

UNIVERSITÄT  OSNABRÜCK

Masterarbeit

**Synchrotronbasierte XRD
Untersuchungen zur Epitaxie von
ultradünnen Magnetitschichten auf
reinen und NiO bedeckten SrTiO₃(001)
Kristallen**

eingereicht von
Wanja Spieß - 942074

am
04. November 2015

Fachbereich Physik
AG Dünne Schichten und Grenzflächen
Prof. Dr. Joachim Wollschläger

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Kristallstrukturen	3
2.2	Gitterfehlانpassung und Verspannungen	3
2.3	XRD - Röntgenbeugung	4
2.3.1	Streuung an einem Elektron	6
2.3.2	Streuung an einem Atom	6
2.3.3	Streuung an einer Einheitszelle	7
2.3.4	Beugung an einem unendlich ausgedehntem Einkristall	7
2.3.5	CTR - Beugungsstangen	8
2.3.6	Beugung an einem halbunendlichen Kristall	9
2.3.7	Beugung an einem dünnen Film	11
2.3.8	Beugung an einem kristallinen Schichtsystem	12
2.3.9	Debye-Waller-Faktor	13
2.4	XRR - Röntgenreflektivität	14
2.4.1	Dichte der Schicht	14
2.4.2	Schichtdicke und Oberflächenrauheit	15
2.5	LEED - Beugung niederenergetischer Elektronen	17
2.5.1	Interpretation von LEED-Bildern	17
2.5.2	LEED-Reflexprofil	18
2.6	XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie	19
3	Experimentelle Grundlagen	21
3.1	Erzeugung von Röntgenstrahlen an einem Synchrotron	21
3.2	Diffraktometer	22
3.3	Datenkorrektur	23
3.3.1	Korrektur des aktiven Bereichs	24
3.3.2	Volumenkorrektur zwischen realem und reziprokem Raum	25
3.3.3	Korrektur der Polarisierung	25
3.3.4	Gesamtkorrektur	26
3.4	Probenherstellung	26
3.5	LEED	27
3.6	XPS	28
4	Materialsystem	31
4.1	SrTiO ₃ - Strontiumtitanat	31
4.2	NiO - Nickeloxid	31
4.3	Eisenoxide	32
4.3.1	Fe ₃ O ₄ - Magnetit	32
4.4	Bestimmung der tetraedrisch besetzten Gitterplätze	33

5	Messergebnisse und Diskussion	37
5.1	Substratpräparation	37
5.2	Eisenoxid-Wachstum auf SrTiO ₃ (001)	38
5.2.1	XRD	38
5.2.2	GIXRD	44
5.2.3	LEED und XPS	45
5.2.4	Diskussion	48
5.3	Nickeloxid-Wachstum auf SrTiO ₃ (001)	51
5.3.1	LEED und XPS	51
5.3.2	XRR und XRD	54
5.4	Diskussion des Nickeloxid-Wachstums	56
5.5	Eisenoxid-Wachstum auf SrTiO ₃ (001) mit einer NiO Zwischenschicht	58
5.5.1	LEED und XPS	58
5.5.2	XRR und XRD	59
5.5.3	GIXRD	63
5.5.4	Diskussion	65
6	Zusammenfassung und Ausblick	69
	Literaturverzeichnis	71
7	Anhang	75
8	Danksagung	81

1 Einleitung

Da auf Grund der fortschreitenden Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen die Grenzen des technisch realisierbaren bald erreicht sind, wird nach Alternativen im Bereich nichtflüchtiger Datenspeicher gesucht. Mögliche Ansätze hierfür bietet die *Spintronic*, welche im Gegensatz zu bisher verwendeten elektronischen Bauteilen den Spin des Elektrons zur binären Datenspeicherung nutzt [1]. Dies findet beispielsweise Anwendung in magnetischen Tunnelkontakten (MTJ = **M**agnetic **T**unnel **J**unction) die zum Beispiel durch die Änderung des magnetischen Moments, durch ein äußeres Magnetfeld, die spinabhängige Tunnelwahrscheinlichkeit ändern [2]. MTJ's Bestehen aus zwei ferro(i)magnetischen Schichten, die durch einen dünnen Isolator (einige Nanometer) voneinander getrennt sind. Durch diese Schicht können Elektronen, von einer ferro(i)magnetischen Schicht in die andere tunneln [3, 4]. Dabei ist die Tunnelwahrscheinlichkeit abhängig vom Spin des Elektrons und von der Ausrichtung der Magnetisierung der Elektroden (TMR-Effekt = **T**unnel **M**agneto **R**esistance), da nur Elektronen in ein Band mit selber Spinpolarisation tunneln können. Um das magnetische Moment der Elektroden unabhängig von einander ändern zu können und so über den Tunnelstrom eine binäre Schaltung zu erzeugen, wird eine der ferro(i)magnetischen Schichten an die antiferro(i)magnetische Zwischenschicht (z.B. NiO) koppelt. Dadurch wird das Koerzitivfeld verschoben, was eine Schaltung der Elektroden unabhängig voneinander ermöglicht. Diese Verschiebung wird als *Exchange Bias* bezeichnet.

Da der Elektronenspin während des Tunnelns erhalten bleibt ist die Tunnelwahrscheinlichkeit proportional zur Besetzungsdichte der Elektronen mit selber Spinorientierung an der Fermikante [1]. Zur Anwendung in nichtflüchtigen Speichermedien (z.B. MRAM = **M**agneto**r**esistive **R**andom **A**ccess **M**emory) ist daher eine möglichst hohe Spinpolarisation des Materials von Vorteil. Magnetit (Fe_3O_4) gilt daher als vielversprechendes Material, da es eine von der Theorie prognostizierte hundertprozentige Spinpolarisation aufweist [6, 5]. Damit Materialien, wie Magnetit, Anwendung in elektronischen Bauteilen finden, müssen zunächst die Wachstumsprozesse solcher Materialien verstanden werden. Bisher wurde Magnetit meist auf Magnesiumoxid (MgO) gewachsen, da die Gitterfehl-anpassung nur 0,3 % beträgt [11]. In dieser Arbeit soll das Wachstum und die damit verbundenen Eigenschaften ultradünner Magnetitschichten auf $\text{SrTiO}_3(001)$ untersucht werden, da sich vor allem für ultradünne Schichten die materialspezifischen Eigenschaften unter anderem durch Grenzflächeneffekte wie z.B. Verspannungen etc., grundlegend ändern können.

Aus diesem Grund hat sich diese Arbeit die Untersuchung des Einflusses der Depositionstemperatur auf die Herstellung und die daraus resultierende Qualität der Fe_3O_4 -Schichten zum Ziel gesetzt. Dabei erfolgt die reaktive Deposition von Eisen mit Sauerstoff mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) bei unterschiedlichen Substrattemperaturen. Die Hauptcharakterisierung der Proben erfolgt mittels synchrotronbasierten XRD- und GIXRD-Messungen. Zusätzlich wird die Schichtdicke mittels XRR-, die chemische Zusammensetzung mittels XPS- und die Oberflächenstruktur mittels LEED-Messungen bestimmt. Weiterhin ermöglicht ein Vergleich der Intensitäten unterschiedlicher Beu-

gungsreflexe des Magnetits mittels GIXRD eine Aussage über die Besetzungswahrscheinlichkeit der Tetraederplätze in der Magnetiteinheit zelle und die damit verbundene Ordnung der hergestellten Schicht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Kristallstrukturen

Ein idealer Kristall kann durch die unendliche Wiederholung identischer Atomgruppen (sogenannte Einheitszellen) beschrieben werden [7]. Diese setzen sich aus der Verschiebung einer ein- oder mehratomigen Basis um die drei primitiven Translationsvektoren \vec{a}_1, \vec{a}_2 und \vec{a}_3 zusammen und werden durch den Translationsvektor

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

beschrieben. Eine Einheitszelle wird durch die einzelnen primitiven Translationsvektoren aufgespannt welche auch die Kristallachsen definieren. Hierbei sind die Positionen der Atome

$$\vec{r}_A = \vec{r}_j + \vec{T} \quad (2.2)$$

in einem Kristall durch den Translationsvektor und ihre Position in der Einheitszelle (\vec{r}_j) definiert. Der Satz mathematischer Punkte an denen sich die einzelnen Atome befinden, wird als Gitter bezeichnet. Die unterschiedlichen Ebenen in einem Kristallgitter können durch die MILLER-Indizes (hkl) eindeutig beschrieben werden. Dazu legt man drei beliebige, nicht kollineare Punkte in einer Ebene fest. Die Schnittpunkte $a_1/h, a_2/k$ und a_3/l der Ebene mit den Kristallachsen a_1, a_2 und a_3 werden, sofern die MILLER-Indizes h, k und l nicht ganzzahlig sind, durch die Multiplikation der Werte mit dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen ersetzt. Das Verhältnis von h, k und l zueinander wird dabei nicht beeinflusst [7]. So gilt beispielsweise für $(hkl) = (\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{3})$ die korrekte Schreibweise (364).

2.2 Gitterfehlanpassung und Verspannungen

Wächst ein Material kristallin auf einem Substrat auf, wobei mindestens eine kristallographische Richtung erhalten bleibt, so wird dieses Wachstum als epitaktisch bezeichnet. Die Abweichung der Gitterkonstanten (Betrag der primitiven Translationsvektoren $|\vec{a}_i|$) zwischen Film (a_{Film}) und Substrat (c_{Substrat}) wird als Gitterfehlanpassung ϵ mit

$$\epsilon = \frac{a_{\text{Film}} - c_{\text{Substrat}}}{a_{\text{Substrat}}} \quad (2.3)$$

beschrieben. Diese Gitterfehlanpassung verursacht Verspannungen in den Filmen welche sich durch pseudomorphes Wachstum oder Versetzungslinien auswirken [10]. Für kleine Gitterfehlanpassungen tritt bevorzugt pseudomorphes Wachstum auf. Unter pseudomorphem Wachstum versteht man die Anpassung der lateralen Gitterkonstante an die Gitterkonstante des Substrates. Dadurch kommt es zu einer Verformung der Volumen-

einheitszelle des Films. Die Energie die dazu benötigt wird, nimmt mit der Schichtdicke des Films zu. Ab einer bestimmten Schichtdicke kommt es zur Bildung von Versetzungslinien an der Grenzfläche, da dieses energetisch günstiger ist. Die Verformung der Volumeneinheitszelle kann für kubische Kristalle nach [12] mit

$$\frac{\Delta a}{a_{\text{Volumen}}} = -\frac{1 - \nu}{2\nu} \cdot \frac{\Delta c}{c_{\text{Volumen}}} \quad (2.4)$$

beschrieben werden. Dabei sind Δa und Δc die Abweichungen der Filmgitterkonstanten von den theoretischen Volumenwerten ($a_{\text{Volumen}}, c_{\text{Volumen}}$). Das POISSON-Verhältnis ν ist eine materialspezifische Konstante welche aus den elastischen Konstanten berechnet werden kann [13, 14].

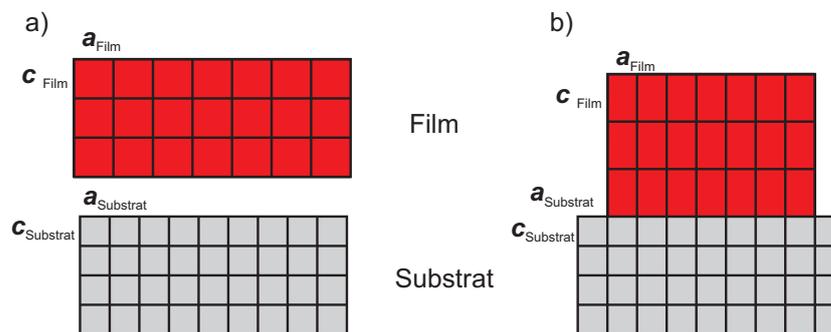


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von pseudomorphem Wachstum. a) Film und Substrat sind nicht in Kontakt. Die Gitterkonstante des Films (a_{Film} und c_{Film}) sind größer als die des Substrates (a_{Substrat} und c_{Substrat}). b) Aus dem pseudomorphem Wachstum resultiert eine Stauchung des lateralen Lagenabstandes und eine Ausdehnung in vertikaler Richtung.

2.3 XRD - Röntgenbeugung

Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction) ist die am weitesten verbreitete Methode zur strukturellen Analyse von kristallinen Festkörpern. Dabei werden Röntgenstrahlen hauptsächlich an den, um die Atomkerne gebundenen Elektronen gestreut [8] und die gebeugte Intensität gemessen.

Da der Wechselwirkungsquerschnitt der Atomkerne mit den Röntgenstrahlen wesentlich geringer ist als die der Röntgenstrahlen mit den Elektronen, wird der Beitrag der Atomkerne zur gebeugten Intensität meist vernachlässigt. Bei langreichweitig, periodisch angeordneten Atomen in einem Festkörper kommt es, durch die Streuung an den verschiedenen Atomlagen, zu konstruktiver und destruktiver Interferenz. Aus den, durch kon-

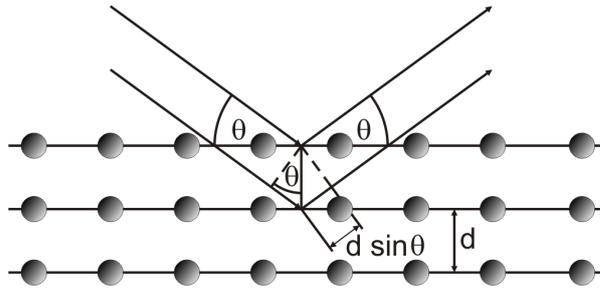


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Streuung eines unter einem Winkel θ einfallenden Röntgenstrahls. Der einfallende Strahl wird an den Netzebenen, mit Abstand d , reflektiert. Der Gangunterschied zwischen den reflektierten Strahlen beträgt hierbei $d \sin\theta$. Für ein ganzzahliges Vielfaches von 2π ist die Phasenverschiebung null und die reflektierten Strahlen überlagern sich. In diesem Fall kommt es zu konstruktiver Interferenz. Nachempfunden nach [7].

struktive Interferenz, entstandenen Beugungsreflexen können Aussagen über die Struktur des untersuchten Materials getroffen werden. Die Bedingung für das Auftreten eines BRAGG-Reflexes kann durch die BRAGG-Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad n \in \mathbb{Z} \quad (2.5)$$

beschrieben werden. Hierbei ist d , wie in Abbildung 2.2 dargestellt, der Abstand zwischen zwei Atomlagen, θ der Ein- bzw. Ausfallswinkel zwischen den Netzebenen und λ die Wellenlänge. Wird der Winkel θ passend zu dem Abstand der Netzebenen gewählt, so ist die BRAGG-Bedingung erfüllt und es tritt für ganzzahlige n konstruktive Interferenz auf.

Eine äquivalente Beschreibung der BRAGG-Bedingung liefert die LAUE-Bedingungen [7]

$$\vec{a}_1 \vec{q} = 2\pi h \quad (2.6)$$

$$\vec{a}_2 \vec{q} = 2\pi k \quad (2.7)$$

$$\vec{a}_3 \vec{q} = 2\pi l \quad (2.8)$$

mit \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 als primitive Gittervektoren, sowie h , k und l als MILLER-Indices oder ein Vielfaches davon (vgl. Kapitel 2.1). Der Streuvektor \vec{q} ist die Differenz zwischen einfallender (\vec{k}) und gestreuter Welle (\vec{k}') $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ [7]. Um Beugungsphänomene besser beschreiben zu können, bedient man sich der Modellvorstellung des reziproken Raumes, welcher eine Darstellung im Impulsraum ist. Das reziproke Gitter ist über eine FOURIERtransformation mit dem Realraum verknüpft. Die reziproken Gittervektoren sind

definiert als

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.9)$$

$$\vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.10)$$

$$\vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.11)$$

Der reziproke Gittervektor (\vec{G}) und auch der Streuvektor \vec{q} sind durch die Menge von Vektoren im Fall konstruktiver Interferenz

$$\vec{G} = \vec{q} = H\vec{a}_1^* + K\vec{a}_2^* + L\vec{a}_3^* \quad (2.12)$$

festgelegt. Für den Fall, dass H, K und L ganzzahlig sind, gilt die LAUE-Bedingung und H, K, L entsprechen einem ganzzahligen Vielfachen der MILLER-Indizes h, k und l [7].

2.3.1 Streuung an einem Elektron

Da bisher die Lage der BRAGG-Reflexe bestimmt wurde, soll nun die Streuung und die daraus resultierende Amplitude der gestreuten Welle in Abhängigkeit des Streuvektors \vec{q} bestimmt werden. Die Streuung von Röntgenstrahlen an Materie wird üblicherweise mit der Streuung an einem einzelnen Elektron mit einer Resonanzfrequenz ν_0 betrachtet, da der Wechselwirkungsquerschnitt der Elektronen wesentlich größer ist als der, der Atomkerne. Für einfallende Strahlung, welche eine Frequenz $\nu \gg \nu_0$ besitzt, liefert die THOMPSON-Gleichung unter Vernachlässigung inelastischer Streuung eine abgestrahlte Welle mit der Amplitude [9]

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{\sqrt{P}}{R} \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}_e}. \quad (2.13)$$

Hierbei ist R der Abstand zwischen Elektron und Detektor, \vec{q} der Streuvektor, A_0 die Amplitude der einfallenden Welle, c die Lichtgeschwindigkeit, e die Ladung, m_e die Masse und \vec{r}_e die Position eines Elektrons im Kristall. P bezeichnet die Polarisation der einfallenden Strahlung, welche jedoch im Laufe einer Messung in der Regel nicht verändert wird und deswegen als konstant angesehen werden kann.

2.3.2 Streuung an einem Atom

Alle delokalisierten Elektronen, die zu einem Atom gehören, können über eine zeitlich gemittelte Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ beschrieben werden. Daraus folgt für die elastische Streuung eine Beschreibung mittels eines atomaren Strukturformfaktors der Form

$$f(\vec{q}) = \int d^3r \rho(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}} , \quad (2.14)$$

welcher die FOURIERtransformation der Elektronendichte darstellt. Die Amplitude wird dann, unter Berücksichtigung eines Phasenunterschieds, der an den verschiedenen Positionen \vec{r} der delokalisierten Elektronen um das Atom gestreuten Welle [9], durch

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{\sqrt{P}}{R} \cdot f(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}_a} . \quad (2.15)$$

beschrieben. Die Position des Atoms wird hierbei durch \vec{r}_a angegeben.

2.3.3 Streuung an einer Einheitszelle

Erweitert man nun Gleichung 2.15 auf eine Einheitszelle, welche aus einer endlichen Anzahl (s) von Atomen besteht, so ergibt sich für die Amplitude eine Summation über alle Atome in dieser Einheitszelle [10] mit

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{\sqrt{P}}{R} \cdot \sum_{j=1}^s f_j(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}_j} \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}_n} . \quad (2.16)$$

Dabei ist r_n die Position der Einheitszelle und $F_{hkl}(\vec{q})$ der Strukturfaktor [10] mit

$$F_{hkl}(\vec{q}) = \sum_{j=1}^s f_j(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}_j} \quad (2.17)$$

und r_j beschreibt die Position aller Atome $j = 1, \dots, s$ die in einer Einheitszelle enthalten sind mit $r_j = 0$ dem Nullpunkt der Einheitszelle, welcher meist in einer Ecke definiert wird.

2.3.4 Beugung an einem unendlich ausgedehntem Einkristall

Erweitert man nun Gleichung 2.16 auf einen, in drei Dimensionen ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ vgl. Kapitel 2.1) unendlich ausgedehnten Kristall (vgl. Abbildung 2.4 b)), welcher sich aus einer Aneinanderreihung von identischen Einheitszellen zusammensetzt, so ergibt sich wiederum, für die Gesamtamplitude, eine Summation über alle Einheitszellen in diesem Kristall (vgl. Gleichung 2.18) [9]. Es gilt

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{\sqrt{P}}{R} \cdot \sum_n F_n(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}_n} \quad (2.18)$$

wobei die Positionen r_n der Einheitszellen ein ganzzahliges Vielfaches der primitiven Achsen sind. Diese Form kann, unter Annahme eines identischen Formfaktors, der in alle Raumrichtungen gleich ist, zu

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{\sqrt{P}}{R} \cdot F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \cdot e^{in_1 \vec{q} \vec{a}_1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \cdot e^{in_2 \vec{q} \vec{a}_2} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} \cdot e^{in_3 \vec{q} \vec{a}_3}. \quad (2.19)$$

umgeschrieben werden. Es wird hierbei über die Anzahl der Einheitszellen (N_1, N_2, N_3) in alle Raumrichtungen aufsummiert. Die Summation in eine Raumrichtung kann durch eine geometrischen Reihe beschrieben werden, es gilt

$$S_N(\vec{q}) = \sum_{n=0}^{N-1} e^{in \vec{q} \vec{a}_i} = \frac{1 - e^{iN \vec{q} \vec{a}_i}}{e^{i \vec{q} \vec{a}_i}}. \quad (2.20)$$

Jedoch kann die Amplitude einer gebeugten Welle im Experiment nicht gemessen werden sondern nur die Intensität welche proportional zu dem Betragsquadrat der Amplitude ist. Wendet man Gleichung auf die Summe nur einer Dimension von Gleichung 2.19 an, so erhält man [18] unter Substitution von $Z = \vec{q} \cdot \vec{a}$ einen Ausdruck für die messbare Intensität der Form 2.20

$$|S_N|^2 = \frac{\sin^2(N \cdot Z/2)}{\sin^2(Z/2)}, \quad (2.21)$$

welche auch als N-Spalt-Funktion (vgl. Abbildung 2.3) bekannt ist. Gleichung 2.21 beschreibt die Beugung an einem eindimensionalen Gitter, wobei Hauptmaxima auftreten wenn Z ein ganzzahliges Vielfaches von 2π ist. Zwischen den Hauptmaxima sind die LAUE-Oszillationen, welche aus $N - 2$ Nebenmaxima bestehen, die auch als „Fringes“ bezeichnet werden (vgl. Abbildung 2.3). Die Halbwertsbreite der Hauptmaxima ist proportional zu $\frac{2\pi}{N^2}$ [18] und wird für höhere N immer kleiner. Für den Grenzfall $N \rightarrow \infty$ existieren nur noch die Hauptmaxima, welche durch eine δ -Funktion beschrieben werden.

2.3.5 CTR - Beugungsstangen

Bisher wurde Beugung am unendlich ausgedehnten Kristall betrachtet. Nach der LAUE-Bedingung kann nur dann Intensität gemessen werden, wenn der Streuvektor (\vec{q}) dem reziproken Gittervektor (\vec{G}) entspricht. Daraus ergeben, auf Grund der δ -Funktion, Intensitätsmaxima an definierten Punkten (vgl. Abbildung 2.4 a)). In der Realität haben Kristalle eine endliche Ausdehnung in vertikaler Richtung. Daraus ergeben sich, unter Berücksichtigung der endlichen Eindringtiefe von Röntgenstrahlen (ca. 12 nm), die so genannten Beugungsstangen (CTR = **C**rystal **T**runcation **R**ods). Um die LAUE-Bedingung für konstruktive Interferenz bei der Streuung an einem Kristall anschaulich darzustellen bedient man sich dem Modell der EWALD-Konstruktion. Diese verknüpft den realen und

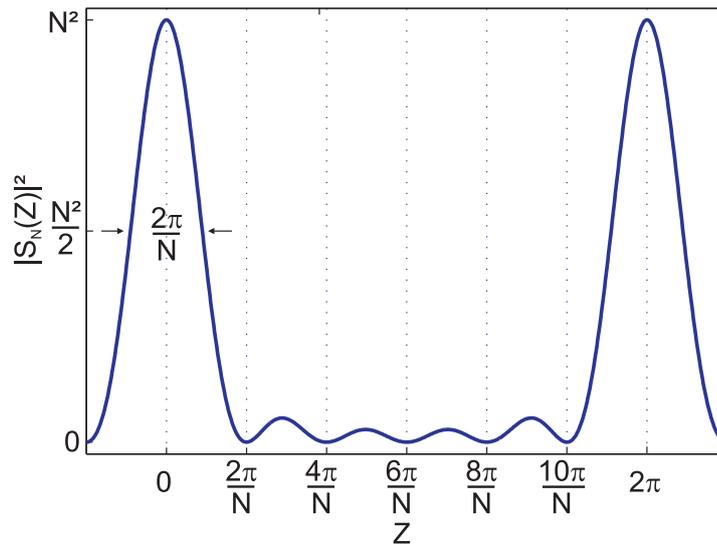


Abbildung 2.3: N-Spalt-Funktion für $N = 6$. Es existieren $N - 2$ Nebenmaxima. Die Halbwertsbreite der Hauptmaxima und die Periodizität der Nebenmaxima entspricht $\frac{2\pi}{N}$. Nachempfunden nach [15].

den reziproken Raum. Dazu zeichnet man eine Kugel im Reziproken Raum mit dem Radius $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$. Der Mittelpunkt der Kugel, welcher im Ursprung des ausfallenden Strahls k' ist, ist so zu wählen, dass der Rand der Kugel mit Radius k eine oder mehrere reziproke Beugungsstangen schneidet. Die Kugelschale ist definiert durch $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$. Im zweidimensionalen Fall schneidet die EWALD-Kugel die Beugungsstangen kontinuierlich, wohingegen der Rand der EWALD-Kugel die Beugungsreflexe eines dreidimensionalen Volumens nur für diskrete Werte schneidet. Die Schnittpunkte der Beugungsstangen mit der EWALD-Kugel definieren den gestreuten Vektor k' . Im Fall von konstruktiver Interferenz ist die LAUE-Bedingung erfüllt und es gilt Gleichung 2.12 mit

$$\vec{G} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{q}. \quad (2.22)$$

Um den Radius der EWALD-Kugel zu variieren und somit die Anzahl der Schnittpunkte zwischen Kugel und Beugungsstangen zu verändern, muss die Energie der Elektronen oder Röntgenstrahlen verändert werden, oder die Probe im Raum gedreht oder verkippt werden um die Lage der Ewaldkugel im Raum zu verschieben. Das Beugungsbild liefert somit Informationen über die Positionen der Atome im Gitter des Realraums.

2.3.6 Beugung an einem halbumendlichen Kristall

Bei einem halbumendlichen Kristall, welcher als Modellvorstellung für eine Substratoberfläche herangezogen werden kann, ist, durch die Begrenzung des Kristalls in eine Raumrichtung, die Beugung nicht mehr isotrop und die Beugungsreflexe werden entlang

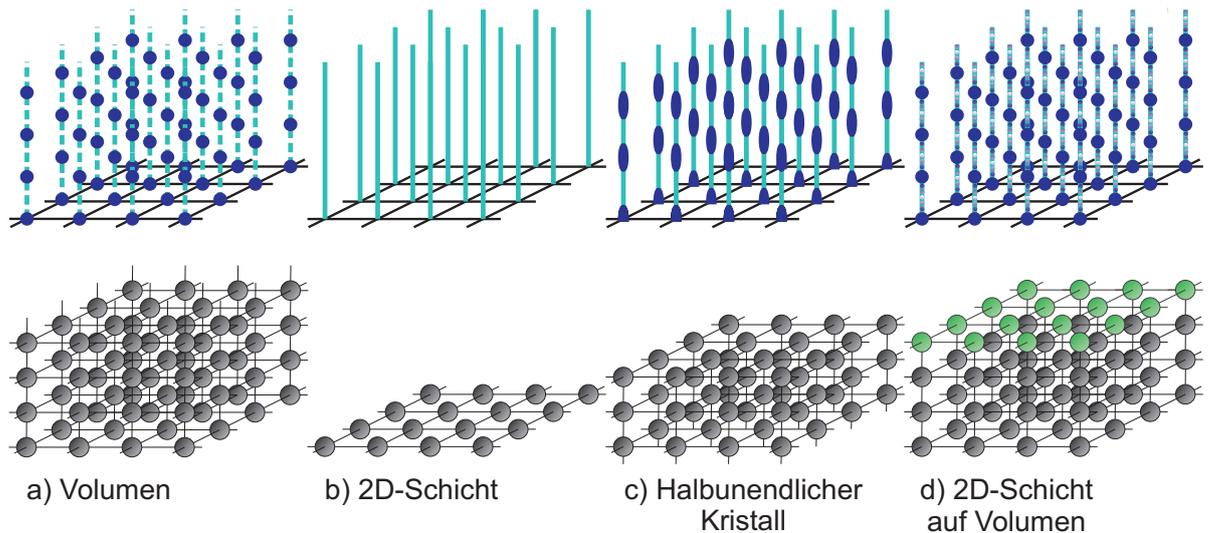


Abbildung 2.4: Darstellung der Beugungsstangen im reziproken Raum für a) einen in drei Dimensionen ausgedehnten Einkristall, b) eine zweidimensionale Schicht, c) ein halbunendlicher Kristall der in eine Raumrichtung beschränkt ist und d) eine dünne Schicht bestehend aus einer atomaren Lage auf einem halbunendlichen Kristall. Die obere Reihe ist eine Darstellung im reziproken Raum, die untere, eine Darstellung im Realraum. Entnommen und verändert von [8].

der Beugungsstangen und parallel zur Normalen der Oberfläche verzerrt (vgl. Abbildung 2.4 c)). Unter Berücksichtigung eines Dämpfungsfaktor aufgrund der Absorption in tieferen Lagen ergibt sich für den halbunendlichen Kristall (vgl. Abbildung 2.4 d))

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{\sqrt{P}}{R} \cdot F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \cdot e^{i n_1 \vec{q} \vec{a}_1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \cdot e^{i n_2 \vec{q} \vec{a}_2} \sum_{n_3=-\infty}^{N_3(n_1, n_2)} \cdot e^{i n_3 \vec{q} \vec{a}_3} e^{n_3 \epsilon} . \quad (2.23)$$

Abhängig von der Absorption der Röntgenstrahlen im Material variiert die Dämpfung und tiefere Lagen tragen daher weniger zur Gesamtintensität bei. Daher muss ein Dämpfungsfaktor $e^{n_3 \epsilon}$, wie in Gleichung 2.23 ergänzt werden. Die Summe der Lagenanzahl ($N_3(n_1, n_2)$) in Abhängigkeit der lateralen Position (n_1, n_2) gibt die mittlere Rauheit der Oberfläche an, also eine Mittlung über die Unterschiede des Oberflächenhöhenprofils. Geht man von einer unendlichen, lateralen Ausdehnung aus, so ergibt sich aus

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{\sqrt{P}}{R} \cdot F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \frac{e^{(i \vec{q} \vec{a}_3 + \epsilon)} \cdot N_3(n_1, n_2)}{1 - e^{-(i \vec{q} \vec{a}_3 + \epsilon)}} \quad (2.24)$$

unter Berücksichtigung, dass die Summen über n_1 und n_2 eine mittlere Höhe $N_3(n_1, n_2)$

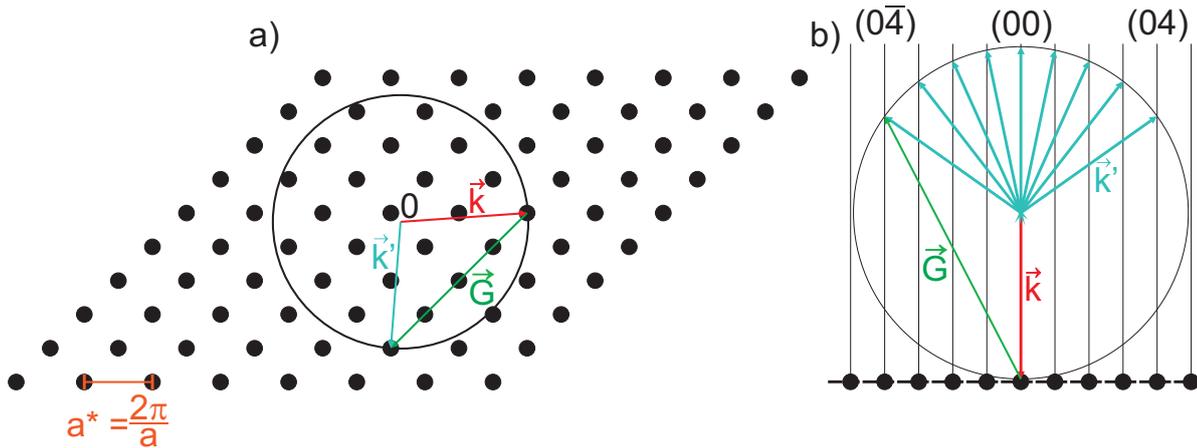


Abbildung 2.5: EWALD-Konstruktion für a) Beugung an einem dreidimensionalen Gitter mit einem reziproken Gitterabstand $a^* = \frac{2\pi}{a}$ (mit a als Gitterabstand im Realraum) und b) an einer zweidimensionalen Oberfläche. Für Konstruktive Interferenz ist die LAUE-Bedingung erfüllt und es gilt $\vec{G} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{q}$. Entnommen und verändert nach [10].

von Null ergeben

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot \frac{e^2 N_1 N_2 \sqrt{P}}{m_e c^2 R} \cdot F(\vec{q}) \frac{\langle e^{iN_3(n_1, n_2)(\vec{q} \cdot \vec{a}_3 + \epsilon)} \rangle}{1 - e^{-(i\vec{q} \cdot \vec{a}_3 + \epsilon)}}. \quad (2.25)$$

für die Amplitude. Durch Annahme eines GAUSS-Profiles für die Höhenverteilung $N_3(n_1, n_2)$ ergibt sich, mit der Standardabweichung (σ) der Höhenverteilung der Kristalloberfläche (mittlere Rauheit) eines halbusendlichen Kristalls [18, 15]

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot \frac{e^2 N_1 N_2 \sqrt{P}}{m_e c^2 R} \cdot F(\vec{q}) \frac{e^{-\sigma^2(1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{a}_3))}}{1 - e^{-(i\vec{q} \cdot \vec{a}_3 + \epsilon)}}. \quad (2.26)$$

für die Gesamtamplitude. Die genaue Herleitung von Gleichung 2.26 ist in [15] nachzulesen.

2.3.7 Beugung an einem dünnen Film

Die Beugung an einem dünnen Film (vgl. Abbildung 2.4 c)) kann ähnlich hergeleitet werden wie die Beugung an einem halbusendlichen Kristall. Bei der Herleitung müssen jedoch einige Veränderungen beachtet werden. Zum einen muss die Rauheit des dünnen Films sowohl an der Oberfläche als auch an der Unterseite zwischen Substrat und Film berücksichtigt werden, da der Film nur wenige Atomlagen dick ist. Aus diesem Grund werden zwei Höhenfunktionen für die Oberseite und die Unterseite des dünnen Films

eingeführt ($N_3^+(n_1, n_2)$ und $N_3^-(n_1, n_2)$). Die Schichtdicke \bar{N}_3 ist durch die mittlere Anzahl der Einheitszellen in vertikaler Richtung gegeben. Zum Anderen kann die Dämpfungskonstante (ϵ vgl. Gleichung 2.23) auf Grund der geringen Schichtdicke und der endlichen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen vernachlässigt werden. Daraus ergibt sich, für die Amplitude

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{\sqrt{P}}{R} \cdot F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=N_3^-(n_1, n_2)}^{N_3^+(n_1, n_2)} \cdot e^{in_3 \vec{q} \cdot \vec{a}_3} \quad (2.27)$$

$$= A_0 \cdot \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{\sqrt{P}}{R} \cdot F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \frac{e^{iN_3^-(n_1, n_2) \vec{q} \cdot \vec{a}_3} - e^{iN_3^+(n_1, n_2) \vec{q} \cdot \vec{a}_3} + 1}{1 - e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}_3}}. \quad (2.28)$$

Ähnlich wie beim halbumendlichen Kristall können die Summen als Mittelungen mit u_3^+ und u_3^- als Abweichung der mittleren Schichtdicke \bar{N}_3 an der Oberseite und an der Unterseite des dünnen Films betrachtet werden, woraus sich für die Amplitude

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot \frac{e^2 N_1 N_2 \sqrt{P}}{m_e c^2 R} \cdot F(\vec{q}) \frac{\langle e^{iu_3^- \vec{q} \cdot \vec{a}_3} \rangle - e^{i\bar{N}_3 \vec{q} \cdot \vec{a}_3} \langle e^{iu_3^+ \vec{q} \cdot \vec{a}_3} \rangle}{1 - e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}_3}} \quad (2.29)$$

ergibt [15]. Durch erneute Annahme (vgl. Gleichung 2.26) eines GAUSS-Profiles für die Abweichungen der Schichtdicke (u_3^+ und u_3^-) ergibt sich für die Gesamtamplitude

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot \frac{e^2 N_1 N_2 \sqrt{P}}{m_e c^2 R} \cdot F(\vec{q}) \frac{e^{-\sigma_-^2 (1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{a}_3))} - e^{i\bar{N}_3 \vec{q} \cdot \vec{a}_3} e^{-\sigma_+^2 (1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{a}_3))}}{1 - e^{i\vec{q} \cdot \vec{a}_3}}. \quad (2.30)$$

mit σ_+ und σ_- als *rms*-Rauheit an der Ober- und Unterseite der Schicht.

2.3.8 Beugung an einem kristallinen Schichtsystem

Um den Intensitätsverlauf der gebeugten Röntgenstrahlen eines reales Schichtsystems, bestehend aus einer oder mehreren Schichten auf einem Substrat berechnen zu können, muss man die Summe der Intensitäten aus allen Einzelschichten und dem Substrat nehmen. Daraus folgt

$$A_{\text{ges}}(\vec{q}) = A_{\text{Substrat}}(\vec{q}) + \sum_n \Theta_n e^{i\vec{q} \cdot \vec{p}_n} \cdot A_{\text{Schicht},n}(\vec{q}) \quad (2.31)$$

für die Gesamtamplitude. Dabei muss der Besetzungsfaktor Θ_n eingeführt werden, um Unreinheiten und Fehlstellen im Kristall zu beschreiben. Die Phasendifferenz Zwischen dem Substrat und den Schichten wird durch den Phasenfaktor $e^{i\vec{q} \cdot \vec{p}_n}$ berücksichtigt. Dabei ist \vec{p}_n der Phasenvektor, welcher eine Summation über alle Grenzflächenvektoren \vec{g}_j und

die Phasenverschiebung $\bar{N}_{cj}\vec{c}_j$ mit

$$\vec{p}_n = \sum_{j=0}^{n-1} \vec{g}_j + \bar{N}_{cj}\vec{c}_j \quad (2.32)$$

ist. Der Grenzflächenvektor \vec{g}_j definiert dabei den Abstand und die laterale Verschiebung zwischen der n-ten und n+1-ten Lage.

2.3.9 Debye-Waller-Faktor

Gleichung 2.16 gilt für eine Einheitszelle in dem sich Atome an unveränderlichen Positionen befinden. Jedoch kommt es in der Realität zu Verschiebungen der Atome von ihren theoretischen Positionen durch Versetzungen im Gitter, Fehlstellen, Defekte etc.. Diese führen zu einer Abnahme der Amplitude und zu einem Anstieg des Untergrundes. Weiterhin schwingen Atome um ihre theoretische Position im Kristall. Diese Schwingungen lassen sich auf zwei eindeutige Effekte zurückführen. Der erste Effekt, auch als Nullpunktfluktuationen bekannt, ist ein rein quantenmechanischer, temperaturunabhängiger Effekt und resultiert aus der HEISENBERSCHE-UNSCHÄRFERELATION [18]. Der zweite Effekt tritt für endliche Temperaturen auf, bei denen Gitterschwingungen (Phononen) erzeugt werden, welche die Amplitude der Gitterschwingungen erhöhen. Dies führt zu einer Phasenverschiebung der an den Atomen gestreuten Röntgenstrahlung und einem damit einhergehenden Anstieg der Untergrundintensität. Die Schwingungseffekte werden durch die Annahme einer zeitlich gemittelten Atomposition R_j und einer Verschiebung u aus der Ruhelage im zeitlich gemittelten Strukturfaktor der Form

$$\overline{F(\vec{q})} = \sum_{j=1}^s f_j(\vec{q}) \cdot \overline{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j + \vec{u})}} \quad (2.33)$$

$$= \overline{e^{i\vec{q} \cdot \vec{u}}} \sum_{j=1}^s f_j(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \quad (2.34)$$

berücksichtigt. Nach [18] ergibt sich durch eine Reihenentwicklung

$$\overline{F(\vec{q})} = e^{-\frac{1}{6} |\vec{q}|^2 |\vec{u}|^2} \sum_{j=1}^s f_j(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} . \quad (2.35)$$

Analog zu [16] wird der DEBYE-WALLER-Faktor als

$$D = \frac{1}{6} |\vec{u}|^2 \quad (2.36)$$

definiert. Somit wird die Änderung der Schwingung durch den DEBEYE-WALLER-Faktor (D) im Strukturfaktor der Form

$$\overline{F(\vec{q}, D)} = e^{-D|\vec{q}|^2} \sum_j f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}_j} \quad (2.37)$$

mit einbezogen. Je größer die Abweichung der Atompositionen von ihrer ursprünglichen Lage ist, desto stärker wirkt sich der DEBEYE-WALLER-Faktor durch eine Abnahme der Reflexintensität für höhere Beugungsordnungen aus [15, 17].

2.4 XRR - Röntgenreflektivität

Die Röntgenreflektivität (XRR - **X-Ray Reflectivity**) ermöglicht es Aussagen über die Elektronendichte, die Rauheiten und die Dicken von verschiedenen Schichten auf einer Probe zu treffen. Dabei wird die Probe mit Röntgenlicht, unter einem Einfallswinkel θ ($0^\circ - 5^\circ$) bestrahlt und die reflektierte Intensität unter einem Winkel von 2θ gemessen. Es handelt sich hierbei um eine spekulare Messmethode, was bedeutet, dass Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel ist. Trifft der einfallende Strahl auf die Oberfläche, so wird ein Teil des Strahls reflektiert und ein Teil dringt in die Schicht ein. Abhängig vom Brechungsindex der einzelnen Schichten variiert der kritische Winkel bis zu welchem Totalreflexion auftritt ($\theta < \theta_{krit}$). Für Winkel, die größer sind als θ_{krit} , wird ein Teil des einfallenden Strahls an den planparallelen Grenzflächen zwischen den unterschiedlichen Materialien reflektiert und ein Teil transmittiert. Daraus entsteht eine winkelabhängige Interferenz, die Aufschluss über die jeweiligen Schichtdicken liefert. Die Abnahme der Intensitäten für höhere Winkel ist ein Maß für die Grenzflächenrauheit. Die folgenden Betrachtungen orientieren sich an [18]. Die ausführlichen Rechnungen sind in [18] dargestellt.

2.4.1 Dichte der Schicht

Für den komplexen Brechungsindex von Röntgenstrahlen gilt

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.38)$$

mit der Dispersion δ und der Absorption β , welche materialspezifische Konstanten sind. Hier ist r_0 die Streuamplitude eines Elektrons, ρ_a die Elektronendichte und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen. Um Einflüsse möglicher Röntgenabsorptionskanten zu berücksichtigen wird der atomare Formfaktor $f(Q)$ um dispersionsabhängige Korrekturterme ($f' + if''$) erweitert [18]

$$f(Q) = f_0 + f' + if'' \quad (2.39)$$

Daraus folgt für n

$$n = 1 - \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \cdot \rho_a (f_0 + f' + i f''). \quad (2.40)$$

Somit kann aus δ und β die Dichte ρ bestimmt werden. Für Mischverbindungen kann unter Kenntnis von δ und β die Gesamtdichte (ρ_{ges}) bestimmt werden. Dabei gilt $\delta \approx 10^{-5}$ und $\beta \approx 10^{-6}$. Für kleine Winkel ($\theta < \theta_{krit}$) folgt für den Brechungsindex, unter Vernachlässigung der Schichtabsorption ($\beta = 0$), nach dem SNELLIUSSCHEM Brechungsgesetz und der Cosinusnäherung zu

$$1 - \delta = \cos(\theta_{krit}) \quad (2.41)$$

$$\approx 1 - \frac{\theta_{krit}^2}{2} \quad (2.42)$$

$$\Rightarrow \theta_{krit} \approx \sqrt{2\delta} \quad (2.43)$$

Der kritische Winkel zeichnet sich durch einen starken Abfall der Intensität aus (vgl. Abbildung 2.6).

2.4.2 Schichtdicke und Oberflächenrauheit

Für Winkel, größer als der kritische Winkel, dringen die Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ in die Schicht ein und werden an der nächsten planparallelen Schicht reflektiert. Es kommt zu winkelabhängigen Interferenzen der an den verschiedenen Schichten reflektierten Strahlen. Durch konstruktive Interferenz von den, an den Grenzfläche reflektierten Strahlen kommt es winkelabhängig zu einer Oszillation der gebeugten Intensität. Diese Oszillationen werden KIESSIG-Fringes genannt. Da es sich um ein spekulares Messverfahren handelt ist nur die senkrechte Komponente des Streuvektors q am Streuprozess beteiligt und es gilt

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta). \quad (2.44)$$

Die Schichtdicke

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q} \quad (2.45)$$

ergibt sich somit aus dem Abstand der Oszillationen, also aus der Differenz des Streuvektors.

Gleichung 2.45 gilt jedoch nicht für Mehrschichtsysteme in denen mehrere Grenzflächen auftreten, da der Gangunterschied zwischen mehreren Strahlen sowie Mehrfachstreuungen berücksichtigt werden müssen. Dies kann mit Hilfe des PARRATT-Algorithmus [20]

der Form

$$R_{j-1,j} = \frac{r_{j-1,j} + R_{j,j+1} \cdot e^{id_j q_j}}{1 + r_{j-1,j} R_{j,j+1} \cdot e^{id_j q_j}} \quad (2.46)$$

rekursiv gelöst werden. Dabei ist d_j die Dicke der j-ten Schicht, q_j der Streuvektor der j-ten Schicht und $r_{j-1,j}$ entspricht dem FRESNEL-Reflexionskoeffizienten der Grenzfläche zwischen (j-1)-ter und j-ter Schicht.

Die Rauheit σ ist damit ein Maß für die mittlere Höhenverteilung in der Dicke der Schicht. Sie führt zu einer Abschwächung der Intensität (vgl. Abbildung 2.6) für größere Winkel. Die Abschwächung fließt mit einem Abschwächungsfaktor der Intensität der Form

$$I \propto \rho \cdot e^{-\frac{d}{2\sigma^2}} \quad (2.47)$$

mit ein [18].

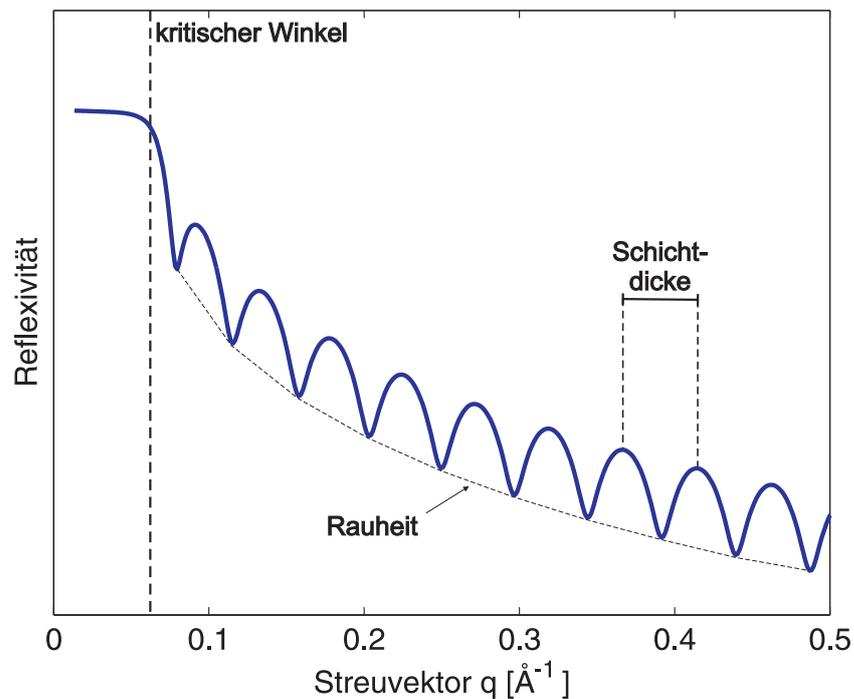


Abbildung 2.6: Exemplarische XRR-Kurve. Die Schichtdicke resultiert aus dem Abstand der einzelnen Oszillationen. Die Abschwächung der Oszillationen für größere Winkel ist ein Maß für die Rauigkeit der einzelnen Schichten. Der kritische Winkel ist abhängig von der Elektronendichte der Schicht.

2.5 LEED - Beugung niederenergetischer Elektronen

Durch die elastische Beugung niederenergetischer, langsamer Elektronen (LEED = **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) an einer periodisch geordneten Oberfläche kann man Aussagen über die Kristallstruktur und Oberflächenmorphologie von Kristallen treffen. Die Intensität des gebeugten Elektronenstrahls gibt Aufschluss über die Anordnung der Atome in einer Einheitszelle. Das Beugungsmuster, welches aus den gebeugten Strahlen entsteht, liefert Informationen über die Struktur des Kristallgitters. Um Beugung und somit auch die BRAGG- bzw. LAUE-Bedingung graphisch darstellen zu können verwendet man die EWALD-Konstruktion [10] für eine zwei dimensionale Schicht (vgl. Kapitel 2.3.5).

Die Beugung niederenergetischer Elektronen basiert auf zwei fundamentalen Prinzipien. Zum einen ist die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Materie im Bereich von wenigen Atomlagen. Somit kommt es überwiegend zu elastischer Streuung an den obersten Lagen der Probe. Weiterhin ist die DE BROGLIE-Wellenlänge (λ) von Elektronen mit

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}}, \quad \lambda[\text{\AA}] = \sqrt{\frac{150}{E(\text{eV})}} \quad (2.48)$$

gegeben. Wobei h das PLANCK'sche-Wirkungsquantum und m_e die Masse eines Elektrons darstellen. Die Energie (E) der Elektronen liegt üblicherweise in einem Bereich zwischen 30 eV und 200 eV woraus eine Wellenlänge von $\sim 1 - 2 \text{ \AA}$ resultiert, welche kleiner ist als der Abstand zwischen den Atomen [10]. Aus diesen Gründen liefern LEED-Messungen überwiegend Informationen über die zweidimensionale Oberfläche der Probe.

2.5.1 Interpretation von LEED-Bildern

Da an der Oberfläche eines Kristalls ungesättigte Bindungen sein können, kann es zur Bildung von Einheitszellen kommen, die sich von den Einheitszellen des Kristalls unterscheiden. Für diese Oberflächeneinheitszelle gilt analog zu Gleichung 2.1

$$\vec{T}_O = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 \quad n_1, n_2 \in \mathbb{Z}. \quad (2.49)$$

mit \vec{b}_1 und \vec{b}_2 als Vektoren der Oberflächeneneinheitszelle. Diese können mit den Vektoren des Volumengitters (\vec{a}_1 und \vec{a}_2) durch die Matrixoperation P verknüpft werden

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} \\ P_{21} & P_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}. \quad (2.50)$$

Sind die eingeschlossenen Winkel der beiden Einheitszellen gleich, so kann die Kurznotation nach E.A. WOOD angewendet werden

$$X(hkl) \left(\frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \right) R\alpha. \quad (2.51)$$

$X(hkl)$ beschreibt das Material und dessen kristalline Orientierung, die relative Rotation der Oberflächen- und der Volumeneinheitszelle (mit den Basisvektoren b_1, b_2 und a_1, a_2) zueinander wird durch den Winkel α beschrieben.

2.5.2 LEED-Reflexprofil

Kristalldefekte, Inseln, Atomare Stufen oder eine Reduzierung der Domänengröße, führen zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreiten gegenüber den Reflexen einer idealen Oberfläche, da die Reflexbreite invers mit der Anzahl von regelmäßigen Streuzentren verknüpft ist [10]. Durch eine endliche Kohärenzlänge (für Elektronen im Bereich von 100 Å) und eine instrumentelle Begrenzung der LEED-Apparatur besitzen die Reflexe selbst für eine ideale Oberfläche mit einer perfekten, periodischen Oberflächenstruktur, noch immer eine endliche Breite [10]. Eine qualitative Oberflächenanalyse aus der Halbwertsbreite eines LEED-Reflexes um sensitiv auf Stufenkanten zu sein, kann nur für Energien erfolgen, bei denen die EWALD-Kugel die L -Stange in einem Punkt schneidet, der zwischen zwei BRAGG-Reflexen liegt. Dieser Punkt auf der L -Stange kann durch

$$L = \frac{K_{\perp} \cdot c}{2 \pi} \quad (2.52)$$

berechnet werden. Wobei c der vertikale Lagenabstand des jeweiligen Materials und K_{\perp} die Höhe von der Oberfläche aus mit

$$K_{\perp} = \vec{k} + \sqrt{\vec{k}'^2 - \left(2\pi \cdot \frac{\sqrt{2}}{a}\right)^2} \quad (2.53)$$

in der die EWALD-Kugel die L -Stange schneidet. Hierbei ist a die laterale Gitterkonstante und \vec{k} und \vec{k}' die Vektoren der ein- beziehungsweise ausfallenden Welle mit

$$k^{(\prime)} = \frac{\sqrt{2} m_e E}{\hbar}. \quad (2.54)$$

Der Schnittpunkt der EWALD-Kugel mit der L -Stange ist somit abhängig von der Energie E der Elektronen und deren Masse m_e . Die Reflexprofiluntersuchung in Kapitel 5.3.1 und Kapitel 5.5.1 wurden bei einer Energie von 70eV durchgeführt. Dies entspricht $L \approx 2.66$ und liegt somit nicht auf einem BRAGG-Reflex.

2.6 XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die bisher behandelten Methoden geben überwiegend Aufschluss über die Struktur eines Kristalls. Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie (**XPS** = **X**-ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy) ist es möglich die elektronische Struktur des zu untersuchenden Materials an oder nahe der Oberfläche zu untersuchen. Die Photoelektronenspektroskopie basiert auf dem photoelektrischen Effekt bei dem ein Elektron mit der Bindungsenergie E_i von einem Photon der Energie $\hbar\omega$ angeregt wird und den Kristall mit einer kinetischen Energie

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_i - \phi \quad \text{mit} \quad \phi = E_{\text{Vakuum}} - E_{\text{Fermi}} \quad (2.55)$$

verlässt. Die Austrittsarbeit ϕ ist dabei die Energiedifferenz, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron aus dem Material zu lösen. Dazu muss die Energie des eingestrahelten Photons größer sein als die Summe der Austrittsarbeit und der Bindungsenergie des Elektrons ($\hbar\omega \geq E_i + \phi$). Weiterhin wird davon ausgegangen, dass sich das herausgelöste Elektron in Richtung Vakuum bewegt und es dabei zu keinen Zusammenstößen kommt bei denen das Elektron Energie verliert. Üblicherweise wird für die Anregung der Photoelektronen eine Röntgenquelle (100eV-10keV [10]) verwendet. Die hohe Energie der Röntgenphotonen ermöglicht es innerhalb der mittleren freien Weglänge (≈ 10 nm) Materialien zu messen. Die Bindungsenergie (vgl. Gleichung 3.6) ist charakteristisch für die elektronische Struktur und somit auch für die chemische Zusammensetzung des zu untersuchenden Materials. Weiterhin können über die Verschiebung und die Form des Signals ebenfalls Aussagen über die chemische Zusammensetzung getroffen werden.

Die Austrittsarbeit ϕ ist meist unbekannt, sie kann jedoch durch den Vergleich mit einem Referenzspektrum wie z.B. Au4f, bestimmt werden.

In einem XPS-Spektrum treten neben den Hauptsignalen zusätzliche Signale auf, welche aus der Anregung höherer Zustände bei der Photoemission resultieren. Diese Signale treten in der Nähe der Hauptsignale auf und werden Satelliten genannt. Satelliten werden in zwei Klassen unterteilt. Zum Einen in intrinsische Satelliten, welche aus intra-atomaren Relaxationen resultieren und zum Anderen extrinsische Satelliten, die auf extra-atomaren Prozessen zurückzuführen sind [21].

Intrinsische Satelliten treten auf, wenn ein zweites Elektron des Atoms angeregt wird. Dies wirkt sich durch einen Verlust der kinetischen Energie des zuerst angeregten Elektrons aus. Das zweite Elektron wird entweder aus dem Atom herausgelöst (*shake-off*) oder in einen höheren energetischen Zustand angeregt (*shake-up*).

Die extrinsische Satelliten treten meist bei Metalloxiden auf und basieren auf Ladungstransfereffekten. Weiterhin gibt es noch Satelliten, welche auf Streuung oder die Erzeugung von Plasmonenschwingungen zurückzuführen sind. Diese wirken sich durch eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien aus.

Weiterhin können zusätzlich AUGER-Elektronen ausgelöst werden. Durch das eingestrahelte Röntgenlicht wird ein Elektron aus der Probe gelöst, welches ein Loch hinterlässt. Dieser Platz wird von einem weiteren Elektron aus einem höheren Energieniveau besetzt. Bei diesem Relaxationsprozess gibt das Elektron die Energiedifferenz ab. Ist die

Energiedifferenz groß genug, wird ein weiteres Elektron aus der Probe emittiert. Dieses Elektron wird als AUGER-Elektron bezeichnet.

3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die, für diese Arbeit wichtigen Mess- und Probenpräparationsmethoden erläutert. Da die meisten Messungen dieser Arbeit an Synchrotrons durchgeführt wurden, wird zunächst die Entstehung von Röntgenstrahlen an Synchrotrons behandelt.

3.1 Erzeugung von Röntgenstrahlen an einem Synchrotron

Die Verwendung von Synchrotronröntgenstrahlen (Synchrotronstrahlung) bietet einige Vorteile gegenüber konventionellen Laborröntgenquellen. Zum einen ist die Intensität höher, zum anderen sind der Strahldurchmesser und die Strahldivergenz geringer. Weiterhin ist die Energie und somit auch die Wellenlänge durchstimmbar.

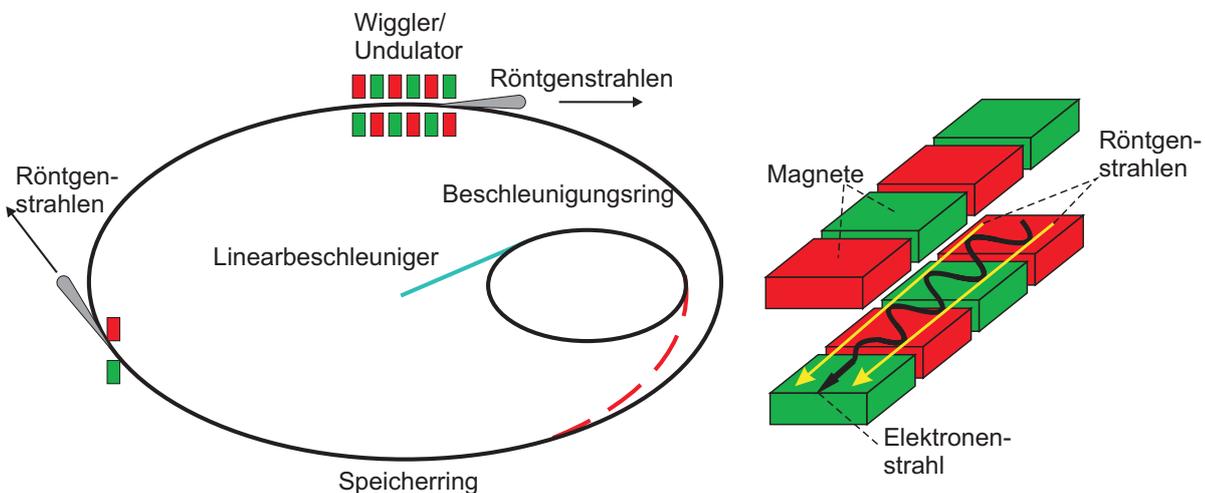


Abbildung 3.1: Links: Schematische Darstellung eines Synchrotrons bestehend aus einem Linearbeschleuniger, einem Beschleunigungsring und einem Speicherring in dem sich Elektronen mit konstanter Geschwindigkeit nahe Lichtgeschwindigkeit bewegen. Die Teilchen werden durch Magnete auf einer Kreisbahn gehalten (LORENTZ-Kraft) und strahlen kontinuierlich Röntgenstrahlen ab. Um die Brillanz der Röntgenstrahlung zu erhöhen werden Wiggler oder Undulatoren (rechts) verwendet, die den Teilchenstrahl durch eine Anordnung von Magneten mit wechselnder Polarität in eine sinusförmige Bewegung versetzen. Entnommen und Nachempfunden aus [24, 15]

Um Synchrotronstrahlung zu erzeugen, müssen geladene Teilchen (Elektronen oder Positronen) auf einer Kreisbahn beschleunigt werden. Dies geschieht in einem dreistufigen Prozess. Zunächst werden die Teilchen in einem Linearbeschleuniger mit bis zu 100 MeV

[22] auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und anschließend in einen Beschleunigungsring eingespeist, da die Aufrechterhaltung der Energie durch die Länge des Linearbeschleunigers beschränkt ist. Um die Teilchen auf die erforderliche Geschwindigkeit zu beschleunigen werden im Beschleunigungsring hochfrequente elektrische Wechselfelder (Hohlraumresonatoren) verwendet. Anschließend werden die Teilchen in den Speicherring indiziert, wo sie sich mit konstanter Geschwindigkeit auf einer Kreisbahn bewegen. Durch die kontinuierliche Richtungsänderung wird elektromagnetische Strahlung kegelförmig in tangentialer Richtung emittiert. Um die Intensität der Synchrotronstrahlung zu erhöhen, verwendet man z.B. Wiggler oder Undulatoren, die den Teilchenstrahl durch eine Anordnung von Magneten mit wechselnder Polarität in eine sinusförmige Bewegung versetzen. Durch den ständigen Richtungswechsel der Teilchen im Undulator kommt es bei geeigneter Wahl des Abstandes zur konstruktiven Interferenz der emittierten Strahlung. Die Energie der emittierten Strahlung liefert ein kontinuierliches Spektrum. Die für das jeweilige Experiment benötigte Energie der Röntgenstrahlung kann über einen Monochromator eingestellt werden. Die Qualität der Synchrotronstrahlung wird in Brillianz gemessen. Die Brillianz von Synchrotronstrahlung der dritten Generation (mit Undulatoren), wie sie z.B. an PETRA III verwendet wird, liegt im Bereich von 10^{18} Photonen / Sekunde / 0.1% bw / mA (max. 100mA) [23].

3.2 Diffraktometer

Die Röntgendiffraktometrie- und Röntgenreflektometriemessungen wurden am DESY (Deutsches Elektronen Synchrotron) und am ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) durchgeführt. Sowohl an der Beamline BM25 des ESRF's als auch an der Beamline P08 des DESY's wurde ein sechs-Kreis-Diffraktometer verwendet. Exemplarisch ist die schematische Darstellung des Diffraktometers der Messstation BM25 des ESRF's in Abbildung 3.2 dargestellt. Als Detektor wurde am BM25 ein Punktdetektor und am P08 ein 2D-Flächendetektor verwendet. Der Vorteil eines Flächendetektors gegenüber eines Punktdetektors ist, dass der Detektor einen großen Ausschnitt des reziproken Raums abdeckt. Um die Probe mittig im Strahl zu positionieren, kann sie in T_x und T_z verschoben werden (vgl. Abbildung 3.2). Für spekulare XRD- und XRR-Messungen wird entlang der (00L)-Stange gemessen. Da der Winkel der Probe (χ) relativ zum einfallenden Strahl kontinuierlich während der Messung verändert wird, muss die vertikale Verkippung des Detektors (δ) demnach 2χ betragen. Für spekulare Beugung wird die horizontale Position des Detektors (Γ) nicht verändert. Für die GIXRD-Messungen (**G**razing **I**ncidence **X**-**R**ay **D**iffraction = Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall) werden Beugungsstangen abseits der (00)-Stange gemessen. Dazu wird der Winkel χ konstant ($\approx 1^\circ$) unter streifendem Einfall gelassen und der Detektor im Raum um δ und Γ bewegt. Weiterhin wird die Probe um die Achse senkrecht zur Oberfläche (φ) rotiert damit jeder Reflex im Raum erreicht werden kann. Die Auswertung der 2D-Bilder dieser Arbeit erfolgt für die Einfachschichten (vgl. Kapitel 5.3) mittels des Programms „ImageStack“.

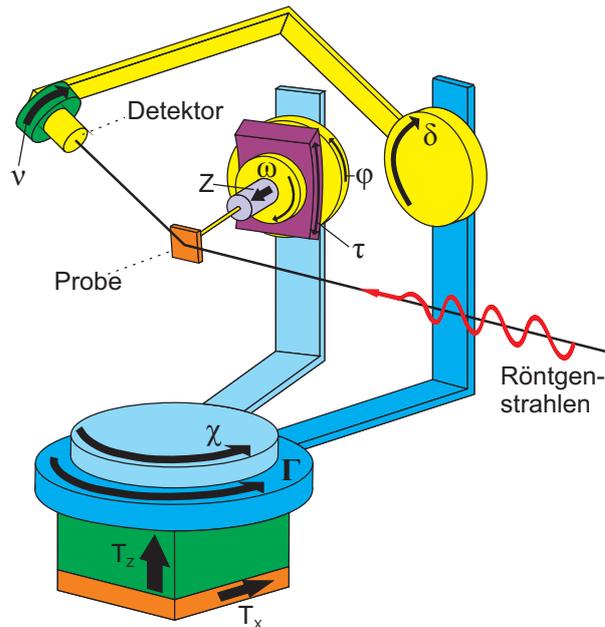


Abbildung 3.2: Darstellung des sechs-Kreis-Diffraktometers der Beamline BM25 am ESRF(European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble. Es wurden der Übersichtlichkeit halber nicht alle Bewegungsrichtungen eingezeichnet. Durch den Winkel φ kann die Probe um die Normale zur Oberfläche und mit χ parallel zur Oberfläche gedreht werden. Der gebeugte Strahl wird anschließend mit einem Detektor gemessen, welcher horizontal durch Γ und vertikal über δ verstellbar ist. Entnommen aus [27].

Das Prinzip ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Dabei wird in einem Bild exemplarisch eine ROI (**R**egion **O**f **I**nterest) gewählt, welche für alle Bilder dieser Messung übernommen wird. Die gemittelte Intensität über alle Pixel in einer ROI eines Bildes, ergibt einen Datenpunkt. Weiterhin kann durch das Legen einer zweiten ROI außerhalb der Reflexe ein Untergrund abgezogen werden. Im Laufe einer Messung werden wie bereits beschrieben die Winkel durchgeföhren und dementsprechend bewegen sich die Reflexe durch das Bild. So kommt es z.B. in Abbildung 3.3 zu einer Oszillation in der Intensität da die einzelnen LAUE-Oszillationen die ROI durchlaufen. Ein Punktdetektor besteht im Gegensatz dazu nur aus einem einzelnen Pixel. Der Vorteil eines 2D-Flächendetektors gegenüber eines Punktdetektors ist, dass man über den gesamten Reflex integrieren kann. Weiterhin ermöglicht ein Punktdetektor nur das Messen des Reflexprofils. Aussagen über die Form des Reflex sind nicht möglich.

3.3 Datenkorrektur

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Korrektur von experimentellen Beugungsdaten die auf Grund des experimentellen Aufbaus notwendig sind. Die folgenden Korrekturen

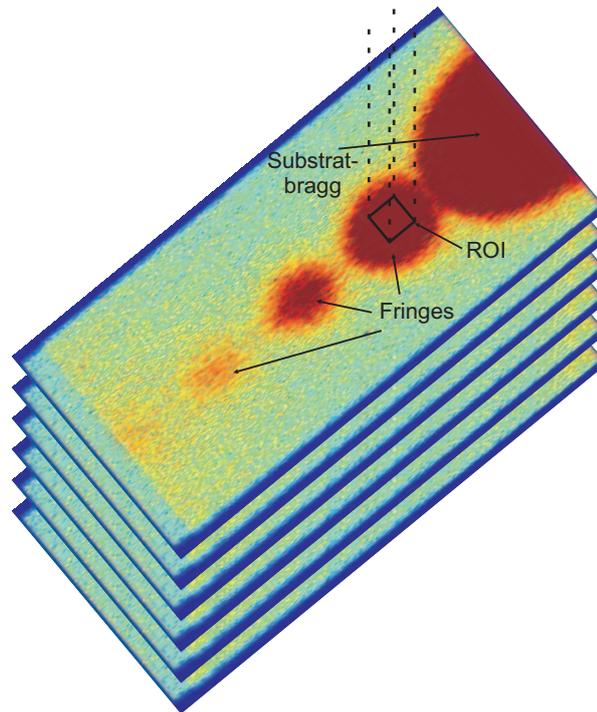


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Auswertung von 2D-Flächendetektorbildern. Es wird exemplarisch für ein Bild eine ROI (**R**egion **O**f **I**nterest) gewählt. Dieser Bereich wird für alle anderen Bilder übernommen und die Intensität für die Pixel in dieser ROI gemittelt. Jede ROI eines Bildes ergibt einen Datenpunkt.

stützen sich auf [19]. Dabei sind drei Korrekturen zu beachten. Die Winkelbezeichnung entspricht den eingezeichneten Winkeln in Abbildung 3.2.

3.3.1 Korrektur des aktiven Bereichs

Bei dem aktiven Bereich ("active area") einer Probe handelt es sich um den vom Röntgenstrahl ausgeleuchteten Teil. Dieser hat einen Durchmesser d , welcher durch die Schlitzbreite definiert ist. Die aktive Fläche einer Probe ist abhängig vom Winkel zwischen ein- und ausfallendem Strahl, relativ zur Probenoberfläche. Dies wird durch die Flächenkorrektur F für den spekularen Fall durch

$$F = \frac{1}{\sin(\chi)} \quad (3.1)$$

und für GIXRD mit

$$F = \frac{1}{\sin(\delta)} \quad (3.2)$$

korrigiert.

3.3.2 Volumenkorrektur zwischen realem und reziprokem Raum

Um die Änderung des integrierten Volumens zwischen realem und reziprokem Raum auszugleichen, verwendet man eine geometrische Korrektur, die üblicherweise als LOR-ENTZ-Faktor L bezeichnet wird. Er wird dargestellt als

$$L = \frac{1}{\sin(\Gamma)}, \quad (3.3)$$

wohingegen für spekulare Beugung

$$L = \frac{1}{\sin(\chi)} \quad (3.4)$$

gilt.

3.3.3 Korrektur der Polarisation

Der Polarisationsfaktor

$$P = p_h P_{hor} + P_{ver} (1 - p_h) \quad (3.5)$$

$$= p_h(1 - (\sin(\varphi)\cos(\Gamma)\cos(\delta) + \cos(\varphi)\sin(\delta))^2) + \sin^2(\Gamma)\cos^2(\delta)(1 - p_h) \quad (3.6)$$

mit p_h als horizontale Komponente der Polarisation. In Experimenten wird die vertikale Polarisationskomponente P_{ver} meist vernachlässigt, da durch die Wiggler oder Undulatoren hauptsächlich ein horizontal polarisierter Röntgenstrahl erzeugt wird. Mit dieser Vereinfachung ergibt sich für die Polarisation im streifendem Einfall

$$P_{hor,GIXRD} = 1 - (\sin(\varphi)\cos(\Gamma)\cos(\delta) + \cos(\varphi)\sin(\delta))^2. \quad (3.7)$$

Für den spekularen Fall muss der Polarisationsfaktor wegen des horizontalen Aufbaus nicht beachtet werden.

3.3.4 Gesamtkorrektur

Die gemessene Intensität (I_{exp}) muss nun durch die drei zuvor behandelten Faktoren korrigiert werden. Für die korrigierte Intensität gilt

$$I_{korr} = \frac{I_{exp}}{FLP} \quad (3.8)$$

mit

$$I_{korr,GIXRD} = \frac{\sin(\delta)\sin(\Gamma)I_{exp}}{1 - (\sin(\varphi)\cos(\Gamma)\cos(\delta) + \cos(\varphi)\sin(\delta))^2} \quad (3.9)$$

und

$$I_{korr,pek} = \sin^2(\chi)I_{exp}. \quad (3.10)$$

3.4 Probenherstellung

Alle, für diese Arbeit, hergestellten Proben wurden im Ultrahochvakuum (UHV) hergestellt. Als Substrat wurde SrTiO_3 verwendet (vgl. Kapitel 4), worauf mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE = **M**olecular **B**eam **E**pitaxy) reine Magnetitschichten (Fe_3O_4) oder Doppelschichten mit Nickeloxid (NiO) als Zwischenschicht aufgedampft wurden. Ein Verdampfer ist exemplarisch in Abbildung 3.4 dargestellt.

Das Prinzip dabei ist, dass durch ein glühendes Wolframfilament eine Patrone mit

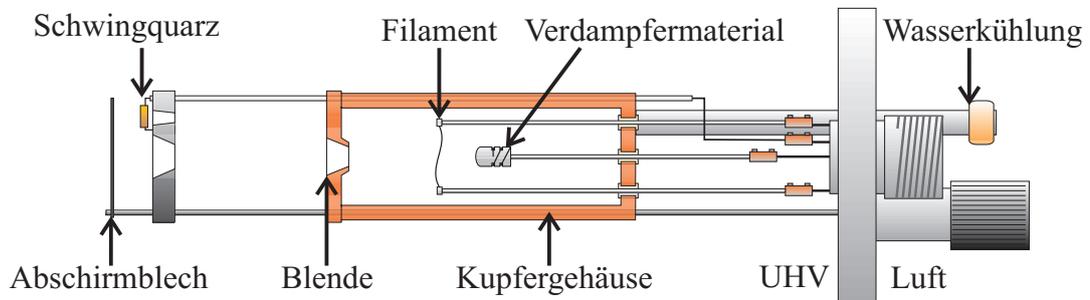


Abbildung 3.4: Exemplarische Darstellung eines Verdampfers. Durch ein Filament werden Elektronen emittiert, welche auf eine Patrone, an der eine positive Hochspannung von ca. 1,2 kV angelegt ist, beschleunigt werden. Durch die dabei entstehende Hitze werden die Atome der Patrone sublimiert. Die Aufdampfmenge wird über einen Schwingquartz gemessen und durch ein Abschirmblech reguliert. Entnommen aus [25].

dem entsprechenden Material (in diesem Fall Eisen) verdampft wird. Dies geschieht, indem an die Patrone eine positive Hochspannung von ca. 1,2 kV angelegt wird, was

dazu führt, dass die negativ geladenen Elektronen auf die Patrone beschleunigt werden und die Atome der Patrone, durch die dadurch entstehende Hitze, sublimieren. Da das Substrat, mit einer Abmessung von ca. (1×1) cm homogen bedampft werden soll, ist der Aufbau umgeben von einem Kupfergehäuse mit einer Öffnung in Richtung der Probe, wodurch ein gerichteter Molekularstrahl erzeugt wird. Um die Aufdampfmenge zu kontrollieren, wird ein Schwingquarz verwendet, der mit seiner Resonanzfrequenz ν_{Res} schwingt. Wird Material auf den Quarz aufgebracht, verändert sich dadurch seine Masse und die Resonanzfrequenz verändert sich. Zur Kalibrierung des Verdampfers wird eine Kalibrierungsprobe hergestellt, von der mittels Röntgenreflektometrie die Schichtdicke in Abhängigkeit der Frequenzdifferenz $\Delta\nu_{Res}$ bestimmt wird. Um den Aufdampfprozess zu unterbrechen, kann die Verdampferöffnung mittels eines Abschirmblechs verdeckt werden. Um die Substrate zu heizen, wird ein Filament mit einer Leistung von 50 Watt hinter dem Substrat betrieben. Durch die Wärmestrahlung und die, aus dem Filament emittierten Elektronen, kann die Probe langsam auf die gewünschte Temperatur von bis zu $400^\circ\text{C} \approx 670\text{K}$ geheizt werden. Um höhere Temperaturen erreichen zu können, muss an die Probe, ähnlich wie bei einem Verdampfer, eine positive Hochspannung angelegt werden, um die Anzahl der auf die Probe treffenden Elektronen zu erhöhen. Jedoch kann das Anlegen einer Hochspannung an die Probe ebenfalls Auswirkungen auf den Aufdampfprozess haben. Weiterhin wurden, zur Entfernung von Kohlenstoffverbindungen von der Oberfläche, die Proben unter einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-4} mbar 45 Minuten bei 400°C geheizt. Um, wie in dieser Arbeit, Oxidschichten herzustellen, wurde während des Aufdampfprozess ein Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar bei Nickel und $5 \cdot 10^{-6}$ mbar bei Eisen [29] gehalten um Nickeloxid und Magnetit herzustellen.

3.5 LEED

LEED-Messungen ermöglichen eine in-situ Charakterisierung der Oberfläche direkt nach dem Aufdampfen unter UHV-Bedingungen. Eine schematische Darstellung einer LEED-Apparatur ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Durch ein Filament werden Elektronen emittiert. Diese werden durch einen WEHNELT-Zylinder (W) gebündelt und durch die Anode (A) auf die Probenoberfläche beschleunigt. Anschließend werden sie durch ein elektrisches Linsensystem auf die Probenoberfläche fokussiert. Der gebeugte Strahl wird auf einem gekrümmten Leuchtschirm sichtbar gemacht. Vor dem Leuchtschirm ist ein Gitter, das auf dem selben Potenzial wie der Probenhalter liegt, um eine Verzerrung des Beugungsmusters zu verhindern. Weiterhin reflektiert ein weiteres Gitter die inelastisch gebeugten Elektronen.

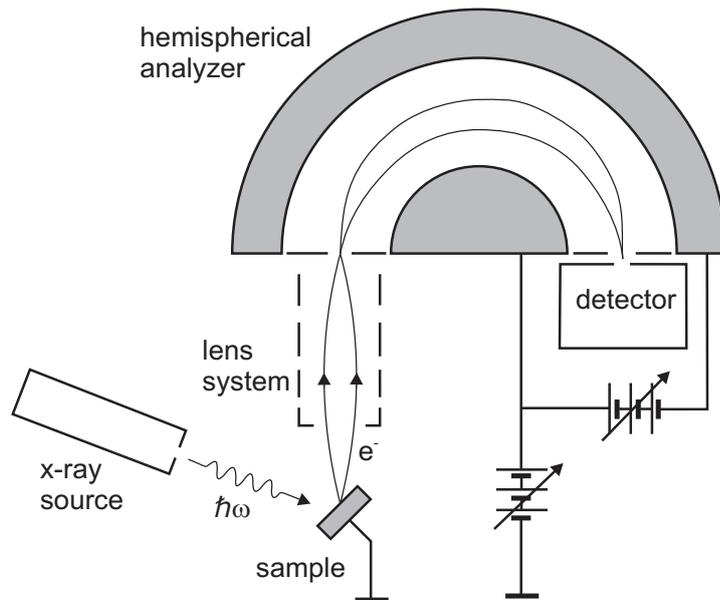


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung eines XPS-Aufbau. Durch die eingestrahnten Röntgenstrahlen werden Photoelektronen emittiert. Diese werden durch ein Linsensystem gebündelt und in den Halbkugelanalysator eingestrahlt. Nur Elektronen mit der richtigen Energie können durch das elektrische Feld des Analysators zum Detektor gelangen. Eine Veränderung des elektrischen Feldes liefert ein energieabhängiges, materialspezifisches Spektrum. Entnommen aus [24] und nachempfunden nach [10].

4 Materialsystem

4.1 SrTiO₃ - Strontiumtitanat

Die Einheitszelle von STO (SrTiO₃ = Strontiumtitanat, vgl. Abbildung 4.1) besteht aus einem kubischen Grundgitter der Perowskit-Struktur. Die Ecken der Einheitszelle sind mit Ti-Atomen besetzt zwischen denen auf den Kantenmitten jeweils O-Atome sind. In der Mitte der Einheitszelle befindet sich Sr-Atom. Die Ti-Atome sind dabei von sechs O-Atomen in Form eines Oktaeders umgeben. STO hat eine Volumengitterkonstante von $a_1 = a_2 = a_3 = 3,905 \text{ \AA}$. Die Oberfläche kann entweder eine TiO₂-terminierung oder eine SrO-terminierung aufweisen. Bei der Herstellung von SrTiO₃(001), wie es in dieser Arbeit verwendet wurde, liegt zunächst eine Mischform der Oberflächenterminierung vor. Die Oberfläche kann nachträglich durch ein Ätzverfahren mit Flusssäure (HF) TiO₂-terminiert werden. In reiner Form ist STO ein transparenter, diamagnetischer Isolator. Durch dotieren mit 0,05% Niob (Nb) wird das Substrat leitend, was Aufladungseffekte bei LEED- und XPS-Messungen verhindert. Durch das dotieren wird das Substrat bläulich.

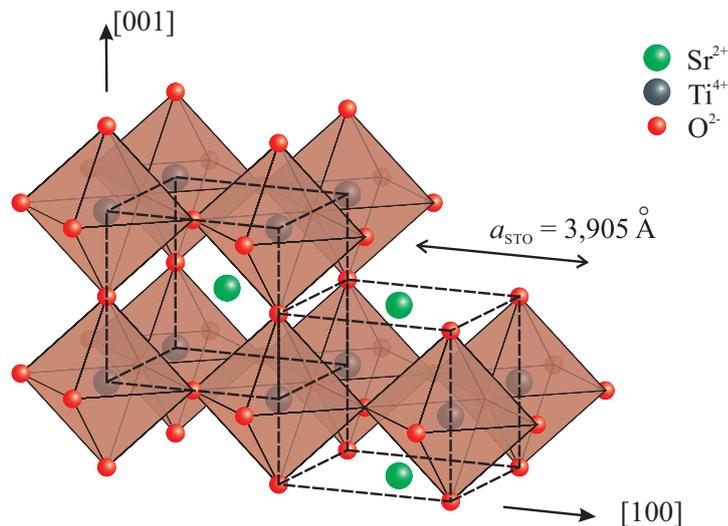


Abbildung 4.1: SrTiO₃-Einheitszelle bestehend aus einem Ti⁴⁺-, einem Sr²⁺- und drei O²⁻-Ionen. Entnommen aus [28].

4.2 NiO - Nickeloxid

Nickel(II)-oxid (NiO) weist, ähnlich wie NaCl, eine Steinsalzstruktur auf und hat mit einer Gitterkonstanten von $a = 4,176 \text{ \AA}$ eine Gitterfehlpassung zu STO von ca. +6,5%. Nickeloxid ist antiferromagnetisch und hat eine Steinsalzstruktur. Durch eine Bandlücke von 3,7 eV weist NiO Halbleitereigenschaften auf. Die Oberflächeneinheitszelle von

NiO(001) ist im Vergleich zur Volumeneinheit zelle um 45° gedreht und die Gitterkonstante ist um einen Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ kleiner. Weiterhin kann NiO an der Oberfläche Sauerstoffatome anlagern, die das Nickel- zu Sauerstoffverhältnis zu Ni_2O_3 hin verschieben.

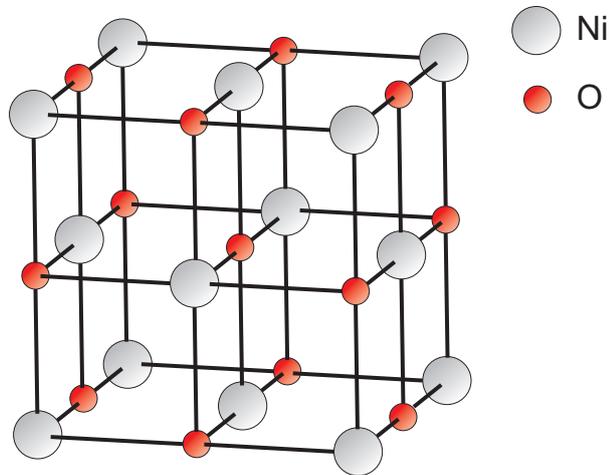


Abbildung 4.2: Volumeneinheit zelle von Nickel(II)-oxid (NiO).

4.3 Eisenoxide

Eisenoxide entstehen durch das reaktive Aufdampfen von Eisen mit Sauerstoff. Dabei können mehrere verschiedene Arten der Eisenoxide entstehen. Die bekanntesten sind: Wüstit (FeO), Magnetit (Fe_3O_4) und Hämatit oder Maghemit (Fe_2O_3).

4.3.1 Fe_3O_4 - Magnetit

Magnetit (Fe_3O_4) kristallisiert in der inversen Spinel-Struktur. Der Kristall kann nach der allgemeinen Formel AB_2O_4 mit $\text{A} = \text{Fe}^{3+}$ und $\text{B} = [\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]$ geschrieben werden ($\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}] \text{O}_4$). Dies bedeutet, dass im Idealfall ein Drittel aller Eisenplätze mit Fe^{3+} -Ionen und die restlichen Eisenplätze gleichmäßig mit Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Ionen besetzt sind. Die Tetraederplätze nennt man A-Plätze und die Oktaederplätze nennt man B-Plätze. Die O^{2-} -Ionen formen ein fcc-Untergitter [31]. Mit einer Gitterkonstante von $a = 8,3963 \text{ \AA}$ hat Magnetit eine Gitterfehlpassung von +7% zu STO und 0,5% zu NiO.

Durch die antiparallele Kopplung von Spinmomenten zwischen oktaedrischen und tetraedrischen Gitterplätzen ist Magnetit ferrimagnetisch mit einem magnetischen Moment von $4\mu_B$. Eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Überstruktur ist charakteristisch für die (001)-Oberfläche von Magnetit [32, 33, 34]. Diese Überstruktur ist zum einen auf eine Oberflächenterminierung, bestehend aus tetraedrisch orientierten Ionen im Kristall, zurückzuführen oder

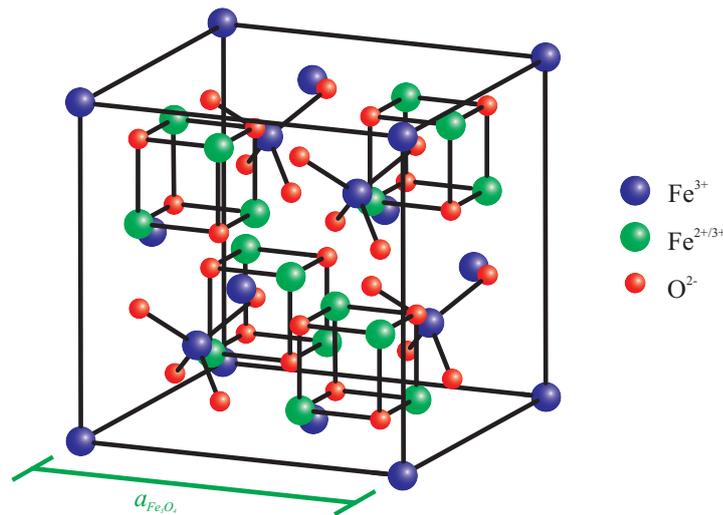


Abbildung 4.3: Volumeneinheit zelle von Magnetit (Fe_3O_4). Entnommen aus [15].

auf eine oktaedrisch orientierte Oberflächenterminierung, bei der die Eisenionen jedoch verschoben zu ihrer ursprünglichen Position im Kristall an der Oberfläche angeordnet sind [30].

4.4 Bestimmung der tetraedrisch besetzten Gitterplätze

In Abbildung 4.4 sind die BRAGG-Reflexe, der in dieser Arbeit verwendeten Materialien im reziproken Raum dargestellt. Die Achsenskalierung bezieht sich auf die $\text{SrTiO}_3(001)$ -Einheitszelle. Gestrichelte Linien kennzeichnen die Beugungsstangen des $\text{SrTiO}_3(001)$ -Substrats. Die Bereiche, die in dieser Arbeit mittels XRD und GIXRD gemessen wurden, sind gelb markiert. Die Bezeichnung der Reflexe bezieht sich auf die Kristallstruktur des jeweiligen Materials ($\text{STO}(001) \Rightarrow \text{P} = \text{Perowskit}$, Magnetit $\Rightarrow \text{S} = \text{Spinell}$, Nickeloxid $\Rightarrow \text{R} = \text{Rock-salt}$). Die mit offenen Symbolen gekennzeichneten BRAGG-Reflexe des Magnetits resultieren ausschließlich aus tetraedrisch besetzten Gitterplätzen.

Der Strukturfaktor (vgl. Abbildung 4.5 b))

$$F_{\text{ges}}(\vec{q}) = F_{\text{tetraedrisch}}(\vec{q}) + F_{\text{oktaedrisch}}(\vec{q}) + F_{\text{Sauerstoff}}(\vec{q}) \quad (4.1)$$

ergibt sich aus den einzelnen Beiträgen der verschiedenen Gitterplätze (vgl. Abbildung 4.5 a)) in der Magnetiteinheit zelle. Das Betragsquadrat des Gesamtstruktur factors ist direkt proportional zur gebeugten Intensität (vgl. Abbildung 4.5 c)). Aus Abbildung 4.5 a) ist ersichtlich, dass manche Reflexe (hier zum Beispiel der $(224)_S$ -Reflex) nur aus tetraedrisch besetzten Gitterplätzen resultieren. Dies ermöglicht es, die Intensitäten

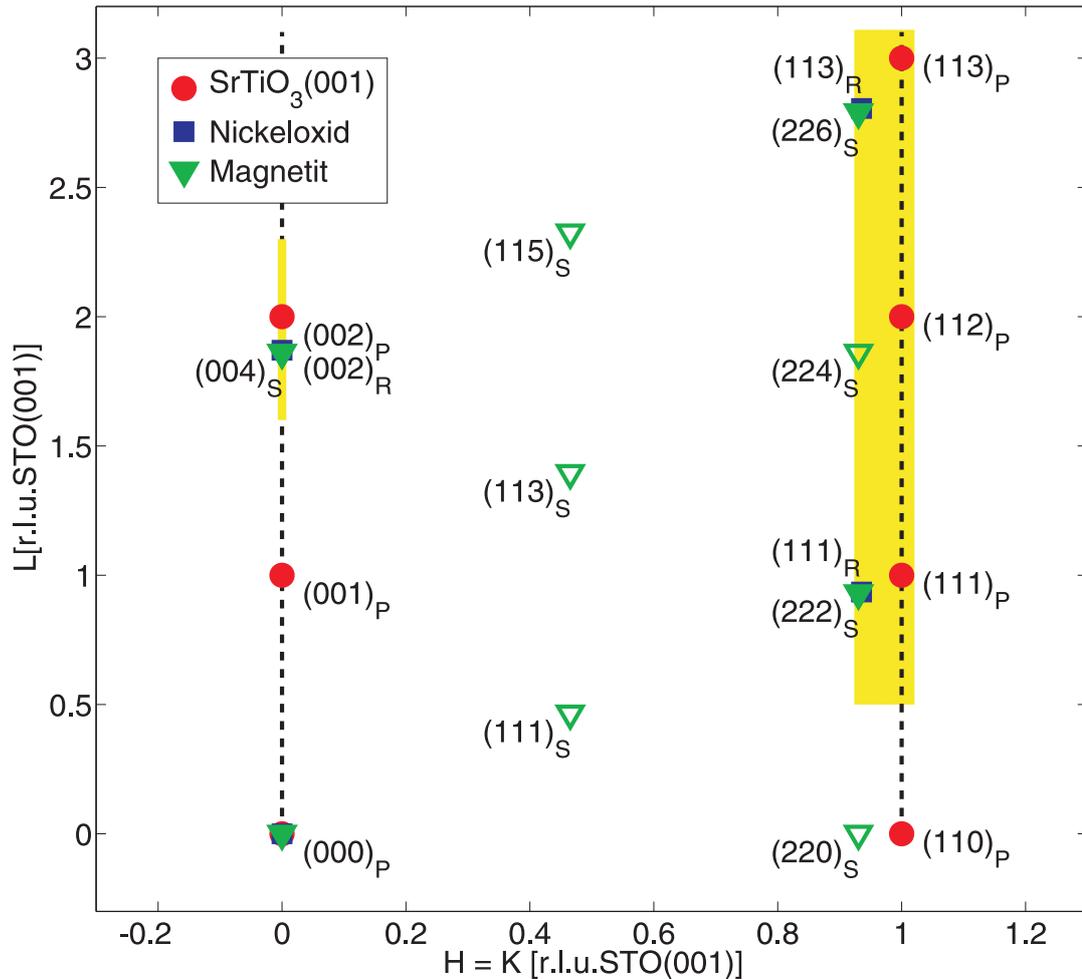


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der BRAGG-Peaks im reziproken Raum. Offene Symbole kennzeichnen Reflexe, die ausschließlich aus den tetraedrisch besetzten Gitterplätzen resultieren. Gestrichelte Linien kennzeichnen die Beugungsstangen des SrTiO₃(001)-Substrats. Die Bereiche, die in dieser Arbeit mittels XRD und GIXRD gemessen wurden, sind gelb markiert. Nachempfunden nach [15].

einiger BRAGG-Reflexe zu vergleichen und daraus Erkenntnisse über die mittlere Besetzung der tetraedrischen Gitterplätze in der Magnetiteinheit zelle zu erlangen. Man geht davon aus, dass die Fe³⁺-Ionen, welche die tetraedrischen Gitterplätzen (A-Plätze) besetzen, nicht ausschließlich die Plätze besetzen, sondern teilweise zwischen oktaedrischen und tetraedrischen Gitterplätzen verteilt sind [15]. Auf dieser Basis ist der Strukturfaktor des Magnetitfilms abhängig von der Wahrscheinlichkeit ϵ , mit der sich die Fe³⁺-Ionen von ihren ursprünglichen Positionen auf den oktaedrischen Gitterplätzen anordnen. Für

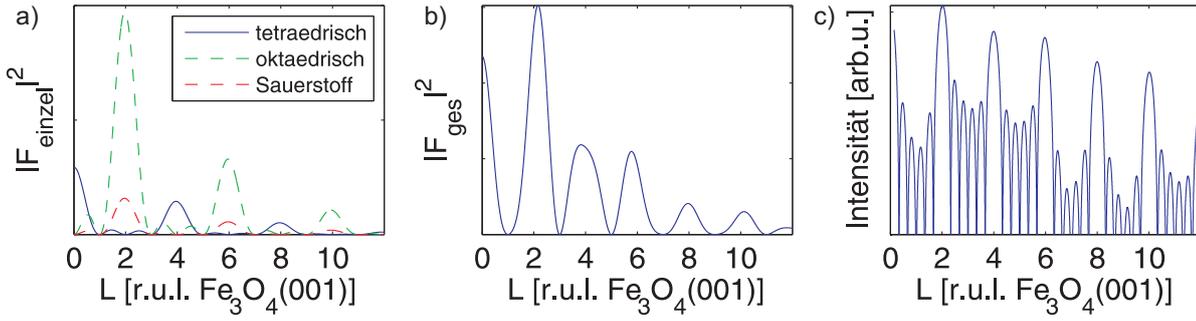


Abbildung 4.5: a) Beiträge der einzelnen Gitterplätze zu dem Gesamtstrukturfaktor. b) Gesamtstrukturfaktor von Magnetit. c) Simulation der gebeugten Intensität eines Magnetit Films. Alle Darstellungen sind entlang der $(11L)_P$ -Stange. Entnommen aus [15].

den Strukturfaktor gilt demnach

$$F(\vec{q}) = (1 - \epsilon)F_{\text{Fe}_3\text{O}_4}(\vec{q}) + \epsilon F_{\text{Fe}_{0.75}\text{O}}(\vec{q}) \quad (4.2)$$

mit $F_{\text{Fe}_3\text{O}_4}(\vec{q})$ als Strukturfaktor einer ideale Magnetiteinheit zelle und $F_{\text{Fe}_{0.75}\text{O}}(\vec{q})$ als Strukturfaktor einer Einheitszelle mit gleicher Stöchiometrie aber ohne tetraedrisch besetzter Gitterplätze [15].

In Abbildung 4.6 a) ist die $(22L)_S$ -Stange des Magnetits für verschiedene Besetzungswahrscheinlichkeiten ϵ der tetraedrischen Gitterplätze in der Magnetiteinheit zelle dargestellt. Sind die Tetraederplätze nicht besetzt ($\epsilon = 1$), dann ist die Intensität des $(224)_S$ -Reflexes null. Somit können aus dem Intensitätsverhältnis zwischen dem $(224)_S$ - und dem $(222)_S$ -Reflex über ϵ (vgl. Abbildung 4.6 b)) Aussagen über die Besetzung der Tetraederplätze des hergestellten Films getroffen werden. Dazu muss zuvor die integrierte Intensität

$$I \propto |F(\vec{q})|^2 \cdot D \quad (4.3)$$

durch das Betragsquadrat des Strukturfaktors und den DEBYE-WALLER-Faktor (D) (vgl. Kapitel 2.3.9) korrigiert werden. Da der Strukturfaktor nach Gleichung 4.2 von der Wahrscheinlichkeit ϵ , mit der sich die Fe^{3+} -Ionen von ihren ursprünglichen Positionen auf den oktaedrischen Gitterplätzen anordnen, abhängt, muss die Besetzungswahrscheinlichkeit iterativ genähert werden. Der Ausgangspunkt ist eine ideale Magnetiteinheit zelle ($\epsilon = 0$). Aus dem Intensitätsverhältnis zwischen $(224)_S$ - und $(222)_S$ -Reflex ergibt sich nach Abbildung 4.6 b) eine Besetzungswahrscheinlichkeit, für welche ein neuer Strukturfaktor bestimmt werden kann. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Abweichung der Wahrscheinlichkeit ϵ zwischen zwei Iterationsschritten kleiner als 0.025 ist. Zur Korrektur des DEBYE-WALLER-Faktors wird eine GAUSS-Funktion an den $(222)_S$ - und $(226)_S$ -

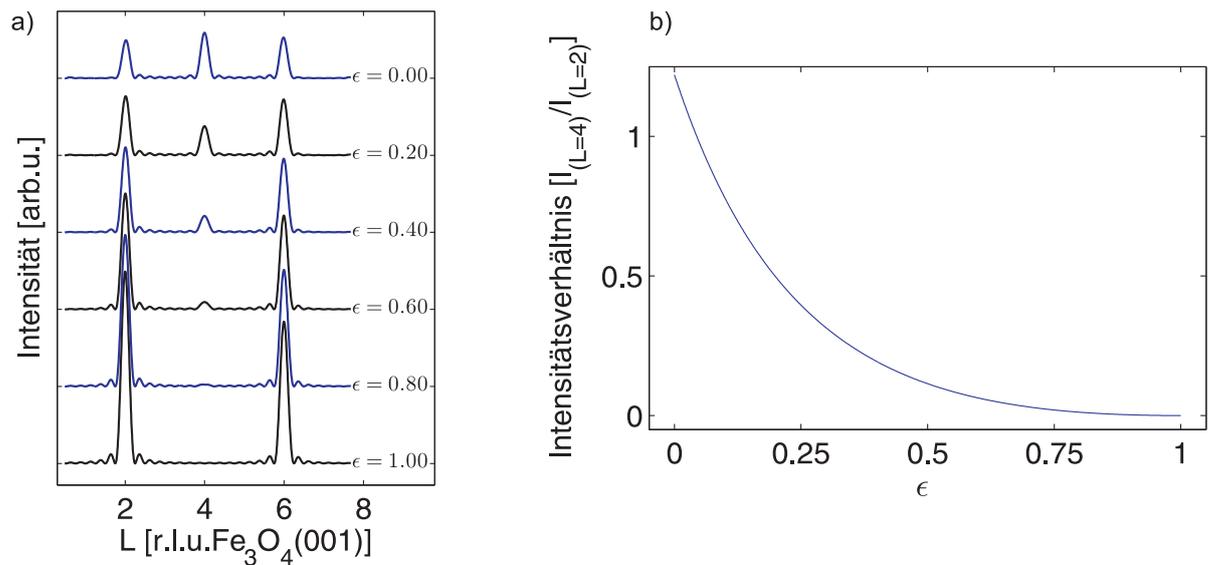


Abbildung 4.6: a) Lineare Darstellung der $(22L)_S$ -Stange des Magnetits für unterschiedliche Besetzungswahrscheinlichkeiten. Dabei beschreibt $\epsilon = 0$ eine ideale Einheitszelle und $\epsilon = 1$ eine Einheitszelle mit unbesetzten tetraedrischen Gitterplätzen. b) Intensitätsverhältnis des $(224)_S$ - zu $(222)_S$ -Reflex in Abhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit der tetraedrischen Gitterplätze der Magnetiteinheitszelle. Entnommen aus [15].

Reflex des Magnetits mit dem Maxima in $L = 0$ angepasst. Die integrierten Intensitäten werden dann durch den entsprechenden DEBYE-WALLER-Faktor geteilt.

5 Messergebnisse und Diskussion

5.1 Substratpräparation

Als Substratmaterial wird in dieser Arbeit einkristallines $\text{SrTiO}_3(001)$ mit einer 0,05%wt Niobdotierung verwendet. Die Substrate besitzen die Maße $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ und sind von einer Seite poliert. Die Substratoberfläche ist titanterminiert. Zu Beginn werden die Substrate jeweils 45 Minuten bei 400°C bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar geheizt um Restadsorbate und Verunreinigungen zu beseitigen. Anschließend wird die kristalline Ordnung und die chemische Reinheit der Oberfläche mittels LEED- und XPS-Messungen in-situ untersucht. Die Ergebnisse für eine Substratpräparation sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

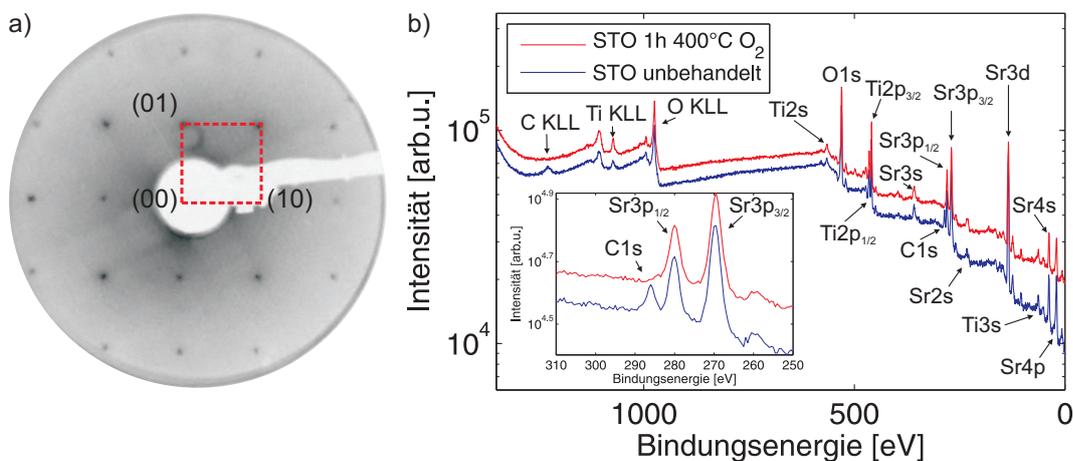


Abbildung 5.1: a) LEED-Bild bei 100 eV elektrischer Energie nach einstündigem heizen bei 400°C und $1 \cdot 10^{-4}$ mbar Sauerstoffatmosphäre. Das LEED-Bild zeigt die für $\text{STO}(001)$ charakteristische (1×1) -Oberflächenstruktur (rot). Das XPS-Spektrum (b) weist die charakteristischen Signale von SrTiO_3 auf. Die stärksten Signale sind in Abhängigkeit der Bindungsenergie nach den jeweiligen Atomorbitalen benannt. Nach dem heizen der Probe in Sauerstoff sind keine Kohlenstoffsignale mehr zu sehen.

Das LEED-Bild bei einer Energie von 100 eV elektrischer Energie zeigt nach dem Heizen die für $\text{SrTiO}_3(001)$ charakteristische kubische (1×1) -Oberflächenstruktur (rot eingezeichnet in Abbildung 5.1 a)). Das LEED-Bild hat einen schwachen Untergrund und sehr scharfe Reflexe, was auf eine gute laterale Ordnung des Substrats zurückzuführen ist. Das Röntgenphotoelektronenspektrum zeigt die für Strontium, Titan und Sauerstoff typischen Signale (Abbildung 5.1 b). Eine genauere Betrachtung des C 1s- (Inset in Abbildung 5.1 b)) und des KLL-AUGER-Signals zeigt, dass durch Heizen der Probe auf 400°C die Verunreinigung des Kohlenstoffs beseitigt wird. Weiterhin nimmt die In-

tensität der Signale nach dem Heizen zu. Da keine weiteren Signale von Fremdatomen erkennbar sind, ist das Substrat für die Probenpräparation geeignet.

5.2 Eisenoxid-Wachstum auf SrTiO₃(001)

In diesem Kapitel wird die reaktive Deposition von Magnetit (Fe₃O₄) auf SrTiO₃(001) an der Messstation BM25 des ESRF's untersucht. Dazu wird, nachdem die Reinheit des Substrats festgestellt wurde, während der reaktiven Deposition von Eisen mit Sauerstoff bei $5 \cdot 10^{-6}$ mbar, der Fe₃O₄(004)-Reflex im Bereich $1,629 < L < 2,064$ der SrTiO₃(00L)-Stange etwa alle 180 Sekunden gemessen. Dieser Vorgang wird für zwei unterschiedliche Substrattemperaturen von 540 K und 670 K durchgeführt. Nach dem Abkühlen der Probe wird der Bereich erneut gemessen. Anschließend werden die Proben in situ mittels LEED-, XPS-, XRR- und GIXRD-Messungen charakterisiert.

5.2.1 XRD

In Abbildung 5.2 a) und Abbildung 5.7 a) sind die XRD-Messungen im Bereich $1,82 < L < 1,92$ dargestellt. Die Zeiten zwischen 0 und circa 8650 Sekunden (\approx zwei Stunden und 24 Minuten) sind farblich gekennzeichnet (blau \rightarrow grün \rightarrow gelb \rightarrow rot). Diese Messungen sind während des Aufdampfvorgangs für Substrattemperaturen von 540 K (vgl. Abbildung 5.7 a)) und 670 K (vgl. Abbildung 5.2 a)) gemacht worden. Die dargestellten Messungen wurden, wie in Kapiten 3.3 beschrieben, korrigiert und auf den (002)-Reflex des SrTiO₃(001) normiert.

Die Messungen des (004)-Reflex des Magnetits bei einer Substrattemperatur von ca. 670 K zeigen, während der Probenpräparation in einem Zeitraum von circa 6200 Sekunden (\approx eine Stunde und 43 Minuten), eine stetige Zunahme der Reflexintensität und eine Abnahme der Halbwertsbreite. Dabei wurde in der Zeit von null bis circa 3200 Sekunden reaktiv mit Sauerstoff aufgedampft und anschließend weitere 2800 Sekunden nachgeheizt. Um die Position und den daraus resultierenden vertikalen Lagenabstand genauer bestimmen zu können, wird an die einzelnen Reflexe wie in Abbildung 5.2 b) mit dem Programm „ReflexFit“[41] eine GAUSS-Funktion (grün) an den Schichtreflex und eine weitere Funktion an den (002)_P-Reflex des Substrats (rot) angepasst.

Durch die Reflexposition kann der vertikale Lagenabstand $d_{Fe_3O_4}$ über

$$d_{Fe_3O_4} = \frac{L_{SrTiO_3} \cdot d_{SrTiO_3}}{L_{Fe_3O_4}} \quad (5.1)$$

bestimmt werden, wobei die Gitterkonstante von STO(001) $d_{SrTiO_3} = 390.5$ pm ist und $L_{Fe_3O_4}$ sowie L_{SrTiO_3} die Lage der Reflexe des Magnetits und des SrTiO₃(001) in reziproken Gittereinheiten des STO(001) sind. Dabei ist L_{SrTiO_3} immer zwei, da die (002)_P-Substratreflexe zuvor auf zwei korrigiert wurden.

Zu Beginn des Aufdampfprozesses ist der Reflex nicht von der Untergrundintensität zu

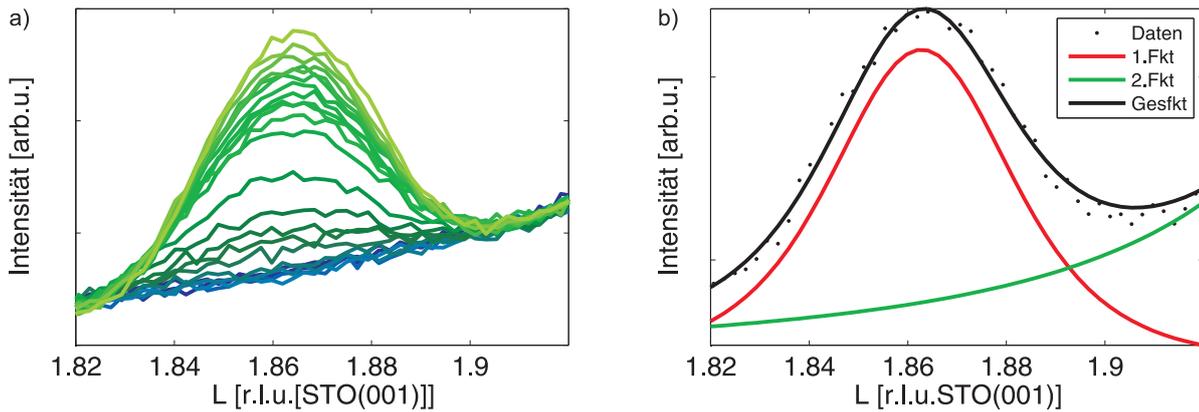


Abbildung 5.2: a) (00L)-Stange während des Aufdampfvorgangs von Magnetit (Fe_3O_4) auf STO ($\text{SrTiO}_3(001)$) bei einer Substrattemperatur von 670 K. Die Zeiten zwischen 0 und circa 6200 Sekunden sind farblich gekennzeichnet (blau \rightarrow grün \rightarrow gelb). Dabei wurde zwischen 0 und circa 3400 Sekunden Eisen reaktiv mit Sauerstoff aufgedampft und anschließend 2800 Sekunden nachgeheizt. b) $\text{Fe}_3\text{O}_4(004)$ -Reflex mit angepasster Funktion (grün) mittels „ReflexFit“ [41]. Aus der angepassten Funktion kann die Position, die Intensität und die Halbwertsbreite des Reflexes bestimmt werden. Die rote Funktion ist an den $\text{STO}(002)_p$ -Reflex angepasst.

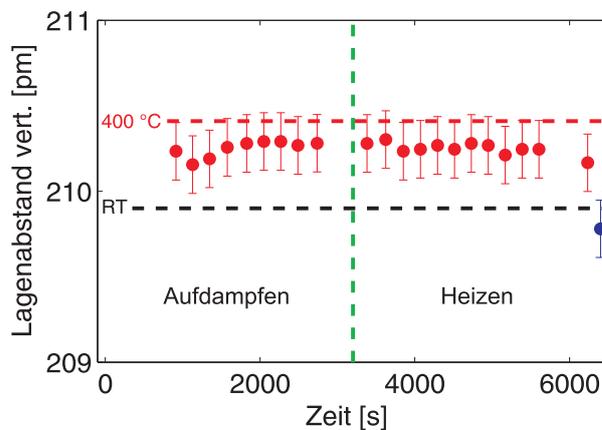


Abbildung 5.3: Darstellung des aus der BRAGG-Reflexposition berechneten vertikalen Lagenabstand. In schwarz und rot sind die Literaturwerte für den Lagenabstand des Magnetit bei Raumtemperatur und $670 \text{ K} \approx 400^\circ\text{C}$ eingezeichnet [35]. Der blaue Punkt kennzeichnet den gemessenen Lagenabstand der Probe nach dem Abkühlen.

unterscheiden (vgl. Abbildung 5.2 a)), was darauf schließen lässt, dass sich Magnetit zu Beginn des Wachstums ungeordnet auf dem Substrat absetzt. Erst ab einer Dosis-

onszeit von circa 900 Sekunden ist der erste (004)_S-Reflex des Magnetits zu erkennen (vgl. Abbildung 5.3). Dieser zeigt, dass der Magnetitfilm im Rahmen der Fehlergrenzen konstant bleibt. Nachdem die Probe nicht mehr weiter geheizt wird, zeigt sich mit dem Abkühlen der Probe eine Verschiebung der Reflexposition und eine daraus resultierende Veränderung des vertikalen Lagenabstandes. Nach dem Abkühlen ist der vertikale Lagenabstand bei $(209,8 \pm 0,2)$ pm und stimmt mit dem Literaturwert [35] überein. Eine Bestimmung des lateralen Lagenabstandes ist auf Grund von zu hoher Untergrundintensität des (100)_S-Reflexes nicht möglich.

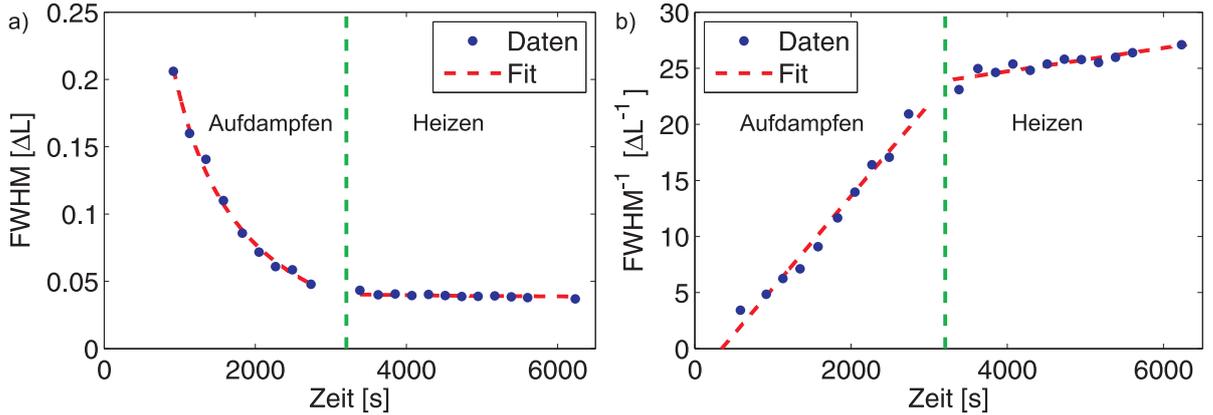


Abbildung 5.4: a) Halbwertsbreite und b) inversen Halbwertsbreite des (004)_S-Reflex des Magnetits aufgetragen gegen die Aufdampfzeit. Das Magnetit wurde auf STO(001) bei einer Substrattemperatur von 670 K über eine Dauer von ca. 6200 Sekunden aufgedampft. Die angepasste, rote Funktion beschreibt das 1/D-Abhängigkeit der Halbwertsbreite.

Die Halbwertsbreite des (004)_S-Reflexes des Magnetits (vgl. Abbildung 5.4 a)) weist von dem ersten messbaren Reflex nach circa 915 Sekunden bis zum Ende des Aufdampfprozesses nach 3400 Sekunden die für die Halbwertsbreite typische 1/D-Abhängigkeit auf. Für den Zeitraum, in dem die Probe nachgeheizt wird, nimmt die Halbwertsbreite geringfügig, linear ab. Um den Umfang der kristallinen Schichtdicke während des Aufdampfens und Nachheizens einschätzen zu können, ist in Abbildung 5.4 b) die inverse Halbwertsbreite gegen die Zeit aufgetragen. Da die Regressionsgerade durch die Messpunkte während des Aufdampfprozesses nicht den Nullpunkt schneidet, ist davon auszugehen, dass das aufgedampfte Magnetit zu Beginn ungeordnet auf dem Substrat aufwächst. Aus dem Verlauf der inversen Halbwertsbreite kann über die SCHERRER-Gleichung

$$D_{\text{kritallit}} = \frac{K \cdot a_{\text{STO}}}{FWHM} \quad (5.2)$$

die kristalline Schichtdicke $D_{\text{kritallit}}$ bestimmt werden. Dabei ist K der SCHERRER-

Formfaktor mit $K \approx 0,89$ [24] und a_{STO} die Gitterkonstante von STO. Daraus ergibt sich für den Zeitraum während des Aufdampfens eine kristalline Schichtdicke von ca. $(8 \pm 0,3)$ nm. Diese nimmt während des Nachheizens um circa einen Nanometer zu, was auf eine Nachkristallisation der ungeordneten Schicht durch den Heizprozess hindeutet (vgl. Abbildung 5.4). Nach dem Heizen ergibt sich eine endgültige Schichtdicke aus der Halbwertsbreite von $(9,4 \pm 0,3)$ nm.

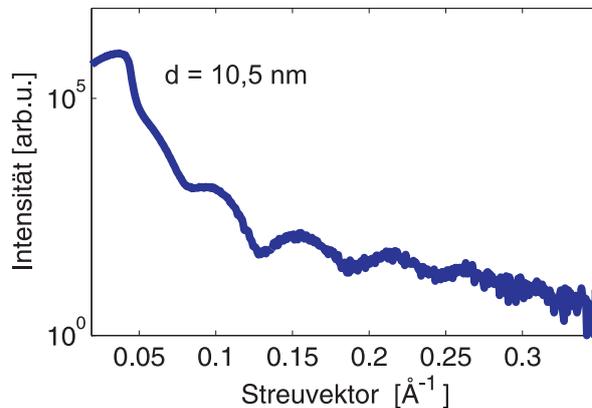


Abbildung 5.5: XRR-Messungen der Magnetitschicht aufgedampft bei einer Substrattemperatur von 670 K auf $\text{SrTiO}_3(001)$. Aus dem Abstand zwischen den Oszillationen ergibt sich eine Schichtdicke von 10,5 nm. Gemessen in [45].

Die XRR-Messung der Probe hergestellt bei einer Substrattemperatur von 670 K, wurde an einem Labordiffraktometer mit einer Cu K_α -Strahlung gemessen [45]. Aus den Abständen der Oszillationen ergibt sich, nach Kapitel 2.45, eine Schichtdicke von 10,5 nm (vgl. Abbildung 5.5).

Eine Auftragung der Reflexintensität zeigt, dass die Intensität bis zum Ende der Deposition eine Abhängigkeit von $I^2 \propto D$ zur Schichtdicke D aufweist, welche in Abbildung 5.6 a) durch eine angepasste Funktion dargestellt ist. Nach dem Aufdampfen nimmt die Intensität, obwohl kein Material auf die Probe aufgebracht wird, weiterhin zu. Dieses Verhalten ist nur dadurch zu erklären, dass es durch das weitere Heizen der Probe zu einer Nachkristallisation des ungeordneten Materials kommt. Eine Auftragung der integrierten Reflexintensität, welche näherungsweise durch eine Multiplikation der Halbwertsbreite mit der Reflexintensität (vgl. Abbildung 5.3) berechnet werden kann, zeigt sowohl während des Aufdampfens als auch während des Nachheizens einen linearen Verlauf. Der Verlauf der integrierten Intensität gibt Auskunft über den kristallinen Anteil der aufgedampften Magnetitmenge. Des weiteren weist die lineare Regression einen Schnittpunkt mit der x-Achse bei circa 320 Sekunden auf, was auf die Bildung einer ungeordneten Schicht hinweist. Die Menge des kristallinen Magnetits nimmt linear mit der aufgetragenen Magnetitmenge während des Aufdampfprozesses zu. Während des Nachheizens ist ebenfalls ein linearer Anstieg zu beobachten, welcher auf eine Nachkristallisation

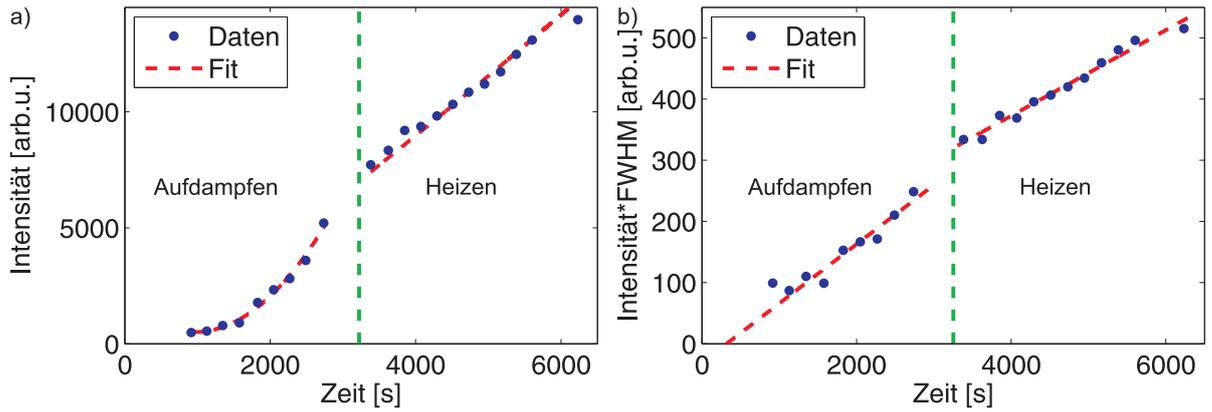


Abbildung 5.6: a) Intensitätsverlauf des (004)_S-Reflex des Magnetits aufgedampft auf STO(001) bei einer Substarttemperatur von 670 K. Die Intensitäten sind mit einer quadratischen Funktion der Form $A \cdot (x + B)^2 + C$ angepasst. b) Verlauf des Produkts aus Intensität und Halbwertsbreite des (004)_S-Reflex des Magnetits mit Regressionsgeraden (rot).

der ungeordneten Schicht zurückzuführen ist.

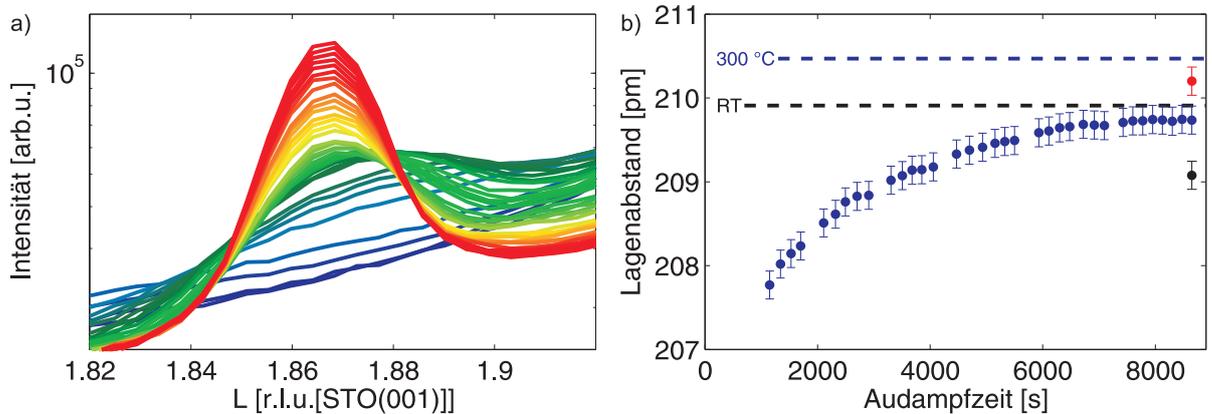


Abbildung 5.7: a) (00L)-Stange während des Aufdampfvorgangs von Magnetit (Fe₃O₄) auf STO (SrTiO₃(001)) bei einer Substrattemperatur von 540 K. Die Aufdampfzeit zwischen 0 und circa 8200 Sekunden ist farblich dargestellt (blau → grün → gelb → rot). b) Aus der BRAGG-Reflexposition berechnete vertikale Lagenabstand. Der Lagenabstand der abgekühlten Probe ist vertikal in schwarz und lateral in rot eingezeichnet. Mit steigender Temperatur dehnt sich die Einheitszelle. Der Literaturwert für Raumtemperatur (schwarz) und 540 K (blau) ist in b) eingezeichnet.

Die Messungen, der bei einer Substrattemperatur von 540 K reaktiv aufgedampften Magnetitschicht, zeigen mit steigender Schichtdicke eine Verschiebung des $\text{Fe}_3\text{O}_4(004)$ -Reflexes in Richtung kleinerer L Werte (vgl. Abbildung 5.7 a)). Weiterhin nimmt die Halbwertsbreite ab und die Reflexintensität zu. Zu Beginn der Messung bis etwa 1150 Sekunden ist der Schichtreflex nicht von dem Untergrund zu trennen. Danach ist es möglich wie in Abbildung 5.3 eine GAUSS-Funktion an den BRAGG-Reflex anzupassen und dadurch die genaue Position, Halbwertsbreite und Intensität zu bestimmen. Aus der Position der einzelnen Reflexe kann nach Gleichung 5.1 der vertikale Lagenabstand berechnet werden. Nach einer Aufdampfzeit von circa 1150 Sekunden weist die Probe eine große vertikale Stauchung von 1,5% auf, welche im weiteren Verlauf der Messreihe, bei der der Schichtreflex etwa alle 180 Sekunden gemessen wird, auf einen Wert von $(209,8 \pm 0,2)$ pm vertikaler Richtung relaxiert. Auf Grund der Gitterkonstanten von STO(001) und Magnetit wäre eher eine Stauchung in lateraler Richtung zu erwarten gewesen. Nach dem Aufdampfen ist die, weiterhin auf 540 K geheizte Probe immer noch um circa 0,4% in vertikaler Richtung gestaucht. Die abgekühlte Probe weist einen vertikalen Lagenabstand von $(209,1 \pm 0,2)$ pm und lateral von $(210,2 \pm 0,2)$ pm auf, was einen Stauchung in vertikaler Richtung von etwa 0,4% entspricht. Dies bedeutet, dass die Verspannung in vertikaler Richtung durch den Abkühlvorgang unbeeinflusst bleibt.

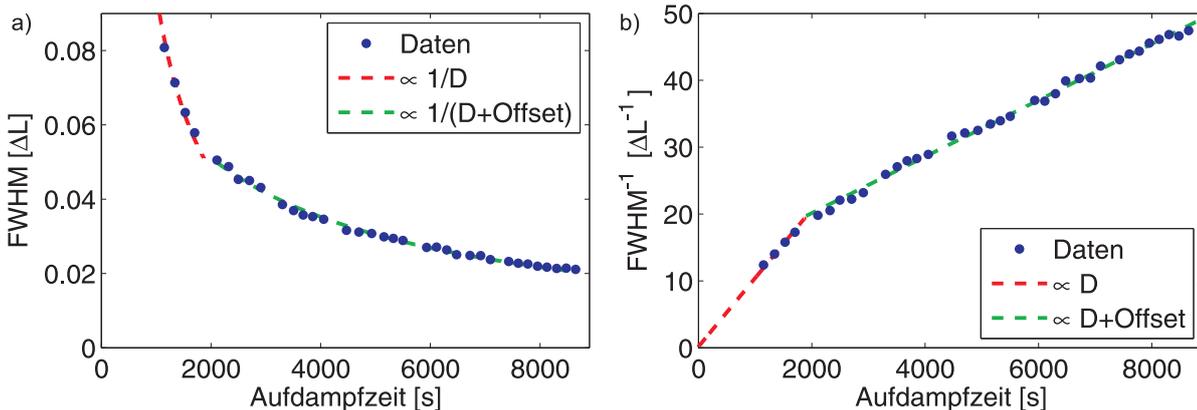


Abbildung 5.8: a) Halbwertsbreite und b) inverse Halbwertsbreite des $(004)_s$ -Reflexes der reaktiv aufgedampften Magnetitschicht. Es wird über einen Zeitraum von circa 8200 Sekunden aufgedampft. Bis der Verdampfer nach etwa 2000 Sekunden nachgeregelt wurde, weist die Halbwertsbreite eine $1/D$ -Abhängigkeit auf. Nach dem Nachregeln muss zusätzlich ein Offset auf die $1/D$ -Abhängigkeit addiert werden. Aus der inversen Halbwertsbreite ergibt sich, nach dem Aufdampfen, eine kristalline Schichtdicke von circa 16,6 nm.

In Abbildung 5.8 sind die Halbwertsbreiten der Reflexe aus Abbildung 5.7 in Abhängigkeit der Depositionsdauer von 0 bis circa 8650 Sekunden dargestellt. Nach etwa 2000 Sekunden wurde der Verdampfer nachgeregelt, wodurch ein Offset zu der $1/D$ -Abhängigkeit

des Verlaufs der Halbwertsbreite hinzu kommt. Dieser ist in Abbildung 5.8 a) zunächst mit einer Funktion der Form A/x angepasst, wodurch die $1/D$ -Abhängigkeit deutlich wird. Die Halbwertsbreiten nach dem Nachregeln sind mit einer Funktion der Form $1/(Bx + C)$ angepasst, um den Offset zu berücksichtigen. Um die kristallinen Schichtdicke während der Deposition einschätzen zu können, wird die inverse Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Depositionsdauer aufgetragen. Aus dieser Auftragung ergibt sich nach dem Aufdampfen eine kristalline Schichtdicke nach Gleichung 5.2 von etwa 16,5 nm. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Regressionsgerade bis 2000 Sekunden durch den Ursprung geht, was darauf schließen lässt, dass das aufgedampfte Magnetit anfangs kristallin auf dem Substrat aufwächst.

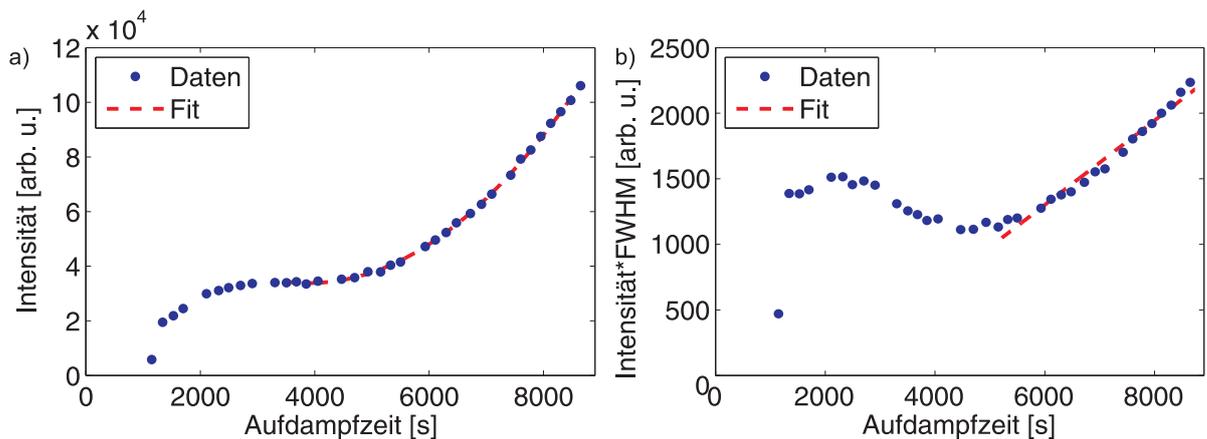


Abbildung 5.9: a) Intensität b) integrierte Intensität des (004)_s-Reflexes von Magnetit. Die Intensität weist ab einer Aufdampfzeit von etwa 3700 Sekunden ein quadratischen Anstieg auf, was auf das Wachstum einer kristallinen Schicht hindeutet. Die integrierte Intensität weist ab circa 5100 Sekunden einen linearen Anstieg auf.

Die in Abbildung 5.9 a) dargestellte Reflexintensität weist bis zu einer Depositionszeit von etwa 2000 Sekunden zunächst einen starken Anstieg auf. In einem Zeitraum von etwa 2000 bis 4400 Sekunden ist die Intensität trotz weiterem Aufdampfen konstant. Ab etwa 4000 Sekunden nimmt die Intensität quadratisch zu, was charakteristisch für das kristallines Wachstum ist. Die integrierte Intensität (vgl. Abbildung 5.9 b)) weist bis etwa 4200 Sekunden einen Abfall auf, was ein Anzeichen für die Abnahme des kristallinen Anteils der aufgedampften Schicht ist. Ab etwa 5100 Sekunden nimmt die integrierte Intensität linear zu (vgl. Regressionsgerade in Abbildung 5.9 b)).

5.2.2 GIXRD

Nach der reaktiven Deposition wurde neben der (00L)-Stange, wie es in Abbildung 4.4 gelb eingezeichnet ist, entlang der (22L)_s-Stange des Magnetits gemessen. Die Messungen sind in Abbildung 5.10 dargestellt.

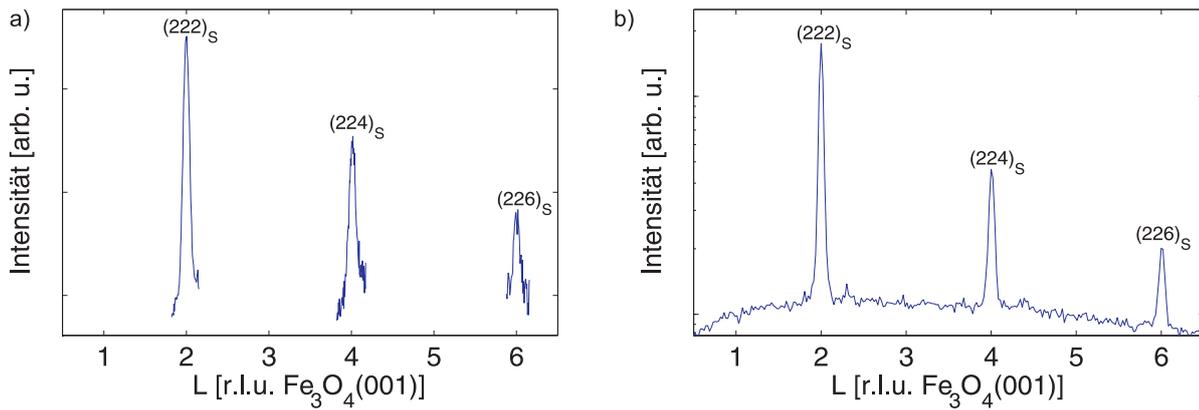


Abbildung 5.10: Messungen entlang der (22L)-Stange des Magnetits der bei Substrattemperaturen von a) 670 K und b) 540 K aufgedampften Magnetitschichten. Die x-Achse ist auf die L-Stange des Magnetits normiert.

Die in Abbildung 5.10 dargestellten Messungen weisen beide eine Abnahme der Reflexintensität mit zunehmendem L-Wert auf. Wie in Kapitel 4.4 beschrieben, können über das Verhältnis der integrierten Reflexintensitäten zwischen $(224)_S$ - und $(222)_S$ -Reflex, Aussagen über die Besetzungswahrscheinlichkeit ϵ der Tetraederplätze in der Magnetiteinheit zelle und die daraus resultierende Qualität des hergestellten Magnetitfilm getroffen werden. Zur Bestimmung der integrierten Reflexintensität wird eine GAUSS-Funktion an die Reflexe angepasst. Die ermittelten Intensitäten sind in Abbildung 5.11 (blau) eingezeichnet.

Die Intensitäten werden nach Kapitel 4.4 durch das Betragsquadrat des rekursiv bestimmten Struktur factors und anschließend durch den an die $(222)_S$ - und $(226)_S$ -Reflexe angepassten DEBYE-WALLER-Faktor korrigiert. Das Verhältnis der Intensitäten zwischen $(224)_S$ - und $(222)_S$ -Reflex in Abhängigkeit der mittleren Besetzungswahrscheinlichkeit der Tetraederplätze ist für beide Proben in Abbildung 5.12 aufgetragen.

Aus Abbildung 5.12 geht hervor, dass die Probe bei der Magnetit bei einer Substrattemperatur von 540 K aufgedampft wurde, eine höhere mittlere Besetzungswahrscheinlichkeit der Tetraederplätze in der Magnetiteinheit zelle aufweist als die bei 670 K.

5.2.3 LEED und XPS

Neben den GIXRD-Messungen wurde mittels XRR-Messungen die Schichtdicke bestimmt. Die Messung ist in Abbildung 5.13 dargestellt.

Die XRR-Messung der Probe hergestellt bei einer Substrattemperatur von 540 K, wurde am ESRF an BM25 gemessen. Aus den Abständen der Oszillationen ergibt sich, nach Kapitel 2.45, eine Schichtdicke von 25,8 nm (vgl. Abbildung 5.13).

Weiterhin erfolgte eine chemische Analyse der Oberfläche mittels in situ XPS-Messungen

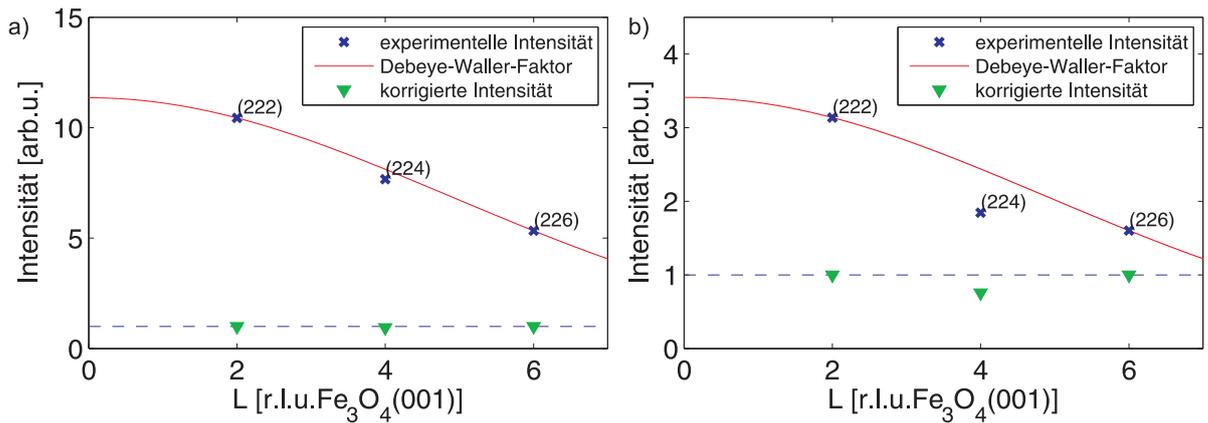


Abbildung 5.11: Darstellung der integrierten Intensitäten des (222)_S-, (224)_S- und (226)_S-Reflex der Magnetitschicht (blau) für Aufdampftemperaturen von a) 670 K und b) 540 K. Die rote Funktion ist zur Korrektur des DEBYE-WALLER-Faktors. Die durch den rekursiv ermittelten Strukturfaktor und durch den DEBYE-WALLER-Faktor korrigierten Intensitäten sind grün gekennzeichnet.

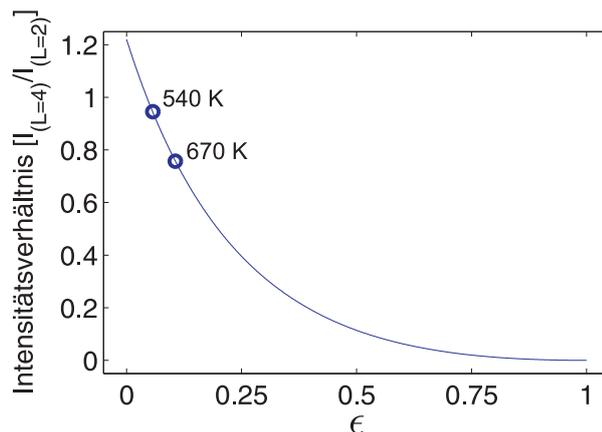


Abbildung 5.12: Intensitätsverhältnis zwischen dem (224)_S- und (222)_S-Reflex in Abhängigkeit der mittleren Besetzungswahrscheinlichkeit ϵ der Tetraederplätze in der Magnetiteinheit zelle für Depositionstemperaturen von 670 K und 540 K. Berechnet nach Vorlage von [15].

und eine strukturelle Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit mittels LEED-Messungen.

Die LEED-Bilder, gemessen bei 90 eV, sind in Abbildung 5.14 a) 670 K und b) 540 K dargestellt. Beide Proben weisen die für Magnetit charakteristischen (1×1)- (grün) und $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstrukturen (blau) auf. Diese sind in Abbildung 5.14 a) farblich gekennzeichnet. Weiterhin scheint das Intensität zu Untergrundverhältnis und die Halb-

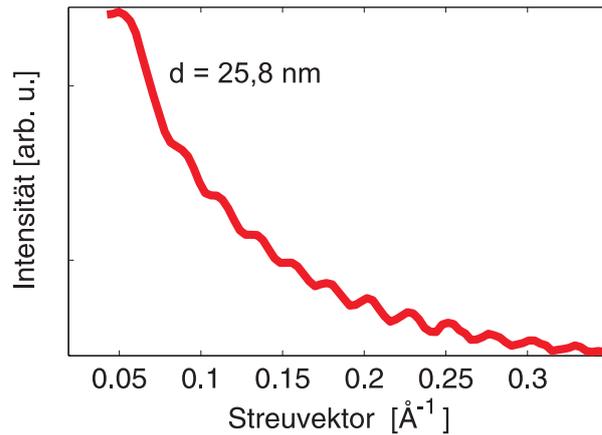


Abbildung 5.13: XRR-Messungen der Magnetitschicht aufgedampft bei einer Substrattemperatur von 540 K auf SrTiO₃(001). Aus dem Abstand zwischen den Oszillationen ergibt sich eine Schichtdicke von 25,8 nm. Gemessen am ESRF, BM25.

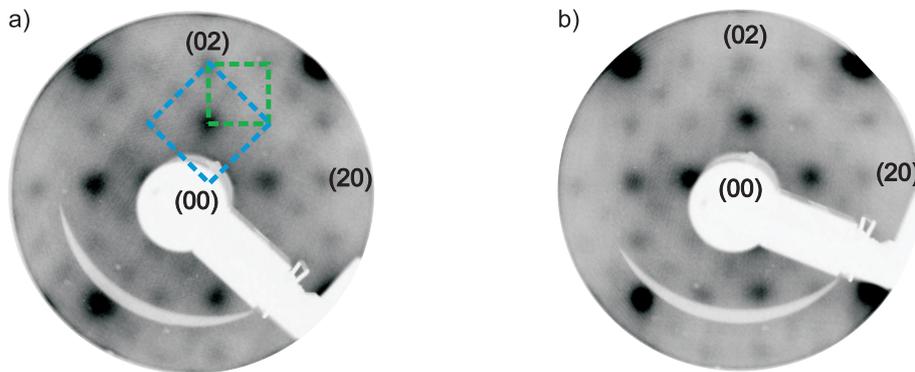


Abbildung 5.14: Bei 90 eV aufgenommene LEED-Bilder der Magnetitschichten aufgedampft bei Substrattemperaturen von a) 670 K und b) 540 K auf SrTiO₃(001). Es ist die für Magnetit charakteristische (1×1) - (grün) und $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur (blau) zu erkennen.

wertsbreite der 540 K-Probe geringer zu sein als bei der 670 K-Probe.

Um sicher zu stellen, dass sich bei beiden Probe Magnetit gebildet hat, wurde nach jedem Aufdampfschritt eine XPS-Messung der Probe des Fe2p_{1/2}- und Fe2p_{3/2}-Signals gemacht. Die Spektren sind in Abbildung 5.15 mit Referenzspektren für FeO, Fe₂O₃ und Fe₃O₄ dargestellt. Bei den Fe2p_{1/2}- und Fe2p_{3/2}-Signalen sind keine Satelliten zu erkennen, was, nach den Referenzspektren, ein Anzeichen dafür ist, dass sich bei der Deposition Magnetit auf allen Proben gebildet hat.

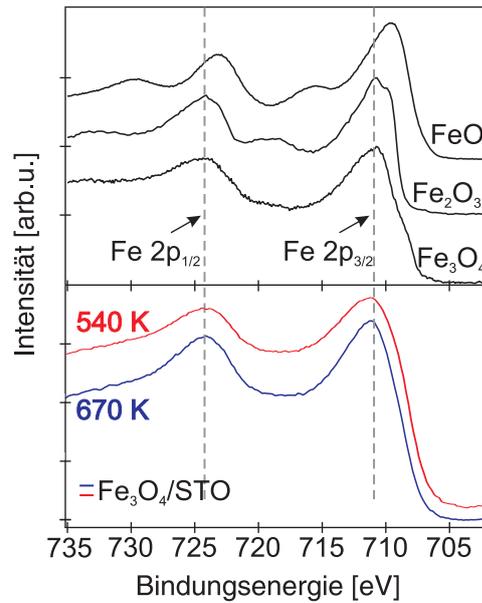


Abbildung 5.15: XPS-Spektrum des Fe2p_{1/2}- und Fe2p_{3/2}-Signals für 670 K (blau) und 540 K (rot). Die schwarzen Spektren sind die für FeO, Fe₂O₃ und Fe₃O₄ charakteristischen Signale [46, 47]. Nach den Referenzspektren handelt es sich bei beiden Proben um Magnetit.

5.2.4 Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Auswirkungen der Substrattemperatur auf das Wachstum von Magnetit (Fe₃O₄) auf SrTiO₃(001) untersucht. Dazu wurde Magnetit (Fe₃O₄) auf zwei STO(001)-Substrate bei Aufdampftemperaturen von 670 K und 540 K reaktiv ($1 \cdot 10^{-6}$ mbar O₂) aufgedampft. Bei der 670 K-Probe wurde zunächst Magnetit aufgedampft und anschließend der Einfluss eines Nachheizprozesses untersucht. Da die endgültige Schichtdicke keinen Einfluss auf anfänglichen Wachstumsprozesse hat, wurden die Proben nicht mit einer identischen Schichtdicke hergestellt. Bei der 540 K-Probe wurde die Messung gestoppt, nachdem keine weitere Relaxation der Verspannung zu erkennen war. Da bei der 670 K-Probe keine Verspannung zu erkennen war, wurde diese nachgeheizt um den Einfluss des Heizens auf die kristalline Struktur zu untersuchen. Die bei einer Substrattemperatur von 670 K hergestellte Magnetitschicht auf SrTiO₃(001) weist erst ab etwa 900 Sekunden den ersten (004)_S-Reflex des Magnetits auf. Da die Intensität der Beugungsreflexe ausschließlich aus den kristallinen Strukturen des Kristalls resultiert, deutet dies auf die anfängliche Bildung einer ungeordneten Schicht hin. Diese anfängliche Unordnung wird durch den positiven Schnittpunkt der inversen Halbwertsbreite mit der x-Achse bestätigt, welche ein Maß für die vertikale kristalline Schichtdicke ist. Die inverse Halbwertsbreite zeigt nach Beendigung des Aufdampfens und während des Heizens einen kontinuierlichen leichten Anstieg, was auf eine Nachkristallisation

der anfangs ungeordnet aufgewachsenen Schicht zurückzuführen ist. Die Intensität weist während der reaktiven Deposition einen quadratischen Anstieg auf. Dieses Verhalten ist proportional zur Schichtdicke, da die Intensität ein Maß für den Anteil an kristallinem Material in der Schicht ist. Während des Nachheizens nimmt die Intensität weiter zu. Da kein weiteres Material auf die Probe aufgebracht wird, und die vertikale kristalline Schichtdicke nur geringfügig (≈ 1 nm) zunimmt, muss eine Nachkristallisation in lateraler Richtung statt finden (vgl. Abbildung 5.16). Ein Vergleich der aus der XRD- und XRR-Messung bestimmten Schichtdicke (XRD $\approx (9,4 \pm 0,3)$ nm, XRR $\approx (10,5 \pm 0,2)$ nm) zeigt eine Differenz von circa 1,5 nm. Daher ist darauf zu schließen, dass durch das Nachheizen nicht die gesamten ungeordneten Bereiche nachkristallisiert sind und noch Material mit ungeordneter Struktur vorhanden ist.

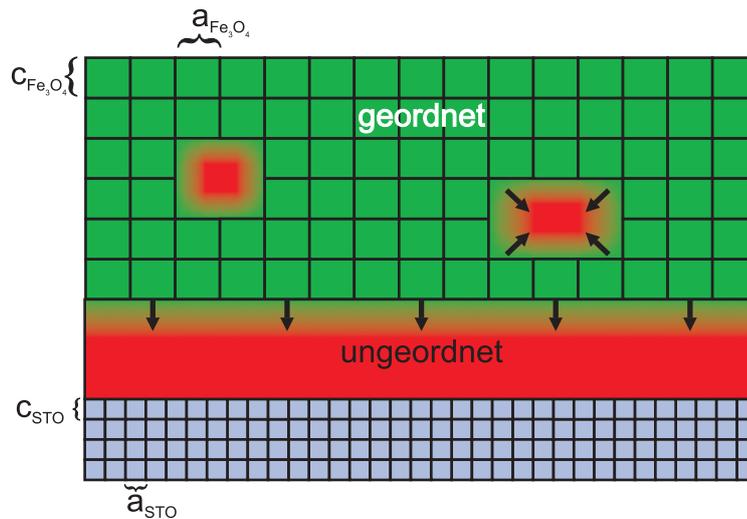


Abbildung 5.16: Mögliches Modell des Schichtwachstums für die Magnetitprobe hergestellt bei einer Substrattemperatur von 670 K. Das aufgedampfte Magnetit wächst mit ungeordneten Bereichen auf dem Substrat auf, welche durch das Nachheizen der Probe nachkristallisieren.

Der Lagenabstand der bei einer Substrattemperatur von 540 K hergestellten Magnetitschicht auf $\text{SrTiO}_3(001)$ beträgt zu Beginn ($207,7 \pm 0,2$) pm. Somit ist die Magnetitschicht in vertikaler um ca. 1,3% gestaucht. Zum Ende des Aufdampfprozesses ist die vertikale Stauchung auf 0,6 % relaxiert. Dies widerspricht den Erwartungen, da auf Grund der Gitterkonstanten von Magnetit und $\text{STO}(001)$ eine Stauchung in lateraler Richtung zu erwarten wäre.

Da die, durch die Halbwertsbreiten bis zu einer Depositionszeit von circa 2000 Sekunden, angepasste Regressionsgerade durch den Ursprung verläuft, ist anzunehmen, dass das Magnetit von Anfang an kristallin auf dem Substrat aufwächst. Die Intensität bleibt zwischen 2000 und 4000 Sekunden nahezu konstant, daher ist davon auszugehen, dass das Magnetit in diesem Zeitraum ungeordnet aufwächst. Ein möglicher Auslöser hierfür

könnte das Nachregeln des Verdampfers nach 2000 Sekunden und eine damit verbundene Änderung der Aufdampfmenge sein. Dies steht allerdings im Kontrast zu dem Verhalten der inversen Halbwertsbreite, aus welcher hervorgeht, dass die vertikale kristalline Schichtdicke kontinuierlich zunimmt. Eine mögliche Modellvorstellung hierfür ist, dass das anfangs kristallin gewachsene Magnetit ab einer bestimmten Schichtdicke, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, Versetzungslinien ausbildet, welche sich vertikal durch die kristalline Schicht erstrecken (vgl. Abbildung 5.17 b)). Diese Versetzungslinien induzieren eine Störung in die kristalline Struktur, welche sich proportional mit zunehmender Schichtdicke in lateraler Richtung ausbreitet. Durch diese Versetzungslinien relaxiert die Schicht (vgl. Abbildung 5.17 c)). Dieses Modell würde auch die Abnahme der integrierten Intensität, welche ein Maß für die Menge des gesamten kristallinen Materials in der Schicht ist, bei zunehmender vertikaler Schichtdicke erklären. Ab etwa 4500 Sekunden ist die Verspannung der kristallinen Schicht soweit relaxiert, dass auf der Oberfläche keine neuen gestörten Bereiche ausgebildet werden. Ab diesem Zeitpunkt wächst die Magnetitschicht geordnet auf der mit ungeordneten Bereichen durchsetzten Zwischenschicht (vgl. Abbildung 5.17 d)). Diese Annahme wird durch den Intensitätsverlauf in Abbildung 5.9 a) bestätigt.

Ein Vergleich der beiden, bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellten Proben zeigt, dass das Magnetit mit zunehmender Aufdampfperatur verspannungsfrei auf dem SrTiO₃(001)-Substrat aufwächst. Jedoch kommt es dabei zur Bildung einer ungeordneten Zwischenschicht. Diese ungeordnete Zwischenschicht kann durch Heizen nachträglich geordnet werden. Da mit steigender Temperatur die Mobilität der Atome auf der Oberfläche erhöht ist, können sich Verspannungen leichter lösen, wohingegen es bei niedrigeren Temperaturen zur Bildung von Versetzungslinien kommt. Aus den für Magnetit charakteristischen Überstrukturen der LEED-Bilder ergibt sich, dass bei beiden Proben, wie erwartet, Magnetit hergestellt wurde, was weiterhin durch die für Magnetit typischen XPS-Spektren bestätigt wird. Um die Besetzungswahrscheinlichkeit der Tetraederplätze und die damit verbundene Ordnung der Magnetitschichten zwischen den zwei verschiedenen Aufdampfperaturen bestimmen zu können, wurde entlang der (22L)_S-Stange des Magnetits gemessen. Das Intensitätsverhältnis zwischen dem (224)_S-Reflex und dem (222)_S-Reflex des Magnetits zeichnet 540 K die Temperatur mit der höheren Besetzungswahrscheinlichkeit der Tetraederplätze aus. Dies widerspricht der anfänglichen Annahme [15], dass mit abnehmender Temperatur die Wahrscheinlichkeit einer Neuordnung der Eisenionen in der kristallinen Schicht abnimmt. Nach Gao et al. [38] ist die Qualität der Eisenoxidfilme stark abhängig von der Aufdampftrate. Hochqualitative Eisenoxidfilme können nur mit einer Aufdampftrate in einem definierten Bereich hergestellt werden [38]. Auch dies widerspricht den in dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen, da der Verdampfer bei der Probe mit der höheren kristallinen Qualität während des Aufdampfens nachgeregelt wurde. Möglicherweise kann die hohe Besetzungswahrscheinlichkeit der 540 K-Probe auf die Verspannung der Schicht während des Aufdampfens zurückgeführt werden.

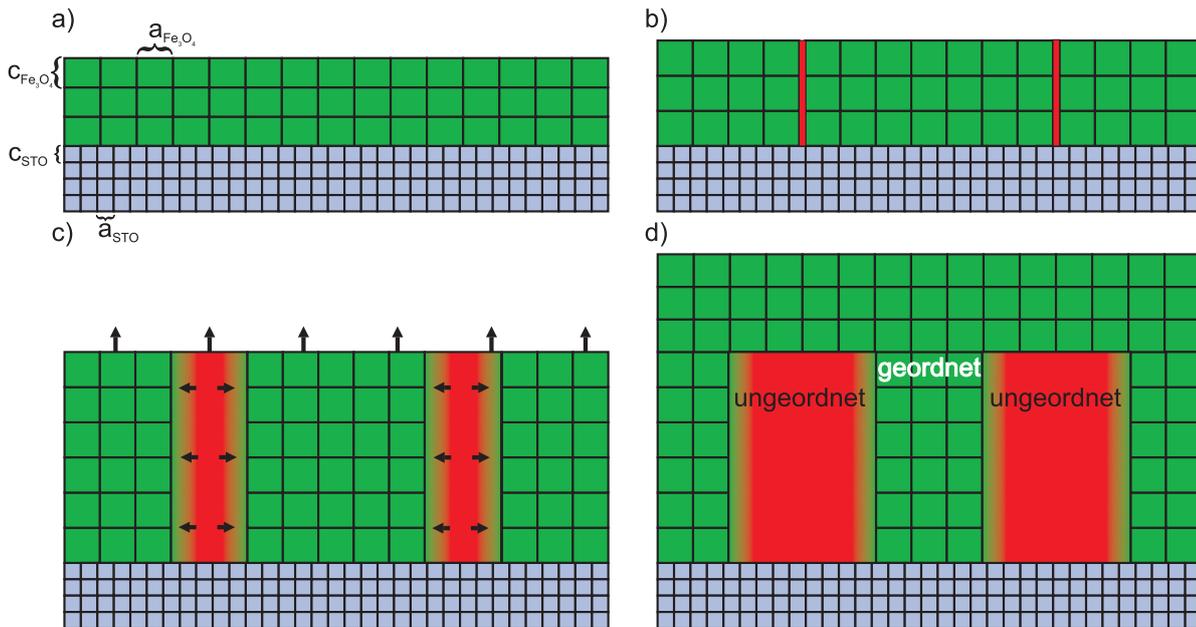


Abbildung 5.17: Mögliches Modell des Schichtwachstums für die Magnetitprobe hergestellt bei einer Substrattemperatur von 540 K. a) Anfangs wächst Magnetit kristallin aber stark verspannt auf. b) Ab einer gewissen Schichtdicke bilden sich vertikale Versetzungslinien durch den gesamten Kristall. c) Um diese Versetzungslinien bilden sich ungeordnete Strukturen. d) Die Verspannung der kristallinen Schicht relaxiert soweit, dass auf der Oberfläche keine neuen gestörten Bereiche ausgebildet werden. Ab diesem Zeitpunkt wächst die Magnetitschicht kristallin auf.

5.3 Nickeloxid-Wachstum auf $\text{SrTiO}_3(001)$

In diesem Kapitel wird das epitaktische Wachstum von Nickeloxid untersucht. Hierzu werden fünf NiO-Filme mit ähnlicher Schichtdicke (80 ± 10 Å) mittels MBE (vgl. Kapitel 3.4), bei Substrattemperaturen von 150°C bis 550°C in 100°C Schritten hergestellt. Diese werden in-situ mittels LEED- und XPS-Messungen strukturell und stöchiometrisch charakterisiert. Genauere strukturelle Analysen des Kristallvolumens werden anschließend an der Messstation P08 am DESY durchgeführt.

5.3.1 LEED und XPS

Die LEED-Bilder der Nickelschichten in Abbildung 5.18 weisen alle eine kubische (1×1)-Oberflächenstruktur auf, welche charakteristisch für Kristalle mit einer Steinsalzstruktur ist. Die Reflexe sind für alle Proben scharf und der Untergrund gering, was auf eine gut geordnete Oberfläche hindeutet. Das Verhältnis zwischen Reflexintensität und Untergrund ist für die 150°C - und die 250°C -Probe am geringsten und nimmt bis 550°C zu.

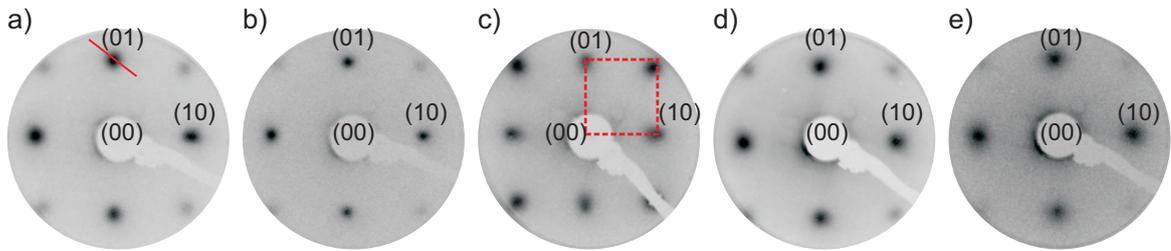


Abbildung 5.18: LEED-Bilder von Nickeloxid auf STO bei Substrattemperaturen von a) 150°C b) 250°C c) 350°C d) 450°C e) 550°C und einer Elektronenenergie von 70 eV. Alle Proben weisen eine, für NiO typische, kubische, (1 × 1)-Struktur auf. In c) ist exemplarisch für alle Proben eine Oberflächeneinheitszelle eingezeichnet. Die in a) eingezeichnete rote Linie zeigt exemplarisch den Bereich, in dem eine Reflexprofilanalyse durchgeführt wird.

Auf Grund unterschiedlicher Einstellungen der WEHNELT-Spannung, können die Intensitäten untereinander nicht verglichen werden. Um die kristallinen Qualität der Oberfläche besser beurteilen zu können, wurde eine Reflexprofilanalyse des (01)-Reflexes durchgeführt (exemplarisch in Abbildung 5.18 a) rot eingezeichnet). Die Reflexprofile sind in Abbildung 5.19 a) dargestellt und die aus den angepassten GAUSS-Funktionen ermittelten Halbwertsbreiten (FWHM = **F**ull **W**idth at **H**alf **M**aximum) sind in Abbildung 5.19 b) gegen die Substrattemperatur aufgetragen.

Die Halbwertsbreite des (01)-Reflexes ist bei 250°C minimal und nimmt für höhere Temperaturen kontinuierlich zu. Demnach hat die 250°C-Probe die beste Ordnung auf der Oberfläche, die mit steigender Aufdampftemperatur abnimmt.

In Abbildung 5.20 a) ist exemplarisch ein Überblick über das gesamte XPS-Spektrum für ein reines und ein mit NiO bedampftes STO-Substrat dargestellt. Dieses Übersichtsspektrum zeigt nach der reaktiven Deposition mit Sauerstoff, die für Nickel und Sauerstoff charakteristischen Signale (vgl. Abbildung 5.20 a) blau).

Abbildung 5.20 b) zeigt die Ni2p_{1/2}- und Ni2p_{3/2}-Signale im Bereich zwischen 850 eV und 910 eV. Diese weisen bei höheren Bindungsenergien jeweils Satelliten auf, welche charakteristisch für oxidierte Ni²⁺-Ionen sind. Die Schulter an der linken Seite des Ni2p_{3/2}-Peaks ist kennzeichnend für Nickeloxid [44]. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Nickeloxidschichten sich stöchiometrisch nicht unterscheiden. Weiterhin ist, wie in Abbildung 5.21 a) das O1s-Signal für die Aufdampftemperaturen von 150°C bis 550°C in einem Bereich zwischen 517 eV und 545 eV dargestellt. Ab 450°C ist eine Schulter bei circa 535,5 eV zu erkennen, welche auf Sauerstoff in einer veränderten chemischen Umgebung hinweist. Ebenfalls ist für Temperaturen über 450°C, wie in Abbildung 5.21 b) und c) dargestellt, das Sr3d-Signal des Strontiums und das AUGER-Signal des Titans

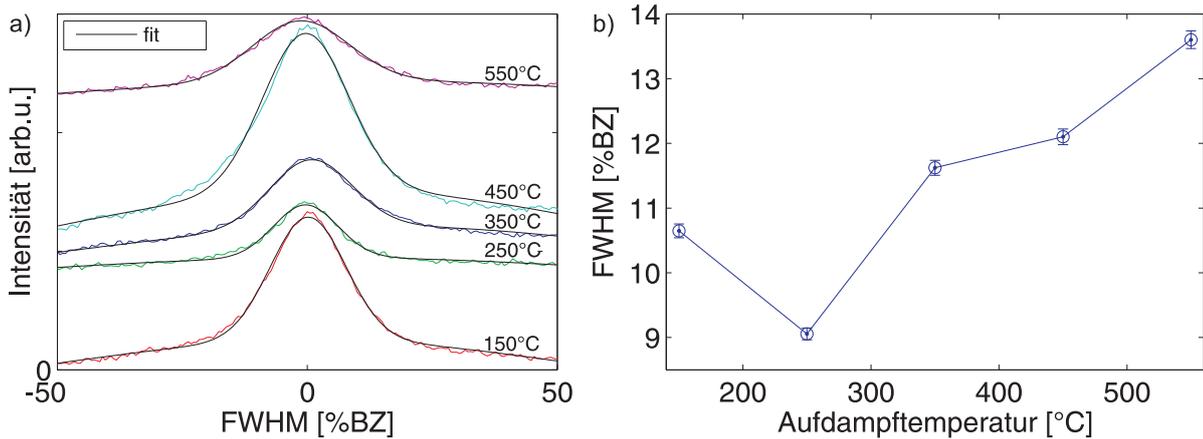


Abbildung 5.19: Abbildung a) zeigt die Reflexintensitätsprofile des (01)-Reflex für verschiedene Substrattemperaturen mit angepasster GAUSS-Funktion. In b) sind die aus a) ermittelten Halbwertsbreiten mit einer 1% -igen Ungenauigkeit gegen die Substrattemperatur aufgetragen. Zwischen 150°C und 250°C nimmt die Halbwertsbreite ab und nimmt kontinuierlich für Substrattemperaturen über 250°C zu.

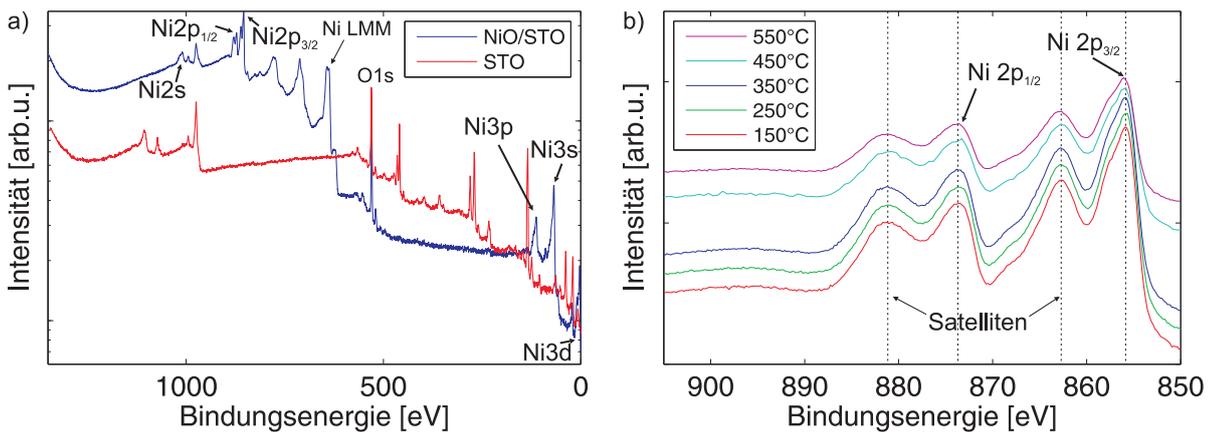


Abbildung 5.20: a) XPS-Spektrum für ein reines (rot) und ein mit NiO bedampftes STO-Substrat. Das Spektrum weist die für Nickel charakteristischen Signale auf. Die Signale des Strontiums und des Titans sind nach dem Aufdampfen nicht mehr zu sehen. b) Ni2p_{1/2}- und Ni2p_{3/2}-Spektren der bei unterschiedlichen Temperaturen aufgedampften Nickeloxidschichten im Bereich zwischen 850 eV und 910 eV.

nach dem Aufdampfen zu sehen, die mit steigender Temperatur zunehmen. Dies ist ein Anzeichen für die Durchmischung des Substrats mit dem Nickeloxid, da alle Schichten etwa die selbe Dicke aufweisen ($(80 \pm 10) \text{ \AA}$).

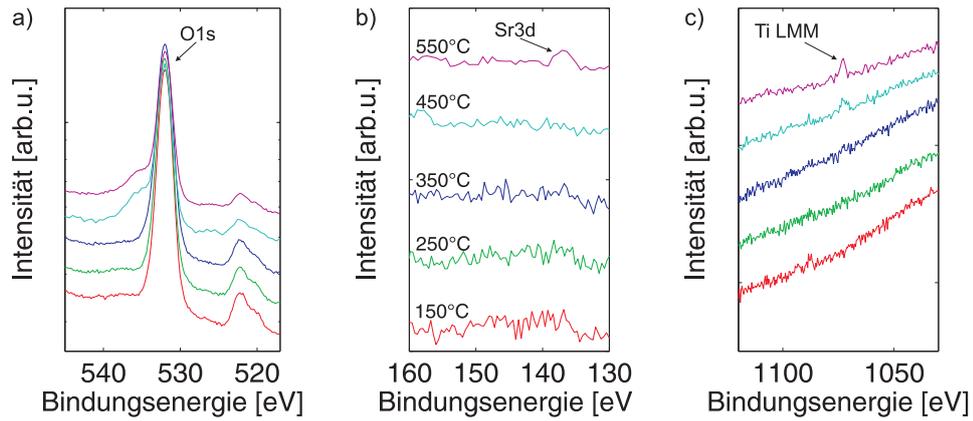


Abbildung 5.21: Ausschnitte aus XPS-Spektrum für unterschiedliche Bereiche der Bindungsenergie. a) O1s-Signale im Bereich zwischen 517 eV und 545 eV. Ab 450°C tritt ein zusätzliches Signal neben dem Sauerstoffsignal auf, welches auf Sauerstoff in einer veränderten chemischen Umgebung hinweist. b) Bereich zwischen 130 eV und 160 eV. Für 550°C ist ein Sr3d-Signal zu erkennen. c) Im Bereich zwischen 1025 eV und 1125 eV ist ab 450°C das AUGER-Signal des Titans zu erkennen.

5.3.2 XRR und XRD

Die XRR- und XRD-Messungen dieses Kapitels wurden am DESY an der Messtation P08 durchgeführt. Abbildung 5.22 a) zeigt die XRR-Messungen mit jeweils angepasster Funktion für die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen aufgedampften Nickeloxid-schichten. Alle Proben außer die, die bei 550°C hergestellt wurde, zeigen ausgeprägte LAUE-Oszillationen. Auf Grund dessen, war es nicht möglich, eine Funktion an die Messdaten der 550°C-Probe anzupassen. Die aus der Funktion bestimmten Schichtdicken d der 150°C- bis 450°C-Proben liegen bei (80 ± 10) Å und sind in Abbildung 5.22 a) angegeben. Die Rauheiten der 250°C-, 350°C- und 450°C-Proben liegen bei $(2,5 \pm 0,2)$ Å. Für die Rauheit der 150°C-Probe ergibt sich ein Wert von $(0,5 \pm 0,2)$ Å. Dieser ist, trotz den schwächer ausgeprägten KIESSIG-Fringes, kleiner als die Rauheiten der anderen Proben. Abbildung 5.22 b) zeigt die XRD-Messungen mit jeweils angepasster Funktion. Die x-Achse ist in den reziproken Gittereinheiten von SrTiO₃(001) angegeben. Der Substratreflex des STO(001) liegt bei $L = 2$ und der BRAGG-Reflex des Nickeloxids bei $L \approx 1,86$. Die 150°C- bis 450°C-Proben weisen ausgeprägte LAUE-Oszillationen auf. Diese sind charakteristisch für eine gute kristalline Ordnung. An alle Proben bis auf die 550°C-Probe wurde eine Funktionen mittels des Programms RodsNPlots_v2.0 von [15] angepasst. Aus der Position des NiO-BRAGG-Reflexes ergibt sich eine Lagenanzahl der Nickeloxid-schichten von 40 ± 4 Lagen. Diese Werte stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit den Schichtdicken aus den XRR-Messungen überein.

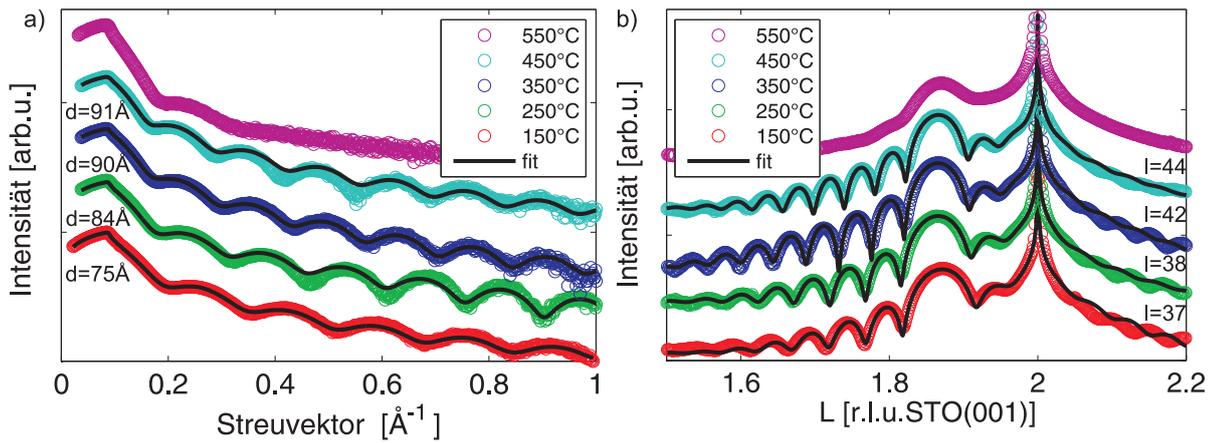


Abbildung 5.22: a) XRR-Messungen der bei unterschiedlichen Aufdampftemperaturen mit nach Kapitel 2.4 angepassten Fitfunktion dargestellt. Die Schichtdicken der hergestellten Nickeloxidschichten ergeben sich aus dem Abstand der Oszillationen. b) XRD-Messungen der (00L)-Stange mit entsprechender Lagenanzahl l dargestellt. Für 550°C ist die Anpassung einer Funktion nicht möglich.

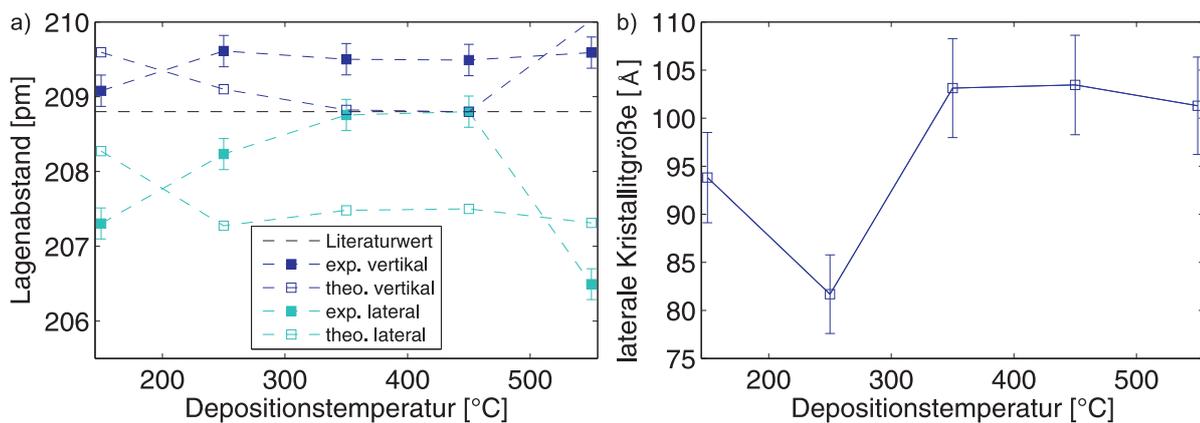


Abbildung 5.23: a) zeigt die lateralen und vertikalen Lagenabstände der verschiedenen Proben mit theoretisch berechneten Werten. Die experimentell bestimmten Werte sind mit den theoretisch berechneten Werten nicht zu vereinbaren. b) Temperaturabhängige laterale Kristallitgröße berechnet aus der Halbwertsbreite des $(100)_S$ -Reflexes (vgl. Anhang Abbildung 7.2) mit Gleichung 5.2.

Aus der Position des Schichtreflex in (H00)-Richtung (vgl. Anhang Abbildung 7.2), kann

die laterale Gitterkonstante a_{lat} durch

$$a_{lat} = \frac{\text{Position}_{\text{STO}}}{\text{Position}_{\text{NiO}}} \cdot a_{\text{STO}} \quad (5.3)$$

mit $a_{\text{STO}} = 3.905 \text{ \AA}$ berechnet werden. Die aus der angepassten Funktion berechneten, sowie die theoretisch bestimmten Werte für die vertikalen (blau) und lateralen (türkis) Lagenabstände sind in Abbildung 5.23 a) dargestellt. Die theoretisch bestimmten Werte für die lateralen Lagenabstände sind nach Gleichung 2.4 aus den experimentellen Werten der vertikalen Lagenabstände bestimmt und umgekehrt. Für 150°C ist der laterale Lagenabstand mit $a_{lat\ 150^\circ\text{C}} = (207,3 \pm 0,2) \text{ pm}$ verglichen mit dem Literaturwert $a_{lit} = 208,8 \text{ pm}$ gering was auf eine Verspannung in lateraler Richtung hinweist, wohingegen der Kristall in vertikaler Richtung fast vollständig relaxiert ist. Für Temperaturen bis 450°C löst sich die laterale Verspannung bis hin zur vollständigen Relaxation. In vertikaler Richtung nimmt der Lagenabstand geringfügig zu und bleibt bis 550°C im Rahmen der Fehlergrenzen von 0.1% konstant bei $a_{vert} = (209,5 \pm 0,2) \text{ pm}$. Der laterale Lagenabstand sinkt für 550°C auf $a_{lat\ 550^\circ\text{C}} = (206,5 \pm 0,2) \text{ pm}$. Diese Ergebnisse stehen im Kontrast zu den aus den Messungen bestimmten Werten, nach denen sich die Lagenabstände nahezu symmetrisch zueinander um den Literaturlagenabstand von Nickeloxid verhalten müssten.

Weiterhin kann aus der Halbwertsbreite ($FWHM$) des $(100)_S$ -Reflexes, die laterale Kristallitgröße (vgl. Abbildung 5.23 b)) nach der SCHERRER-Gleichung (vgl. Gleichung 5.2) berechnet werden. Für eine Aufdampftemperatur zwischen 150°C und 250°C ändert sich die laterale Kristallitgröße von $D_{150^\circ\text{C}} = (93.8 \pm 4.5) \text{ \AA}$ auf $D_{250^\circ\text{C}} = (81.7 \pm 4) \text{ \AA}$. Zwischen 350°C und 550°C bleibt die Kristallitgröße innerhalb der Fehlergrenzen konstant bei $D_{350^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}} = (102.6 \pm 5) \text{ \AA}$.

5.4 Diskussion des Nickeloxid-Wachstums

Um den Einfluss der Aufdampftemperatur auf das Wachstum von Nickeloxidschichten zu untersuchen, wurden fünf Proben mit etwa der gleichen Schichtdicke (80 ± 10) \AA bei Temperaturen zwischen 150°C und 550°C hergestellt. Obwohl das LEED-Bild der 550°C -Probe identisch mit den Bildern der anderen Proben ist, weisen die XRR- und XRD-Messungen keine Oszillationen auf, was die Anpassung einer Funktion basierend auf einem der bisher verwendeten Modelle, für beide Messungen nicht möglich macht. Die 450°C - und die 550°C -Probe zeigen ein AUGER-Signal des Titans. Weiterhin weisen beide Proben eine Schulter bei circa $535,5 \text{ eV}$ auf, welche auf Sauerstoff in einer veränderten chemischen Umgebung hinweist. Des weiteren ist bei der 550°C -Probe das Sr3d-Signal des Strontiums zu erkennen. Das Auftreten dieser Signale trotz etwa gleicher Schichtdicke ist auf eine Durchmischung der Nickelschicht mit dem Substrat zurückzuführen. Da das Titansignal bereits ab einer Substrattemperatur von 450°C zu erkennen ist, könnte das zusätzliche Signal bei $535,5 \text{ eV}$ auf Sauerstoff in einer Titanumgebung zurückzuführen sein.

Die anderen Proben weisen im LEED die für Nickeloxid typische (1×1) -Oberflächenstruktur auf, welche charakteristisch für Kristalle mit einer Steinsalzstruktur ist. Die Analyse der Halbwertsbreite des (01)-Reflex ergibt, dass die 250°C -Probe nach den LEED-Daten die beste kristalline Ordnung der Oberfläche aufweist, was durch den vergleichsweise geringen Untergrund bestätigt wird. Sowohl die Lage der Ni2p-Signale als auch die Form des Spektrums zeigen, dass die Schicht stöchiometrisch als Nickeloxid aufwächst [44].

Die XRR-Kurven der Nickeloxidschichten konnte unter Verwendung eines Einschichtsystems (bestehend aus Substrat und einer Schicht) mit einer Funktion angepasst werden. Aus den angepassten Funktionen ergibt sich für die 150°C -Probe, trotz schwach ausgeprägte KIESSIG-Fringes, die geringste Rauheit. Die Rauheit der anderen Proben ist im Rahmen der Fehlergrenzen konstant, was nicht mit den LEED-Daten zu vereinbaren ist. Die XRD-Messungen weisen für alle Proben bis 450°C LAUE-Oszillationen auf, welche signifikant für eine gute langreichweitige kristalline Ordnung sind. Aus den, an die XRD-Messungen angepassten Funktionen ergeben sich 40 ± 4 kristalline Lagen. Da die Anzahl der Lagen mit den, aus den KIESSIG-Fringes der XRR-Messungen bestimmten Schichtdicken übereinstimmen, wächst das Nickeloxid kristallin auf $\text{SrTiO}_3(001)$ auf.

Weiterhin kann der laterale Lagenabstand aus der Position des BRAGG-Reflexes in (H00)-Richtung und der vertikale Lagenabstand aus der Lage in (00L)-Richtung bestimmt werden. Diese zeigen, dass das Nickeloxid für eine Aufdampf Temperatur von 150°C lateral gestaucht aufwächst. Diese Stauchung relaxiert jedoch für Temperaturen bis 450°C . Allerdings würde man erwarten, dass eine Stauchung in lateraler Richtung eine Ausdehnung in vertikaler Richtung zur Folge hat, was aus den theoretisch bestimmten Kurven hervorgeht.

Die aus der Halbwertsbreite berechnete laterale Kristallitgröße weist ein Minimum bei 250°C auf und einen im Rahmen der Fehlergrenzen, konstanten Wert von (103 ± 5) Å für höhere Aufdampf Temperaturen.

Die Ergebnisse der Nickeloxidschichten zeigen, dass Nickeloxid am besten bei Substrattemperaturen zwischen 250°C und 350°C aufwächst. Diese zwei Proben zeigen sowohl in den XRR- als auch in den XRD-Messungen keine signifikanten Unterschiede in der Qualität. Die bei 250°C hergestellte Probe weist auf Grund der LEED-Reflexhalbwidth eine höhere kristalline Ordnung an der Oberfläche auf. Die laterale Kristallitgröße dieser Probe ist jedoch geringer als die der 350°C -Probe, was auf eine geringere langreichweitige Ordnung schließen lässt. Auf Basis der im Anhang in Abbildung 7.1 dargestellten XRD-Messungen sowie aus den LEED- und XPS-Messungen wurde 250°C als optimale Aufdampf Temperatur für Nickeloxid auf $\text{STO}(001)$ bestimmt. Die im folgenden dargestellten Doppelschichtsysteme bestehen daher aus $\text{SrTiO}_3(001)$ -Substraten, welche mit Nickeloxidfilmen ähnlicher Dicke (90 ± 5) Å bedeckt sind. Diese Nickelfilme werden alle bei einer Substrattemperatur von 250°C hergestellt. Darauf wird Magnetit ähnlicher Schichtdicke (290 ± 20) Å bei Substrattemperaturen von 150°C , 250°C , 350°C und 450°C aufgedampft. Da es bei Temperaturen ab 450°C zu einer Durchmischung des Substratmaterials mit den Nickeloxidschichten kommt, wird auf eine Herstellung von Magnetitfilmen bei Substrattemperaturen oberhalb von 450°C verzichtet.

5.5 Eisenoxid-Wachstum auf SrTiO₃(001) mit einer NiO Zwischenschicht

Da sich die einzelnen Proben nur durch die Depositionstemperatur des Magnetits unterscheiden, sind die Proben im Folgenden nach der jeweiligen Depositionstemperatur benannt. Die Proben werden nach jedem Präparationsschritt in-situ mittels LEED und XPS charakterisiert und anschließend ex-situ an der Messstation P08 am DESY strukturell mittels XRR-, XRD- und GIXRD-Messungen untersucht.

5.5.1 LEED und XPS

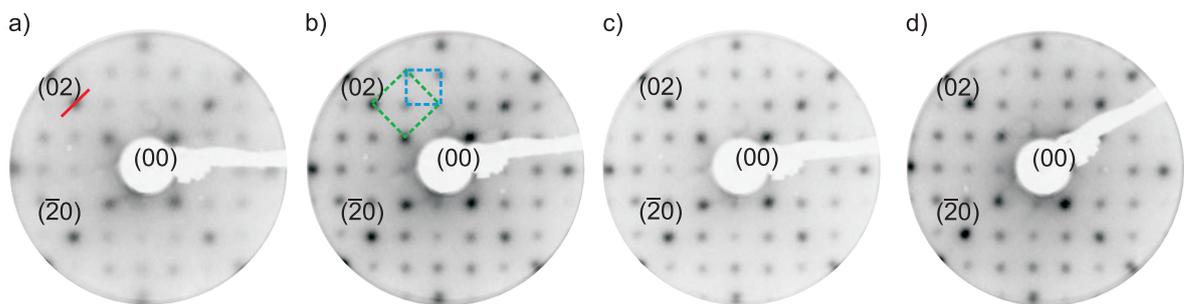


Abbildung 5.24: LEED-Bilder von Magnetit aufgedampft bei einer Substrattemperatur von a) 150°C b) 250°C c) 350°C und d) 450°C. Die Magnetitschichten sind auf, bei 250°C aufgedampftem Nickeloxid auf SrTiO₃(001) aufgebracht. Aufgenommen bei einer Energie von 70eV. Alle Bilder zeigen die für Fe₃ typische, kubische, (1 × 1)-Struktur (in b) blau eingezeichnet) und die für Magnetit charakteristische ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Oberflächenrekonstruktion (grün).

Die LEED-Bilder in Abbildung 5.24 zeigen alle eine für Magnetit typischen (1×1)-Oberflächenstruktur, welche um einen Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$ kleiner und um 45° zu der Oberflächenstruktur des STO(001) gedreht ist. Weiterhin ist eine ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Überstruktur zu erkennen, welche um 45° zu der (1×1)-Struktur des Magnetit gedreht ist und aus einer Oberflächenrekonstruktion des Magnetits resultiert [42]. Die Reflexe sind für alle Proben sehr scharf und der Untergrund gering, was auf eine gut geordnete Oberfläche hindeutet. Für 150°C sind die Reflexe verbreitert und der Untergrund, verglichen mit den anderen Bildern, hoch. Für steigende Temperaturen nimmt die Reflexschärfe zu und die Intensität des Untergrundes ab. Zur genaueren Untersuchung wird eine Untersuchung der Halbwertsbreite des (02)-Reflexes durchgeführt. Der Bereich in dem die Reflexprofilanalyse durchgeführt wird, ist in Abbildung 5.24 a) exemplarisch rot eingezeichnet. Die Reflexprofile sind in Abbildung 5.25 a) dargestellt. Die durch eine angepasste GAUSS-Funktion ermittelte Halbwertsbreite ist in Abbildung 5.25 b) gegen die Aufdampftemperatur auf-

getragen. Die Halbwertsbreite ist für 150°C maximal und nimmt für Temperaturen bis 350°C ab. Die 450°C-Probe weist im Rahmen einer 1%-igen Ungenauigkeit die selbe Halbwertsbreite wie die 350°C-Probe auf. Auf Grund unterschiedlicher Einstellungen der WEHNELT-Spannung, können die Intensitäten untereinander nicht verglichen werden.

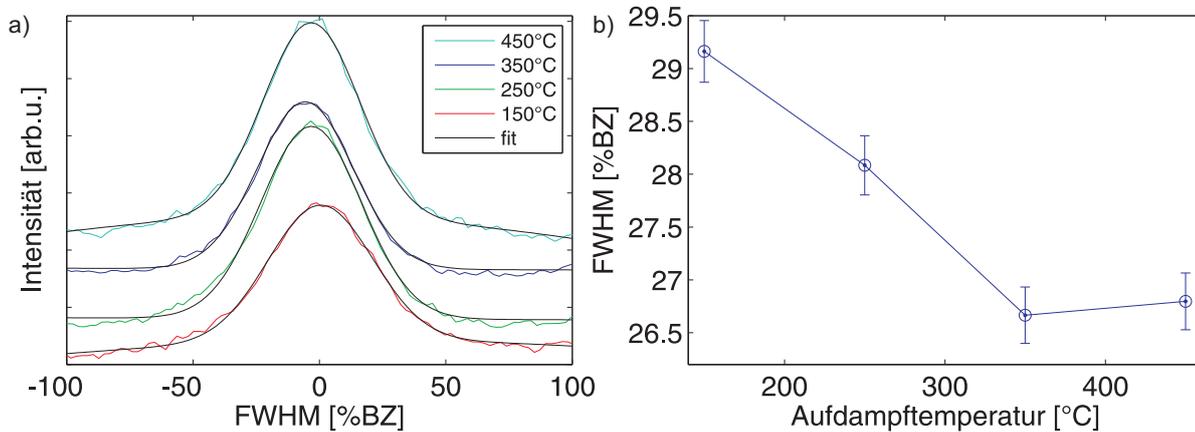


Abbildung 5.25: a) Reflexprofile des (02)-Reflexes für verschiedene Aufdampftemperaturen mit angepasster GAUSS-Funktion. b) Aus a) ermittelter Verlauf der Halbwertsbreite mit einer 1%-igen Ungenauigkeit für Aufdampftemperaturen zwischen 150°C und 450°C.

Um sicher zu stellen, dass bei jeder Probe Nickeloxid und Magnetit gebildet wurde, wurde nach jedem Aufsamf Schritt eine XPS-Messung der Probe des Ni2p_{1/2}-, Ni2p_{3/2}-, Fe2p_{1/2}- und Fe2p_{3/2}-Signals gemacht. Die Spektren sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Das Ni2p-Spektrum (vgl. Abbildung 5.26 a)) zeigt die Ni2p_{1/2}- und Ni2p_{3/2}-Signale im Bereich zwischen 850 eV und 910 eV [39, 40]. Diese weisen bei höheren Bindungsenergien jeweils Satelliten auf, welche charakteristisch für oxidierte Ni²⁺-Ionen sind. Die Schulter an der linken Seite des Ni2p_{3/2}-Peaks ist kennzeichnend für Nickeloxid [44]. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Nickeloxidschichten sich stöchiometrisch nicht unterscheiden. Bei den Fe2p_{1/2}- und Fe2p_{3/2}-Signalen sind keine Satelliten zu erkennen, was ein Anzeichen dafür ist, dass sich bei der Deposition Magnetit auf allen Proben gebildet hat [46, 47].

5.5.2 XRR und XRD

Eine strukturelle Untersuchung der Proben mittels XRR- und XRD-Messungen erfolgt an der Messtation P08 am DESY (vgl. Kapitel 5.3.2). Die Auswertung der 2D-XRD-Daten des Flächendetektors erfolgt analog zu dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Verfah-

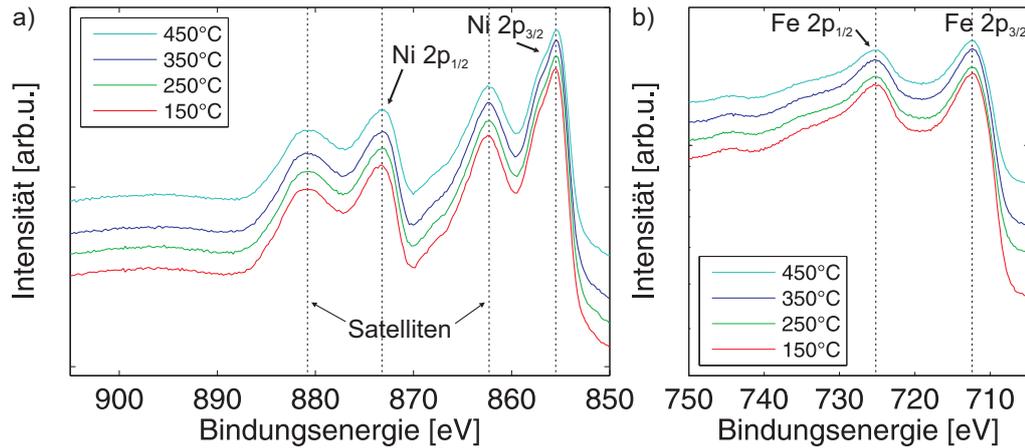


Abbildung 5.26: a) Ausschnitt des NiO-XP-Spektrums für verschiedene Aufdampftemperaturen mit Ni2p_{1/2} und Ni2p_{3/2} und den dazugehörigen Satelliten. Abbildung b) zeigt das Fe2p-Signal. Zwischen dem Fe2p_{1/2} und dem Fe2p_{3/2} sind keine Satelliten zu erkennen.

ren. Zunächst wird der Pixel mit maximaler Intensität unter Ausschluss des Substratreflexes bestimmt und um diesen eine (5 × 5)-Pixel große ROI gelegt. Diese Größe ist erforderlich, da der BRAGG-Reflex des Magnetitfilms mit dem des Nickeloxids überlagert ist und daher bei einer größeren ROI strukturelle Informationen verloren gehen würden, da die Intensitäten innerhalb einer ROI gemittelt werden. Die Messungen mit angepasster Funktion sind in Abbildung 5.27 dargestellt.

Abbildung 5.27 a) zeigt die XRR-Messungen der Doppelschichtsysteme bei unterschiedlichen Depositionstemperaturen des Magnetits auf, mit Nickeloxid bedampften STO(001)-Substraten. Alle Messungen weisen ein ähnliches Oszillationsverhalten, bestehend aus zwei sich überlagernden Oszillationen, auf. Aus den Abständen der Oszillationen ergibt sich ein ungefähres Magnetit- zu Nickeloxid-Schichtdickenverhältnis von drei zu eins, wobei die Magnetitschichten Dicken von $(285 \pm 20) \text{ \AA}$ und die Nickeloxidfilme Dicken von $(90 \pm 10) \text{ \AA}$ aufweisen (vgl. Tabelle 1).

Die XRD-Messungen (vgl. Abbildung 5.27 b)) weisen alle LAUE-Oszillationen der Nickeloxidschichten auf. Diese sind für 150°C deutlich ausgeprägt und nehmen bis 350°C an Intensität zu. Für eine Aufdampftemperatur von 450°C sind die LAUE-Oszillationen für kleinere L-Werte stärker gedämpft, was auf eine geringe kristalline Ordnung hindeutet. Der BRAGG-Reflex der Magnetitschicht ist mit dem BRAGG-Reflex des Nickelfilms überlagert und hat auf Grund der etwa dreimal so großen Schichtdicke eine kleinere Halbwertsbreite. Die LAUE-Oszillationen des Magnetits sind nur direkt um den BRAGG-Reflex zu erkennen sind.

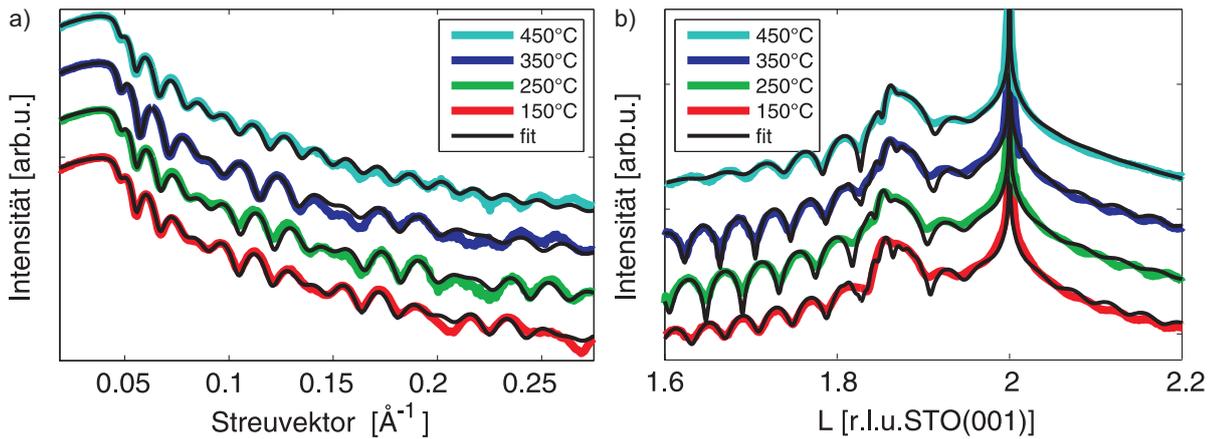


Abbildung 5.27: a) XRR-Messungen mit angepasster Funktion der bei verschiedenen Temperaturen aufgedampften Eisenoxidfilme auf, mit Nickeloxid bedeckten STO(001)-Substraten. b) XRD-Messungen mit angepasster Funktion der vier Proben. Der BRAGG-Reflex des Nickeloxid ist überlagert mit dem BRAGG-Reflex des Magnetits, welcher eine kleinere Halbwertsbreite besitzt.

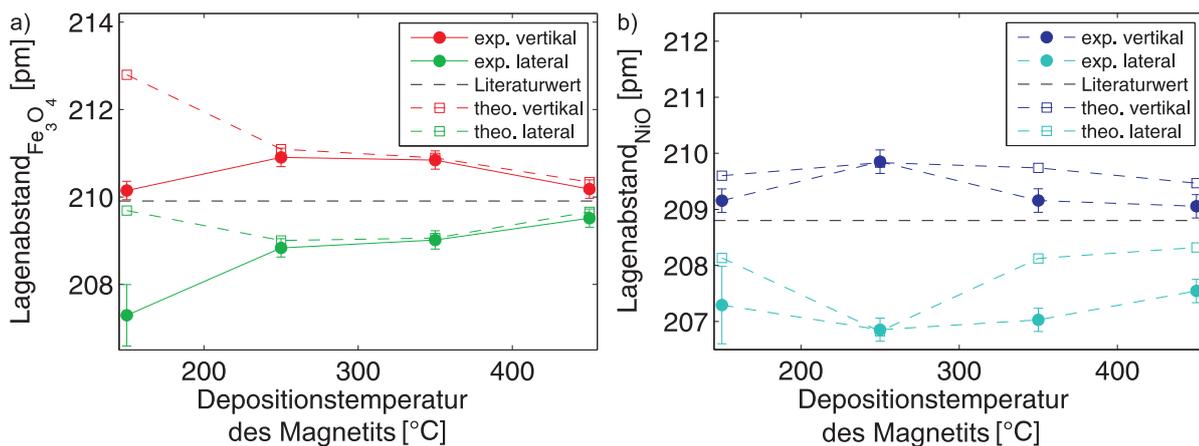


Abbildung 5.28: Darstellung der vertikalen Lagenabstände aus den XRD-Messungen und der lateralen Lagenabstände aus den Messungen entlang der (H00)-Richtung für den a) Magnetit- und den b) Nickeloxidfilm. Es findet eine Relaxation des Magnetits mit steigender Aufdampftemperatur statt. Die Fehlergrenzen ergeben sich aus einer 0,1% Abweichung der angepassten Funktion.

Der aus XRD-Messungen bestimmte laterale Lagenabstand nach Gleichung 5.3 und der aus der BRAGG-Position des Magnetits und des Nickeloxids in (100)-Richtung bestimmte vertikale Lagenabstand sind in Abbildung 5.28 a) und b) dargestellt. Die in

Depositionstemperatur	$d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} [\text{\AA}]$	$d_{\text{NiO}} [\text{\AA}]$	Lagenanzahl _{Fe₃O₄}	Lagenanzahl _{NiO}
150°C	299±2	99±2	69 $\hat{=}$ (290±2) Å	46 $\hat{=}$ (96±2) Å
250°C	299±2	91±2	63 $\hat{=}$ (265±2) Å	43 $\hat{=}$ (90±2) Å
350°C	267±2	90±2	63 $\hat{=}$ (265±2) Å	45 $\hat{=}$ (94±2) Å
450°C	311±2	86±2	74 $\hat{=}$ (311±2) Å	43 $\hat{=}$ (90±2) Å

Tabelle 1: Schichtdicken d aus den XRR-Messungen und Anzahl der atomaren Lagen aus den XRD-Messungen von Magnetit und Nickeloxid für verschiedene Depositionstemperaturen.

(H00)-Richtung gemessene Reflexe sind im Anhang in Abbildung 7.3 dargestellt. Die theoretischen Werte des lateralen Lagenabstandes werden nach Gleichung 2.4 aus den experimentellen Daten des vertikalen Lagenabstandes berechnet und umgekehrt. Dabei beträgt das POISSON-Verhältnis für Magnetit $\nu_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,356$ [36] und für Nickeloxid $\nu_{\text{NiO}} = 0,21$ [37]. Die Fehler der einzelnen Messwerte errechnet sich aus einer 0,1%-igen Abweichung der angepassten Funktion. Die vertikalen und lateralen Lagenabstände sind für Magnetit in Abbildung 5.28 a) und für Nickeloxid in Abbildung 5.28 b) dargestellt. Der vertikale Lagenabstand für Magnetit ist für alle Proben größer als der Literaturwert und liegt für 150°C und 450°C bei $(210,1 \pm 0,2)$ pm und für 250°C und 350°C bei $(210,8 \pm 0,2)$ pm. Der laterale Reflex der 150°C-Probe lässt sich sowohl mit einer als auch mit zwei Kurven beschreiben, sodass der Fehler des lateralen Lagenabstandes der 150°C-Probe sowohl für Nickeloxid als auch für Magnetit $\pm 0,5$ pm beträgt (vgl. Abbildung 7.3 a) und b)). Der laterale Lagenabstand der 150°C-Probe ist für Magnetit und Nickeloxid bei $(207,5 \pm 0,5)$ pm. Aus diesem Grund wird für die Auswertung eine Funktion angenommen ((vgl. Abbildung 7.3 a)). Für 250°C und 350°C ist der laterale Lagenabstand im Rahmen der Fehlergrenzen konstant bei $(208,9 \pm 0,2)$ pm und relaxiert für 450°C auf $(209,5 \pm 0,2)$ pm. Die lateralen und vertikalen Lagenabstände für Depositionstemperaturen ab 250°C stimmen mit den theoretischen Werten im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Für die 150°C-Probe weichen die experimentell ermittelten Werte stark von den theoretischen Werten ab.

Für den Nickeloxidfilm (vgl. Abbildung 5.28 b)) nimmt der vertikale Lagenabstand zwischen 150°C und 250°C von $(209,1 \pm 0,2)$ pm auf $(209,8 \pm 0,2)$ pm zu und fällt für Temperaturen bis 450°C wieder auf $(209,1 \pm 0,2)$ pm ab. Der laterale Lagenabstand nimmt von $(207,3 \pm 0,2)$ auf $(206,8 \pm 0,2)$ zwischen 150°C und 250°C ab und bis 450°C auf $(207,6 \pm 0,2)$ zu. Die theoretisch bestimmten Werte stimmen nur für 250°C mit den experimentellen Werten überein. Für die 150°C-, 350°C- und 450°C-Proben ist der theoretisch bestimmten Werte in lateraler und in vertikaler Richtung über den experimentellen Werten.

Weiterhin kann nach Gleichung 5.2 die laterale Kristallitgröße aus der Halbwertsbreite

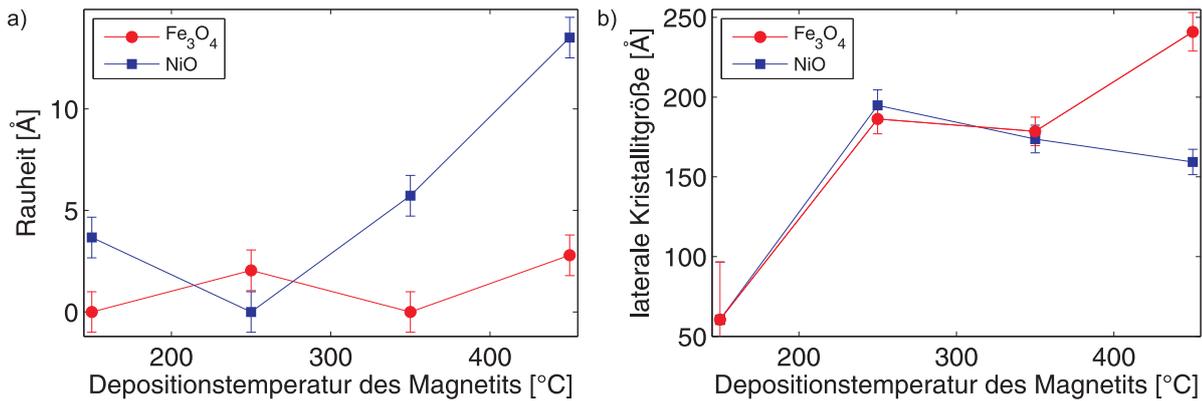


Abbildung 5.29: a) Darstellung der Rauheiten aus den XRR-Messungen von Magnetit und Nickeloxid für unterschiedliche Depositionstemperaturen des Magnetits. b) Darstellung der lateralen Kristallitgrößen von Magnetit und Nickeloxid aus den Messungen entlang der (H00)-Richtung mit einer 5%-igen Fehlertoleranz.

des in (H00)-Richtung gemessenen Schichtreflex bestimmt werden. Die daraus berechneten Werte sind in Abbildung 5.29 b) dargestellt. Für 150°C sind die lateralen Kristallite für die Magnetit und die Nickeloxidschicht mit (60 ± 30) Å im Vergleich mit höheren Aufdampftemperaturen am kleinsten. Dies kann jedoch auch auf den großen Fehler zurückgeführt werden. Die Kristallitgröße nimmt für beide Schichten bei 250°C zu. Magnetit weist bei 250°C und 350°C keine Veränderungen innerhalb der Fehlergrenzen auf, wohingegen die Kristallitgröße der Nickeloxidschicht von 250°C bis 450°C abnimmt. Die 450°C-Probe weist für Magnetit die größten Kristallite in lateraler Richtung auf. Die aus den an die Messwerte der XRR-Messungen angepassten Funktionen bestimmten Rauheiten von Magnetit und Nickeloxid für die verschiedenen Aufdampftemperaturen, ist in Abbildung 5.29 a) dargestellt. Die mittlere Rauheit der Nickeloxidschicht beträgt $(3,6 \pm 1)$ Å bei der 150°C-Probe. Diese fällt für eine Temperatur von 250°C auf null ab und steigt bis 450°C auf ca. $(13,50 \pm 1)$ Å. Die mittlere Rauheit der Magnetitschicht ist für die 150°C- und die 350°C-Probe null. Für 250°C und 450°C ist die Rauheit bei $(2,5 \pm 1)$ Å.

5.5.3 GIXRD

Zusätzlich zu den (00L)- und (H00)-Reflexen wurde entlang der $(11L)_P$ -Stange mit streifendem Einfall gemessen (vgl. Abbildung 4.4). Die gemessenen Reflexe für die verschiedenen Aufdampftemperaturen des Magnetits (a) 150°C b) 250°C c) 350°C d) 450°C) sind in Abbildung 7.4 dargestellt. Wie in Kapitel 4.4 beschrieben, können über das Verhältnis der integrierten Intensität zwischen dem $(224)_S$ - und dem $(222)_S$ -Reflex Aussagen über die Besetzungswahrscheinlichkeit der Tetraederplätze des hergestellten Magnetitfilms getroffen werden. Da sich der $(222)_S$ -Reflex des Magnetits mit dem $(111)_R$ -Reflex des Nickeloxids und der $(226)_S$ -Reflex des Magnetits mit dem $(113)_R$ -Reflex des Ni-

ckeloxids überlagert, müssen die Anteile der schichtspezifischen Intensitäten durch das Anpassen von GAUSS-Funktionen getrennt werden. Diese werden mit dem Programm „ReflexFit“ [41] angepasst. Eine exemplarische Messkurve mit angepassten Funktionen ist in Abbildung 5.30 dargestellt.

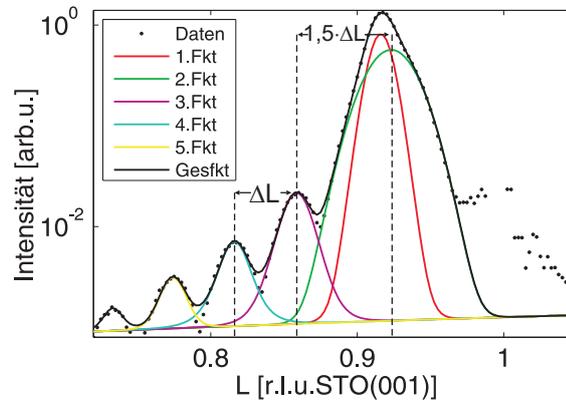


Abbildung 5.30: Fe₃O₄(222)_S- und NiO(111)_R-Reflex mit LAUE-Oszillationen des Nickeloxids aufgetragen gegen die reziproken Gittereinheiten des STO(001). Der Abstand zwischen dem Nickeloxid-BRAGG-Reflex und der LAUE-Oszillation erster Ordnung ist 1,5-mal so groß wie der Abstand zwischen zwei LAUE-Oszillationen.

Die Position des Nickeloxid-BRAGG-Reflexes kann aus dem Abstand der LAUE-Oszillationen (ΔL) bestimmt werden, da der Abstand zwischen dem BRAGG-Reflex und der LAUE-Oszillation erster Ordnung 1,5-mal so groß ist wie der Abstand zwischen zwei LAUE-Oszillationen. Diese errechnete Position wird fest gehalten und in Abhängigkeit davon der BRAGG-Reflex des Magnetits angepasst. Die Berechnungen der Intensitätsverhältnisse und den dazugehörigen mittleren Besetzungswahrscheinlichkeiten der Tetraederplätze erfolgt analog zu dem in Kapitel 4.4 beschriebenen Verfahren.

Das Verhältnis der Intensitäten der 350°C-Probe (vgl. Abbildung 7.5 c)) entspricht nicht den Erwartungen. Die Intensität des (226)_S-Reflexes ist größer als die des (222)_S-Reflexes, was im Kontrast zu dem Strukturfaktor (vgl. Abbildung 4.6 a)) steht. Dies ist vermutlich auf einen Fehler bei der Probenjustage zurückzuführen. Die integrierten Intensitäten aus den Messungen der 150°C-, 250°C- und 450°C-Proben sind im Anhang in Abbildung 7.5 a) - c) dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Auftragung der Intensitäten, im Gegensatz zu Abbildung 7.4 im Anhang, linear ist. Die blauen Symbole sind die durch den Strukturfaktor korrigierten Intensitäten. Die grünen Symbole sind die durch den DEBYE-WALLER-Faktor (rote Funktion) korrigierten Intensitäten.

Abbildung 5.31 zeigt Intensitätsverhältnisse zwischen dem (224)_S-Reflexes und dem (222)_S-Reflexes in Abhängigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeit ϵ der Tetraederplätze in der Magnetiteinheit. Die Ergebnisse sind rot eingezeichnet.

Die Intensitätsverhältnisse zwischen dem (224)_S-Reflexes und dem (222)_S-Reflexes neh-

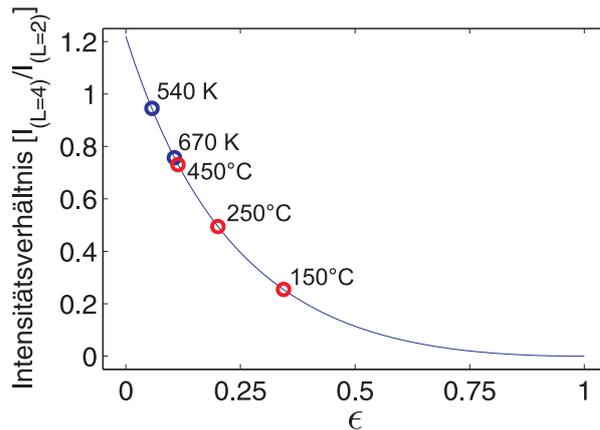


Abbildung 5.31: Darstellung der Intensitätsverhältnisse zwischen $(224)_S$ - und $(222)_S$ -Reflex des Magnetits in Abhängigkeit der mittleren Besetzungswahrscheinlichkeit ϵ der Tetraederplätze in der Magnetiteinheit zelle. Die Intensitätsverhältnisse der Doppelschichten für a) 150°C, b) 250°C und c) 450°C sind rot und die Ergebnisse aus Kapitel 5.2 mit d) 540 K und e) 670 K blau eingezeichnet.

men mit steigender Temperatur von 150°C bis 450°C zu. Dies bedeutet, dass mit steigender Depositionstemperatur die Besetzung der Tetraederplätze in der Magnetiteinheit zelle zunimmt.

5.5.4 Diskussion

Nach jedem Aufdampfschritt wurden alle Proben in-situ mittels LEED- und XPS-Messungen untersucht. Die LEED-Messungen weisen die für Magnetit und Nickeloxid typischen (1×1) - und $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Oberflächenstrukturen [42] auf. Da auch die XPS-Messungen die für Magnetit und Nickeloxid charakteristischen Spektren [43] aufweisen, ist davon auszugehen, dass es sich bei den hergestellten Schichten um stöchiometrisches Magnetit und Nickeloxid handelt.

Die Analyse des (02) -LEED-Reflexes des Magnetits (vgl. Abbildung 5.25) ergibt mit steigender Substrattemperatur eine Abnahme der Halbwertsbreite bis 350°C, welche bei der 450°C-Probe unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen konstant bleibt. Dies bedeutet, dass die kristalline Qualität der Probenoberfläche mit steigender Depositionstemperatur des Magnetits zunimmt.

Die XRD-Messungen weisen für alle Proben LAUE-Oszillationen des Nickeloxids auf, welche bei der 450°C-Probe für kleinere L-Werte stärker gedämpft sind. Dieses Verhalten konnte bereits bei den reinen Nickeloxidschichten (vgl. Kapitel 5.3) beobachtet werden und könnte daher ebenfalls auf eine Durchmischung des Substratmaterials mit der Nickeloxidschicht ab einer Substrattemperatur von 450°C hindeuten. Die XRR-Messungen der Nickeloxidschichten könnten unter Verwendung eines Zweischichtsystems (bestehend aus Substrat und zwei Schichten) mit einer Funktion angepasst werden. Aus den ange-

passten Funktionen ergibt sich eine minimale Rauheit von null für die 250°C-Probe. Mit steigender Depositionstemperatur nimmt die Rauheit der Nickeloxidschicht zu, wohingegen die Rauheit der Magnetitschicht im Rahmen der Fehlergrenzen konstant bleibt. Dieser Anstieg der Rauheit für steigende Substrattemperaturen ist ebenfalls auf eine Durchmischung des Substratmaterials mit der Nickeloxidschicht zurückzuführen.

Die LAUE-Oszillationen der Magnetitschichten, sind schwach und nur um den BRAGG-Reflex des Magnetits bei $L \approx 1,86$ ausgeprägt. Aus den, an die XRD-Messungen angepassten Funktionen ergeben sich für die Nickeloxidschichten 44 ± 2 kristalline Lagen und für die Magnetitschichten 69 ± 6 kristalline Lagen. Diese Anzahl der Lagen stimmt mit den, aus den KIESSIG-Fringes der XRR-Messungen bestimmten Schichtdicken im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Somit wächst sowohl die Nickeloxidschicht kristallin auf dem SrTiO₃(001)-Substrat, als auch die Magnetitschicht kristallin auf der Nickeloxidschicht.

Die aus den Positionen der Reflexe in (00L)- und (H00)-Richtung nach Gleichung 2.4 theoretisch berechneten vertikalen und lateralen Lagenabstände des Nickeloxids stimmen nicht mit den experimentell bestimmten Werten überein. Jedoch weisen die experimentellen Lagenabstände des Nickeloxids eine in etwa gleiche Verspannung sowohl in vertikaler als auch in lateraler Richtung auf. Ein ähnliches Verhalten zeigt Nickeloxid auch auf Magnesiumoxid [48]. Der laterale Lagenabstand des Magnetits der 150°C-Probe ist nicht eindeutig bestimmbar, da der Reflex in (H00)-Richtung sowohl mit einer, als auch mit zwei Funktionen beschrieben werden kann. Jedoch stimmen die theoretisch und experimentell bestimmten Werte im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Daraus ergibt sich eine Relaxation der Magnetitschicht für Depositionstemperaturen über 250°C, welche auf die kristalline Ordnung zurückzuführen ist, die mit steigender Aufdampftemperatur zunimmt. Dies zeigt die Zunahme der lateralen Kristallitgröße, sowie die Relaxation der Einheitszelle sowohl in lateraler als auch in vertikaler Richtung, die für Aufdampftemperaturen zwischen 250°C und 450°C mit den theoretisch berechneten Werten übereinstimmen. Die Lagenabstände der 150°C-Probe sind nicht physikalisch sinnvoll bestimmbar, da die theoretischen Werte stark von den experimentellen Ergebnissen abweichen. Auf Grund der kleinen lateralen Kristallitgrößen bei 150°C sowohl der Magnetit- als auch der Nickeloxidschicht ist zu vermuten, dass die Schichten ungeordnet aufwachsen. Für Temperaturen ab 250°C weist die Nickeloxidschicht größere Kristallite auf als bei den reinen Nickelschichten aus Kapitel 5.3. Eine möglicher Erklärung hierfür wäre, dass die Kristallite durch das Heizen der Substrate um Magnetit aufzudampfen, nachträgliche größer werden.

Die GIXRD-Messungen ergeben, dass die Magnetitschicht mit steigender Aufdampftemperatur eine höhere Besetzungswahrscheinlichkeit der Tetraederplätze in der Einheitszelle aufweist. Dies bedeutet, dass die Einheitszellen des aufgedampften Magnetits mit steigender Temperatur immer mehr der Einheitszelle von idealem Magnetit gleicht, was die Annahme von Bertram et al. [15] bestätigt, dass eine höhere Substrattemperatur die Mobilität der Eisenionen erhöht und diese sich dadurch von den Oktaederplätzen auf die Tetraederplätze der Einheitszelle neu anordnen. Die Ergebnisse aus Kapitel 5.2 zeigen, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit der 670 K-Probe vergleichbar mit der der 450°C-Probe ist und somit die Nickelschicht keinen Einfluss auf die Tetraederbesetzung

hat, jedoch auf die kristalline Ordnung der Schicht.

Man kann somit sagen, dass Magnetit bei einer Substrattemperatur von 450°C die beste kristalline Qualität aufweist, wohingegen Nickeloxid bei 250°C, wie bereits in Kapitel 5.4 beobachtet, am besten aufwächst und es bei höheren Substrattemperaturen zu einer Durchmischung des Substratmaterials mit dem Nickeloxidfilm kommt. Diese Durchmischung wirkt sich negativ auf die kristalline Ordnung des Films aus. Aus diesem Grund ist STO(001) ein besseres Substratmaterial als Magnesiumoxid(MgO), jedoch nur bis zu einer Substrattemperatur von etwa 400°C. Um eine Durchmischung des Substratmaterials zu verhindern, wäre eine Zwischenschicht, welche eine Durchmischung verhindert, eine Möglichkeit. Alternativ könnte man durch die Verwendung eines anderen Substratmaterials wie zum Beispiel Bariumtitanat (BTO) der Vermischung vorbeugen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Epitaxie von ultradünnen Magnetitschichten auf reinen und mit Nickeloxid (NiO) bedeckten SrTiO₃(001)-Kristallen. Bei verschiedenen Substrattemperaturen wurden die Proben im UHV unter identischen Bedingungen hergestellt. Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses der Substrattemperatur auf die kristalline Ordnung des Magnetits.

Zur epitaktischen Untersuchung der Magnetitproben auf reinem STO(001) bei Depositionstemperaturen von ca. 300°C und 400°C wurde der (004)_S-Reflex des Magnetits während des Aufdampfvorgangs an der Messstation BM 25 am ESRF gemessen. Die neun mit Nickeloxid bedeckten Proben wurden an der Universität Osnabrück hergestellt und an der Messstation P08 am DESY mittels XRD- und GIXRD-Messungen charakterisiert. Nach dem Aufdampfen wurde die kristalline Struktur und die chemische Zusammensetzung aller Proben mittels LEED- und XPS-Messungen in situ charakterisiert, während die Schichtdicken mittels XRR-Messungen bestimmt werden konnten.

Die Untersuchung des Einflusses der Depositionstemperatur auf die kristalline Ordnung ergab, dass Magnetit bei etwa 300°C stark verspannt aufwächst. Jedoch ist die Schicht vertikal gestaucht, wobei nach den Gitterkonstanten eine Stauchung in lateraler Richtung zu erwarten wäre. Ab einer kritischen Schichtdicke von circa 15 Monolagen werden vertikal gestörte Bereiche ausgebildet, die der Verspannung entgegenwirken und ein kristallines Wachstum auf dieser Zwischenschicht ermöglichen. Für Temperaturen oberhalb von 300°C wächst das Magnetit zunächst ungeordnet auf. Ab einer Schichtdicke von etwa einem Nanometer wächst das Magnetit kristallin auf. Es wurde jedoch gezeigt, dass die anfangs ungeordnet aufgewachsene Schicht durch Nachheizen der Probe nachkristallisiert werden kann.

Zur Verifizierung dieser Modelle müssten TEM-Messungen an diesen Proben durchgeführt werden. Diese würden Aufschluss über die Bildung von Zwischenschichten und Verspannungen an den Grenzflächen geben.

Das mittels LEED, XPS, XRR und XRD untersuchte Nickeloxidwachstum zeigte, dass es bei einer Substrattemperatur von 250°C und 350°C die beste kristalline Struktur aufweist. Für Temperaturen ab 450°C kommt es jedoch zu einer Durchmischung des Substratmaterials mit der Nickeloxidschicht und somit zu einer Störung der Kristallinität. Auf Basis der Voruntersuchungen des Nickeloxids wurden die vier Magnetitschichten auf, bei 250°C aufgedampften Nickeloxidschichten gleicher Schichtdicke (80±10)Å, auf STO(001) temperaturabhängig hergestellt. Diese zeigten durch das Aufdampfen von Magnetit bei 450°C ebenfalls eine Durchmischung des Substratmaterials mit der Nickeloxidschicht. Aus den LEED-, XRR-, GIXRD- und XRD-Messungen ergab sich jedoch, dass Magnetit bei 450°C die höchste Tetraederbesetzung und somit auch die höchste kristalline Qualität aufweist.

Die Untersuchungen der hergestellten Magnetitschichten mittels GIXRD-Messung zeigten, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit der Fe³⁺-Ionen auf den Tetraederplätzen der Magnetiteinheit zelle mit steigender Aufdampftemperatur zunimmt, wohingegen die Proben ohne Nickeloxid für niedrigere Temperaturen eine höhere Besetzungswahrschein-

lichkeit aufweisen. Um dieses Verhalten erklären zu können müssten weitere Wachstumsuntersuchungen während des Aufdampfens von Magnetit auf reinem STO(001)-Substraten durchgeführt werden. Eventuell könnte daraus ein Zusammenhang zwischen der Verspannung der Magnetiteinheit zelle und der Tetraederbesetzung gefunden werden. Eine noch höhere Qualität des Magnetits könnte eventuell mit einem anderen Material als Zwischenschicht erzielt werden, welches für Temperaturen über 350°C keine Durchmischung des Substratmaterials aufweist. Mit dem Hintergrund, Magnetit auf Nickeloxid auf STO(001) für den Einsatz in Tunnelementen zu nutzen, wäre eine Untersuchung der magnetischen Eigenschaften und Transporteigenschaften dieser ultradünnen Schichten vielversprechend.

Literaturverzeichnis

- [1] WOLF S. A., AWSCHALOM D. D., BUHRMAN R. A., DAUGHTON J. M., VON MOLNAR S., ROUKES M. L., CHTCHELKANOVA A. Y. und TREGER D. M.: *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*. Science, 294, 1488, 2001. doi:10.1126/science.1065389.
- [2] ZHU J. und PARK C.: *Magnetic tunnel junctions*. Materialstoday, 36-45, 2006. doi:10.1016/S1369-7021(06)71693-5.
- [3] JULLIERE M.: *tunneling between ferromagnetic films*. Phys. Lett., 54A, 225, 1975. doi:10.1016/0375-9601(75)90174-7.
- [4] TSYMBAL E. Y., MEYASOV O. N. und LECLAIR P. R.: *Spin-dependent tunneling in magnetic tunnel junctions*. J. Phys.: Condens. Matter, 15, R109, 2003. doi:10.1088/0953-8984/15/4/201.
- [5] COEY J. M. D., VERSLUIJS J.J. und VENKATESAN M.: *Half-metallic oxide point contacts*. Journal of Physics D, 35:2457, 2002.
- [6] CHEN Y. Z., SUN J. R., HAN Y. N., XIE X. Y., SHEN J., RONG C. B., HE S. L. und SHEN B. G.: *Microstructure and magnetic properties of strained Fe₃O₄ films*. Journal of Applied Physics, 103:07D703, 2008.
- [7] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2006.
- [8] VICKERMAN, J. C., GILMORE, IAN S.: *Surface Analysis - the Principal Techniques*. Wiley, 2009.
- [9] COWLEY, J. M.: *Diffraction Physics-Second Revised Edition*. North-Holland Personal Library, 1990.
- [10] OURA, K., LIFSHITS, V.G., SARANI, A.A., ZOTOV, A.V., KATAYAMA, M.: *Surface Science - An Introduction*. Springer, 2003.
- [11] IKEDA S., HAYAKAWA J., LEE Y. M., MATSUKURA F., OHNO Y., HANYU T. und OHNO H.: *Magnetic Tunneling Junctions for Spintronic Memories and Beyond*. IEEE Trans. Electron. Devices, 54, 991, 2007. doi:10.1109/TED.2007.894617.
- [12] HASHIMOTO S., PENG J. L., GIBSON W. M., SCHOWALTER L. J., and FATHAUER R. W.: *Strain measurement of epitaxial CaF₂ on Si(111) by MeV ion channeling*. Appl. Phys. Lett., 47:1071, 1985.
- [13] P. M. MARCUS. *Epitaxial strain and epitaxial bending*. Surf. Sci., 366:219, 1996.
- [14] HAMMERSCHMIDT T., KRATZER P., und SCHEFFLER M.: *Elastic response of cubic crystals to iaxial strain: Analytic results and comparison to density functional theory for InAs*. Phys. Rev. B, 75:235328, 2007.
- [15] BERTRAM, F.: *The structure of ultrathin iron oxide films studied by x-ray diffraction*. Universität Osnabrück, Dissertation, 2012.
- [16] GREULING, A.: *Röntgenstrukturanalyse von Isolatorschichten*, Universität Osnabrück, Masterarbeit, 2007.

- [17] WARREN, B.: *X-ray Diffraction*. Dover publications Inc., 1990.
- [18] ALS-NIELSEN, J. und MCMORROW, D.: *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, 2001.
- [19] Vlieg, E.: *Integrated intensity Using a Six-Circle Surface X-ray Diffractometer*. J. Appl. Cryst., 30, 232, 1997. doi:10.1107/S0021889897002537.
- [20] PARRATT L. G.: *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*. Physical Review 95, 359, 1954.
- [21] HOLLAS J. M.: *High resolution spectroscopy*. Butterworths and Co, 1982.
- [22] WILLMOTT, P.: *An Introduction to Synchrotron Radiation*. Wiley, 2011.
- [23] http://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii/beamlines/p08_highres_diffraction/unified_data_sheet_p08/index_eng.html. 27.08.2015.
- [24] WILKENS, H.: *Phase transitions of rare earth oxide films grown on Si(111)*. Universität Osnabrück, Dissertation, 2014.
- [25] OTTE, C.: *Rastertunnelmikroskopie an epitaktischen Eisenschichten auf MgO(001)*. Universität Osnabrück, Diplomarbeit, 2011.
- [26] SCHUCKMANN, O.: *Plasmamodifizierung von Praseodym- und Ceroxidschichten*. Universität Osnabrück, Masterarbeit, 2012.
- [27] RODEWALD, J.: *Oxidation epitaktischer Eisenschichten auf Ag(001)*. Universität Osnabrück, Masterarbeit, 2014.
- [28] PATHÉ, N.: *Herstellung und Charakterisierung magnetischer Oxidschichtsysteme auf MgO(001) und STO(001)*. Universität Osnabrück, Masterarbeit, 2014.
- [29] KETTELER G., WEISS W., RANKE W. and SCHLÖGL R.. *Bulk and surface phases of iron oxides in an oxygen and water atmosphere at low pressure*. Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 1114, 2001. doi:10.1039/b009288f.
- [30] SPIRIDIS N., BARBASZ J., LODZIANA Z., KORECKI J.: *Fe₃O₄(001) films on Fe(001): Termination and reconstruction of iron-rich surfaces*. Phys. Rev. B, 74, 155423, 2006.
- [31] HILL R. J., CRAIG J. R. and GIBBS G. V.. *Systematics of the Spinel Structure Type*. Phys. Chem. Minerals, 4, 317, 1979. doi:10.1007/BF00307535.
- [32] ANDERSON J. F., KUHN M., DIEBOLD U., SHAW K., STOYANOV P. und LIND D.: *Surface structure and morphology of Mg-segregated epitaxial Fe₃O₄ (001) thin films on MgO(001)*. Phys. Rev. B, 56, 9902, 1997. doi:10.1103/PhysRevB.56.9902.
- [33] KORECKI J., HANDKE B., SPIRIDIS N., SLEZAK T., FLIS-KABULSKA F. und HABER J.: *Size effects in epitaxial films of magnetite*. Thin Solid Films, 412, 14, 2002. doi:10.1016/S0040-6090(02)00306-1.
- [34] PENTCHEVA R., MORITZ W., RUNDGREN J., FRANK S., SCHRUPP D. und SCHEFFLER M.: *A combined DFT/LEED-approach for complex oxide surface structure determination: Fe₃O₄ (001)*. Surf. Sci., 602(7), 1299, 2008. doi:10.1016/j.susc.2008.01.006.
- [35] LEVY D., ARTIOLI, G. und DAPIAGGI M.: *The effect of oxidation and reducti-*

- on thermal expansion of magnetite from 298 to 1173 K at different vacuum conditions.* Journal of Solid State Chemistry, 177, 1713-1716, 2004.
- [36] EVERY A. G., MCCURDY A. K.: Table 7. Cubic system. Binary Compounds. Springer Berlin Heidelberg, 1992.
- [37] JAMES M.A. und HIBAMA T.: *Thickness-dependent relaxation of NiO(001) overlayers on MgO(001) studied by x-ray diffraction.* Surface Science, 433-435 (poisson NiO 0.21 Gitterkonstante 4.1769 Å):718, 1999.
- [38] GAO Y., KIM Y. J. und CHAMBERS S. A.: *Preparation and characterization of epitaxial iron oxide films.* J. Mater. Res., 13, 2003, 1998. doi:10.1557/JMR.1998.0281.
- [39] LENGLET M., D´HUYSSER A., BONELLE J.P., DÜRR J. und JORGENSEN C.K.: *Analysis of x-ray Ni K β emission, xanes, xps, Ni 2p, and optical spectra of nickel(II) spinels and structure inference.* Chemical Physics Letters, 136:478-482, 1987.
- [40] NESBITT H.W., LEGRAND D. und BANCROFT G.M.: *Interpretation of Ni2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators.* Physics and Chemistry of Minerals, 27:357-366, 2000.
- [41] GEVERS S.: *SPA-LEED-Untersuchungen von Praseodymoxidschichten auf Si(111)-Substraten.* Universität Osnabrück, Diplomarbeit, 2007.
- [42] HANDKE B., HABER J., SLEZAK T., KUBIK M. und KORECKI J.: *Magnesium interdiffusion and surface oxidation in magnetite epitaxial films grown on MgO(100).* Vacuum, 63(1-2):331 - 336, 2001.
- [43] YAMASHITA T. und HAYES P.: *Analysis of XPS spectra of Fe $^{2+}$ and Fe $^{3+}$ ions in oxide materials.* Applied Surface Science, 254(8):2441-2449, 2008.
- [44] GROSVENOR A.P., BIESINGER M.C., SMART R. ST. C. und MCINTYRE N.S.: *New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides.* Elsevier, 600(9):1771-1779, 2006.
- [45] REISS G., Universität Bielefeld, Arbeitsgruppe: *Magnetic devices and magnetization dynamics.*
- [46] UHLENBROCK S.: *Untersuchungen zur elektronischen Struktur einfacher Übergangsmetall-Oxide unter besonderer Berücksichtigung des Nickel-Oxids.* Dissertation, Universität Osnabrück (1994).
- [47] PRINCE K. C., MATTEUCCI M., KUEPPER K., CHIUZBAIAN S. G., BARTKOWSKI S., NEUMANN M.. *Core-level spectroscopic study of FeO and FeS $_2$.* Physical Review B 71, 085102-1-085102-9 (2005).
- [48] SCHEMME T., KUSCHEL O., BERTRAM F., KUEPPER K., WOLLSCHLÄGER J.: *Structure and morphology of epitaxially grown Fe $_3$ O $_4$ /NiO bilayers on MgO(001).* Thin Solid Films 589, 526-533, 2015.

7 Anhang

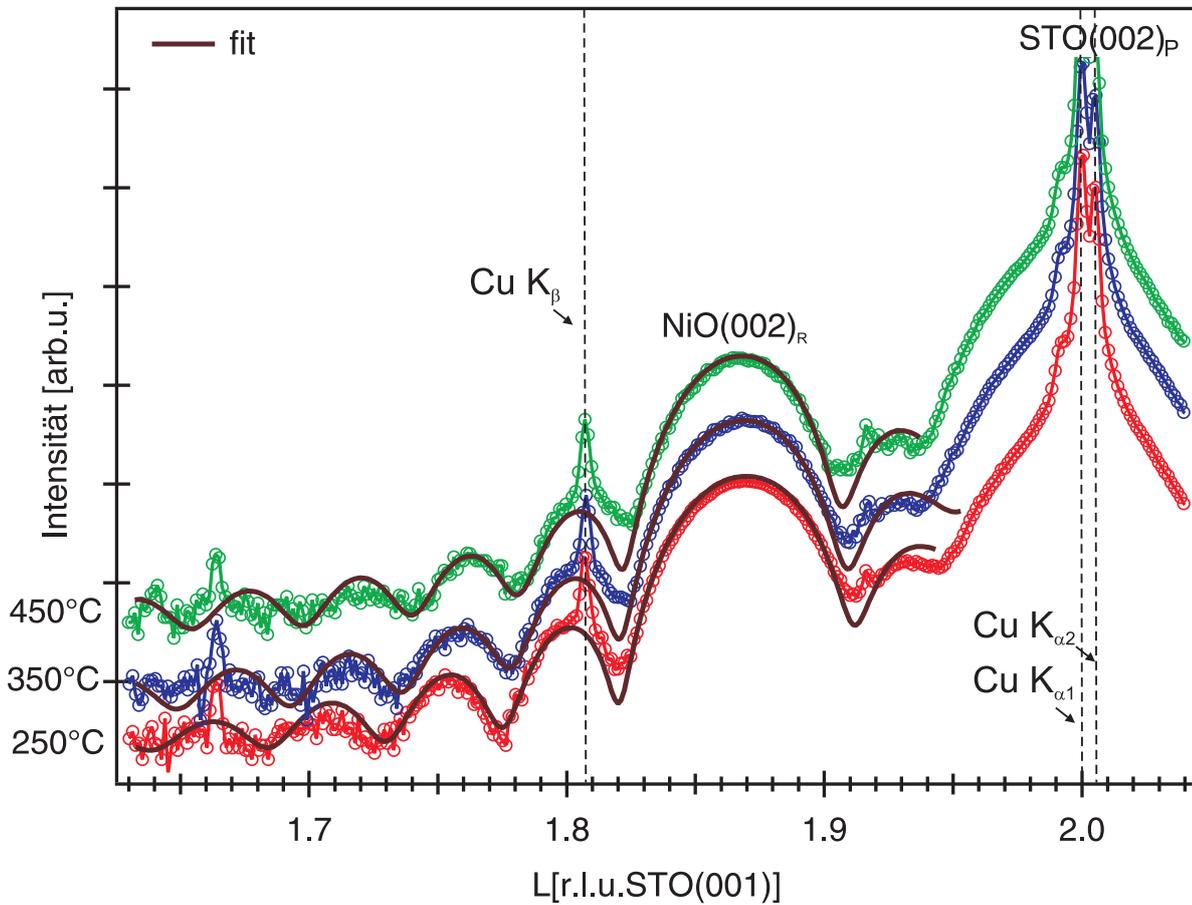


Abbildung 7.1: XRD-Messungen der Nickeloxidschichten für Depositionstemperaturen von 250°C, 350°C und 450°C. Auf Grund nicht monochromatischer Röntgenstrahlen sind die $\text{Cu K}_{\alpha 1}$, $\text{Cu K}_{\alpha 2}$ und Cu K_β des Substrats zu erkennen. Gemessen an [45].

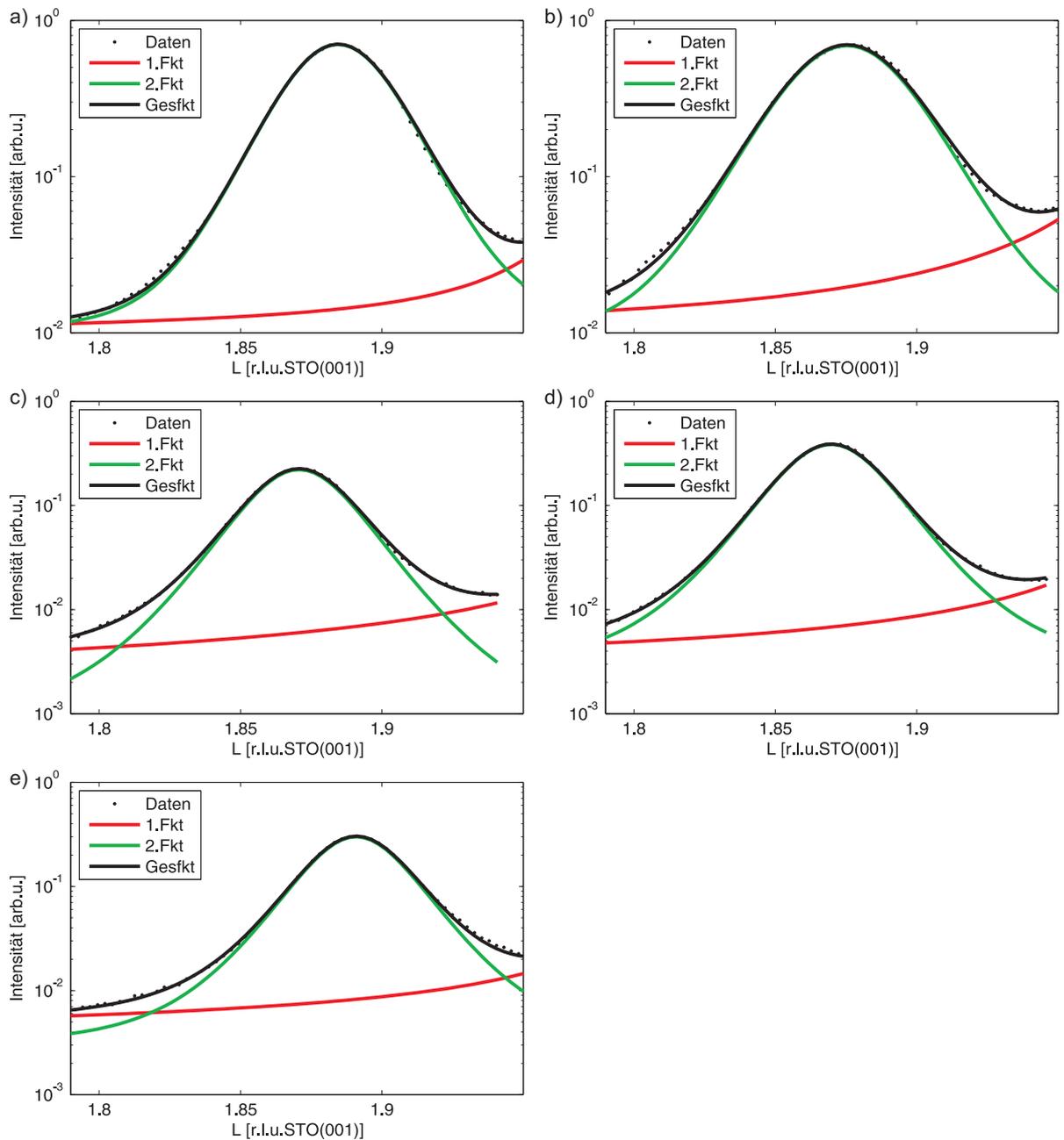


Abbildung 7.2: Reflexe des Nickeloxids, gemessen in (H00)-Richtung mit angepassten Funktionen für Aufdampftemperaturen von a) 150°C b) 250°C c) 350°C d) 450°C und e) 550°C. Die erste Funktion (rot) beschreibt die Funktion die an den Substratreflex angepasst wurde und die zweite Funktion beschreibt die an den Schichtreflex angepasste Funktion.

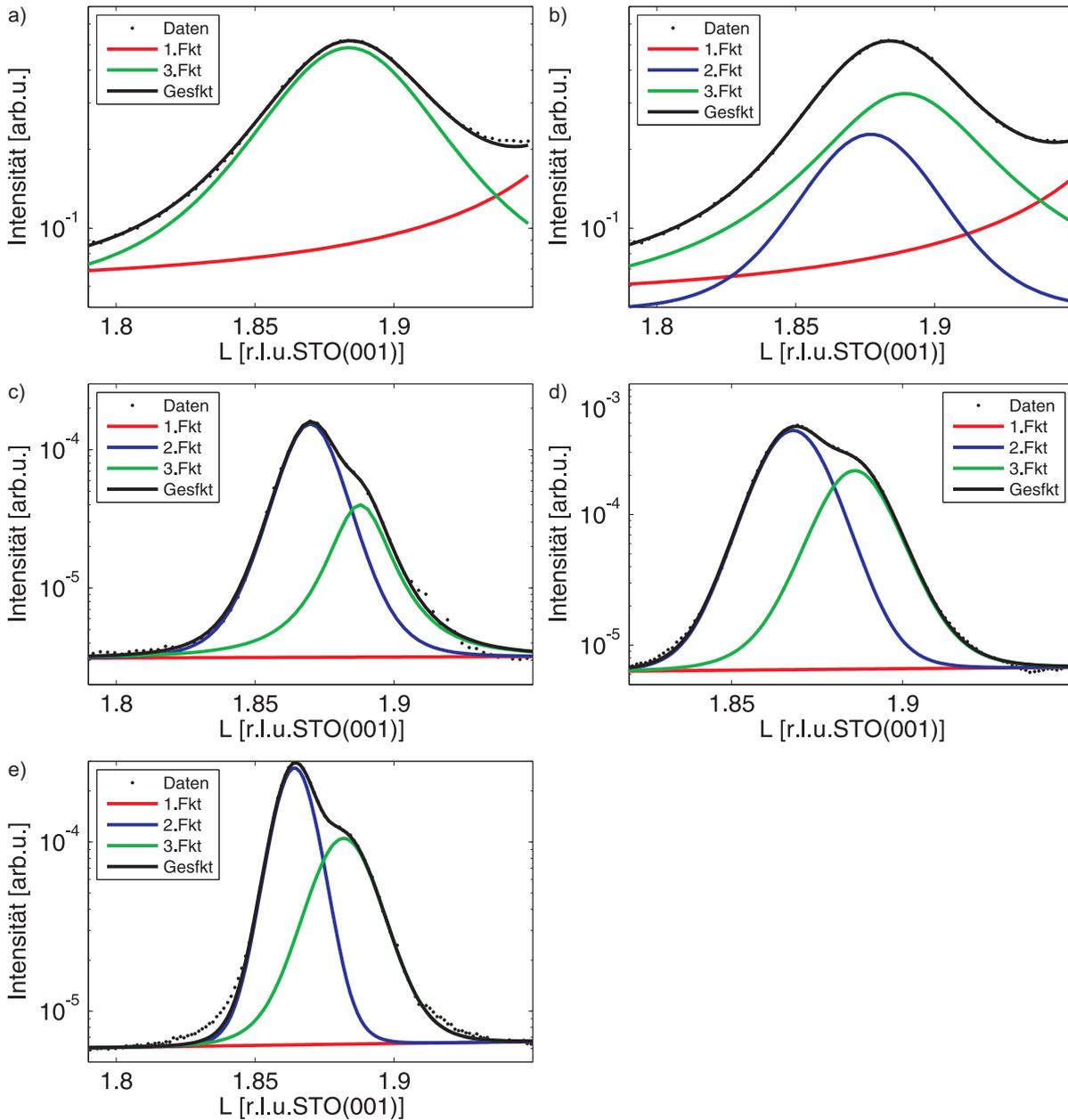


Abbildung 7.3: Darstellung der Messdaten in der Ebene entlang der (H00)-Richtung mit angepasster Funktion für die a) 150°C-Probe mit einer Funktion, b) die 150°C-Probe mit zwei Funktionen, c) die 250°C-Probe, d) die 350°C-Probe e) die 450°C-Probe. Die rote Funktion beschreibt die an den Substratreflex angepasste Funktion. Der Reflex für 150°C lässt sich sowohl mit einer als auch mit zwei Funktionen anpassen (vgl. a) und b)).

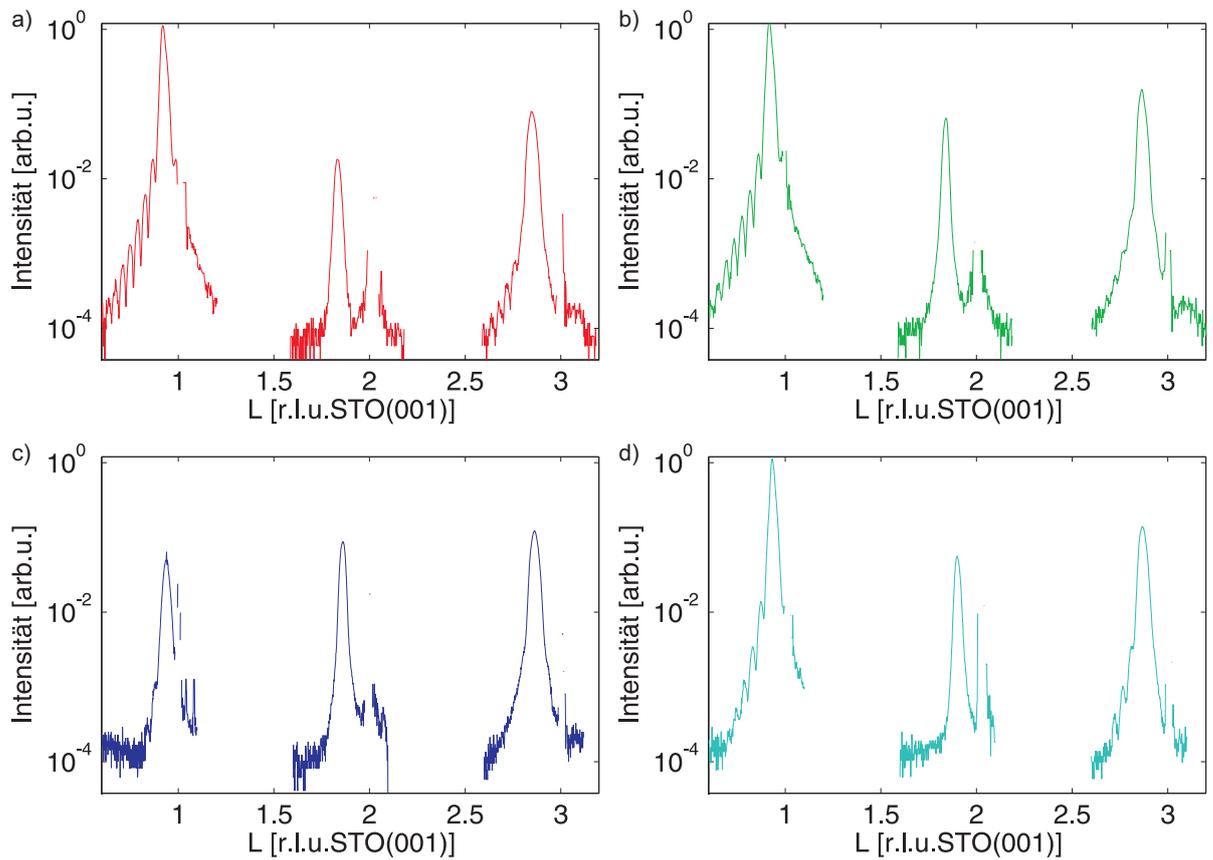


Abbildung 7.4: GIXRD-Messungen entlang der $(11L)_P$ -Stange des $\text{SrTiO}_3(001)$. Auf das Substrat sind Nickeloxidschichten ($d = (10 \pm 1)$ nm) bei 250°C aufgedampft und darauf Magnetit ($d = (30 \pm 1)$ nm) bei Temperaturen von a) 150°C b) 250°C c) 350°C und d) 450°C aufgedampft worden.

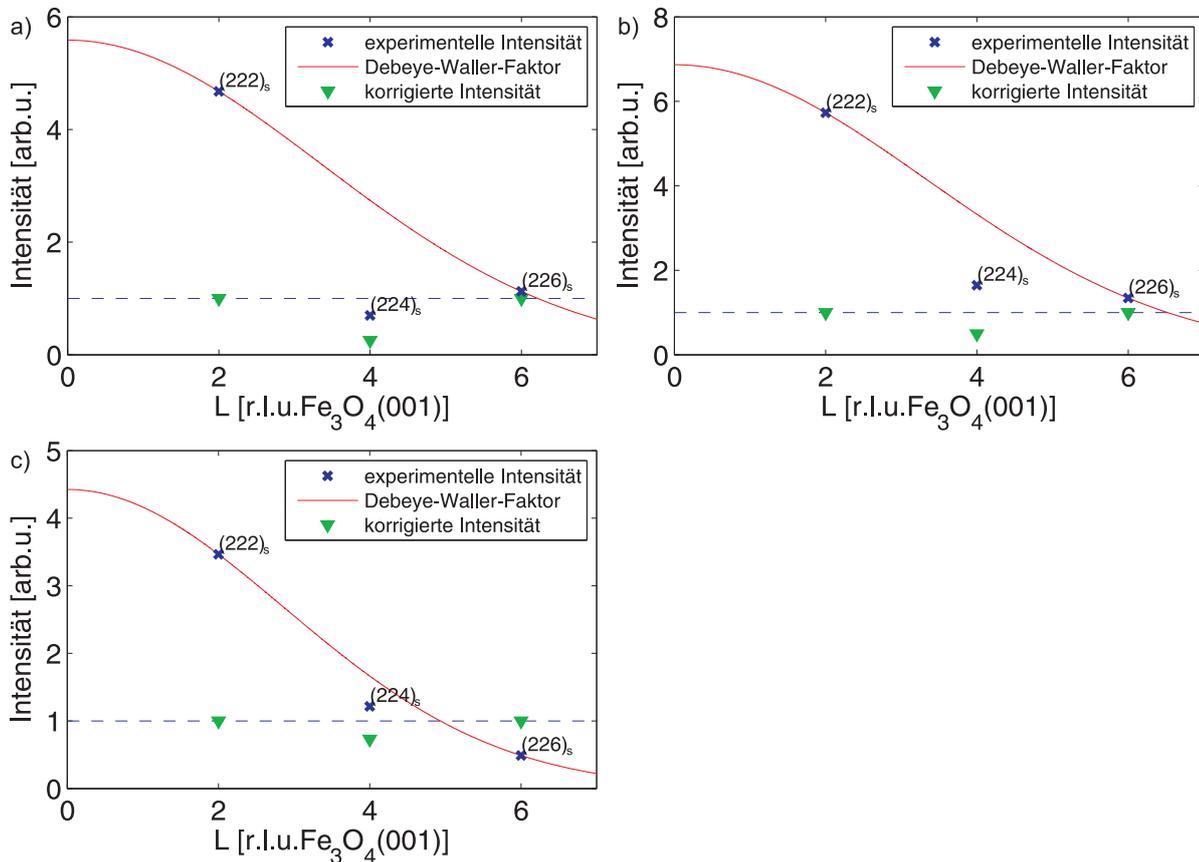


Abbildung 7.5: Darstellung der integrierten Intensitäten des $(222)_s$ -, $(224)_s$ - und $(226)_s$ -Reflex des Magnetits (blau) für a) die 150°C-Probe, b) die 250°C-Probe und c) die 450°C-Probe. Die rote Funktion ist eine GAUSS-Funktion zur Korrektur des DEBYE-WALLER-Faktors. Die grünen Symbole sind die korrigierten Intensitäten.

8 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und mich während des Studiums unterstützt haben.

Zunächst möchte ich mich für die Möglichkeit, diese Arbeit zu schreiben, bei Prof. Dr. Joachim Wollschläger bedanken. Durch sein stets offenes Ohr und seine Ideen hat er mit Humor zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Weiterhin möchte ich Dr. Florian Bertram für die Bereitschaft die Zweitkorrektur dieser Arbeit zu übernehmen danken. Durch seine Betreuung an der Beamline P08 und die Beantwortung der nachfolgenden Fragen war er mir eine große Hilfe.

Ganz besonders möchte ich mich bei Olga Kuschel für die unermüdliche Betreuung und Korrektur dieser Arbeit bedanken. Danke für die gemeinsamen Nachtschichten während der Messzeit mit dem Hunger auf Rippchen.

Ebenfalls möchte ich mich bei Henrik Willkens für die Korrektur dieser Arbeit und die abendliche Abholung bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei meinem Büro und der gesamten Arbeitsgruppe Wollschläger und Küpper für die vergangenen tollen Jahre bedanken.

Vor allem meinen Eltern gilt besonderer Dank für die uneingeschränkte Unterstützung und das sorglose Leben in den vergangenen fünf Jahren.

Zuletzt möchte ich meiner Freundin Antonia danken, die mich immer unterstützt und mir in jeder Lage meines Lebens beisteht. Sie findet immer die richtigen Worte und hilft mir damit auch durch die schwersten Zeiten.

Vielen Dank!

Erklärung über die Eigenständigkeit der erbrachten wissenschaftlichen Leistung

Ich erkläre hiermit, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angaben der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise entgeltlich/unentgeltlich geholfen:

1. _____

2. _____

3. _____

Weitere Personen waren an der inhaltlichen materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ort, Datum

Unterschrift

