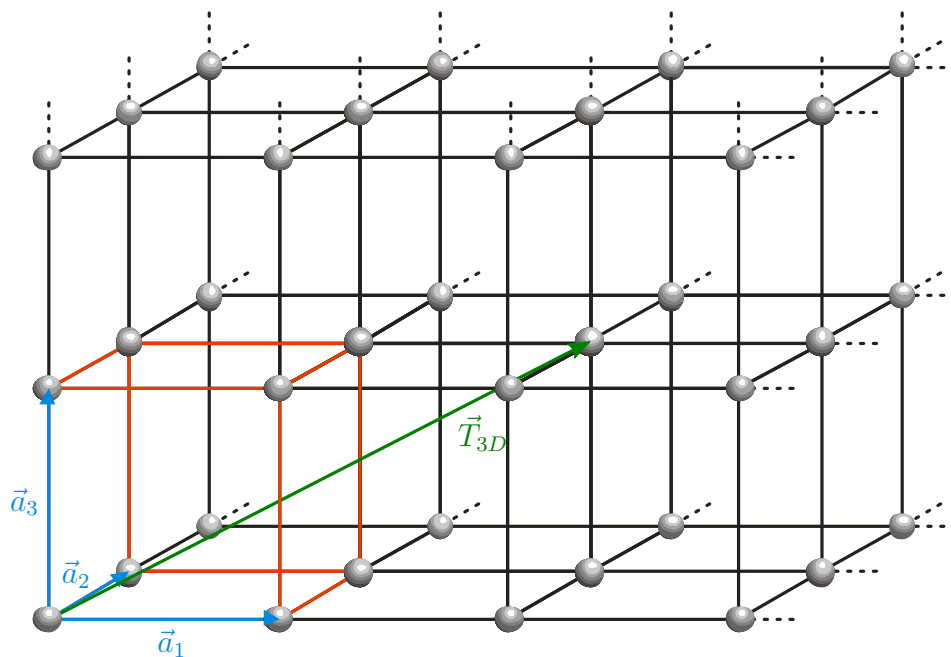


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Kristallgitters. Die grauen Kugeln kennzeichnen die Gitterpunkte, welche aus einem oder mehreren Atomen bestehen können. Die drei linear unabhängigen Basisvektoren (blau) spannen die Einheitszelle (rot) auf. Zusätzlich ist der Translationsvektor $\vec{T}_{3D} = 2\vec{a}_1 + 1\vec{a}_2 + 1\vec{a}_3$ eingezeichnet. Entnommen aus [19] und modifiziert.

Mit einem zusätzlichen Gitterpunkt im Zentrum des Kubus, wird es zu einem kubisch raumzentrierten Gitter (engl.: **body-centered-cubic**, kurz: **bcc**). Befindet sich hingegen jeweils mittig der Flächen ein zusätzlicher Gitterpunkt, statt zentral im Würfel, wird das Gitter als kubisch flächenzentriert (engl.: **face-centered-cubic**, kurz: **fcc**) bezeichnet. Die übrigen BRAVAIS-Gitter und ihre Eigenschaften lassen sich zum Beispiel [17] entnehmen. Da der beschriebene ideale Kristall keine Grenzflächen besitzt, hat sich in der Oberflächenphysik das Konzept des halbunendlichen Kristalls etabliert. Dieser kann sich als aufgeschnittener, unendlich ausgedehnter Kristall vorgestellt werden. Eine Ebene an Gitterpunkten bildet also den Abschluss des Kristalls und hat keine zwei benachbarten Ebenen, sondern lediglich eine.

Zur Beschreibung von Ebenen und Richtungen im Kristall werden sogenannte MILLER-Indizes verwendet. In Abbildung 2.2 sind einige Kristallebenen und -richtungen mit der entsprechenden Notation für einen kubischen Kristall gezeigt.

Die genaue Beschreibung und Berechnung von MILLER-Indizes lässt sich zum Beispiel [20] entnehmen.

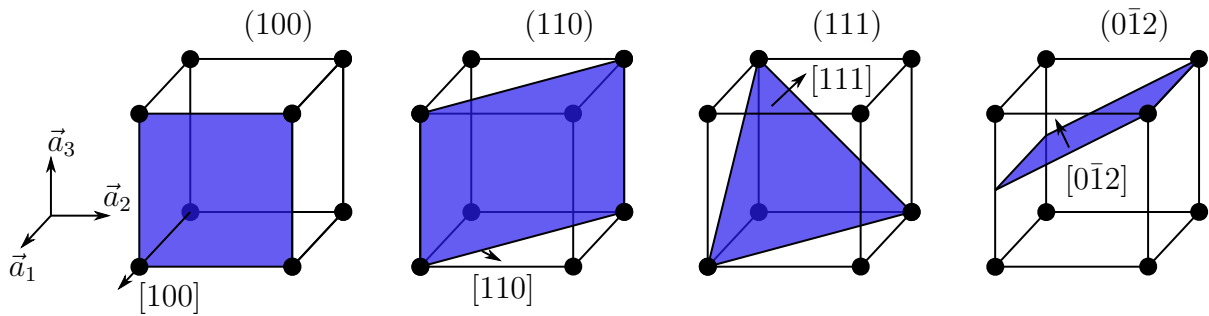


Abbildung 2.2: Veranschaulichung der MILLER-Indizes ausgewählter Kristallebenen (blau) und Kristallrichtungen (Pfeil) eines kubischen Kristallsystems. Dargestellt sind die (100)-, (110)-, (111)- und $(0\bar{1}2)$ -Ebene. Die Richtungsvektoren stehen senkrecht auf der entsprechenden Ebene.

2.1.2 Oberflächenstruktur

Im Gegensatz zu Kristallen haben Oberflächen nur eine zweidimensionale Periodizität. Dies hat zur Folge, dass zur Beschreibung des Gitters, in zwei Dimensionen auch Netz genannt, zwei linear unabhängige Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 ausreichen. Der zugehörige Translationsvektor

$$\vec{T}_{2D} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2, \quad \text{mit } u_1, u_2 \in \mathbb{Z}, \quad (2.2)$$

bildet sich äquivalent zu dem des dreidimensionalen Gitters (vgl. Gl. (2.1)). Allerdings fehlen der Oberfläche in eine Raumrichtung Bindungspartner, sodass die Oberflächenstruktur in der Regel nicht einer Kristallebene des Volumenkristalls (abgeschnittener Kristall, engl.: truncated crystal) entspricht. Die durch Rekonstruktionen, Relaxation und mögliche Adsorbate veränderte Struktur an der Oberfläche wird auch in Bezug auf die unrekonstruierte zweidimensionale Struktur als Überstruktur bezeichnet. Deswegen bedarf es einer separaten Einheitszelle für die Oberfläche mit den Basisvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 . Mit Hilfe einer Matrixoperation \mathbf{P} , lässt sich die Überstruktur gemäß

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \mathbf{P} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} \\ P_{21} & P_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

durch das Vergleichsnetz ausdrücken. Im Fall gleicher Winkel zwischen den Basisvektoren ($\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = \angle(\vec{b}_1, \vec{b}_2)$) lässt sich Gleichung (2.3) nach Wood verkürzt als

$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} R\alpha \quad (2.4)$$

mit dem Rotationswinkel α angeben [21], welcher durch ein vorangestelltes R (engl. rotated) gekennzeichnet wird. Eine Zelle im quadratischen Gitter, deren Basisvektoren die Diagonalen des Grundgitters sind, hat zum Beispiel die Notation $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$.

2.1.3 Reziprokes Gitter

Für die Strukturanalyse mit Beugungsmethoden ist es nützlich das Konzept des reziproken Gitters anzuwenden, welches deshalb hier eingeführt wird. Die reziproken Basisvektoren

$$\vec{a}_1^* = \frac{2\pi}{V_E} \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3), \quad \vec{a}_2^* = \frac{2\pi}{V_E} \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \quad \text{und} \quad \vec{a}_3^* = \frac{2\pi}{V_E} \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (2.5)$$

bilden sich aus den Basisvektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ des realen Gitters und dem Volumen V_E der Einheitszelle. Mit dem reziproken Gittervektor

$$\vec{G}_{3D} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad \text{mit } h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (2.6)$$

lässt sich jeder Gitterpunkt im reziproken Gitter beschreiben. Die Länge des Gittervektors

$$\left| \vec{G}_{3D} \right| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (2.7)$$

ist dabei ein Maß für den Abstand d_{hkl} zweier benachbarter Netzebenen.

Analog zu Kapitel 2.1.2 soll nun auch das reziproke Gitter auf zwei Dimensionen reduziert werden, um eine Oberfläche zu beschreiben. Der reziproke Gittervektor (vgl. Gl. (2.6)) vereinfacht sich zu

$$\vec{G}_{2D} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* \quad \text{mit } h, k \in \mathbb{Z} \quad (2.8)$$

und die reziproken Basisvektoren definieren sich als

$$\vec{a}_1^* = \frac{2\pi}{A_E} \cdot \vec{a}_2 \times \vec{n} \quad \vec{a}_2^* = \frac{2\pi}{A_E} \cdot \vec{n} \times \vec{a}_1, \quad (2.9)$$

wobei \vec{n} ein Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche und A_E die Fläche der Einheitszelle ist.

2.1.4 Epitaxie von Filmen

In der Oberflächenphysik wird ein Volumenkristall, wie er in Kapitel 2.1.1 beschrieben wird, als Substrat bezeichnet, wenn darauf gezielt Material aufgebracht wird. Dieses aufgebrachte Material wird dann Film oder Schicht genannt. Das gezielte Aufbringen einer Schicht heißt Wachstum. Das orientierte Wachstum von kristallinen Filmen auf kristallinen Substraten wird Epitaxie genannt und unterteilt sich in Homoepitaxie (Substrat und Film aus gleichem Material) und Heteroepitaxie (Substrat und Film aus verschiedenen Materialien). Abhängig von den thermodynamischen Voraussetzungen können grundsätzlich drei verschiedene Wachstumsmodi auftreten, welche nachfolgend kurz beschrieben werden. Die Art des Wachstums hängt dabei entscheidend von dem Verhältnis der Adhäsions- und Kohäsionskraft ab. Als Adhäsion wird das aneinanderheften zweier Phasen bezeichnet. Die Bindung zwischen gleichen Atomen oder Molekülen wird Kohäsion genannt.

Beim FRANK-VAN-DER-MERVE- oder Lage-für-Lage-Wachstum wird eine atomare Lage (ML = Monolage) zunächst vollständig fertiggestellt, bevor die nächste atomare Schicht

gebildet wird. Ein solches Wachstum tritt auf, wenn die Atome der Schicht stärker an dem Substrat als aneinander gebunden sind, also wenn die Adhäsionskräfte gegenüber den Kohäsionskräften überwiegen.

Im Gegensatz dazu lässt sich das VOLMER-WEBER- oder Insel-Wachstum beobachten, wenn die Kohäsionskräfte überwiegen und damit die Atome der Schicht stärker aneinander als an dem Substrat gebunden sind. In diesem Fall bilden sich dreidimensionale Inseln auf dem Substrat, welche nach und nach für eine Bedeckung des Substrats sorgen.

Im dritten Fall findet eine Kombination der ersten beiden beschriebenen Wachstumsmodi statt. Nachdem eine vollständige zweidimensionale Lage auf dem Substrat gebildet wurde, wächst die Schicht in einem Insel-Wachstum weiter. Die Dicke der Schicht zwischen Substrat und Insel-Wachstum hängt von der Film-Substrat-Materialkombination und den Wachstumsbedingungen ab. Diese Art des Wachstums wird STRANSKI-KRASTANOV- oder Lage-plus-Insel-Wachstum genannt. Sind die Gitterkonstanten des Films a_f und des Substrats a_s nicht identisch, muss an der Grenzfläche eine Anpassung stattfinden. Das Maß für die Differenz der beiden Gitterkonstanten wird Gitterfehlpassung

$$\epsilon = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (2.10)$$

genannt. Ist dieser Wert klein, nimmt der Film in lateraler Richtung die Gitterkonstante des Substrats an. Durch diese Verformung wird zur energetischen Optimierung auch der Atomabstand des Films in vertikaler Richtung angepasst. Diese Art der Gitteranpassung wird pseudomorphes Wachstum genannt. Bei einer größeren Gitterfehlpassung ist es energetisch günstiger, dass der Film mit Versetzungen wächst. Diese werden sukzessive eingebaut, sodass sich ein Verlauf von pseudomorphen zu relaxierten Gitterkonstanten ergibt. Relaxiert bedeutet, dass die Gitterkonstante in vertikaler Richtung im Wesentlichen konstant bleibt und die Differenz in lateraler Richtung durch das Auslassen von Gitterplätzen kompensiert wird.

2.2 Elektronischer Transport

Zu den wesentlichen Eigenschaften zur Charakterisierung von Festkörpern gehören die elektrischen Eigenschaften. In diesem Kapitel wird zunächst die elektrische Leitfähigkeit definiert und erklärt, bevor genauer auf die Bandstruktur, welche die elektronischen Zustände im Kristall beschreibt, eingegangen wird. Darauf aufbauend wird die Eigenschaft der Beweglichkeit bzw. Mobilität von Ladungsträgern in diesen Materialien erläutert. Abschließend wird noch der HALL-Effekt, welcher unter anderem zur Bestimmung der Art und Dichte der vorherrschenden Ladungsträger in einem Material genutzt werden kann, erklärt.

Die Informationen zu diesem Abschnitt sind aus [22–25] entnommen.

2.2.1 Elektrische Leitfähigkeit

In einem leitfähigen Festkörper wird bei dem hier beschriebenen DRUDE-Modell für den Ladungstransport grundlegend zwischen Rumpfelektronen und frei beweglichen Elektronen unterschieden.

Die Rumpfelektronen sind fest an den Atomkernen gebunden und tragen somit nicht zum Ladungstransport in dem Material bei. Die restlichen Elektronen sind zwischen den Atomrümpfen frei beweglich und bilden ein freies Elektronengas. Dies ist ursächlich für den Ladungstransport.

Jedes freie Elektron mit der Masse m_e transportiert die Ladung $q = -e$ und besitzt ohne die Einwirkung eines elektrischen Feldes die mittlere Geschwindigkeit \bar{v}_x in x-Richtung. Als Maß für den Stromfluss pro Querschnittsfläche A des betrachteten Leiters wird die Stromdichte in x-Richtung

$$j_x = qn_e\bar{v}_x, \quad (2.11)$$

mit der Elektronendichte n_e definiert.

Da die Elektronen sich im thermodynamischen Gleichgewicht ungerichtet bewegen, gibt es keinen Ladungstransport in eine Vorzugsrichtung. Erst durch das Anlegen eines elektrischen Feldes \vec{E} werden die Elektronen in eine Richtung beschleunigt. Jedoch können sich die Ladungsträger im Festkörper nicht ungestört bewegen, sondern stoßen zum Beispiel an Defekten oder Gitterschwingungen. Die Stoßprozesse kompensieren die Beschleunigung durch das elektrische Feld, sodass sich eine konstante Geschwindigkeit der Ladungsträger einstellt. Wird angenommen, dass zwischen zwei Stößen im Mittel die Zeit τ vergeht und das Elektron nach einem Stoß keine Vorzugsrichtung aufgrund der vorangegangenen Beschleunigung mehr aufweist, erhält es die Zusatzgeschwindigkeit

$$\bar{u} = \frac{q\tau|\vec{E}|}{m}. \quad (2.12)$$

Werden mehrere Stoßquellen berücksichtigt, berechnet sich die Stoßzeit τ gemäß der MATTHIESENSchen Regel

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}, \quad (2.13)$$

aus den Streuzeiten τ_i der einzelnen Streuprozesse. Die Beweglichkeit

$$\mu = \frac{q\tau}{m} \quad (2.14)$$

bezeichnet die Proportionalitätskonstante zwischen der elektrischen Feldstärke und der Geschwindigkeit von den Ladungsträgern. Damit wird Gleichung (2.11) angepasst zu

$$j_x = qn_e\mu_e E_x. \quad (2.15)$$

Außerdem kann somit der Proportionalitätsfaktor

$$\sigma = q\mu_e n_e = \frac{q^2\tau}{m} n_e \quad (2.16)$$

zwischen der Stromdichte und dem anliegenden elektrischen Feld aufgestellt werden.

Aus Gleichung (2.16) wird deutlich, dass sich aus der Leitfähigkeit nicht bestimmen lässt, um welche Art von Ladungsträgern es sich handelt, da die Ladung q quadratisch mit eingeht. Für diese Bestimmung kann sich allerdings des HALL-Effekts bedient werden, welcher in Kapitel 2.2.4 erklärt wird.

2.2.2 Bandstruktur und Ladungsträger

Das Energiespektrum von Elektronen in einem Kristall lässt sich mit der Bandstruktur beschreiben. Diese gibt die Energiezustände der Elektronen in Abhängigkeit von ihrem Wellenvektor an. Für das Modell wird berücksichtigt, dass auf die Elektronen ein periodisches Potential der Atomrümpfe und der restlichen freien Elektronen wirkt und dass nur diskrete Energiewerte angenommen werden können.

Die Energieeigenwerte $E_n(\vec{k})$ (Energiedispersion) sind nicht nur von dem Wellenvektor \vec{k} abhängig, sondern können sich auch je nach Energieniveau n unterscheiden. Da in die Energiedispersion das periodische Potential einwirkt, lassen sich aus dem Verlauf von $E_n(\vec{k})$ auch die dynamischen Eigenschaften des Elektrons, welche in der effektiven Masse

$$m_e^* = \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E_n(\vec{k})}{\partial^2 \vec{k}} \right)^{-1} \quad (2.17)$$

berücksichtigt werden, berechnen. Dabei steht $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ für das reduzierte PLANCKsche Wirkungsquantum.

Es ergibt sich eine wie in Abbildung 2.3 gezeigte Bandstruktur.

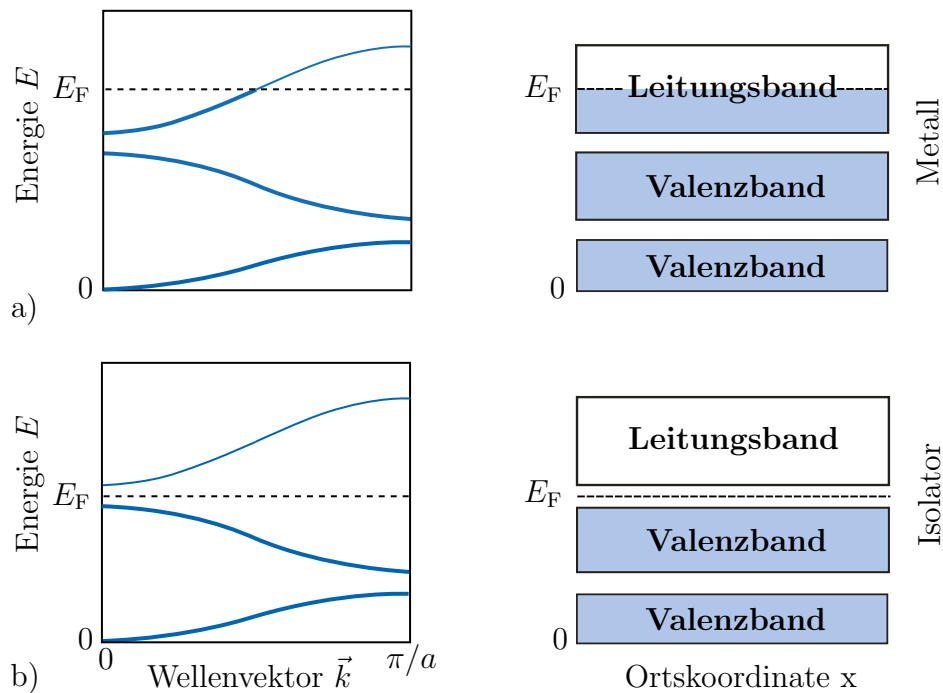


Abbildung 2.3: Bandstruktur von Kristallen einatomiger Basis im Grundzustand. Links sind jeweils die Energiedispersionskurven dargestellt. Besetzte Zustände sind durch eine dickere Linie hervorgehoben. Die gestrichelte Linie markiert die FERMI-Energie (E_F). Rechts sind die Energiebänder symbolisch als Kästen dargestellt. In a) ist das Leitungsband halb gefüllt. Dies ist typisch für Metalle. In b) ist das Leitungsband unbesetzt, was bei Isolatoren und Halbleitern der Fall ist. Entnommen aus [23].

Jeder Zustand kann entsprechend dem PAULI-Prinzip mit bis zu zwei Elektronen besetzt sein. Somit können die Bänder vollständig oder teilweise mit Ladungsträgern gefüllt sein.

Diejenigen vollständig besetzten Bänder, die durch die Valenzzustände gebildet werden, werden als Valenzband bezeichnet. Zum Ladungstransport kann jedoch nur das nicht vollständig gefüllte Energieband (Leitungsband) beitragen.

Aus dieser Tatsache wird deutlich, weswegen Metalle im Gegensatz zu Isolatoren elektrisch leitend sind. Wie in Abbildung 2.3 a) gezeigt, besitzen Metalle ein teilweise gefülltes Band. Die FERMI-Energie (E_F) gibt dabei die Energie an, die ein Elektron im Grundzustand ($T = 0\text{ K}$) höchstens besitzen kann.

Halbleiter, die im Grundzustand ebenfalls ausschließlich vollständig besetzte Bänder aufweisen, können bei Temperaturen von $T > 0\text{ K}$ elektrisch leitfähig werden, wenn die thermische Energie ausreicht, um Elektronen aus dem obersten Valenzband in das Leitungsband anzuregen. Alternativ können durch Defekte auch zusätzliche Energieniveaus zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband entstehen, in welche die Elektronen angeregt werden können. Wenn diese Anregung (in Defektzustände oder ins Leitungsband) geschieht, ist auch das Valenzband nicht mehr vollständig besetzt und kann zum Ladungstransport beitragen. Um den elektrischen Transport in diesen fast vollständig besetzten Bändern zu beschreiben, wird eine zweite Art der Ladungsträger eingeführt: Die Defektelektronen oder Löcher. Die Ladung dieser Löcher ist $q = +e$. Die effektive Masse ist durch $m_h^* = -m_e^*$ gegeben. Aufgrund der zusätzlichen Ladungsträger muss Gleichung (2.16) um einen Anteil für die Defektelektronen zu

$$\sigma = e\mu_e n_e + e\mu_h n_h \quad (2.18)$$

erweitert werden. Dabei beschreibt n_h die Lochdichte im Valenzband und μ_h die Beweglichkeit der Löcher.

Wie bereits erwähnt, können Elektronen thermisch vom Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Deshalb ist die Ladungsträgerdichte, welche sich aus der Zustandsdichte und der Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände zusammensetzt, stark temperaturabhängig.

Es gilt

$$n_e(T) = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{2/3} \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{k_B T}\right) = n_e^{\text{eff}} \exp\left(-\frac{E_L - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.19)$$

und

$$n_h(T) = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{2/3} \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right) = n_h^{\text{eff}} \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right), \quad (2.20)$$

mit der BOLTZMANN-Konstante k_B . In den Gleichungen (2.19) und (2.20) sind n_e^{eff} und n_h^{eff} die effektiven Ladungsträgerdichten der Elektronen und Löcher. Außerdem wird das energetische Maximum des Valenzbandes E_V und das Minimum des Leitungsbands E_L eingeführt. In dem Bereich zwischen den beiden Bändern befinden sich keine erlaubten energetischen Zustände. Die Energiedifferenz $E_g = E_L - E_V$, also die Breite der Lücke, wird Bandlücke genannt. Um einen von der FERMI-Energie unabhängigen Ausdruck zu erhalten, kann das Produkt der Ladungsträgerdichten

$$n_e(T)n_h(T) = n_e^{\text{eff}} n_h^{\text{eff}} \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (2.21)$$

gebildet werden. Unter Berücksichtigung dieser Temperaturabhängigkeit lässt sich die Leitfähigkeit

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (2.22)$$

als Funktion der Aktivierungsenergie E_a und der BOLTZMANN-Konstante k_B ausdrücken. Dabei ist σ_0 ein temperaturabhängiger Vorfaktor [26]. Aus dem Zusammenhang $\rho \propto \frac{1}{\sigma}$ ergibt sich aus Gleichung (2.22) für den spezifischen Widerstand der Ausdruck

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.23)$$

mit einem angepassten Vorfaktor ρ_0 .

Durch Verunreinigungen in der Kristallstruktur, verschiebt sich das FERMI-Niveau und eine Ladungsträgerart überwiegt gegenüber der Anderen. Die überwiegenden Ladungsträger werden auch als Majoritätsladungsträger bezeichnet. Die weniger vertretenden Ladungsträger sind dementsprechend die Minoritätsladungsträger. Für den HALL-Effekt und die Transporteigenschaften können die Minoritätsladungsträger vernachlässigt werden, wenn die Majoritätsladungsträgerdichte deutlich größer als die Minoritätsladungsträgerdichte ist.

2.2.3 Beweglichkeit

Die in Gleichung (2.14) definierte Beweglichkeit gibt zwar eine phänomenologische Beschreibung ab, beruht aber auf der Annahme, dass alle freien Elektronen am Stromfluss beteiligt sind. Diese Annahme steht allerdings im Widerspruch mit dem PAULI-Prinzip, welches Energieaufnahme von Elektronen deutlich unterhalb der FERMI-Energie verbietet, da alle benachbarten energetisch höheren Zustände voll besetzt sind. Somit können nur Ladungsträger in der Nähe der FERMI-Kante für Ladungstransport sorgen. Es stellt sich allerdings heraus, dass lediglich die effektive Masse der Ladungsträger m_q^* verwendet werden muss und die Stoßzeit τ die Stoßzeit der Elektronen an der FERMI-Kante $\tau(E_F)$ ist. Mit diesen Anpassungen lässt sich die Beweglichkeit in Metallen als

$$\mu = \frac{q\tau(E_F)}{m_q^*} \quad (2.24)$$

ausdrücken.

In Halbleitern beeinflusst sowohl Elektronen- als auch Lochleitung den Transportprozess, sodass sich die Gesamtbeweglichkeit

$$\mu = \mu_e + \mu_h \frac{n_h}{n_e} \quad (2.25)$$

aus den Mobilitäten der beiden Ladungsträgerarten zusammensetzt.

2.2.4 Hall-Effekt

Wird ein Material in x-Richtung von einem Strom der Dichte j_x durchflossen und befindet sich dabei in einem senkrecht zum Stromfluss stehenden Magnetfeld B_z in z-Richtung, wirkt die LORENTZkraft

$$\vec{F}_L = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.26)$$

auf die Ladungsträger. Stehen die Felder, wie in Abbildung 2.4 senkrecht aufeinander, vereinfacht sich Gleichung (2.26) zur skalaren Form $F_L = qv_x B_z$. Durch die Ladungsträgerverschiebung bildet sich senkrecht zum Stromfluss und zum Magnetfeld ein elektrisches Feld $E = E_y$ aus. Für die in der Abbildung 2.4 gezeigte Geometrie zeigt dieses Feld in y-Richtung und wirkt der LORENTZkraft entgegen.

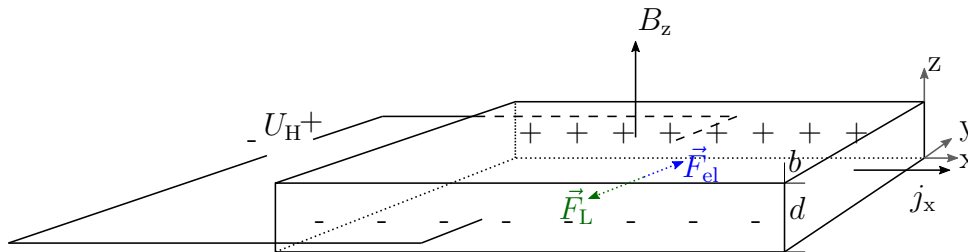


Abbildung 2.4: Darstellung zur Ausbildung einer HALL-Spannung in einem Leiter der Breite b und der Dicke d . Senkrecht zur Stromdichte j_x wirkt ein Magnetfeld B_z . Aufgrund der Lorentzkraft \vec{F}_L werden die Ladungsträger in y-Richtung abgelenkt. Durch die Verschiebung dieser bildet sich ein elektrisches Feld aus, dessen Kraft \vec{F}_{el} der LORENTZkraft \vec{F}_L entgegen gerichtet ist. Im Kräftegleichgewicht liegt an den Enden des Leiters, senkrecht zur Strom- und Magnetfeldrichtung eine HALL-Spannung an. Entnommen aus [27].

Das elektrische Feld übt auf die Ladungsträger eine Kraft

$$F_{el} = qE_y \quad (2.27)$$

aus. Im Kräftegleichgewicht kompensieren sich die COULOMB- und die LORENTZkraft, sodass

$$q(E_y - v_x B_z) = 0 \quad (2.28)$$

gilt.

Unter Berücksichtigung von $U_H = E_y b$, mit der Breite b des Leiters, folgt aus Gleichung (2.28) direkt die HALL-Spannung

$$U_H = v_x B_z b = \frac{j_x}{qn} B_z b = \frac{I_x}{qnd} B_z = A_H \frac{I_x}{d} B_z, \quad (2.29)$$

mit der Ladungsträgerdichte n . Außerdem wurde in Gleichung (2.29) der Zusammenhang $j_x = I_x/(bd)$ zwischen Stromstärke und Stromdichte verwendet um eine Gleichung aus direkt messbaren Größen zu erhalten.

Dabei ist nur noch die Dicke d der Probe anstatt der Breite b als geometrische Größe relevant. Der Proportionalitätsfaktor A_H wird HALL-Koeffizient genannt. In dem Fall, dass nur eine Ladungsträgerart berücksichtigt wird, ergibt sich somit

$$A_H = \frac{1}{qn}. \quad (2.30)$$

Im Abschnitt 2.2.1 wurde gezeigt, dass anhand der elektrischen Leitfähigkeit keine Aussage darüber gemacht werden kann, ob in einem Material Elektronen- oder Lochleitung stattfindet. Aus der Messung der HALL-Spannung geht das Vorzeichen und somit die Art der Ladungsträger direkt hervor.

2.3 LEED - Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (engl.: low-energy electron diffraction, kurz: LEED) bietet sich besonders für die Untersuchung von Oberflächenstrukturen an. Zum einen wird die Beugungsbedingung, dass die Wellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände liegen muss, erfüllt. Denn die DE-BROGLIE-Wellenlänge

$$\lambda_{db} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (2.31)$$

für Elektronen mit der Masse m beträgt, für typischerweise verwendete Energien zwischen 30 eV und 200 eV, ungefähr 1 Å bis 2 Å. In der Gleichung steht h für das PLANCKSche Wirkungsquantum. Zum anderen ist die mittlere freie Weglänge der niederenergetischen Elektronen nur wenige Atomlagen groß, wodurch die meisten elastischen Stöße an der Oberfläche erfolgen und die Methode sehr oberflächensensitiv ist.

Bei der LEED-Analyse wird das Beugungsbild der Elektronen, welche auf die Oberfläche treffen, betrachtet. Die am Atomgitter gebeugten Elektronenwellen interferieren konstruktiv, wenn die LAUE-Bedingung

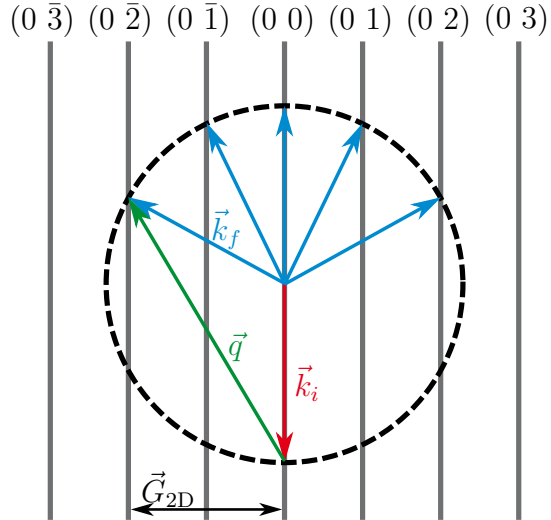
$$\Delta \vec{k}_{\parallel} = (\vec{q})_{\parallel} = (\vec{k}_f - \vec{k}_i)_{\parallel} = \vec{G}_{2D} \quad (2.32)$$

erfüllt ist, also wenn der Streuvektor \vec{q} genau einem reziproken Gittervektor \vec{G}_{2D} entspricht. Dabei ist \vec{k}_i der Wellenvektor der einfallenden und \vec{k}_f der Wellenvektor der gestreuten Welle. Da die Beugung allerdings nicht an einer dreidimensionalen Periodizität, sondern an einer 2D-Oberfläche erfolgt, gilt der (Quasi-) Impulserhaltungssatz nur für die Wellenvektorkomponenten parallel zur Oberfläche (vgl. Gl. (2.32)). Zur geometrischen Veranschaulichung der LAUE-Bedingung dient die EWALD-Konstruktion (vgl. Abb. 2.5). Dabei werden die reziproken 2D-Gitterpunkte, welche an der Oberfläche aufgrund der fehlenden Periodizität in der Raumrichtung senkrecht zur Oberfläche zu Stangen werden, dargestellt. Für elastische Streuung gilt die Energieerhaltung und die Wellenvektoren von der einfallenden und der gestreuten Welle sind gleich groß. Es gilt also

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_r| = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2.33)$$

Dies kann im reziproken Raum als Kugel (EWALDKugel) dargestellt werden. Der Rand dieser Kugel bildet alle möglichen Positionen des Wellenvektors \vec{k}_r der gestreuten Welle ab. Es kommt genau dann zu konstruktiver Interferenz, wenn die EWALD-Kugel die Beugungsstangen schneidet.

Abbildung 2.5: EWALD-Konstruktion für Beugung an einer Oberfläche. Wenn der parallele Anteil des Streuvektors $(\vec{q})_{\parallel}$ (grün), also die Differenz der Wellenvektoren der einfallenden Welle (\vec{k}_i , rot) und der gebeugten Welle (\vec{k}_f , blau), einem reziproken 2D-Gittervektor \vec{G}_{2D} entspricht, kommt es zu konstruktiver Interferenz. In diesem Fall schneidet die EWALD-Kugel (gestrichelt) die Beugungsstangen. Erstellt nach [28].



Eine Änderung der kinetischen Energie der Elektronen bedeutet eine geänderte Wellenlänge dieser. Dadurch verändert sich die Länge der Wellenvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_f und somit auch der Radius der EWALDKugel. Mit größerer Energie, also kleinerer Wellenlänge, vergrößert sich der Radius der EWALD-Kugel, sodass mehr Stangen geschnitten werden und mehr LEED-Reflexe auftreten.

Die Informationen für diesen Abschnitt wurden aus [20, 29, 30] entnommen.

2.4 XPS - Photoelektronenspektroskopie

Die chemische Zusammensetzung einer dünnen Schicht lässt sich mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: **X**-ray **p**hotoelectron spectroscopy, kurz: XPS) bestimmen. Dabei werden Elektronen durch Röntgenphotonen mit der Energie $E_{\text{Ph}} = \hbar\omega$ angeregt und aus dem Festkörper herausgelöst. Die Elektronen besitzen nach dem Verlassen des Festkörpers eine kinetische Energie E_{kin} , welche analysiert wird. Zur Anregung werden bei Labor-Röntgenquellen typischerweise Al K_{α} -Photonen ($E_{\text{Ph}}^{\text{Al}} = 1486,6 \text{ eV}$) oder Mg K_{α} -Photonen ($E_{\text{Ph}}^{\text{Mg}} = 1253,6 \text{ eV}$) verwendet. Photoelektronen in diesem Energiebereich besitzen in Festkörpern eine mittlere freie Weglänge von ungefähr 10 \AA , weshalb es sich bei XPS um eine oberflächensensitive Messmethode handelt.

Damit ein Elektron aus dem Material herausgelöst werden kann, muss die Anregungsenergie größer als die Bindungsenergie E_{B} , relativ zur FERMI-Energie sein. Daher muss zusätzlich noch die materialspezifische Austrittsarbeit ϕ_{A} überwunden werden. Es ergibt sich die Energiebilanz

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_{\text{B}} - \phi_{\text{A}}. \quad (2.34)$$

Ein schematisches Diagramm der Energieniveaus ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

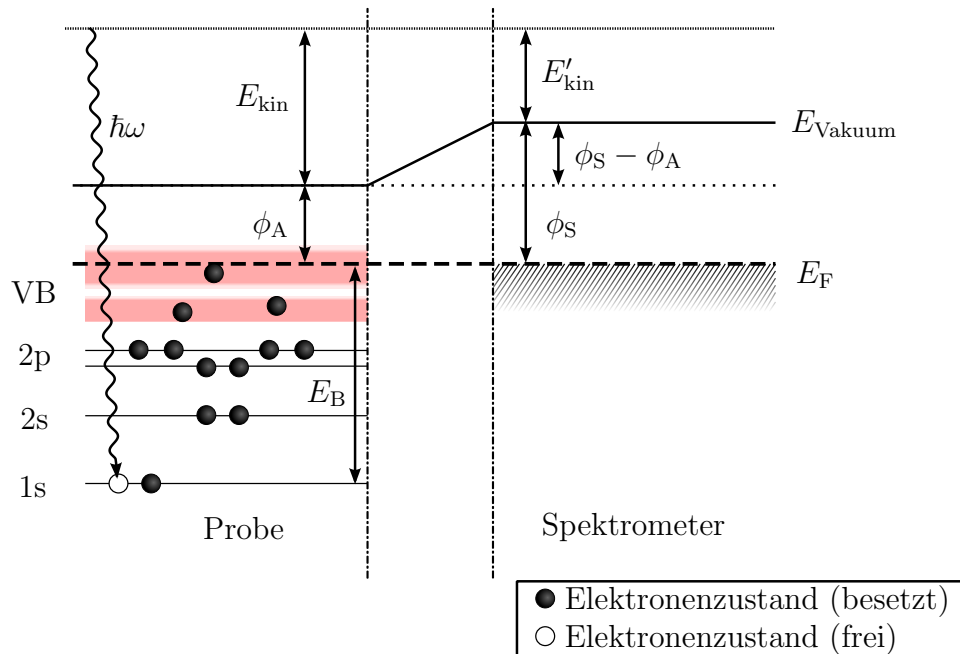


Abbildung 2.6: Schema der Energieniveaus bei XPS-Messungen. Röntgenlicht der Energie $\hbar\omega$ regt in der Probe mit der Energie E_B gebundene Elektronen an. Bei ausreichender Anregungsenergie verlassen die Elektronen den Festkörper und können durch ein Spektrometer mit der Austrittsarbeit ϕ_S detektiert und hinsichtlich ihrer kinetischen Energie E'_{kin} analysiert werden. Erstellt nach [31].

Damit ein Elektron detektiert werden kann, muss die Energiebarriere des Spektrometers überwunden werden, die durch die Austrittsarbeit ϕ_S des Spektrometers charakterisiert wird. Damit ergibt sich aus Gleichung (2.34) die kinetische Energie der detektierten Elektronen zu

$$E'_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_B - \phi_S. \quad (2.35)$$

Bei bekannter Austrittsarbeit des Spektrometers und Anregungsenergie kann direkt von der kinetischen Energie E'_{kin} auf die Bindungsenergie der Elektronen geschlossen werden. Diese ist abhängig von der COULOMB-Wechselwirkung zwischen Elektron und Atomkern, sowie von der Abschirmung weiterer Elektronen. Deshalb ist die Bindungsenergie nicht nur materialspezifisch, sondern gibt auch Aufschluss darüber, in welchem Atomorbital das Elektron gebunden war. Abgesehen vom s-Orbital kommt es durch die Spin-Bahn-Kopplung zu Aufspaltungen der Energieniveaus der Orbitale. Ein Spektrum abhängig von der Bindungsenergie gibt Rückschlüsse auf die Zustände der Elektronen in der Probe. Die Linienbreite im XP-Spektrum hängt zum einen von der Lebensdauer der angeregten Zustände ab und kann mittels einer LORENTZ-Funktion beschrieben werden. Zum anderen ist die Linienbreite durch experimentelle Bedingungen begrenzt. Neben der Linienbreite der verwendeten Röntgenquelle, ist auch das Auflösungsvermögen des Spektrometers ein Parameter für die Energieverbreiterung. Die Auswirkungen dieser Faktoren lassen sich in dem Spektrum mittels einer GAUSS-Funktion beschreiben.

Im Vergleich zu ungebundenen Atomen verschiebt sich die Bindungsenergie in einem Atomgitter durch chemische Bindungen der Valenzelektronen. Die Einflüsse der ionischen und kovalenten Bindungen wirken sich bis zu den kernnahen Elektronen aus. Diese chemische Verschiebung der Bindungsenergie wird als „*chemical shift*“ bezeichnet.

Eine weitere Verschiebung der Bindungsenergie kann durch Aufladungseffekte bei isolierenden Proben hervorgerufen werden. Die emittierten Photoelektronen hinterlassen Löcher, die nicht wieder mit Elektronen gefüllt werden können. Dadurch wird die Probe positiv geladen und es wirkt eine zusätzliche Kraft auf die Photoelektronen.

Werden kernnahe Elektronenfehlstellen erzeugt und mit Elektronen aus energetisch höheren Zuständen besetzt, wird dabei Energie abgegeben. Diese Energie kann in Form von kinetischer Energie auf andere Elektronen übertragen werden, welche dadurch aus dem Material emittiert werden. Die kinetische Energie von so angeregten Elektronen ist somit unabhängig von der Anregungsenergie der Röntgenquelle. Der Prozess wird AUGER-Effekt genannt.

Ein weiterer Effekt im Intensitätsspektrum sind Nebenmaxima neben den Hauptpeaks. Diese sogenannten Satelliten treten auf, wenn Photoelektronen Valenzelektronen in einen höheren, unbesetzten Zustand anregen und dafür einen Teil ihrer Energie abgeben (*shake-up*-Satellit). Wird dem Elektron ausreichend Energie übertragen, kann es auch bis ins Kontinuum angeregt werden (*shake-off*-Satellit). Satelliten können auch durch Energieabgabe zur Erzeugung von Plasmonen oder bei Verwendung einer nicht monochromatischen Röntgenquelle entstehen. Außerdem können Ladungstransfereffekte, die bei Übergangsmetallen auftreten, die Ursache für Satelliten sein [32].

Zusätzlich verlieren Photoelektronen einen kontinuierlichen Anteil ihrer kinetischen Energie durch inelastische Streuung an Atomkernen oder Defekten im Kristall. Dieser Effekt wirkt sich aufgrund der Streuwahrscheinlichkeit bei oberflächennahen Elektronen geringer als bei tiefer in der Probe liegenden Elektronen aus. Um diesen Untergrund vom Spektrum abzuziehen, kann unter anderem die SHIRLEY-Untergrund-Korrektur [33] verwendet werden.

Die Informationen für diesen Abschnitt wurden im Wesentlichen aus [16, 20, 34] entnommen.

2.5 XRR - Röntgenreflektometrie

Die Röntgenreflektometrie (engl.: **X-ray reflectivity**, kurz: XRR) ist eine zerstörungsfreie Methode zur Bestimmung von Schichtdicken und Grenzflächenrauheiten. Dafür wird die Reflexion elektromagnetischer Strahlung an Grenzflächen von Medien unterschiedlicher Brechzahlen genutzt. Für ein Einschichtsystem gibt es neben der Grenzfläche zwischen Vakuum und Film auch noch die Grenzfläche zwischen dem Film und dem Substrat. Der komplexe Brechungsindex

$$n = 1 - \delta + i\beta \tag{2.36}$$

ist von der materialspezifischen Dispersion δ und Adsorption β abhängig. Für Röntgenstrahlen sind die beiden Parameter so klein, dass der Brechungsindex des Materials meist nur im Bereich von weniger als 10^{-4} kleiner als 1 ist, weshalb die Brechung an den Grenzflächen in kinematischer Näherung vernachlässigt wird.

Trifft eine Welle \vec{k}_i unter einem Winkel, der kleiner als der kritische Winkel Θ_c ist ($\Theta_i < \Theta_c$), auf die Oberfläche, dann wird die einfallende Welle vollständig an der Grenzfläche reflektiert. Mit der Beziehung $\Theta_c = \sqrt{2\delta}$ ist der kritische Winkel direkt von der Dispersion des Films abhängig.

In Abbildung 2.7 ist eine schematische Skizze des Messprinzips als Zweistrahlinterferenz mit allen relevanten Größen gezeigt.

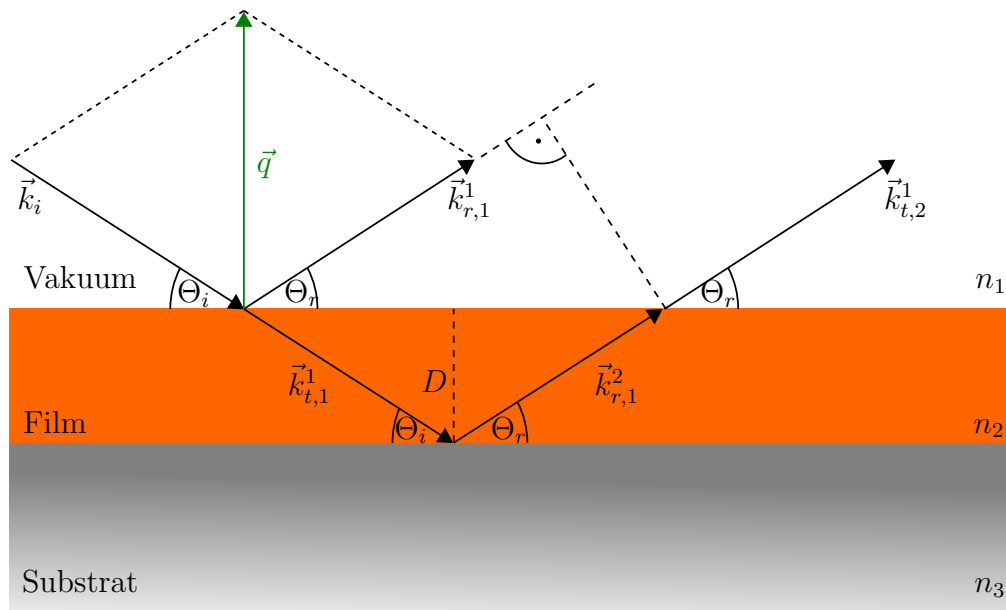


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Messprinzips der Röntgenreflektometrie bei Vernachlässigung der sehr kleinen Beugungseffekte. Der in dem Winkel Θ_i einfallende Röntgenstrahl \vec{k}_i wird an der Grenzfläche zwischen Vakuum (Brechungsindex n_1) und dem Film (Brechungsindex n_2) zu einem Teil unter dem Winkel $\Theta_r = \Theta_i$ reflektiert ($\vec{k}_{r,1}^1$) und zum anderen Teil unter dem Winkel Θ_i transmittiert ($\vec{k}_{t,1}^1$). Der transmittierte Strahl verhält sich an der nächsten Grenzfläche entsprechend. Durch Interferenz der Strahlen $\vec{k}_{r,1}^1$ und $\vec{k}_{t,2}^1$ kommt es im vom Streuvektor (\vec{q}) abhängigen Intensitätsverlauf zu Oszillationen. Der Abstand dieser Oszillationen gibt Aufschluss über Schichtdicke D .

Fällt der einfallende Strahl unter einem Winkel Θ_i mit $\Theta_c < \Theta_i < 5^\circ$ auf die Probenoberfläche, wird ein Teil im gleichen Winkel Θ_r reflektiert ($\vec{k}_{r,1}^1$). Der andere Teil des Strahls wird transmittiert ($\vec{k}_{t,1}^1$).

Da der Einfallswinkel und der Austrittswinkel gleich groß sind ($\Theta_i = \Theta_r$), steht der Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i$ immer senkrecht auf der Oberfläche. Aufgrund der Energieerhaltung, die für elastische Streuung gilt, ergibt sich für den Betrag des Streuvektors

$$|\vec{q}| = 2k \sin(\Theta_i) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\Theta_i), \quad (2.37)$$

mit $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_r| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Als Notation wird in dieser Arbeit $|\vec{q}| = q$ verwendet.

Der transmittierte Strahl wird an der nächsten Grenzfläche (Film - Substrat) wieder teilweise reflektiert und transmittiert.

Der reflektierte Strahl ($\vec{k}_{r,1}^2$) trifft erneut auf die Grenzfläche zwischen Film und Vakuum. Der reflektierte Anteil ($\vec{k}_{r,2}^1$) und der erste reflektierte Strahl ($\vec{k}_{r,1}^1$) können interferieren. Wird angenommen, dass $n_1 \approx n_2$ gilt und wird die Brechung an den Grenzflächen vernachlässigt, besitzen die Strahlen $\vec{k}_{i,2}^1$ und $\vec{k}_{r,1}^1$ einen Gangunterschied

$$\Delta s = 2D \sin(\Theta_i). \quad (2.38)$$

Dieser Gangunterschied tritt auch bei den weiteren reflektierten Strahlen höherer Ordnung der Vielstrahlinterferenz auf, sodass es ausreichend ist, die Zweistrahlinterferenz zu betrachten, um die Bedingungen konstruktiver Interferenz zu ermitteln. Abhängig von dem Verhältnis zwischen Gangunterschied und der Wellenlänge kommt es zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz der Strahlen. Bei konstanter Wellenlänge zeigt sich dieser Zusammenhang in Minima und Maxima der Strahlintensität bei Variation des Einfallswinkels Θ_i , bzw. des Streuvektors q . Diese Oszillationen werden auch *Kiessig-Fringes* genannt. Ein beispielhafter Verlauf ist in Abbildung 2.8 gezeigt.

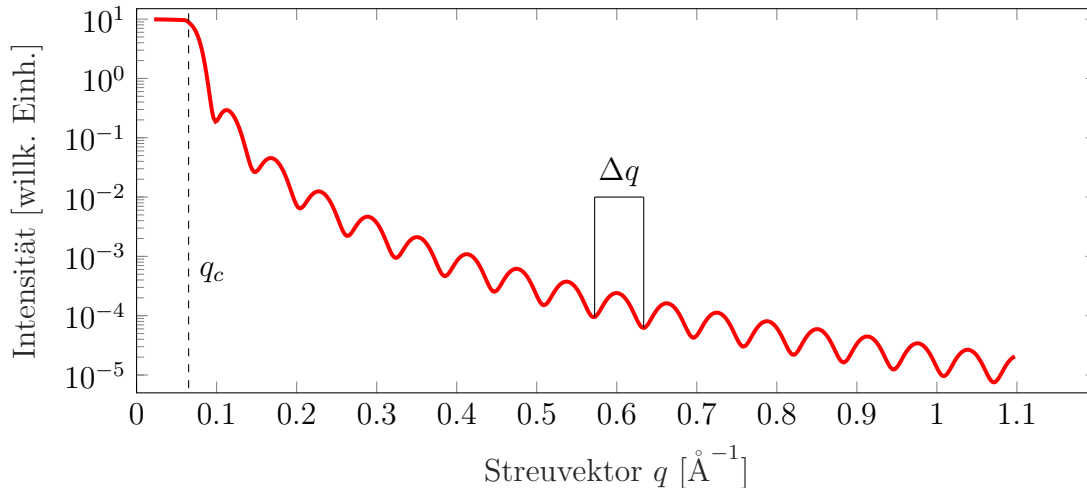


Abbildung 2.8: Beispielhafter Intensitätsverlauf einer XRR-Messung für ein Einschichtsystem. Aufgetragen ist die Intensität der reflektierten Strahlen in Abhängigkeit von dem Streuvektor q . Aufgrund von Interferenz der an den Grenzflächen reflektierten Strahlen treten Oszillationen in der Intensität auf. Der Abstand von diesen beträgt Δq . Unterhalb des kritischen Streuvektors $q_c = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\Theta_c)$ tritt Totalreflexion des einfallenden Strahls auf. Entnommen aus [35] und angepasst.

Aus dem Abstand Δq (siehe Abb. 2.8) zweier benachbarter Oszillationen lässt sich für Einschichtsysteme die Schichtdicke

$$D = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (2.39)$$

nähern.

Da bei Mehrschichtsystemen zusätzliche Grenzflächen vorhanden sind, überlagern sich die an unterschiedlichen Schichten gebrochenen Strahlen und der Abstand der Oszillationen ist nicht mehr eindeutig bestimmbar.

In diesen Fällen wird der Intensitätsverlauf für das erwartete Schichtsystem simuliert und an die experimentellen Daten angefügt. Hierzu wird in der Regel der PARRATT-Algorithmus verwendet.

Die Informationen zu diesem Abschnitt stammen aus [36–38].

2.6 XRD - Röntgendiffraktometer

Strukturinformationen in vertikaler Richtung einer kristallinen Schicht lassen sich mittels Röntgendiffraktometrie (engl.: **X-Ray diffraction**, kurz: XRD) erhalten, wenn der Streuvektor \vec{q} senkrecht zur Oberfläche steht. Dabei wird ein Röntgenstrahl mit der Wellenlänge λ an den einzelnen Atomlagen einer Probe gebeugt. Als Streuzentrum dienen dazu hauptsächlich die an den Atomen gebundenen Elektronen. In Abbildung 2.9 ist die Beugung am Kristallgitter schematisch gezeigt. Die einfallenden Wellen \vec{k}_i (rot) können an jeder Atomlage gebeugt werden und als Welle \vec{k}_r (blau) den Kristall verlassen.

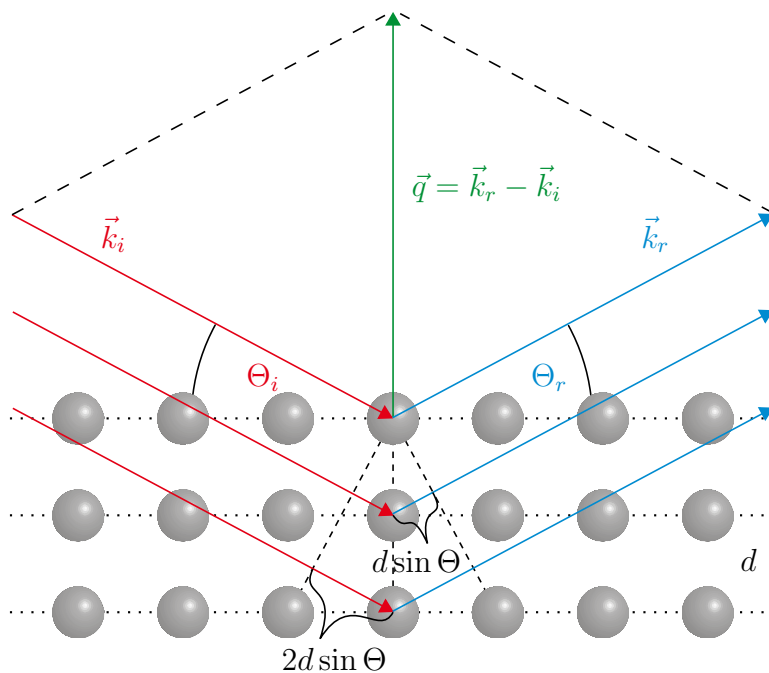


Abbildung 2.9: Schematische Veranschaulichung des Prinzips der Röntgenbeugung. Der einfallende Röntgenstrahl \vec{k}_i wird an den Kristallebenen, welche jeweils einen Abstand von d haben, gebeugt (\vec{k}_r). Der Einfallswinkel Θ_i entspricht auch dem Ausfallswinkel. Weisen die gebeugten Strahlen einen Gangunterschied auf, welcher ein Vielfaches der Wellenlänge des Röntgenstrahls ist, kommt es zu konstruktiver Interferenz. Der Streuvektor \vec{q} ist wie schon in Kapitel 2.5 definiert.

Bei einer periodischen Struktur, wie sie in einem Kristall gegeben ist, kann es zu Interferenzeffekten kommen. Nach der BRAGG-Bedingung

$$n\lambda = 2d \sin(\Theta_n) \quad \text{mit } n \in \mathbb{Z}, \quad (2.40)$$

kommt es zu konstruktiver Interferenz, wenn der Gangunterschied der reflektierten Strahlen einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. Abhängig vom Abstand d der Kristallebenen, an denen die interferierenden Strahlen gebeugt werden, variiert der Faktor n . Dieser wird deshalb auch Ordnung des Reflexes genannt.

Aus Gleichung (2.40) wird deutlich, dass $\lambda \leq 2d$ gelten muss, um Interferenz in der 1. Ordnung beobachten zu können. Für höhere Ordnungen muss die Wellenlänge entsprechend noch kleiner gewählt werden. Bei hinreichend kleinen Wellenlängen können über Variation des Winkels mehrere Ordnungen erreicht werden. Für Lagenabstände im Å-Bereich wird folglich Röntgenlicht benötigt.

Entsprechend zu der 2D-Beugung bei der niederenergetischen Elektronenbeugung (vgl. Kapitel 2.3) muss auch für die konstruktive Interferenz am dreidimensionalen reziproken Gitter die LAUE-Bedingung (Gl. (2.32)) erfüllt sein, woraus die BRAGG-Reflexe resultieren.

In Kapitel 2.3 wurde erklärt, dass aus den reziproken Gitterpunkten (vgl. Abb. 2.10 a)) für 2D-Oberflächen Stangen werden (vgl. Abb. 2.10 b)). Allerdings sind reale Kristalle keine Fläche, sondern besitzen ein Volumen. Zusätzlich haben oberflächennahe Netzebenen, aufgrund der endlichen, aber sehr großen Eindringtiefe des Röntgenstrahls und von Adsorptionseffekten im Kristall, einen etwas größeren Anteil an der Intensität der Beugungsreflexe als tieferliegende Netzebenen. Dadurch kommt es, abhängig von der Eindringtiefe des Röntgenstrahls, zu einem Ausschmieren der Reflexe in vertikaler Richtung (vgl. Abb. 2.10 c)). Bei der Beugung an dünnen Filmen kann es neben den Hauptreflexen zu Nebenmaxima, sogenannte LAUE-Oszillationen kommen (vgl. Abb. 2.10 d)).

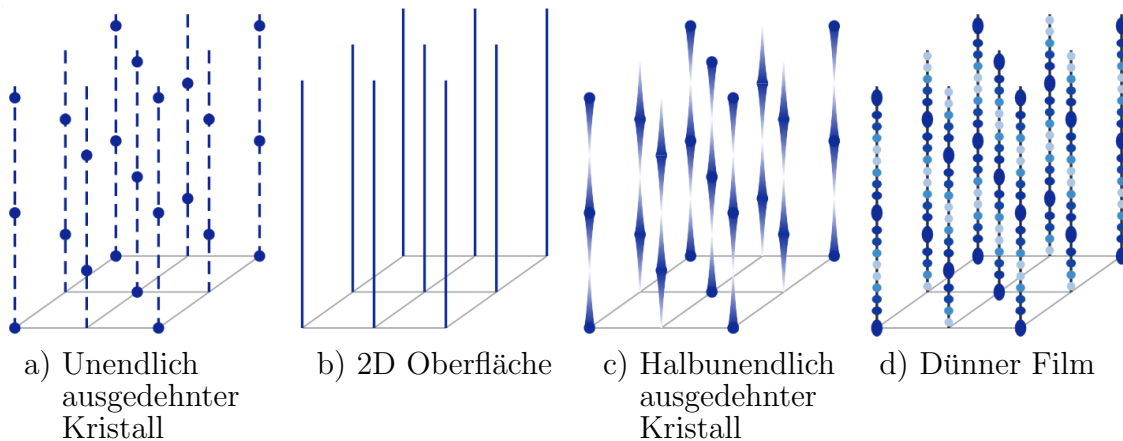


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des reziproken Gitters für Beugung an a) einem unendlich ausgedehnten Kristall, b) einer 2D Oberfläche, c) einem halbunendlich ausgedehnten Kristall und d) einem dünnen Film. Entnommen aus [39] und modifiziert.

Aus dem Abstand Δq dieser Nebenmaxima, bzw. in Einheiten des reziproken Gitters von dem Substrat ΔL , lässt sich die Kristallitgröße

$$S = \frac{2\pi}{\Delta q} = \frac{c_s}{\Delta L} \quad (2.41)$$

ermitteln. Dabei beschreibt c_s die Gitterkonstante des Substrats.

Je nach dem wie geordnet der Kristall ist, unterscheidet sich die Intensität der Oszillationen. Bei einer sehr inhomogenen Schicht kann es dazu kommen, dass keine LAUE-Oszillationen beobachtet werden können.

In diesem Fall kann anstelle von Δq die Halbwertsbreite Δq_{FWHM} der Hauptmaxima zur Bestimmung der Kristallitgröße verwendet werden. Gleichung (2.41) wird zu

$$S = \frac{K_S}{\Delta q_{\text{FWHM}}}, \quad (2.42)$$

mit dem SCHERRER-Faktor $K_S = 5,56$ angepasst [40].

Ist eine Schicht aus einem anderen Material auf einem Substrat gewachsen, lassen sich BRAGG-Reflexe sowohl vom Substrat als auch von der Schicht beobachten. Aus den Positionen des Reflexes vom Substrat L_s und vom Film L_f in der selben Beugungsordnung ergibt sich bei bekanntem Lagenabstand des Substrats d_s der Gitterabstand

$$d_f = \frac{d_s L_s}{L_f} \quad (2.43)$$

des Films.

Die Informationen für diesen Abschnitt wurden im Wesentlichen aus [16, 17, 34] entnommen.

3 Materialsystem

Dieses Kapitel stellt die in dieser Arbeit verwendeten Materialien vor. Saphir (Al_2O_3), Strontiumtitanat (SrTiO_3) und Spinell (MgAl_2O_4) wurden als Substrate verwendet. Als Film wurde Magnetit (Fe_3O_4) aufgebracht.

3.1 Saphir (Al_2O_3)

Aluminiumoxid (Al_2O_3 , kurz: AlO) kommt in verschiedenen Modifikationen, also unterschiedlichen räumlichen Anordnungen der Atome, vor. Das für diese Arbeit genutzte rhomboedrische Aluminiumoxid ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), auch als Saphir bezeichnet, kristallisiert in der Korund-Struktur (siehe Abb. 3.1). Es besitzt die Gitterkonstanten $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4,765 \text{ \AA}$ und $c_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 12,982 \text{ \AA}$ [41].

Saphir ist diamagnetisch und mit einer direkten Bandlücke von 8,3 eV isolierend [42]. Die Sauerstoffanionen bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp), wobei die Aluminiumkationen zweidrittel der oktaedrischen Zwischenräume ausfüllen. Jedes Aluminiumion wird von sechs Sauerstoffionen umgeben. Das Verhältnis von Aluminium zu Sauerstoff ist 2:3.

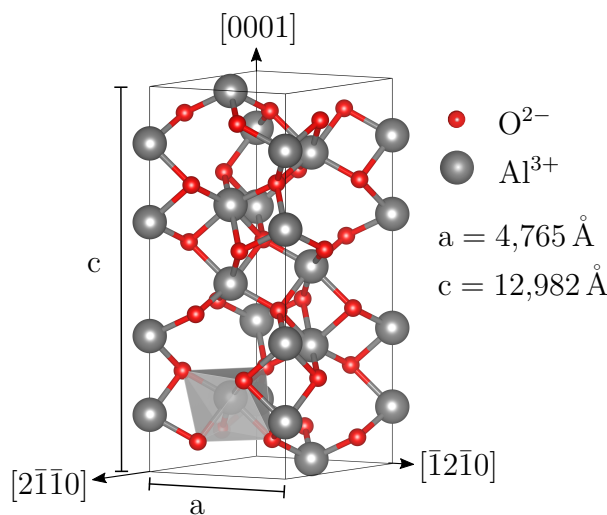


Abbildung 3.1: Schematische Skizze einer Saphireinheitszelle mit den Gitterparametern von $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4,765 \text{ \AA}$ und $c_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 12,982 \text{ \AA}$. Der graue Polyeder veranschaulicht die oktaedrische Anordnung der Aluminiumkationen.

3.2 Strontiumtitanat (SrTiO_3)

Strontiumtitanat (SrTiO_3 , kurz: STO) kristallisiert in der kubischen Perowskitstruktur (siehe Abb. 3.2) mit einer Gitterkonstante von $a_{\text{SrTiO}_3} = 3,905 \text{ \AA}$ [43]. Es ist mit einer Bandlücke von 3,25 eV isolierend [44].

Ein Ti^{4+} -Kation besetzt das Zentrum des Kubus und ist oktaedrisch von sechs O^{2-} -Anionen umgeben, welche die Flächenzentren der Kristallstruktur besetzen. Die Sr^{2+} -Kationen liegen in einer 12-fachen Koordination vor und befinden sich auf den Ecken des Würfels. Die $[111]$ -Richtung von STO besteht aus abwechselnden Ti^{4+} - und $[\text{SrO}_3]^{4-}$ -Schichten, mit einem Lagenabstand von $2,25 \text{ \AA}$ [45]. In der (111) -Orientierung sind die einzelnen Ebenen geladen und es kommt zu einem Oberflächendipol senkrecht zu den Lagen. Dies hat atomare Rekonstruktionen an der Oberfläche zur Folge.

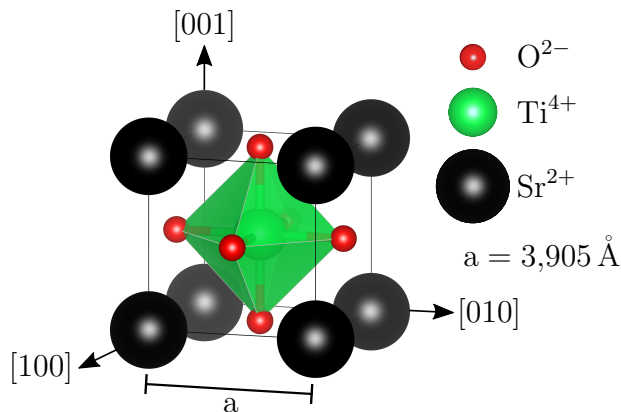


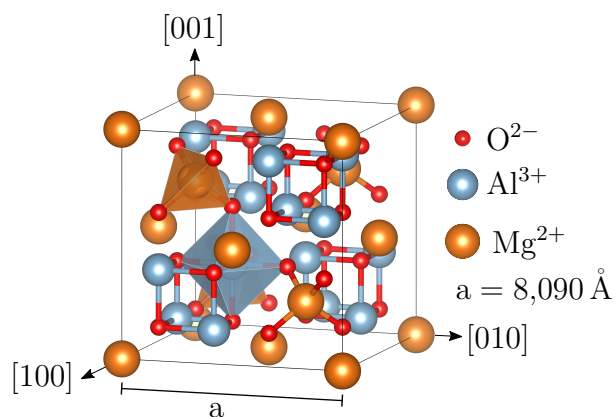
Abbildung 3.2: Schematische Skizze einer Strontiumtitanateinheitszelle mit dem Gitterparameter $a_{\text{SrTiO}_3} = 3,905 \text{ \AA}$. Der grüne Polyeder veranschaulicht die oktaedrische Anordnung der Titankationen.

3.3 Spinell (MgAl_2O_4)

Magnesiumaluminat (MgAl_2O_4 , kurz: MAO), auch als Spinell bekannt, kristallisiert in der Spinell-Struktur (siehe Abb. 3.3) mit einer Gitterkonstante von $a_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} = 8,090 \text{ \AA}$. Es ist mit einer Bandlücke von $5,2 \text{ eV}$ [46] isolierend.

Der Spinellstrukturtyp besitzt die allgemeine Form AB_2O_4 . In der Spinellstruktur bilden die O^{2-} -Anionen ein fcc-Untergitter, dessen Tetraederplätze zu einem Achtel mit Mg^{2+} -Kationen (A-Atome) und die Hälfte der Oktaederplätze mit Al^{3+} -Kationen (B-Atome) besetzt werden.

Abbildung 3.3: Schematische Skizze einer Spinelleinheitszelle mit dem Gitterparameter $a_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} = 8,090 \text{ \AA}$. Der orange Polyeder veranschaulicht die tetraedrische Anordnung der Magnesiumkationen. Der blaue Polyeder veranschaulicht die oktaedrische Anordnung der Aluminiumkationen.



3.4 Magnetit (Fe_3O_4)

Magnetit (Eisen(II,III)-oxid) ist das thermodynamisch stabilste Eisenoxid und kristallisiert in der inversen Spinellstruktur (siehe Abb. 3.4) [47]. Die Gitterkonstante ist mit $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8,396 \text{ \AA}$ [48] ähnlich groß wie die des Magnesiumaluminats. In der [111]-Richtung weist Magnetit einen Lagenabstand von $2,42 \text{ \AA}$ auf [49]. Magnetit hat bei tiefen Temperaturen eine Bandlücke von $0,1 \text{ eV}$ [50]. Es gehört damit zu den Halbmetallen und ist ferrimagnetisch mit einer Curie-Temperatur von 858 K [51].

In Magnetit liegen neben Fe^{3+} -Ionen auch Fe^{2+} -Ionen vor. Ihre Anzahl steht in einem 2:1 Verhältnis zueinander. Magnetit ist ähnlich wie die Spinellstruktur aufgebaut. Der Unterschied besteht lediglich darin, dass die Oktaederplätze zu einem Viertel mit A-Atomen (Fe^{3+}) und zu einem Viertel mit B-Atomen ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$) besetzt sind. Die Tetraederplätze sind zu einem Achtel mit A-Atomen (Fe^{3+}) besetzt. Unterhalb einer Temperatur von 120 K ändert sich bei Magnetit die Kristallstruktur von kubisch zu monoklin [52]. Dadurch verringert sich die Leitfähigkeit deutlich. Dieses Verhalten wird als VERWEY-Übergang bezeichnet.

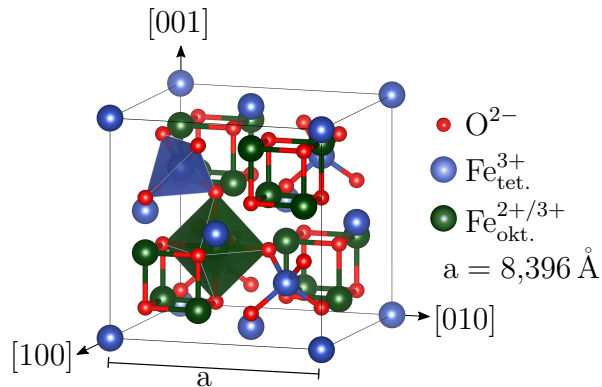


Abbildung 3.4: Schematische Skizze einer Magnetiteinheitszelle mit dem Gitterparameter $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8,396 \text{ \AA}$. Der blaue Polyeder veranschaulicht die tetraedische Anordnung (A-Atome) der $\text{Fe}_{\text{tet.}}^{3+}$ -Kationen. Der grüne Polyeder veranschaulicht die oktaedrische Anordnung (B-Atome) der $\text{Fe}_{\text{okt.}}^{2+/3+}$ -Kationen.

4 Experimentelle Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die genutzten experimentellen Aufbauten vorgestellt. Zunächst wird das zur Probenpräparation notwendige Ultrahochvakuum beschrieben, woraufhin genauer auf die Substratreinigung und Filmherstellung eingegangen wird. Im Anschluss werden die verschiedenen Messmethoden zur Charakterisierung der Substrate und Filme beschrieben.

Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurde die Stöchiometrie der Proben bestimmt. Strukturelle Eigenschaften wurden mit der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED), der Röntgenreflektometrie (XRR) und der Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Der elektronische Transport wurde mit einem VAN-DER-PAUW-Messplatz untersucht.

Die XPS- und LEED-Messungen fanden *in-situ*, die VAN-DER-PAUW-Untersuchungen *ex-situ* in Osnabrück statt. Die XRR- und XRD-Messungen wurden an PETRA III am DESY (Deutsches Elektronen SYNchrotron) in Hamburg durchgeführt.

4.1 Ultrahochvakuum

Die Herstellung sowie die *in-situ*-Charakterisierung der dünnen Schichten wird unter sehr niedrigen Umgebungsdrücken ($<1 \cdot 10^{-8}$ mbar) durchgeführt. Dieser Druckbereich wird als **Ultrahochvakuum** (kurz: UHV) bezeichnet. Von *in-situ*-Bedingungen wird in diesem Fall gesprochen, wenn sich die Probe ununterbrochen in der Anlage und somit im Ultrahochvakuum befindet. Wird die Probe aus dem Vakuum entnommen, wird dieses entsprechend *ex-situ* genannt.

Charakterisierungsmethoden wie XPS und LEED basieren auf der Messung von freien Elektronen. Damit diese auf dem Weg zwischen der Probe und dem Detektor nicht mit Materie wechselwirken, muss die mittlere freie Weglänge groß genug sein. Dieses wird durch das UHV erreicht, wo die mittlere freie Weglänge im Bereich von 1 km bis $1 \cdot 10^5$ km liegt. Zudem verringert sich die Wahrscheinlichkeit der Adsorption von Fremdatomen auf dem Substrat, sowie in und auf den hergestellten Schichten.

Die für diese Arbeit verwendete UHV-Anlage ist schematisch in Abbildung 4.1 gezeigt und besteht aus vier Kammern, welche jeweils durch Ventile voneinander getrennt sind. Das Ultrahochvakuum wird mittels einer Kombination aus Drehschieberpumpe, Turbomolekularpumpen und Ionengetterpumpe mit Titansublimation erzeugt.

Über eine Schleuse können Proben in die Anlage eingebracht und entlang des Transferwegs (rot gestrichelt) in die entsprechenden Kammern bewegt werden. In der Präparationskammer I, in welcher die Proben geheizt und in die, durch eine angeschlossene Druckgasflasche, molekularer Sauerstoff (gelb) eingelassen werden kann, können die Substrate gereinigt werden. Die Schichten für diese Arbeit wurden in der Präparationskammer II hergestellt, in welche ebenfalls molekularer Sauerstoff eingelassen werden kann.

Des Weiteren verfügt die Kammer über einen Eisenverdampfer (blau) und eine Plasmaquelle, welche den molekularen Sauerstoff zu atomaren Sauerstoff (lila) spaltet. Auch in dieser Kammer kann die Probe geheizt werden.

Die so präparierten Proben können *in-situ* in der Analysekammer mit den Methoden LEED (grün) und XPS (orange) untersucht werden.

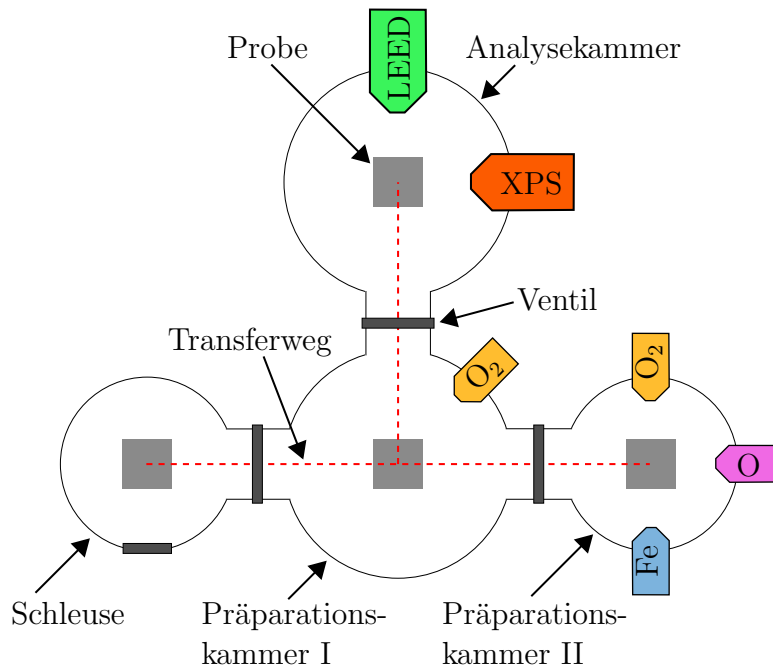


Abbildung 4.1: Schema der verwendeten UHV-Anlage bestehend aus vier Kammern, die durch Ventile getrennt sind. Die Probe (grau) wird über eine Schleuse in die Anlage eingebracht und entlang des Transferwegs (rot) bewegt. In den beiden Präparationskammern kann die Probe geheizt und molekularer Sauerstoff (gelb) eingelassen werden. In der Präparationskammer II kann zudem atomarer Sauerstoff (lila), erzeugt durch eine Plasmaquelle, eingebracht und Eisen (blau) auf das Substrat aufgedampft werden. In der Analysekammer können LEED- (grün) und XPS-Messungen (orange) durchgeführt werden. Erstellt nach [53].

4.2 Probenpräparation

Im Rahmen von dieser Arbeit wurden die Substrate Strontiumtitanat (SrTiO_3) und Magnesiumaluminat (MgAl_2O_4) in der (111)-Orientierung, sowie Saphir (Al_2O_3) in der (0001)-Orientierung präpariert. Die $(1 \times 1) \text{ cm}^2$ großen Substrate wurden einseitig poliert von *CrysTec* hergestellt. Um *ex-situ* auf dem Substrat adsorbierte Fremdatome, vor allem Kohlenstoffverbindungen, zu entfernen, wurden die Substrate vor der Schichtherstellung gereinigt. Dazu wurden sie in der Präparationskammer I bei 400°C beziehungsweise 550°C unter einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ bzw. $1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ zweimal (MgAl_2O_4 und Al_2O_3) bzw. bis zu viermal (SrTiO_3) für je eine Stunde geheizt. Die Sauerstoffatmosphäre dient dazu, Sauerstofffehlstellen in den Oxidkristallen zu verhindern.

Zudem wurde auch der Einfluss von atomarem Sauerstoff auf die Substratpräparation untersucht. Dazu wurden die Substrate in der Präparationskammer II bei einer Temperatur von $400\text{ }^\circ\text{C}$ unter einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar bei eingeschalteter Plasmaquelle für 30 Minuten, eine Stunde und zwei Stunden geheizt.

Nach jedem Heizschritt wurde eine LEED-Messung zur Überprüfung der Oberflächenstruktur und eine Untersuchung auf noch vorhandene Adsorbate mittels einer XPS-Messung durchgeführt.

Auf die so präparierten Substrate wurden durch reaktiver Molekularstrahlepitaxie (engl. **reactive molecular beam epitaxy**, kurz: RMBE) unterschiedlich dicke Magnetitfilme aufgedampft. Hierfür wurden die Substrate in der Präparationskammer II bei einem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar auf $350\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $600\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt, während Eisen in einem Verdampfer verdampft wird. In diesem befindet sich ein Eisenstab, auch Patrone genannt, an welchem eine Hochspannung angelegt wird. Ein stromdurchflossenes Filament in der Nähe der Patrone emittiert Elektronen aufgrund von Glühemission. Bei ausreichend hohen Temperaturen gehen die Eisenatome in die Gasphase über. Mittels eines Shutters am oberen Ende des Verdampfers kann der Molekularstrahl zwischen Verdampfer und Probe unterbrochen werden. So wird die Aufdampfzeit und damit auch die Filmdicke gesteuert. Für die hier verwendeten Proben wurden drei unterschiedlich dicke Schichten hergestellt. Die Aufdampfzeiten betragen dafür 255 s, 510 s bzw. 1020 s. Wie die Substrate werden auch die Filme *in-situ* bezüglich ihrer Oberflächenstruktur (LEED) und Stöchiometrie (XPS) untersucht. Zur Bestimmung der Schichtdicken wurde *ex-situ* XRR durchgeführt.

4.3 XPS-Messplatz

Die verwendete XPS-Messapparatur besteht aus einer Röntgenquelle, einem Linsensystem und einem Halbkugelanalysator samt Detektor. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 4.2 gezeigt.

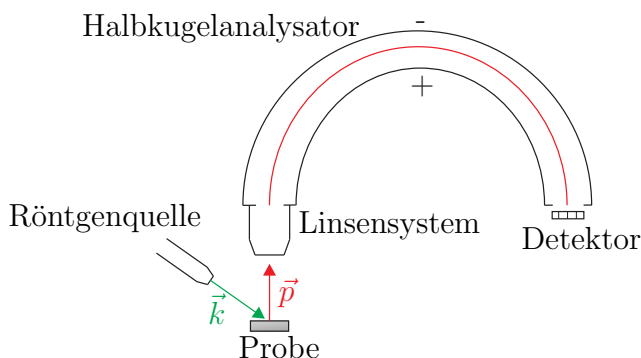


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau des XPS-Messplatz. Die Photoelektronen werden nach der Anregung mit Röntgenphotonen \vec{k} aufgrund des Photoeffekts aus der Probe herausgelöst. Nach dem Durchqueren des Linsensystem und des Halbkugelanalysators werden die Photoelektronen \vec{p} einer Energie detektiert. Entnommen aus [19].

Zur Anregung wird entweder eine Röntgenquelle mit Aluminium- oder mit Magnesiumanode verwendet. Die Al- $K_{\alpha 1/2}$ -Photonen (k) besitzen eine Anregungsenergie von $E_{\text{ph}}^{\text{Al}} = 1486,6\text{ eV}$. Bei der Magnesiumanode beträgt die Energie entsprechend $E_{\text{ph}}^{\text{Mg}} = 1253,6\text{ eV}$. Dadurch werden Photoelektronen (\vec{p}) aus der Probe herausgelöst, welche durch das Linsensystem auf den Eingang des Halbkugelanalysator fokussiert werden.

Ein Halbkugelanalysator besteht aus zwei konzentrischen Halbkugeln, zwischen denen eine konstante Potentialdifferenz anliegt. Diese gibt die Energie vor, welche die Elektronen besitzen müssen, um detektiert zu werden (Passenergie). Für diese Arbeit wurde eine Passenergie von 50 eV verwendet. Eine niedrige Passenergie bewirkt eine hohe Energieauflösung, jedoch reduziert sich mit abnehmender Passenergie auch die Zahl der detektierten Elektronen. Dieses hat ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis zur Folge. Durch eine gleichbleibende Passenergie wird eine konstante spektrale Auflösung erreicht. Durch Variation der Bremsspannung im Linsensystem ergibt sich ein von der kinetischen Energie der Photoelektronen abhängiges Röntgenspektrum.

4.4 LEED-Messplatz

Zur Untersuchung der Oberflächenstruktur der Proben wurde ein LEED-Messplatz verwendet, welcher sich, wie auch der XPS-Messplatz, in der Analysechamber befindet. Ein schematischer Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 4.3 gezeigt.

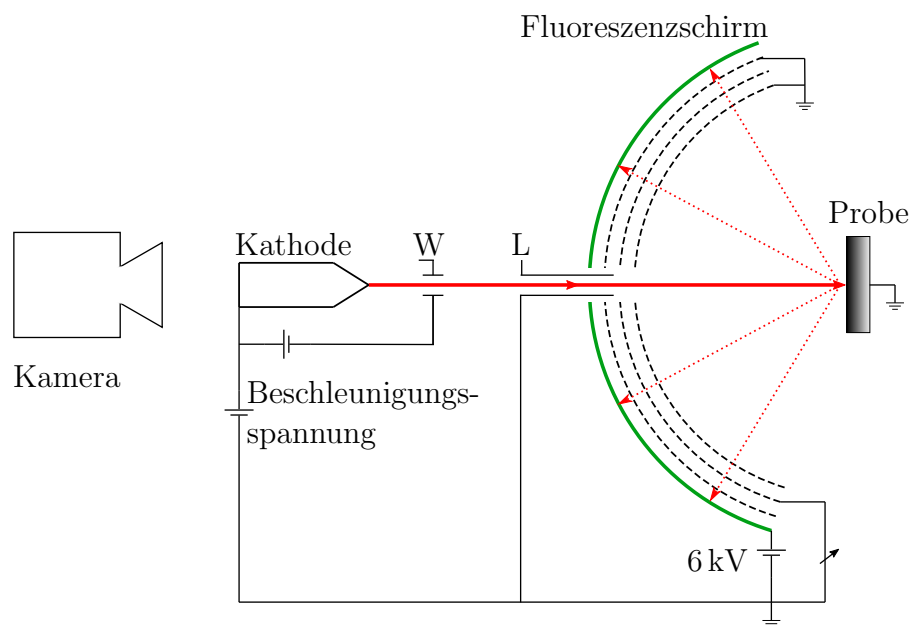


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau des LEED-Messplatzes. Ein mittels Glühemission erzeugter Elektronenstrahl wird von einem Wehneltzylinder (W) und einem Linsensystems (L) fokussiert und an der Probenoberfläche gebeugt. Das Beugungsbild wird auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet und von einer Kamera aufgenommen. Erstellt nach [53] und ergänzt.

Zur Erzeugung eines Elektronenstrahls wird eine Elektronenkanone verwendet. Die durch Glühemission freigesetzten Elektronen werden durch einen Wehneltzylinder (W) und ein Linsensystem (L) fokussiert und an der Probenoberfläche gebeugt. Auf einem Fluoreszenzschirm, an dem ein Potential von 6 kV anliegt, wird das Beugungsbild abgebildet. Vor dem Schirm befinden sich drei Gitter. Das erste, der Probe nahegelegene Gitter, liegt auf dem Erddpotential und sorgt für einen elektrisch feldfreien Raum zwischen Probe

und Gitter. Dadurch führen die gebeugten Elektronen eine geradlinige Bewegung zum Schirm aus.

Das zweite, mittlere Gitter liegt auf einem variablen Potential, wodurch inelastisch gestreute Elektronen abgefangen und nicht auf dem Schirm abgebildet werden. Das dritte Gitter befindet sich direkt vor dem Fluoreszenzschirm. Es schirmt das Potential des zweiten Gitters in Richtung des Schirms ab.

Mittels einer CCD-Kamera, welche sich hinter der Kathode befindet, wird das Beugungsbild auf dem Fluoreszenzschirm aufgenommen. Die Position der Kamera ist der Grund dafür, dass auf den Aufnahmen der Beugungsbilder die Elektronenkanone abgebildet wird und dadurch der senkrecht zur Probe reflektierte Strahl, auch als (00)-Beugungsreflex bezeichnet, nicht detektiert werden kann.

4.5 XRR- und XRD-Messplatz

Zur Bestimmung der Schichtdicken, sowie der Lagenabstände wurde *ex-situ* an den Proben Röntgenreflexion und Röntgenbeugung gemessen. Dafür wurde das Sechs-Kreis-Diffraktometer (vgl. Abb. 4.4) an der Beamline *P08* am DESY verwendet. Die Röntgenstrahlung hatte eine Energie von 18 keV und damit eine Wellenlänge von 0,688 Å.

Die Probe wurde in x-, y- und z-Richtung so ausgerichtet, dass der Strahl mittig auf die Probe trifft. Der Winkel Chi wurde so gewählt, dass die Oberfläche nach oben, also in Zt-Richtung zeigt. Die Messungen wurden dann in der $\Theta/2\Theta$ -Geometrie vermessen. Das bedeutet, dass der Einfallswinkel Θ zwischen Röntgenstrahl und Probe variiert wird, während der gebeugte bzw. reflektierte Strahl unter einem Winkel von 2Θ , zwischen einfallendem Strahl und Detektor, detektiert wird. Der an der Probe reflektierte Strahl wird von einem 2D-Detektor (D) erfasst und kann hinsichtlich der Intensität ausgewertet werden. Durch die Variation von Θ wird auch der Streuvektor q entlang der (00L)-Richtung variiert. Somit wird die XRD-Messungen entlang der (00L)-Richtung durchgeführt.

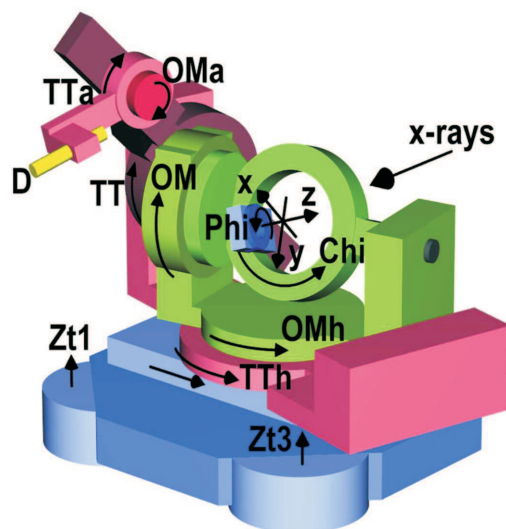


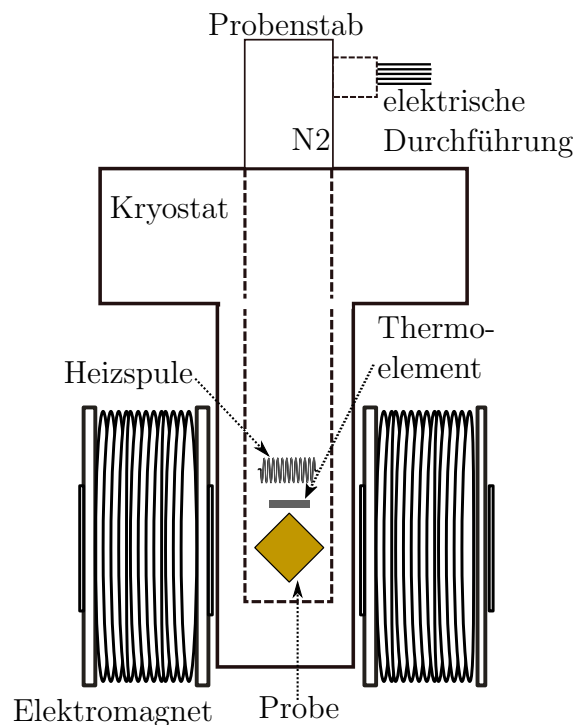
Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau des verwendeten Sechs-Kreis-Diffraktometers. Die Winkel TT, TTa und TTh legen die Position des Detektors (D, gelb) unabhängig von der Probenposition fest. Die Winkel OM, OMh und Chi definieren die Position der Probe in Bezug zu dem einfallenden Röntgenstrahl. Durch den Winkel Phi kann die Probe rotiert werden. Die Höhe und Verkippung der Probe bezüglich des Röntgenstrahls erfolgt durch Variation der Parameter Zt. Entnommen aus [54].

4.6 Van-der-Pauw-Messplatz

Zur Bestimmung des Flächenwiderstands und der Ladungsträgerdichte von den Proben, diente ein VAN-DER-PAUW-Messplatz. Der Aufbau ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Die über vier Metallpins kontaktierte Probe ist unterhalb einer Heizspule und eines Thermoelements auf einem Probenstab fixiert. Dieser befindet sich zur thermischen Ankopplung in gasförmigem Stickstoff. Der N_2 -Druck beträgt bei Raumtemperatur ungefähr 1 bar. Ein Elektromagnet erzeugt ein homogenes Magnetfeld im Bereich der Probe. Der Probenstab befindet sich in einem Kryostaten, wodurch die Probe mittels flüssigem Stickstoff auf bis zu $-190\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt werden kann. Die Heizspule sorgt dafür, dass die Temperatur der Probe in einem Bereich von $-190\text{ }^\circ\text{C}$ bis $30\text{ }^\circ\text{C}$ variiert werden kann.

Zwischen zwei der Kontakte wird ein konstanter elektrischer Strom angelegt. An den anderen beiden Kontakten kann die abfallende Spannung gemessen werden. Die Beschaltung dieser Kontakte übernimmt eine Schaltmatrix. Sie kann während der Messungen geändert werden.

Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau des VAN-DER-PAUW-Messplatzes. Ein Probenstab in gasförmiger Stickstoff-Umgebung befindet sich zwischen zwei Magnetspulen, die den Elektromagneten bilden. Der Probenstab wird in einem Kryostaten platziert, um mit flüssigem Stickstoff heruntergekühlt werden zu können. Auf dem Probenstab ist die Probe unterhalb von einem Thermoelement fixiert. Eine Heizspule heizt den Probenraum und die Probe auf.



Van-der-Pauw-Messmethode

Eine von der Probengeometrie unabhängige Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und der HALL-Spannung von dünnen Schichten ist die VAN-DER-PAUW-Methode. Hierfür werden homogen gewachsene Filme, konstanter Dicke d und ohne geometrische Löcher vorausgesetzt. Die vier elektrischen Kontakte sollen möglichst punktförmig sein und am Rand der Probe liegen.

Wird zwischen zwei benachbarten Kontakten (D und A) ein Strom injiziert, lässt sich eine

Potentialdifferenz zwischen den anderen beiden Kontakten (B und C) messen (vgl. Abb. 4.6 (a)). Gemäß des Ohmschen Gesetzes ergibt sich daraus der Widerstand

$$R_{DA,CB} = \frac{V_B - V_C}{I_{DA}} = \frac{U_{CB}}{I_{DA}}. \quad (4.1)$$

Wird die Probe um 90° im Uhrzeigersinn gedreht, folgt in gleicher Notation der Widerstand

$$R_{AB,DC} = \frac{V_C - V_D}{I_{AB}} = \frac{U_{DC}}{I_{AB}}. \quad (4.2)$$

Für, wie in dieser Arbeit verwendete, quadratische Proben sind die beiden Widerstände gleichgroß und es ergibt sich nach VAN DER PAUW [55] ein Flächenwiderstand

$$R_S = \frac{\pi}{\ln(2)} R_{DA,CB}. \quad (4.3)$$

Für Proben anderer Geometrie ist es notwendig einen Formfaktor mit zu berücksichtigen. Um Messungenauigkeiten zu reduzieren, werden trotzdem die Widerstände für insgesamt acht verschiedene Anordnungen der Kontakte gemessen. Diese ergeben sich aus Rotation der Probe bzw. Spiegelung der Kontaktierungen. Die acht Widerstände werden gemittelt und der Mittelwert wird in Gleichung (4.3) für $R_{DA,CB}$ eingesetzt. Aus dem so bestimmten Flächenwiderstand und der Schichtdicke d folgt für der spezifische Widerstand

$$\rho = R_S d. \quad (4.4)$$

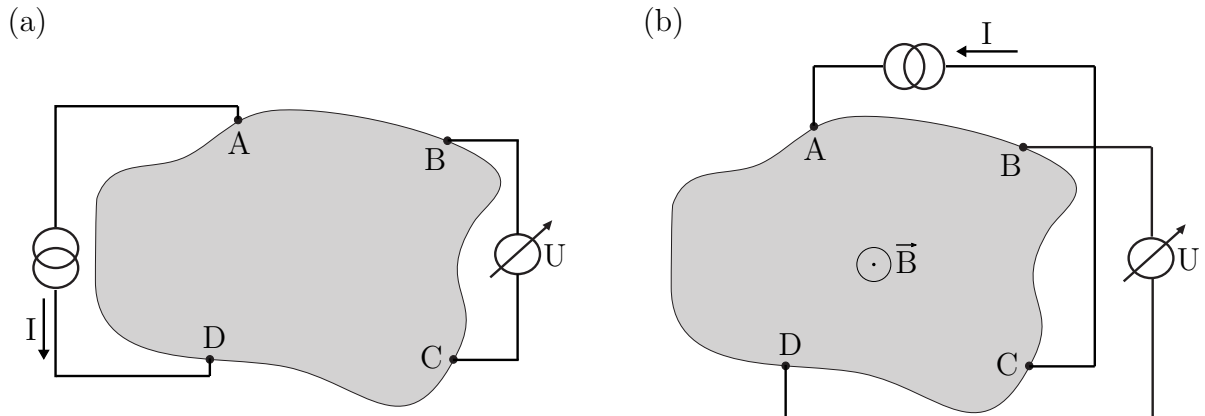


Abbildung 4.6: (a) VAN-DER-PAUW-Geometrie zur Bestimmung des Flächenwiderstands. Hier ist die Anordnung zur Messung von $R_{DA,CB}$ gezeigt. Von D nach A wird ein Strom injiziert und zwischen B und C eine Spannung abgegriffen.

(b) VAN-DER-PAUW-Geometrie zur Bestimmung des HALL-Widerstandes. Hier ist die Anordnung zur Messung von $R_{AC,DB}$ gezeigt. Von A nach C wird ein Strom injiziert und zwischen D und B eine Spannung abgegriffen. Senkrecht zu der Oberfläche steht ein Magnetfeld der Feldstärke \vec{B} .

Wird die Probe in ein homogenes magnetisches Feld \vec{B} gebracht und der Strom an zwei diagonal zueinander liegenden Kontakten (A und C) injiziert (vgl. Abb. 4.6 (b)), bildet sich zwischen den anderen beiden Kontakten (B und D) eine Spannung aus, die auf den HALL-Effekt zurückzuführen ist.

Analog zu der Definition, die schon zur Bestimmung des spezifischen Widerstands eingeführt wurde, folgt damit der Widerstand $R_{AC,DB}$. Das Vorzeichen der Spannung ist abhängig von der Art der Majoritätsladungsträger. Bei positiv geladenen Ladungsträgern (Löcher) ist das Vorzeichen der Spannung, bei gleicher Beschaltung, entgegengesetzt dem Vorzeichen bei negativen Ladungsträgern (Elektronen) im Material. Außerdem ist die Richtung des Magnetfeldes ausschlaggebend für das Vorzeichen der Spannung. Ein entgegengesetztes Magnetfeld bewirkt die Umkehrung des Vorzeichens. Allerdings lässt sich dies auch ohne Änderung des äußeren Magnetfeldes erhalten, indem die Kontaktierung so getauscht wird, dass die Anordnung einer Messung mit entgegengesetztem Magnetfeld entsprechen würde. In diesem Beispiel ist der Widerstand $R_{BD,CA}$ das Äquivalent zu $R_{AC,DB}^+$. Wie für die Messung der Leitfähigkeit gibt es auch für die HALL-Widerstände acht verschiedene Beschaltungsmöglichkeiten. Auch diese werden unter Berücksichtigung des Vorzeichens durch die Magnetfeldrichtung gemittelt.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse vorgestellt und anschließend diskutiert. Dabei gliedert sich das Kapitel im Wesentlichen in zwei Abschnitte. Im ersten Teil wird die Substratpräparation ausgewertet. Im zweiten Teil werden die hergestellten Magnettschichten charakterisiert.

5.1 Substratpräparation

Zunächst wird die im Abschnitt 4.2 beschriebene Substratpräparation untersucht. Dazu wurde nach jedem Heizschritt das Verhältnis von dem C 1s-Peak zu dem, abhängig vom Substrat, Sr 3p-, Al 2s- oder Al 2p-Peak gebildet. Damit wird überprüft, ob sich noch kohlenstoffhaltige Verunreinigungen auf dem Substrat befinden. Außerdem wird nach jedem Heizschritt die Oberflächenstruktur durch eine LEED-Messung überprüft. Zur Kompensation der Aufladungseffekte bei den XPS-Messungen sind die XP-Spektren auf den 1s-Peak von Sauerstoff kalibriert ($E_B = 530$ eV) [56, 57].

5.1.1 Strontiumtitanat (SrTiO_3)

In Abbildung 5.1 ist ein exemplarisches LEED-Bild und ein XP-Spektrum des $\text{SrTiO}_3(111)$ -Substrates dargestellt.

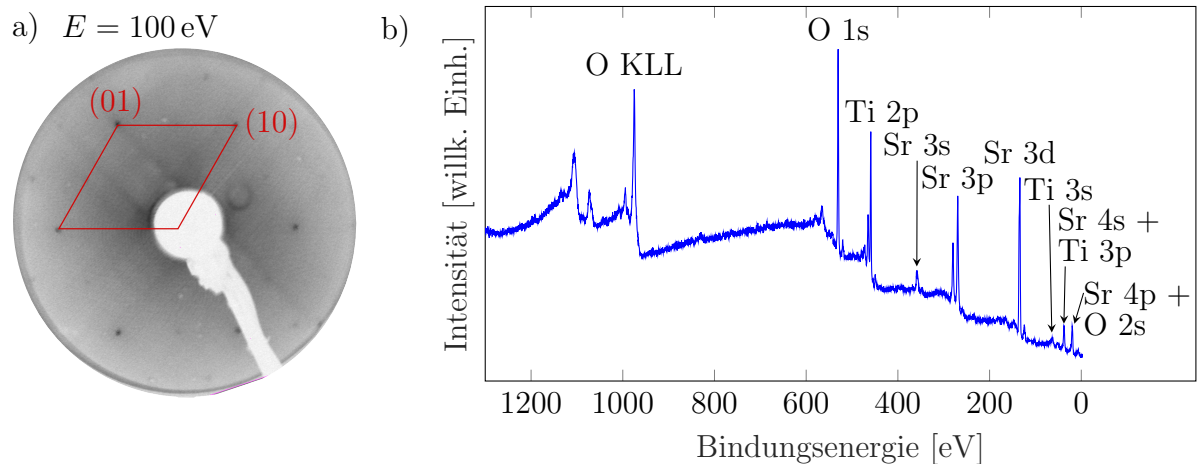


Abbildung 5.1: In a) exemplarisches LEED-Bild eines für zwei Stunden bei 550 °C und $1 \cdot 10^{-4}$ mbar Sauerstoffpartialdruck gereinigtem $\text{SrTiO}_3(111)$ -Substrates, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 100 eV. In rot ist die (1×1) -Einheitszelle eingezeichnet. In b) ein exemplarisches XP-Spektrum des Substrates. Es sind nur die Signale von Sauerstoff, Titan und Strontium, aber keine Kohlenstoffverunreinigungen erkennbar.

Die gezeigte Probe wurde für zwei Stunden bei 550 °C unter einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar gereinigt. Für die LEED-Messungen wurde eine Elektronenenergie von 100 eV verwendet. Zur Anregung für das XP-Spektrum diente Al- K_{α} -Strahlung ($E_{\text{ph}}^{\text{Al}} = 1486,6$ eV).

In dem LEED-Bild sind scharfe, hexagonal angeordnete Beugungsreflexe zu erkennen. Dies deutet auf eine geordnete Struktur des Strontiumtitanats hin. Um den Einfluss der Heizdauer auf den Reinigungsprozess genauer zu untersuchen, sind in der Abbildung 5.2 die Beugungsbilder unter den verschiedenen Präparationsbedingungen für die einzelnen Zeitschritte dargestellt.

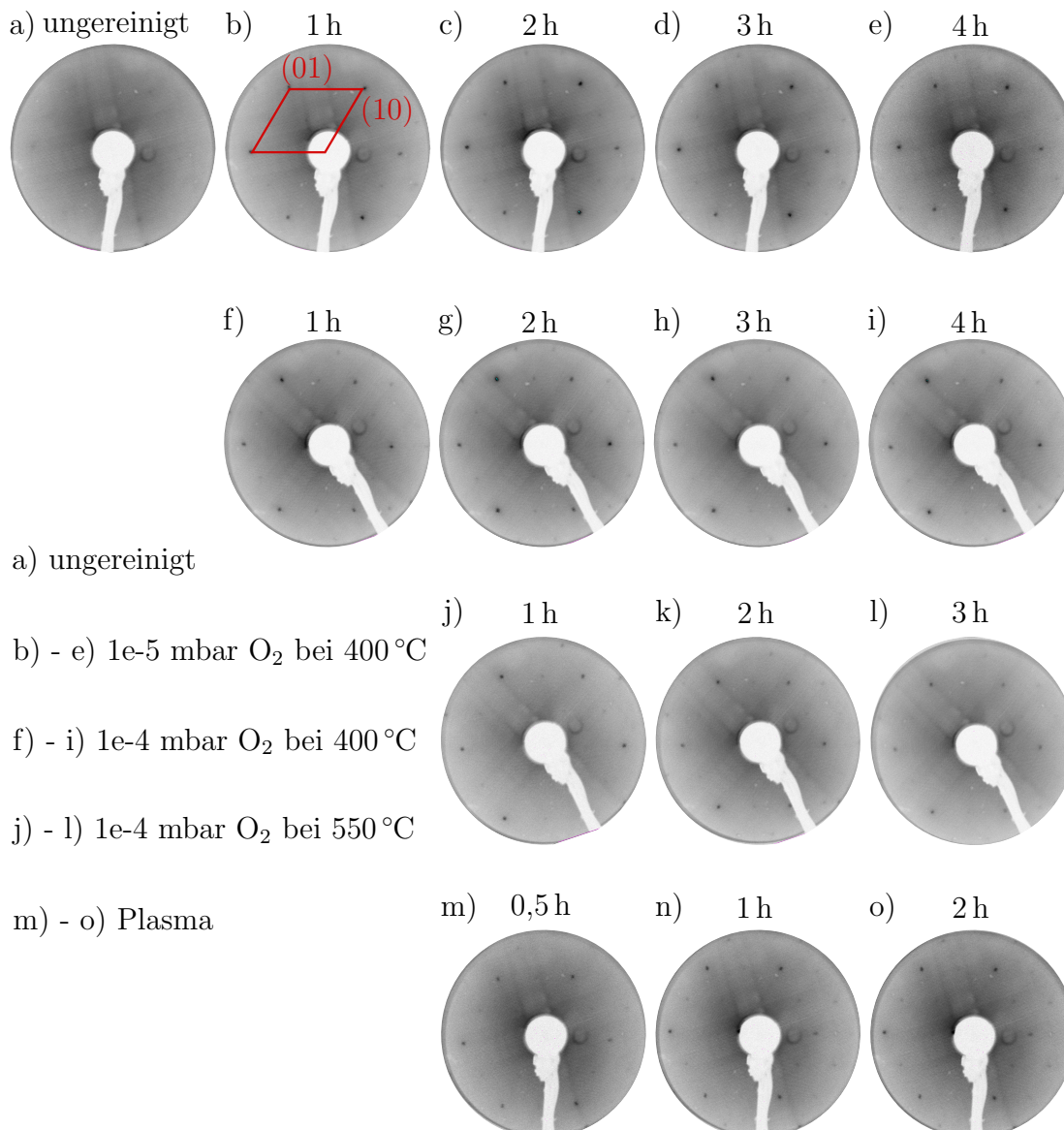


Abbildung 5.2: LEED-Beugungsbilder bei einer Elektronenenergie von 100 eV. In rot ist die (1×1) -Einheitszelle eingezeichnet. a) zeigt das LEED-Bild des ungereinigten $\text{SrTiO}_3(111)$ -Substrates und b)-o) LEED-Bilder, nachdem das Substrat unter verschiedenen Bedingungen gereinigt wurde.

Außerdem zeigt Abbildung 5.3 die Halbwertsbreiten (FWHM) des (01)-Reflexes in Abhängigkeit von der Heizdauer. Die Halbwertsbreite wird dabei in prozentualer Größe zur BRILLOUIN-Zone (%BZ) angegeben. Für die BRILLOUIN-Zone gilt $100\%BZ = \frac{2\pi}{a}$, mit dem Reihenabstand a .

Die Beugungsbilder der bei einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar atomarem, bzw. molekularem Sauerstoff präparierten Substrate zeigen kaum eine Änderung der Untergrundintensität mit zunehmender Heizdauer. Das bei einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar molekularem Sauerstoff präparierte Substrat weist insgesamt die höchste Untergrundintensität und damit auch die meisten Punktdefekte auf. Außerdem nimmt bei dieser Probe die Untergrundintensität mit der Heizdauer zu. Die wenigsten Punktdefekte sind bei dem unter einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar molekularem Sauerstoff bei 550°C präparierten Substrat nachzuweisen.

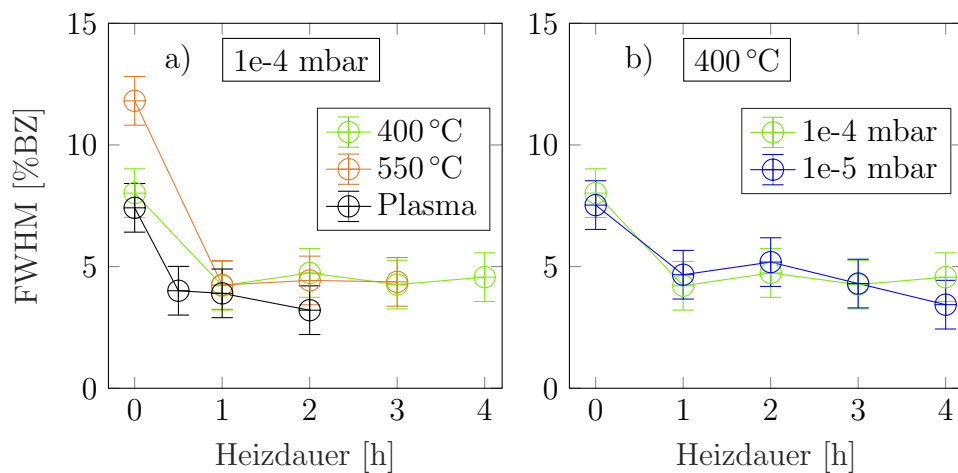


Abbildung 5.3: Halbwertsbreite entlang der [10]-Richtung des (01)-LEED-Reflexes bei einer Elektronenenergie von 100 eV für a) die bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und b) die bei 400°C gereinigten $\text{SrTiO}_3(111)$ -Substrate in Abhängigkeit von der Heizdauer. Die Halbwertsbreite ist normiert auf die 1. BRILLOUIN-Zone.

Es zeigt sich, dass die Halbwertsbreite in allen Fällen mit dem ersten Heizschritt stark abnimmt und sie sich danach, im Rahmen der Fehlertoleranz, kaum ändert. Die schärfsten Beugungsreflexe ($3.2 \pm 1\%BZ$) ergeben sich nach zweistündigem Heizen bei 400°C unter atomarem Sauerstoff mit einem Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Ansonsten weichen die Halbwertsbreiten für die verschiedenen Präparationsbedingungen nach drei Stunden nicht mehr signifikant voneinander ab.

Das XP-Spektrum (vgl. Abb. 5.1 b)) weist die charakteristischen Peaks von Strontium (3s, 3p, 3d, 4s und 4p), Titan (2p, 3s und 3p) und Sauerstoff (KLL-AUGER, 1s, und 2s) auf. Weitere Peaks sind nicht ersichtlich, was darauf hindeutet, dass keine Fremdatome, insbesondere kein Kohlenstoff, auf dem Substrat adsorbiert sind. In Abbildung 5.4 ist das Verhältnis von dem C 1s-Peak zu dem Sr 3p-Peak für die verschiedenen Präparationsbedingungen in Abhängigkeit von der Heizdauer aufgetragen.

Auch hier zeigt sich die stärkste Abnahme mit dem ersten Heizschritt. Außerdem ändert sich das Verhältnis bei den bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar präparierten Proben ab einer Heizdauer von zwei Stunden nicht mehr signifikant.

Auffällig ist, dass die unter atomarem Sauerstoff gereinigte Probe nach 30 Minuten einen Minimalwert aufweist. Unter der Annahme, dass das Heizen nur die Kohlenstoffverunreinigungen reduziert, wäre eine Abnahme des Intensitätsverhältnisses mit zunehmender Heizdauer zu erwarten, bis nach einer gewissen Zeit ein Grenzwert erreicht wird. Jedoch hat auch eine Änderung des Sr 3p-Peaks Auswirkungen auf das Intensitätsverhältnis. Diese kann durch die Änderung der Stöchiometrie oder durch Reduktion des Strontiumtitanats verursacht werden.

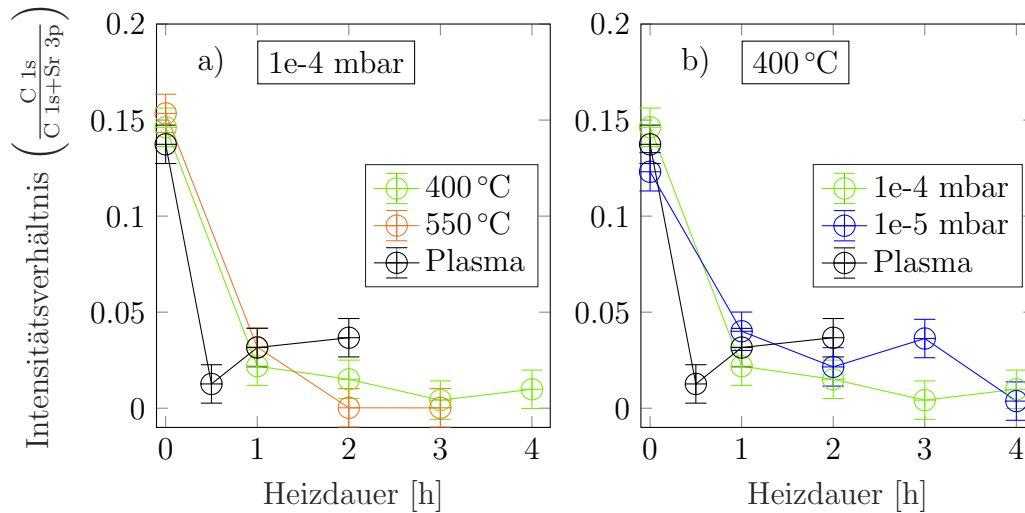


Abbildung 5.4: Intensitätsverhältnis vom C 1s- zum Sr 3p-Peak des XP-Spektrums in Abhängigkeit von der Heizdauer für a) die bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und b) die bei 400 °C gereinigten SrTiO₃(111)-Substrate. Zusätzlich ist in beiden Graphen der entsprechende Verlauf für die unter Sauerstoffplasma gereinigte Probe eingetragen.

5.1.2 Spinell (MgAl_2O_4)

In Abbildung 5.5 ist ein exemplarisches LEED-Bild und ein XP-Spektrum von dem $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ -Substrat dargestellt.

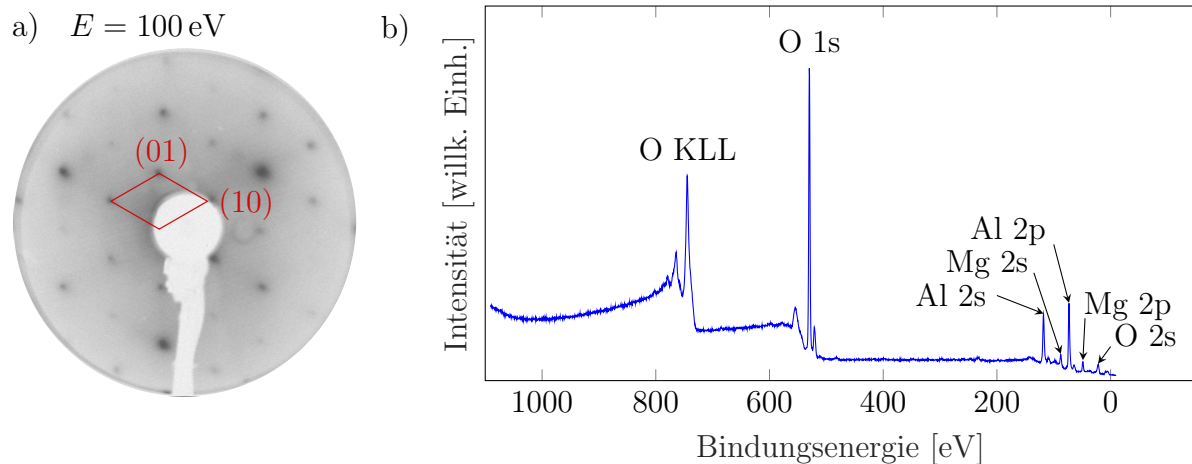


Abbildung 5.5: In a) exemplarisches LEED-Bild eines für zwei Stunden bei 550°C und $1 \cdot 10^{-4}$ mbar Sauerstoffpartialdruck gereinigtem $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ -Substrates, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 100 eV . In rot ist die (1×1) -Einheitszelle eingezeichnet. In b) ein exemplarisches XP-Spektrum des Substrates. Es sind nur die Signale von Sauerstoff, Aluminium und Magnesium, aber keine Kohlenstoffverunreinigungen erkennbar.

Die gezeigte Probe wurde für zwei Stunden bei 550°C unter einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar gereinigt. Zur Anregung für das XP-Spektrum diente Mg- K_α -Strahlung ($E_{\text{ph}}^{\text{Mg}} = 1253,6 \text{ eV}$).

Für die LEED-Messungen wurde eine Elektronenenergie von 100 eV verwendet. In dem LEED-Bild sind hexagonal angeordnete Beugungsreflexe zu erkennen. Dies deutet auf eine relativ gut geordnete Struktur des Spinells hin. Um den Einfluss der Heizdauer auf den Reinigungsprozess genauer zu untersuchen, sind in den Abbildungen 5.6 die Beugungsbilder unter den verschiedenen Präparationsbedingungen für die einzelnen Zeitschritte dargestellt.

Hinsichtlich der Untergrundintensität zeigt sich für alle unter molekularem Sauerstoff präparierten Substrate eine Zunahme mit längerer Heizdauer und folglich eine Erhöhung der Anzahl an Punktdefekten. Für das unter atomarem Sauerstoff gereinigte Substrat (vgl. Abb. 5.6 h) -j)) ergibt sich eine Verringerung der Punktdefekte mit zunehmender Heizdauer. Die geringste Untergrundintensität weist, wie schon beim Strontiumtitanat, das unter einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar molekularem Sauerstoff bei 550°C gereinigte Substrat (vgl. Abb. 5.10 f)-g)) auf.

Außerdem zeigt Abbildung 5.7 die Halbwertsbreiten des $(\bar{1}1)$ -Reflexes in Abhängigkeit von der Heizdauer.

Für die unter atomarem Sauerstoff präparierte Probe zeigt sich wieder ein leichtes Minimum nach halbstündigem Heizen. Jedoch weist auch die unter einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar gereinigte Probe einen Anstieg nach der ersten Stunde Heizen auf.

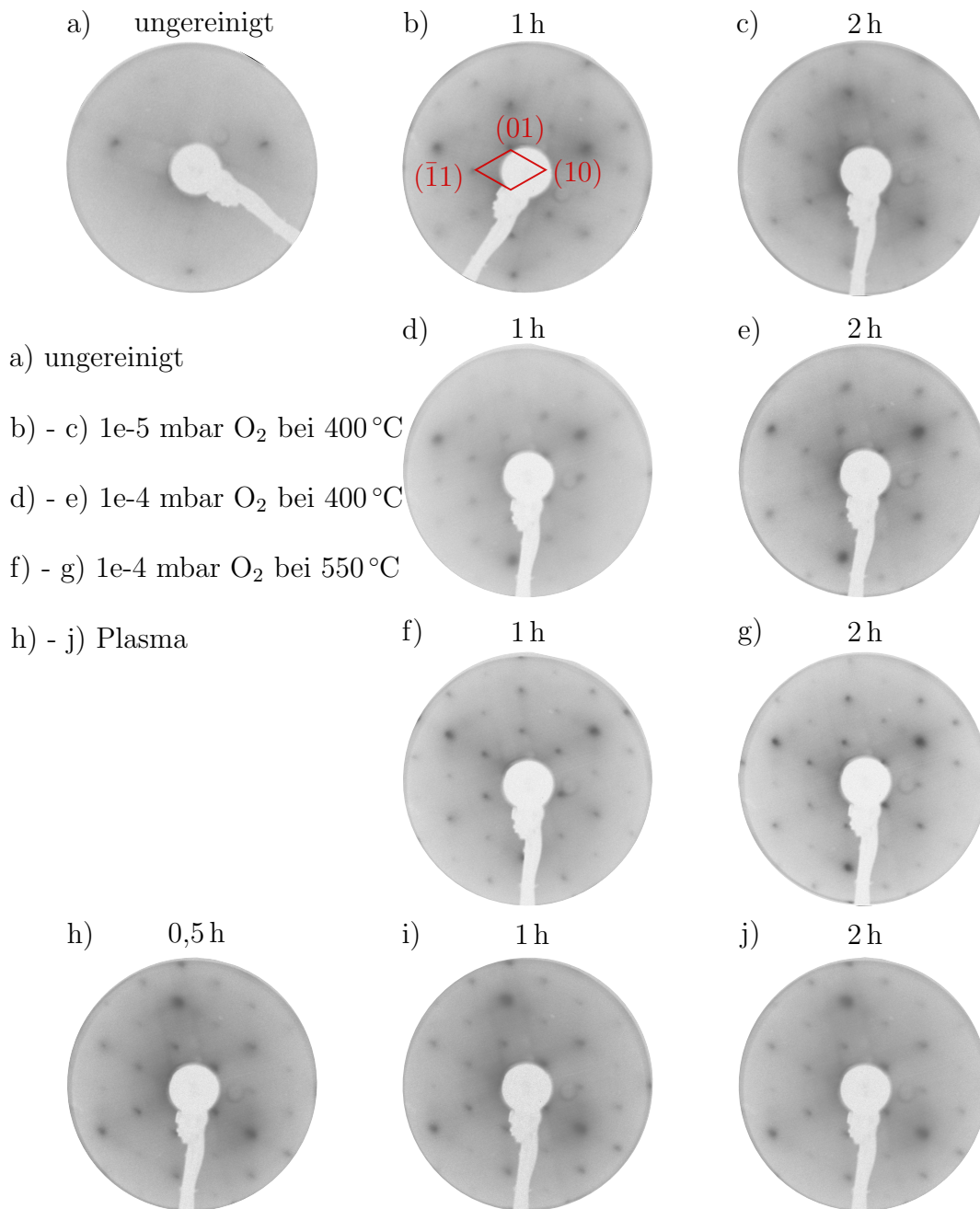


Abbildung 5.6: LEED-Beugungsbilder bei einer Elektronenenergie von 100 eV. In rot ist die (1×1) -Einheitszelle eingezeichnet. a) zeigt das LEED-Bild des ungereinigten $MgAl_2O_4(111)$ -Substrates und b)-j) LEED-Bilder, nachdem das Substrat unter verschiedenen Bedingungen gereinigt wurde.

Im Vergleich der verschiedenen Präparationsbedingungen bleiben die Beugungsreflexe bei der bei $400^\circ C$ unter einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar gereinigten Probe am breitesten. Die Oberflächenstruktur ist somit am wenigsten geordnet. Ein verringerter Sauerstoffpartialdruck verringert die Halbwertsbreite etwas, aber ein stärkerer Effekt zeigt sich bei einer Erhöhung der Temperatur auf $550^\circ C$.

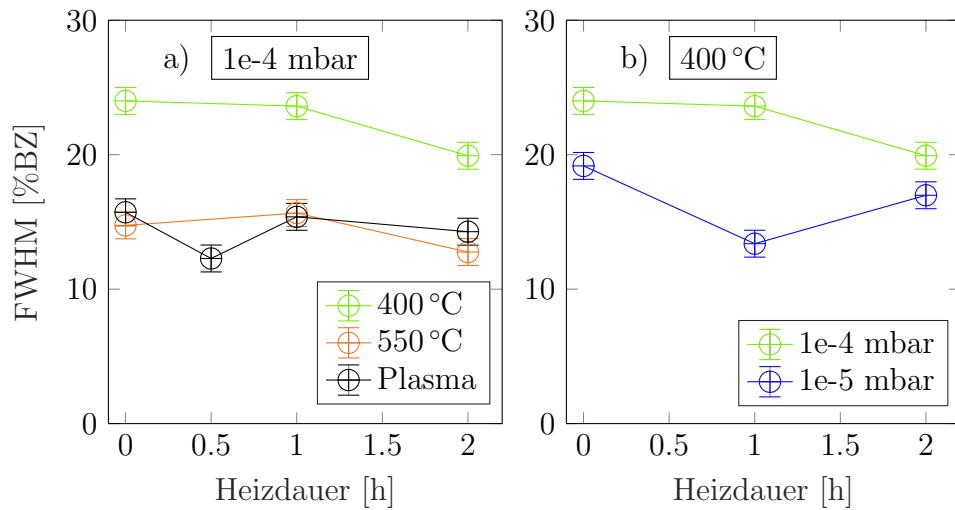


Abbildung 5.7: Halbwertsbreite entlang der $[10]$ -Richtung des $(\bar{1}1)$ -LEED-Reflexes bei einer Elektronenenergie von 100 eV für a) die bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und b) die bei 400 °C gereinigten $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ -Substrate in Abhängigkeit von der Heizdauer. Die Halbwertsbreite ist normiert auf die 1. BRILLOUIN-Zone.

Das XP-Spektrum (vgl. Abb. 5.5 b)) weist die charakteristischen Peaks von Magnesium (2s und 3p), Aluminium (2s und 2p) und Sauerstoff (KLL-AUGER, 1s, und 2s) auf. Weitere Peaks sind nicht ersichtlich, was darauf hindeutet, dass keine Fremdatome, insbesondere kein Kohlenstoff, auf dem Substrat adsorbiert sind.

In Abbildung 5.8 ist das Verhältnis von dem C 1s-Peak zu dem Al 2s-Peak für die verschiedenen Präparationsbedingungen in Abhängigkeit von der Heizdauer aufgetragen.

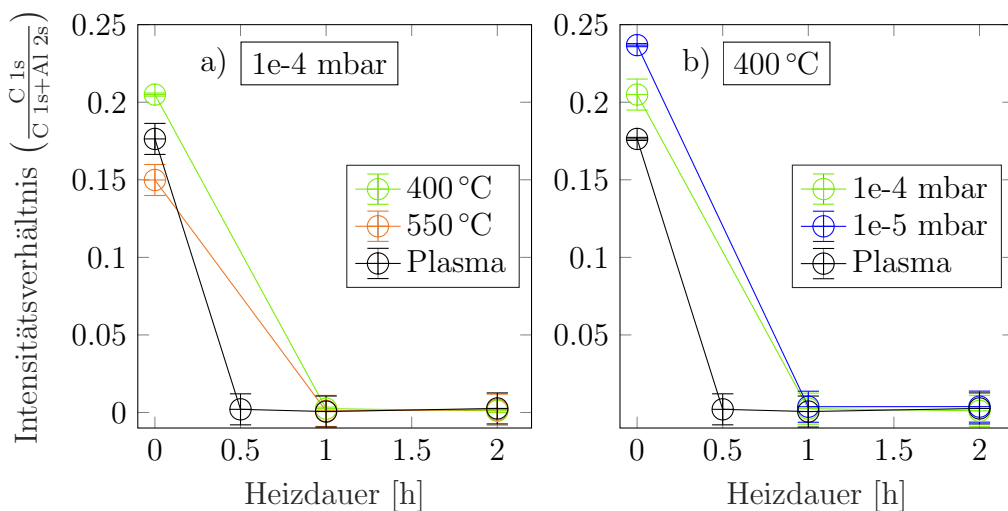


Abbildung 5.8: Intensitätsverhältnis vom C 1s- zum Al 2s-Peak des XP-Spektrums in Abhängigkeit von der Heizdauer für a) die bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und b) die bei 400 °C gereinigten $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ -Substrate. Zusätzlich ist in beiden Graphen der entsprechende Verlauf für die unter Sauerstoffplasma gereinigte Probe eingetragen.

Der stärkste Rückgang an der Kohlenstoffkonzentration findet, wie auch schon beim Strontiumtitanat, mit dem ersten Heizschritt statt. Danach ändert sich das Intensitätsverhältnis nicht mehr signifikant. Auch lässt sich im Vergleich der verschiedenen Präparationsbedingungen kein Unterschied feststellen. Die Abnahme des Intensitätsverhältnisses hin zu einem minimalen Grenzwert entspricht dem zu erwartenden Verhalten. Der einzige Unterschied zwischen den Präparationsbedingungen liegt darin, dass bei der Reinigung des Substrates unter atomarem Sauerstoff bereits nach 30 Minuten eine XPS- und LEED-Messung durchgeführt wurde und deshalb ein erster Messwert bereits hier, statt nach einer Stunde vorliegt.

5.1.3 Saphir (Al_2O_3)

In Abbildung 5.5 ist ein exemplarisches LEED-Bild und ein XP-Spektrum des gereinigten $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrates dargestellt. Die gezeigte Probe wurde für zwei Stunden bei 550°C unter einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar gereinigt.

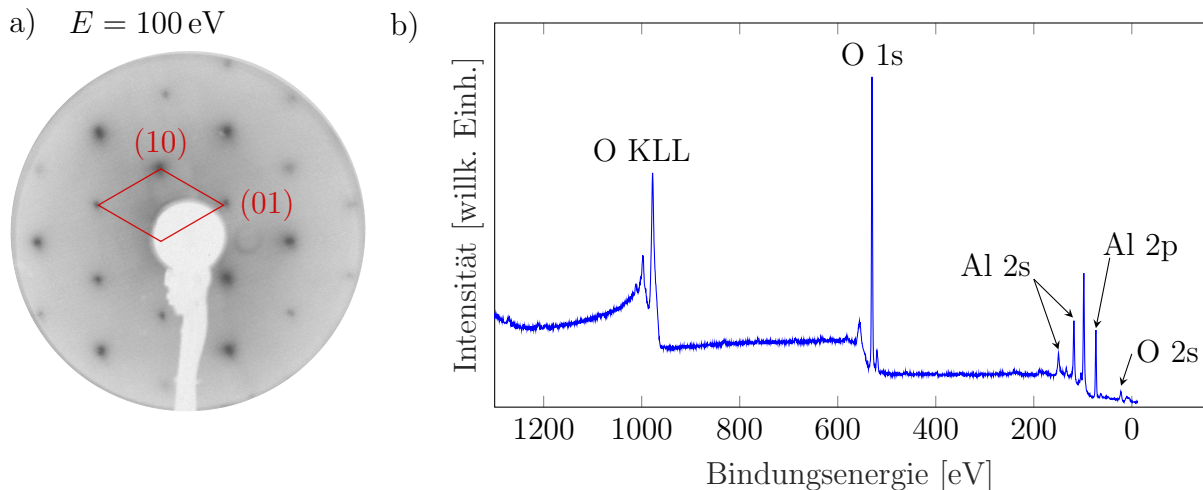


Abbildung 5.9: In a) exemplarisches LEED-Bild eines für zwei Stunden bei 550°C und $1 \cdot 10^{-4}$ mbar Sauerstoffpartialdruck gereinigtem $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrates, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 100 eV. In rot ist die (1×1) -Einheitszelle eingezeichnet. In b) ein exemplarisches XP-Spektrum des Substrates. Es sind nur die Signale von Sauerstoff und Aluminium, aber keine Kohlenstoffverunreinigungen erkennbar.

Zur Anregung für das XP-Spektrum diente Al- K_α -Strahlung ($E_{\text{ph}}^{\text{Al}} = 1486,6$ eV). Für die LEED-Messungen wurde eine Elektronenenergie von 100 eV verwendet.

In dem LEED-Bild sind hexagonal angeordnete Beugungsreflexe zu erkennen. Dies deutet auf eine relativ gut geordnete Struktur des Saphirs hin. Um den Einfluss der Heizdauer auf den Reinigungsprozess genauer zu untersuchen, sind in Abbildung 5.10 die Beugungsbilder unter den verschiedenen Präparationsbedingungen für die einzelnen Zeitschritte dargestellt.

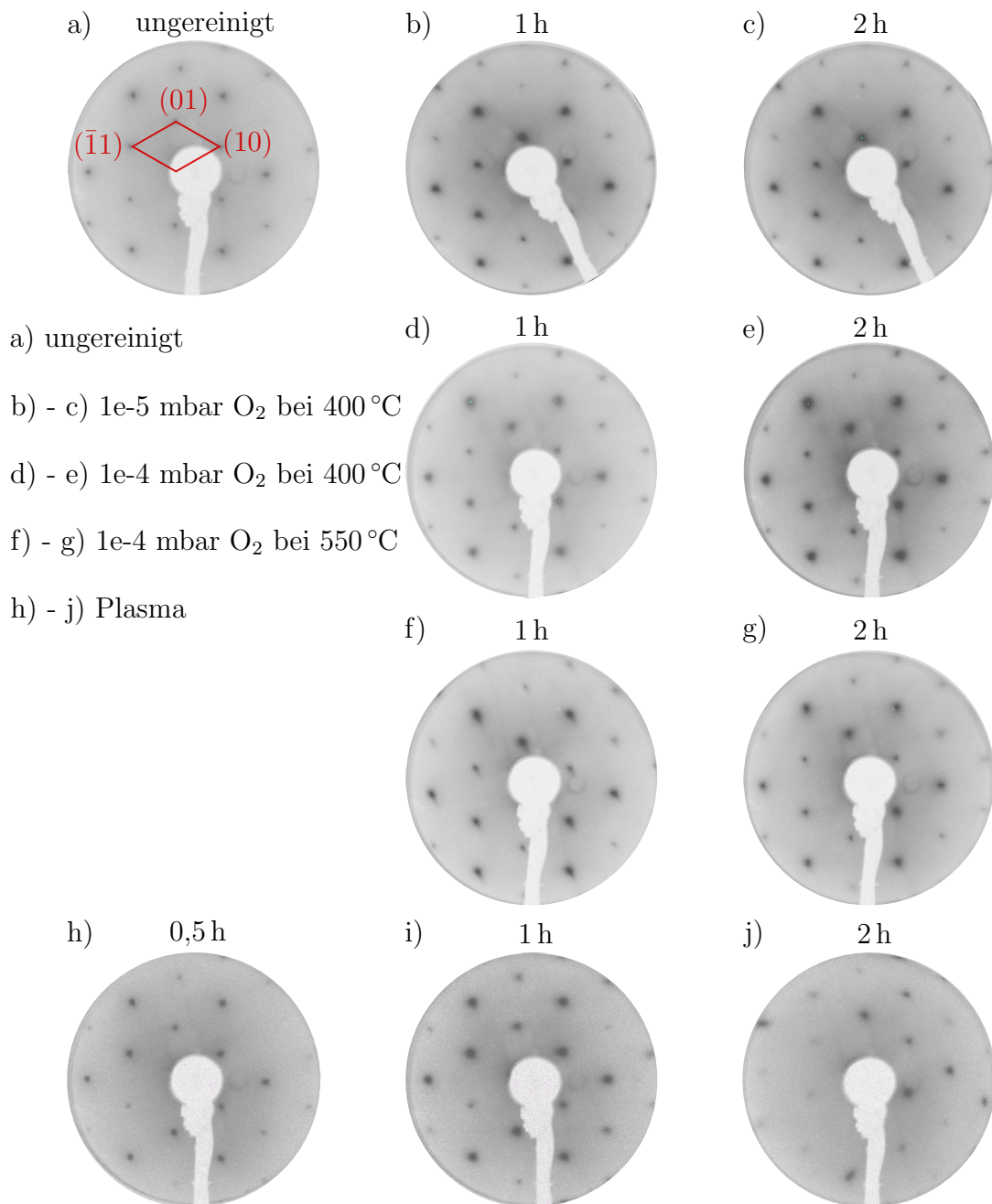


Abbildung 5.10: LEED-Beugungsbilder bei einer Elektronenenergie von 100 eV. In rot ist die (1×1) -Einheitszelle eingezeichnet. a) zeigt das LEED-Bild des ungereinigten $Al_2O_3(0001)$ -Substrates und b)-j) LEED-Bilder, nachdem das Substrat unter verschiedenen Bedingungen gereinigt wurde.

Hinsichtlich der Untergrundintensität zeigt sich für alle Präparationsbedingungen, dass diese mit zunehmender Heizdauer zunimmt und sich folglich die Anzahl der Punktdefekte erhöht. Die geringste Untergrundintensität weist, wie auch beim Strontiumtitanat und beim Spinell, das unter einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar molekularem Sauerstoff bei $550^\circ C$ gereinigte Substrat (vgl. Abb. 5.10 f)-g)) auf. Außerdem zeigt Abbildung 5.11 die Halbwertsbreiten des $(\bar{1}1)$ -Reflexes in Abhängigkeit von der Heizdauer.

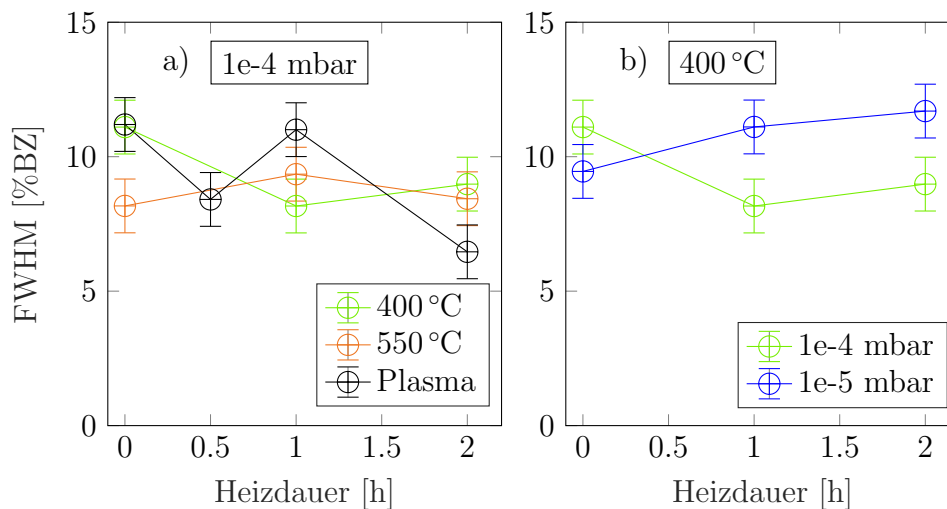


Abbildung 5.11: Halbwertsbreite entlang der $[10]$ -Richtung des $(\bar{1}1)$ -Reflexes bei einer Elektronenenergie von 100 eV für a) die bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und b) die bei 400 °C gereinigten $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrate in Abhängigkeit von der Heizdauer. Die Halbwertsbreite ist normiert auf die 1. BRILLOUIN-Zone.

Bei dem unter atomarem Sauerstoff gereinigten Substrat zeigt sich, wie schon beim Spinell, eine Verbreiterung des Reflexes nach dem ersten Heizschritt. Nach zweistündigem Heizen weist diese Probe allerdings im Vergleich zu den anderen Präparationsbedingungen die schmalsten Reflexe und damit die geordnetste Oberfläche auf. Die bei 400 °C unter einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar gereinigte Probe weist ein abweichendes Verhalten zu den restlichen Proben auf. Bei dieser Probe steigt die Halbwertsbreite mit jedem weiteren Heizschritt an. Ein solches Verhalten ist nicht zu erwarten. Außerdem sind die Reflexe bei dieser Probe im Vergleich zu den anderen Präparationsbedingungen am breitesten. Wird die Temperatur gleich gehalten, aber der Sauerstoffpartialdruck erhöht, reduziert sich die Halbwertsbreite der Beugungsreflexe etwas. Bei diesen Präparationsbedingungen bleibt die Halbwertsbreite nach dem ersten Heizschritt im Wesentlichen konstant. Eine Variation der Temperatur von 400 °C auf 550 °C bei gleichbleibendem Sauerstoffdruck hat keine signifikante Auswirkung auf die Halbwertsbreiten der Reflexe und damit auch nicht auf die Ordnung an der Oberfläche.

Das XP-Spektrum (vgl. Abb. 5.9 b)) weist die charakteristischen Peaks von Aluminium (2s und 2p) und Sauerstoff (KLL-AUGER, 1s, und 2s) auf. Weitere Peaks sind nicht ersichtlich, was darauf hindeutet, dass keine Fremdatome, insbesondere kein Kohlenstoff, auf dem Substrat adsorbiert sind.

In Abbildung 5.12 ist das Verhältnis von dem C 1s-Peak zu dem Al 2p-Peak für die verschiedenen Präparationsbedingungen in Abhängigkeit von der Heizdauer aufgetragen. Wie bei den anderen beiden Substraten zeigt sich mit dem ersten Heizschritt die größte Änderung. Auch das restliche Verhalten entspricht für alle Präparationsbedingungen dem beim Spinell beschriebenen Verhalten.

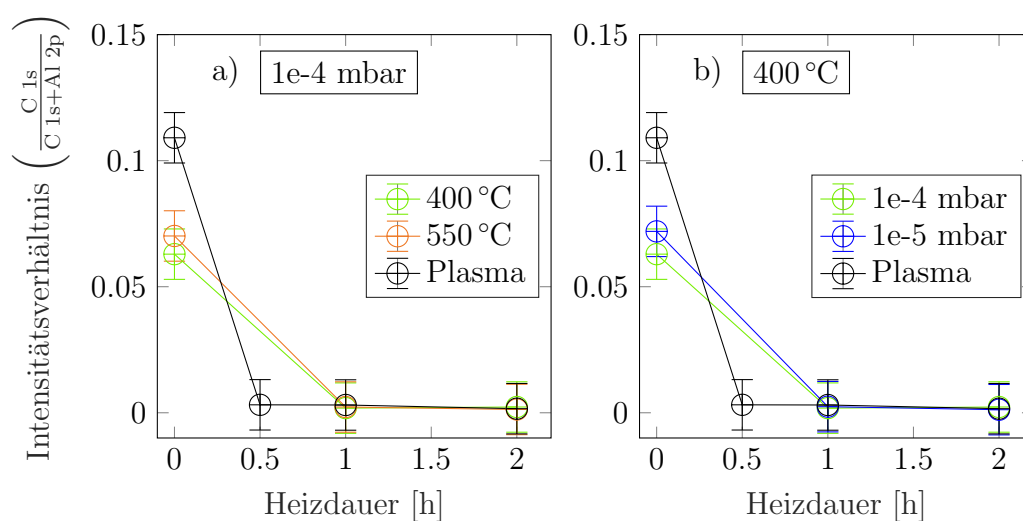


Abbildung 5.12: Intensitätsverhältnis vom C 1s- zum Al 2p-Peak des XP-Spektrums in Abhängigkeit von der Heizdauer für a) die bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und b) die bei 400 °C gereinigten $Al_2O_3(0001)$ -Substrate. Zusätzlich ist in beiden Graphen der entsprechende Verlauf für die unter Sauerstoffplasma gereinigte Probe eingetragen.

5.1.4 Diskussion der Substratpräparation

Bei der Substratpräparation hat sich gezeigt, dass für alle untersuchten Substrate schon nach einstündigem Heizen die meisten Kohlenstoffrückstände von der Oberfläche entfernt wurden. Lediglich bei Strontiumtitanat zeigt sich nach mehr als einer Stunde noch ein relevanter Rückgang des C 1s-Peaks und damit eine Verringerung der kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen. Aber auch für dieses Substrat zeigt sich kein relevanter Rückgang des Intensitätsverhältnisses vom C 1s- zum Sr 3p-Peak nach mehr als zwei Stunden Heizen. Strontiumtitanat ist auch das einzige der betrachteten Substrate, das einen abweichenden Reinigungseffekt bei den verschiedenen Bedingungen zeigt. Die Messwerte deuten darauf hin, dass bei einer Temperatur von 550 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar die wenigsten Kohlenstoffrückstände auf dem Substrat verbleiben. Der Anstieg des Intensitätsverhältnisses $\left(\frac{C_{1s}}{C_{1s+Sr\ 3p}}\right)$ bei der unter atomarem Sauerstoff gereinigten Probe nach 30 Minuten, könnte damit erklärt werden, dass der Sr 3p-Peak an Intensität verloren hat. Zum Beispiel durch die Änderung der Stöchiometrie oder die Reduktion des Strontiumtitanats. Eine weitere mögliche Ursache könnte sein, dass sich vor bzw. während des zweiten und dritten Heizschrittes wieder kohlenstoffhaltige Adsorbate auf der Oberfläche abgesetzt haben.

Auch die Auswertung der Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe zeigt für alle Proben keine relevante Abnahme nach mehr als einstündigem Heizen. Eine Heizdauer von einer Stunde ist damit für die Ordnung der Oberflächen von den untersuchten Materialien, aber auch für die Reduzierung von Adsorbaten, ausreichend.

Für Strontiumtitanat ergibt sich die geordnetste Oberfläche bei einer Temperatur von 400 °C und einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar atomarem Sauerstoff.

Unter Berücksichtigung von den Ergebnissen der XPS-Messungen scheint allerdings eine Präparation bei 550 °C insgesamt am geeignetsten zu sein. Für den Spinell zeigt sich bei der Reinigung unter atomarem Sauerstoff die geordnetste Oberflächenstruktur. Dabei ist halbstündiges Heizen bereits ausreichend. Unter Berücksichtigung der XPS-Ergebnisse lässt sich zusammenfassen, dass eine Reinigung bei 400 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar, bei atomarem Sauerstoff, geeignet ist.

Wie schon beim Strontiumtitanat zeigen sich auch bei Saphir die schärfsten Beugungsreflexe bei einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar molekularem Sauerstoff. Im Vergleich der beiden untersuchten Temperaturen ergeben sich, bei einer Heizdauer von einer Stunde, dieses mal jedoch bei der niedrigeren Temperatur von 400 °C die besseren Ergebnisse. Diese Parameter zeigen auch bei der XPS-Messung gute Resultate, sodass sie als geeignet zur Reinigung von $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ angesehen werden können. Für die Schichtherstellung auf Saphir im nächsten Abschnitt wurde das Substrat deshalb auch unter diesen Bedingungen präpariert.

5.2 Untersuchung des Wachstums epitaktischer Magnetitschichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$

Auf das Saphir(0001)-Substrat wurde wie in Kapitel 4.2 beschrieben bei drei verschiedenen Aufdampftemperaturen Magnetit aufgebracht. Die Aufdampfzeit wurde so variiert, dass je drei unterschiedlich dicke Schichten hergestellt wurden. Für jede Probe wurde die Stöchiometrie und die Oberflächenstruktur mittels XPS- und LEED-Messung bestimmt. Mit anschließenden XRR-Messungen wurde die Schichtdicke ermittelt. Aus den durchgeführten XRD-Messungen können Informationen zum lateralen Lagenabstand und der Kristallitgröße gewonnen werden. Im Anschluss wurden noch die elektrischen Eigenschaften der hergestellten Schichten durch VAN-DER-PAUW-Messungen untersucht.

5.2.1 Ergebnisse der XPS-Messungen

Ein exemplarisches vollständiges XP-Spektrum einer Magnetitschicht auf Saphir ist in Abbildung 5.13 gezeigt. Zur Anregung für das XP-Spektrum diente Al-K_α -Strahlung ($E_{\text{ph}}^{\text{Al}} = 1486,6 \text{ eV}$). Zur Kompensation der Aufladungseffekte ist das Spektrum, wie schon bei den Substraten, auf den 1s-Peak von Sauerstoff kalibriert ($E_{\text{B}} = 530 \text{ eV}$) [56, 57].

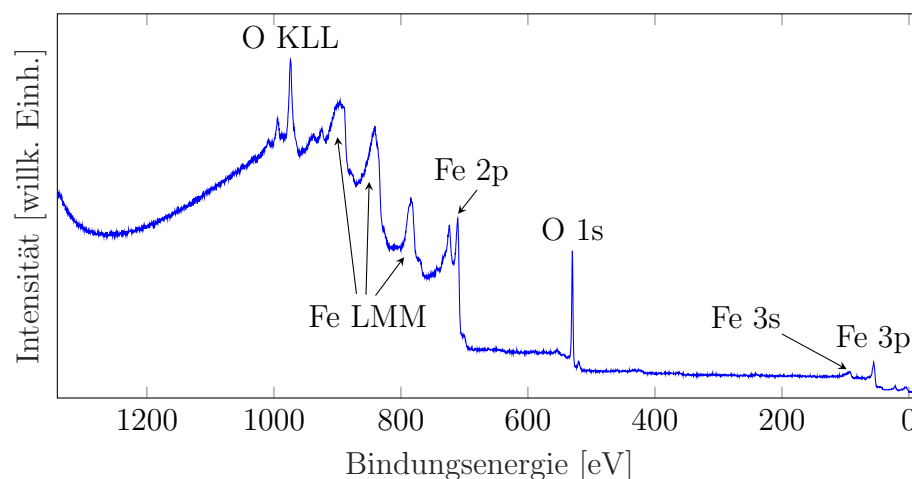


Abbildung 5.13: Exemplarisches XP-Spektrum einer hergestellten Fe_3O_4 -Schicht. Es sind die Signale von Eisen (2p, 3s und 3p) und Sauerstoff (1s), sowie deren AUGER-Peaks markiert.

Neben diesem Sauerstoffsignal sind die Signale des Eisens (2p, 3s und 3p) erkennbar. Außerdem zeigt das Spektrum die AUGER-Peaks von Sauerstoff (KLL) und von Eisen (LMM). Bei dem Fe 2p-Signal ist eine Aufspaltung in einen Fe $2p_{1/2}$ - und einen $2p_{3/2}$ -Peak zu erkennen, welche auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen ist. Zur Bestimmung der Stöchiometrie und der Oxidationszustände der hergestellten Fe_3O_4 -Schichten wird nachfolgend dieser aufgespaltene Peak genauer betrachtet. In Abbildung 5.14 a) ist das Fe 2p-Signal für die drei bei 350°C aufgedampften Proben dargestellt. Die Filme sind 5 nm, 10 nm und 28 nm dick. Abbildung 5.14 b) zeigt das entsprechende Signal für die bei 500°C aufgedampften Proben.

In Abbildung 5.14 c) ist das äquivalente Signal für die drei 28 nm dicken Schichten, welche bei 350 °C, bei 500 °C und bei 600 °C aufgedampft wurden, gezeigt.

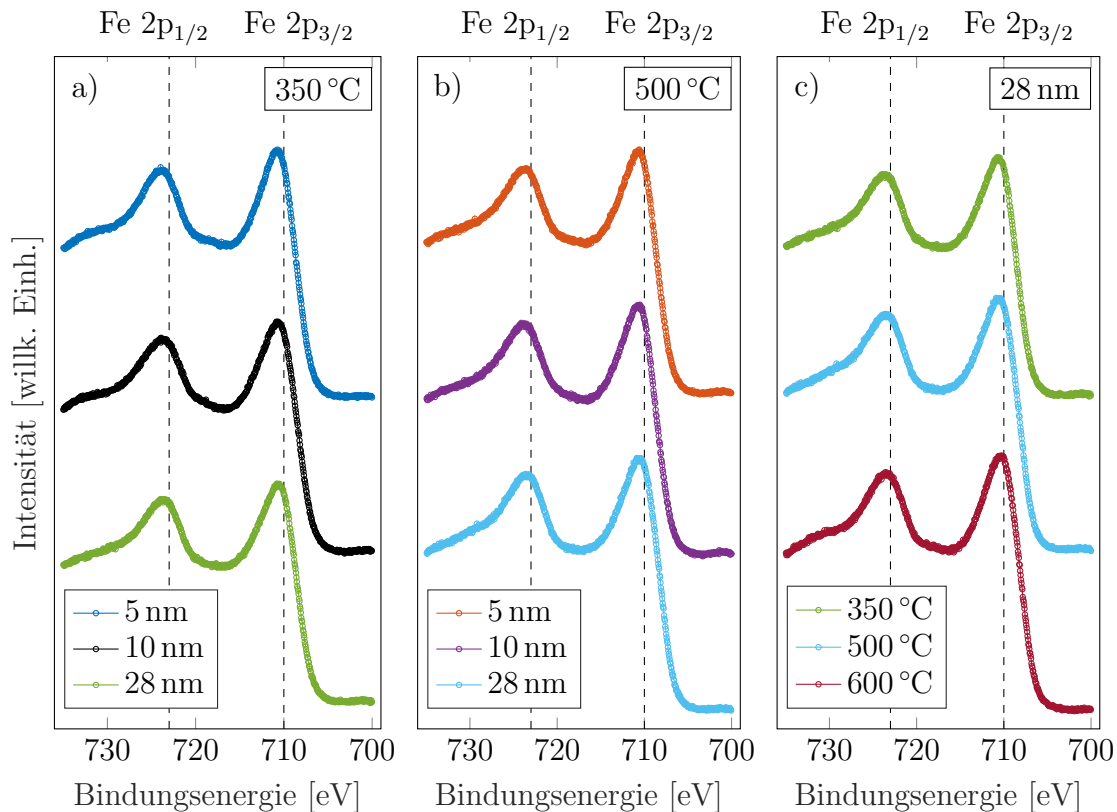


Abbildung 5.14: Fe 2p-Spektren der drei a) bei 350 °C, b) bei 500 °C hergestellten Proben und c) 28 nm dicken Magnetitschichten. Die schwarz gestrichelten Linien geben die Positionen der Fe 2p_{1/2}- und der Fe 2p_{3/2}-Signale an.

Zwischen dem Fe 2p_{1/2}-Peak und dem Fe 2p_{3/2}-Peak ist bei keinem der Signale ein Satellit zu erkennen. Die Bindungsenergien der Peaks werden zu einem späteren Zeitpunkt genauer untersucht.

Liegen in dem Eisenoxid nur Fe²⁺-Ionen, wie bei FeO, oder nur Fe³⁺-Ionen, wie bei Fe₂O₃, vor, dann existiert aufgrund des Ladungsaustausches ein Satellit zwischen dem Fe 2p_{1/2}- und dem Fe 2p_{3/2}-Signal [56]. Da in Fe₃O₄ sowohl Fe²⁺-Ionen als auch Fe³⁺-Ionen vorliegen, überlagern sich die Satelliten, sodass im Magnetit-Spektrum kein Satellit beobachtet werden kann [56]. Dies spricht dafür, dass es sich bei dem hergestellten Eisenoxid um Magnetit handelt. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 5.15 Referenzspektren für FeO und Fe₂O₃ zusammen mit dem Spektrum der 28 nm dicken, bei 500 °C hergestellten Magnetitschicht aus dieser Arbeit dargestellt.

Zur Beurteilung der Stöchiometrie der Eisenoxidfilme wurde neben der Existenz von Satelliten auch noch die Bindungsenergien der Fe 2p_{1/2}- und der Fe 2p_{3/2}-Elektronen betrachtet. In Abbildung 5.16 ist diese in Abhängigkeit von der Schichtdicke gezeigt.

Der Fe 2p_{1/2}-Peak weist je nach Aufdampftemperatur und Schichtdicke eine Bindungsenergie zwischen $(723,7 \pm 0,2)$ eV und $(722,8 \pm 0,2)$ eV auf. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Bindungsenergie ab.

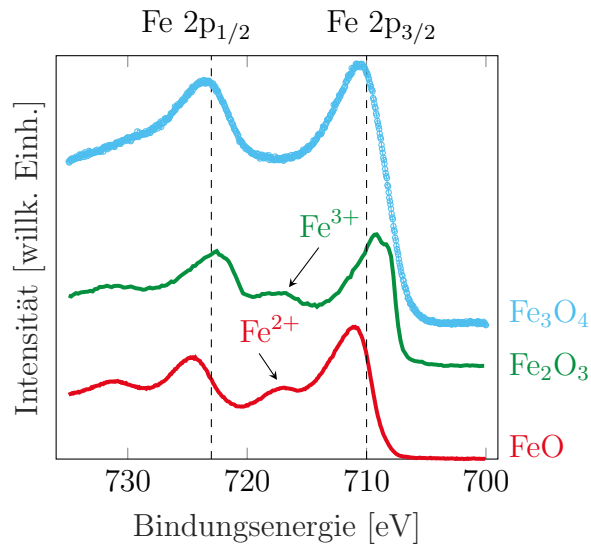


Abbildung 5.15: Referenzspektrum der Eisenoxide Magnetit (Fe_3O_4), Hämatit (Fe_2O_3) [58] und Wüstit (FeO) [59]. Die schwarz gestrichelten Linien geben die Positionen der $\text{Fe} 2p_{1/2}$ - und der $\text{Fe} 2p_{3/2}$ -Signale für Fe_3O_4 an. Zusätzlich sind die für Fe^{2+} - bzw. Fe^{3+} -Ionen charakteristischen Satelliten markiert.

Der $\text{Fe} 2p_{3/2}$ -Peak hat je nach Aufdampf Temperatur und Schichtdicke eine Bindungsenergie zwischen $(710,2 \pm 0,2)$ eV und $(709,6 \pm 0,2)$ eV. Im Rahmen der Fehlergrenzen nimmt die Bindungsenergie, wie beim $\text{Fe} 2p_{1/2}$ -Peak, mit zunehmender Schichtdicke ab. Die Aufdampf Temperatur zeigt keine systematische Änderung auf die Position der beiden Peaks.

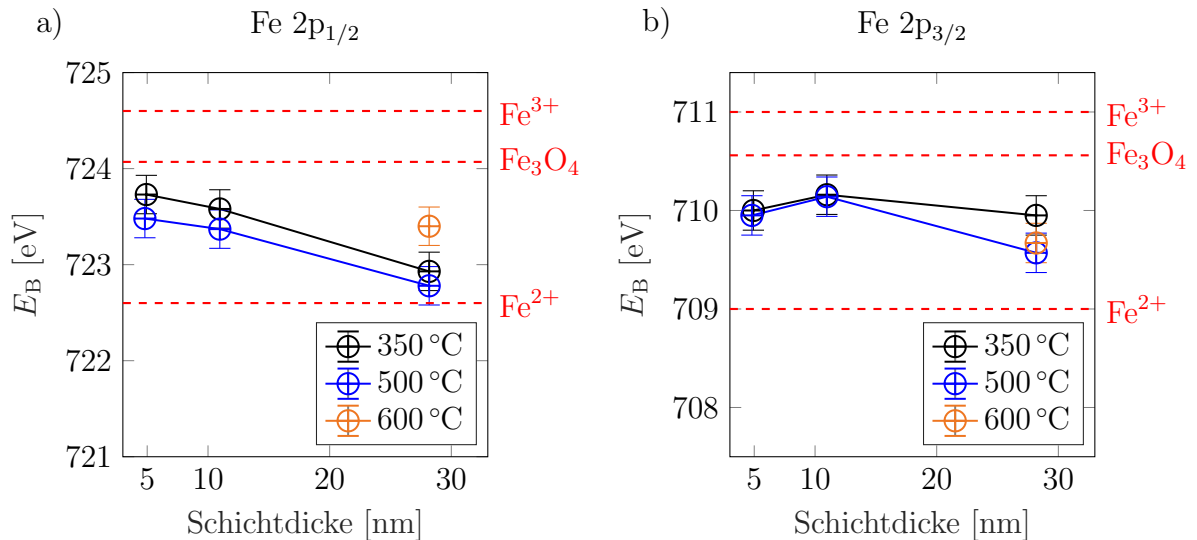


Abbildung 5.16: Bindungsenergien für a) $\text{Fe} 2p_{1/2}$ -Elektronen und b) $\text{Fe} 2p_{3/2}$ -Elektronen in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Schichten wurden bei 350 °C (schwarz), bei 500 °C (blau) bzw. bei 600 °C (orange) hergestellt. Zusätzlich sind rot gestrichelt die entsprechenden Bindungsenergien für Fe_2O_3 (Fe^{3+}), Fe_3O_4 und FeO (Fe^{2+}) eingezeichnet.

Die Bindungsenergie des Fe $2p_{1/2}$ -Peaks liegt für FeO bei $(722,60 \pm 0,05)$ eV, für Fe_2O_3 bei $(724,60 \pm 0,17)$ eV und für Fe_3O_4 bei $(724,07 \pm 0,07)$ eV. Die Bindungsenergie des Fe $2p_{3/2}$ -Peaks liegt für FeO bei $(709,00 \pm 0,02)$ eV, für Fe_2O_3 bei $(711,00 \pm 0,01)$ eV und für Fe_3O_4 bei $(710,56 \pm 0,05)$ eV [56]. Somit stimmen die Bindungsenergien von den in dieser Arbeit behandelten Proben zwar nicht mit den Werten für Magnetit aus der Literatur überein, aber sie deuten darauf hin, dass Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen vorliegen. Des Weiteren geht aus den Daten hervor, dass mit zunehmender Schichtdicke der Anteil an Fe^{2+} -Ionen zunimmt.

5.2.2 Ergebnisse der LEED-Messungen

In Abbildung 5.17 sind die Beugungsbilder, bei einer Elektronenenergie von 152 eV, für die unterschiedlichen Fe_3O_4 -Schichten auf dem $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrat gezeigt. Zusätzlich zeigen die Abbildungen 5.17 a) und e) das gereinigte Substrat ohne aufgedampfte Schicht. Für alle Schichten weisen die LEED-Bilder einen relativ hohen Untergrund auf.

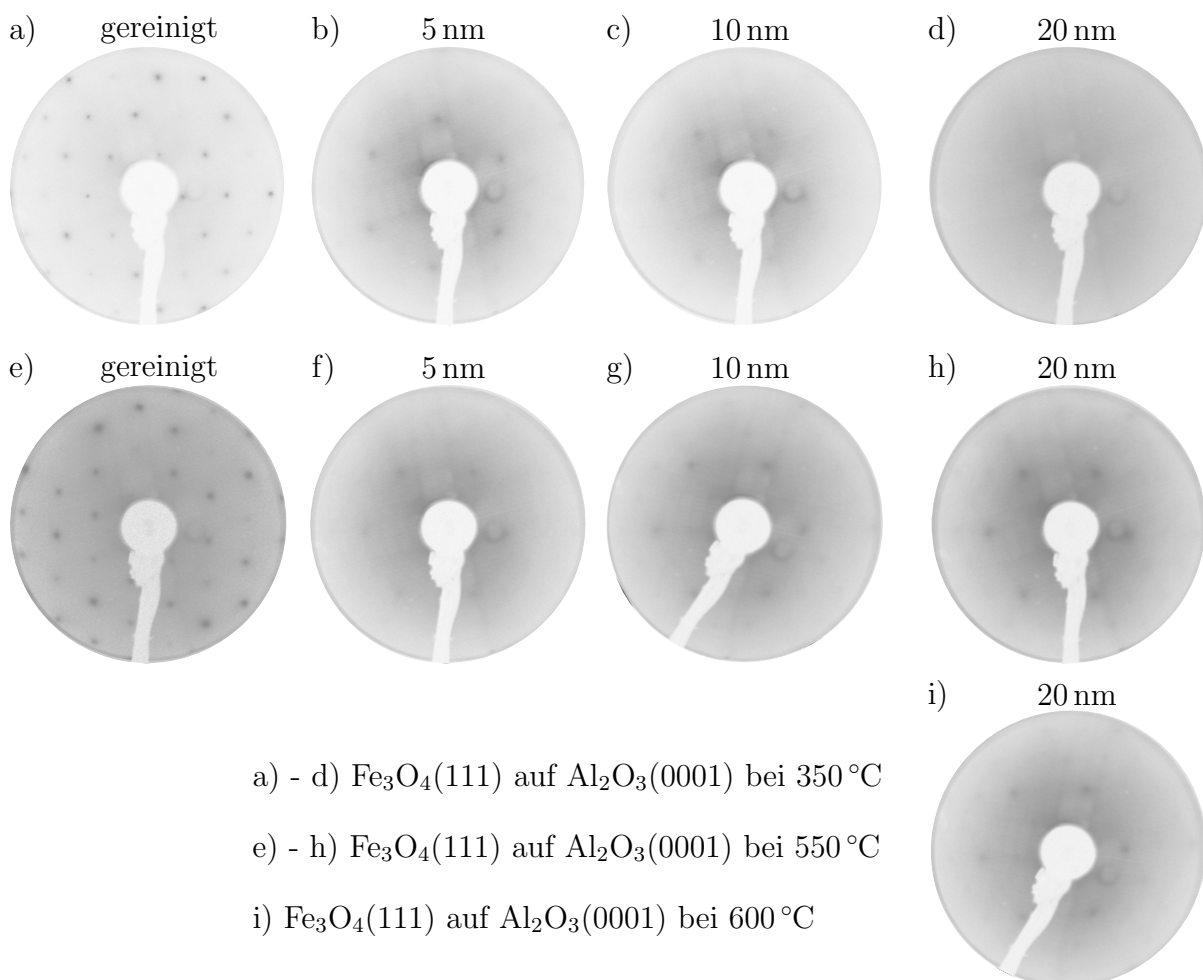


Abbildung 5.17: LEED-Bilder der hergestellten Fe_3O_4 -Schichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ bei einer Elektronenenergie von 152 eV. Von links nach rechts nimmt die Schichtdicke des Magnetits zu. Von oben nach unten nimmt die Aufdampftemperatur zu.

Das deutet darauf hin, dass in den hergestellten Filmen viele Punktdefekte vorliegen. Bei Betrachtung der Beugungsreflexe fällt auf, dass diese schon bei einer Schichtdicke von 5 nm deutlich unschärfer werden und das Beugungsbild mit zunehmender Schichtdicke langsam verschwindet. Für die bei 350 °C aufgedampfte 20 nm dicke Magnetitschicht sind gar keine Beugungsreflexe mehr zu erkennen. Zur genaueren Untersuchung sind in Abbildung 5.18 a) die Halbwertsbreiten des (01)-Reflexes in Abhängigkeit von der Schichtdicke für die verschiedenen Aufdampftemperaturen dargestellt.

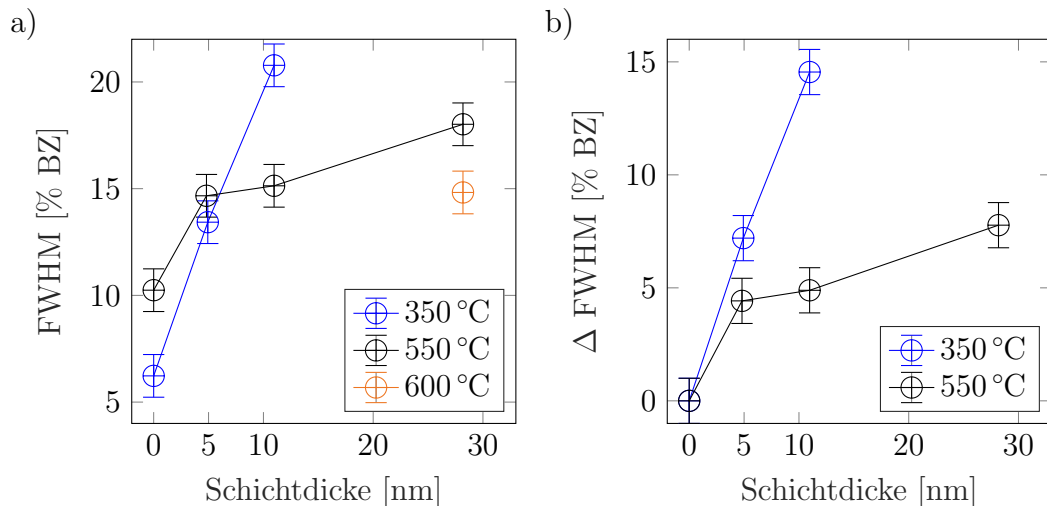


Abbildung 5.18: a) Die Halbwertsbreite entlang der [10]-Richtung des (01)-Reflexes der Magnetitschicht bei einer Elektronenenergie von 152 eV in Abhängigkeit von der Schichtdicke, für verschiedene Aufdampftemperaturen. Die Halbwertsbreite ist normiert auf die 1. BRILLOUIN-Zone. b) Die Änderung der Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Es zeigt sich, dass die Halbwertsbreite bei allen Aufdampftemperaturen mit zunehmender Schichtdicke zunimmt. Außerdem zeigt sich, dass für Schichten die dicker als 5 nm sind, die Halbwertsbreite mit höherer Aufdampftemperatur kleiner wird. Dies spricht für ein stärker geordnetes Wachstum bei höheren Temperaturen. Bei den beiden 5 nm dicken Schichten ist die Halbwertsbreite des Reflexes von der bei 550 °C hergestellten Schicht zwar etwas größer als die Halbwertsbreite der bei 350 °C aufgedampften Schicht, jedoch zeigt sich im Rahmen der Messunsicherheit kein Unterschied der beiden Halbwertsbreiten. Außerdem sind die Reflexe des gereinigten Substrates für die beiden Proben auch deutlich unterschiedlich. Wird die Zunahme der Reflexbreite betrachtet, fügen sich die beiden 5 nm Proben in das Verhalten der restlichen Proben ein, dass mit steigender Aufdampftemperatur geordnetere Schichten wachsen. Um dies zu verdeutlichen ist in Abbildung 5.18 b) die Zunahme der Halbwertsbreiten (Δ FWHM), ausgehend von dem gereinigten Substrat, in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen.

5.2.3 Ergebnisse der XRR-Messungen

In Abbildung 5.19 ist der streuvektorabhängige Intensitätsverlauf für sechs der sieben Proben dargestellt. Bei allen Schichten ist zu erkennen, dass die Oszillationen sehr stark gedämpft sind und sich nur wenige Maxima und Minima bestimmen lassen. Aus diesem Grund wurde auf ein Fitting der Datenpunkte und die Bestimmung der Rauheiten verzichtet. Dennoch ist auch ohne die Anpassung aus den Daten erkennbar, dass die Anzahl der sichtbaren Oszillationen mit steigender Temperatur kleiner wird. Dies spricht für eine Zunahme der Oberflächenrauheit. Zudem wurde nach Gleichung (2.39) aus dem Abstand zweier Oszillationen die Schichtdicke bestimmt.

Die Oszillationen sind durch Balken oberhalb der entsprechenden Datenpunkte verdeutlicht. Wie durch die Wahl der Aufdampfzeiten beabsichtigt, ergeben sich für die hergestellten Filme drei unterschiedliche Schichtdicken. Die dünnsten Schichten sind $(4,9 \pm 0,1)$ nm dick. Zur Identifikation werden diese beiden Proben in dieser Arbeit als 5 nm bezeichnet. Die zweitdünnste Probe besitzt eine Schichtdicke von $(10,9 \pm 1,0)$ nm und wird in dieser Arbeit als 10 nm dicke Probe bezeichnet. Für die Proben mit der längsten Aufdampfzeit konnte nur bei zwei der drei Proben eine Oszillation erkannt und somit eine Schichtdicke berechnet werden. Diese beträgt für beide Schichten $(28,2 \pm 2,0)$ nm. Deshalb wird angenommen, dass auch die dritte Schicht derselben Aufdampfzeit ungefähr 28 nm dick ist.

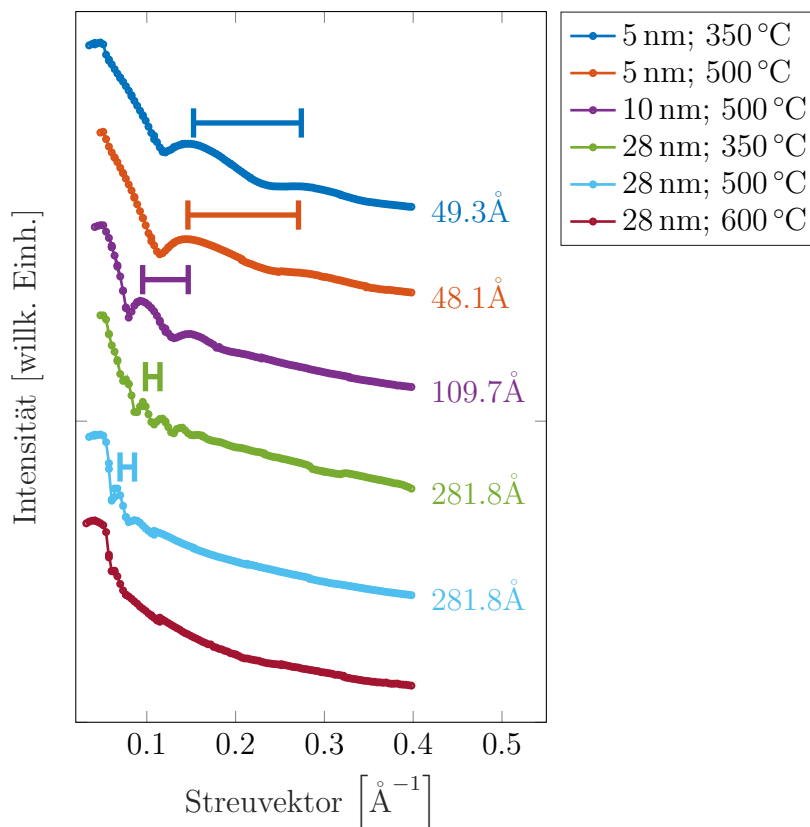


Abbildung 5.19: Ergebnisse der XRR-Messungen an den hergestellten Fe_3O_4 -Schichten. Oberhalb der jeweiligen Datenpunkte sind die Oszillationen markiert. Die ermittelten Schichtdicken sind neben den jeweiligen Datenreihen eingetragen.

5.2.4 Ergebnisse der XRD-Messungen

Zur Bestimmung des vertikalen Lagenabstands der hergestellten Magnetitschichten werden die in Abbildung 5.20 gezeigten XRD-Messung ausgewertet. Die Intensität des gebeugten Röntgenstrahls ist in Abhängigkeit von den Einheiten des reziproken Gitters (*reciprocal lattice unit*) von $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ dargestellt.

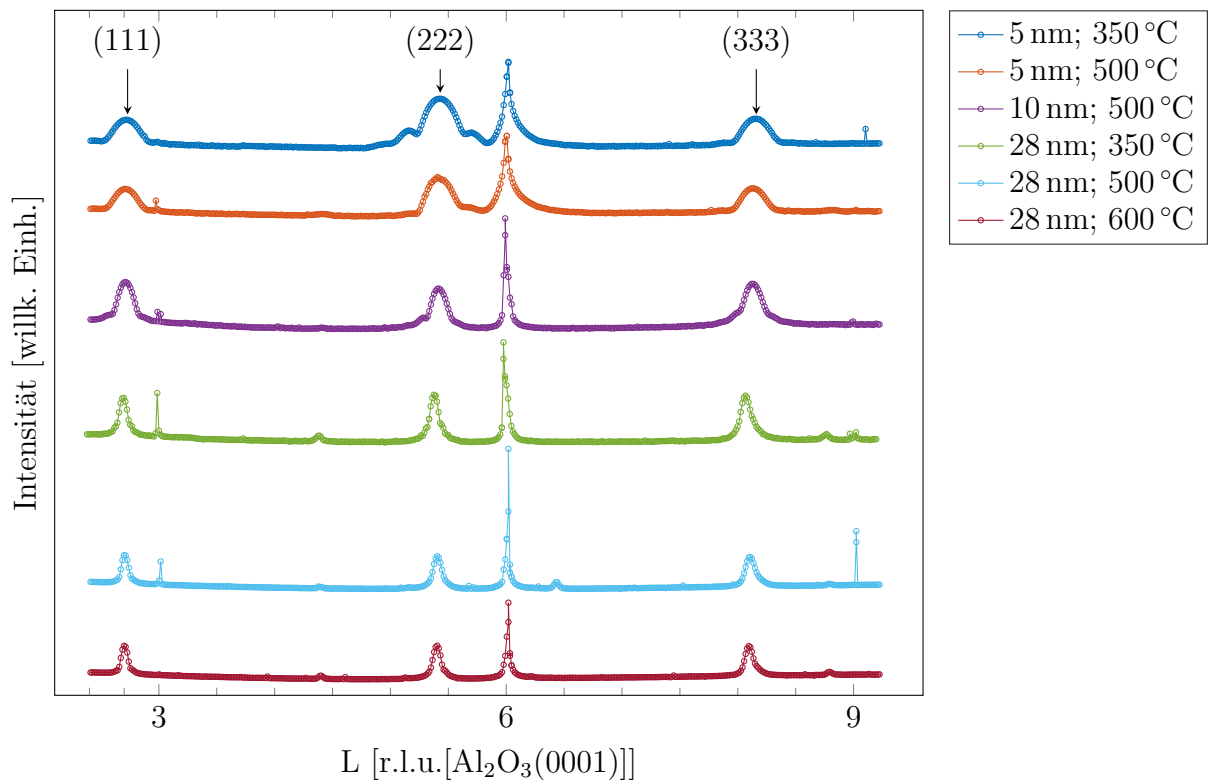


Abbildung 5.20: XRD-Messungen der verschiedenen Proben. Die Intensität ist in Abhängigkeit von den Einheiten des reziproken Gitters von $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ dargestellt.

Neben den scharfen Reflexen des Substrates bei $L=6$ sind teilweise auch verbotene Reflexe bei $L=3$ und $L=9$ erkennbar. Zusätzlich sind die (111), (222) und (333) Beugungsreflexe der Magnetitschicht zu sehen. Die Halbwertsbreiten der Schichtreflexe nehmen mit zunehmender Schichtdicke ab, was nach Gleichung (2.42) für eine Vergrößerung der Kristallitgröße spricht. Außerdem weist der (222)-Reflex von der bei 350 °C gewachsenen 5 nm dicken Schicht LAUE-Oszillation auf.

Aus den Positionen der Schichtreflexe wurden mit Gleichung (2.43) die vertikalen Lagenabstände der Schicht berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.21 a) in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen. Zudem ist der vertikale Lagenabstand einer vollständig relaxierten Magnetitschicht eingetragen (gestrichelte Linie).

Es zeigt sich, dass die Lagenabstände von allen Schichten kleiner sind als der Lagenabstand einer vollständig relaxierten Magnetitschicht. Außerdem nähert sich der Lagenabstand der Schicht mit zunehmender Dicke dem Wert für Volumenmaterial an.

Die Aufdampftemperatur hingegen hat keinen erkennbaren systematischen Einfluss auf den Lagenabstand.

Bei Fe_3O_4 (111) beträgt der Abstand zweier benachbarter Sauerstoffatome $2,97 \text{ \AA}$ und ist damit größer als der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand bei Al_2O_3 (0001) mit $2,75 \text{ \AA}$ [13]. Es liegt eine Gitterfehlanpassung von ungefähr 8 % vor. Daher wird bei pseudomorphen Magnetitwachstum eine Kompression in lateraler und eine Expansion in vertikaler Richtung erwartet. Es zeigt sich allerdings eine vertikale Kompression.

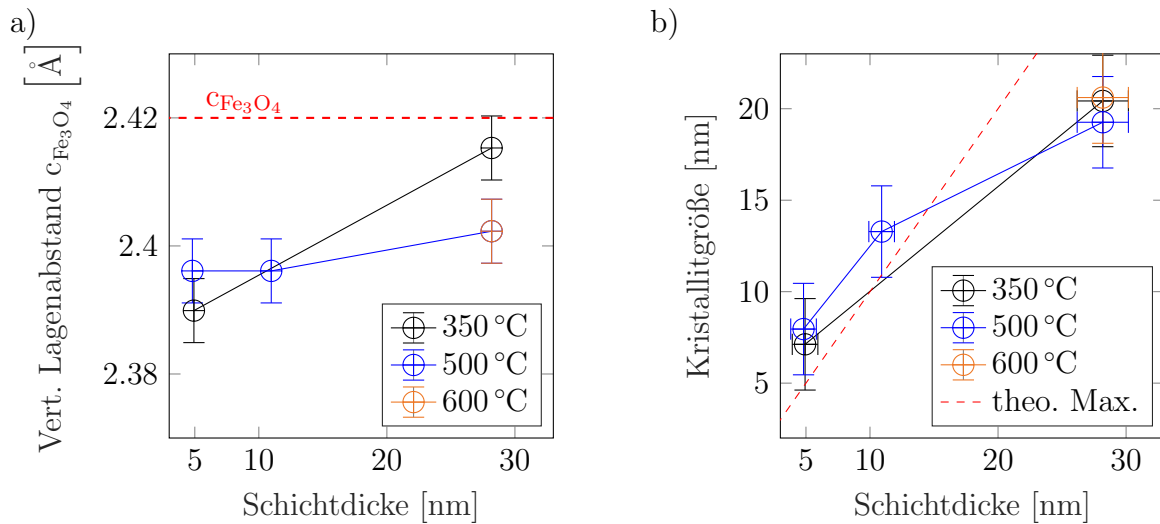


Abbildung 5.21: a) Vertikaler Lagenabstand $c_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ und b) die Kristallitgröße für die unterschiedlich dicken Magnetitschichten. Die rot gestrichelte Linie zeigt in a) den Lagenabstand einer vollständig relaxierten Fe_3O_4 -Schicht und in b) die Kristallitgröße einer komplett kristallinen Schicht.

Abbildung 5.21 b) zeigt die mittels Gleichung (2.42) aus den Halbwertsbreiten ermittelte Kristallitgrößen der jeweiligen Schichten. Für beide 5 nm dicken und für die 10 nm dicke Schicht wurden Kristallitgrößen bestimmt, die im Rahmen des Fehlerbereichs der jeweiligen Schichtdicke entsprechen. Das bedeutet, dass vollständig kristalline Schichten gewachsen sind.

Für die drei 28 nm dicken Schichten liegt die Kristallitgröße bei ungefähr 20 nm, woraus auf einen kristallinen Anteil von ca. 70 % geschlossen werden kann.

Wie auch schon bei der Bestimmung der Lagenabstände lässt sich kein systematischer Zusammenhang zwischen der Kristallitgröße und der Aufdampftemperatur feststellen. Somit ist die Kristallitgröße der Schichten unabhängig von der Aufdampftemperatur. Zusätzlich wurde für die bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ gewachsene 5 nm dicke Schicht die Kristallitgröße mit Gleichung (2.41) aus dem Abstand der Oszillationen bestimmt. Daraus ergibt sich eine Kristallitgröße von $(7,12 \pm 0,02) \text{ nm}$. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Fehlertoleranz mit der aus der Halbwertsbreite bestimmten Kristallitgröße von $(7,12 \pm 0,05) \text{ nm}$ überein. Damit wird gezeigt, dass auch die Halbwertsbreite des Reflexes anstelle der Abstände der LAUE-Oszillationen zur Bestimmung der Kristallitgröße verwendet werden kann. Dies bestätigt die für diesen Zusammenhang von SCHERRER angenommene einheitliche Kristallitgröße für die hier untersuchten Proben.

5.2.5 Ergebnisse der Van-der-Pauw-Messungen

Mit Hilfe eines VAN-DER-PAUW-Messplatzes wurde die temperaturabhängige Leitfähigkeit und Ladungsträgerdichte der Magnetitschichten bestimmt. Dazu wurden die Temperaturen in einem Bereich von 88 K bis 303 K schrittweise erhöht. In Abbildung 5.22 sind die spezifischen Widerstände der verschiedenen Magnetitschichten in Abhängigkeit der inversen Temperatur aufgetragen.

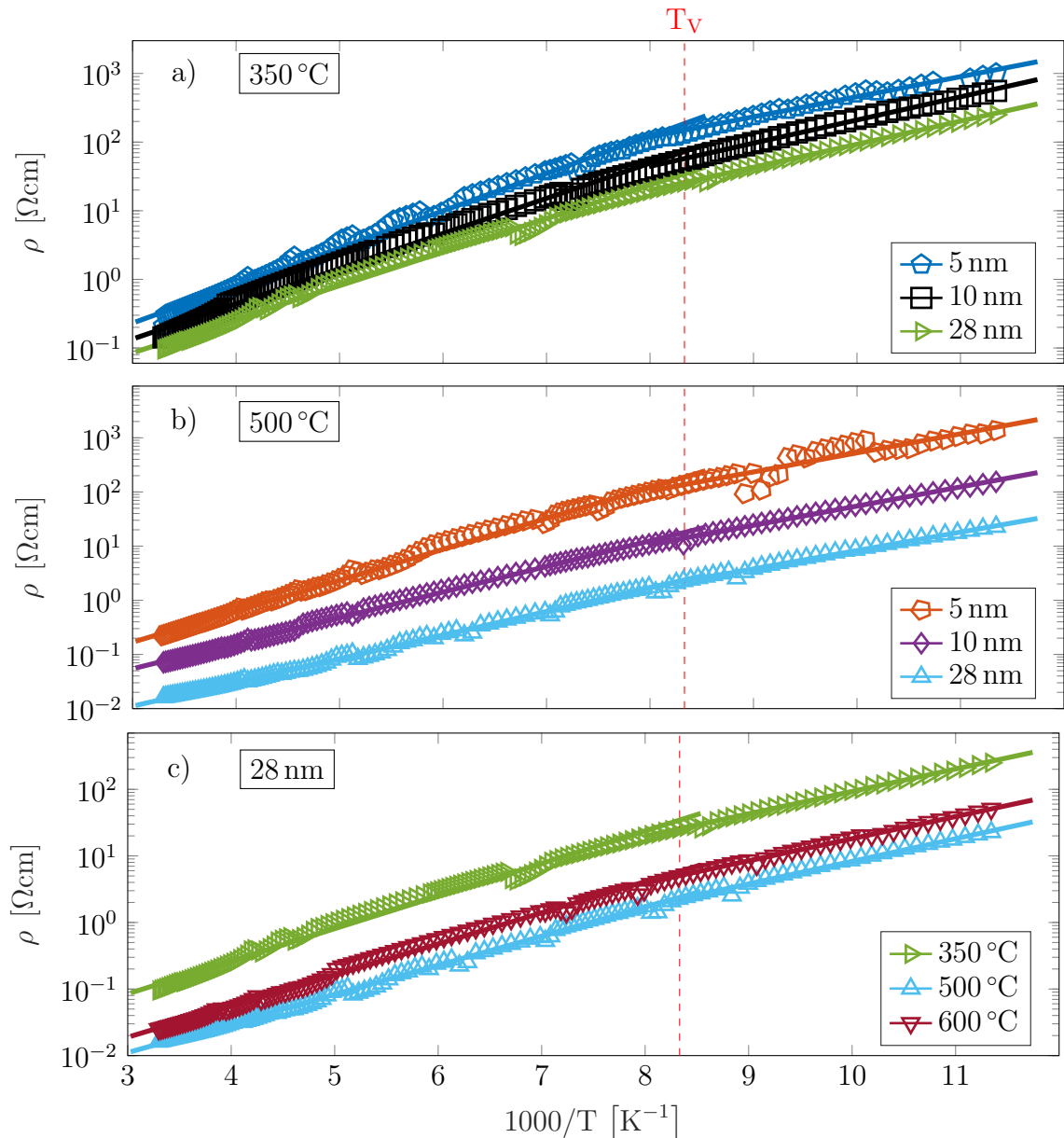


Abbildung 5.22: Spezifischer Widerstand von unterschiedlich dicken, bei a) 350 °C und b) 500 °C, sowie für c) 28 nm dicke, mit verschiedenen Aufdampftemperaturen hergestellten Magnetitschichten in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Die Messwerte wurden jeweils durch zwei Funktionen $\rho = \exp\left(\frac{E_a}{k_B T} + c\right)$ angenähert. Die VERWEY-Temperatur ist durch eine rot gestrichelte Linie markiert.

Dabei zeigt sich für alle Proben eine Abnahme des Widerstandes mit zunehmender Temperatur. Zudem nimmt der Widerstand mit größerer Schichtdicke ab. Bei gleicher Schichtdicke nimmt der spezifische Widerstand von der bei 350 °C zu der bei 500 °C hergestellten Schicht ab. Allerdings setzt sich dieser Trend bei einer Aufdampftemperatur von 600 °C nicht fort, sondern es zeigen sich ähnliche, aber etwas größere Widerstandswerte als diejenigen der bei 500 °C hergestellten Schicht.

Die Messwerte zeigen kein *ARRHENIUS*-Verhalten (vgl. Gl. (2.23)) zwischen dem Widerstand und der Temperatur. Da jedoch bekannt ist, dass Magnetit im Volumen bei einer Temperatur von ungefähr 120 K seine Struktur und damit auch seine elektrischen Eigenschaften ändert (*VERWEY*-Übergang) [52], wurde jeweils der Bereich unterhalb und oberhalb von 120 K als Abschnitt konstanter Steigung angenommen. Außerdem ist die Ausprägung des *VERWEY*-Übergangs von mehreren Faktoren, wie zum Beispiel dem Substrat, der Schichtdicke und der Defektdichte, abhängig [60,61]. Dies könnten Gründe dafür sein, dass der *VERWEY*-Übergang nicht in den Messdaten erkennbar ist, aber trotzdem zwei verschiedene Bereiche der elektrischen Leitfähigkeit in den Proben vorliegen.

Bei einer konstanten Temperatur zeigt sich für die spezifischen Widerstände die in Abbildung 5.23 gezeigten Schichtdickenabhängigkeiten.

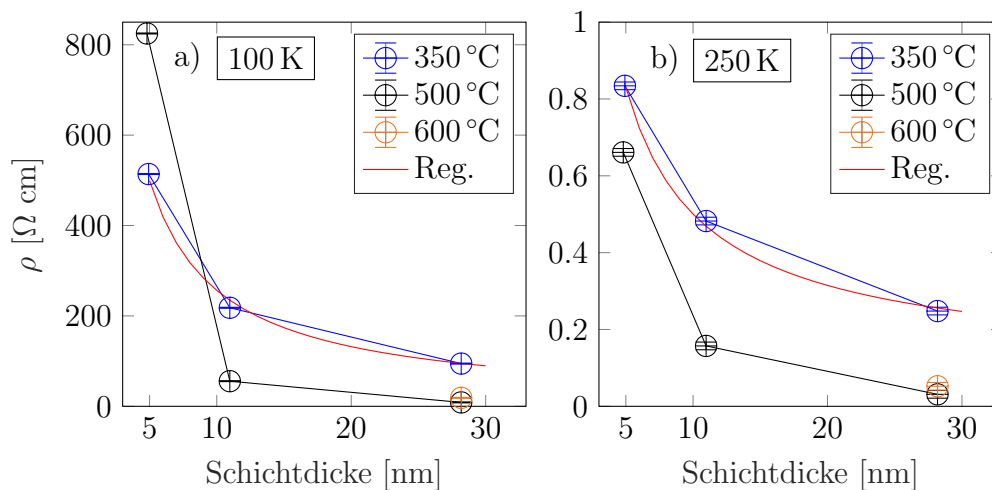


Abbildung 5.23: Spezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei a) 100 K und b) 250 K.

Aus den Messdaten lässt sich für die bei 350 °C hergestellten Proben ein wie von Fuchs und Sondheimer [62] beschriebener Zusammenhang zwischen dem spezifischen Widerstand und der Schichtdicke vermuten (Regression in rot), welche auf die Streuung der Ladungsträger an den Grenzflächen zurückzuführen ist. Für die bei 500 °C hergestellten Schichten zeigt sich eine stärkere Abnahme des Widerstandes mit größerer Schichtdicke, als nach Fuchs und Sondheimer zu erwarten wäre. Ein Grund hierfür könnte sein, dass der Widerstand bei sehr dünnen Schichten durch andere Effekte, welche im Modell von Fuchs und Sondheimer nicht berücksichtigt werden, wie zum Beispiel die Kristallinität der Schicht, vergrößert wird.

In Abbildung 5.22 wird deutlich, dass sich die Messwerte gemäß Gleichung (2.23) mit der Funktion $\rho = \exp\left(\frac{E_a}{k_B T} + c\right)$, mit E_a als Aktivierungsenergie, gut beschreiben lassen [26]. Es ergeben sich für die gewachsenen Schichten die in Tabelle 5.1 gezeigten Aktivierungsenergien.

Schichtdicke	350 °C		500 °C	
	$E_a^{<T_V}$ [meV]	$E_a^{>T_V}$ [meV]	$E_a^{<T_V}$ [meV]	$E_a^{>T_V}$ [meV]
5 nm	$58,1 \pm 0,1$	$108,3 \pm 0,1$	$69,9 \pm 0,1$	$113,6 \pm 0,1$
10 nm	$67,0 \pm 0,1$	$101,8 \pm 0,1$	$70,3 \pm 0,1$	$93,8 \pm 0,1$
28 nm	$66,8 \pm 0,1$	$97,2 \pm 0,1$	$67,4 \pm 0,1$	$86,9 \pm 0,1$

Tabelle 5.1: Aus dem spezifischen Widerstand bestimmte Aktivierungsenergien für die Bereiche $T < T_V$ und $T > T_V$ für die bei 350 °C und bei 500 °C hergestellten Magnetitschichten unterschiedlicher Dicke.

Für den Bereich oberhalb der VERWEY-Temperatur zeigt sich für alle Proben eine Abnahme der Aktivierungsenergie mit steigender Schichtdicke. Ebenso lässt sich für die bei 350 °C gewachsenen Schichten eine Zunahme der Aktivierungsenergie mit steigender Schichtdicke in dem Temperaturbereich unterhalb der VERWEY-Temperatur beobachten. Dieses Verhalten wird auch in der Literatur beschrieben [63]. Die bei 500 °C hergestellten Schichten zeigen kein eindeutiges Verhalten für den Bereich unterhalb der VERWEY-Temperatur.

Neben den Widerständen wurden mittels HALL-Messungen auch die temperaturabhängigen Ladungsträgerdichten der verschiedenen Proben ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.24 gezeigt.

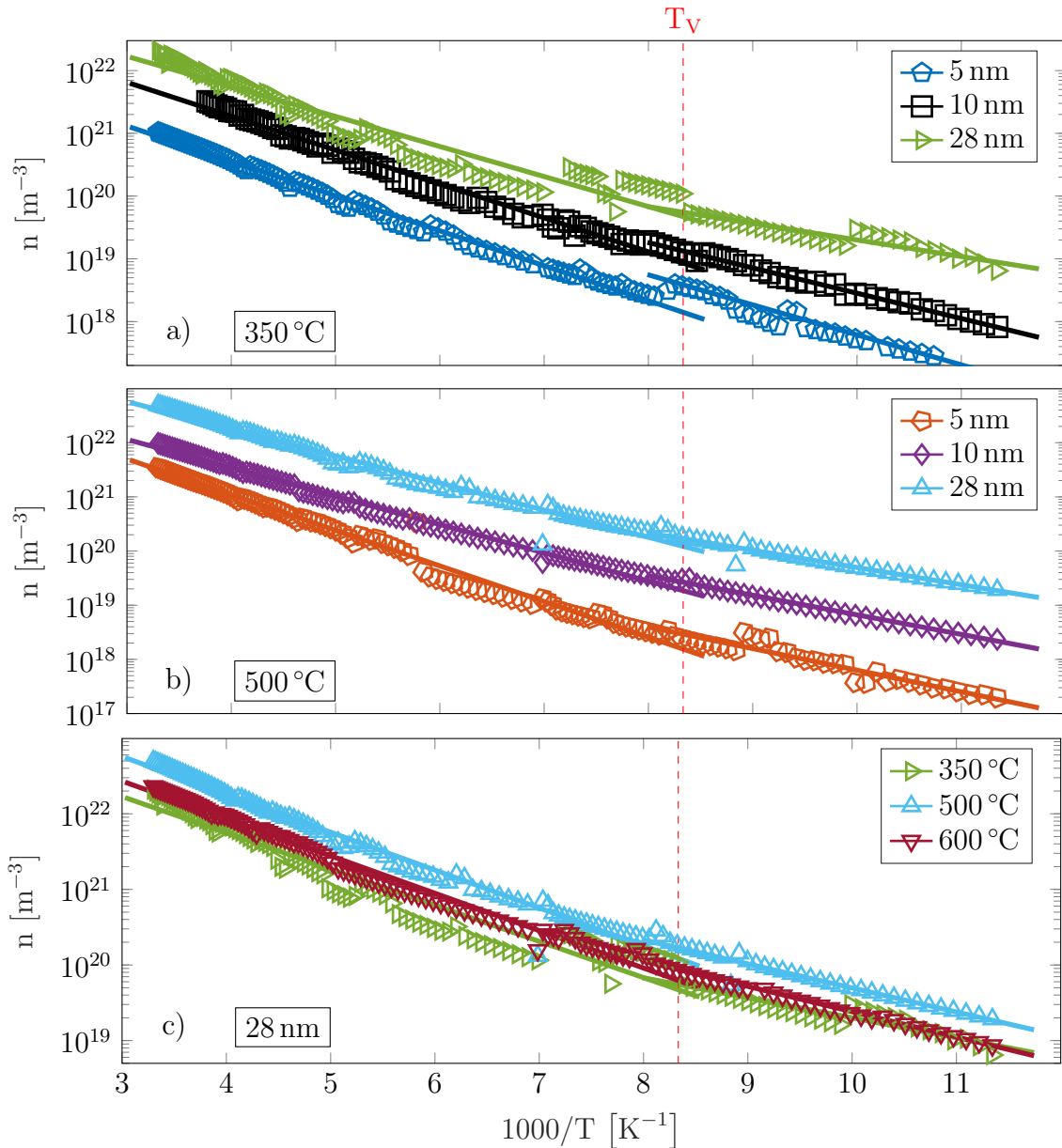


Abbildung 5.24: Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit der inversen Temperatur für unterschiedlich dicke Magnettschichten bei a) 350 °C und b) 500 °C, sowie für c) 28 nm dicke, mit verschiedenen Aufdampftemperaturen gewachsenen Schichten. Die Messwerte wurden jeweils als ARRHENIUS-Verhalten angenähert. Die VERWEY-Temperatur ist durch eine rot gestrichelte Linie markiert.

Passend zu den Ergebnissen aus den Widerstandsmessungen zeigt sich, dass die Ladungsträgerdichte in allen Proben mit zunehmender Temperatur ansteigt. Mit steigender Schichtdicke nimmt auch die Ladungsträgerdichte zu (vgl. Abb. 5.24 a) und b)).

Bei gleicher Schichtdicke nimmt die Dichte der Ladungsträger von der bei 350°C zu der bei 500°C hergestellten Schicht zu. Allerdings setzt sich dieser Trend, wie auch schon bei dem spezifischen Widerstand beobachtet wurde, bei einer Aufdampftemperatur von 600°C nicht fort, sondern es zeigen sich ähnliche, aber etwas kleinere Ladungsträgerdichten als diejenigen der bei 500°C hergestellten Schicht (vgl. Abb. 5.24 c)). Auch hier zeigen die Messwerte kein **ARRHENIUS**-Verhalten zwischen der Ladungsträgerdichte und der Temperatur, sodass wieder zwei Regressionen für den Bereich oberhalb und unterhalb einer Temperatur von 120 K erstellt wurden. Für die Näherung wurde ein **ARRHENIUS**-Verhalten (vgl. Gl. (2.19)) mit $E_a = E_L - E_F$ angenommen. Die Werte für E_a sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Schichtdicke	350 °C		500 °C	
	$E_a^{<T_V}$ [meV]	$E_a^{>T_V}$ [meV]	$E_a^{<T_V}$ [meV]	$E_a^{>T_V}$ [meV]
5 nm	$95,0 \pm 0,1$	$110,6 \pm 0,1$	$79,2 \pm 0,1$	$130,7 \pm 0,1$
10 nm	$80,1 \pm 0,1$	$107,3 \pm 0,1$	$71,7 \pm 0,1$	$104,0 \pm 0,1$
28 nm	$52,5 \pm 0,1$	$95,2 \pm 0,1$	$63,1 \pm 0,1$	$99,5 \pm 0,1$

Tabelle 5.2: Aus den Ladungsträgerdichten bestimmte Aktivierungsenergien für die Bereiche $T < T_V$ und $T > T_V$ für die bei 350°C und bei 500°C hergestellten Magnetitschichten unterschiedlicher Dicke.

Für beide Aufdampftemperaturen (350°C und 500°C) zeigt sich eine Abnahme der Aktivierungsenergie mit zunehmender Schichtdicke. Dieses Verhalten ist unabhängig davon, ob der Bereich oberhalb oder unterhalb der **VERWEY**-Temperatur betrachtet wird. In Abbildung 5.25 ist zusätzlich die Ladungsträgerdichte bei 100 K (a)) bzw. 250 K (b)) in Abhängigkeit von der inversen Schichtdicke aufgetragen.

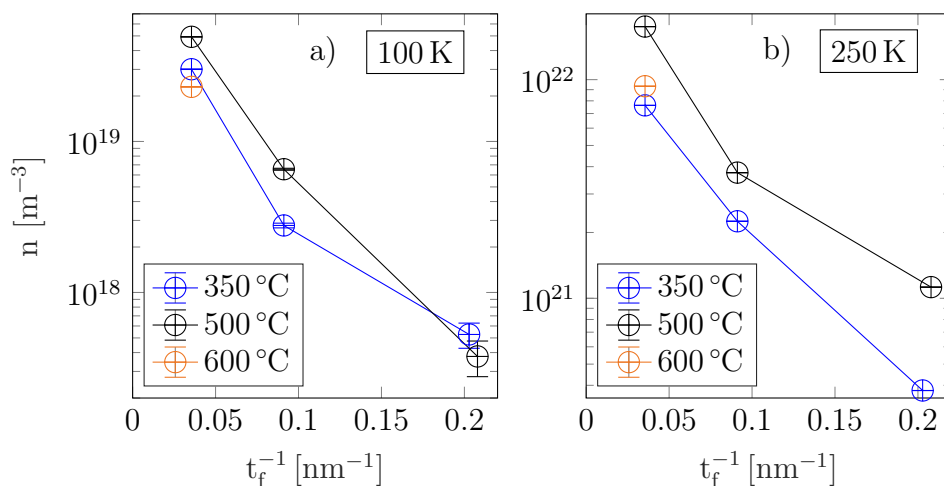


Abbildung 5.25: Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der inversen Schichtdicke bei a) 100 K und b) 250 K.

Es zeigt sich ein Zusammenhang der Form $n \propto \exp\left(-\frac{1}{t_f}\right)$. Hierfür ursächlich könnten Grenzflächeneffekte, welche die Anzahl der Ladungsträger reduzieren, sein.

Außerdem zeigt das Vorzeichen der HALL-Spannung an, dass es sich bei den Majoritätsladungsträgern um Elektronen handelt. Diese Beobachtung stimmt mit der Literatur überein [64].

Durch die Kombination der spezifischen Widerstände und der Ladungsträgerdichten lassen sich mittels Gleichung (2.16) die Beweglichkeiten der Ladungsträger berechnen. Die Ergebnisse sind in Abhängigkeit von der Schichtdicke für die Messung bei 100 K (a)) und bei 250 K (b)) in Abbildung 5.26 aufgetragen. Bei der Temperatur (100 K) unterhalb von T_V lässt sich eine Proportionalität zwischen μ und der inversen Schichtdicke $\frac{1}{t_f}$ beobachten. Unter Einbeziehung von Gleichung (2.24) lässt sich schlussfolgern, dass die Stoßzeit $\tau(E_F)$ antiproportional zu der Schichtdicke ist.

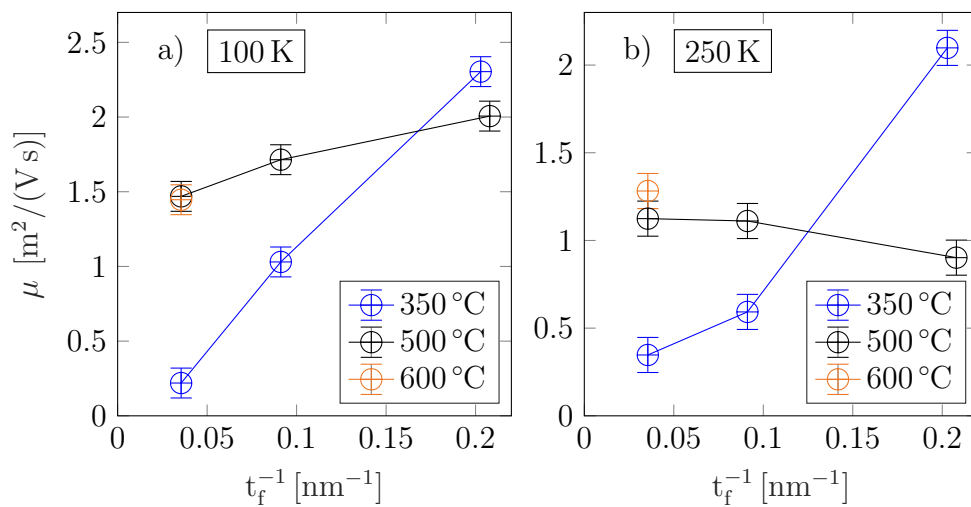


Abbildung 5.26: Ladungsträgerbeweglichkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei a) 100 K und b) 250 K.

Bei der höheren Temperatur (250 K) lässt sich dieser Zusammenhang nur für die bei 350 °C hergestellten Schichten beobachten.

5.2.6 Diskussion der hergestellten Magnetischen Schichten

Aus den XPS-Messungen zeigt sich, dass stöchiometrisches Fe_3O_4 auf dem $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrat gewachsen ist. Dabei nimmt mit größerer Schichtdicke der Anteil an Fe^{2+} -Ionen zu und die Stöchiometrie tendiert in Richtung von FeO, obwohl die Wachstumsparameter konstant gehalten wurden. Demnach muss für das Wachstum von stöchiometrischem Magnetit ein höherer Sauerstoffpartialdruck oder atomarer Sauerstoff verwendet werden, um die Eisenoxidschicht stärker zu oxidieren. Hier sind Folgeuntersuchungen zur Stöchiometrie des Eisenoxids in Abhängigkeit von höheren Sauerstoffpartialdrücken und der Verwendung von atomarem Sauerstoff interessant.

Die Oberflächen der hergestellten Schichten sind schlecht geordnet, was sich zum einen aus den breiten und relativ unscharfen Reflexen der LEED-Beugungsbilder und zum anderen aus den sehr stark gedämpften Oszillationen der XRR-Messungen schließen lässt.

Die Oberflächenrauheit verstärkt sich mit zunehmender Schichtdicke und niedrigeren Aufdampftemperaturen. Die Beugungsbilder zeigen jedoch ebenfalls eine hexagonale Kristallstruktur, was auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ hindeutet. Diese Vermutung wird von den, aus den XRD-Messungen bestimmten, vertikalen Lagenabständen gestützt. Die Lagenabstände liegen in der Nähe von dem Literaturwert für hexagonalen Magnetit und nähern sich dem Wert mit zunehmender Schichtdicke an. Da $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ einen größeren Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand als $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ aufweist, liegt die Annahme nahe, dass die laterale Kompression des Magnetits bei pseudomorphem Wachstum in einen vergrößerten Gitterabstand in vertikaler Richtung resultiert. Dies lässt sich jedoch nicht beobachten.

Die aus den XRR-Messungen bestimmten Schichtdicken der Proben entsprechen dahingehend den Erwartungen, dass bei gleicher Aufdampfzeit Schichten gewachsen sind, die im Rahmen der Fehlertoleranzen die gleichen Schichtdicken besitzen. Die ermittelten Kristallitgrößen entsprechen für die 5 nm und 10 nm dicken Proben der jeweiligen Schichtdicke. Die Bestimmung erfolgte aus den Halbwertsbreiten des $\text{Fe}_3\text{O}_4(222)$ -Reflexes der XRD-Messungen. Eine alternative Bestimmung der Kristallitgröße aus dem Abstand der LAUE-Oszillationen für eine der Schichten bestätigt den zuvor ermittelten Wert. Für die 28 nm dicken Schichten ließ sich bei allen Aufdampftemperaturen ein kristalliner Anteil von ungefähr 70 % berechnen.

Hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften zeigen die Magnetitschichten das von Halbleitern erwartete Verhalten, dass der Widerstand mit steigender Temperatur abnimmt und die Ladungsträgerdichte zunimmt. Es hat sich gezeigt, dass eine größere Schichtdicke den gleichen Trend für den Widerstand und die Ladungsträgerdichte hervorruft wie eine höhere Temperatur. Dabei ist die Ursache für den geringeren Widerstand mit steigender Schichtdicke in der geringeren Grenzflächenstreuung begründet. Die Temperaturabhängigkeit für den Widerstand und die Ladungsträgerdichte hingegen resultiert in der temperaturabhängigen Anzahl an Ladungsträgern die am elektronischen Transport beteiligt sind. Für den spezifischen Widerstand der bei 350 °C hergestellten Schichten zeigt sich die von Fuchs und Sondheimer beschriebene Schichtdickenabhängigkeit. Für die bei 500 °C aufgedampften Filme, nimmt der spezifische Widerstand stärker ab, als nach der FUCHS-SONDHEIMER-Theorie zu erwarten wäre. Ein Grund dafür könnte ein erhöhter Widerstand bei dünnen Schichten sein, welcher durch im Modell nicht berücksichtigte Effekte, wie zum Beispiel Korngrenzen, hervorgerufen wird. Des Weiteren besitzen die aus den spezifischen Widerständen bestimmten Aktivierungsenergien der bei 350 °C hergestellten Schichten die Schichtdickenabhängigkeiten für die Temperaturbereiche oberhalb und unterhalb der VERWEY-Temperatur, wie sie unter anderem auch von Ramos *et al.* [63] beschrieben wurde.

Aus den HALL-Messungen wird ersichtlich, dass die Majoritätsladungsträger Elektronen sind. Die Aufdampftemperatur bei der Herstellung der Schichten hatte zwar einen Einfluss auf die Oberflächenstruktur, allerdings lässt sich bei den elektrischen Eigenschaften kein signifikanter Unterschied feststellen. Auch wenn in den temperaturabhängigen Werten des spezifischen Widerstandes kein VERWEY-Übergang zu erkennen ist, liegt kein ARRHENIUS-Verhalten zwischen dem Widerstand und der Temperatur vor. Werden die Messdaten in zwei Temperaturbereiche unterteilt, lassen sich die Messwerte gut durch ein ARRHENIUS-Verhalten nähern. Die Grenze der beiden Bereiche liegt bei 120 K, was der theoretischen VERWEY-Temperatur entspricht. Aus der Regression kann die Aktivierungsenergie berechnet werden. Mit steigender Schichtdicke nimmt die Aktivierungsenergie für

den Temperaturbereich oberhalb der VERWEY-Temperatur ab und für den Temperaturbereich unterhalb der VERWEY-Temperatur zu. Die aus den Ladungsträgerdichten bestimmten Aktivierungsenergien nehmen sowohl für die bei 350 °C als auch für die bei 500 °C hergestellten Filme mit größerer Schichtdicke ab. Dabei hat es keinen Einfluss ob der Temperaturbereich oberhalb oder unterhalb der VERWEY-Temperatur betrachtet wird.

Für die Beweglichkeit der Ladungsträger zeigt sich, zumindest bei tiefen Temperaturen, ein antiproportionaler Zusammenhang zu der Schichtdicke. Demnach reduzieren sich die Streuvorgänge der Ladungsträger mit abnehmender Schichtdicke. Ursächlich hierfür könnte eine geordnetere Kristallstruktur sein, was sich mit den Ergebnissen der LEED-Messungen deckt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit war die Optimierung der Präparation von Oxidkristalloberflächen und die Epitaxie und Charakterisierung von Magnetitschichten. Dazu wurden zunächst die optimalen Präparationsbedingungen für drei verschiedene Metalloxide bestimmt.

Für Strontiumtitanat (SrTiO_3) hat sich die geordnetste Oberfläche beim Tempern bei einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar atomarem Sauerstoff gezeigt. Die wenigsten Kohlenstoffverunreinigungen waren nach dem Reinigen bei einer Temperatur von 550°C auf der Probe zu finden. Somit gibt es von den untersuchten Parametern keine, die gleichzeitig die besten Ergebnisse in den LEED-, als auch in den XPS-Messungen zeigen. Werden jedoch beide Messmethoden berücksichtigt, erscheint eine Präparation bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und einer Temperatur von 550°C als geeignet. Es wurde die Präparation in Anwesenheit von atomarem Sauerstoff nur bei einer Temperatur von 400°C betrachtet. Unter Einbeziehung der Ergebnisse aus den XPS-Messungen wäre es interessant zu untersuchen, wie sich das Substrat bei einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar atomarem Sauerstoff und einer Temperatur von 550°C verhält.

Auch für den Spinell (MgAl_2O_4) zeigt sich bei einer Präparation unter einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar atomarem Sauerstoff und einer Temperatur von 400°C die geordnetste Oberflächenstruktur. Unter diesen Bedingungen ist eine Präparationszeit von 30 Minuten ausreichend. Anders als beim Strontiumtitanat sind diese Bedingungen auch hinsichtlich der XPS-Auswertung zu Kohlenstoffrückständen auf der Probe vorteilhaft.

Für Saphir (Al_2O_3) ist eine Präparation unter einem Sauerstoffpartialdruck (molekular) von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar und einer Temperatur von 400°C sowohl unter Berücksichtigung der LEED- als auch der XPS-Messungen am geeignetsten. Im Gegensatz zum Spinell ergibt sich hier hinsichtlich der Oberflächenstruktur und der Stöchiometrie kein Vorteil durch die Verwendung von atomarem Sauerstoff.

Des Weiteren wurden Magnetitschichten (Fe_3O_4) hergestellt und charakterisiert. Dabei zeigte sich in Kombination der Ergebnisse aus den XPS-, LEED- und XRD-Messungen, dass bei einem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar für alle betrachteten Aufdampftemperaturen (350°C , 500°C und 600°C) $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ gewachsen ist. Die Stöchiometrie weist dabei eine Tendenz zu FeO mit zunehmender Schichtdicke und Temperatur auf. Die Oberflächen der hergestellten Schichten sind relativ ungeordnet, wobei die Ordnung mit geringerer Schichtdicke und höherer Aufdampftemperatur zunimmt.

Hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften zeigen die Magnetitschichten ein halbmetallisches Verhalten mit Elektronen als Majoritätsladungsträgern. Für keine der betrachteten Schichten lässt sich in den spezifischen Widerständen ein VERWEY-Übergang beobachten, was jedoch bei sehr dünnen Schichten nicht unerwartet ist. Dennoch können die Messwerte in zwei Temperaturbereiche eingeteilt werden, oberhalb und unterhalb der VERWEY-Temperatur für Volumenmaterial.

In jedem dieser Bereiche weisen die Messwerte ein **ARRHENIUS**-Verhalten auf, aus dessen Steigung die Aktivierungsenergien berechnet werden können. Für die bei 350 °C aufgedampften Schichten zeigt sich für den Temperaturbereich oberhalb der **VERWEY**-Temperatur eine Abnahme der Aktivierungsenergie mit zunehmender Schichtdicke. Für den Bereich unterhalb der **VERWEY**-Temperatur nimmt die Aktivierungsenergie mit steigender Schichtdicke zu. Dieses Verhalten wurde unter anderem auch von Ramos *et al.* beschrieben [63]. Für die bei 500 °C aufgedampften Schichten zeigt sich in beiden Bereichen eine Abnahme der Aktivierungsenergie mit zunehmender Schichtdicke.

Über die Beweglichkeit der Ladungsträger lässt sich feststellen, dass sie bei Temperaturen unterhalb des **VERWEY**-Übergangs mit zunehmender Schichtdicke geringer wird.

Über die elektrischen und strukturellen Eigenschaften hinaus, wäre eine Untersuchung der magnetischen Eigenschaften mittels **VSM**- (**v**ibrating **s**ample **m**agnetometer) und **SQUID**-Messungen (**s**uperconducting **q**uantum **i**nterference **d**evice) aufschlussreich.

7 Conclusion

The subject of this work was the optimization of the preparation of oxide crystal surfaces and the epitaxy and characterization of magnetite layers. To achieve this goal, the optimal preparation conditions for three different metal oxides were first determined.

For strontium titanate (SrTiO_3), the most ordered surface was shown when annealing at a partial pressure of $1 \cdot 10^{-4}$ mbar atomic oxygen. The least carbon impurities were found on the sample after cleaning at a temperature of 550°C . Of the parameters studied, there are none that show the best results in both the LEED and XPS measurements at the same time. However, if both measurement methods are taken into consideration, a preparation at an oxygen partial pressure of $1 \cdot 10^{-4}$ mbar and a temperature of 550°C appears to be suitable. Preparation in the presence of atomic oxygen at a temperature of only 400°C was also studied. Considering the results from the XPS measurements, it would be interesting to investigate how the substrate behaves at a partial pressure of $1 \cdot 10^{-4}$ mbar atomic oxygen and a temperature of 550°C .

For spinel (MgAl_2O_4), the preparation under a partial pressure of $1 \cdot 10^{-4}$ mbar atomic oxygen and a temperature of 400°C shows the most ordered surface structure. Under these conditions, a preparation time of 30 minutes is sufficient. In contrast to strontium titanate, these conditions are also compatible with respect to XPS evaluation of carbon residues on the sample.

For sapphire (Al_2O_3), a preparation under a temperature of 400°C and a molecular oxygen partial pressure of $1 \cdot 10^{-4}$ mbar is most suitable considering both LEED and XPS measurements. In contrast to spinel, there is no advantage here in terms of surface structure and stoichiometry due to the use of atomic oxygen.

Furthermore, the growth of magnetite (Fe_3O_4) was prepared and characterized. Combining the results from the XPS, LEED and XRD measurements, it was shown that $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ grew on $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ at an oxygen partial pressure of $5 \cdot 10^{-6}$ mbar for all vapor deposition temperatures considered (350°C , 500°C und 600°C). The stoichiometry shows a tendency towards FeO with increasing film thickness and temperature. The surfaces of the prepared films are relatively disordered, with the order increasing with lower film thickness and higher vapor deposition temperature.

In terms of electrical properties, the magnetite films exhibit semimetallic behavior, with electrons as majority charge carriers. No VERWEY transition can be observed in the resistivity values for any of the films considered, however this is not unexpected for very thin films. Nevertheless, the measured values can be divided into two temperature ranges. Above and below the VERWEY temperature for bulk material. In each of these ranges, the measured values exhibit an ARRHENIUS behavior from whose slope the activation energies can be calculated. For the films deposited at 350°C , for the temperature range above the VERWEY temperature, there is a decrease in activation energy with increasing film thickness. For the range below the VERWEY temperature, the activation energy increases with increasing film thickness. This behavior was also described by Ramos *et al.* among

others [63]. For the films deposited at 500 °C, a decrease of the activation energy with increasing film thickness is shown in both ranges.

For the charge carriers, it can be observed that their mobility decreases with increasing film thickness for temperatures below the VERWEY transition. Beyond the electrical and structural properties, an investigation of the magnetic properties using VSM (**v**ibrating **s**ample **m**agnetometer) and SQUID (**s**uperconducting **q**uantum **i**nterference **d**evice) measurements would be informative.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Opel. *Spintronic oxides grown by laser-MBE*. Journal of Physics D: Applied Physics **45**, 033001 (2011).
- [2] M. Bibes, J. E. Villegas, A. Barthélémy. *Ultrathin oxide films and interfaces for electronics and spintronics*. Advances in Physics **60**, 5–84 (2011).
- [3] M. S. Lin, H. J. Leu. *A Fe_3O_4 -Based Chemical Sensor for Cathodic Determination of Hydrogen Peroxide*. Electroanalysis **17**, 2068–2073 (2005).
- [4] Y. Zhu, Y. Fang, S. Kaskel. *Folate-Conjugated $Fe_3O_4@SiO_2$ Hollow Mesoporous Spheres for Targeted Anticancer Drug Delivery*. J. Phys. Chem. C **114**, 16382–16388 (2010).
- [5] S. -W. Cao, Y. -J. Zhu, M. -Y. Ma, L. Li, L. Zhang. *Hierarchically Nanostructured Magnetic Hollow Spheres of Fe_3O_4 and $\gamma - Fe_3O_4$: Preparation and Potential Application in Drug Delivery*. J. Phys. Chem. C **112**, 1851–1856 (2008).
- [6] M. Zhu, G. Diao. *Synthesis of Porous Fe_3O_4 Nanospheres and Its Application for the Catalytic Degradation of Xylenol Orange*. J. Phys. Chem. C **115**, 18923–18934 (2011).
- [7] Q. An, F. Lv, Q. Liu, C. Han, K. Zhao, J. Sheng, Q. Wei, M. Yan, L. Mai. *Amorphous Vanadium Oxide Matrixes Supporting Hierarchical Porous Fe_3O_4 /Graphene Nanowires as a High-Rate Lithium Storage Anode*. Nano Lett. **14**, 6250–6256 (2014).
- [8] B. D. Terris, T. Thomson. *Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media*. Journal of Physics D: Applied Physics **38**, R199–R222 (2005).
- [9] C. Liang, S. Huang, W. Zhao, W. Liu, J. Chen, H. Liu, Y. Tong. *Polyhedral Fe_3O_4 nanoparticles for lithium ion storage*. New Journal of Chemistry **39**, 2651–2656 (2015).
- [10] R. F. C. Farrow, P. M. Rice, M. F. Toney, R. F. Marks, J. A. Hedstrom, R. Stephenson, M. J. Carey, A. J. Kellock. *Nanoscale phase separation in $Fe_3O_4(111)$ films on sapphire(0001) and phase stability of $Fe_3O_4(001)$ films on $MgO(001)$ grown by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy*. Journal of Applied Physics **93**, 5626–5636 (2003).
- [11] J. -G. Zhu, C. Park. *Magnetic tunnel junctions*. Materials Today **9**, 36–45 (2006).
- [12] A. M. Bataille, J. -B. Moussy, F. Paumier, S. Gota, M. -J. Guittet, M. Gautier-Soyer, P. Warin, P. Bayle-Guillemaud, P. Seneor, K. Bouzehouane, F. Petroff. *Crystalline $\gamma - Al_2O_3$ barrier for magnetite-based magnetic tunnel junctions*. Applied Physics Letters **86**, 012509 (2005).
- [13] S. Gota, J. -B. Moussy, M. Henriot, M. -J. Guittet, M. Gautier-Soyer. *Atomic-oxygen-assisted MBE growth of $Fe_3O_4(111)$ on $\alpha - Al_2O_3(0001)$* . Surface Science **482-485**,

- 809–816 (2001).
- [14] B. N. Engel, N. D. Rizzo, J. Janesky, J. M. Slaughter, R. Dave, M. DeHerrera, M. Durlam, S. Tehrani. *The science and technology of magnetoresistive tunneling memory*. IEEE Transactions on Nanotechnology **1**, 32–38 (2002).
- [15] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer Berlin Heidelberg (2010).
- [16] R. Gross, A. Marx. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag (2014).
- [17] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg (1988).
- [18] M. Ohring. *Materials Science of Thin Films*. Elsevier (2002).
- [19] J. Thien. *Bildung und Charakterisierung von Cobaltferritschichten durch Interdiffusion von Cobaltoxid- und Magnetitschichten*. Universität Osnabrück (2017).
- [20] K. Oura, M. Katayama, A. V. Zotov, V. G. Lifshits, A. A. Saranin. *Surface Science*. Springer Berlin Heidelberg (2003).
- [21] E. A. Wood. *Vocabulary of Surface Crystallography*. Journal of Applied Physics **35**, 1306–1312 (1964).
- [22] H. Ibach, H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer Berlin Heidelberg (2009).
- [23] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. De Gruyter (2017).
- [24] K. Kreher. *Festkörperphysik*. Vieweg+Teubner Verlag (1976).
- [25] C. Schaefer L. Bergmann. *Festkörper*. De Gruyter (2005).
- [26] A. J. E. Rettie, W. D. Chemelewski, D. Emin, C. B. Mullins. *Unravelling Small-Polaron Transport in Metal Oxide Photoelectrodes*. The Journal of Physical Chemistry Letters **7**, 471–479 (2016).
- [27] T. Pollenske. *Untersuchung von elektronischen Transporteigenschaften an Magnetit- und Nickelferritschichten*. Universität Osnabrück (2020).
- [28] O. Schuckmann. *Plasmamodifizierung von Praseodym- und Ceroxidschichten*. Universität Osnabrück (2012).
- [29] M. Henzler, W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. In *Teubner Studienbücher Physik*, Vieweg+Teubner Verlag (1991).
- [30] H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer International Publishing (2015).
- [31] B. Zimmermann. *Epitaktisches Wachstum und Charakterisierung ultradünner Eisenoxidschichten Magnesiumoxid(001)*. Universität Osnabrück (2010).
- [32] 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).
- [33] D. A. Shirley. *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*. Physical Review B **5**, 4709–4714 (1972).
- [34] J. C. Vickerman. *Surface Analysis: The Principal Techniques, 2nd Edition*. John

- Wiley & Sons (2009).
- [35] T. Nordmann. *Epitaxy of ultrathin nickel ferrite films on MgO(001) and SrTiO₃(001)*. Universität Osnabrück (2016).
- [36] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2*. Springer Berlin Heidelberg (2013).
- [37] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung*. Springer Fachmedien Wiesbaden (2019).
- [38] M. Tolan. *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*. Springer Berlin Heidelberg (1999).
- [39] F. Bertram. *The structure of ultrathin iron oxide films studied by x-ray diffraction*. Universität Osnabrück (2013).
- [40] https://en.wikipedia.org/wiki/Scherrer_equation Abgerufen: 25.07.2022
- [41] H. Chikh, F. SI Ahmed, A. Afir, A. Pialoux. *In-situ X-ray diffraction study of alumina $\alpha - Al_2O_3$ thermal behavior under dynamic vacuum and constant flow of nitrogen*. Journal of Alloys and Compounds **654**, 509–513 (2016).
- [42] R. H. French. *Electronic Band Structure of Al_2O_3 , with Comparison to Alon and AlN*. Journal of the American Ceramic Society **73**, 477–489 (1990).
- [43] W. Wong-Ng, A. Goyal, R. Guo, A. S. Bhalla. *Synthesis, Properties, and Crystal Chemistry of Perovskite-Based Materials: Proceedings of the 106th Annual Meeting of The American Ceramic Society, Indianapolis, Indiana, USA 2004*. Ceramic Transactions Series John Wiley & Sons (2012).
- [44] K. van Benthem, C. Elsässer, R. H. French. *Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory*. Journal of Applied Physics **90**, 6156–6164 (2001).
- [45] M. Saghayezhian, L. Chen, G. Wang, H. Guo, E. W. Plummer, J. Zhang. *Polar compensation at the surface of SrTiO₃ (111)*. Phys. Rev. B **93**, 125408 (2016).
- [46] S. M. Hosseini. *Structural, electronic and optical properties of spinel MgAl₂O₄ oxide*. physica status solidi (b) **245**, 2800–2807 (2008).
- [47] M. Okrusch. *Mineralogie eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. Springer Spektrum Berlin Heidelberg (2014).
- [48] O. Kuschel, R. Buß, W. Spiess, T. Schemme, J. Wöllermann, K. Balinski, T. Kuschel, A. T. N’Diaye, J. Wollschläger, K. Kuepper. *From Fe₃O₄/NiO bilayers to NiFe₂O₄-like thin films through Ni interdiffusion*. Phys. Rev. B **94**, 094423 (2016).
- [49] H. Hong, J. Kim, X. Fang, S. Hong, T.-C. Chiang. *Interfacial stability of ultrathin films of magnetite Fe₃O₄ (111) on Al₂O₃ (001) grown by ozone-assisted molecular-beam epitaxy*. Applied Physics Letters **110**, 021601 (2017).
- [50] M. Preisinger. *Manipulation der elektronischen Oberflächeneigenschaften monodispersiver Eisenoxid-Nanopartikel*. Universität Augsburg (2005).
- [51] J. -B. Moussy. *From epitaxial growth of ferrite thin films to spin-polarized tunnelling*. Journal of Physics D: Applied Physics **46**, 143001 (2013).
- [52] D. Dunlop. *Rock magnetism : fundamentals and frontiers*. Cambridge University

- Press Cambridge New York (1997).
- [53] K. Ruwisch. *Charakterisierung des Exchange Bias-Systems Fe_3O_4/CoO mit SQUID und VSM*. Universität Osnabrück (2018).
- [54] O. H. Seeck, C. Deiter, K. Pflaum, F. Bertram, A. Beerlink, H. Franz, J. Horbach, H. Schulte-Schrepping, B. M. Murphy, M. Greve, O. Magnussen. *The high-resolution diffraction beamline P08 at PETRA III*. Journal of Synchrotron Radiation **19**, 30–38 (2011).
- [55] L. J. van der Pauw. *A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae and Arbitrary Shape*. Philips Technical Review **20**, 220–224 (1959).
- [56] 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).
- [57] G. C. Allen, M. T. Curtis, A. J. Hooper, P. M. Tucker. *X-Ray photoelectron spectroscopy of iron–oxygen systems*. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1525–1530 (1974).
- [58] S. Uhlenbrock. *Untersuchungen zur elektronischen Struktur einfacher Übergangsmetall-Oxide unter besonderer Berücksichtigung des Nickel-Oxids*. Universität Osnabrück (1994).
- [59] K. C. Prince, M. Matteucci, K. Kuepper, S. G. Chiuzbaian, S. Bartkowski, M. Neumann. *Core-level spectroscopic study of FeO and FeS_2* . Physical Review B **71**, 085102 (2005).
- [60] J. S. -Y. Feng, M. -A. Nicolet. *Substrate effects on the verwey transition of thin magnetite films**. Journal of Physics and Chemistry of Solids **36**, 835–838 (1975).
- [61] X. H. Liu, A. D. Rata, C. F. Chang, A. C. Komarek, L. H. Tjeng. *Verwey transition in Fe_3O_4 thin films: Influence of oxygen stoichiometry and substrate-induced microstructure*. Physical Review B **90**, 125142 (2014).
- [62] E. H. Sondheimer. *The mean free path of electrons in metals*. Advances in Physics **1**, 1–42 (1952).
- [63] R. Ramos, S. K. Arora, I. V. Shvets. *Anomalous anisotropic magnetoresistance in epitaxial Fe_3O_4 thin films on $MgO(001)$* . Physical Review B **78**, 214402 (2008).
- [64] D. Reisinger. *Magnetit in ultradünnen, epitaktischen Schichtsystemen für die Spin-elektronik*. Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften (2004).

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Wollschläger für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe „Dünne Schichten und Grenzflächen“ diese Arbeit anzufertigen. Herr Wollschläger hatte immer ein offenes Ohr für Fragen und sorgte mit seiner lockeren und witzigen Art für eine möglichst angenehme Arbeitsatmosphäre. Er verbreitete auch dadurch seine Begeisterung für das Themenfeld.

Außerdem bedanke ich mich bei Dr. Karsten Küpper, der sich bereit erklärt hat, die Position des Zweitgutachters zu übernehmen.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Jannis Thien. Er hat sich immer sehr viel Zeit genommen, um mich an die verschiedenen Messapparaturen anzuleiten. Ich konnte mich jederzeit mit allen Fragen und Problemen an ihn wenden.

Weiterer Dank gilt der feinmechanischen Werkstatt, der Elektronikwerkstatt und Gregor Steinhoff, sowie Alexander Weißbach für die technische Unterstützung im Labor.

Vielen Dank auch an die weiteren Mitglieder der Arbeitsgruppe für die Hilfsbereitschaft und die vielen netten Gespräche zwischendurch. Bei Fragen konnte ich mich immer an alle aus der Arbeitsgruppe wenden und es wurde mir stets geholfen.

Ebenfalls bedanke ich mich bei meinen Freunden, die immer an mich geglaubt haben und für mich da waren. Besonders erwähnt sei Hanna Laguta, die sich viel Zeit genommen hat, um diese Arbeit sprachlich Korrektur zu lesen.

Zuletzt möchte ich meiner Familie für die Unterstützung während des gesamten Studiums danken. Mit ihrer treuen Zuwendung haben sie dafür gesorgt, dass ich das Studium absolvieren konnte.

Ich versichere, dass ich die eingereichte Masterarbeit 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, 11. August 2022

Tobias Pollenske