

# **Röntgenstrukturanalyse von Oxidschichten**

**Masterarbeit**

**vorgelegt von  
Florian Bertram**

**Fachbereich Physik**



**29. Mai 2009**



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Kinematische Beugung . . . . .	4
2.2	Der Streuvektor . . . . .	4
2.3	Streuung an einem Elektron . . . . .	5
2.4	Streuung an einem Atom . . . . .	5
2.5	Streuung an einer Einheitszelle . . . . .	6
2.6	Beugung am Einkristall . . . . .	7
2.7	Beugung am unendlich ausgedehnten Kristall . . . . .	7
2.8	Beugung am halbbunendlichen Kristall . . . . .	9
2.9	Beugung an einer dünnen Schicht . . . . .	11
2.10	Beugung am kristallinen Schichtsystem . . . . .	11
2.11	Debye-Waller-Faktor . . . . .	12
2.12	Materialsystem . . . . .	13
2.12.1	Magnesiumoxid MgO(001) . . . . .	14
2.12.2	Eisenoxid . . . . .	14
2.12.3	FeO (Wüstit) . . . . .	14
2.12.4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetit) . . . . .	14
2.12.5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hämatit und Maghemit) . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Eingesetztes Programm</b>	<b>17</b>
3.1	Beschreibung des Programms . . . . .	17
3.2	Beschreibung des Modellsystems . . . . .	17
3.3	Fehlerfunktion . . . . .	19
3.4	Optimierungsverfahren . . . . .	20
3.4.1	Hillclimb mittels Schrittweitenhalbierung . . . . .	20
3.4.2	Simplexverfahren nach NELDER-MEAD . . . . .	20
3.4.3	Metropolis-Algorithmus . . . . .	20
3.4.4	Differential Evolution . . . . .	21
3.5	Änderungen im Programm . . . . .	21
3.5.1	Weitere Kristallstrukturen . . . . .	21
3.5.2	Unordnung von Untergittern . . . . .	22
3.5.3	Fitparameter $A_0$ . . . . .	22
3.5.4	Export von simulierter Intensität . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Voruntersuchungen</b>	<b>25</b>
4.1	Grenzflächenabstand . . . . .	25

4.2	Adsorptionsplatz . . . . .	27
4.3	Ungeordnete Untergitter . . . . .	28
<b>5</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>31</b>
5.1	Erzeugung von Synchrotronstrahlung . . . . .	31
5.2	Aufbau der Messplätze . . . . .	32
5.2.1	Aufbau am Hasylab-Messplatz W1 . . . . .	33
5.2.2	Aufbau am Hasylab-Messplatz BW2 . . . . .	33
5.3	Korrekturfaktoren . . . . .	34
<b>6</b>	<b>Röntgenbeugung und Röntgenbeugung mit streifendem Einfall</b>	<b>37</b>
6.1	Röntgenbeugung ( <i>XRD</i> ) . . . . .	37
6.2	Röntgenbeugung mit streifendem Einfall ( <i>GIXRD</i> ) . . . . .	38
<b>7</b>	<b>Untersuchte Proben</b>	<b>39</b>
7.1	Präparation der Proben . . . . .	39
7.2	Vorcharakterisierung der Oxidschichten . . . . .	41
<b>8</b>	<b>Simulations- und Messergebnisse</b>	<b>45</b>
8.1	Probe: FeOMgO5nm(RT) . . . . .	47
8.2	Probe: FeOMgO10nm(RT) . . . . .	52
8.3	Probe: FeOMgO20nm(RT) . . . . .	57
8.4	Probe: FeOMgO10nm(an)-10min . . . . .	60
8.5	Probe: FeOMgO15nm(RT) . . . . .	63
<b>9</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b>	<b>67</b>
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>73</b>
<b>11</b>	<b>Abstract</b>	<b>75</b>
<b>A</b>	<b>Tabellen</b>	<b>77</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>86</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>88</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>91</b>

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet und zuvor noch keine Master-Prüfung der Fachrichtung "Physik" abgelegt habe.

Osnabrück, den 29.05.2009.



# 1 Einleitung

Magnetitschichten auf Magnesiumoxidsubstraten werden in der Literatur als vielversprechende Kandidaten für Anwendungen im Bereich Spintronik genannt, da Magnetit eine volle Spinpolarisierung am Fermilevel besitzt[1]. Weiter sind Eisenoxide auf verschiedenen Metall- und Oxidsubstraten als Modellkatalysesysteme interessant[2]. Trotz dieser vielversprechenden Anwendungsgebiete ist das Wachstum kristalliner Magnetitschichten bislang noch nicht vollständig verstanden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher die Struktur von auf Magnesiumoxid mittels Molekularstrahlepitaxy (MBE) gewachsenen Magnetitschichten untersucht werden. Die Strukturanalyse erfolgt mittels Röntgenbeugung und Röntgenbeugung mit streifendem Einfall.

Die gewonnenen Messdaten werden mit einem Analyseprogramm [3] untersucht. Dazu wird eine Beugungsmessung zu einem vorgegebenen Modell simuliert und mit den Messdaten verglichen. Durch numerische Optimierungsverfahren wird das Modell dann so angepasst, dass eine möglichst genaue Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Daten erreicht wird. Um das Materialsystem Eisenoxid auf MgO mit diesem Analyseprogramm zu untersuchen, müssen diese Materialien erst hinzugefügt werden.

Um die Messdaten und die durchgeführten Analysen besser verstehen zu können, sollen zunächst in Abschnitt 2 die theoretischen Grundlagen, die bei den Simulationen verwendet werden, vorgestellt werden. Um einen Überblick über die untersuchten Materialien zu gewinnen werden im Abschnitt 2.12 ihre Kristallstrukturen gezeigt. Im Anschluss wird in Abschnitt 3 das hier eingesetzte Programm *RodsNPlots* mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Änderungen erläutert.

Um die durchgeführten Beugungsmessungen besser verstehen zu können, werden in Abschnitt 4 einige Voruntersuchungen zum Einfluss von Grenzflächenabstand, Adsorptionsplatz und Unordnung im Eisenuntergitter betrachtet.

In Abschnitt 5 werden die Messaufbauten der Synchrotronstrahlungsquellen vorgestellt, an denen die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Messungen durchgeführt wurden. Dabei handelt es sich um die Messplätze BW2 und W1 am Hasylab am Desy. Außerdem wird hier ein kurzer Überblick über die Erzeugung von Synchrotronstrahlung gegeben. Anschließend wird in Abschnitt 6 der Unterschied zwischen Röntgenbeugung und Röntgenbeugung mit streifendem Einfall erläutert.

Weiter wird in Abschnitt 7 die Präparation der Proben sowie bisher im Rahmen anderer Arbeiten [4] durchgeführten Charakterisierungen der Proben vorgestellt.

In Abschnitt 8 werden die Ergebnisse aus den Beugungsmessungen und Analysen vorgestellt und dann im Abschnitt 9 diskutiert.

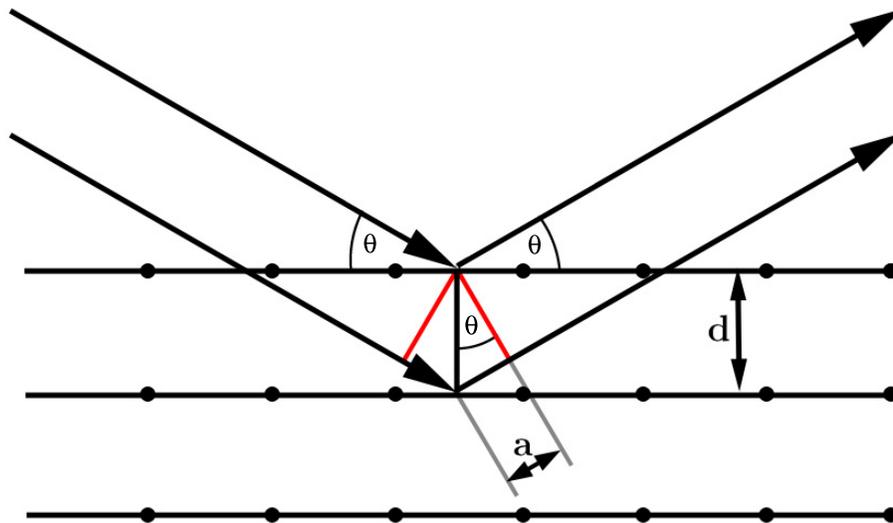
Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit in Abschnitt 10 zusammengefasst.



## 2 Theoretische Grundlagen

Seit der erstmaligen Nutzung von Röntgenstrahlung durch FRIEDRICH, KNIPPING und LAUE [5] zur Strukturbestimmung von Kristallen hat sich die Röntgenbeugung zu einer Standardmethode der Kristallographie entwickelt. In den letzten Jahren hat sich die Röntgenbeugung ebenfalls im Bereich der Oberflächenphysik zur Untersuchung von dünnen Schichten, Grenzflächen und Oberflächen etabliert (siehe z.B. [6]). Um den Anteil der an der Oberfläche bzw. der dünnen Schicht gestreuten Strahlung zu erhöhen, wird hier häufig mit streifendem Einfall gemessen. Dabei liegt der Einfallswinkel fest und beträgt typischerweise nur wenig mehr als der kritische Winkel der Totalreflektion.

In diesem Kapitel sollen nun die theoretischen Grundlagen betrachtet werden, die den Untersuchungen in dieser Arbeit zugrundeliegenden. Dazu wird im Folgenden ein Ausdruck für die an einem Schichtsystem gebeugte Röntgenstrahlung schrittweise abgeleitet, angefangen bei dem einfachsten Fall, der Streuung an einem einzelnen Elektron. Dabei wird insbesondere auf die Ausführungen in [7], [8] und [9] zurückgegriffen.



**Abbildung 2.1:** BRAGG'sche Reflexion an einer Netzebenenschar. Dabei ist  $d$  der Netzebenenabstand,  $\theta$  der Einfalls- und Ausfallswinkel und  $2a$  der Gangunterschied zwischen zwei Wellenzügen, die an benachbarten Netzebenen reflektiert werden. Entnommen aus [3].

Das Grundprinzip der Röntgenbeugung lässt sich geometrisch mit den BRAGG'schen Gleichungen veranschaulichen. BRAGG führte die Röntgenbeugung auf eine selektive Reflexion an einer Schar von Netzebenen zurück. Trifft ein Röntgenstrahl auf einen Kristall, so wird ein Teil des Strahls an einer Netzebene reflektiert. Ein anderer Teil wird an den jeweils im Abstand  $d_{hkl}$  darunter liegenden Netzebenen reflektiert. Nach dem Reflexionsgesetz ist der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel der Strahlung. Da die Teilstrahlen, die an tieferen Ebenen reflektiert werden, eine längere Strecke zurücklegen, kommt es zwischen den Teilstrahlen zu einem Gangunterschied, der vom Abstand der Netzebenen und dem Einfallswinkel  $\theta$  abhängt. Beträgt der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, interferie-

ren die beiden Teilstrahlen konstruktiv, ansonsten interferieren die Strahlen destruktiv und schwächen sich ab bzw. löschen sich ganz aus. Dieses Verhalten wird durch die BRAGG'sche Gleichung

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (2.1)$$

beschrieben.

Aus dieser Gleichung ergibt sich, dass die verwendete Wellenlänge in der Größenordnung des Netzebenenabstands liegen muss. Ist die Wellenlänge größer als  $2 d_{hkl}$ , so lässt sich die ersten Beugungsordnung  $n = 1$  nicht mehr messen. Wählt man eine sehr viel kleinere Wellenlänge, so wird allerdings auch der Einfallswinkel sehr klein. Die Wellenlänge sollte also in der Größenordnung des Netzebenenabstands liegen. Somit ist Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge im Ångström-Bereich sehr gut für solche Strukturanalysen geeignet, da die Netzebenenabstände in Kristallen ebenfalls in diesem Bereich liegen.

Zusätzlich sind bei der Wahl der Wellenlänge noch Absorptionskanten der untersuchten Materialien zu berücksichtigen. Bei einer Wellenlänge nahe einer Absorptionskante müssten resonante (anomale) Streueffekte berücksichtigt werden. Diese sollen im Folgenden vernachlässigt werden.

## 2.1 Kinematische Beugung

Um eine möglichst einfache und damit numerisch leichter handhabbare Beschreibung der vom Schichtsystem gebeugten Strahlung zu erhalten, wird im Rahmen dieser Arbeit auf die kinematische Beugungstheorie zurückgegriffen. Diese basiert auf drei fundamentalen Vereinfachungen:

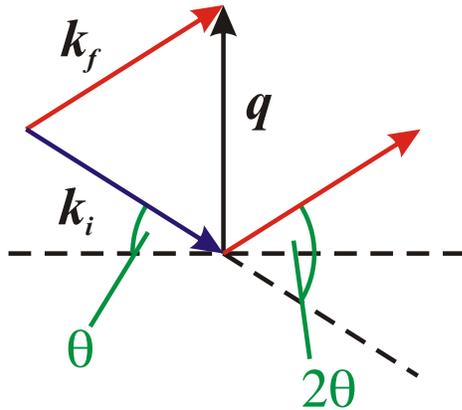
- Streuprozesse, bei denen an mehr als einem Potential gestreut wird, werden vernachlässigt. Jedes Röntgenquant wird also lediglich einmal gestreut.
- Die Intensität der gestreuten Strahlung ist so gering, dass der einfallende Strahl das gesamte Schichtsystem mit der gleichen Intensität beleuchtet.
- Brechungseffekte beim Übergang zwischen zwei Medien, zum Beispiel beim Übergang von einer zur nächsten Schicht, werden vernachlässigt. Diese Näherung ist nahe des kritischen Winkels der Reflexion nicht mehr gültig.

Weitere Details zur kinematischen Beugung lassen sich in [10] finden.

## 2.2 Der Streuvektor

Bei den folgenden Betrachtungen ist der Streuvektor  $\mathbf{q}$  von zentraler Bedeutung. Er ist definiert als Differenz der Wellenvektoren der ein- und auslaufenden elektromagnetischen Welle ( $\mathbf{k}_i$  und  $\mathbf{k}_f$ ) (siehe Abb. ??) und lautet somit

$$\mathbf{q} \equiv \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i . \quad (2.2)$$



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung des Streuvektors für den Fall der spekularen Beugung, das heißt der Einfallswinkel ist gleich dem Ausfallswinkel.

### 2.3 Streuung an einem Elektron

Die Streuung von Röntgenstrahlung an einem Elektron lässt sich über die THOMPSON-Formel

$$A(\mathbf{q}) = A_0 \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{1}{R_0} P^{\frac{1}{2}} e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_e} \quad (2.3)$$

mit der Amplitude der einlaufenden Welle  $A_0$ , der Elementarladung  $e$ , der Elektronenmasse  $m_e$ , der Ort des Elektrons  $\mathbf{r}_e$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$  beschreiben.  $R_0$  beschreibt den Abstand zwischen Detektor und Elektron. Der Polarisationsfaktor  $P$  beschreibt die Abhängigkeit der Amplitude  $A$  von der Polarisation der einlaufenden Welle. Ist die einlaufende Welle senkrecht zur Streuebene (die Ebene die von  $\mathbf{k}_i$  und  $\mathbf{k}_f$  aufgespannt wird) polarisiert, so gilt  $P = 1$ . Wenn sie in der Streuebene liegt, beträgt  $P = \cos^2 2\theta$ .

Im Folgenden wird angenommen, dass der Abstand zwischen den Elektronen und dem Detektor  $R_0$  sehr viel größer ist als der Abstand zwischen den verschiedenen Elektronen, so dass  $R_0$  für alle Elektronen in guter Näherung den gleichen Wert hat.

Zur Vereinfachung von Glg. 2.3 fassen wir die auftretenden Konstanten zu  $C \equiv \frac{e^2}{m_e c^2} \frac{1}{R_0} P^{\frac{1}{2}}$  zusammen und erhalten für die Streuung am Elektron die Formel

$$A(\mathbf{q}) = A_0 C e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_e}. \quad (2.4)$$

### 2.4 Streuung an einem Atom

Unter der Annahme, dass die Elektronen eines Atoms in dessen Kern konzentriert sind, müsste zur Bestimmung der Streuamplitude eines Atoms im Rahmen der kinematischen Näherung lediglich die Streuamplitude eines Elektrons mit der Anzahl an Elektronen multipliziert werden.

Da die Elektronen jedoch eine Verteilung um den Atomkern besitzen und die gestreuten Wellen damit eine Phasendifferenz aufweisen, muss die Elektronenverteilung  $\rho$  berücksichtigt werden.

Somit ergibt sich für die Gesamtamplitude der an allen Elektronen eines Atoms gestreuten

Röntgenstrahlung

$$A(\mathbf{q}) = A_0 C \int d^3r \rho(\mathbf{r}) e^{i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_a + \mathbf{r})} \quad (2.5)$$

$$= A_0 C f(\mathbf{q}) e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_a}. \quad (2.6)$$

Dabei ist  $\mathbf{r}_a$  der Ort des Atoms. Der hier eingeführte atomare Formfaktor

$$f(\mathbf{q}) = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.7)$$

stellt die Fouriertransformierte der Elektronenverteilung des Atoms da und lässt sich über quantenmechanische Näherungsverfahren, wie zum Beispiel HARTREE-FOCK-Rechnungen, bestimmen. Die entsprechenden Werte sind tabelliert in der Literatur [11] zu finden, wobei die im Rahmen dieser Arbeit benutzten Werte unter der Annahme einer kugelsymmetrischen Elektronenverteilung bestimmt wurden. Daraus folgt, dass der Formfaktor lediglich vom Betrag  $q$  des Streuvektors abhängt.

Um eine vom Streuvektor abhängige Funktion für den Formfaktor zu erhalten, wird dieser durch eine Näherung mit vier Gaußfunktionen beschrieben:

$$f(q) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i \left(\frac{q}{4\pi}\right)^2} + c. \quad (2.8)$$

Die Werte für die Konstanten  $a_i$ ,  $b_i$  und  $c$  sind ebenfalls in [11] für die verschiedenen Atome und Ionen verfügbar.

## 2.5 Streuung an einer Einheitszelle

Um nun die Streuamplitude der an einer Einheitszelle gestreuten Strahlung zu beschreiben, wird über die Streuamplituden der an den einzelnen Atomen innerhalb der Einheitszelle gestreuten Strahlung gemittelt. Dabei müssen jeweils Phasenfaktoren aufgrund der unterschiedlichen Atompositionen berücksichtigt werden.

Somit ergibt sich für die Gesamtstreuamplitude einer Einheitszelle

$$A(\mathbf{q}) = A_0 C \sum_{j=1}^N f_j(q) e^{i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_n + \mathbf{r}_j)} \quad (2.9)$$

$$= A_0 C F(q) e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n} \quad (2.10)$$

mit dem Strukturfaktor

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^N f_j(q) e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}. \quad (2.11)$$

Dabei ist  $\mathbf{r}_n$  die Position der  $n$ -ten Einheitszelle,  $\mathbf{r}_j$  die Position des  $j$ -ten Atom der Einheitszelle,  $N$  die Anzahl der Atome in der Einheitszelle und  $f_j$  der atomare Formfaktor des  $j$ -ten Atoms.

Im Gegensatz zum Formfaktor hängt der Strukturfaktor auch von der Richtung des Streuvektors ab, da hier die relativen Positionen der Atome wichtig sind.

## 2.6 Beugung am Einkristall

Setzt man den Einkristall aus einzelnen Einheitszellen zusammen, so ist die gestreute Intensität nun in bestimmte Richtungen konzentriert und man spricht nun von Beugung. Die Beugungsamplitude des Einkristalls erhält man durch phasenrichtige Überlagerung der Amplituden aller Einheitszellen. Dazu wird über die Amplitude aller Einheitszellen an den Orten  $\mathbf{r}_n$  summiert. Für die Gesamtamplitude erhält man

$$A(\mathbf{q}) = A_0 C \sum F_n(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n} . \quad (2.12)$$

Zur Vereinfachung nehmen wir an, dass der Kristall blockförmig ist mit jeweils  $N_1$ ,  $N_2$  und  $N_3$  Einheitszellen in Richtung der drei Kristallvektoren  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{c}$ . Damit lässt sich Glg. 2.12 umschreiben zu

$$A(\mathbf{q}) = A_0 C \frac{1}{N_1 N_2 N_3} F(\mathbf{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{i\mathbf{q} \cdot (n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c})} \quad (2.13)$$

$$= A_0 C \frac{1}{N_1 N_2 N_3} F(\mathbf{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{i n_1 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{i n_2 \mathbf{q} \cdot \mathbf{b}} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{i n_3 \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}} . \quad (2.14)$$

Die Summen über die Einheitszellen entsprechen jeweils einer geometrischen Reihe, so dass gilt:

$$S_{0,N}(x) = \sum_{n=0}^{N-1} e^{i n x} \quad (2.15)$$

$$= \frac{1 - e^{i N x}}{1 - e^{i x}} . \quad (2.16)$$

Für  $x = \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}$  erhält man so eine vereinfachte Darstellung der Streuamplitude eines eindimensionalen Kristalls, der aus  $N$  Atomen besteht. Das Betragsquadrat von  $S_{0,N}(x)$  repräsentiert dann die experimentell zugängliche Intensität der gestreuten Strahlung:

$$|S_{0,N}|^2 = \frac{\sin^2(N x/2)}{\sin^2(x/2)} . \quad (2.17)$$

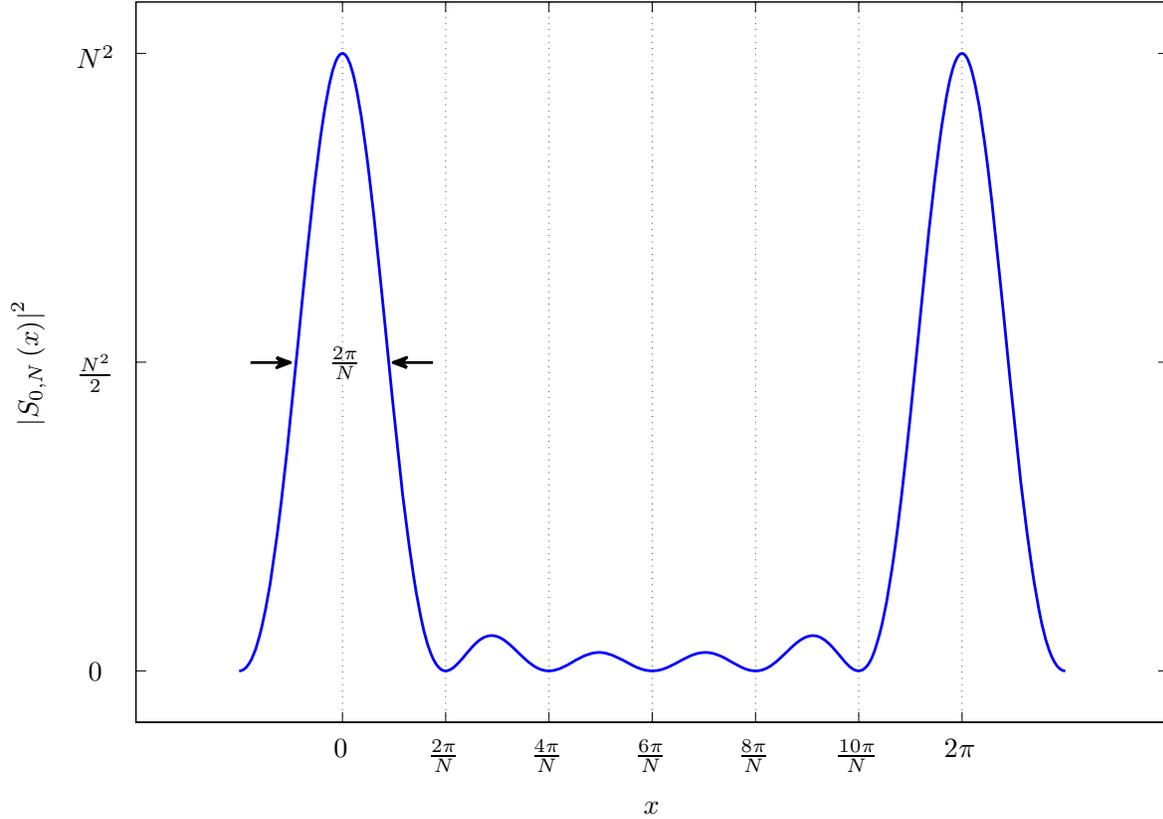
Diese Funktion wird als *N-Spalt-Funktion* bezeichnet (vergleiche Abb. 2.3).

Charakteristisch für die N-Spalt-Funktion sind die Hauptmaxima bei ganzzahligen Vielfachen von  $2\pi$  mit einem Funktionswert von  $N^2$  und einer Halbwertsbreite von  $\frac{2\pi}{N}$ . Ein weiteres Merkmal sind die  $N-2$  kleineren Maxima zwischen den Hauptmaxima. Der Abstand zwischen diesen Maxima, die als *Fringes* bezeichnet werden, beträgt  $\frac{2\pi}{N}$ . Die Fringes werden auch als Laue-Oszillationen bezeichnet.

## 2.7 Beugung am unendlich ausgedehnten Kristall

Beim unendlich ausgedehnten Kristall gehen die N-Spalt-Funktionen in eine periodische Anordnung von  $\delta$ -Peaks über. Nach DEITER [7] folgt so für die gebeugte Amplitude

$$A(\mathbf{q}) = A_0 C F(\mathbf{q}) \sum_h \sum_k \sum_l \delta(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a} - 2\pi h) \delta(\mathbf{q} \cdot \mathbf{b} - 2\pi k) \delta(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} - 2\pi l) . \quad (2.18)$$



**Abbildung 2.3:** Die  $N$ -Spalt-Funktion für  $N = 6$ . Man erkennt zwei Hauptmaxima bei ganzzahligen Vielfachen von  $2\pi$  sowie  $N - 2$  kleinere Maxima zwischen zwei Hauptmaxima. Diese kleineren Maxima werden als *Fringes* bezeichnet.

Aus Glg. 2.18 folgt nun direkt die Bedingung für ein Intensitätsmaximum, welches sich in Form der LAUE-Gleichungen

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h \quad (2.19)$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi k \quad (2.20)$$

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{a} = 2\pi l \quad (2.21)$$

formulieren lässt. Außerhalb der Maxima ist die Intensität gleich Null. Die Punkte, an denen Intensitätsmaxima auftreten, werden als BRAGG-Punkte bezeichnet, die die Basis des reziproken Gitters bilden. Die Basisvektoren des reziproken Gitters ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  und  $\mathbf{c}^*$ ) lassen sich mit Hilfe der Basisvektoren des realen Gitters  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  und  $\mathbf{c}$  definieren zu

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{V_E} (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad (2.22)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{V_E} (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \quad (2.23)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{V_E} (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (2.24)$$

mit dem Volumen der Einheitszelle im Realraum  $V_E = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ .

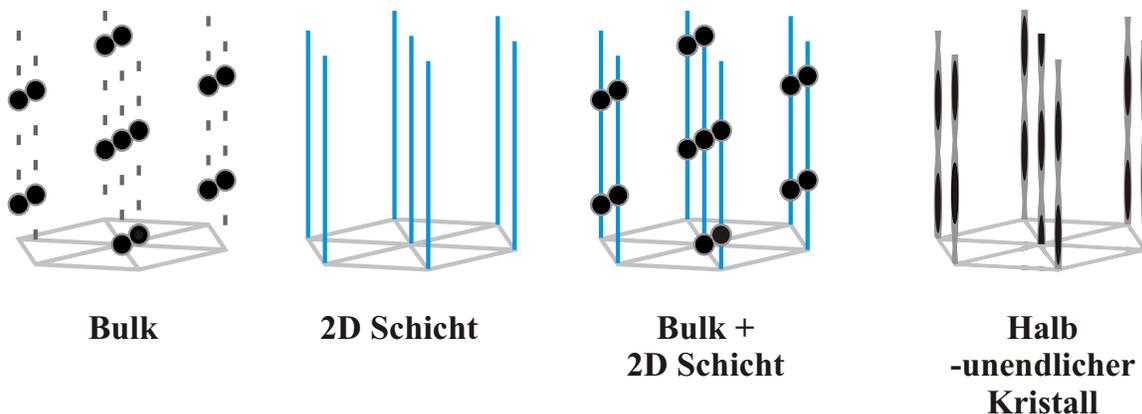
Schreibt man nun den Streuvektor

$$\mathbf{q} = H \mathbf{a}^* + K \mathbf{b}^* + L \mathbf{c}^* \quad (2.25)$$

als Linearkombination aus den Basisvektoren des reziproken Gitters, so folgt aus der LAUE-Bedingung, dass sich jeweils ein Intensitätsmaximum ergibt, wenn  $H$ ,  $K$  und  $L$  ganze Zahlen sind.

## 2.8 Beugung am halbumendlichen Kristall

Betrachtet man nun anstatt des in alle Richtungen unendlich ausgedehnten Kristalls einen unendlich ausgedehnten Kristall mit einer Oberfläche, und berücksichtigt weiter die endliche Eindringtiefe der Röntgenstrahlen, so erhält man zu der Intensität der reziproken Gitterpunkte einen Anteil der Oberfläche. Da die Oberfläche im Realraum nur zweidimensional ist und nicht wie der unendlich ausgedehnte Kristall dreidimensional, folgt, dass die Oberfläche keinen Beitrag von Intensitätsspeaks, sondern von Stangen liefert. Unter Berücksichtigung der endlichen Eindringtiefe folgen nun aus diesen beiden Beiträgen die *Crystal Truncation Rods* (CTR).



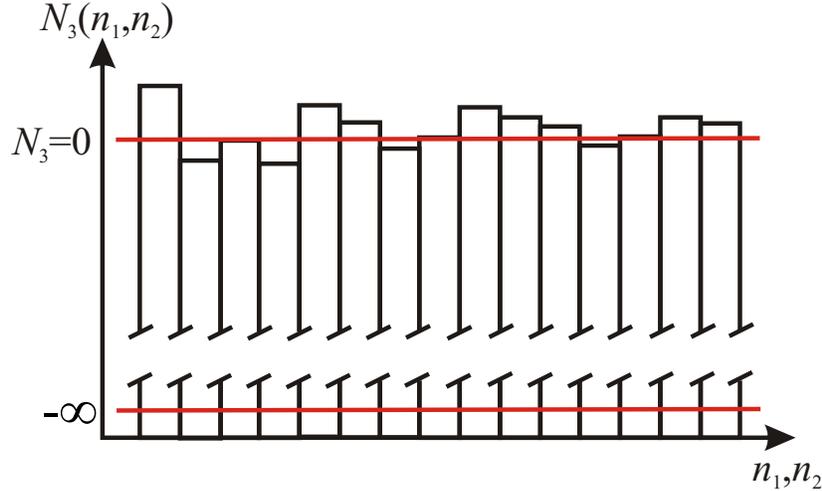
**Abbildung 2.4:** Die Abbildung zeigt den reziproken Raum für einen Bulk-Kristall im Vergleich zu einer Oberfläche. Links der Bulk-Kristall liefert im reziproken Raum einzelne Gitterpunkte. Der zweite Fall zeigt den reziproken Raum zu einer zweidimensionalen Oberfläche. Hier ergeben sich im Reziproken Intensitätsstangen. Betrachtet man nun einen Bulk-Kristall mit einer Oberfläche, so ergibt sich daraus der dritte Fall. Berücksichtigt man zusätzlich zu Bulk und Oberfläche auch die endliche Eindringtiefe der Röntgenstrahlung so erhält man die in der vierten Abbildung dargestellten CTR's. Entnommen aus [12] und übersetzt.

Zur Berechnung der Intensität sind noch Rauheiten an der Oberfläche zu berücksichtigen. Zusammen mit der endlichen Eindringtiefe folgt damit aus Glg. 2.13 für die Amplitude der am halbumendlichen Kristall gebeugten Strahlung

$$A(\mathbf{q}) = A_0 C \frac{1}{N_1 N_2} F(\mathbf{q}) \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} e^{i n_1 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} e^{i n_2 \mathbf{q} \cdot \mathbf{b}} \sum_{n_3=-\infty}^{N_3(n_1, n_2)} e^{i n_3 \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}} e^{i n_3 \epsilon} \quad (2.26)$$

$$= A_0 C \frac{1}{N_1 N_2} F(\mathbf{q}) \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} e^{i n_1 \mathbf{q} \cdot \mathbf{a}} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} e^{i n_2 \mathbf{q} \cdot \mathbf{b}} \sum_{n_3=-\infty}^{N_3(n_1, n_2)} e^{i n_3 (\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} - \epsilon)} \quad (2.27)$$

mit dem Faktor  $e^{i n_3 \epsilon}$ , der die Dämpfung des Intensitätsbeitrags durch die tieferen Lagen beschreibt. Die Funktion  $N_3(n_1, n_2)$  gibt die Lagenanzahl an der lateralen Position  $(n_1, n_2)$  an und beschreibt damit die Rauheit der Oberfläche.



**Abbildung 2.5:** Verlauf der Funktion  $N_3(n_1, n_2)$  zur Beschreibung der Rauheiten. Entnommen aus [7] und überarbeitet.

Betrachten wir lediglich die Intensität auf den Stangen, so lässt sich Glg. 2.27 mit der ersten und zweiten LAUE-Gleichung (Glg. 2.22 und 2.23) zu

$$A(\mathbf{q}) = A_0 C \frac{1}{N_1 N_2} F(\mathbf{q}) \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} 1 \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} 1 \sum_{n_3=-\infty}^{N_3(n_1, n_2)} e^{i n_3 (\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} - \epsilon)} \quad (2.28)$$

$$= A_0 C \frac{1}{N_1 N_2} F(\mathbf{q}) \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} \frac{e^{i N_3(n_1, n_2) (\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} - \epsilon)}}{1 - e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon}} \quad (2.29)$$

$$= A_0 C \frac{1}{N_1 N_2} F(\mathbf{q}) \left\langle \frac{e^{i N_3(n_1, n_2) (\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} - \epsilon)}}{1 - e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon}} \right\rangle \quad (2.30)$$

vereinfachen. Um die Mittelung  $\langle \dots \rangle$  nicht explizit ausführen zu müssen, nehmen wir für die Funktion  $N_3(n_1, n_2)$  eine Gaußverteilung mit der mittleren Schichtdicke  $\bar{N}_3$  und der Rauheit

$\sigma$  an. Die Mittelung lässt sich dann ausdrücken als

$$\left\langle e^{i N_3(n_1, n_2) (\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} - \epsilon)} \right\rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dn_3 \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(n_3 - \overline{N_3})^2}{2\sigma^2}} e^{i n_3 (\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon)} \quad (2.31)$$

$$= e^{-\frac{\sigma^2 (\mathbf{q} \cdot \mathbf{c})^2}{2}} e^{\overline{N_3} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon)} . \quad (2.32)$$

Wählt man nun ohne Beschränkung der Allgemeinheit  $\overline{N_3} = 0$  und summiert über alle BRAGG-Bedingungen (vergleiche [7]), ergibt sich aus den Gleichungen 2.30 und 2.32

$$A(\mathbf{q}) = A_0 C F(\mathbf{q}) \frac{e^{-\sigma^2 (1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}))}}{1 - e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon)}} \quad (2.33)$$

für die Intensität der am halbumendlichen Kristall gebeugten Strahlung.

## 2.9 Beugung an einer dünnen Schicht

Wenn wir nun eine dünne Schicht betrachten, so muss hier wie beim halbumendlichen Kristall eine Rauheit berücksichtigt werden. Allerdings sind diese nicht nur an der Oberseite, sondern auch an der Unterseite zu berücksichtigen. Dazu verwendet man analog zum halbumendlichen Kristall zwei Funktionen  $N_3^+(n_1, n_2)$  für die Oberseite und  $N_3^-(n_1, n_2)$  für die Unterseite. Weiter nehmen wir an, dass die Schicht klein gegen die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung ist, so dass in guter Näherung die Dämpfung  $\epsilon = 0$  gewählt werden kann. Aus Glg. 2.13 folgt somit

$$A(\mathbf{q}) = A_0 C \frac{1}{N_1 N_2} F(\mathbf{q}) \sum_{n_1=-\infty}^{\infty} 1 \sum_{n_2=-\infty}^{\infty} 1 \sum_{n_3=N_3^-(n_1, n_2)}^{N_3^+(n_1, n_2)} e^{i n_3 \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}} \quad (2.34)$$

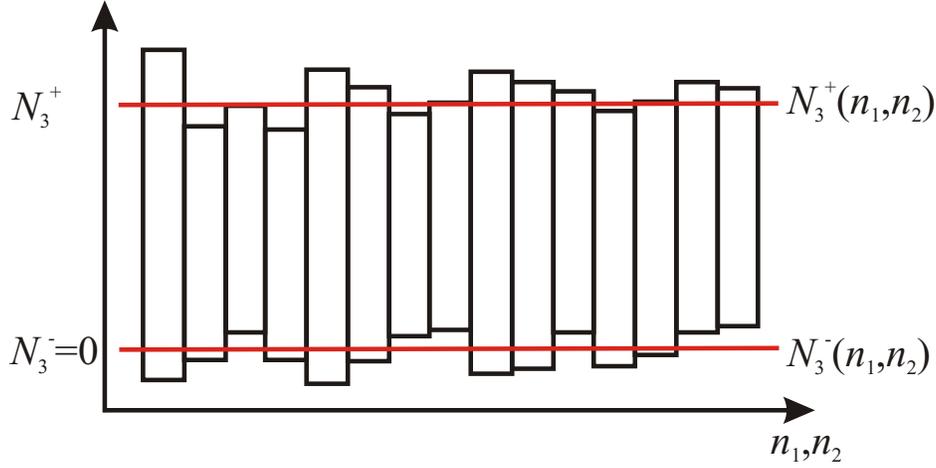
mit den Funktionen  $N_3^+(n_1, n_2)$  und  $N_3^-(n_1, n_2)$ , die den Rauheitsverlauf an der Schichtober- und der Schichtunterseite beschreiben (vergleiche Abbildung 2.6).

Formt man Glg. 2.34 nun analog zu Glg. 2.30 um (siehe [7]), erhält man als Ausdruck für die Beugungsamplitude der an einer dünnen Schicht gebeugten Strahlung

$$A(\mathbf{q}) = A_0 C F(\mathbf{q}) \frac{e^{-\sigma_-^2 (1 - \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{c})} - e^{i \overline{N_3} \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}} \cdot e^{-\sigma_+^2 (1 - \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{c})}}{1 - e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{c}}} . \quad (2.35)$$

## 2.10 Beugung am kristallinen Schichtsystem

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben bestehen aus dünnen Schichten, welche auf ein Substrat aufgebracht wurden. Dabei nehmen wir an, dass das Substrat gegen die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung unendlich ausgedehnt ist, so dass wir dieses durch einen halbumendlichen Kristall beschreiben können. Zur Beschreibung des gesamten Schichtsystems verwenden wir daher eine Kombination aus einem halbumendlichen Kristall und einer oder mehreren dünnen Schichten. Um Hohlräume, welche beim Wachstum einer Schicht auftreten können, zu beschreiben, führen wir für jede Schicht einen Füllfaktor  $\theta_m$  ein, über den



**Abbildung 2.6:** Verlauf der Funktionen  $N_3^+(n_1, n_2)$  und  $N_3^-(n_1, n_2)$  zur Beschreibung der Rauheiten. Entnommen aus [7] und überarbeitet.

der Beitrag dieser Schicht zur gesamten Streuamplitude relativ zu den anderen Schichten beziehungsweise dem Substrat abgeschwächt werden kann. Die Beugungsamplitude einer solchen Kombination ergibt sich so durch phasenrichtige Addition der einzelnen Beiträge zu

$$A(\mathbf{q}) = A_0 C \left( F_0(\mathbf{q}) \frac{e^{-\sigma^2(1 - \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{c}))}}{1 - e^{-(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{c} + \epsilon)}} + \sum_{m=1}^M \theta_m e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}_m} F_m(\mathbf{q}) \frac{e^{-\sigma_{-m}^2(1 - \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_m)} - e^{i\overline{N}_{3m} \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_m} \cdot e^{-\sigma_{+m}^2(1 - \cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_m)}}{1 - e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_m}} \right) \quad (2.36)$$

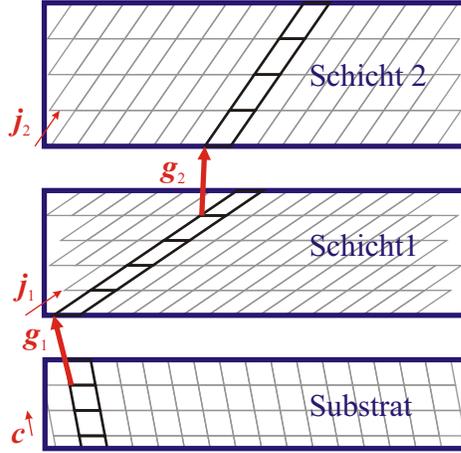
mit der Anzahl an Schichten  $M$ , dem vertikalen Einheitszellenvektor  $\mathbf{j}_m$ , der die Position der nächsten Lage innerhalb einer Schicht angibt, und dem Phasenvektor

$$\mathbf{p}_m = \mathbf{g}_m + \sum_{m'=1}^{m-1} \mathbf{g}_{m'} + \overline{N}_{3m'} \cdot \mathbf{j}_{m'}, \quad (2.37)$$

der die Phase der jeweiligen Schicht bestimmt. Er berechnet sich aus dem Grenzflächenvektor  $\mathbf{g}_m$ , der die Lage von zwei Schichten zueinander angibt, und den Verschiebungen  $\overline{N}_{3m'} \cdot \mathbf{j}_{m'}$  durch die darunter liegenden Schichten. Abbildung 2.7 zeigt schematisch den Aufbau eines Schichtsystems aus zwei Schichten auf einem Substrat.

## 2.11 Debye-Waller-Faktor

Bei einer von Null verschiedenen Temperatur schwingen die Atome im Kristallgitter um ihre Ruhelage. Durch diese thermische Bewegung ändern sich die Phasenbeziehungen und die Amplitude nimmt ab, während die Untergrundintensität zunimmt. Der Einfluss der Schwingungen um die Ruhelage lässt sich nach [13] im Debye-Waller-Faktor zusammenfassen.



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung des Aufbaus eines Schichtsystems. Jede Schicht besteht aus Einheitszellen, wobei der Vektor  $\mathbf{j}_m$  die Position der jeweils nächsten Lage angibt. Die unterste Einheitszelle der Schicht  $m$  ist um den Grenzflächenvektor  $\mathbf{g}_m$  zur obersten Einheitszelle der darunter liegenden Schicht verschoben.

Mit der Auslenkung eines Gitteratoms aus der Ruhelage  $\mathbf{u}(t)$  ergibt sich ein zeitlich gemittelter Strukturfaktor

$$\overline{F(\mathbf{q})} = \sum_{j=1}^N f_j(q) \overline{e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{u})}} \quad (2.38)$$

$$= e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}} \sum_{j=1}^N f_j(q) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}. \quad (2.39)$$

Dieser lässt sich nach [13] durch eine Reihenentwicklung zu

$$\overline{F(\mathbf{q})} = e^{-\frac{1}{6} |\mathbf{q}|^2 \overline{|\mathbf{u}|^2}} \sum_{j=1}^N f_j(q) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2.40)$$

vereinfachen. Analog zu [3] definieren wir den Debye-Waller-Faktor

$$D = \frac{1}{6} \overline{|\mathbf{u}|^2}. \quad (2.41)$$

Der modifizierte Strukturfaktor lässt sich so als Funktion des Streuvektors  $\mathbf{q}$  und des Debye-Waller-Faktors  $D$  schreiben als

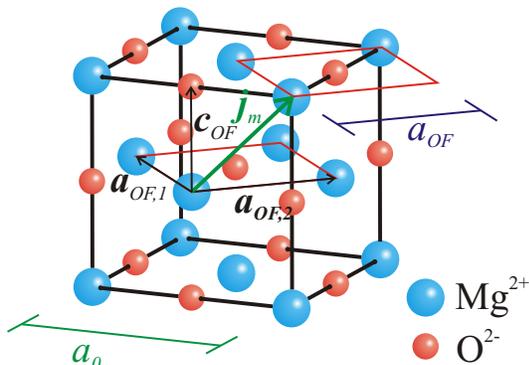
$$\overline{F(\mathbf{q}, D)} = e^{-D |\mathbf{q}|^2} \sum_{j=1}^N f_j(q) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}. \quad (2.42)$$

## 2.12 Materialsystem

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme bestehen aus Eisenoxidschichten, die auf Magnesiumoxidsubstrate aufgebracht wurden. Im Folgenden sollen nun die einzelnen Materialien näher betrachtet werden.

### 2.12.1 Magnesiumoxid MgO(001)

Magnesiumoxid (MgO) kristallisiert in der Steinsalzstruktur [14]. Die Magnesiumionen ( $\text{Mg}^{2+}$ ) und die Sauerstoffionen ( $\text{O}^{2-}$ ) bilden jeweils kubisch flächenzentrierte Gitter (fcc), die um eine halbe Gitterkonstante gegeneinander verschoben sind (siehe Abb. 2.8). Die Bulk-Gitterkonstante beträgt  $a_0 = 4.2117 \text{ \AA}$ . MgO ist ein Isolator, nicht magnetisch und für sichtbares Licht transparent. Die Bandlücke beträgt 7,8 eV.



**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung des Magnesiumoxid-Kristallgitters. Gezeigt ist das MgO Bulk-Gitter mit der Gitterkonstante  $a_0 = 4.2117 \text{ \AA}$  und der Oberflächeneinheitszelle der (001)-Oberfläche die von den Vektoren  $\mathbf{a}_{OF,1}$ ,  $\mathbf{a}_{OF,2}$  und  $\mathbf{c}_{OF}$  aufgespannt wird. Außerdem ist der Verschiebungsvektor  $\mathbf{j}_m$  gezeigt.

Für die Oberflächeneinheitszelle wählen wir in der (x,y)-Ebene eine einfach kubische Einheitszelle mit der Gitterkonstanten  $a_{OF} = \frac{a_0}{\sqrt{2}}$ . In z-Richtung findet man nun die nächste Lage bei  $z = \frac{a_0}{2}$ , allerdings um jeweils die halbe Gitterkonstante in x-Richtung verschoben. Man erhält somit die vertikale Gitterkonstante  $c_{OF} = \frac{a_0}{2}$  und den Verschiebungsvektor in Oberflächenkoordinaten  $\mathbf{j}_m = (1/2, 1/2, 1)$ .

Im folgenden wird die Verwendung des Oberflächenkoordinatensystems durch den Index  $S$  gekennzeichnete. Wird hingegen das Bulk-Koordinatensystem benutzt, ist dies mit dem Index  $B$  gekennzeichnet.

### 2.12.2 Eisenoxid

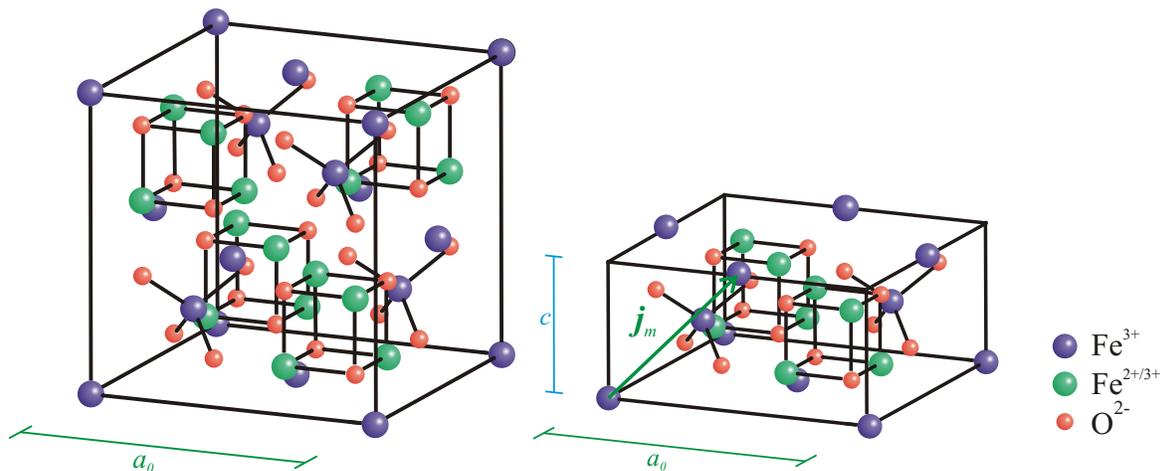
Die Eisenoxide lassen sich über die Ladung der enthaltenen Eisenionen in drei Klassen einteilen: Eisen(II)-Oxid ( $\text{FeO}$ ), Eisen(II,III)-Oxid ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Eisen(III)-Oxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

#### 2.12.3 FeO (Wüstit)

Die einfachste Kristallstruktur ist die des  $\text{FeO}$ .  $\text{FeO}$  kristallisiert wie auch Magnesiumoxid in der Steinsalzstruktur [14] mit einer Gitterkonstanten von  $a_0 = 4,332 \text{ \AA}$ . Die Oberflächeneinheitszelle wird analog zu der von  $\text{MgO}$  definiert. Dabei kommen im  $\text{FeO}$  - Kristall nur zweifach positiv geladene Eisenionen vor. Beim Wüstit ist weiter zu beachten, dass hier typischerweise Eisenfehlstellen auftreten, so dass man hier genau genommen von  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$  sprechen müsste. Bei Raumtemperatur ist Wüstit paramagnetisch und wird unterhalb von 210 K Antiferromagnetisch.

#### 2.12.4 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Magnetit)

Magnetit ist ein ferrimagnetisches Eisenoxid mit einer Curie-Temperatur von 858 K und besitzt die Stöchiometrie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Das Magnetit-Gitter besteht zu einem Drittel aus zweifach



**Abbildung 2.9:** Magnetit-Bulk-Einheitszelle (links) besteht aus 16  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, 8  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen und 32  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Die A-Plätze der Spinel-Struktur sind mit  $\text{Fe}^{3+}$  besetzt die B-Plätze je zur Hälfte mit  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$ . Zur Beschreibung der Oberflächeneinheitszelle (rechts) benötigen wir lediglich die untere Hälfte des kubischen Spinel-Gitters. Durch einen Verschiebungsvektor  $j_m$  lässt sich dann die nächste Lage entsprechend aufbauen.

positiven Eisenionen und zu zwei Drittel aus dreifach positiven. Es kristallisiert in der inversen Spinel-Struktur [14] bei der, im Gegensatz zur normalen Spinel-Struktur mit der Stöchiometrie  $\text{AB}_2\text{C}_4$ , die Hälfte der B-Plätze mit den A-Plätzen vertauscht sind. Somit sind beim  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  die A-Plätze der Spinel-Struktur mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen besetzt und die B-Plätze zur Hälfte mit  $\text{Fe}^{2+}$ - und zur anderen Hälfte mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen besetzt (vergleiche Abb. 2.9). Die Ionen auf A-Plätzen sind tetraedrisch koordiniert und die Ionen auf B-Plätzen oktaedrisch. Die Bulk-Gitterkonstante des Magnetit beträgt  $a_0 = 8,3963 \text{ \AA}$  und ist damit nahezu gleich der doppelten Gitterkonstanten von MgO. Die Gitterfehlانpassung liegt hier bei etwa 0,3 %. Bei Raumtemperatur sind die  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf den B-Plätzen zufällig verteilt, allerdings ordnen sie sich bei tiefen Temperaturen an und die Struktur geht von einem kubischen Gitter zu einer rhombischen Struktur über. Dieser Vorgang wird als VERWEY-Übergang bezeichnet und ist bislang nicht vollständig verstanden.

### 2.12.5 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit und Maghemit)

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  besteht lediglich aus zweifach positiv geladenen Eisenionen. Es kristallisiert in verschiedenen Kristallstrukturen. Die wichtigsten Strukturen sind hier Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) und Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Hämatit bildet ein trigonales Gitter [14] mit den Gitterkonstanten  $a = b = 5,112 \text{ \AA}$  und  $c = 13,82 \text{ \AA}$  und den Winkeln zwischen den Einheitsvektoren  $\alpha = \beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 120^\circ$ . Aufgrund der großen Gitterfehlانpassung zwischen Magnesiumoxid und Hämatit kann man allerdings davon ausgehen, dass dieses nicht kristallin auf Magnesiumoxid aufwächst. Daher bezieht sich die Bezeichnung  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei den folgenden Betrachtungen immer auf Maghemit.

Dieses kristallisiert ähnlich wie Magnetit in der Spinel-Struktur [14] und ist ebenfalls ferrimagnetisch. Allerdings sind die B-Positionen nur zu  $8/3$  besetzt. Daher wird diese Struktur auch als *defekt-Spinel-Struktur* bezeichnet. Die Gitterkonstante beträgt hier  $a_0 = 8,3515 \text{ \AA}$ .



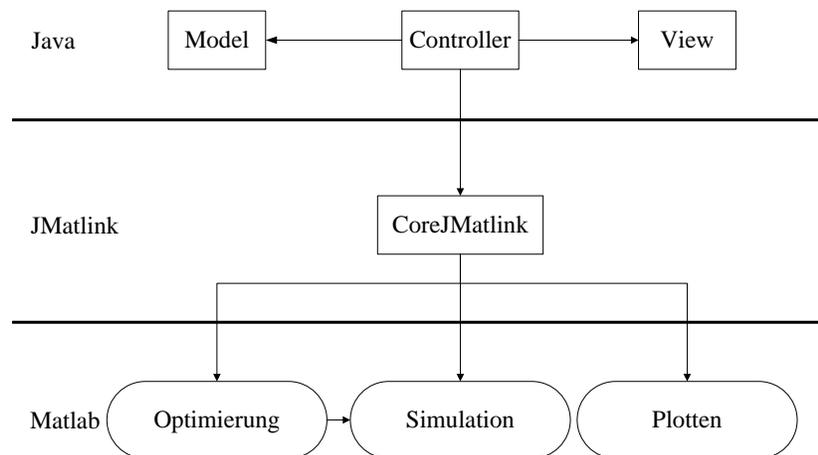
### 3 Eingesetztes Programm

Zur Untersuchung der Beugungsmessungen wird das von A. GREULING [3] entwickelte Analyseprogramm *RodsNPlots* verwendet. Um die hier betrachteten Materialien simulieren zu können müssen diese allerdings noch im Programm implementiert werden. Dieses Programm soll im Folgenden nun näher vorgestellt werden.

#### 3.1 Beschreibung des Programms

Das Programm ist in der Lage für ein vorgegebenes Modell die theoretisch gebeugte Intensität abhängig vom Streuvektor auf den CTRs zu berechnen und durch Optimierungsverfahren die Modellparameter so zu variieren, dass eine möglichst große Übereinstimmung zwischen theoretische berechneter und experimenteller Intensität erreicht wird.

Es wurde zum Teil in Java und zum Teil in Matlab programmiert. Matlab wurde zur Programmierung der Optimierungsrountinen, der Routinen zur Simulation der gebeugten Intensität und zur Darstellung von Simulation und Messdaten verwendet (vergleiche Abb. 3.1). Da Matlab sich zur Programmierung komplexer Benutzeroberflächen nur wenig eignet, wurde die Benutzeroberfläche in Java programmiert. Die Kommunikation zwischen dem Java- und dem Matlabteil des Programms erfolgt über das frei verfügbare JMatLink-Interface [15]. Dieses ermöglicht es aus einem Java-Programm eine Matlab-Konsole zu öffnen auf der dann Matlab-Programme gestartet werden können.



**Abbildung 3.1:** Kontrollfluss des eingesetzten Programms *RodsNPlots*, übernommen aus [3]. Der Java-Programmteil ist entsprechend dem Model-View-Controller-Entwurfsmuster(MVC) und kommuniziert über das JMatLink-Interface mit dem in Matlab implementierten Programmteil.

#### 3.2 Beschreibung des Modellsystems

Das im hier beschriebenen Programm verwendete Modellsystem besteht aus  $n = 1 \dots N$  Säulen. Die unterschiedlichen Säulen sollen laterale Unterschiede innerhalb der untersuchten Probe simulieren. Jede einzelne Säule besteht aus  $m = 1 \dots M$  Schichten, wobei die erste Schicht jeweils das Substrat darstellt. Die Intensität der gebeugten Strahlung wird mittels der in Abschnitt

2 hergeleiteten Formel (siehe Glg. 2.36) für jede Säule einzeln berechnet. Anschließend wird die Intensität der einzelnen Säulen inkohärent überlagert.

Für die Berechnung der Amplituden gilt

$$A(\mathbf{q}) = A_0 \cdot (A_{Bulk} + A_{NL}), \quad (3.1)$$

wobei es sich bei  $A_0$  um die Amplitude der einlaufenden Welle handelt.  $A_{Bulk}$  beschreibt den am Substrat gebeugten Anteil der Welle und  $A_{NL}$  den Anteil der an den Adsorbatschichten gebeugt wird. Die Anteile ergeben sich dann zu

$$A_{Bulk}(\mathbf{q}) = \theta_0 F_0(\mathbf{q}, D) \frac{e^{-\sigma_0^2 (1 - \cos(2\pi \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_0))}}{1 - e^{-2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_0 - \epsilon}} \quad (3.2)$$

$$A_{NL}(\mathbf{q}) = \frac{\sum_{m=1}^M \theta_m F_m(\mathbf{q}, D) e^{-\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{p}_m} \cdot \frac{e^{-\sigma_{-m}^2 (1 - \cos(2\pi \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_m))} - e^{2\pi \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_m \overline{N_m}} e^{-\sigma_{+m}^2 (1 - \cos(2\pi \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_m))}}{1 - e^{2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_m}}}{1 - e^{2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{j}_m}} \quad (3.3)$$

Für den Phasenvektor  $\mathbf{p}_m$  gilt

$$\mathbf{p}_m = \mathbf{g}_m + \sum_{m'=1}^{m-1} (\mathbf{q}_{m'} + (\overline{N_{m'}} - 1) \cdot \mathbf{j}_{m'}) \quad (3.4)$$

Im Folgenden sollen nun die Parameter, die sich aus dieser Formel ergeben, erläutert werden, sowie ihre Umsetzung im Modellsystem. Die direkt im Programm zugänglichen Variablen stehen jeweils in Klammern.

- $F_m$  beschreibt den streuvektorabhängigen Strukturfaktor (siehe Abschnitt 2.5) des Materials. Im Programm wird für jede Schicht ein Material gewählt, welches durch die Optimierungsverfahren nicht geändert wird. Allerdings kann der Strukturfaktor durch Strecken bzw. Stauchen der Einheitszelle beeinflusst werden. Dies geschieht im Programm über einen Streckfaktor (*Intern*). Weiter kann der Strukturfaktor durch einen Debye-Waller-Faktor abgeschwächt werden (*DW*).
- $\overline{N_m}$  gibt die mittlere Lagenzahl einer Schicht an (*Layer*).
- $\Theta_m$  beschreibt den Füllgrad einer Schicht (*Theta*).
- $\mathbf{j}_m$  ist der Verbindungsvektor zwischen zwei übereinander liegenden Einheitszellen innerhalb einer Schicht. Er kann durch Stauchen bzw. Strecken in vertikaler Richtung modifiziert werden (*Intern*).
- $\mathbf{g}_m$  gibt den Vektor zwischen zwei kristallinen Schichten an und berücksichtigt dadurch den Adsorptionsplatz (*Place*). Er kann wie der Vektor  $\mathbf{j}_m$  durch Stauchen bzw. Strecken in vertikaler Richtung modifiziert werden (*Grenz*). Die Variable *Place* wird im Programm fest vorgegeben und nicht variiert.

- $\sigma_0$ ,  $\sigma_{-m}$  und  $\sigma_{+m}$  sind die Rauheiten des Substrats ( $RMSTop$ ), an der Schichtunterseite ( $RMSBot$ ) und an der Schichtoberseite ( $RMSTop$ ).
- $\epsilon$  ist ein Dämpfungsfaktor, der die Abschwächung der Intensität in tieferen Lagen berücksichtigt. Dieser Faktor wird im Programm fest vorgegeben und nicht variiert.
- Der Streuvektor  $\mathbf{q}$  wird dem Programm über eine ASCII-Datei übergeben. Diese Datei enthält ebenfalls die gemessenen Intensitäten zu jedem Streuvektor.

Im ursprünglichen Programm von A. GREULING [3] konnte man über den Modellparameter *Korell* festlegen, dass die Rauheit an der Oberseite einer Schicht jeweils gleich der Rauheit der darüber liegenden Schicht ist. Dieser Parameter ist allerdings inzwischen überflüssig, da im Rahmen der Arbeit von S. HAHNE [16] die Möglichkeit implementiert wurde beliebige Parameter innerhalb einer Säule zu koppeln.

Des Weiteren wurde in [16] der Modellparameter *Ground* eingeführt. Mit dem bisherigen Modell lässt sich lediglich über den Parameter  $A_0$  die Intensität der simulierten Daten skalieren, eine Verschiebung entlang der Intensitätsachse war allerdings nicht möglich. Um dieses Problem zu lösen wird der Parameter *Ground* auf die simulierte Amplitude addiert. Für die Gesamtamplitude gilt nun:

$$A(\mathbf{q}) = A_0 \cdot (A_{Bulk} + A_{NL}) + Ground. \quad (3.5)$$

Eine ausführliche Untersuchung der einzelnen Parameter auf das Beugungsbild ist in [3] zu finden.

### 3.3 Fehlerfunktion

Um die Übereinstimmung zwischen simulierter und gemessener Intensität zu bestimmen, ist eine geeignete Fehlerfunktion nötig. Nach [17] sind folgende Anforderungen an eine geeignete Fehlerfunktion zu stellen:

1. Das globale Minimum sollte möglichst tief sein und lokale Minima deutlich höher, da es ansonsten unwahrscheinlich ist das globale Minimum zu finden.
2. Da die Fehlerfunktion während der Optimierung sehr oft berechnet werden muss, sollte sie einfach zu berechnen sein.
3. Da sich die Messdaten im Fall der Röntgenstrukturanalyse typischerweise über mehrere Größenordnungen erstrecken und auch Bereiche mit geringer absoluter Intensität noch Strukturinformationen tragen, sollte die Fehlerfunktion möglichst wenig von den absoluten Werten der Daten abhängen.
4. Einzelne stark abweichende Punkte, z.B. durch Rauschen, sollten nicht überbewertet werden.

Anhand dieser Kriterien wurde als Fehlerfunktion im Programm die Funktion

$$E = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left| \log I_{exp}^j - I_{sim}^j \right| \quad (3.6)$$

implementiert. Dabei beschreiben  $I_{exp}$  bzw.  $I_{sim}$  die experimentelle bzw. simulierte Intensität und  $N$  gibt die Zahl der Messpunkte an. Der Wert der Fehlerfunktion wird im Folgenden analog zu [3] als *gof* (goodness of fit) bezeichnet.

### 3.4 Optimierungsverfahren

Um über die Optimierungsverfahren ein Modell an die gemessenen Daten anzupassen muss zunächst ein Startmodell, sowie eine Ober- und Untergrenze für jede Variable, vorgegeben werden. Für die Anpassung stehen vier Optimierungsalgorithmen zur Verfügung:

- Hillclimb mittels Schrittweitenhalbierung
- Simplexverfahren nach NELDER-MEAD
- Metropolis-Algorithmus
- Differential Evolution,

die im Folgenden nun kurz beschrieben werden sollen. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise der Algorithmen findet sich bei GREULING [3].

#### 3.4.1 Hillclimb mittels Schrittweitenhalbierung

Bei der als 'Hillclimb' bezeichneten Methode handelt es sich um ein direktes Suchverfahren, welches auf Schrittweitenhalbierung basiert. Dabei wird jeder Parameter nacheinander um eine bestimmte Schrittweite verändert bis sich keine Verbesserung mehr ergibt. Anschließend wird die Schrittweite halbiert und der Parameter wieder variiert bis keine Verbesserung mehr erreicht wird. Die Schrittweite wird so immer weiter reduziert bis im Rahmen einer gewissen Genauigkeit keine Verbesserung mehr eintritt. Dieses Verfahren wird für alle Parameter in mehreren Durchläufen wiederholt.

#### 3.4.2 Simplexverfahren nach Nelder-Mead

Beim Simplex-Verfahren nach NELDER-MEAD [18] wird bei  $N$  zu variierenden Parametern ein Simplex aus  $N + 1$  Punkten erzeugt. Jeder Punkt entspricht dabei einem Modell im  $N$ -dimensionalen Parameterraum. Ein Punkt des Simplex ist das Startmodell, während die übrigen  $N$  Punkte zufällig bestimmt werden. Zur Optimierung wird nun der schlechteste Punkt, d.h. der Punkt an dem simulierte und gemessene Intensität am schlechtesten übereinstimmen, durch verschiedene Operationen verändert: Reflexion, Expansion und Kontraktion. Dies wird über mehrere Iterationsschritte wiederholt, so dass sich das Simplex immer weiter einem lokalen Minimum annähert.

#### 3.4.3 Metropolis-Algorithmus

Der Metropolis-Algorithmus ist ein Monte Carlo Verfahren, bei dem über mehrere Durchläufe immer zufällig ein Parameter geändert wird. Führt diese Änderung zu einer Verbesserung, wird die Änderung in das Modell übernommen. Führt sie zu einer Verschlechterung, wird die

Änderung nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit übernommen. Dazu wird eine Zufallszahl  $z$  zwischen 0 und 1 bestimmt. Falls  $z < \exp(-\Delta g_{of}/T)$  gilt, wird die Änderung übernommen.  $\Delta g_{of}$  gibt dabei die Änderung der Fehlerfunktion (siehe Abschnitt 3.3) an. Über den Parameter  $T$  lässt sich die Wahrscheinlichkeit, mit der Verschlechterungen übernommen werden, einstellen. Der Parameter  $T$  lässt sich wahlweise mit jedem Durchlauf senken, so dass es immer unwahrscheinlicher wird, dass Verschlechterungen übernommen werden. Dieses Verfahren bezeichnet man als *simulated annealing*.

### 3.4.4 Differential Evolution

Das Verfahren Differential Evolution gehört zu der Klasse der genetischen Algorithmen. Dieser Algorithmenklasse liegt die Idee zu Grunde, dass eine Population aus verschiedenen Parametersätzen durch genetische Operatoren wie Rekombination (Parameter aus zwei Parametersätzen werden kombiniert), Mutation (Parameter aus einem Variablensatz werden zufällig verändert) und Selektion (nur die besten Parametersätze, d.h. diejenigen, die am besten mit den Messdaten übereinstimmen, 'überleben') verändert wird. Diese Operatoren werden dann über mehrere Generationen (d.h. Durchläufe des Algorithmus) angewendet.

Im hier verwendeten Programm wurde das bereits von WORMINGTON et al. [17] zur Röntgenstrukturanalyse verwendete Verfahren Differential Evolution implementiert. Dabei wird zuerst eine Startpopulation von Modellen generiert. Dazu gehört einmal das vom Nutzer vorgegebene Startmodell, sowie weitere zufällig, unter Einhaltung der im Modell vorgegebenen Grenzen, generierte Modelle. Die Modelle dieser Startpopulation werden nun über mehrere Generationen durch Rekombination und Mutation variiert. Dazu wird immer ein Testmodell erzeugt, welches ein Modell aus der Population ersetzt, falls es eine bessere Anpassung liefert.

## 3.5 Änderungen im Programm

In diesem Abschnitt sollen die Änderungen im Programm, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, vorgestellt werden.

### 3.5.1 Weitere Kristallstrukturen

Um die in dieser Arbeit untersuchten Eisenoxidschichten auf Magnesiumoxid mit dem Programm *RodsNPlots* zu analysieren, müssen zunächst noch die Strukturfaktoren von MgO, FeO und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> im Programm implementiert werden. Dazu müssen zunächst die Atompositionen in den jeweiligen Kristallgittern in die MgO(001)-Oberflächenkoordinaten umgerechnet werden. Es wird das in Abschnitt 2.12 beschriebene Oberflächenkoordinatensystem verwendet. Zusätzlich zu den Atompositionen müssen auch die Formfaktoren für die Ionen, das heißt in diesem Fall Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup>, in das Programm integriert werden. Dazu wird die Näherungsformel 2.8 mit den tabellierten Daten aus [11] verwendet.

Die Transformation in MgO-Oberflächenkoordinaten erfolgt über die Transformationsmatrix

$$T_{Bulk \rightarrow OF} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

Die bisher im Programm implementierten Materialien waren alle auf die Silizium(111)-Oberflächeneinheitszelle bezogen. Daher ist in Zukunft bei jedem Material darauf zu achten, auf welches Basissystem es bezogen ist: MgO(001) oder Si(111). Verwendet man zwei Materialien, welche eine unterschiedliche Basis benutzen so würde sich folglich ein falsches Beugungsbild ergeben.

Da mit MgO(001) ein neues Substrat eingeführt wird, müssen ebenfalls entsprechende Adsorptionsplätze eingeführt werden. Die neu implementierten Adsorptionsplätze  $T_O$ ,  $T_{Mg}$ ,  $B_H$ ,  $B_K$  und  $H$  werden in Abschnitt 4.2 näher vorgestellt, sowie ihr Einfluss auf das Beugungsbild untersucht.

### 3.5.2 Unordnung von Untergittern

Im Rahmen der neu implementierten Materialien wird ebenfalls eine  $Fe_3O_4$ -Einheitszelle implementiert, bei der eine Unordnung des tetragonal koordinierten Untergitters eingestellt werden kann. Dazu wird angenommen, dass sich ein Teil der  $Fe^{3+}$ -Ionen nicht auf den tetragonal koordinierten Gitterplätzen befindet, sondern auf Fehlstellen des oktaedrisch koordinierten Gitters. Falls die tetragonal koordinierten Gitterplätze vollständig unbesetzt sind, würde sich dadurch unter der Annahme, dass die Oktaederfehlstellen zufällig besetzt werden, eine FeO-Defektstruktur ausbilden. Durch einen Parameter  $x$  lässt sich für dieses Material zwischen einer reinen  $Fe_3O_4$ -Spinelleinheitszelle, wie in Abschnitt 2.12 beschrieben und einer FeO-Defektstruktur umschalten. Dazu wird der Strukturfaktor beider Materialien gewichtet mit  $x$  bzw.  $(1-x)$  gemittelt. Bislang ist es allerdings noch nicht möglich diesen Parameter über die Optimierungsverfahren anzupassen. In Abschnitt 4.3 wird der Einfluss der Unordnung des Untergitters näher betrachtet.

### 3.5.3 Fitparameter $A_0$

Im Programm in der Fassung von A. GREULING [3] wurde der Wert Amplitude  $A_0$  der einlaufenden Welle (siehe Glg. 3.5) über die Funktion `optimult` so bestimmt, dass die mittlere Abweichung zwischen gemessener und simulierter Intensität gleich Null ist.

Dies führt allerdings zu Problemen wenn man für ein bestehendes Modell einen größeren oder kleineren Ausschnitt der Messdaten verwendet. Durch die unterschiedlichen Messdaten ändert sich jeweils der Wert von  $A_0$  und die simulierte Kurve verschiebt sich. Dies führt in vielen Fällen dazu, dass zur Anpassung dieses anderen Ausschnitts Messdaten deutliche Änderungen im Modell nötig sind.

Um dieses Problem zu umgehen, wird hier  $A_0$  als neuer Fitparameter eingeführt.

**3.5.4 Export von simulierter Intensität**

Bisher war es nur möglich die simulierten Beugungsintensitäten in Form einer Matlab-Grafik zu exportieren. Allerdings ist es für die weitere Verarbeitung der Daten z.B. zur Veröffentlichung in Zeitschriften oder Präsentation in Vorträgen oft wünschenswert die entsprechenden Rohdaten zu erhalten, um diese dann mit beliebigen Programmen graphisch darstellen zu können. Dazu wird eine Exportfunktion implementiert, welche es ermöglicht die simulierte Intensität als ASCII-Datei zu exportieren.

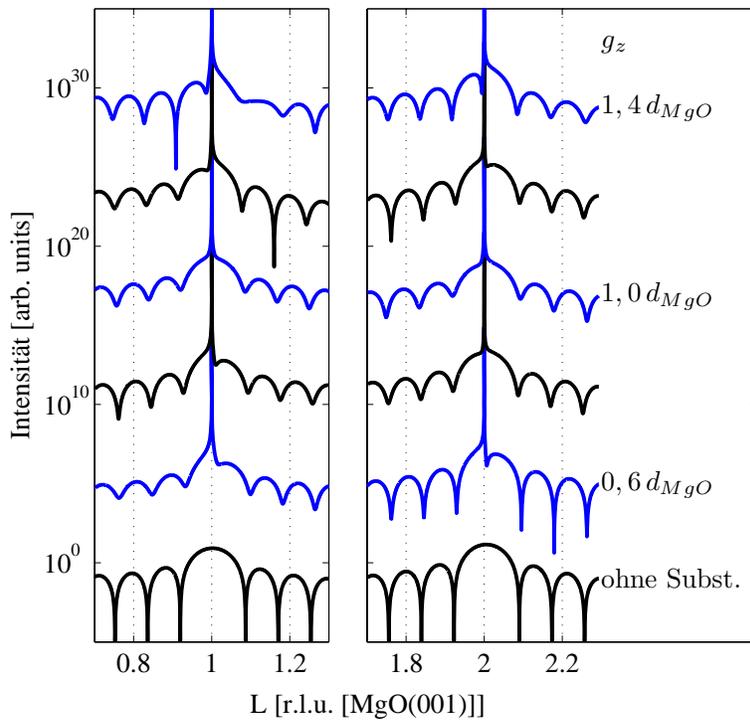


## 4 Voruntersuchungen

In diesem Abschnitt sollen einige Voruntersuchungen zur Simulation von Beugungsmessungen am Materialsystem MgO/Eisenoxid vorgestellt werden. Dazu gehören der Einfluss des Grenzflächenabstands, des Adsorptionsplatzes, sowie von schwach geordneten Untergittern. Die hier vorgestellten Ergebnisse werden in [19] für das Materialsystem  $\text{PrO}_2/\text{Si}(111)$  veröffentlicht.

### 4.1 Grenzflächenabstand

Zunächst soll der Einfluss des Grenzflächenabstands auf eine CTR-Messung näher betrachtet werden. Exemplarisch werden die Untersuchungen für die (00)-Stange durchgeführt.

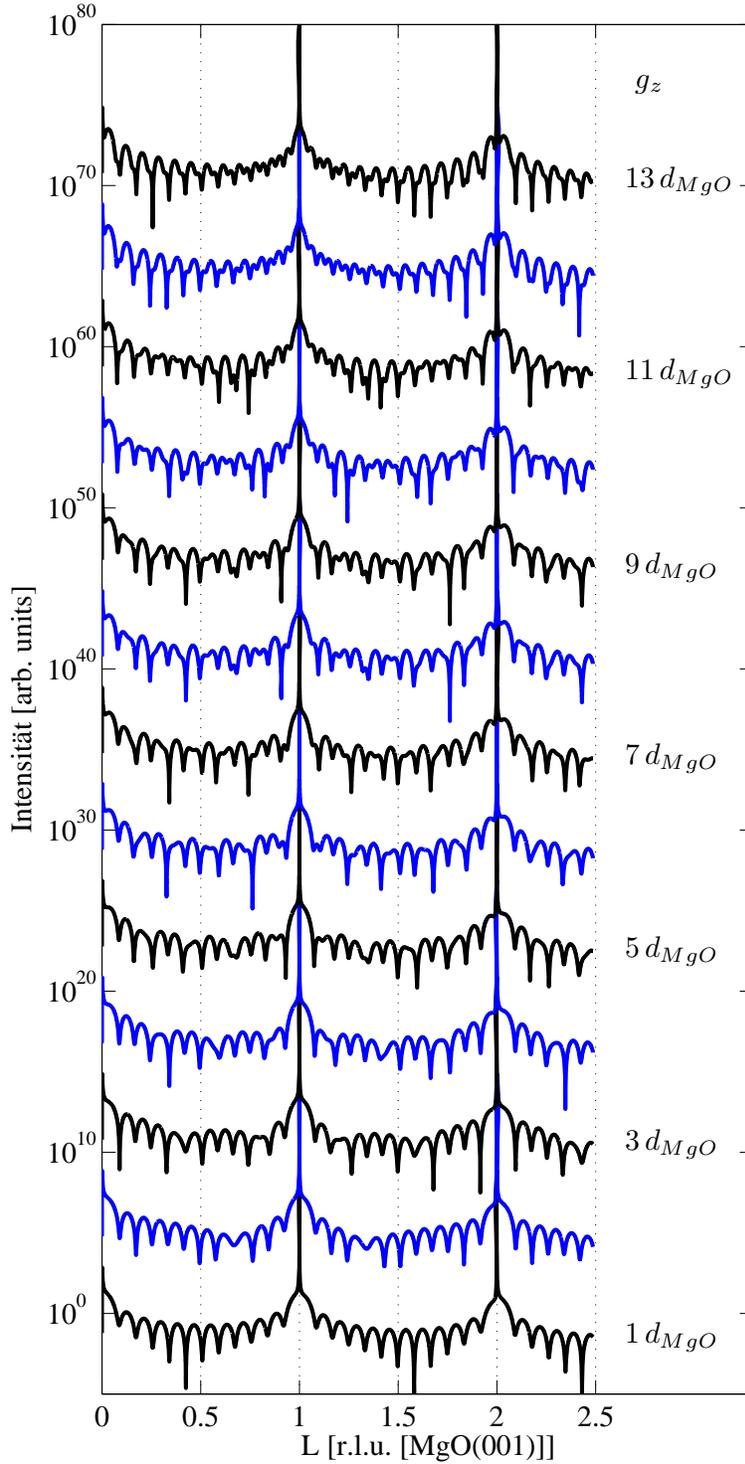


**Abbildung 4.1:** Simulation der gebeugten Intensität gegen den Streuvektor für eine Schicht aus sechs Lagen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auf  $\text{MgO}(001)$  für  $H = K = 0$ . Der Abstand zwischen Substrat und Schicht ist gegeben durch den Grenzflächenabstand  $g_z$  und wurde von  $0,5 d_{MgO}$  bis  $1,5 d_{MgO}$  variiert. Dabei ist  $d_{MgO}$  die vertikale Gitterkonstante von  $\text{MgO}(001)$  in Oberflächenkoordinaten (vgl. Abschnitt 2.12).

Betrachtet man ein System, welches lediglich aus einer kristallinen Schicht auf einem Substrat besteht und vernachlässigt man Rauheiten, so lässt sich Glg. 2.36 stark vereinfachen. Für die Intensität ergibt sich dann nach [19]

$$I = |A_{Substrat}|^2 + |A_{Schicht}|^2 + A_{Substrat}^* \cdot A_{Schicht} e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{g}} + A_{Substrat} \cdot A_{Schicht}^* e^{-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{g}} \quad (4.1)$$

mit der Amplitude des am Substrat gebeugten Anteils  $A_{Substrat}$  und des an der aufgetragenen Schicht gebeugten Anteils  $A_{Schicht}$ , sowie dem Grenzflächenvektor  $\mathbf{g}$ . Daraus folgt unmittelbar, dass Interferenzeffekte durch den Grenzflächenabstand  $g_z$  (die vertikale Komponente des Grenzflächenvektors  $\mathbf{g}$ ) nur dann auftreten, wenn die Amplituden der am Substrat und an der Schicht gebeugten Wellen die gleiche Größenordnung besitzen. Bei den folgenden Betrachtungen wird der Grenzflächenabstand als Vielfaches des Lagenabstands von  $\text{MgO}(001)$   $d_{MgO} = 2,106 \text{ \AA}$  angegeben. Der Lagenabstand von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $d_{Fe_3O_4} = 4,198 \text{ \AA}$  ist etwa doppelt so groß.



**Abbildung 4.2:** Simulation der gebeugten Intensität gegen den Streuvektor für eine Schicht aus sechs Lagen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auf  $\text{MgO}(001)$  für  $H = K = 0$ . Der Abstand zwischen Substrat und Schicht ist gegeben durch den Grenzflächenabstand  $g_z$  und wurde von  $1 d_{\text{MgO}}$  bis  $13 d_{\text{MgO}}$  variiert. Durch Interferenzeffekte kommt es zu zusätzlichen Oszillationen.

Abb. 4.1 und 4.2 zeigen die an einem Schichtsystem aus einem  $\text{MgO}(001)$  Substrat und einer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Schicht mit sechs Lagen gebeugte Intensität für verschiedene Grenzflächenabstände  $g_z$ . Als Gitterkonstante wird für die Simulation die Bulk-Gitterkonstante von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $a_0 = 8,3963 \text{ \AA}$ ) angenommen. Abb. 4.1 zeigt die Region um den  $(001)_S$  und den  $(002)_S$  Peak für eine kleine Va-

riation des Grenzflächenabstandes, während in Abb. 4.2 auch die Bereiche vor dem  $(001)_S$  und zwischen dem  $(001)_S$  und  $(002)_S$  Peak gezeigt werden. Hier wird der Grenzflächenabstand in einem größeren Bereich variiert. Abgesehen von den unterschiedlichen Grenzflächenabständen wird für die beiden Abbildungen das gleiche Modellsystem verwendet.

In Abb. 4.1 erkennt man, dass die durch den unterschiedlichen Grenzflächenabstand hervorgerufenen Interferenzeffekte die gebeugte Intensität in unmittelbarer Nähe des BRAGG-Reflexes stark beeinflussen. So tritt für  $g_z = 1,4 d_{MgO}$  bei  $L = 2$  beispielsweise ein plötzlicher Intensitätsabfall durch destruktive Interferenz auf, welcher bei  $g_z = 1 d_{MgO}$  nicht auftritt.

Variiert man den Grenzflächenabstand wie in Abb. 4.2 um einen größeren Bereich, so werden die Laue-Oszillationen zwischen den BRAGG-Peaks deutlich beeinflusst. Bei einem Grenzflächenabstand von etwa  $g_z = 12 d_{MgO}$ , was der Schichtdicke der  $Fe_3O_4$ -Schicht entspricht, treten Doppeloszillationen auf, so dass die Anzahl der Oszillationen in einem solchen Fall nicht mehr proportional zur Schichtdicke des kristallinen Films sondern zur Summe der Schichtdicke der kristallinen Schicht und der Interfaceschicht darunter ist. Bei weiterer Erhöhung des Grenzflächenabstands  $g_z$  würden entsprechend dreifach Oszillationen auftreten, sobald  $g_z$  etwa der doppelten Schichtdicke entspricht. Beim dreifachen Schichtdicke treten vierfach Oszillationen auf, u.s.w..

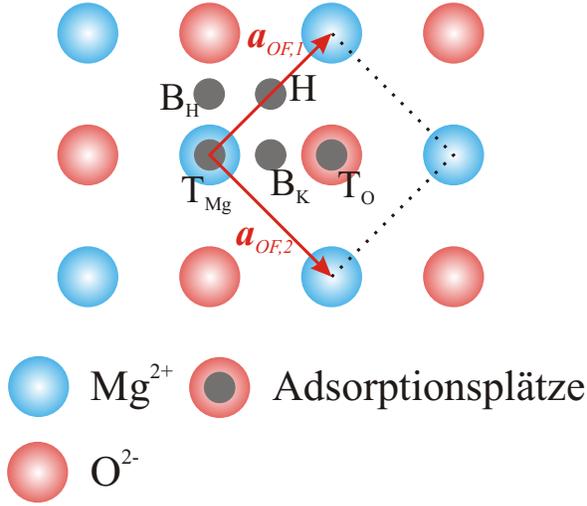
Weiter ist zu beobachten, dass die Position der Maxima der LAUE-Oszillationen sich durch eine Änderung des Grenzflächenabstandes verschiebt.

## 4.2 Adsorptionsplatz

Im Folgenden soll nun der Einfluss des Adsorptionsplatzes auf das Beugungsbild untersucht werden. Im zugrunde liegenden Modell wird der Adsorptionsplatz über den Grenzflächenvektor  $\mathbf{g}$  berücksichtigt, dessen vertikale Komponente über den Grenzflächenabstand angepasst werden kann. Um die lateralen Komponenten zu ändern, muss über die Variable *Place* ein anderer Adsorptionsplatz vorgegeben werden. Im Programm kann dieser durch die Optimierungsverfahren nicht verändert werden. Daher ist die Wahl eines geeigneten Adsorptionsplatzes von großer Wichtigkeit.

Bei der Berechnung der gebeugten Amplitude geht der Grenzflächenvektor jeweils in ein Skalarprodukt der Form  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{g}$  ein (vgl. Glg. 4.1). Daraus folgt unmittelbar, dass im Fall der spekularen Beugung ( $H = K = 0$ ) der Adsorptionsplatz keinen Einfluss hat. Daher werden die folgenden Betrachtungen exemplarisch für die (01)-Stange durchgeführt. Weiter geht aus Glg. 4.1 hervor, dass der Adsorptionsplatz nur dort das Beugungsbild beeinflusst, wo die Amplitude von Schicht und Substrat von der gleichen Größenordnung sind. Besonders deutlich ist der Effekt dort, wo sowohl ein Peak vom Substrat, als auch von der Schicht auftaucht. Die im Programm für das Schichtsystem MgO/ $FeO_x$  implementierten Adsorptionsplätze sind in Abb. 4.3 gezeigt. Dabei ist der mit  $T_O$  bezeichnete Adsorptionsplatz derjenige, auf dem sich eine weitere Lage MgO anlagern würde. Abb. 4.4 zeigt den Verlauf der gebeugten Intensität für die verschiedenen Adsorptionsplätze.

Da der Grenzflächenvektor jedoch nur über Skalarprodukte in die simulierte Beugung eingeht, kann anhand der Messung eines einzelnen BRAGG-Reflexes der Adsorptionsplatz nicht sicher bestimmt werden. Dies wird deutlich wenn wir wieder Glg. 4.1 betrachten. Nehmen wir an,



**Abbildung 4.3:** Aufsicht auf die MgO(001)-Fläche mit möglichen Adsorptionsplätzen: die *on-top*-Plätze T<sub>O</sub> und T<sub>Mg</sub>, die Brückenplätze B<sub>H</sub> und B<sub>K</sub> und der Muldenplatz H. Zusätzlich sind die Einheitsvektoren des Oberflächenkoordinatensystems  $\mathbf{a}_{OF,1}$  und  $\mathbf{a}_{OF,2}$  eingezeichnet.

wir betrachten eine Messung entlang der (01)-Stange. Für den Phasenvektor gilt dann

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{g} = (0, 1, L) \cdot (g_H, g_K, g_L) \quad (4.2)$$

$$= g_K + g_L \cdot L. \quad (4.3)$$

Für nur kleine Änderungen von  $L$  kann somit durch die Wahl eines entsprechenden Grenzflächenabstandes ein falscher Adsorptionsplatz kompensiert werden. Ein weiteres Problem ist, dass eine Messung entlang der (01)- bzw. (10)-Stange lediglich sensitiv auf die  $K$ - bzw.  $H$ -Position des Adsorptionsplatzes ist. Um den Adsorptionsplatz zuverlässig bestimmen zu können, sind daher Messungen an mehreren Reflexen, an denen sowohl Substrat als auch Schicht einen Beitrag leisten, zu kombinieren.

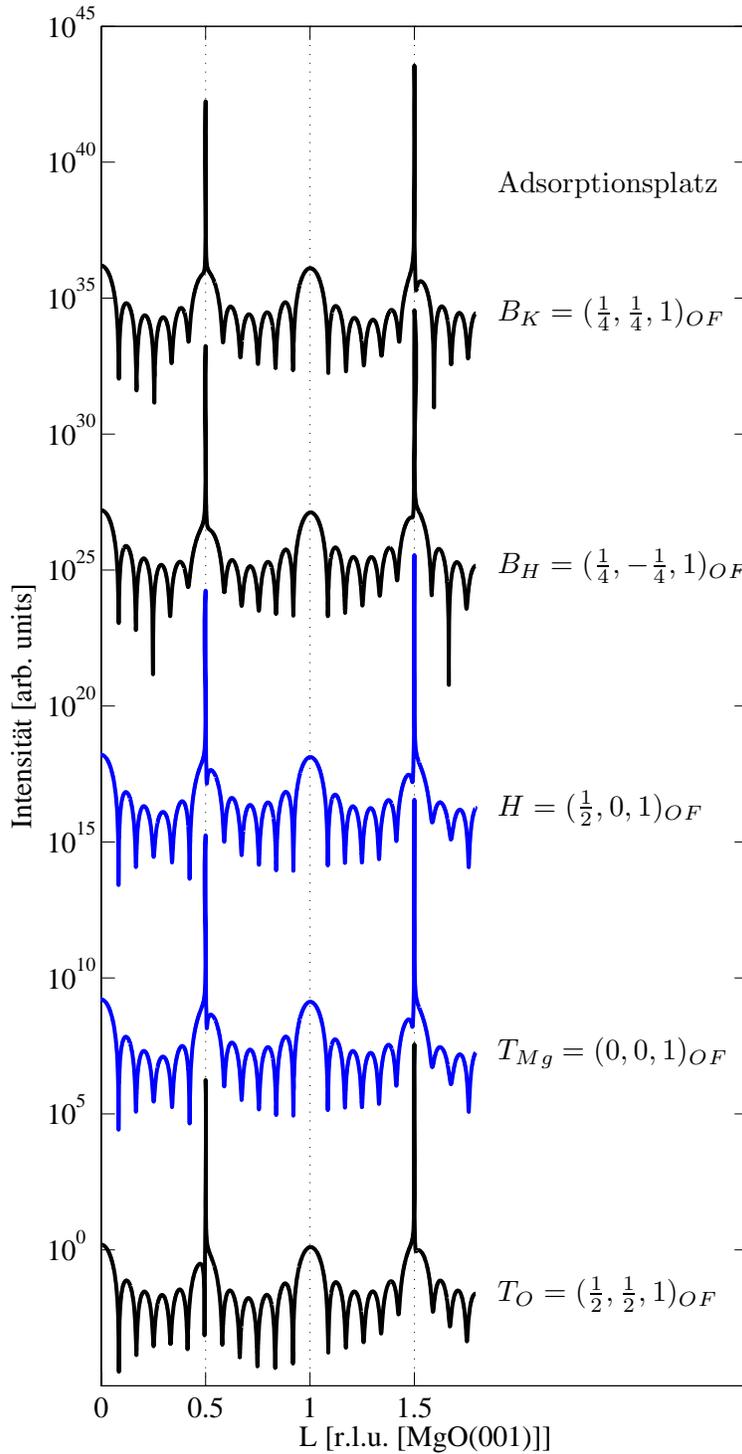
### 4.3 Ungeordnete Untergitter

Hier soll nun der Effekt eines schwach geordneten Eisen-Untergitters untersucht werden. Dabei besetzen einige der tetraedrisch koordinierten Fe<sup>3+</sup>-Ionen Oktaederfehlstellen. Für den Fall, dass alle tetraedrisch koordinierten Ionen auf Oktaederfehlstellen wechseln würden, würde sich eine Steinsalz-Defektstruktur bilden. Dies ist eine Struktur, welche der FeO-Kristallstruktur entspricht, jedoch Eisenfehlstellen aufweist.

Zur Berechnung dieses Effektes setzen wir den Strukturfaktor für unsere Schicht anteilig aus dem von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in der Spinell-Struktur und dem der FeO-Defektstruktur zusammen. Der gesamte Strukturfaktor lautet dann

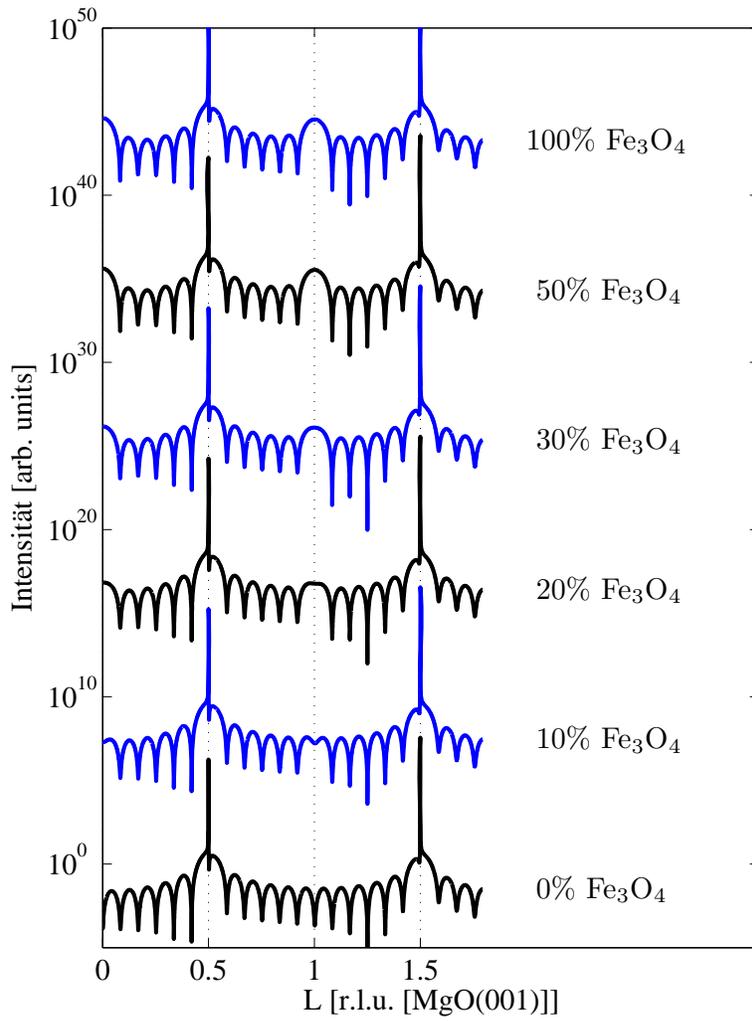
$$F_{ges}(\mathbf{q}) = x \cdot F_{\text{Fe}_3\text{O}_4}(\mathbf{q}) + (1 - x) \cdot F_{\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}}(\mathbf{q}). \quad (4.4)$$

Da hier nur an solchen BRAGG-Positionen ein Effekt zu erwarten ist, an denen zwar ein Peak bei Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vorhanden ist, jedoch keiner bei FeO, betrachten wir nun die (01)-Stange, da hier bei  $L = 1$  genau dieser Fall eintritt. Abb. 4.5 zeigt die simulierte Intensität für unterschiedliche Konzentrationen von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Besteht die Probe vollständig aus Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, so ergeben sich erwartungsgemäß Substratpeaks bei  $L = 1/2$  und  $L = 3/2$ , sowie Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Peaks



**Abbildung 4.4:** Simulation der gebeugten Intensität gegen den Streuvektor für verschiedene Adsorptionsplätze (vgl. Abb. 4.3) für eine Schicht aus sechs Lagen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auf  $\text{MgO}(001)$  für  $H = 0$ ,  $K = 1$ . Dabei ist das Beugungsbild für die Adsorptionsplätze  $T_{Mg}$  und  $H$  das gleiche. Grund dafür ist, dass die  $H$ -Komponente auf der  $(01)$ -Stange keinen Beitrag leistet und die  $K$ -Komponente für beide Adsorptionsplätze gleich ist. Weiter zeigt sich, dass, wie beim Grenzflächenabstand, der Adsorptionsplatz nur dort Einfluss hat, wo der Beitrag von Substrat und Schicht zur Gesamtamplitude vergleichbar ist. Dies folgt aus Glg. 4.1.

bei  $L = 1/2$ ,  $L = 1$  und  $L = 3/2$ . Die simulierte Intensität im Bereich der Peaks bei  $L = 1/2$  und  $L = 3/2$  ist unabhängig von der Konzentration von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , während der Peak bei  $L = 1$  mit sinkender  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Konzentration immer schwächer wird. Allerdings ist ein deutlicher Effekt erst ab einer Konzentration von 30% zu erkennen. Darüber bleibt das Beugungsbild nahezu



**Abbildung 4.5:** Simulation der gebeugten Intensität abhängig von der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Konzentration bei  $H = 0$ ,  $K = 1$  für eine  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Schicht aus 6 Lagen auf  $\text{MgO}(001)$ . Mit abnehmender Konzentration verschwindet der Peak bei  $L = 1$ . Dieser Effekt ist jedoch erst ab einer Konzentration von 30% deutlich sichtbar. Darüber bleibt das Beugungsbild nahezu unverändert.

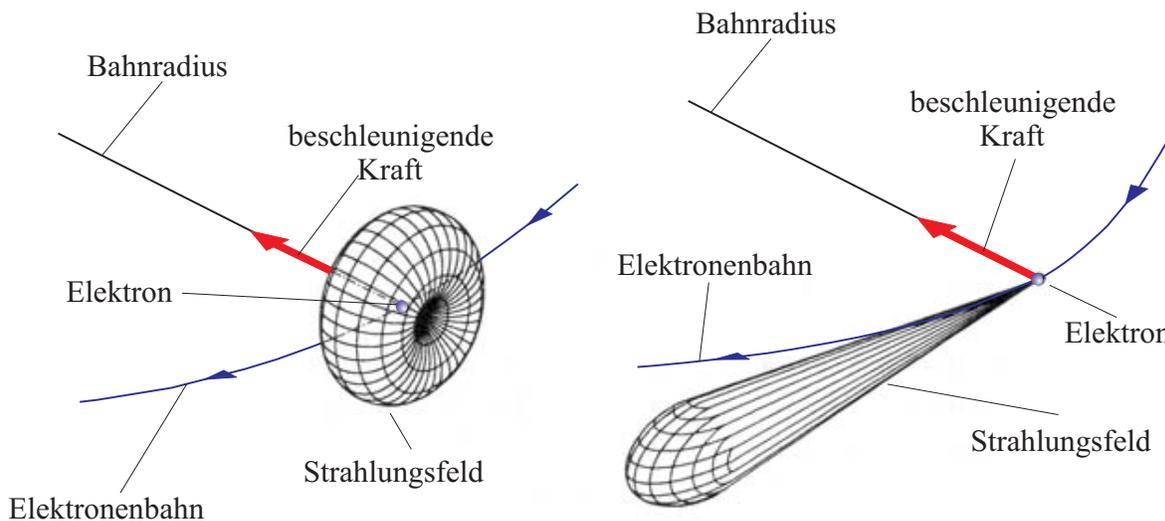
unverändert. Bei einer Konzentration von 0% ist der Peak bei  $L = 1$  vollständig verschwunden.

## 5 Experimenteller Aufbau

Hier soll der experimentelle Aufbau für die Beugungsmessungen mittels Röntgenstrahlung erläutert werden. Dazu wird zunächst allgemein die Erzeugung von Synchrotronstrahlung erklärt und anschließend der Aufbau an den unterschiedlichen verwendeten Messplätzen.

### 5.1 Erzeugung von Synchrotronstrahlung

Aus der klassischen Elektrodynamik ist bekannt, dass eine beschleunigte Ladung Energie in Form elektromagnetischer Strahlung emittiert. Dies gilt auch für Elektronen (oder alternativ Positronen) in Beschleunigerstrukturen. Allerdings wird die Strahlung bei relativistischen Elektronen nicht mehr axialsymmetrisch emittiert, sondern kegelförmig tangential zur Bewegungsrichtung des Elektrons nach vorne gerichtet (vergleiche Abb. 5.1).



**Abbildung 5.1:** Strahlausbreitung bei einem nicht-relativistischen Elektron(links) und einem relativistischen Elektrons(rechts), entnommen aus [20] und überarbeitet.

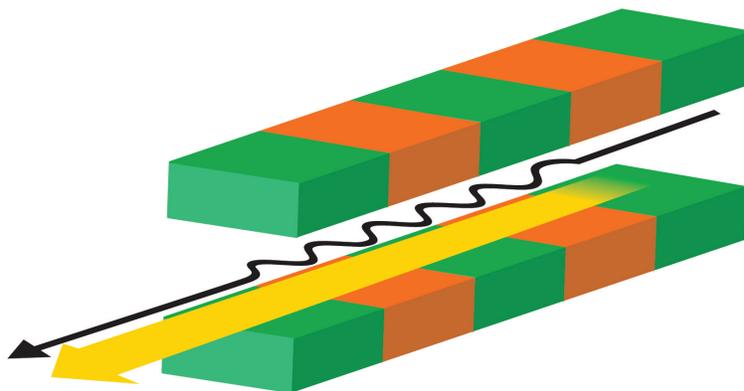
Bei der Beschleunigung von Elektronen in Kreisbeschleunigern steigt die abgestrahlte Energie mit der vierten Potenz der Energie des Elektronenstrahls an. Daher ist dieser Effekt erst bei sehr hohen Teilchenenergien von einigen 10 MeV zu beobachten. Die ersten Beschleuniger, die in der Lage waren Elektronen auf entsprechend hohe Teilchenenergien zu beschleunigen waren die Synchrotrons. Daher wird diese Art der Strahlung als *Synchrotronstrahlung* bezeichnet. Synchrotronstrahlung trat dabei zunächst als ein unerwünschter Nebeneffekt in Beschleunigungsexperimenten auf, da durch die Emission von Synchrotronstrahlung Energie verloren geht. Man erkannte jedoch relativ schnell, dass sich diese Strahlung für verschiedene Untersuchungsmethoden eignet.

Erzeugt man die Synchrotronstrahlung mit Hilfe eines Beschleunigers tritt, allerdings das Problem auf, dass sich durch die ständige Beschleunigung der Elektronen die Energie der emittierten Strahlung kontinuierlich ändert. Ein weiteres Problem ist der relativ hohe Strahlquerschnitt. Daher dienen heute hauptsächlich Speicherringe, die bei konstanter Teilchenenergie arbeiten, als Quellen für Synchrotronstrahlung. Dadurch erhält man einen sehr stabilen Elektronenstrahl, in dem die Elektronen sehr lange auf einer Bahn laufen. Es müssen hier

lediglich Elektronen, die durch Elektron-Elektron Stöße oder durch Stöße mit Restgasatomen verloren gehen, nachgefüllt werden.

In einigen Speicherringen wie zum Beispiel DORIS III am Hasylab werden nicht Elektronen, sondern Positronen verwendet. Der Vorteil bei der Verwendung von Positronen ist, dass sie eine deutlich höhere Lebensdauer im Speicherring besitzen [21].

Weit höhere Intensitäten der abgestrahlten Synchrotronstrahlung lassen sich erreichen, wenn man nicht die durch die Ablenkung auf eine Kreisbahn entstehende Strahlung verwendet, sondern Wiggler oder Undulatoren einsetzt.



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung eines Wigners/Undulators, entnommen aus [22]. Der schwarze Pfeil zeigt die Bahn der Elektronen im Magnetfeld. Der gelbe Pfeil stellt die abgegebene Strahlung dar.

Bei Wiggler und Undulatoren handelt es sich um periodische Anordnungen von Magneten mit wechselnder Polarität (siehe Abb. 5.2). Durch das magnetische Wechselfeld im Wiggler/Undulator wird der Teilchenstrahl auf eine sinusförmige Bahn gelenkt und emittiert Synchrotronstrahlung. Beim Wiggler ist die Brillianz um mindestens eine Größenordnung über der normaler Ablenkmagnete. Durch viel engere Richtungswechsel der Positronen im Undulator kommt es bei bestimmten Energien zu einer konstruktiven Interferenz der abgestrahlten Wellen. Dadurch ist eine bis zum Tausendfachen höhere Intensität zu erreichen.

Vorteile von Synchrotronstrahlungsquellen gegenüber Röntgenröhren sind:

- Ein hoher Photonenfluss, was eine kurze Messzeit bedeutet.
- Eine kleine Apertur, was (nach Monochromatisierung) zu sehr scharfen Reflexen führt.
- Es können höhere Energien als bei der charakteristischen Röntgenstrahlung erreicht werden.

## 5.2 Aufbau der Messplätze

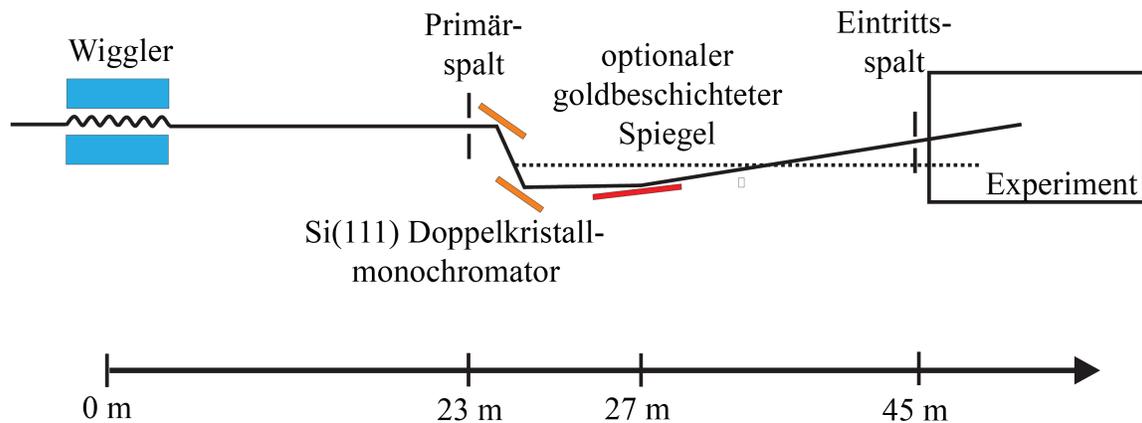
Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Beugungsexperimente wurden am Hasylab an den Messplätzen W1 und BW2 durchgeführt. Im Folgenden sollen nun die Aufbauten der

einzelnen Messplätze kurz beschrieben werden. Dabei sollen insbesondere die Unterschiede zwischen den Messplätzen deutlich werden.

### 5.2.1 Aufbau am Hasylab-Messplatz W1

Am Messplatz W1 befindet sich ein 6-Kreisdiffraktometer (siehe Abb. 5.4). Dadurch ist es möglich unterschiedliche Messgeometrien zu verwenden.

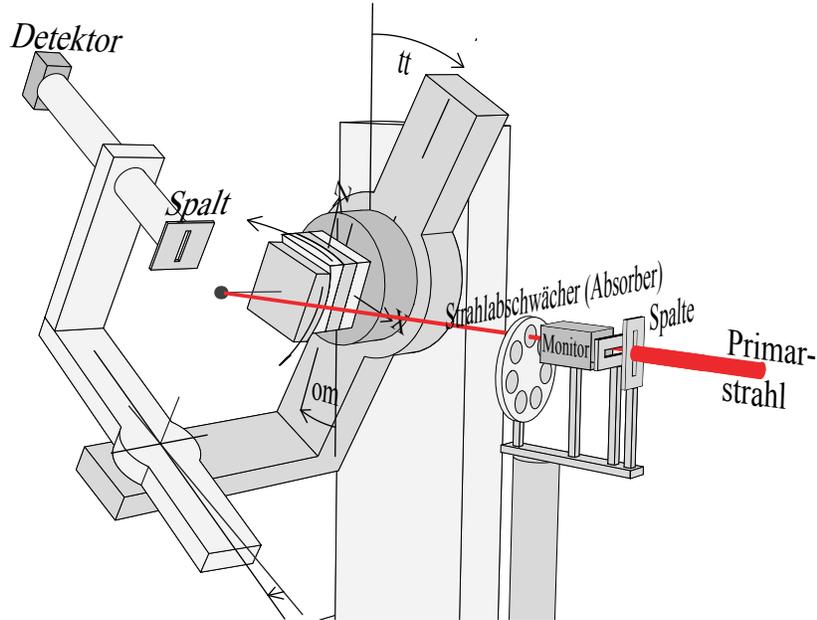
1. Die Probe ist senkrecht zur Drehachse des Diffraktometers montiert. Der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung ist dann der Winkel zwischen Diffraktometer und Strahl. Daher kann in dieser Geometrie nur mit konstantem Einfallswinkel gemessen werden.
2. Die Probe ist entlang der Drehachse des Diffraktometers montiert. Der Einfallswinkel lässt sich so über eine Drehung der Probe um den Winkel  $\omega$  einstellen. Dadurch ist es möglich mit variablem aber auch konstantem Einfallswinkel zu messen.



**Abbildung 5.3:** Aufbau der Beamline W1 am Hasylab, entnommen aus [23] und überarbeitet.

### 5.2.2 Aufbau am Hasylab-Messplatz BW2

Der Aufbau am Messplatz BW2 unterscheidet sich nur wenig von dem am W1. Hier ist ebenfalls ein 6-Kreisdiffraktometer (siehe Abb. 5.4) aufgebaut, das die gleichen Messgeometrien zulässt, wie auch der Aufbau am W1. Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Messplätzen liegt in der Strahlungsquelle, die verwendet wird. Während am W1 ein Wiggler mit 16 Polen verwendet wird, benutzt man am BW2 einen Wiggler mit 56 Polen. Dadurch lassen sich hier wesentlich höhere Intensitäten erreichen, was zu einem deutlich verbesserten Signal/Rausch-Verhältnis führt. Insbesondere bei GIXRD-Messungen lassen sich dadurch deutlich bessere Ergebnisse erzielen.



**Abbildung 5.4:** Diffraktometer der Beamline W1 am Hasylab, entnommen aus [24] und überarbeitet.

### 5.3 Korrekturfaktoren

Aufgrund des experimentellen Aufbaus müssen verschiedene Korrekturfaktoren, die von der verwendeten Geometrie abhängen, berücksichtigt werden. Dazu werden die in [25] von VLIEG hergeleiteten Faktoren verwendet. Die im Folgenden verwendeten Winkelbezeichnungen entsprechen denen in Abb. 5.4.

#### Polarisationsfaktor

Das vertikale Magnetfeld des Wigners am Messplatz W1 und BW2 lenkt die Positronen horizontal ab. Daher ist die emittierte Strahlung nahezu vollständig horizontal polarisiert. Da der Detektor die in Detektionsrichtung polarisierte Komponente der gestreuten Strahlung nicht detektiert, hängt die gemessene Intensität vom Sinus des Winkels zwischen Polarisations- und Detektionsrichtung ab. Nach [25] ergibt sich bei horizontalem Einbau der Probe ein Polarisationsfaktor

$$P = 1 - p_h \sin^2(ftr) + \sin^2(tt) \cos^2(ftr) (p_h - 1) \quad (5.1)$$

wobei  $p_h$  den Anteil der horizontal polarisierten Strahlung angibt. Unter der Annahme, dass der vertikal polarisierte Anteil vernachlässigt werden kann, folgt  $p_h \approx 1$ , so dass sich Glg. 5.1 sich zu

$$P \approx 1 - \sin^2(ftr) \quad (5.2)$$

vereinfachen lässt.

### Lorentz-Faktor

Der Lorentz-Faktor ist ein geometrischer Korrekturfaktor, der die Änderung des Integrationsvolumens bei der Umrechnung vom Realraum zum Reziproken berücksichtigt. Für eine Messung entlang einer Intensitätsstange ergibt sich bei horizontalem Einbau der Probe ein Lorentz-Faktor

$$L = \frac{1}{\sin(tt - om)}, \quad (5.3)$$

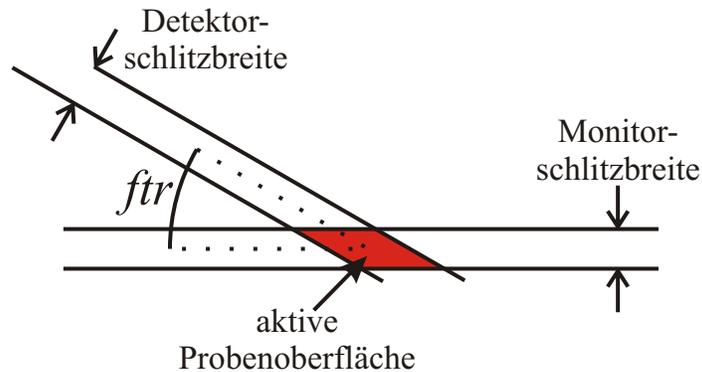
der sich im Fall der spekularen Beugung (d.h.  $tt = 2om$ ) zu

$$L = \frac{1}{\sin(om)} \quad (5.4)$$

vereinfachen lässt.

### Korrektur durch aktive Probenfläche

Für die gemessene Intensität ist ebenfalls die aktive Probenoberfläche von Bedeutung. Damit ist der Teil der Probe gemeint, der vom einfallenden Strahl beleuchtet wird und für den Detektor sichtbar ist (siehe Abb. 5.5).



**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung der aktiven Probenoberfläche. Gezeigt ist die Draufsicht auf die Probe.

Die aktive Fläche hängt vom Sinus des Winkels zwischen ein- und ausfallendem Strahl ab, sowie der Breite der Monitor- und Detektorschlitze. Um dies zu berücksichtigen wird, der Flächenkorrekturfaktor  $A$  eingeführt. Für Beugung mit streifendem Einfall ergibt sich

$$A = \frac{1}{\sin(ftr)}. \quad (5.5)$$

Für spekulare Beugung erhält man einen Korrekturfaktor von

$$A = \frac{1}{\sin(om)}. \quad (5.6)$$

Um aus der experimentell bestimmten die korrigierte Intensität  $I_{corr}$  zu erhalten, muss die gemessene Intensität  $I_{exp}$  durch die Korrekturfaktoren geteilt werden, was

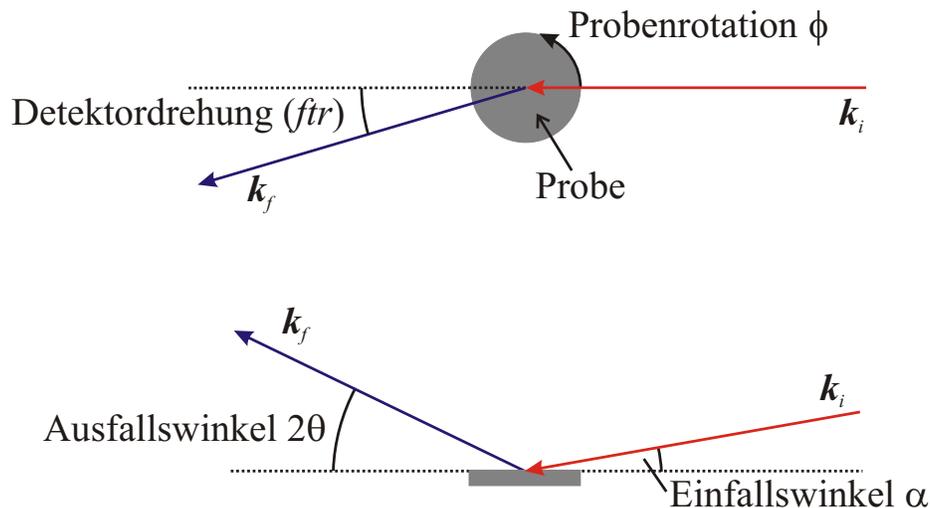
$$I_{corr} = \frac{I_{exp}}{P L A} \quad (5.7)$$

ergibt.

## 6 Röntgenbeugung und Röntgenbeugung mit streifendem Einfall

Um einen bestimmten Punkt im reziproken Raum experimentell anzufahren, müssen Einfallswinkel und Ausfallswinkel so eingestellt werden, dass die Differenz der Wellenvektoren der Ein- und Auslaufenden Welle dem entsprechenden Streuvektor entspricht. Grundsätzlich ist die Kombination aus Einfallswinkel und Ausfallswinkel für einen bestimmten Streuvektor dabei nicht eindeutig. Dies führt im Experiment zu unterschiedlichen möglichen Messgeometrien. Dabei ist allerdings zu beachten, dass nicht alle Punkte im reziproken Raum mit jeder Messgeometrie erreichbar sind.

Grundsätzlich lässt sich hier zwischen Röntgenbeugung ( $XRD^1$ ) und Röntgenbeugung mit streifendem Einfall ( $GIXRD^2$ ) unterscheiden. Im Folgenden sollen die Unterschiede zwischen den beiden Geometrien erläutert werden.



**Abbildung 6.1:** Hier sind die Winkel gezeigt, über die der Ein- und Ausfallende Strahl eingestellt werden können, oben die Draufsicht auf die Probe und unten die Seitenansicht. Zusätzlich zu den hier dargestellten Winkeln bei einem realen Diffraktometer noch weitere Winkel zur Probenjustage zur Verfügung, die hier jedoch nicht betrachtet werden sollen.

### 6.1 Röntgenbeugung ( $XRD$ )

Im Fall von  $XRD$  werden der Einfallswinkel  $\alpha$  und der Ausfallswinkel  $2\theta$  während einer Messung in vertikaler Richtung (d.h. in Richtung von  $L$ ) variiert. Zur Einstellung der lateralen Position (d.h. in Richtung von  $H$  und  $K$ ) ist noch eine Variation von  $\phi$  nötig. Der Winkel  $ftr$  wird nicht variiert und ist 0.

Die spekulare Beugung (d.h.  $H = K = 0$ ) lässt sich nur mittels  $XRD$  bestimmen. Bei der Messung gilt:  $2 \cdot \alpha = 2\theta$ .

<sup>1</sup>X-ray diffraction

<sup>2</sup>grazing incident X-ray diffraction

## 6.2 Röntgenbeugung mit streifendem Einfall (*GIXRD*)

Bei Röntgenbeugung mit streifendem Einfall steht der Einfallswinkel  $\alpha$  (siehe Abb. 6.1) fest und die Winkel  $2\theta$ ,  $\phi$  und  $\theta_{tr}$  werden bei einer Messung variiert. Der Einfallswinkel liegt dabei typischerweise nur wenig über dem kritischen Winkel der Totalreflexion.

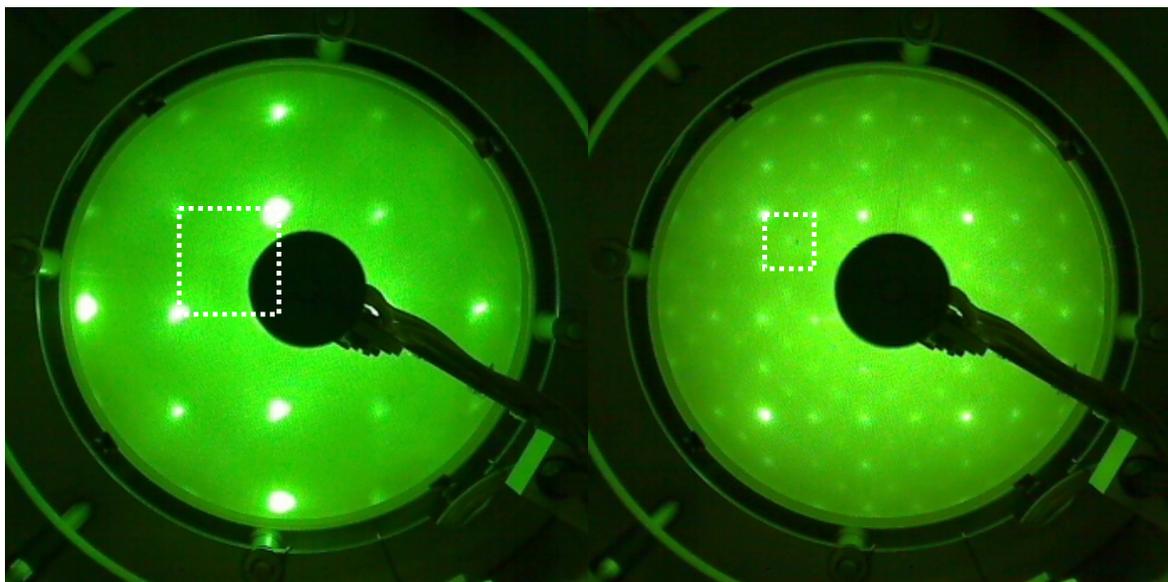
Vorteil beim GIXRD ist, dass diese Methode besonders oberflächensensitiv ist, da durch den kleinen Einfallswinkel die Eindringtiefe reduziert wird.

## 7 Untersuchte Proben

Die hier mittels Röntgenbeugung untersuchten Eisenoxidfilme auf Magnesiumoxid wurden im Rahmen der Arbeit von O. HÖFERT [4] hergestellt und bereits *in-situ* mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Elektronenbeugung mit niederenergetischen Elektronen (LEED) untersucht. Des Weiteren wurden die Proben ebenfalls am HASYLAB *ex-situ* mittels Röntgenreflektometrie (XRR) charakterisiert. Die Probenbezeichnung entspricht der aus [4].

### 7.1 Präparation der Proben

Die Oxidschichten wurden auf MgO(001) Einkristalle aufgebracht. Vor dem Aufdampfen wurden die Substrate für ca. 12 Stunden im UHV<sup>3</sup> bei ca. 750°C geheizt, um die Oberfläche zu reinigen. Anschließend sind die Substrate mit XPS und LEED untersucht worden, um die chemische Reinheit der Oberfläche und die Kristallstruktur zu überprüfen (siehe Abb. 7.1).



**Abbildung 7.1:** Links ist eine LEED Aufnahme der (001) Oberfläche eines MgO-Substrates nach der Reinigung gezeigt. Man erkennt deutlich die kubische Oberflächeneinheitszelle. Rechts sieht man eine Aufnahme eines Magnetitfilms. Hier erkennt man die im Vergleich zum Substrat im Reziproken halb so große Einheitszelle. Dies resultiert aus der doppelt so großen Einheitszelle im Realraum. Außerdem ist die in der Literatur [26] beschriebene  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur zu erkennen. Die LEED Bilder wurden beide bei einer Energie von 158 eV aufgenommen.

Die Eisenoxidfilme wurden durch reaktive Deposition aufgebracht. Dazu wurde reines Eisen vom Stab in einer Sauerstoffatmosphäre von  $10^{-6}$  mbar verdampft. Um die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Struktur auch außerhalb des Vakuums zu erhalten, wurde zusätzlich eine amorphe Siliziumschicht aufgebracht. Drei dieser Schichten wurden bei Raumtemperatur gewachsen und eine weitere bei einer Substrattemperatur von 300°C (siehe Tabelle 7.1). Da diese Probe

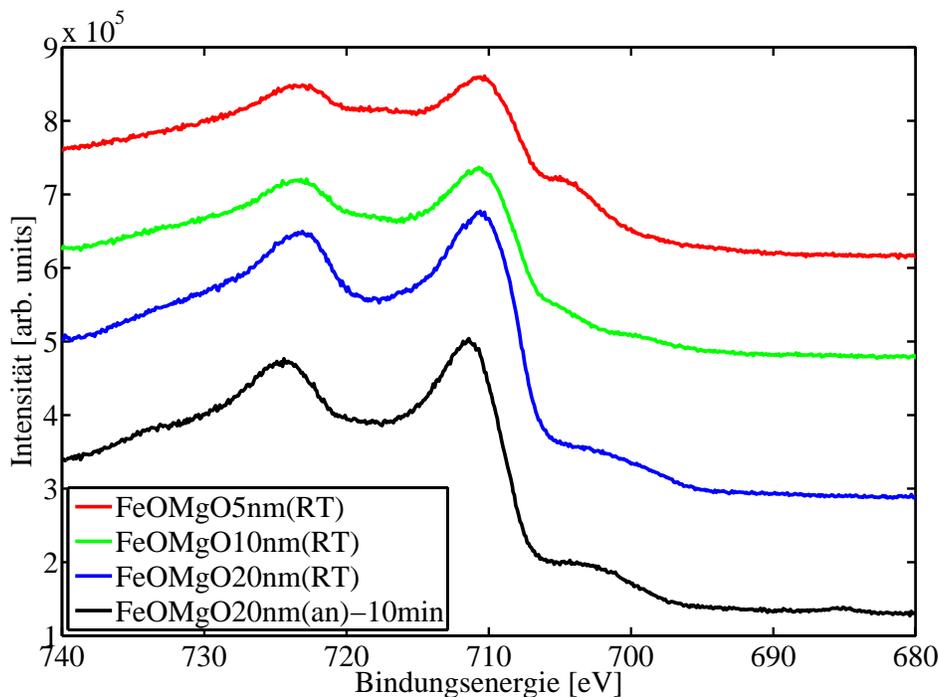
<sup>3</sup>UHV: Ultrahochvakuum

(FeOMgO10nm(an)-10min) zunächst kein LEED-Bild zeigte, wurde sie nach dem Aufdampfen bei 300°C und einer Sauerstoffatmosphäre von  $10^{-5}$  mbar für 10 min. geheizt. Anschließend war ein deutliches LEED-Bild zu erkennen.

Probenbezeichnung	Substrattemperatur	Schichtdicke [nm]
FeOMgO5nm(RT)	RT	6,0
FeOMgO10nm(RT)	RT	11,3
FeOMgO20nm(RT)	RT	21,5
FeOMgO10nm(an)-10min	300°C	9,7

**Tabelle 7.1:** Übersicht über die Proben mit der mittels XRR bestimmten Schichtdicke [4].

Zusätzlich zu den Proben in [4] wurde noch eine weitere Probe untersucht, die ebenfalls bei Raumtemperatur und einem Sauerstoffdruck von  $10^{-6}$  mbar hergestellt wurde. Diese Probe wird analog zur Probenbezeichnung in [4] als FeOMgO15nm(RT) bezeichnet. Mittels XRR konnte hier eine Schichtdicke von 15,6 nm bestimmt werden.

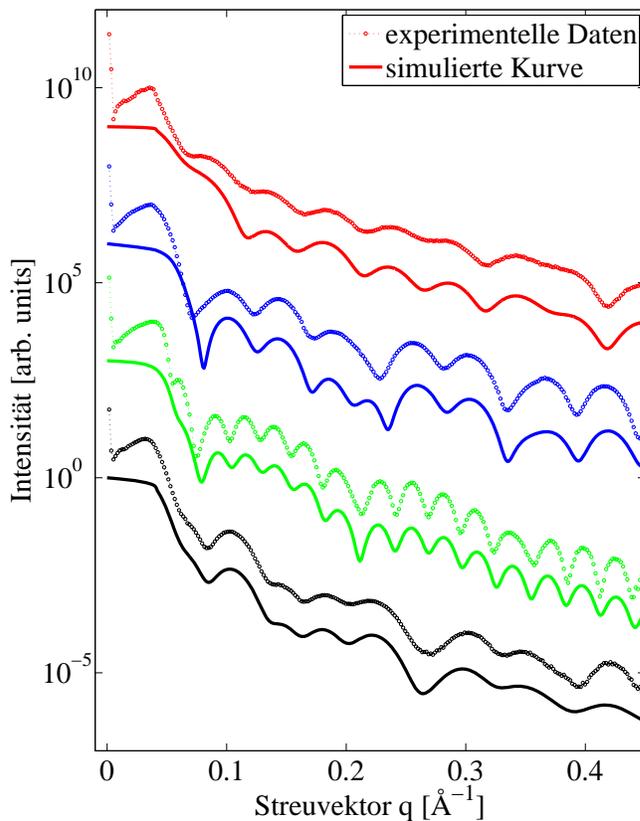


**Abbildung 7.2:** XPS-Messung des Fe<sub>2</sub>p-Peaks. Zu sehen ist die für Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> charakteristische Doppelpeakstruktur. Bei den anderen Eisenoxidspezies (FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) würde laut YAMASHITA [27] noch ein zusätzlicher Zwischenzustand zwischen den beiden Peaks auftauchen.

## 7.2 Vorcharakterisierung der Oxidschichten

Nach dem Aufbringen der Eisenoxidfilme war im LEED eine deutliche  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Struktur zu erkennen (vergleiche Abb. 7.1). XPS Messungen des  $\text{Fe}2p$ -Peaks (Abb. 7.2) zeigen ebenfalls eine für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  charakteristische Peakstruktur [4]. Aus XRR-Simulationen ergeben sich für die vier Proben Schichtdicken von 6,0 nm, 11,3 nm, 21,5 nm und 9,7 nm (vergleiche Tabelle 7.1 und Abb. 7.3).

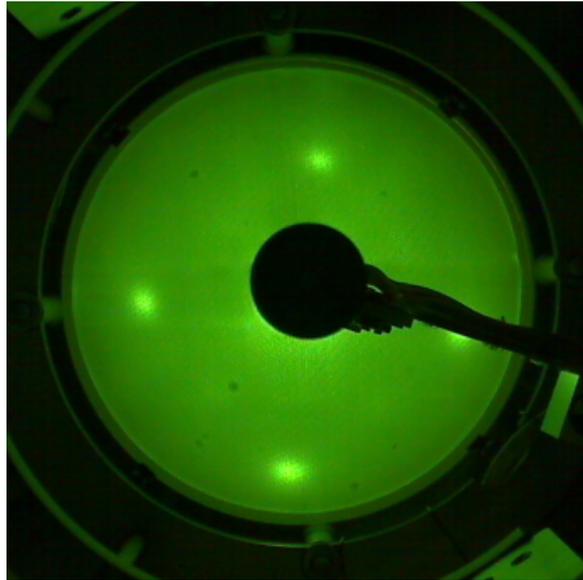
Die Information über die chemische Zusammensetzung, die mit XPS bestimmt wurde, ist dabei für die im Folgenden durchgeführten Untersuchungen wichtig, da  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  eine sehr ähnliche Struktur mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten aufweisen (siehe Abschnitt 2.12) und daher eine Unterscheidung der beiden Oxidspezies mittels Röntgenbeugung sehr schwierig ist.



**Abbildung 7.3:** Röntgenreflektometriemessungen und Simulationen für die Proben  $\text{FeOMgO}5\text{nm(RT)}$  (rot),  $\text{FeOMgO}10\text{nm(RT)}$  (blau),  $\text{FeOMgO}20\text{nm(RT)}$  (grün) und  $\text{FeOMgO}10\text{nm(an)-10min}$  (schwarz) aus [4]. Die experimentellen Daten sind jeweils als offene Kreise dargestellt und die simulierten Daten als durchgezogene Linien.

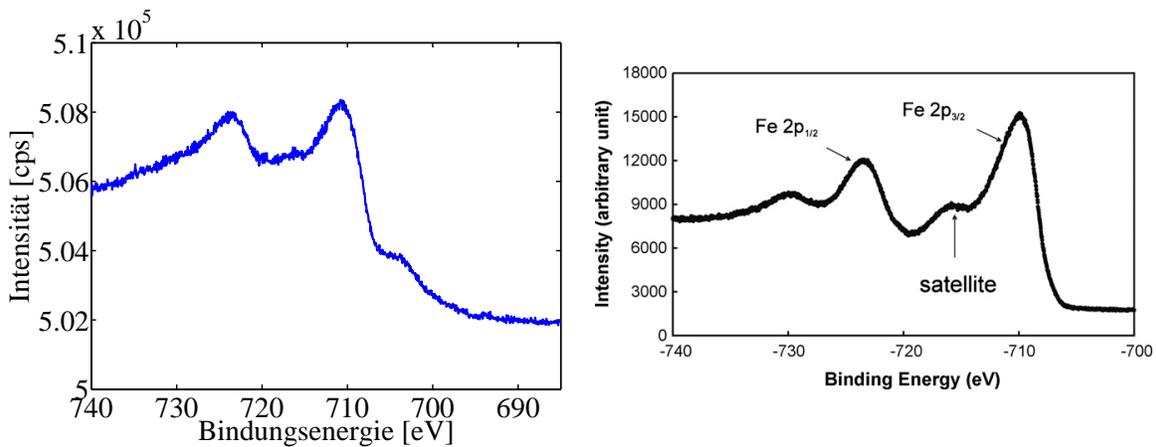
Die Probe  $\text{FeOMgO}15\text{nm(RT)}$  unterscheidet sich sowohl im LEED-Bild als auch in der XPS-Messung deutlich von den in [4] vorgestellten Proben. Im LEED (vergleiche Abb. 7.4) ist lediglich eine dem  $\text{MgO}$ -Substrat entsprechende Struktur zu erkennen, so dass es sich hier um Wüstit ( $\text{FeO}$ ) handeln könnte. Dieses kristallisiert wie auch  $\text{MgO}$  in der Steinsalzstruktur und besitzt eine mit  $\text{MgO}$  vergleichbare Gitterkonstante (vergleiche Abschnitt 2.12). In der XPS-Messung taucht zwischen den beiden  $\text{Fe}2p$ -Peaks ein zusätzlicher schwacher Satellit auf (siehe Abb. 7.5).

Betrachtet man die Untersuchungen von YAMASHITA [27], so stellt man fest, dass ein solcher Satellit charakteristisch für Wüstit ( $\text{FeO}$ ) ist. Allerdings ist der Satellit bei der in [27] gezeigten Messung deutlich stärker ausgeprägt. Bei der Probe  $\text{FeOMgO}15\text{nm(RT)}$  handelt es sich daher

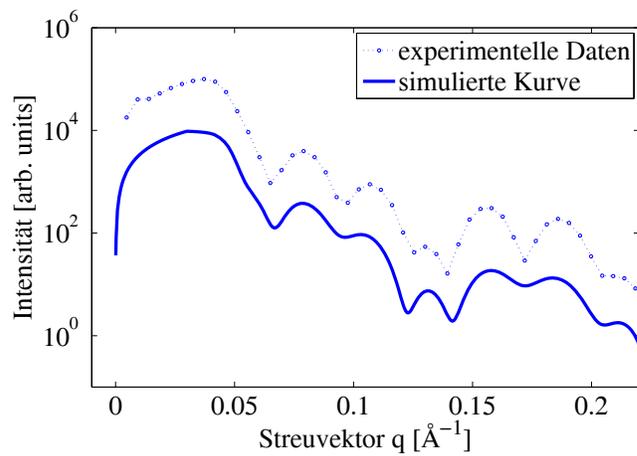


**Abbildung 7.4:** LEED-Aufnahme der Probe FeOMgO15nm(RT) bei einer Energie von 68 eV. Man erkennt, dass es sich hier um eine Struktur handelt, die ein ähnliches Beugungsbild wie MgO liefert.

vermutlich nicht um reines FeO, sondern um eine Mischung aus FeO und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Abbildung 7.5:** Links die XPS-Messung des Fe2p-Peaks der Probe FeOMgO15nm(RT). Zusätzlich zum Fe2p<sub>1/2</sub> und Fe2p<sub>3/2</sub> taucht noch ein schwacher Satellit zwischen den beiden Peaks nahe dem Fe2p<sub>3/2</sub> Peak auf. Vergleicht man dies mit den Untersuchungen von YAMASHITA [27] (rechts), so ist dieser Satellit charakteristisch für FeO (Wüstit). Bei YAMASHITA ist der Satellit jedoch sehr viel deutlicher ausgeprägt als bei der Probe FeOMgO15nm(RT).



**Abbildung 7.6:** Röntgenreflektometriemessungen und Simulationen für die Proben FeOMgO15nm(RT). Die experimentellen Daten sind jeweils als offene Kreise dargestellt und die simulierten Daten als durchgezogene Linien. Die Simulation ergibt eine Schichtdicke von 15,4 nm für den Eisenoxidfilm.



## 8 Simulations- und Messergebnisse

In diesem Abschnitt sollen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Röntgenbeugungsmessungen und Untersuchungen vorgestellt werden. Beim Betrachten der folgenden Mess- und Simulationsergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die Einheitszelle von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  etwas kleiner als die doppelte  $\text{MgO}$ -Einheitszelle ist. Passt sich die aufgebrauchte  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht lateral an die Substrateinheitszelle an, so muss die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Einheitszelle lateral gestreckt werden. Zur Volumenerhaltung müsste demnach die Einheitszelle in vertikaler Richtung gestaucht werden. Die bestimmte vertikale Gitterkonstante sollte somit unterhalb der für ein Bulk-Kristall von  $c_{\text{Bulk}} = 4,198 \text{ \AA}$  liegen. Dies sollte bei dünnen Schichten besonders stark ins Gewicht fallen, da zu erwarten ist, dass die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Lagen mit zunehmender Entfernung zum Substrat immer weiter relaxieren.

Alle Messungen der spekularen Beugung wurden in der  $\theta$ - $2\theta$ -Geometrie aufgenommen. Die hier vorgestellten Messungen der nichtspekularen Stangen wurden mittels GIXRD, das heißt mit streifendem Einfall gemessen. Dabei war die Probe horizontal eingebaut. Der Einfallswinkel betrug hier jeweils  $\omega = 0,3^\circ$ . Für die spekulare Beugung ist bei 10keV eine Messung bis etwa  $L = 3$  möglich, allerdings ist aufgrund des großen Einfallswinkels der Beitrag der Schicht an der gebeugten Intensität so gering, dass hier nur noch der Substrat-Peak zu erkennen ist. Bei GIXRD hängt der in vertikaler Richtung maximal erreichbare Streuvektor von der  $H$ - und  $K$ - Position ab. Für die (01)- und (11)-Stange ist dies bei 10keV etwa  $L = 1,3$ . Um höhere Streuvektoren zu erreichen wäre eine höhere Photonenenergie und damit eine kleinere Wellenlänge nötig.

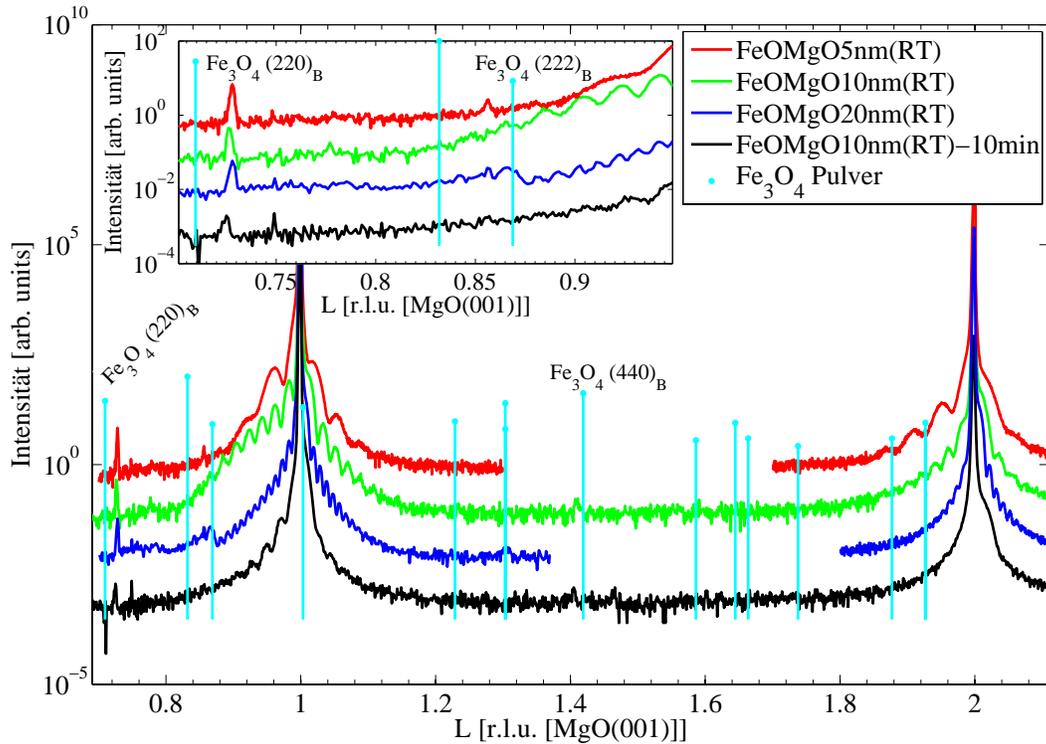
Weiter ist zu beachten, dass die Messungen im Oktober 2008 mit einem NaI-Punkt-detektor durchgeführt wurden, während die Messungen im Februar und April 2009 mit dem Mythen-Detektor des Paul Scherrer Instituts. Dabei handelt es sich um einen Liniendetektor mit 1280 Pixeln. Für die Messungen wurde jeweils über die *Region of Interest* (ROI) integriert. Als ROI wurden bei den Messungen jeweils die mittleren 80 Pixel verwendet. Der Detektor wurde jeweils in Richtung des Motors *ftr* eingebaut.

Da in dem von uns verwendeten Messaufbau der Einsatz der *UB-Matrix* nicht möglich war, wurden die Messungen mittels der Substratpeaks kalibriert. Hinzu kommen die in Abschnitt 5.3 vorgestellten Korrekturfaktoren. Die *UB-Matrix* korrigiert Abweichungen der gemessenen Peakpositionen von den theoretisch berechneten Winkelpositionen.

Um einen ersten Überblick über die im Folgenden näher untersuchten Proben zu erhalten, ist in Abb. 8.1 eine Übersicht über die Messungen mittels spekulärer Beugung gezeigt. Die Messungen wurden innerhalb von zwei Wochen nach der Herstellung der Proben im Oktober 2008 am Hasylab-Messplatz W1 durchgeführt. Dabei wurde eine Photonenenergie von 10 keV verwendet. Dies entspricht einer Wellenlänge von  $\lambda = 1,24 \text{ \AA}$ .

Für die bei Raumtemperatur hergestellten Proben sind deutliche Fringes nahe der BRAGG-Peaks bei  $L = 1$  und  $L = 2$  zu erkennen. Bei der bei  $300^\circ\text{C}$  hergestellten Probe  $\text{FeOMgO10nm(RT)10min}$  sind bei  $L = 1$  noch Fringes zu erkennen, bei  $L = 2$  jedoch nicht mehr. Dies deutet auf eine höhere Rauheit der aufgebrauchten Schicht hin.

Weiter fällt bei allen Proben ein Peak bei  $L \approx 0.72$  auf. Diese Position liegt nahe der  $(220)_B$ -Position von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Pulver. Bei den beiden Proben für die zwischen  $L = 1$  und  $L = 2$  gemessen wurde ist ebenfalls nahe der  $(440)_B$ -Position ein schwacher Peak zu erkennen. Bei der Probe  $\text{FeOMgO20nm(RT)}$  fällt außerdem ein breiter Peak nahe der  $(222)_B$ -Position auf. Daraus

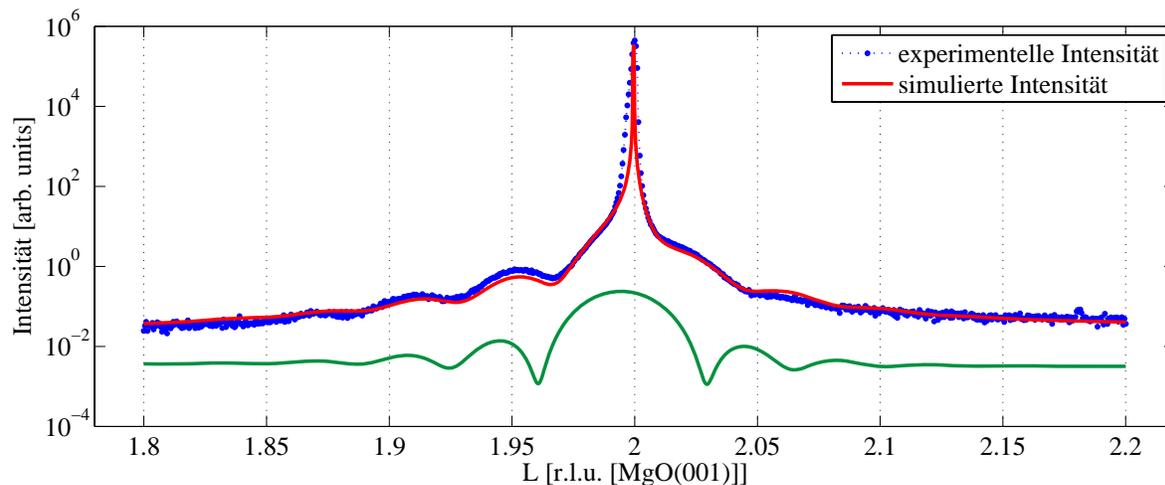


**Abbildung 8.1:** Die Abbildung zeigt eine Übersicht über die Messungen der spekularen Röntgenbeugung für die Magnetitfilme. Zusätzlich sind die Reflexpositionen von Pulverdiffraktometrie-messungen an Magnetit eingezeichnet (cyan). Bei allen Proben sind deutlich die Substratreflexe, sowie die Fringes zu erkennen. Daraus lässt sich folgern, dass es sich um lateral gut geordnete Schichten handelt. Weiter fällt bei allen Proben ein deutlicher Peak auf, der nahe dem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (220)<sub>B</sub> liegt. Bei einigen Proben tritt weiter ein Reflex nahe des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (222)<sub>B</sub>-Reflexes auf. Bei den Proben FeOMgO10nm(RT) und FeOMgO10nm(an)-10min wurde auch im Bereich zwischen  $L = 1$  und  $L = 2$  gemessen. Hier ist bei beiden Proben schwach ein Reflex nahe des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (440)<sub>B</sub>-Reflexes zu beobachten. Wir müssen somit feststellen, dass trotz der Fringes, die auf ein gut geordneten Film hinweisen, deutliche polykristalline Anteile zu beobachten sind.

lässt sich schließen, dass trotz der guten Ordnung der Schichten, welche an den deutlichen Fringes zu erkennen ist, die Proben einen relativ hohen polykristallinen Anteil aufweisen.

## 8.1 Probe: FeOMgO5nm(RT)

Die Probe FeOMgO5nm(RT) ist mit einer durch XRR bestimmten Schichtdicke von 6,0 nm die dünnste hier untersuchte Schicht. In Abb. 8.2 ist die Messung der spekularen Beugung ( $H = K = 0$ ) bei  $L = 2$  aus dem Oktober 2008 sowie die angepasste Simulation gezeigt. Zur Simulation wird ein Modell verwendet, das aus einer Säule mit einer Substratschicht MgO(001) und einer darauf aufgetragenen Schicht Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> besteht. Als Adsorptionsplatz wird der Platz T<sub>O</sub> angenommen (siehe Kapitel 4.2).

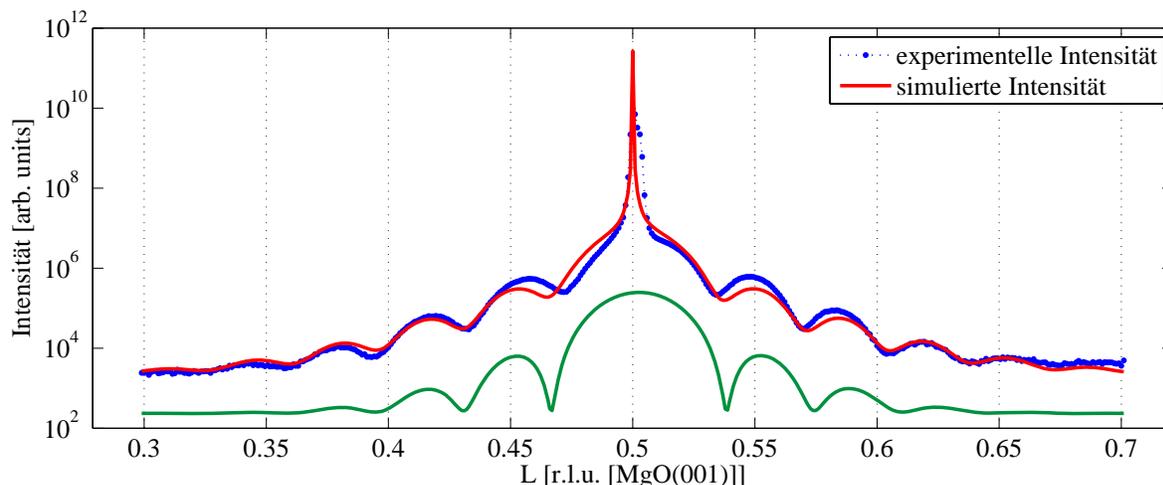


**Abbildung 8.2:** Messung und Simulation der spekularen Beugung ( $H = K = 0$ ) bei  $L = 2$  der Probe FeOMgO5nm(RT). Die experimentellen Daten sind blau dargestellt und die simulierte Intensität rot. Die grüne Kurve zeigt die simulierte Intensität ohne Beitrag vom Substrat.

Die Anpassung (siehe Tab. A.1) des Schichtmodells ergibt für die Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht eine Schichtdicke von 13 Lagen. Die vertikale Gitterkonstante beträgt  $c = 4,221 \text{ \AA}$  und der Grenzflächenabstand  $g_z = 0,23 \text{ nm}$ . Daraus ergibt sich eine Schichtdicke der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht von  $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 5,487 \text{ nm}$  und eine Gesamtschichtdicke  $d_{\text{ges}} = d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + g_z - c_{\text{MgO}} = 5,505 \text{ nm}$ . Dieser Wert liegt leicht unter dem durch XRR bestimmten Wert von 6 nm. Bei der Berechnung der Gesamtschichtdicke ist die Gitterkonstante der unteren Schicht, in diesem Falle des Substrats, abzuziehen, da der Grenzflächenabstand diese Lage mit einschließt (vgl. Abb. 2.7). Entgegen dem erwarteten Verhalten ist die Gitterkonstante nicht unterhalb der Bulk-Gitterkonstante  $c_{\text{Bulk}} = 4,198 \text{ \AA}$ , sondern sogar über der von MgO. Das heißt die Einheitszelle ist auch in vertikaler Richtung gestreckt.

Zusätzlich zur (00)-Stange wurde ebenfalls bei  $H = 0$  und  $K = 1$  gemessen. Diese Messung wurde am Messplatz BW2 durchgeführt. Allerdings wurde diese Messung erst im April 2009 durchgeführt, so dass zwischen den beiden Messungen etwa ein halbes Jahr liegt. Daher ist es möglich, dass die Probe sich in der Zwischenzeit durch Alterungseffekte verändert hat. Zur Simulation der Daten wurde das gleiche Schichtsystem wie für die Simulation der spekularen Beugung verwendet und angepasst.

Die Anpassung (vgl. Tab. A.2) liefert hier ein anders Ergebnis als für die Messung bei  $H = K = 0$  und  $L = 2$ . Für die Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht erhält man eine Schichtdicke von 14 La-



**Abbildung 8.3:** Messung und Simulation für  $H = 0$  und  $K = 1$  bei  $L = 1/2$  der Probe FeOMgO5nm(RT). Die experimentellen Daten sind blau dargestellt und die simulierte Intensität rot. Die grüne Kurve zeigt die simulierte Intensität ohne Beitrag vom Substrat. Zur besseren Übersicht wurde diese mit einem Faktor  $10^{-2}$  multipliziert.

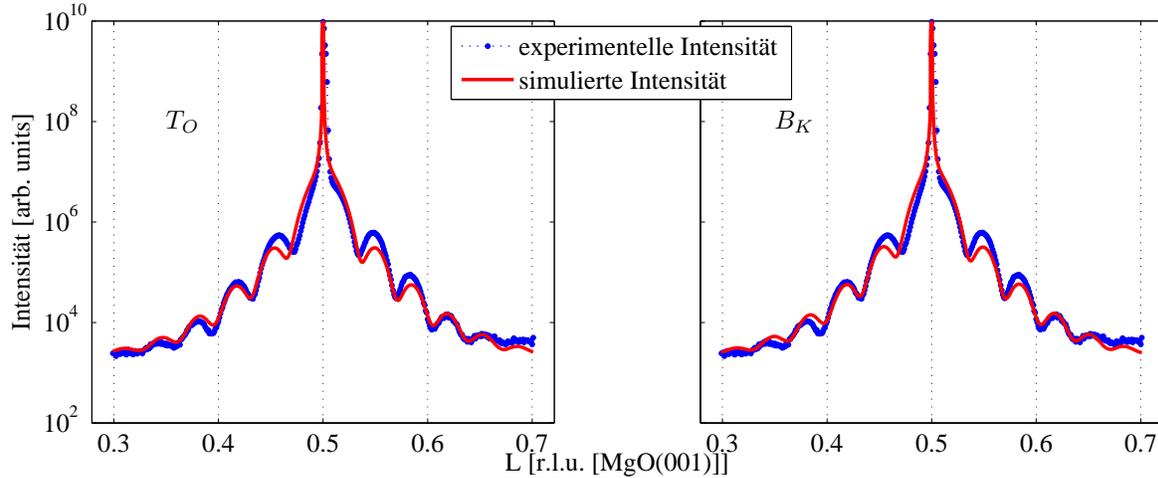
gen. Die Gitterkonstante beträgt hier  $c = 4,191 \text{ \AA}$  und liegt damit unterhalb der Bulk-Gitterkonstante von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Der Grenzflächenabstand beträgt  $g_z = 0,33 \text{ nm}$ . Daraus ergibt sich eine Schichtdicke von  $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 5,867 \text{ nm}$  für die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht und eine Gesamtschichtdicke  $d_{ges} = 5,991 \text{ nm}$ . Damit stimmt sie sehr gut mit dem mittels XRR bestimmten Wert überein.

Neben Alterungseffekten kann auch ein falsch angenommener Adsorptionsplatz als Grund für die abweichende Gitterkonstante nicht ausgeschlossen werden, da der Adsorptionsplatz auf der (00)-Stange keinen Einfluss hat. Daher hat ein falsch angenommener Adsorptionsplatz dort keinen Einfluss. Daher wird die Anpassung für die übrigen in Abschnitt 4.2 vorgestellten Adsorptionsplätze wiederholt. Durch Änderung des Adsorptionsplatzes kann keine deutliche Veränderung in der Gitterkonstante festgestellt werden. Lediglich auf den Grenzflächenabstand hat die Wahl des Adsorptionsplatzes einen erkennbaren Einfluss. Exemplarisch ist in Abb. 8.4 die Anpassung für den Adsorptionsplatz  $B_K$  im Vergleich mit der vorherigen Anpassung gezeigt.

Man erhält für das Modell (vgl. Tab. A.3) mit dem Adsorptionsplatz  $B_K$  eine Gitterkonstante von  $c = 4,194 \text{ \AA}$ , der nur minimal vom Modell mit dem Adsorptionsplatz  $T_O$  abweicht. Für den Grenzflächenabstand erhält man mit  $g_z = 0,43 \text{ nm}$  einen Wert, der sich deutlich von dem bei  $T_O$  unterscheidet.

Daraus folgt, dass ein falscher Adsorptionsplatz nicht der Grund für die Abweichung von der auf der (00)-Stange bestimmten Gitterkonstante sein kann. Weiter zeigt sich hier das schon in Abschnitt 4.2 erwähnte Problem, dass ein falscher Adsorptionsplatz im Modell durch eine Änderung des Grenzflächenabstands kompensiert werden kann.

Um festzustellen, ob Alterungseffekte in der Probe für die Änderung der Gitterkonstante verantwortlich sind, betrachten wir nun eine Messung der spekularen Beugung, die zusammen mit der Messung der (01)-Stange im April 2009 am BW2 durchgeführt wurde. Die Messung ist in Abb. 8.5 zusammen mit der Messung aus Oktober 2008 dargestellt.



**Abbildung 8.4:** Vergleich der Simulation für unterschiedliche Adsorptionsplätze bei  $H = 0$ ,  $K = 1$  um  $L = 1/2$  für die Probe FeOMgO5nm(RT). Links für das Modell mit dem Adsorptionsplatz  $T_O$  und rechts mit dem Adsorptionsplatz  $B_K$ . Die beiden Simulationen unterscheiden sich nur sehr geringfügig. Allerdings konnte bei der Simulation links eine niedrigere *gof* erreicht werden. Die mit beiden Modellen bestimmten Gitterkonstanten unterscheiden sich nur minimal.

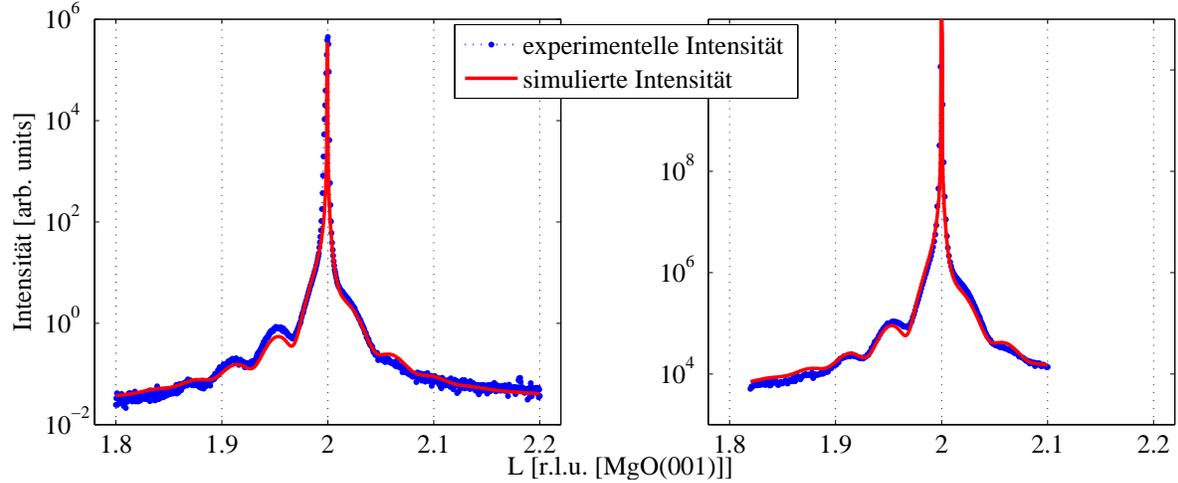
Beide Messungen lassen sich mit dem oben für die Messung aus Oktober 2008 angepassten Modell beschreiben. Lediglich der Faktor  $A_0$  ist hier anzupassen, da sich die Intensitätsskala aufgrund von Änderungen im Messprogramm verschoben hat. Alterungseffekte sind hier also zu vernachlässigen.

$H, K$	$L$	$c$ [Å]	$g_z$ [nm]	Adsorptionsplatz	Datum der Messung
(00)	2	4,221	0,23	$T_O$	Oktober 2008
(00)	2	4,221	0,23	$T_O$	April 2009
(01)	0,5	4,191	0,33	$T_O$	April 2009
(01)	0,5	4,194	0,43	$B_K$	April 2009

**Tabelle 8.1:** Übersicht über die für die Probe FeOMgO5nm(RT) ermittelten Gitterkonstanten.

In Tab. 8.1 findet sich eine Übersicht über die für die Probe FeOMgO5nm(RT) bestimmten Gitterkonstanten. Hier muss man feststellen, dass die auf der (00)-Stange und auf der (01)-Stange bestimmten Werte deutlich von einander abweichen.

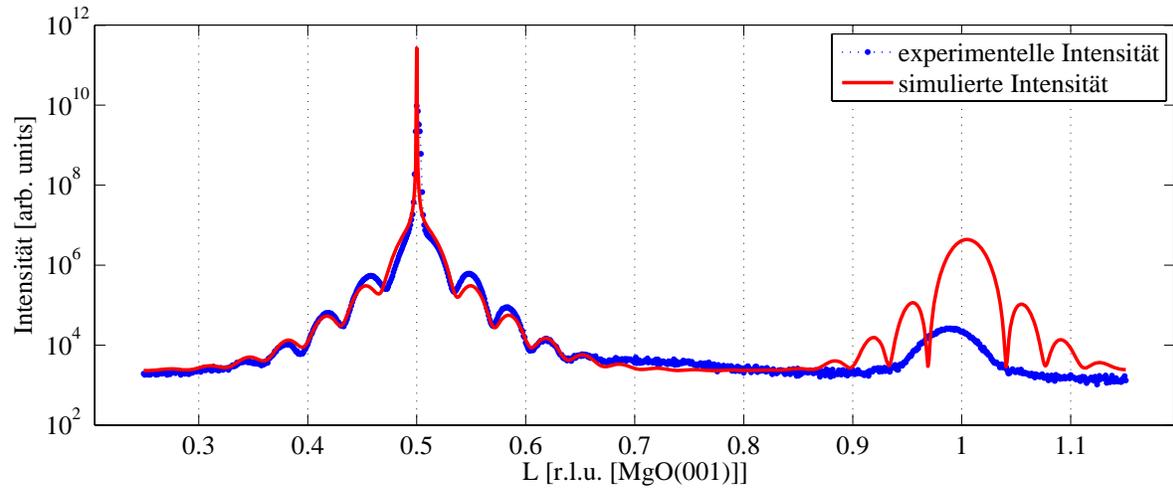
Bisher haben wir die Simulation des Modells in Tab. A.2 für die (01)-Stange nur im Bereich um  $L = 1/2$  betrachtet. Hier stimmt die Anpassung gut mit den experimentellen Daten überein. In Abb. 8.6 ist der Verlauf der simulierten und gemessenen Intensität auch bei  $L = 1$  gezeigt. Hier muss man feststellen, dass gemessene und simulierte Intensität deutlich voneinander Abweichen. Im Vergleich zwischen gemessener und simulierter Intensität fällt zunächst



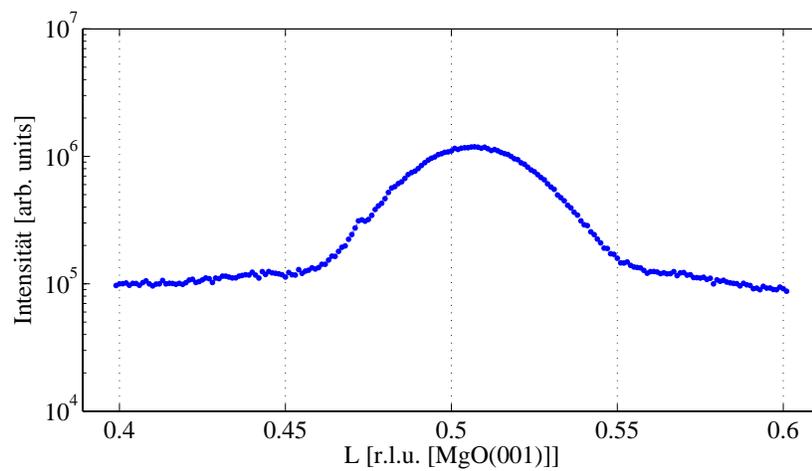
**Abbildung 8.5:** Messung der spekularen Beugung der Probe FeOMgO5nm(RT) zur Untersuchung der Probenalterung. Links die Messung und Simulation aus Oktober 2008 und rechts Messung und Simulation aus April 2009. Bis auf den Faktor  $A_0$  passt hier für beide Messungen das Modell in Tab. A.1 sehr gut.

auf, dass in der gemessenen Kurve keine Laue-Oszillationen zu erkennen sind. Weiter ist die Intensität des Peaks deutlich schwächer und er ist verbreitert. Die Abnahme der Intensität kann durch eine im Abschnitt 4.3 beschriebene Unordnung im Eisenuntergitter erklärt werden. Die hier beobachtete Verbreiterung des Peaks war in den Untersuchungen in Abschnitt 4.3 allerdings nicht zu beobachten. Weiter fällt hier auf, dass Peakposition von Simulation und Messung hier deutlich voneinander Abweichen. Die Peakposition entspricht einer vertikalen Gitterkonstanten von  $c = 4,257 \text{ \AA}$ . Dieser Wert stimmt deutlich besser mit dem Ergebnis der spekularen Beugung überein, als die Analyse des  $(0, 1, 1/2)_S$ -Peaks. Der gleiche Effekt ist auch am  $(1/2, 1/2, 1/2)_S$ -Peak zu beobachten. In Abb. 8.7 ist eine Messung dieses Peaks gezeigt. Wie auch der  $(0, 1, 1)_S$ -Peak ist dieser stark verbreitert und es sind keine Oszillationen zu beobachten.

Bei den drei gezeigten Messungen fällt auf, dass jedes Mal der Substrat-Peak in der Messung breiter ist als in der Simulation. Der Grund für dieses Verhalten ist unklar, jedoch erschwert dies die Anpassung der simulierten an die gemessene Kurve. Dadurch weichen die gemessene und simulierte Intensität nahe des MgO-Peaks zum Teil deutlich voneinander ab.



**Abbildung 8.6:** Messung und Simulation der Probe FeOMgO5nm(RT) bei  $H = 0$  und  $K = 1$ . Zur Simulation wurde das Modell in Tab. A.2 verwendet.

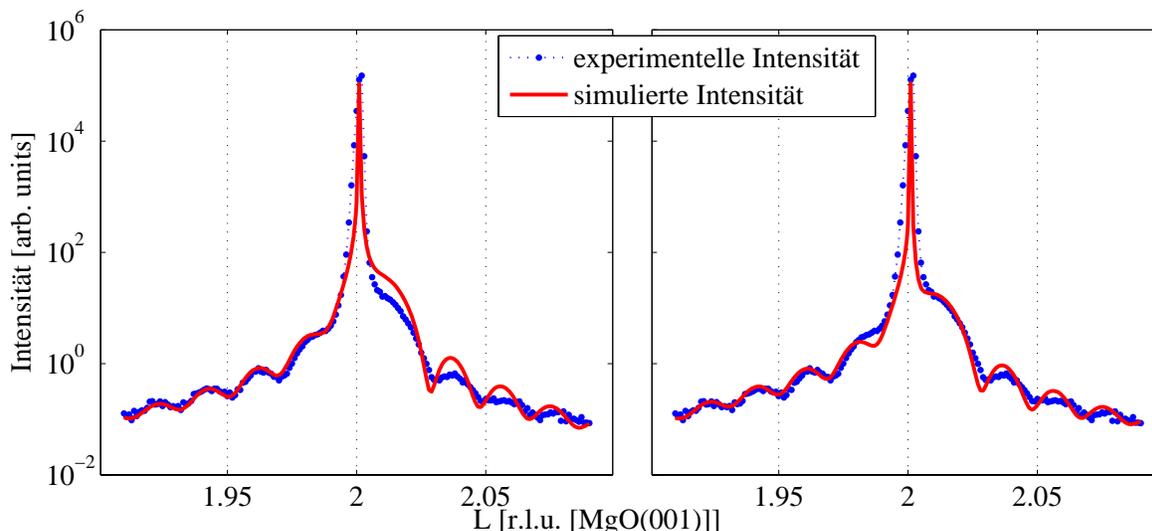


**Abbildung 8.7:** Messung der Probe FeOMgO5nm(RT) bei  $H = K = L = 1/2$ . Der Peak ist stark verbreitert und es sind keine Oszillationen zu erkennen.

## 8.2 Probe: FeOMgO10nm(RT)

Für die Probe FeOMgO10nm(RT) ergab sich durch die XRR-Messung eine Schichtdicke von 11,3 nm. Damit liegt die Schichtdicke zwischen denen der übrigen Schichten.

Abb. 8.8 zeigt die Messung der spekularen Beugung bei  $L = 2$ . Die Messung wurde im Oktober 2008 am Messplatz W1 durchgeführt. Zur Anpassung wird ein Modell aus 26 Lagen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  angenommen. Als Adsorptionsplatz nehmen wir den  $\text{T}_\text{O}$ -Platz an.

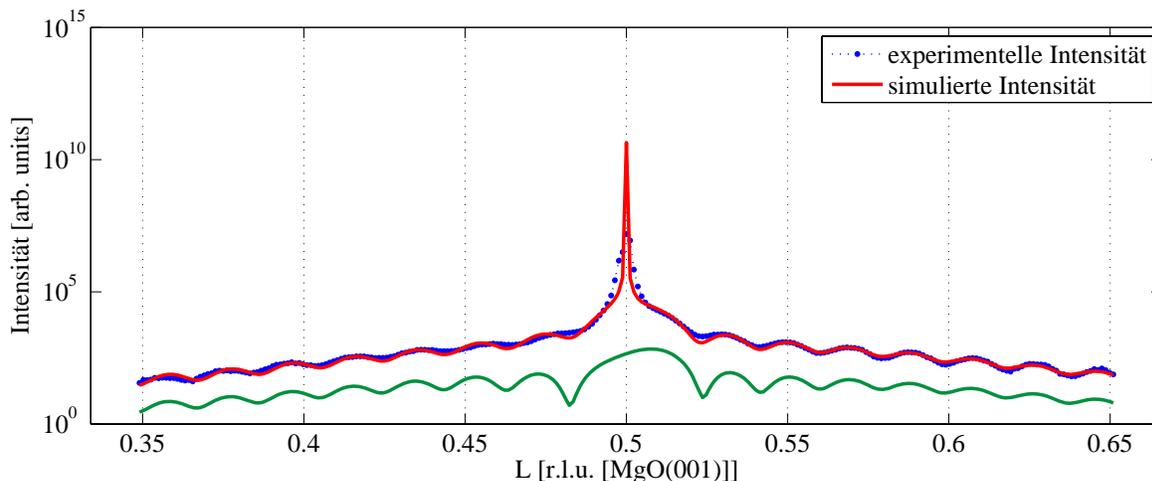


**Abbildung 8.8:** Messung und Simulation der spekularen Beugung bei  $L = 2$ . Links die Simulation für ein Modell aus einer Schicht  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auf  $\text{MgO}(001)$  (siehe Tab. A.4). Hier ergibt sich links vom Substratpeak eine sehr gute Anpassung, allerdings ist die Intensität rechts vom Substratpeak zu hoch, auch wenn die Position der Maxima der Laue-Oszillationen mit denen in der Messung übereinstimmen. Rechts ist die Simulation für ein Modell (siehe Tab. A.5) mit einer Schicht aus 4 Lagen  $\text{FeO}$  zwischen der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht und dem  $\text{MgO}(001)$ .

Aus der Anpassung erhalten wir eine Gitterkonstante von  $c = 4,187 \text{ \AA}$ . Daraus ergibt sich eine Schichtdicke von  $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 10,885 \text{ nm}$ . Der Grenzflächenabstand beträgt  $g_z = 0,397 \text{ nm}$ . Damit ergibt sich eine Gesamtschichtdicke von  $d_{ges} = 10,072 \text{ nm}$ . Die hier ermittelte Schichtdicke liegt somit leicht unterhalb der mit XRR bestimmten Schichtdicke von 11,3 nm. Obwohl die Oszillationen links vom Substratpeak sehr gut angepasst werden konnten, liegt die simulierte Intensität rechts vom Substratpeak deutlich über der gemessenen. Daher fügen wir in unser Modell eine Interfaceschicht aus 4 Lagen  $\text{FeO}$  ein und wiederholen die Anpassung.  $\text{FeO}$  wird hier angenommen, da es die gleiche Kristallstruktur wie auch das Substrat  $\text{MgO}$  aufweist. Das Ergebnis ist in Abb.8.8 rechts dargestellt. Hier werden die Oszillationen rechts vom Substratpeak sehr viel besser angepasst. Wir erhalten für die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht eine Gitterkonstante von  $c_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 4,194 \text{ \AA}$  und einen Grenzflächenabstand  $g_{z,\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,271 \text{ nm}$ . Damit erhalten wir eine Schichtdicke von  $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 10,904 \text{ nm}$ . Für die  $\text{FeO}$ -Interfaceschicht erhalten wir eine Gitterkonstante von  $c_{\text{FeO}} = 2,098 \text{ \AA}$  und einen Grenzflächenabstand  $g_{z,\text{FeO}} = 0,216 \text{ nm}$ . Daraus resultiert eine Schichtdicke von  $d_{\text{FeO}} = 0,839 \text{ nm}$ . Für die Gesamtschichtdicke ergibt sich  $d_{ges} = 12,020 \text{ nm}$ . Damit liegt diese leicht über der mit XRR bestimmten Schicht-

dicke von 11,3 nm. Problematisch ist hier allerdings die Lagenzahl der Interfaceschicht. Auch mit einer Lagenzahl von 2 oder 3 Lagen lassen sich gute Ergebnisse erzielen. Aufgrund der geringen Lagenzahl wären Laue-Oszillationen breiter als der hier gemessene Bereich, so dass man nicht wie bei der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht aus dem Abstand der Maxima auf eine ungefähre Lagenzahl schließen kann. Auch mit den Optimierungsverfahren ist es schwierig die Lagenzahl anzupassen, da für die Lagenzahl nur ganzzahlige Werte sinnvoll sind, bei der Anpassung aber auch nicht ganzzahlige Lagenzahlen möglich sind, die zu unrealistischen Intensitätsverläufen führen. Als Hinweis auf die tatsächliche Schichtdicke kann jedoch die XRR-Auswertung dienen. Da die mit XRR bestimmte Schichtdicke und die mit einer Interfaceschicht aus 4 Lagen FeO bestimmte Gesamtschichtdicke gut übereinstimmen, lässt sich folgern, dass 4 Lagen ein realistischer Wert ist.

Neben der spekularen Beugung wurde ebenfalls die (01)-Stange mit GIXRD gemessen. Diese Messung wurde im Februar 2009 am Messplatz W1 mit einer Photonenenergie von 10,5 keV durchgeführt. Damit liegen zwischen dieser und der Messung der spekularen Beugung etwa vier Monate, so dass auch hier Alterungseffekte denkbar sind. Für die Simulation wird wieder ein Modell aus 26 Lagen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auf einer Interfaceschicht aus 1 Lage FeO auf MgO(001) angenommen. Abb. 8.9 zeigt die Messung sowie die simulierte Intensität des angepassten Modells.



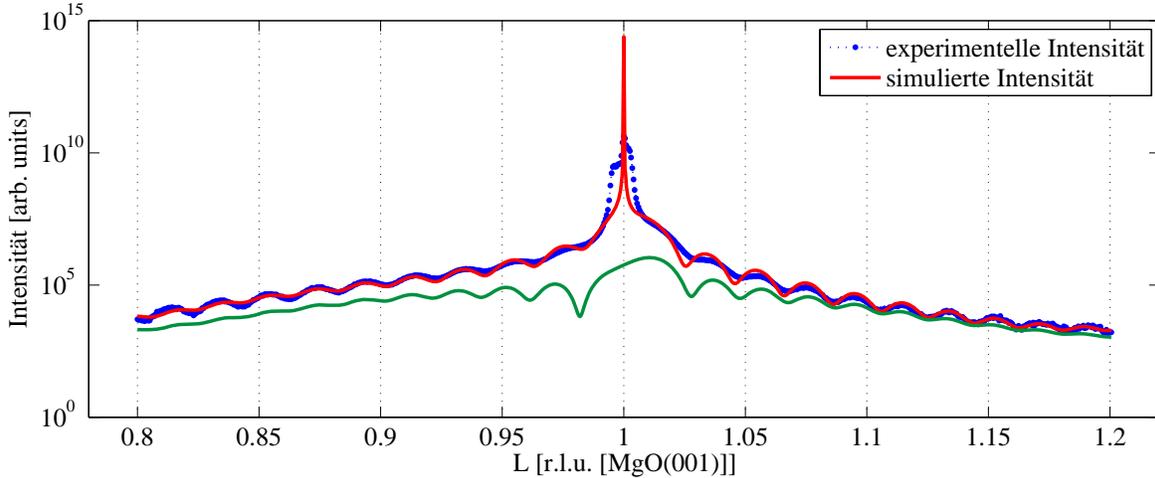
**Abbildung 8.9:** Messung und Simulation der gebeugten Intensität der Probe FeOMgO10nm(RT) bei  $H = 0$ ,  $K = 1$  und  $L = 1/2$ . Die gemessene Intensität ist blau dargestellt, die simulierte rot. Die grüne Kurve stellt die simulierte Intensität ohne Beitrag vom Substrat da. Das zur Simulation verwendete Modell ist in Tab. A.6 zu finden.

Durch die Anpassung erhalten wir für die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht eine Gitterkonstante von  $c_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 4,171 \text{ \AA}$  und einen Grenzflächenabstand von  $g_{z,\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,185 \text{ nm}$ . Für die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht ergibt sich eine Schichtdicke von  $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 10,845 \text{ nm}$ . Für die Grenzschicht erhalten wir für die Gitterkonstante den Wert  $c_{\text{FeO}} = 2,052 \text{ \AA}$  und für den Grenzflächenabstand  $g_{z,\text{FeO}} = 0,175 \text{ nm}$ . Damit beträgt die Dicke der Interfaceschicht  $d_{\text{FeO}} = 0,205 \text{ nm}$ . Die Gesamtschichtdicke beträgt somit  $d_{\text{ges}} = 11,205 \text{ nm}$  und stimmt sehr gut mit der durch XRR bestimmten Schichtdicke von 11,3 nm überein.

Mit der Anpassung wird der Kurvenverlauf der Messung rechts vom Substrat sehr gut wieder-

gegeben. Links vom Substrat scheint der Abstand der Maxima aus Messung und Simulation nicht exakt zu passen.

Ebenfalls im Februar 2009 wurde die (11)-Stange gemessen. Die Messung und die dazugehörige simulierte Kurve sind in Abb. 8.10 zu finden. Zur Anpassung wird hier im Gegensatz zu den bisher für diese Probe untersuchten Messungen eine  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht aus 24 Lagen verwendet. Weiter wird hier eine Interfaceschicht aus 4 Lagen FeO angenommen.



**Abbildung 8.10:** Messung und Simulation der gebeugten Intensität der Probe  $\text{FeOMgO10nm(RT)}$  bei  $H = 1$ ,  $K = 1$  und  $L = 1$ . Die gemessene Intensität ist blau dargestellt, die simulierte rot. Die grüne Kurve stellt die simulierte Intensität ohne Beitrag vom Substrat da. Das zur Simulation verwendete Modell ist in Tab. A.7 zu finden.

Aus der Anpassung ergibt sich für die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht eine Gitterkonstante von  $c_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 4,185 \text{ \AA}$  und damit eine Schichtdicke von  $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 10,044 \text{ nm}$ . Der Grenzflächenabstand beträgt  $g_{z,\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,547 \text{ nm}$ . Für die FeO-Schicht erhalten wir die Gitterkonstante  $c_{\text{FeO}} = 2,127 \text{ \AA}$  und eine Schichtdicke  $d_{\text{FeO}} = 0,851 \text{ nm}$ . Der Grenzflächenabstand beträgt  $g_{z,\text{FeO}} = 0,209 \text{ nm}$ . Somit ergibt sich eine Gesamtschichtdicke von  $d_{ges} = 10,990 \text{ nm}$ .

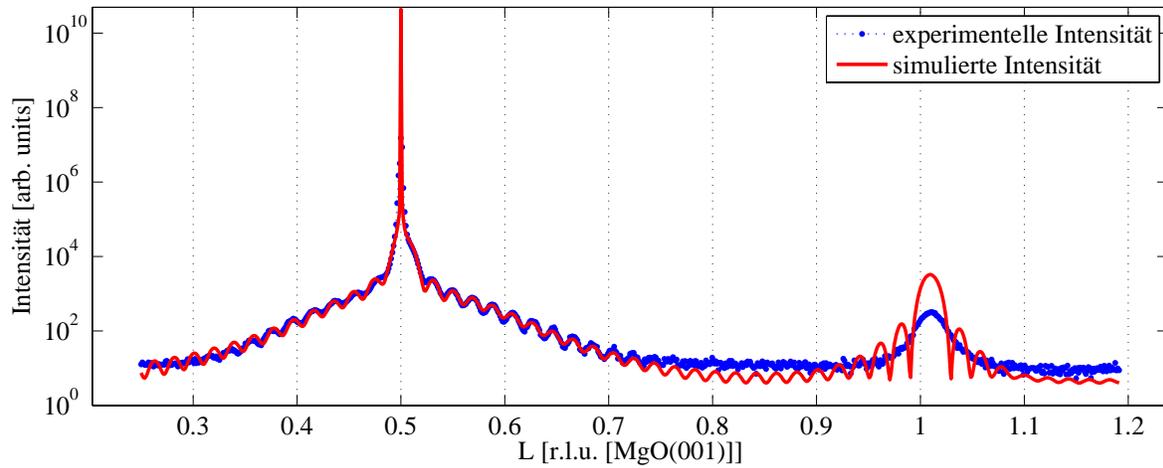
Bei der Anpassung ist besonders der Bereich nahe des Substratpeaks schlecht angepasst. Auch ist die Form des Substratpeaks sehr ungewöhnlich. Statt eines typischen Substratpeaks taucht hier ein Dreifachpeak auf. Diese Struktur taucht bei den Messungen des  $(111)_S$  Peaks aller Proben unterschiedlich stark ausgeprägt auf. Diese Struktur taucht bei keinem anderen Peak auf.

Tab. 8.2 gibt eine Übersicht über die an den einzelnen Stangen bestimmten Gitterkonstanten. Die auf der (00)-Stange mit einem Modell ohne Interfaceschicht und der (11)-Stange mit Interfaceschicht bestimmten Gitterkonstanten und Grenzflächenabstände stimmen hier sehr gut überein. Das Modell mit Interfaceschicht für die (00)-Stange ergibt eine leicht größere Gitterkonstante und für die (01)-Stange eine leicht kleinere.

Bei der bisherigen Analyse haben wir auf der (01)-Stange nur den Bereich um  $L = 0,5$  betrachtet. Betrachtet man einen größeren Bereich der Stange, so ist bei  $L = 1$  ein Peak vom  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu erwarten, jedoch keiner vom MgO. Simuliert man nun diesen Bereich mit dem bereits für den Bereich um  $L = 0,5$  verwendeten Modell, erhält man den in Abb. 8.11 gezeigten Intensitätsverlauf.

$H, K$	$L$	$c$ [Å]	$g_z$ [nm]	mit Interface Schicht	Datum der Messung
(00)	2	4,187	0,397	nein	Oktober 2008
(00)	2	4,194	0,271	ja	Oktober 2008
(01)	0,5	4,171	0,185	ja	Februar 2009
(11)	1	4,185	0,547	ja	Februar 2009

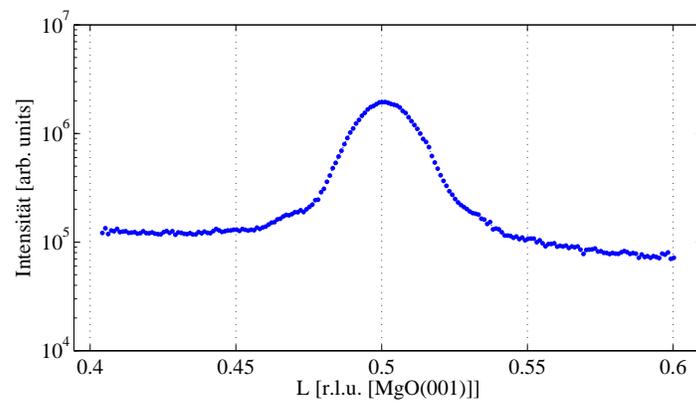
**Tabelle 8.2:** Übersicht über die für die Probe FeOMgO10nm(RT) ermittelten Gitterkonstanten.



**Abbildung 8.11:** Messung der Beugung bei  $H = 0$  und  $K = 1$  für die Probe FeOMgO10nm(RT). Der Bereich um  $L = 0,5$  stimmt sehr gut mit der gemessenen Intensität überein. Allerdings ist der gemessene Peak bei  $L = 1$  deutlich schwächer als in der Simulation.

Hier zeigt sich, dass die Anpassung zwar um  $L = 0,5$  sehr gut passt, allerdings ist die gemessene Intensität um  $L = 1$  deutlich schwächer als die simulierte. Auch sind in der Messung keine Fringes zu erkennen. Dieses Verhalten lässt sich durch eine Unordnung des Eisengitters, wie im Abschnitt 4.3 beschrieben, erklären. Hinzu kommt eine Verbreiterung des Peaks, welche in den Untersuchungen aus Abschnitt 4.3 nicht auftritt.

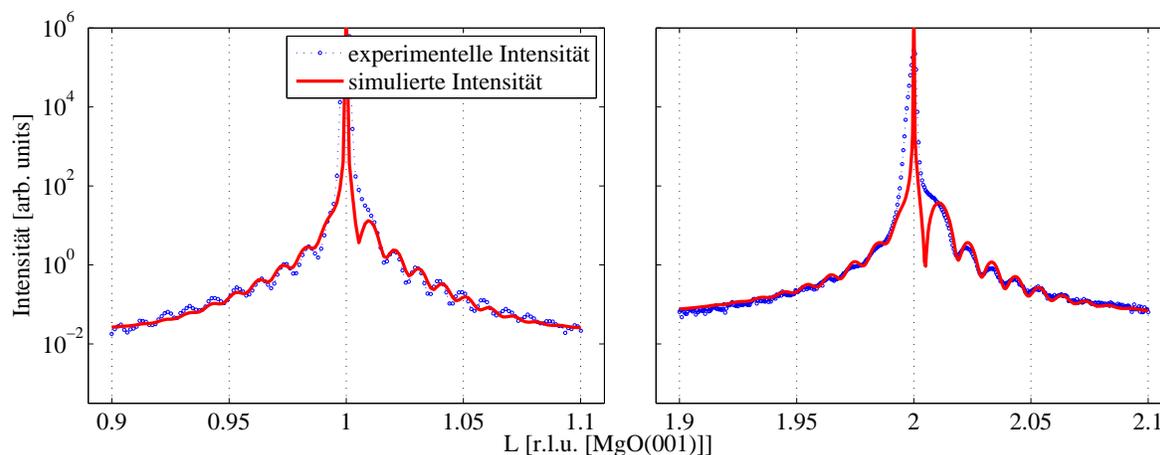
Ein vergleichbares Verhalten zeigt sich bei  $H = K = L = 1/2$  (siehe Abb. 8.12). Hier ist lediglich ein Peak vom Eisenoxid zu erwarten. In der Messung zeigen sich auch hier nur sehr schwache Oszillationen.



**Abbildung 8.12:** Messung der Probe FeOMgO10nm(RT) bei  $H = K = L = 1/2$ . Der Peak ist sehr breit und es sind nur sehr schwache Oszillationen zu erkennen.

### 8.3 Probe: FeOMgO20nm(RT)

Die Probe FeOMgO20nm(RT) ist mit einer durch XRR bestimmten Schichtdicke von 21,5 nm die dickste hier untersuchte Schicht. Betrachtet man zunächst nur die experimentellen Daten der Beugungsmessung bei  $H = K = 0$  für  $L = 1$  und  $L = 2$  in Abb. 8.13, so sieht man hier deutliche Laue-Oszillationen, was auf ein vertikal gut geordnetes Schichtsystem hinweist. Die Modelle, die sich aus der Simulation für  $L = 1$  bzw.  $L = 2$  ergeben, sind in Tabelle A.8 bzw. A.9 dargestellt. Die bei  $L = 1$  und  $L = 2$  verwendeten Modelle werden so angepasst, dass die Gitterkonstante und der Grenzflächenabstand in beiden Modellen jeweils gleich sind. Zur Anpassung wird in beiden Fällen ein Modell aus 49 Lagen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  verwendet. Das Ergebnis der Anpassung ist ebenfalls in Abb. 8.13 dargestellt.

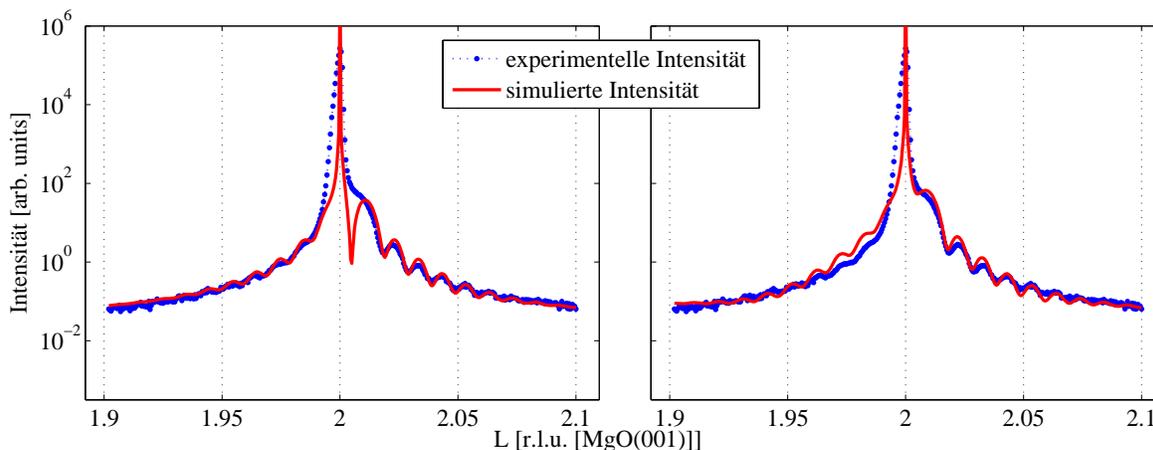


**Abbildung 8.13:** Anpassung des Reflexes bei  $L = 1$  und  $L = 2$  für  $H = K = 0$  für die Probe FeOMgO20nm(RT). Die zur Anpassung verwendeten Modelle wurden so gewählt, dass Grenzflächenabstand und Gitterkonstante für die Messung bei  $L = 1$  und  $L = 2$  gleich sind. Eine Simulation mit einem einzigen Modell, welches sowohl den Bereich um  $L = 1$  als auch um  $L = 2$  gut beschreiben kann, war nicht möglich.

Für die vertikale Gitterkonstante erhält man den Wert  $c = 4,194 \text{ \AA}$  und für den Grenzflächenabstand  $g_z = 0,994 \text{ nm}$ . Für die Schichtdicke der kristallinen Schicht ergibt sich damit  $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 20,550 \text{ nm}$  und somit für die Gesamtdicke der aufgetragenen Schicht  $d_{\text{ges}} = 21,333 \text{ nm}$ . Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem mittels XRR ermittelten Wert von 21,5 nm überein.

Um festzustellen, wie zuverlässig sich aus einer solchen Anpassung die Zusammensetzung der Eisenoxidschicht bestimmen lässt, wird die Messung bei  $L = 2$  ebenfalls mit einem Modell aus einer FeO-Schicht auf MgO(001) (siehe Tab. A.10) untersucht. Das Ergebnis der Anpassung ist in Abb. 8.14 gezeigt.

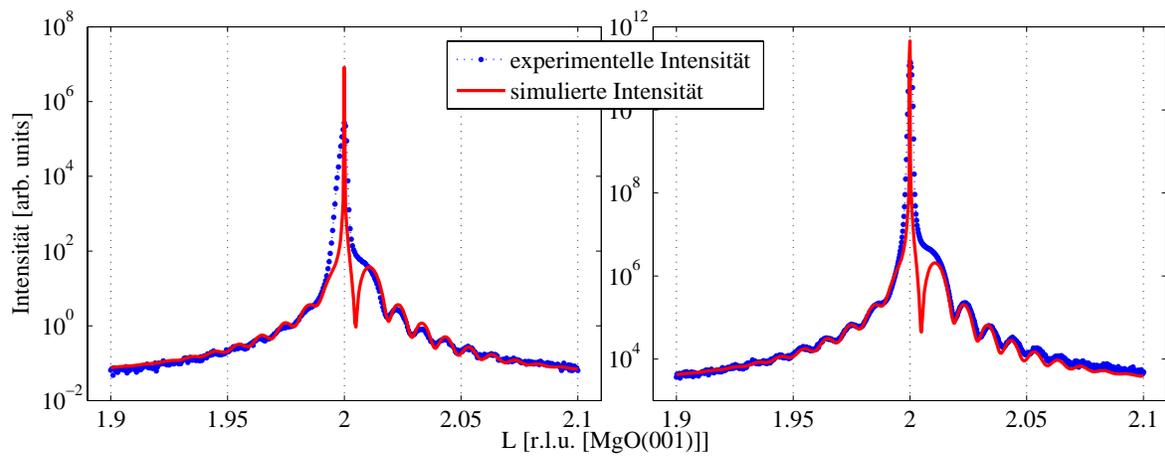
Hier muss man feststellen, dass sich auch mit FeO als Material gute Anpassungsergebnisse erzielen lassen. Ein deutlicher Hinweis darauf, dass es sich nicht um FeO, sondern  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  handelt, ist aber die Gitterkonstante von  $c = 4,193 \text{ \AA}$ . Für FeO wäre hier eine deutlich größere Gitterkonstante zu erwarten. Allerdings wäre es auch möglich, dass das FeO-Gitter vertikal gestaucht ist, auch wenn es zur Volumenerhaltung bei der Anpassung der Einheitszelle an das Substratgitter eigentlich gestreckt werden müsste. Ein noch deutlicherer Hinweis auf die Stöchiometrie



**Abbildung 8.14:** Vergleich einer Anpassung durch ein Modell aus einer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht auf  $\text{MgO}(001)$  (links) und einer  $\text{FeO}$ -Schicht auf  $\text{MgO}(001)$  (rechts). Hier zeigt sich, dass sich auch wenn man  $\text{FeO}$  als Material wählt eine gute Anpassung erreichen lässt. Allerdings ist die hier bestimmte Gitterkonstante deutlich kleiner als die von Bulk- $\text{FeO}$ , so dass man anhand der Gitterkonstanten  $\text{FeO}$  schon mit großer Sicherheit ausschließen kann. Dies lässt sich durch Hinzunehmen der XPS-Messungen bestätigen.

der Eisenoxidschicht ist die in Abschnitt 7 vorgestellte XPS-Messung. Eine weitere Möglichkeit um auszuschließen ist es mittels Röntgenbeugung einen Reflex zu untersuchen, der zwar bei  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auftritt, jedoch nicht bei  $\text{FeO}$ . Dies sind beispielsweise  $(1/2, 1/2, 1/2)_S$  oder  $(0, 1, 1)_S$ . Für diese Probe wurde im Februar 2009 am Messplatz W1 nochmals die spekulare Beugung gemessen. In Abb. 8.15 ist diese Messung der von Oktober 2008 gegenüber gestellt.

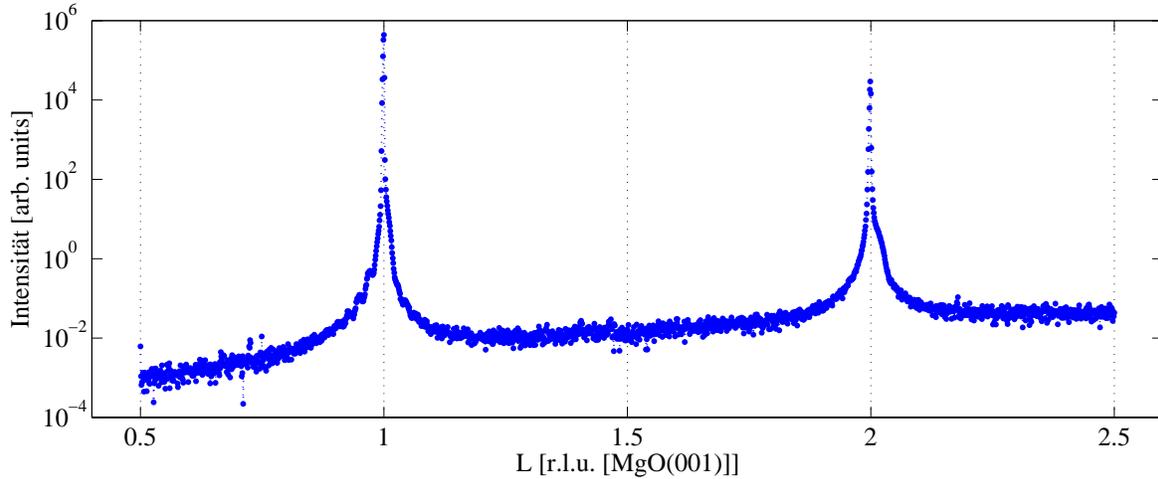
Vergleicht man die beiden Messkurven, so ist hier kaum ein Unterschied zu erkennen. Betrachtet man die Substratpeaks genauer, so ist der Substratpeak in der Messung vom Februar ein wenig schmaler. Diese Abweichung kann allerdings auf Abweichungen bei der Justage der Probe zurückzuführen sein. Um das für die spekulare Beugung bei  $L = 2$  schon an die Messung vom Oktober angepasste Modell auch für die Messung von Februar zu verwenden, muss lediglich der Parameter  $A_0$ , wie bei der Probe  $\text{FeOMgO5nm}(RT)$ , aufgrund der Verschiebung der Intensitätsskala geändert werden um eine gute Anpassung zu erreichen. Somit kann man sagen, dass Alterungseffekte auch hier nicht zu beobachten sind.



**Abbildung 8.15:** Simulation und Messung der spekularen Beugung der Probe FeOMgO20nm(RT) bei  $L = 2$  zur Untersuchung von Alterungseffekten. Links die Messung von Oktober 2008 und rechts die Messung von Februar 2009. Für beide Proben ist die Simulation mit dem bereits oben beschriebenen Modell (vgl. Tab. A.9.) gezeigt. Bei der Messung von Februar muss lediglich der Parameter  $A_0$  angepasst werden.

#### 8.4 Probe: FeOMgO10nm(an)-10min

Die Probe FeOMgO10nm(an)-10min unterscheidet sich in ihren Präparationsbedingungen von den bisher untersuchten Schichten. Hier lag die Temperatur des Substrates nicht wie bisher bei Raumtemperatur, sondern bei 300°C. Da nach dem Aufbringen der Schicht im LEED keine Struktur zu erkennen war, wurde die Probe anschließend in Sauerstoffatmosphäre erhitzt.



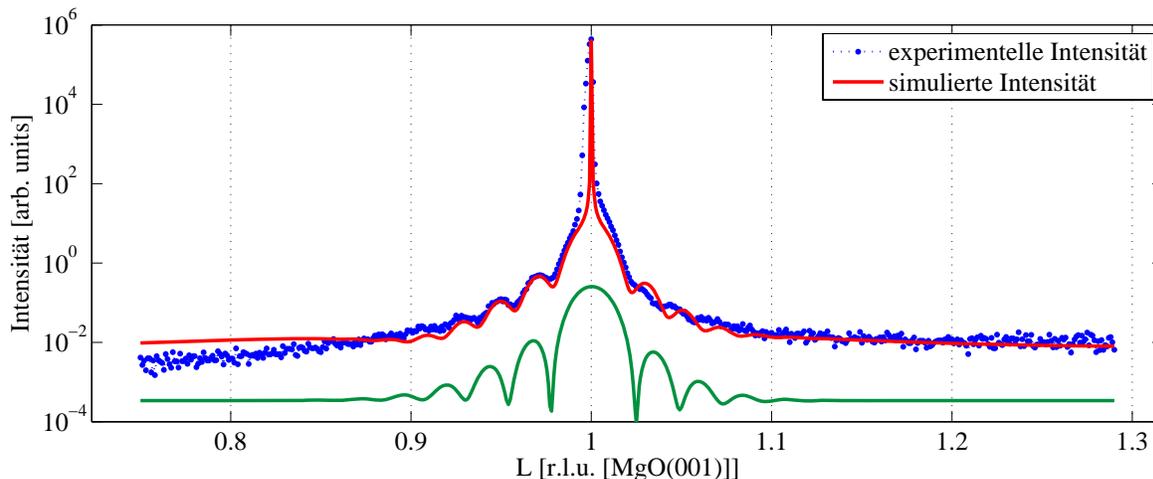
**Abbildung 8.16:** Messung der spekularen Beugung der Probe FeOMgO10nm(an)-10min. Bei  $L = 1$  sind deutlich Fringes links vom Substratpeak zu erkennen. Rechts davon sind Fringes nur recht schwach. Bei  $L = 2$  sind keine Fringes mehr zu erkennen. Daraus lässt sich schließen, dass diese Probe deutlich rauher als die vorherigen Proben ist, bei denen wir bei  $L = 2$  deutliche Fringes beobachten können.

Die Messung wurde wie die Messungen der spekularen Beugung der vorherigen Proben im Oktober 2008 am Messplatz W1 bei einer Photonenenergie von 10 keV durchgeführt. Betrachtet man die Messung in Abb. 8.16, so fällt zunächst auf, dass im Gegensatz zu den bisher untersuchten Proben bei  $L = 2$  keine Oszillationen auftreten. Dies deutet auf eine höhere Rauheit der Schicht hin. Für die Analyse beschränken wir uns daher auf den Bereich um  $L = 1$ .

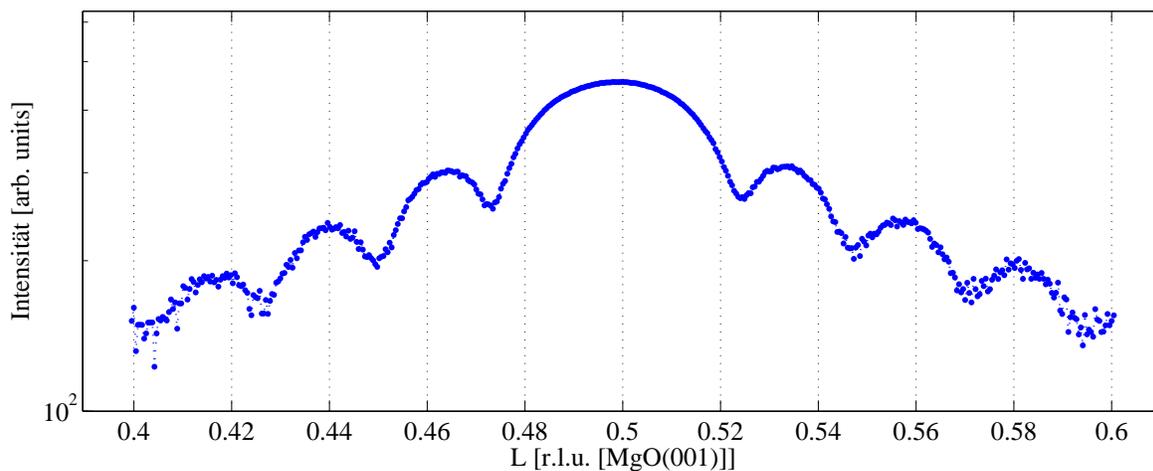
Zur Anpassung wird ein Modell, welches in Tab. A.11 zu finden ist, aus 22 Lagen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auf  $\text{MgO}(001)$  verwendet. Hier erhalten wir für die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht eine vertikale Gitterkonstante von  $c = 4,207 \text{ \AA}$ , woraus sich eine Schichtdicke von  $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 9,255 \text{ nm}$  ergibt. Der Grenzflächenabstand beträgt  $g_z = 1,270 \text{ nm}$ . Daraus ergibt sich eine Gesamtschichtdicke von  $d_{\text{ges}} = 10,315 \text{ nm}$ . Dieser Wert liegt leicht über dem aus XRR bestimmten Wert von  $9,7 \text{ nm}$ . Bei der Anpassung fällt auf, dass simulierte und gemessene Intensität zwar links vom Substratpeak sehr gut übereinstimmen, rechts davon die gemessene Intensität jedoch noch stärker gedämpft ist.

Zusätzlich zur Messung der spekularen Beugung am Messplatz W1 im Oktober 2008 konnte gleichzeitig am Messplatz BW2 mittels GIXRD bei einem Einfallswinkel von  $\omega = 0,3^\circ$  der  $(1/2, 1/2, 1/2)_S$ -Peak gemessen werden. Die Photonenenergie betrug hier ebenfalls 10 keV.

Die Messung des  $(1/2, 1/2, 1/2)_S$ -Peaks zeigt deutliche Fringes, die auf beiden Seiten des Peaks symmetrisch verlaufen. Eine Kalibrierung der Messung war hier nicht möglich, da bei



**Abbildung 8.17:** Anpassung des Reflexes bei  $L = 1$  für die spekulare Beugung der FeOMgO10nm(an)-10min. Die blaue Kurve zeigt die gemessene Intensität, die rote Kurve die Simulation und die grüne Kurve die Simulation ohne Betrag vom Substrat. Zur besseren Übersicht wurde die grüne Kurve mit einem Faktor  $10^{-2}$  multipliziert.



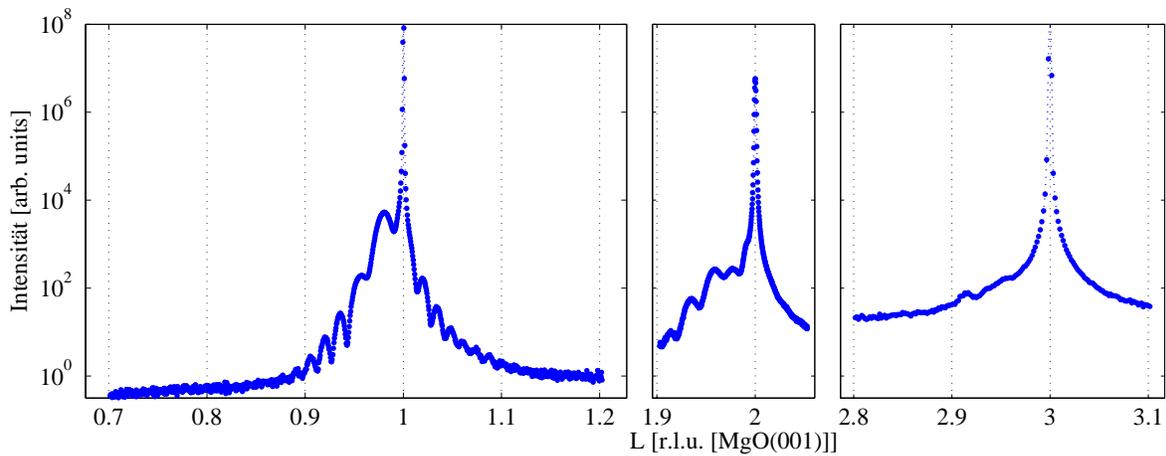
**Abbildung 8.18:** Messung des  $(1/2, 1/2, 1/2)_S$ -Peaks der Probe FeOMgO10nm(an)-10min mittels GIXRD. An dieser Position ist lediglich ein Intensitätsbeitrag der aufgetragenen Schicht zu erwarten. Dies zeigt sich auch in unserer Messung. Hier ist kein Substratpeak zu erkennen. Weiter sieht man, dass die Fringes hier sehr gut ausgeprägt sind.

$H = K = 1/2$  keine MgO-Peaks vorhanden sind. Aus diesem Grund sind hier ebenfalls keine Auswirkungen des Adsorptionsplatzes oder Grenzflächenabstands zu erwarten. Da das Programm *RodsNPlots* auf die Stangen (00), (01), (10) und (11) beschränkt ist und ohne sehr umfangreiche Änderungen im Programm auch nicht entsprechend modifiziert werden kann, dass eine Simulation weiterer Stangen möglich ist, wird hier auf eine Analyse mit *RodsNPlots* verzichtet. Aus dem Abstand der Fringes ergibt sich allerdings, dass die aufgetragene Schicht aus 22 Lagen besteht. Dies entspricht der auf der (00)-Stange ermittelten Lagenzahl.

Bei einer weiteren Messung im Februar 2009 am Messplatz W1 war es nicht mehr möglich den  $(1/2, 1/2, 1/2)_S$ -Peak zu finden.

## 8.5 Probe: FeOMgO15nm(RT)

Abb. 8.19 ist die Messung der spekularen Beugung der Probe FeOMgO15nm(RT) in den Bereichen der Substrat-Reflexe. Beim betrachten der Messung wird sofort deutlich, dass sich diese Probe stark von den bisher diskutierten unterscheidet. Der Reflex der aufgebrachtten Schicht ist hier nicht wie bei den übrigen Proben zu größeren Streuvektoren verschoben, sondern zu niedrigeren. Daraus ergibt sich, dass die vertikale Gitterkonstante der aufgebrachtten Schicht größer als die von MgO ist. Beim  $(001)_S$ -Reflex liegt der Peak der aufgebrachtten Schicht bei etwa  $L = 0,98$ . Daraus ergibt sich eine Gitterkonstante von  $c \approx 4,2977\text{\AA}$  und liegt damit sehr nah an der Bulk-Gitterkonstanten von FeO.

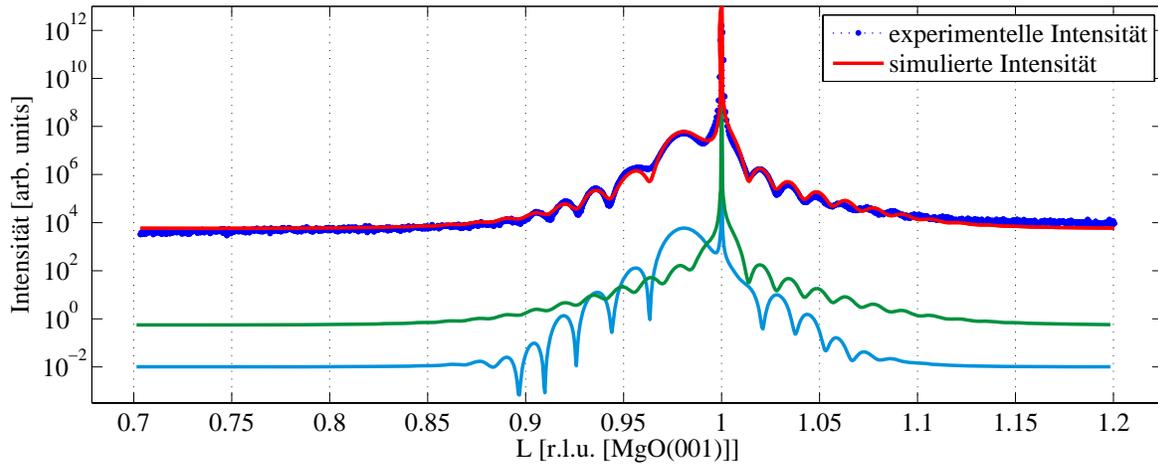


**Abbildung 8.19:** Messung der spekularen Beugung der Probe FeOMgO15nm(RT). Man erkennt, dass am  $(001)_S$ -Reflex der Peak der Eisenoxidschicht bei  $L = 0,98$  liegt, was einer vertikalen Gitterkonstanten von  $c \approx 4,2977\text{\AA}$  entspricht.

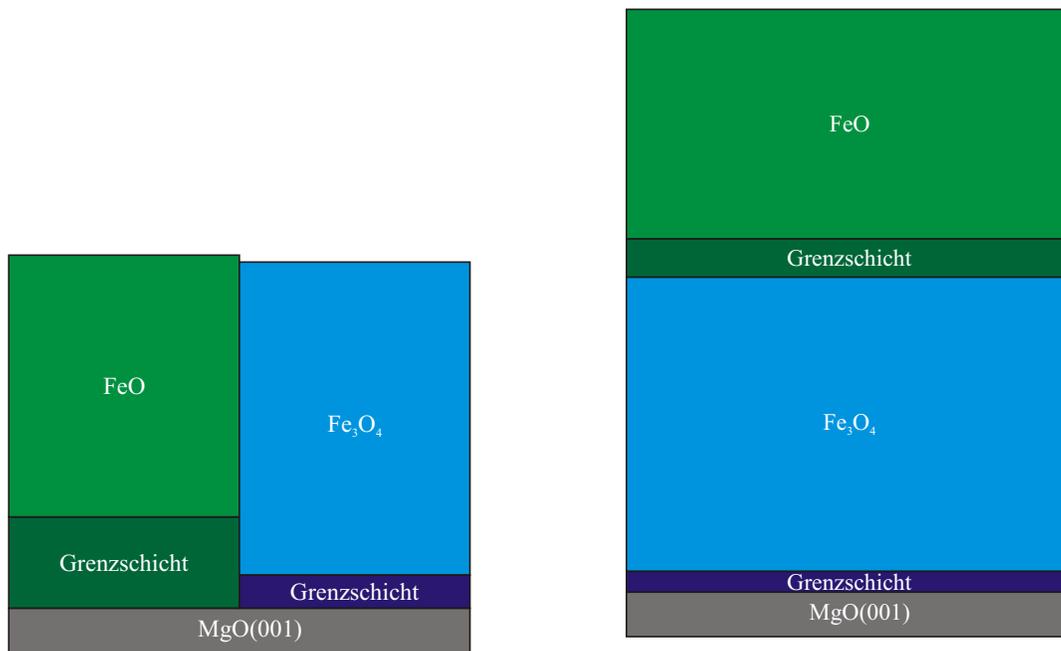
Vergleicht man die Fringe-Abstände links und rechts vom Substratpeak, so muss man feststellen, dass die Abstände auf beiden Seiten unterschiedlich sind. Daher wird für die Simulation ein Modell aus zwei Säulen mit unterschiedlichen Lagenzahlen angenommen. Da die Peakposition der aufgebrachtten Schicht der von FeO entspricht nehmen wir für die erste Säule eine FeO-Schicht an. Für die zweite Säule nehmen wir eine  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht an.

Das Ergebnis der Simulation ist in Abb. 8.20 gezeigt. Die ermittelten Modellparameter finden sich in Tab. A.12. Für die erste Säule mit der FeO-Schicht ergeben sich 53 Lagen mit einer vertikalen Gitterkonstante von  $c = 2,144\text{\AA}$ , was einer Schichtdicke von  $d_{\text{FeO}} = 11,362\text{ nm}$  entspricht. Der Grenzflächenabstand beträgt  $g_{\text{FeO}} = 3,960\text{ nm}$ . Für die zweite Säule ergibt sich für die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht bei einer Lagenzahl von 34 eine vertikale Gitterkonstante von  $c = 4,195\text{\AA}$ . Dies ergibt eine Schichtdicke von  $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 14,263\text{ nm}$ . Der Grenzflächenabstand beträgt in der zweiten Säule  $g_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0,501\text{ nm}$ . Das ermittelte Modell ist schematisch in Abb. 8.21 dargestellt.

In beiden Säulen ergibt sich durch die Simulation somit eine Grenzschicht zwischen dem Substrat und der kristallinen Eisenoxidschicht. Betrachtet man die Gesamtschichtdicke der aufgebrachtten Schicht, d.h. Summe aus Grenzflächenabstand und Schichtdicke, erhält man für Säule 1 eine Schichtdicke von  $d_{(\text{Säule 1})} = 14,729\text{ nm}$  und für Säule 2  $d_{(\text{Säule 2})} = 15,111\text{ nm}$ . Damit sind die Schichtdicken der beiden Säulen nahezu gleich und entsprechen der mittels



**Abbildung 8.20:** Simulierte und gemessene Intensität der Probe FeOMgO15nm(RT) bei  $L = 1$ . Die blaue Kurve ist die gemessene Intensität, die rote Kurve die simulierte Intensität. Die grüne und schwarze Kurve stellen die Intensität der 1. bzw. 2. Säule dar. Zur besseren Übersicht wurden die Intensitäten der einzelnen Säulen jeweils mit einem Faktor  $10^{-4}$  multipliziert. Das angepasste Modell ist in Tab. A.12 zu finden.

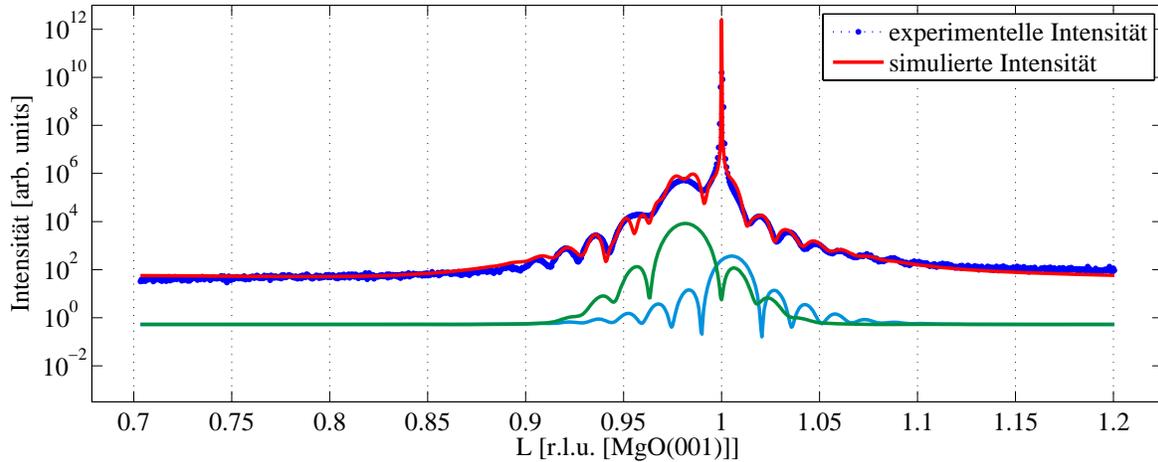


**Abbildung 8.21:** Links die schematische Darstellung des Modells aus zwei Säulen und rechts des Modells aus zwei kristallinen Schichten.

XRR bestimmt Schichtdicke von 15,4 nm.

Um zu untersuchen, ob die beiden Kristallspezies nicht lateral nebeneinander sondern auch vertikal gestapelt sein können, soll auch ein Modell aus nur einer Säule aber mit zwei kristallinen Schichten simuliert und angepasst werden. Dabei wird angenommen, dass die untere

Schicht aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und die oberste aus FeO besteht, da in den LEED-Aufnahmen (vgl. Abb. 7.4) eine FeO entsprechendes Beugungsbild zu erkennen ist.



**Abbildung 8.22:** Simulierte und gemessene Intensität der Probe FeOMgO15nm(RT) bei  $L = 1$  für ein Modell aus 2 kristallinen Schichten. Die blaue Kurve ist die gemessene Intensität, die rote Kurve die simulierte Intensität. Die grüne und schwarze Kurve stellen die Intensität dar, die an der 1. bzw. 2. Schicht gebeugt wird. Zur besseren Übersicht wurden die Intensitäten der einzelnen Schichten jeweils mit einem Faktor  $10^{-4}$  multipliziert.

Aus der Simulation (vgl. Tab. A.13) ergibt sich für die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht aus 34 Lagen eine Gitterkonstante von  $c = 4.191 \text{ \AA}$  und damit eine Schichtdicke von  $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 14,248 \text{ nm}$ . Für die FeO-Schicht aus 53 Lagen ergibt sich eine Gitterkonstante von  $c = 2.143 \text{ \AA}$  und eine Schichtdicke von  $d_{\text{FeO}} = 11,362 \text{ nm}$ . Als Grenzflächenabstand zwischen Substrat und der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht erhält man  $g_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1,180 \text{ nm}$  und zwischen der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und FeO-Schicht  $g_{\text{FeO}} = 0,461 \text{ nm}$ . Allerdings sind in der Simulation im Bereich des FeO-BRAGG-Reflexes Doppeloszillationen zu erkennen, die in den experimentellen Daten nicht vorhanden sind.

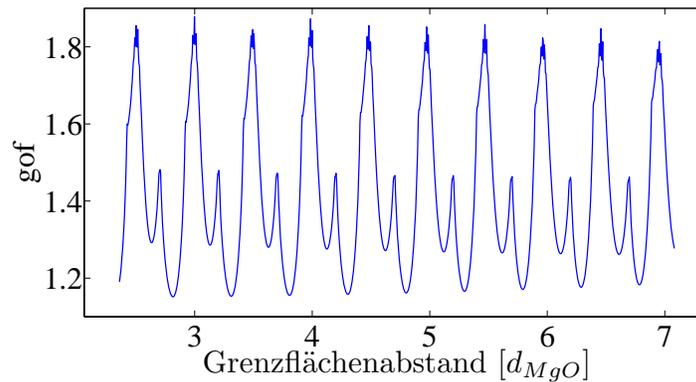
Die Schichtdicke der einzelnen Schichten entspricht denen, die im 2-Säulen-Modell ermittelt wurden. Allerdings ergibt sich als Gesamtschichtdicke aus den einzelnen Schichtdicken und Grenzflächenabständen  $d_{ges} = 26,621 \text{ nm}$ . Damit liegt die Schichtdicke im Modell aus zwei Schichten bei fast dem doppelten der mit XRR ermittelten Schichtdicke. Daraus lässt sich schließen, dass das 2-Säulen-Modell die Probe besser beschreiben kann als ein Modell aus zwei übereinander liegenden Schichten.



## 9 Diskussion und Ausblick

Im folgenden Abschnitt sollen nun die Ergebnisse der Anpassung genauer betrachtet werden. Dabei sollen auch die Grenzen des verwendeten Programms sowie Möglichkeiten für eine Weiterentwicklung aufgezeigt werden.

Bei der Analyse der Messungen hat sich bei allen Proben gezeigt, dass die aus der Anpassung der Beugungsmessungen und durch XRR bestimmten Schichtdicken sehr gut übereinstimmen. Betrachtet man die durch die Anpassung bestimmten Gitterkonstanten, stellt man fest, dass die Gitterkonstante durch die Simulationen zuverlässig bestimmt werden kann. Beim Grenzflächenabstand ist dies wiederum nicht so eindeutig. Ein Grund hierfür ist das periodische Verhalten der *gof* bei Änderung des Grenzflächenabstands. Dies wird deutlich, wenn man für ein angepasstes Modell den Grenzflächenabstand variiert und die *gof* gegen die Änderung des Grenzflächenabstands aufträgt.



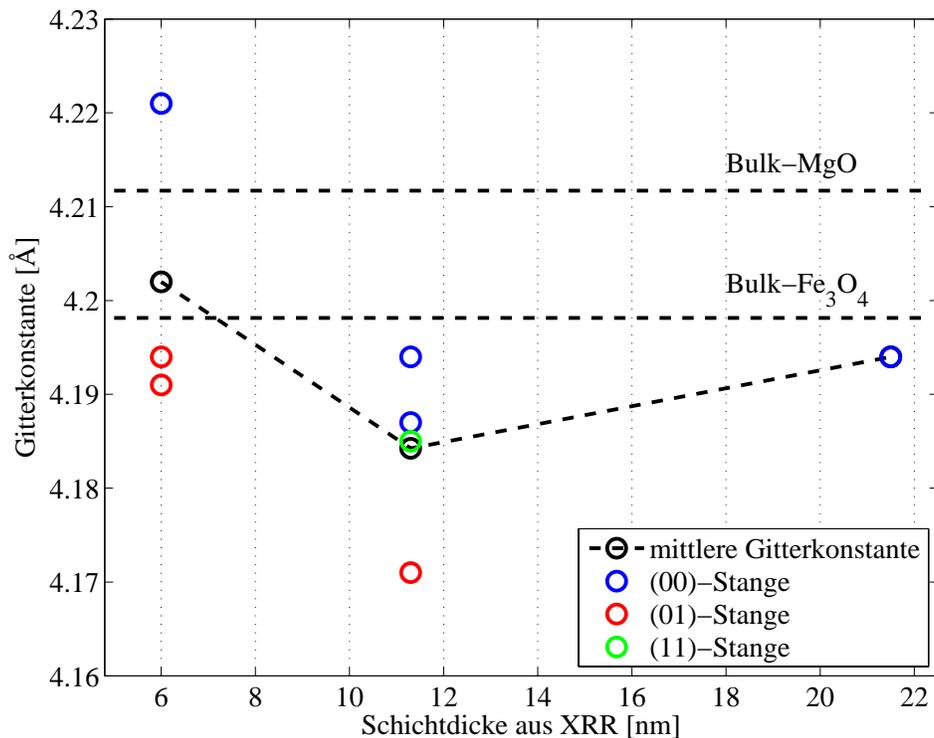
**Abbildung 9.1:** Änderung der goodness of fit (*gof*) bei Variation des Grenzflächenabstands  $g_z$  der Probe FeOMgO20nm(RT) und das Modell Tab. A.8. Hier zeigt sich das periodische Verhalten der *gof* mit vielen lokalen Minima. Dadurch ist eine genaue Bestimmung des Grenzflächenabstands schwierig ist.

Dies ist in Abb. 9.1 für die spekulare Beugung der Probe FeOMgO20nm(RT) gezeigt. Man erkennt eine Vielzahl lokaler Minima. Daher ist es schwierig mittels Optimierungsverfahren den Grenzflächenabstand eindeutig zu bestimmen.

Weiter hat sich bei der Anpassung der Modelle gezeigt, dass sich einige Parameter nicht stabil bestimmen lassen, da sie sich teilweise gegenseitig kompensieren. Dazu gehören der Füllgrad, die Rauheiten sowie der Debye-Waller-Faktor. Dieses Problem wird schon bei [7] angesprochen.

Nun sollen die Ergebnisse für die einzelnen Proben daraufhin untersucht werden, ob sich ein Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Gitterkonstante zeigt. Dazu ist in Abb. 9.2 für die drei bei Raumtemperatur hergestellten Schichten aus [4] die hier ermittelte Gitterkonstante gegen die mit XRR bestimmte Schichtdicke aufgetragen.

Betrachtet man nun den Verlauf der Gitterkonstante, so ist hier kein klarer Trend zu erkennen. Erwartungsgemäß müsste das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Gitter aufgrund der Gitterfehl-anpassung zur Volumenerhaltung in vertikaler Richtung gestaucht werden. Aufgrund von Relaxationsprozessen ist zu erwarten, dass diese Stauchung bei dickeren Schichten weniger ins Gewicht fällt. Daher sollte die Gitterkonstante mit zunehmender Schichtdicke wachsen und sich der Bulk-Gitterkonstante

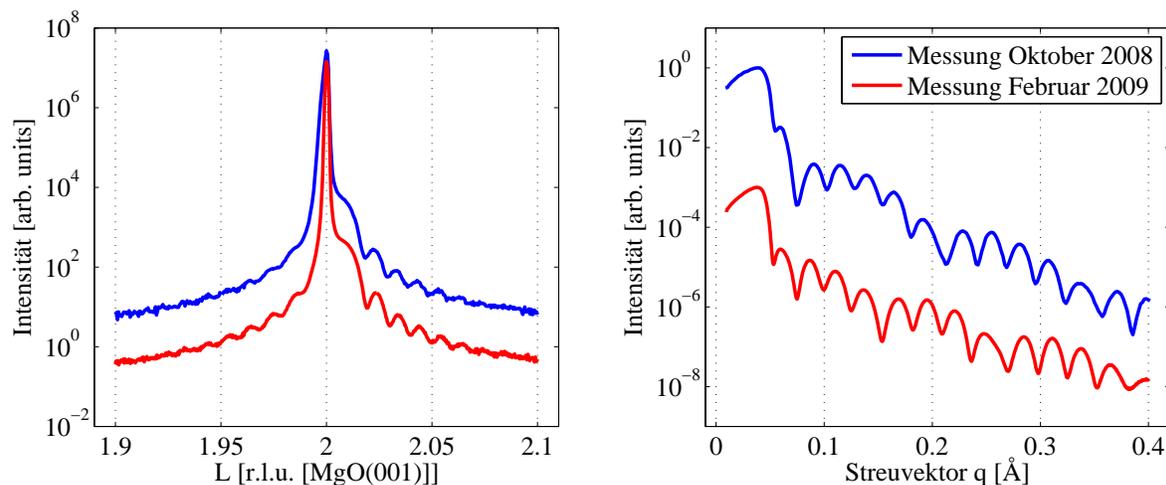


**Abbildung 9.2:** Zusammenhang zwischen Schichtdicke und vertikaler Gitterkonstante. Die schwarze Kurve zeigt hier die mittlere Gitterkonstante, blau dargestellt sind die auf der (00)-Stange bestimmten Gitterkonstanten, rot die auf der (01)-Stange bestimmten Gitterkonstanten und grün die auf der (11)-Stange bestimmten. Ein klarer Trend ist hier nicht zu erkennen. Zwar liegt die Gitterkonstante für die 11,6 nm dicke Schicht unterhalb der 21,5 nm dicken Schicht, aber die für die 6,0 nm dicke Schicht bestimmte Gitterkonstante liegt darüber.

annähern. Für die 11,6 nm und 21,5 nm dicke Schicht lässt sich diese Erwartung bestätigen, allerdings passt das Ergebnis für die 6 nm dicke Probe nicht. Ein Grund für die deutlich höhere Gitterkonstante bei der Probe FeOMgO5nm(RT) könnten auch Sauerstofffehlstellen sein. Um festzustellen, ob es sich hierbei um ein typisches Verhalten handelt, oder ob sich die Probe FeOMgO5nm(RT) durch kleinere Abweichungen bei der Präparation von den anderen unterscheidet, wären hier noch weitere Untersuchungen nötig. Interessant wären hier die Herstellung und Strukturanalyse von Schichten im Bereich unterhalb von 10 nm. Um die Verzerrung des Kristallgitters der Eisenoxidschichten vollständig zu untersuchen sollten weiter noch Messungen in lateraler Richtung betrachtet werden, um so die Verzerrung nicht nur in vertikaler Richtung sondern in allen Raumrichtungen zu erhalten.

Nun sollen Alterungseffekte der Proben betrachtet werden. Bei den Untersuchungen der Proben FeOMgO5nm(RT) und FeOMgO20nm(RT) hat sich gezeigt, dass sich die spekulare Beugung nahezu nicht geändert hat. Abb. 9.3 zeigt die Messung der spekularen Beugung der Probe FeOMgO20nm(RT) von Oktober 2008 und Februar 2009 und die Messungen der Röntgenreflektometrie.

In den Messungen der spekularen Beugung sind hier keine Veränderungen zu erkennen. In



**Abbildung 9.3:** Messung der spekularen Beugung und XRR Messungen der Probe FeOMgO20nm(RT) von Oktober 2008 und Februar 2009. In der Beugungsmessung sind hier nahezu keine Veränderungen zu erkennen. In der XRR-Messung sind jedoch deutliche Unterschiede zu erkennen.

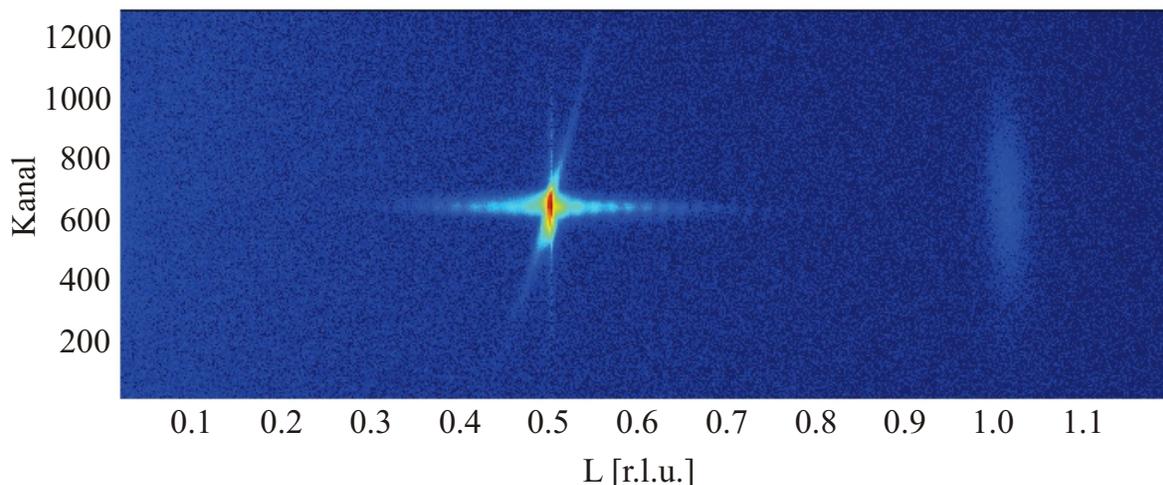
den XRR-Messungen sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Offenbar betreffen diese Effekte also die aufgetragenen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schichten nur wenig, sondern vor allem die darauf aufgetragene Siliziumschicht. Daher sollte der Einfluss der Schutzschicht weiter untersucht werden. Dazu gehören der Einfluss der Dicke der Siliziumschicht und ob Reaktionen mit der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schicht an der Grenzfläche auftreten. Hier wäre es auch interessant zu überlegen ob möglicherweise andere Materialien, die weniger reaktiv als Silizium sind, als Schutzschicht eingesetzt werden können.

Bei allen Proben hat sich gezeigt, dass die simulierten Substratpeaks deutlich schmäler sind als die gemessenen Messung. Der Grund hierfür ist bislang nicht klar. Möglich ist aber, dass die Qualität der MgO-Kristalle nicht hinreichend gut ist, da in der Simulation des Substrats von einem perfekten Einkristall ausgegangen wird. Da diese Verbreiterung des Substratpeaks eine Anpassung stark erschwert, sollte geprüft werden, ob es möglich ist andere MgO-Substrate höherer Qualität zu erhalten oder durch Optimierung der Substratpräparation eine Verbesserung zu erzielen. Eine Möglichkeit die Präparation zu verbessern ist die Substrate zur Reinigung nicht einfach zu heizen, sondern in Sauerstoffatmosphäre zu erhitzen [28]. Zusätzlich zur Verbesserung der Substratqualität wäre es hier auch interessant, das Modell so zu erweitern, dass auch ein nicht perfekt einkristallines Substrat simuliert werden kann.

Allgemein hat sich bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben gezeigt, dass die Präparation der Proben bislang noch nicht zuverlässig erfolgt. So hat sich trotz vermeintlich gleicher Präparationsbedingungen bei den Proben FeOMgO5nm(RT), FeOMgO10nm(RT), FeOMgO20nm(RT) und FeOMgO15nm(RT) bei den ersten drei Proben eine  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Struktur gebildet, während die Probe FeOMgO15nm(RT) eine FeO-Struktur aufweist. Die Präparation sollte hier dahingehend verbessert werden, dass durch die Präparation die Stöchiometrie der aufgetragenen Schicht zuverlässig eingestellt werden kann. Dazu ist eine systematische Untersuchung des Einflusses des Sauerstoffdrucks, der Substrattemperatur und der Aufdampftrate bei der Präparation nötig.

Weiter sollte die Präparation der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schichten dahingehend optimiert werden, dass die Unordnung reduziert wird, so dass auch an den Peaks, an denen nur  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Intensitätspeaks aufweist, deutliche Oszillationen zu erkennen sind. Dass dies grundsätzlich möglich ist, zeigt die Probe  $\text{FeOMgO10nm(an)10min}$  auch wenn diese Peaks durch Alterungseffekte stark beeinflusst wurden. Bei den übrigen hier vorgestellten Schichten kann man nicht mit Sicherheit sagen, ob aufgrund der Alterung keine Oszillationen an diesen Peaks zu beobachten sind, da hier zwischen Herstellung der Probe und der Messung dieser Peaks jeweils mehrere Monate lagen, während sie bei der Probe  $\text{FeOMgO10nm(an)10min}$  nur wenige Tage nach der Herstellung durchgeführt wurde.

Allerdings wurden auch Proben, die im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet werden, auch kurze Zeit nach der Präparation am Hasylab untersucht. Diese Proben wurden unter Bedingungen hergestellt, die mit den Präparationsbedingungen der drei bei Raumtemperatur hergestellten Proben aus [4], vergleichbar sind. Auch hier konnten keine Oszillationen an den nur bei  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  vorhandenen Peaks gemessen werden. Daher liegt es nahe, im Folgenden bei der Herstellung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schichten die Substrate, wie bei der Probe  $\text{FeOMgO10nm(an)10min}$ , zu erhitzen. Weiter sollte in diesem Zusammenhang der Effekt durch Erhitzen der Proben in Sauerstoffatmosphäre nach der Herstellung untersucht werden. Hier ist eine Variation der Temperdauer, der Temperatur und des Sauerstoffdrucks interessant.



**Abbildung 9.4:** Messung der Probe  $\text{FeOMgO10nmRT}$  bei  $H = 0$  und  $K = 1$  mit dem Mythen-Detektor. Zunächst fällt auf, dass der Peak bei  $L = 1$  nicht nur in vertikaler Richtung verbreitert ist, sondern auch in lateraler Richtung. Weiter ist ein Ring, der durch den Peak bei  $L = 1/2$  verläuft zu erkennen.

In Abb. 9.4 ist die Messung der (01)-Stange der Probe  $\text{FeOMgO10nmRT}$  mit dem Mythen-Detektor als Falschfarbbild dargestellt. Zunächst sieht man hier nochmals deutlich, dass der Peak bei  $L = 1$  gegenüber dem bei  $L = 1/2$  sowohl in vertikaler als auch lateraler Richtung stark verbreitert ist. Weiter ist hier ein Intensitätsring zu beobachten, der durch den Peak bei  $L = 1/2$  verläuft. Ein solcher Ring ist bei allen von uns gemessenen Substratpeaks außer auf der spekularen Stange zu beobachten. Dieser Ring scheint durch den Messaufbau am Hasylab bedingt zu sein, da er auch bei Messungen an Praseodymoxidschichten auf Silizium(111) auftaucht. Unklar ist hier noch, ob dies einen relevanten Einfluss auf die gemessene Intensität

hat.

Bei Messungen mit dem Mythen-Detektor ist allerdings zu beachten, dass der Detektor entlang des Winkels  $\theta$  eingebaut ist und nicht notwendigerweise entlang einer reziproken Richtung ausgerichtet ist. Daher müssen für eine Analyse dieser zweidimensionalen Messungen die einzelnen Pixel noch in reziproke Koordinaten umgerechnet werden.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Änderungen des Programms sowie bei der Verwendung des Programms hat sich gezeigt, dass hier an verschiedenen Stellen Verbesserungspotential besteht. So sind die Anpassungsroutinen sowie die Datenstrukturen sehr unflexibel, was die Erweiterung um neue sowie die Änderung alter Optimierungsvariablen angeht. Problematisch ist hier auch, dass sämtliche Änderungen doppelt, d.h. jeweils im Java- und im Matlab-Teil der Anwendung durchgeführt werden müssten. Um die Erweiterbarkeit hier zu verbessern wäre ein stärker objektorientierter Ansatz wünschenswert, so dass einzelne Module leichter erweitert oder nur optimiert werden können, ohne dass dadurch Änderungen an einer Vielzahl weiterer Programmteile nötig werden. Durch einen objektorientierten Ansatz könnten sich ebenfalls viele Programmteile für andere Programme, bei denen ebenfalls Modelle an Messdaten angepasst werden sollen, wie zum Beispiel das in [29] vorgestellte Programm zur Untersuchung von XRR-Messungen, genutzt werden. Um solche Änderungen durchführen zu können ist es allerdings nötig das Programm von Grund auf neu zu schreiben.

Weiter sollte die Möglichkeit neue Materialien in das Programm einzufügen verbessert werden. Zur Zeit müssen dazu im Programm-Code in mehreren Programm-Dateien Änderungen vorgenommen werden. Hier wäre es sinnvoll, das Programm so zu gestalten, dass neue Materialien ohne Eingriff in den Programm-Code dem Programm verfügbar gemacht werden können.

Bei der Wahl des Adsorptionsplatzes stellt sich die Frage, warum der Platz und damit die laterale Komponente fest vorgegeben werden muss und nur die vertikale Komponente variiert werden kann. Statt eines statisch vorgegebenen Adsorptionsplatzes könnte man direkt den Grenzflächenvektor in Form von drei Fitparametern anpassen. Einer für jede Komponente des Vektors.

Weiter hat sich bei der Optimierung der Modelle gezeigt, dass die Fehlerfunktion nicht optimal ist. Probleme treten besonders dann auf, wenn simulierte und gemessene Probe phasenverschoben sind, da in diesem Fall die  $\chi^2$  besonders groß ist, so dass die  $\chi^2$  verringert wird, wenn die Oszillationen abgedämpft werden. Dies führt im Ergebnis oft zu sehr hohen Rauheiten und einer schlechten Anpassung der Fringes. Um dieses Problem zu lösen ist es bislang nötig die Rauheiten stark einzuschränken. Die Fehlerfunktion sollte daher dahin gehend überarbeitet werden, dass eine Phasenverschiebung weniger stark ins Gewicht fällt als eine zu hohe Dämpfung der Oszillationen. Eine Möglichkeit dies zu realisieren ist die Abweichung der Fouriertransformierten mit in die Fehlerfunktion einzubeziehen.

Im Zusammenhang mit den Messungen mit dem Mythendetektor, der zweidimensionale Messungen ermöglicht (vgl. Abb. 9.4), sollte das Modellsystem so erweitert werden, dass auch diese Messungen simuliert und angepasst werden können. In einem ersten Schritt sollte dazu das Modellsystem so erweitert werden, dass auch Messungen in lateraler Richtung simuliert werden können. Dies ist mit dem in Abschnitt 2 beschriebenen Modell nicht möglich.



## 10 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Möglichkeit geschaffen mit dem Programm *RodsNPlots* Röntgenbeugungsmessungen des Systems Eisenoxid auf MgO(001) zu untersuchen. Dazu wurde in das Programm diese neue Materialklasse eingefügt. Durch diese Änderungen im Programm ist es möglich Simulationen von XRD- und GIXRD-Messungen an Eisenoxidschichten mit entsprechenden Modellen durchzuführen.

Die Beugungsmessungen wurden am HasyLab an den Messplätzen W1 und BW2 durchgeführt. Dabei wurde erstmals in der Arbeitsgruppe Wollschläger statt eines Punktdetektors ein Liniendetektor verwendet, so dass es nun möglich ist in einer Messung nicht nur eine Intensitätsstange aufzunehmen, sondern zeitgleich ein Mapping entlang dieser Stange.

Es wurden vier bei Raumtemperatur hergestellte und eine bei 300°C hergestellte Probe untersucht. Hier konnte gezeigt werden, dass die Eisenoxidschichten einkristallin aufwachsen. Weiter ist es gelungen diese Schichten mit Modellen anzupassen, die durch die Ergebnisse aus LEED-, XPS- und XRR-Messungen bestätigt werden. Darüber hinaus konnten die Gitterkonstanten der einzelnen Schichten mit hoher Genauigkeit bestimmt werden.

Bei der Untersuchung eines Zusammenhangs zwischen Schichtdicke und Gitterkonstante war kein klarer Trend zu erkennen. Grund dafür sind vermutlich kleine Abweichungen der Präparationsbedingungen, deren Auswirkungen sich in den hier durchgeführten Analysen der Beugungsmessungen klar zeigen. Besonders ist dabei die 15 nm dicke Probe hervorzuheben, bei der gezeigt werden konnte, dass trotz vermeintlich gleicher Präparationsbedingungen wie bei den übrigen bei Raumtemperatur hergestellten Proben, sich nicht Magnetit, sondern eine Mischung aus Wüstit und Magnetit gebildet hat. Des Weiteren konnte dabei gezeigt werden, dass die beiden Oxidspezies in dieser Probe nicht übereinander liegen, sondern lateral koexistieren. Dazu wurde ein Modell von zwei koexistierenden Säulen entwickelt, welches dann mit einem Modell aus zwei übereinander liegenden Schichten verglichen wurde. Zum einen kann aufgrund des Vergleichs der Schichtdicke mit der durch XRR bestimmten Schichtdicke das Modell aus zwei Schichten ausgeschlossen werden, zum anderen traten hier bei der Anpassung Doppeloszillationen auf, die in der Messung nicht zu erkennen sind.

Bei Messungen auf der (01)-Stange mussten wir feststellen, dass nur bei einigen der Magnetit-Peaks deutliche Oszillationen auftauchen. Dies sind exakt die Positionen an denen auch bei Wüstit Peaks zu erwarten wären. Um dieses in der Literatur bisher nicht untersuchte Problem zu erklären wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Modell entwickelt, das eine Erklärung dieses Verhaltens ermöglicht. Wechseln einige der tetraedrisch koordinierten Eisenionen im Magnetitgitter auf oktaedrisch koordinierte Fehlstellen, so geht der Kristall in eine FeO-Defektstruktur über. Dadurch werden die Peaks, die nur bei Magnetit auftauchen, abgeschwächt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde an folgenden Beiträgen mitgewirkt, die in wissenschaftlichen Journalen publiziert wurden:

*(During this work, contributions to the following articles, published in scientific journals, were made:)*

- T. Weisemoeller, C. Deiter, F. Bertram, S. Gevers, A. Giussani, P. Zaumseil, T. Schroeder and J. Wollschläger. Epitaxy of single crystalline  $\text{PrO}_2$  films on Si(111). *Applied Physics Letters* 93, 032905 (2008); DOI:10.1063/1.2958227
- T. Weisemoeller, F. Bertram, S. Gevers, A. Greuling, C. Deiter, H. Tobergte, M. Neumann, A. Giussani, T. Schroeder and J. Wollschläger. Post deposition annealing induced transition from hexagonal  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  to cubic  $\text{PrO}_2$  films on Si(111). *Journal of Applied Physics*, accepted 2009.
- T. Weisemoeller, F. Bertram, S. Gevers, C. Deiter, A. Greuling and J. Wollschläger. Effect of amorphous interface layers on crystalline thin film X-ray diffraction, *Physical Review B*, accepted 2009.

## 11 Abstract

The possibility to analyze X-ray diffraction measurements of the system iron oxide on MgO(001) using the computer program *RodsNPlots* was established in this work. For this purpose, this new material class was added to the program. Due to this change in the program, it is now possible to fit XRD- and GIXRD-measurements of iron oxide layers by adequate models.

The diffraction measurements were carried out at the HasyLab beamlines W1 and BW2. For these measurements a line detector was used for the first time by the workgroup of Prof. Wollschläger instead of a point detector. With this line detector it is now possible to measure not only one intensity rod, but also a mapping in reciprocal space along this rod at the same time.

Four samples grown at room temperature and one sample grown at 300°C were analyzed. Here we could show that the iron oxide films were grown single crystalline. Furthermore, we successfully fitted the models to the measurements, that can additionally be confirmed by LEED-, XPS- and XRR-measurements. Also, the lattice constants of the particular films were determined with a high accuracy.

Analyzing the dependency between layer thickness and lattice constant, no clear trend could be observed. This behavior is probably caused by small variances in the sample preparation. The effects of these variances are clearly observed in the analysis of the diffraction measurements. Here, the 15 nm thick film should be emphasized. We could show that although the preparation conditions *appeared* to be the same as for the other room temperature grown films, not a magnetite film was formed, but instead a mixed film containing wüstite and magnetite. Furthermore, we could show that both oxide species are not grown on top of each other, but coexist laterally. To show this, a model of two coexisting columns was developed. This was compared to a model of two layers lying on top of each other. On the one hand the film thickness determined for the model with two layers does not fit the thickness from XRR and can therefore be excluded, on the other hand double oscillations could be observed for the two layer model, which can not be observed in the experimental data.

Measuring the (01)-rod, we noticed that only some peaks originating from magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) show clear fringes. These are exactly those positions where wüstite( $\text{FeO}$ ) peaks would be expected. At the positions where peaks are expected only for magnetite, no fringes are visible. Also, these peaks are notably weaker than the other peaks. To explain this problem, which has not been studied in literature before, a new model was developed during this work. When tetrahedrally coordinated iron ions switch to octahedrally coordinated vacancies, the crystal structure passes to an  $\text{FeO}$  defect structure. Due to this, the peaks that only appear for magnetite, are weakened.



## A Tabellen

### Probe: FeOMgO5nm(RT)

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
Min	MgO (001)		0.00	0.900		0.000		0.000	0.000
0	MgO (001)	-	1.00	1.000	-	1.237	-	0.000	10.156
Max	MgO (001)		1.00	1.100		5.000		20.000	30.000
Min	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12	0.10	0.990	0.700	0.000	0.000	0.000	
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	13	0.26	1.002	1.084	1.546	0.011	23.681	
Max	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15	1.00	1.010	10.000	1.700	5.000	25.000	

**Tabelle A.1:** Modell zur Simulation der spekularen Beugung bei  $L = 2$  der Probe FeOMgO5nm(RT).

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
Min			0.00	1.000		0.000		0.000	0.000
0	MgO (001)	-	1.00	1.000	-	1.498	-	0.000	0.000
Max			1.00	1.000		5.000		20.000	30.000
Min		10	0.01	0.980	1.000	0.000	0.000	0.000	
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14	0.05	0.995	1.587	1.135	1.443	4.267	
Max		29	1.00	1.010	4.000	1.500	5.000	100.000	

**Tabelle A.2:** Modell zur Simulation der Beugung bei  $H = 0$ ,  $K = 1$  und  $L = 1$  der Probe FeOMgO5nm(RT).

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
Min			0.00	1.000		0.000	0.000	0.000	0.000
0	MgO (001)	-	1.00	1.000	-	1.490	0.000	0.000	0.000
Max			1.00	1.000		5.000	0.000	20.000	30.000
Min		10	0.01	0.980	1.000	0.000	0.000	0.000	
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14	0.05	0.996	2.032	1.153	1.359	1.544	
Max		29	1.00	1.010	4.000	1.500	5.000	100.000	

**Tabelle A.3:** Modell zur Simulation der Beugung bei  $H = 0$ ,  $K = 1$  und  $L = 1$  der Probe FeOMgO5nm(RT) mit dem Adsorptionsplatz  $B_K$ .

**Probe: FeOMg10nm(RT)**

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
Min			0.00	0.990		0.000		0.000	0.000
0	MgO (001)	-	1.00	0.999	-	1.872	-	0.000	10.849
Max			1.00	1.000		2.000		30.000	50.000
Min		20	0.30	0.990	0.600	0.000	0.000	0.000	
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	26	1.00	0.993	1.885	1.500	0.000	35.000	
Max		60	1.00	1.002	10.000	1.500	2.000	35.000	

**Tabelle A.4:** Modell zur Simulation der spekularen Beugung  $L = 2$  der Probe FeOMgO10nm(RT) mit einem Modell aus einer Schicht Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> auf MgO(001).

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
Min			0.00	0.990		0.000		0.000	0.000
0	MgO (001)	-	1.00	0.999	-	0.000	-	0.001	1.451
Max			1.00	1.000		2.000		30.000	50.000
Min		1	0.30	0.990	0.600	0.000	0.000	0.000	
1	FeO	4	1.00	0.996	1.026	1.500	0.399	1.429	
Max		5	1.00	1.002	10.000	1.500	2.000	35.000	
Min		20	0.30	0.990	0.600	0.000	0.000	0.000	
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	26	1.00	0.995	1.286	1.500	2.000	30.565	
Max		60	1.00	1.002	10.000	1.500	2.000	35.000	

**Tabelle A.5:** Modell zur Simulation der spekularen Beugung  $L = 2$  der Probe FeOMgO10nm(RT) mit einem Modell aus einer Schicht Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und einer InterfaceSchicht FeO auf MgO(001).

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
Min			1.00	1.000		0.000		0.000	0.000
0	MgO (001)	-	1.00	1.000	-	2.278	-	1.155	0.003
Max			1.00	1.000		10.000		30.000	50.000
Min		1	0.00	0.700	0.000	0.000	0.000	0.000	
1	FeO	1	0.50	0.975	0.831	1.074	4.386	13.525	
Max		3	1.00	1.300	5.000	2.000	10.000	30.000	
Min		20	0.00	0.988	0.600	0.000	0.000	0.000	
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	26	0.10	0.990	0.878	0.600	1.693	40.000	
Max		60	1.00	1.002	10.000	0.600	10.000	45.000	

**Tabelle A.6:** Modell zur Simulation der Beugung bei  $H = 0$ ,  $K = 1$  und  $L = 1$  der Probe FeOMgO10nm(RT).

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
Min			0.00	1.000		0.000		0.000	0.000
0	MgO (001)	-	1.00	1.000	-	1.054	-	0.000	0.134
Max			1.00	1.000		10.000		30.000	50.000
Min		1	0.00	0.990	0.800	0.000	0.000	0.000	
1	FeO (001)	4	1.00	1.010	0.995	1.472	0.258	5.931	
Max		5	1.00	1.010	3.000	2.000	3.000	10.000	
Min		20	0.20	0.980	0.600	0.000	0.000	0.000	
2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	24	0.64	0.994	2.595	1.199	0.965	29.579	
Max		30	1.00	0.997	4.000	1.199	10.000	30.000	

**Tabelle A.7:** Modell zur Simulation der Beugung bei  $H = 1$ ,  $K = 1$  und  $L = 1$  der Probe FeOMgO10nm(RT).

**Probe: FeOMgO20nm(RT)**

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
Min			0.00	1.000		0.000		0.000	0.000
0	MgO (001)	-	0.92	1.000	-	3.334	-	1.819	12.364
Max			1.00	1.000		5.000		3.000	30.000
Min		20	0.01	0.990	4.000	0.000	0.000	0.000	
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	49	0.03	0.996	4.721	2.500	5.360	0.166	
Max		60	0.10	0.998	10.000	2.500	6.000	12.000	

**Tabelle A.8:** Modell zur Simulation der spekularen Beugung bei  $L = 1$  der Probe FeOM-gO20nm(RT).

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
Min			0.00	1.000		0.000		0.000	0.000
0	MgO (001)	-	1.00	1.000	-	1.800	-	1.760	13.375
Max			1.00	1.000		5.000		3.000	30.000
Min		20	0.01	0.990	4.000	0.000	0.000	0.000	
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	49	0.03	0.996	4.721	2.498	3.842	0.700	
Max		60	0.10	0.998	10.000	2.500	6.000	12.000	

**Tabelle A.9:** Modell zur Simulation der spekularen Beugung bei  $L = 2$  der Probe FeOM-gO20nm(RT).

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
Min			0.00	1.000		0.000		0.000	0.000
0	MgO (001)	-	1.00	1.000	-	4.844	-	0.043	12.016
Max			1.00	1.000		5.000		3.000	30.000
Min		20	0.01	0.990	1.000	0.000	0.000	1.000	
1	FeO (001)	98	0.90	0.996	3.325	4.000	1.020	19.998	
Max		100	1.00	0.998	10.000	4.000	4.000	20.000	

**Tabelle A.10:** Modell zur Anpassung der Messung der spekularen Beugung der Probe FeOMgO(20)nm mit einer Schicht aus FeO.

**Probe: FeOMgO10nm(an)10min**

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
Min			0.00	0.900		0.000		0.000	0.000
0	MgO (001)	-	1.00	1.000	-	0.000	-	0.000	15.000
Max			1.00	1.100		1.000		0.000	30.000
Min		20	0.20	0.994	0.500	0.000	0.000	0.000	
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	22	1.00	0.999	6.033	1.999	1.310	90.920	
Max		60	1.00	1.999	10.000	2.000	2.000	120.000	

**Tabelle A.11:** Modell zur Simulation der spekularen Beugung bei  $L = 2$  der Probe FeOMgO10nm(an)10min.

**Probe: FeOMgO15nm(RT)**

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
Säule 1									
Min			0.50	1.000		0.000		0.000	1.000
0	MgO (001)	-	1.00	1.000	-	2.994	-	78.182	1.000
Max			1.00	1.000		3.000		80.000	20.000
Min		20	0.05	1.010	5.000	0.000	0.000	0.000	
1	FeO	53	1.00	1.018	18.806	4.996	5.339	28.164	
Max		80	1.00	1.030	30.000	8.000	7.000	60.000	
Säule 2									
Min			0.00	1.000		0.000		0.000	1.000
0	MgO (001)	-	1.00	1.000	-	2.384	-	0.262	7.418
Max			1.00	1.000		3.000		80.000	20.000
Min		34	0.01	0.990	0.500	0.000	0.000	0.000	
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	34	0.20	0.996	2.379	1.810	1.875	55.527	
Max		34	1.00	1.000	6.000	4.000	4.000	60.000	

**Tabelle A.12:** Modell aus zwei Säulen für die Messung um den (001)<sub>G</sub>-Peak für die Probe FeOMgO15nm(RT).

Schicht	Material	Layer	Theta	Intern	Grenz	RMSTop	RMSBot	DW	Ground
Min			0.00	1.000		0.000		0.000	1.000
0	MgO (001)	-	1.00	1.000		2.281		1.568	7.189
Max			1.00	1.000		3.000		80.000	20.000
Min		34	0.01	0.990	0.500	0.000	0.000	0.000	
1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	34	0.03	0.995	5.309	2.572	1.110	0.855	
Max		34	1.00	1.000	6.000	4.000	4.000	65.000	
Min		20	0.05	1.010	0.800	0.000	0.000	0.000	
3	FeO	53	1.00	1.018	2.204	7.863	5.511	21.013	
Max		80	1.00	1.030	5.000	10.000	7.000	60.000	

**Tabelle A.13:** Modell aus zwei Eisenoxidschichten für die Messung um den (001)<sub>S</sub>-Peak der Probe FeOMgO15nm(RT).

## Literaturverzeichnis

- [1] CHEN, Y. Z. ; SUN, J. R. ; HAN, Y. N. ; XIE, X. Y. ; SHEN, J. ; RONG, C. B. ; HE, S. L. ; SHEN, B. G.: Microstructure and magnetic properties of strained Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 103, AMER INST PHYSICS, APR 1 2008. – ISBN 0021–8979, S. 07D703
- [2] KIM-NGAN, N. T H. ; BALOGH, A. G. ; MEYER, J. D. ; BROETZ, J. ; HUMMELT, S. ; ZAJAC, M. ; SLEZAK, T. ; KORECKI, J.: Structure, composition and crystallinity of epitaxial magnetite thin films. In: *Surface Science* 602 (2008), JUL 15, Nr. 14, S. 2358–2362. ISBN 0039–6028
- [3] GREULING, A.: *Röntgenstrukturanalyse von Isolatorschichten*, Universität Osnabrück, Masterarbeit, Juli 2007
- [4] HÖFERT, O.: *Herstellung und Charakterisierung von Eisenoxidschichten*, Universität Osnabrück, Masterarbeit, März 2009
- [5] FRIEDRICH, W. ; KNIPPING, P. ; LAUE, M.: Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen. In: *Naturwissenschaften* 39 (1952), Nr. 16, S. 361–368. ISBN 0028–1042
- [6] LIM, G. ; PARRISH, W. ; ORTIZ, C. ; BELLOTTO, M. ; HART, M.: Grazing incidence synchrotron x-ray diffraction method for analyzing thin films. In: *J.Mater.Res.* 2 (1987), S. 471–477
- [7] DEITER, C.: *Röntgenstrukturanalyse von Halbleiter-Isolator-Schichtsystemen*, Universität Bremen, Dissertation, 2005
- [8] ROBINSON, I. K. ; TWEET, D. J.: Surface X-Ray-Diffraction. In: *Reports on Progress in Physics* 55 (1992), MAY, Nr. 5, S. 599–651. ISBN 0034–4885
- [9] TUNG, R. T. ; FEIDENHANS'L, R.: X-ray interference method for studying interface structures. In: *Physical Review B* 38 (1988), 08/15/, Nr. 5. <http://link.aps.org/abstract/PRB/v38/p3632>
- [10] HANKE, M.: *Streuung von Röntgenstrahlen an selbstorganisierten Halbleiter-Inselstrukturen*, Humboldt-Universität Berlin, Doktorarbeit, 2002
- [11] *International tables for X-ray crystallography.* 3. Birmingham : Kynoch : International Union of Crystallography, 1976
- [12] WEISEMOELLER, T., Universität Osnabrück, Dissertation, 2009, in preparation
- [13] KOPITZKI, K. ; HERZOG, P.: *Einführung in die Festkörperphysik.* 4. B.G. Teubner Stuttgart, 2002
- [14] WYCKOFF, R.W.G.: *Crystal Structures.* 2. Interscience Publishers, 1960
- [15] <http://jmatlink.sourceforge.net/>
- [16] HAHNE, S.: *Strukturanalyse von Praseodymoxidschichten mit Röntgenbeugung*, Universität Osnabrück, Bachelorarbeit, August 2008

- [17] WORMINGTON, M. ; PANACCIONE, C. ; MATNEY, K.M. ; BOWEN, D.K.: Characterization of structures from X-ray scattering data using genetic algorithms. In: *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 357 (1999), S. 2827–2848
- [18] NELDER, J.A. ; MEAD, R.: A Simplex Method for Function Minimization. In: *Computer Journal* 7 (1965), S. 308–313
- [19] WEISEMOELLER, T. ; BERTRAM, F. ; GEVERS, S. ; DEITER, C. ; GREULING, A. ; WOLLSCHLÄGER, J.: Effect of amorphous interface layers on crystalline thin film X-ray diffraction. In: *Physical Review B* accepted (2009)
- [20] WILLE, K.: *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*. 2., überarb. und erw. Aufl. B.G. Teubner Stuttgart, 1996
- [21] NESEMANN, H. ; BREFELD, W. ; BRINKER, F. ; DECKING, W. ; KAUL, O. ; SARAU, B.: Doris III as a dedicated source for synchrotron radiation. In: *Proceedings of the 1995 Particle Accelerator Conference and International Conference on High-Energy Accelerators*, 1996
- [22] <http://hasylab.desy.de>
- [23] DÜRR, A.: *Growth and Structure of DIP Thin-Films and Au Contacts on DIP Thin-Films*, Universität Stuttgart, Dissertation, Juni 2002
- [24] FENDT, R.: *Strukturuntersuchungen an dünnen Flüssigkeitsfilmen*, Universität Dortmund, Diplomarbeit, Juni 2003
- [25] Vlieg, E.: Integrated Intensities Using a Six-Circle Surface X-ray Diffractometer. In: *J.Appl.Cryst.* 30 (1997), S. 532–543
- [26] PENTCHEVA, R. ; MORITZ, W. ; RUNDGREN, J. ; FRANK, S. ; SCHRUPP, D. ; SCHEFFLER, M.: A combined DFT/LEED-approach for complex oxide surface structure determination: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001). In: *Surface Science* 602 (2008), APR 1, Nr. 7, S. 1299–1305. ISBN 0039–6028
- [27] YAMASHITA, Toru ; HAYES, Peter: Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials. In: *Applied Surface Science* 254 (2008), FEB 15, Nr. 8, S. 2441–2449. ISBN 0169–4332
- [28] GAINES, J. M. ; BLOEMEN, P. J. H. ; KOHLHEPP, J. T. ; BULLELIEUWMA, C. W. T. ; WOLF, R. M. ; REINDERS, A. ; JUNGBLUT, R. M. ; VANDERHEIJDEN, P. A. A. ; VAN EEMEREN, J. T. W. M. ; AANDESTEGGE, J. ; DEJONGE, W. J. M.: An STM study of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(100) grown by molecular beam epitaxy. In: *Surface Science* 373 (1997), FEB 20, Nr. 1, S. 85–94. ISBN 0039–6028
- [29] BERTRAM, F.: *Röntgenreflektometrie an ultradünnen Schichten*, Universität Osnabrück, Bachelorarbeit, Juli 2007

## Abbildungsverzeichnis

2.1	BRAGG'sche Reflexion an einer Netzebenenschar. . . . .	3
2.2	Schematische Darstellung des Streuvektors . . . . .	5
2.3	Die N-Spalt-Funktion für $N = 6$ . . . . .	8
2.4	Die Abbildung zeigt den reziproken Raum für einen Bulk-Kristall im Vergleich zu einer Oberfläche . . . . .	9
2.5	Verlauf der Funktion $N_3(n_1, n_2)$ zur Beschreibung der Rauheiten. Entnommen aus [7] und überarbeitet. . . . .	10
2.6	Verlauf der Funktionen $N_3^+(n_1, n_2)$ und $N_3^-(n_1, n_2)$ zur Beschreibung der Rauheiten. Entnommen aus [7] und überarbeitet. . . . .	12
2.7	Schematische Darstellung des Aufbaus eines Schichtsystems. . . . .	13
2.8	Schematische Darstellung des Magnesiumoxid-Kristallgitters. . . . .	14
2.9	Magnetit-Einheitszelle. . . . .	15
3.1	Kontrollfluss des eingesetzten Programms <i>RodsNPlots</i> . . . . .	17
4.1	Simulation der gebeugten Intensität gegen den Streuvektor für eine Schicht aus sechs Lagen $\text{Fe}_3\text{O}_4$ auf $\text{MgO}(001)$ für $H = K = 0$ . . . . .	25
4.2	Simulation der gebeugten Intensität gegen den Streuvektor für eine für eine Schicht aus sechs Lagen $\text{Fe}_3\text{O}_4$ auf $\text{MgO}(001)$ für $H = K = 0$ . . . . .	26
4.3	Aufsicht auf die $\text{MgO}(001)$ Fläche mit möglichen Adsorptionsplätzen. . . . .	28
4.4	Simulation der gebeugten Intensität gegen den Streuvektor für verschiedene Adsorptionsplätze für eine Schicht aus sechs Lagen $\text{Fe}_3\text{O}_4$ auf $\text{MgO}(001)$ für $H = 0, K = 1$ . . . . .	29
4.5	Simulation der gebeugten Intensität abhängig von der $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Konzentration. . . . .	30
5.1	Strahlausbreitung bei einem nicht-relativistischen Elektron(links) und einem relativistischen Elektrons(rechts), entnommen aus [20] und überarbeitet. . . . .	31
5.2	Schematische Darstellung eines Wignlers/Undulators. . . . .	32
5.3	Aufbau der Beamline W1 am Hasylab . . . . .	33
5.4	Diffraktometer der Beamline W1 am Hasylab . . . . .	34
5.5	Schematische Darstellung der aktiven Probenoberfläche. Gezeigt ist die Draufsicht auf die Probe. . . . .	35
6.1	Winkel für ein- und ausfallenden Strahl. . . . .	37
7.1	LEED Aufnahme der (001) Oberfläche eines $\text{MgO}$ -Substrates und eines Magnetitfilms . . . . .	39
7.2	XPS-Messung des Fe2p-Peaks. . . . .	40
7.3	Röntgenreflektometriemessungen und Simulationen für die Proben aus [4]. . . . .	41
7.4	LEED-Aufnahme der Probe $\text{FeOMgO15nm(RT)}$ bei einer Energie von 68 eV. . . . .	42

7.5 Links die XPS-Messung des Fe2p-Peaks der Probe FeOMgO15nm(RT). Zusätzlich zum Fe2p<sub>1/2</sub> und Fe2p<sub>3/2</sub> taucht noch ein schwacher Satellit zwischen den beiden Peaks nahe dem Fe2p<sub>3/2</sub> Peak auf. Vergleicht man dies mit den Untersuchungen von YAMASHITA [27] (rechts), so ist dieser Satellit charakteristisch für FeO (Wüstit). Bei YAMASHITA ist der Satellit jedoch sehr viel deutlicher ausgeprägt als bei der Probe FeOMgO15nm(RT). . . . . 42

7.6 Röntgenreflektometriemessungen und Simulationen für die Proben FeOMgO15nm(RT). 43

8.1 Die Abbildung zeigt eine Übersicht über die Messungen der spekularen Röntgenbeugung für die Magnetitfilme. . . . . 46

8.2 Messung und Simulation der spekularen Beugung ( $H = K = 0$ ) bei  $L = 2$  der Probe FeOMgO5nm(RT). . . . . 47

8.3 Messung und Simulation für  $H = 0$  und  $K = 1$  bei  $L = 1/2$  der Probe FeOMgO5nm(RT). . . . . 48

8.4 Vergleich der Simulation für unterschiedliche Adsorptionsplätze bei  $H = 0$ ,  $K = 1$  um  $L = 1/2$  für die Probe FeOMgO5nm(RT). . . . . 49

8.5 Messung der spekularen Beugung der Probe FeOMgO5nm(RT) zur Untersuchung der Probenalterung. . . . . 50

8.6 Messung und Simulation der Probe FeOMgO5nm(RT) bei  $H = 0$  und  $K = 1$ . 51

8.7 Messung der Probe FeOMgO5nm(RT) bei  $H = K = L = 1/2$ . . . . . 51

8.8 Messung und Simulation der spekularen Beugung bei  $L = 2$ . . . . . 52

8.9 Messung und Simulation der gebeugten Intensität der Probe FeOMgO10nm(RT) bei  $H = 0$ ,  $K = 1$  und  $L = 1/2$ . . . . . 53

8.10 Messung und Simulation der gebeugten Intensität der Probe FeOMgO10nm(RT) bei  $H = 1$ ,  $K = 1$  und  $L = 1$ . . . . . 54

8.11 Messung der Beugung bei  $H = 0$  und  $K = 1$  für die Probe FeOMgO10nm(RT) 55

8.12 Messung der Probe FeOMgO10nm(RT) bei  $H = K = L = 1/2$ . . . . . 56

8.13 Anpassung des Reflexes bei  $L = 1$  und  $L = 2$  für  $H = K = 0$  für die Probe FeOMgO20nm(RT). . . . . 57

8.14 Vergleich einer Anpassung durch ein Modell aus einer Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht auf MgO(001) (links) und einer FeO-Schicht auf MgO(001) (rechts). . . . . 58

8.15 Simulation und Messung der spekularen Beugung der Probe FeOMgO20nm(RT) bei  $L = 2$  zur Untersuchung von Alterungseffekten. . . . . 59

8.16 Messung der spekularen Beugung der Probe FeOMgO10nm(an)-10min. . . . . 60

8.17 Anpassung des Reflexes bei  $L = 1$  für die spekulare Beugung der FeOMgO10nm(an)-10min. 61

8.18 Messung des  $(1/2, 1/2, 1/2)_S$ -Peaks der Probe FeOMgO10nm(an)-10min mittels GIXRD. . . . . 61

8.19 Messung der spekularen Beugung der Probe FeOMgO15nm(RT). . . . . 63

8.20 Simulierte und gemessene Intensität der Probe FeOMgO15nm(RT) bei  $L = 1$ . 64

8.21 Links die schematische Darstellung des Modells aus zwei Säulen und rechts des Modells aus zwei kristallinen Schichten. . . . . 64

8.22 Simulierte und gemessene Intensität der Probe FeOMgO15nm(RT) bei  $L = 1$  für ein Modell aus 2 kristallinen Schichten. . . . . 65

9.1	Änderung der goodness of fit (gof) bei Variation des Grenzflächenabstands $g_z$	67
9.2	Zusammenhang zwischen Schichtdicke und vertikaler Gitterkonstante. . . . .	68
9.3	Messung der spekularen Beugung und XRR Messungen der Probe FeOMgO20nm(RT) von Oktober 2008 und Februar 2009. . . . .	69
9.4	Messung der Probe FeOMgO10nmRT bei $H = 0$ und $K = 1$ mit dem Mythen-Detektor. . . . .	70

## Tabellenverzeichnis

7.1	Übersicht über die Proben mit der mittels XRR bestimmten Schichtdicke [4].	40
8.1	Übersicht über die für die Probe FeOMgO5nm(RT) ermittelten Gitterkonstanten.	49
8.2	Übersicht über die für die Probe FeOMgO10nm(RT) ermittelten Gitterkonstanten. . . . .	55
A.1	Modell zur Simulation der spekularen Beugung bei $L = 2$ der Probe FeOMgO5nm(RT). . . . .	77
A.2	Modell zur Simulation der Beugung bei $H = 0$ , $K = 1$ und $L = 1$ der Probe FeOMgO5nm(RT). . . . .	77
A.3	Modell zur Simulation der Beugung bei $H = 0$ , $K = 1$ und $L = 1$ der Probe FeOMgO5nm(RT) mit dem Adsorptionsplatz $B_K$ . . . . .	78
A.4	Modell zur Simulation der spekularen Beugung $L = 2$ der Probe FeOMgO10nm(RT) mit einem Modell aus einer Schicht $\text{Fe}_3\text{O}_4$ auf $\text{MgO}(001)$ . . . . .	79
A.5	Modell zur Simulation der spekularen Beugung $L = 2$ der Probe FeOMgO10nm(RT) mit einem Modell aus einer Schicht $\text{Fe}_3\text{O}_4$ und einer InterfaceSchicht FeO auf $\text{MgO}(001)$ . . . . .	79
A.6	Modell zur Simulation der Beugung bei $H = 0$ , $K = 1$ und $L = 1$ der Probe FeOMgO10nm(RT). . . . .	80
A.7	Modell zur Simulation der Beugung bei $H = 1$ , $K = 1$ und $L = 1$ der Probe FeOMgO10nm(RT). . . . .	80
A.8	Modell zur Simulation der spekularen Beugung bei $L = 1$ der Probe FeOMgO20nm(RT). . . . .	81
A.9	Modell zur Simulation der spekularen Beugung bei $L = 2$ der Probe FeOMgO20nm(RT). . . . .	81
A.10	Modell zur Anpassung der Messung der spekularen Beugung der Probe FeOMgO(20)nm mit einer Schicht aus FeO. . . . .	82
A.11	Modell zur Simulation der spekularen Beugung bei $L = 2$ der Probe FeOMgO10nm(an)10min. . . . .	83
A.12	Modell aus zwei Säulen für die Messung um den $(001)_S$ -Peak für die Probe FeOMgO15nm(RT). . . . .	84
A.13	Modell aus zwei Eisenoxidschichten für die Messung um den $(001)_S$ -Peak der Probe FeOMgO15nm(RT). . . . .	85



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wollschläger für die interessante und fordernde Themenstellung, sowie stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft bedanken.

Ich bedanke mich bei meinem Betreuer Bernd Zimmermann für seine Hilfe und seinen Einsatz in allen Fragen.

Weiter möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe "Grenzflächen und dünne Schichten" für das hervorragende Arbeitsklima und die große Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bedanken.

Besonders hervorzuheben ist hier zunächst Oliver Höfert ohne dessen hergestellten Proben diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Dafür und für die hervorragende Zusammenarbeit möchte ich mich an dieser Stelle nochmals bedanken.

Ganz besonders möchte ich Thomas Weisemöller bedanken, der immer mit sehr guten Vorschlägen zur Analyse der Beugungsmessungen und darüber hinaus dienen konnte.

Bei Andreas Greuling möchte ich mich für seine stete Bereitschaft bedanken den Programmcode des von ihm geschriebenen Programms RodsNPlots zu erläutern. Dies hat die Modifikation des Programms um einiges leichter gemacht.

Carsten Deiter möchte ich für die Unterstützung bei den Messungen am HasyLab danken.

Auch bei meiner Familie und meinen Freunden möchte ich mich für die moralische Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.