
**Sauerstoffplasmaunterstützte
Molekularstrahlepitaxie (OPA-MBE)
von Eisen- und Cobaltoxidschichten
auf MgO(001)**

Bachelorarbeit vorgelegt im Rahmen der Prüfung
für den Zwei-Fächer-Bachelor-Studiengang Physik

Matrikel-Nummer: 952622
Osnabrück, 15. April 2021

Autor: Eugen WOLF

Erstprüfender: Prof. Dr. Joachim WOLLSCHLÄGER

Zweitprüfender: Dr. Karsten KÜPPER

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Theoretische Grundlagen | 3 |
| 2.1 | Kristallstrukturen | 3 |
| 2.1.1 | Kristallgitter | 3 |
| 2.1.2 | Miller Indizes | 4 |
| 2.2 | Reaktive Molekularstrahlepitaxie | 4 |
| 2.3 | LEED - Beugung niederenergetischer Elektronen | 5 |
| 2.4 | XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie | 7 |
| 2.4.1 | Prinzip | 7 |
| 2.4.2 | Spektrale Eigenschaften | 8 |
| 3 | Untersuchte Materialien | 13 |
| 3.1 | Magnesiumoxid | 13 |
| 3.2 | Eisenoxid | 14 |
| 3.2.1 | Wüstit | 14 |
| 3.2.2 | Hämatit und Maghemit | 14 |
| 3.2.3 | Magnetit | 14 |
| 3.3 | Cobaltoxid | 15 |
| 3.3.1 | Cobaltmonoxid | 15 |
| 3.3.2 | Dicobalttrioxid | 15 |
| 3.3.3 | Tricobalttetraoxid | 15 |
| 4 | Experimentelle Grundlagen | 17 |
| 4.1 | Aufbau des Ultrahochvakuum Systems | 17 |
| 4.2 | Plasmaquelle | 18 |
| 4.3 | Probenherstellung | 18 |
| 4.4 | Plasmareinigung | 19 |
| 4.5 | LEED | 20 |
| 4.6 | XPS | 21 |
| 5 | Plasmaunterstützte Substratreinigung | 23 |
| 5.1 | Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks | 23 |
| 5.1.1 | Ergebnisse der XPS-Messung | 23 |
| 5.1.2 | Ergebnisse der LEED-Messung | 24 |
| 5.2 | Einfluss der Temperatur | 25 |
| 5.2.1 | Ergebnisse der XPS-Messung | 26 |
| 5.2.2 | Ergebnisse der LEED-Messung | 26 |
| 5.3 | Einfluss der Reinigungszeit | 28 |
| 5.3.1 | Ergebnisse der XPS-Messung | 28 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.3.2 | Ergebnisse der LEED-Messung | 29 |
| 5.4 | Diskussion | 30 |
| 6 | Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf das Wachstum von Eisen- und Cobaltoxiden | 31 |
| 6.1 | Eisenoxid | 31 |
| 6.1.1 | Ergebnisse der XPS-Messung | 31 |
| 6.1.2 | Ergebnisse der LEED-Messung | 33 |
| 6.2 | Cobaltoxid | 35 |
| 6.2.1 | Ergebnisse der XPS-Messung | 35 |
| 6.2.2 | Ergebnisse der LEED-Messung | 37 |
| 6.3 | Diskussion | 38 |
| 7 | Zusammenfassung und Ausblick | 41 |
| 8 | Summary and Outlook | 43 |
| | Literaturverzeichnis | 45 |

1 Einleitung

Digitale Technologien nehmen eine immer wichtigere Rolle in der heutigen Gesellschaft ein. Ob das Internet of Things, bei dem alle Geräte miteinander kommunizieren sollen, Streaming Dienste, Social Media, Messdaten aus Forschungseinrichtungen oder das Ablegen unserer Urlaubsfotos in der Cloud, alles generiert riesige Datenmengen. Und auch wenn heute viele Heimcomputer oder unsere Smartphones auf Flash-Speicher setzen, so werden die meisten Daten in Rechenzentren und Cloudservern immer noch auf der klassischen Festplatte gespeichert. Dadurch herrscht eine große Nachfrage nach immer größeren Kapazitäten in möglichst kompakter Baugröße.

Um eine hohe Datendichte zu erreichen, werden in modernen Festplatten Spinvalve-Dünnschicht-Leseköpfe eingesetzt. Diese Leseköpfe nutzen den Riesenmagnetowiderstand (engl. giant magnetoresistance, kurz: GMR) Effekt aus[1], für dessen Entdeckung Albert Fert und Peter Grünberg 2007 den Nobelpreis in Physik erhielten [2]. Zur Ausnutzung dieses Effektes müssen zwei ferromagnetische Schichten von einer dünnen, nicht magnetischen Schicht getrennt sein. Die Leitfähigkeit dieses Systems ist dabei von der Magnetisierung der beiden magnetischen Schichten abhängig. Sind beide Schichten in die gleiche Richtung magnetisiert, so ist der Widerstand geringer, als wenn sie in entgegengesetzte Richtung magnetisiert sind. Aber auch zum Abspeichern der Daten nutzt die Festplatte magnetische Materialien aus.

Des Weiteren werden immer mehr MRAMs (Magnetoresistive Random Access Memory) und Spintronik Bauteile im Allgemeinen eingesetzt, welche auch auf ferromagnetischen Schichten basieren. Da MRAMs zu den nicht flüchtigen Speichern gehören, bieten sie den Vorteil, dass nach einer Stromunterbrechung kein Datenverlust eintritt. Auch hat man den Vorteil, dass die Daten nach dem Einschalten bereits im Speicher vorliegen und nicht erst in diesen geladen werden müssen.[3]

Aus diesem Grund beschäftigt sich diese Arbeit mit dem epitaktischem Wachstum von Eisen- und Cobaltoxiden auf MgO(001). Dieses Substratmaterial wurde ausgewählt, da es nur eine geringe Gitterfehlpassung zu den gewünschten Materialien aufweist. Die reaktive Molekularstrahlepitaxie erfolgt in einer Atmosphäre aus atomarem Sauerstoff, welche mithilfe einer Plasmaquelle erzeugt wird. Durch Variation des Druckes soll ein, zu den gewünschten Materialien, passendes stöchiometrisches Verhältnis bei einer möglichst kristallinen Struktur gefunden werden. Zusätzlich wird untersucht, ob das Plasma in den Vorbereitungsschritten, zur Reinigung der MgO Substrate, eingesetzt werden kann. Bisher verwendet man dafür molekularen Sauerstoff, wodurch sich die Prozedur langwierig gestaltet. Da der atomare Sauerstoff wesentlich reaktiver ist, könnte dies zu einer Verkürzung der Reinigungszeit führen. Als Untersuchungsmethoden werden die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. kurz: XPS) und die Beugung niederenergetischer Elektronen (engl. kurz: LEED) eingesetzt. Die erste Methode soll zur Aufklärung der Oxidationszustände und der stöchiometrischen Verteilung in der Proben benutzt werden. Die zweite

Methode liefert Informationen über die Oberflächenstruktur.

Hierfür werden im nächsten Kapitel die theoretischen Grundlagen näher erläutert. Kapitel 3 stellt die verwendeten Materialien vor. Im darauf folgenden Kapitel 4 werden die experimentellen Grundlagen beschrieben, bevor es in Kapitel 5 und 6 zur Vorstellung der Ergebnisse geht. Abschließend folgt eine Zusammenfassung und ein Ausblick in deutscher Sprache in Kapitel 7 und in Englisch in Kapitel 8.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel stellt die theoretischen Grundlagen der Messmethoden vor, welche zur Charakterisierung der Proben in dieser Arbeit verwendet werden. Des Weiteren wird die Molekularstrahlepitaxie sowie die Kristallstruktur näher erläutert. Die Informationen in diesem Kapitel entstammen aus [4], [5], [6], [7], [8] und [9].

2.1 Kristallstrukturen

2.1.1 Kristallgitter

Ein Kristall besteht aus einer periodischen Anzahl von Atomen oder Atomgruppen. Diese sind an einem dreidimensional angeordneten Kristallgitter (vgl. Abbildung 2.1) ausgerichtet.

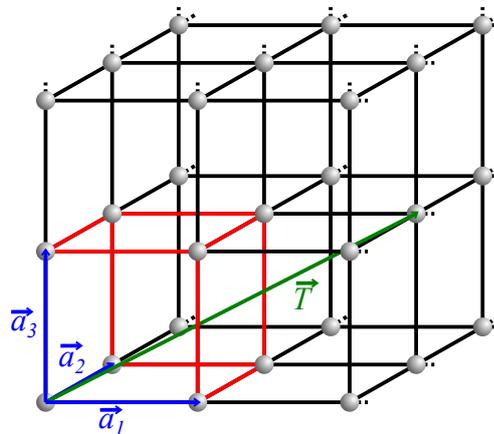


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines idealen Kristallgitters. In Blau dargestellt sind die drei Basisvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 . Diese spannen die Einheitszelle auf, welche hier in Rot dargestellt ist. Der Translationsvektor $\vec{T} = 2 \cdot \vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3$ ist in Grün dargestellt. Erstellt in Anlehnung an [9]

Die kleinste, sich wiederholende Einheit aus Atomen wird als Einheitszelle bezeichnet. Die Einheitszelle wird von den Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 aufgespannt. Diese sind linear unabhängig und geben die Kantenlänge und die Winkel der Einheitszelle an. Durch die Translation der Einheitszelle entlang dieser Vektoren erhalten wir das Kristallgitter. Der Translationsoperator wird als

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

angegeben. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, jeden Punkt \vec{r} im Gitter zu erreichen, wenn man an einer Position der Einheitszelle \vec{r} startet. Dies kann mittels

$$\vec{r} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.2)$$

beschrieben werden. Falls man jeden Gitterpunkt durch die geeignete Wahl von n_i erreichen kann, so werden die Vektoren als primitiv bezeichnet. Gleichzeitig stellen diese dann die Basisvektoren des Gitters dar. Mittels der Winkel und Längen der Vektoren lassen sich die Gitter in sieben Kristallgittersysteme unterteilen. Des Weiteren lassen sich jedem Kristallsystem mehrere Bravais-Gitter (Gittertypen) zuordnen, von denen es 14 mögliche gibt.

2.1.2 Miller Indizes

Zur eindeutigen Angabe von Kristallebenen und Richtungen in einem Kristall werden die Miller-Indizes verwendet. Diese bestehen aus einem Zahlentripel und den dazugehörigen Klammern. Für die vektorielle Richtungsangabe, anhand der kristallographischen Hauptachsen, werden die Zahlen in eckigen Klammern geschrieben. Die Angabe aller kristallographisch gleichen Richtungen erfolgt in spitzen Klammern. Zur Angabe der Ebene benutzt man die Schnittpunkte von den Kristallachsen mit den Kristallebenen. Beim Auftreten von nicht ganzzahligen Werten, wird das Triplet mit dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen multipliziert. Die Angabe einer Ebene erfolgt in runden Klammern. Die Gesamtheit aller gleichwertigen Ebenen in geschweiften Klammern.

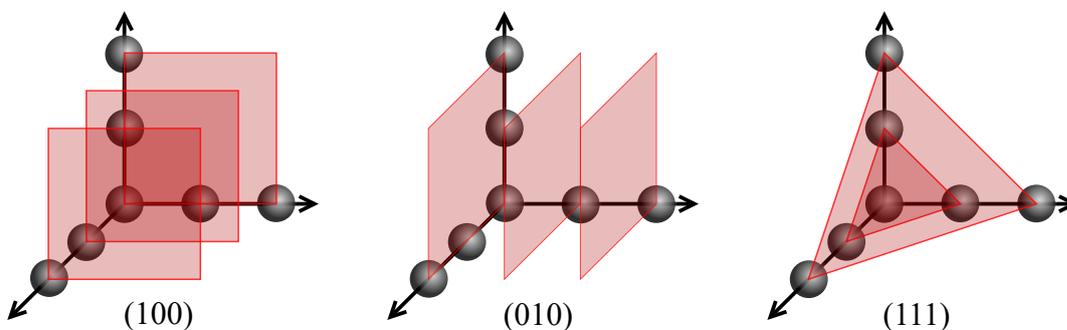


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einiger Netzebenen im kubischen Gitter. Von links nach rechts sind die (100)-, (010)- und (111)-Kristallebene dargestellt. Angefertigt nach [9].

2.2 Reaktive Molekularstrahlepitaxie

Die Molekularstrahlepitaxie (engl. molecular beam epitaxy, Kurz: MBE) ist ein Verfahren, bei dem sehr dünne Metallschichten auf eine Oberfläche aufgedampft werden. Dieses Metall bildet in der Regel einen Einkristall. Wenn der Vorgang in einer Sauerstoffatmosphäre stattfindet, so reagieren die Metallatome mit dem Sauerstoff und es bildet sich ein

Metalloxyd. In diesem Fall spricht man von reaktiver Molekularstrahlepitaxie. Die Kristallstruktur des sich bildenden Metallkristalls hängt stark von der Struktur des Substrates ab. Ein weiterer Faktor ist, ob der Sauerstoff in molekularer Form oder in atomarer Form als Sauerstoffplasma (engl. oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy, kurz: OPA-MBE) verwendet wird.

Der schematische Aufbau eines Verdampfers ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Dieser besteht aus dem zu verdampfenden Metallstab, einem Heizfilament, mehreren Blenden, einer Flux-Überwachung und dem Shutter. Das Filament fungiert als Glühkathode, sobald ein Strom durch diese geleitet wird und setzt Elektronen durch den Glüheffekt frei. Zwischen dem Filament und dem Metallstab wird eine Hochspannung angelegt, welche die Elektronen in Richtung des Stabes beschleunigt. Durch die Energie der auftreffenden Elektronen heizt sich der Metallstab auf und beginnt, aufgrund des geringen Umgebungsdruckes, zu verdampfen. Mithilfe der Blenden wird der Molekularstrahl auf das Substrat fokussiert. Der Fluxdetektor zeigt den Flux und somit die aktuell verdampfte Menge an Metall an. Am äußeren Ende des Verdampfers befindet sich noch ein Shutter, welcher über einen Elektromotor gesteuert werden kann. Im geschlossenen Zustand sorgt er dafür, dass kein verdampftes Material auf das Substrat gelangt.

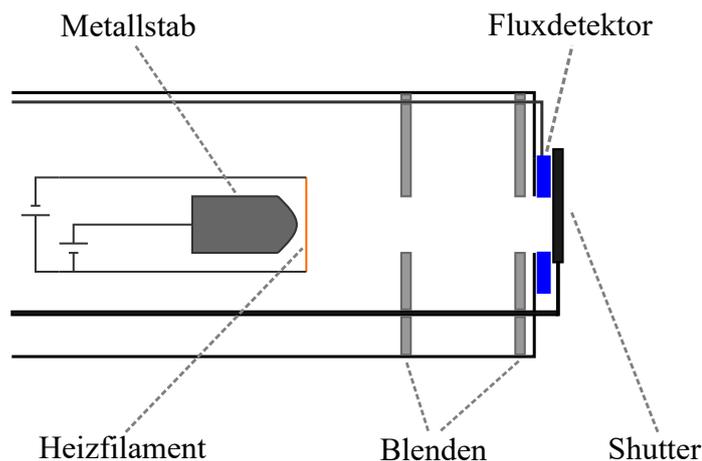


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau eines Metallverdampfers. Das unter Strom stehende Filament emittiert Elektronen, welche auf den Metallstab beschleunigt werden. Der Metallstab wird erhitzt und verdampft. Die verdampften Atome bewegen sich durch die Blenden in Richtung des Substrates und kondensieren dort. Über den Fluxdetektor wird die aktuell verdampfte Menge bestimmt. Der Shutter sorgt für einen präzisen Start und Ende des Aufdampfprozesses. Erstellt in Anlehnung an [8].

2.3 LEED - Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (engl.: Low Energy Electron Diffraction, kurz: LEED) ist ein Verfahren, welches zur Untersuchung kristalliner Strukturen eingesetzt wird. Um die Elektronen an der kristallinen Oberfläche zu beugen wird die Tatsache

ausgenutzt, dass den Elektronen eine Wellenlänge zugeordnet werden kann. Dies ist die de-Broglie-Wellenlänge, welche mit der Formel

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \tag{2.3}$$

angegeben wird. Um eine Wellenlänge von ein bis zwei Angström zu erreichen, was der typische Abstand zweier Atome in einem Kristall ist, müssen die Elektronen eine geringe kinetische Energie von 50 eV bis 300 eV besitzen. Weil die Elektronen sehr stark mit Materie wechselwirken, haben sie eine geringe Eindringtiefe von nur einigen Monolagen. Dadurch ist dieses Verfahren sehr oberflächenempfindlich.

Konstruktive Interferenz der gebeugten Elektronen entsteht nur, wenn die Laue-Bedingung für den senkrechten Einfall

$$\vec{q}_{\parallel} = \vec{k}_{f,\parallel} - \vec{k}_{i,\parallel} = \vec{k}_{f,\parallel} = \vec{G} \tag{2.4}$$

erfüllt ist. Dabei ist \vec{q} der Streuvektor, \vec{k}_i der Wellenvektor der einfallenden Welle, \vec{k}_f der Wellenvektor der gestreuten Welle und \vec{G} der reziproke Gittervektor. Aufgrund von fehlender Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche wird in dieser Richtung jeder Impuls übertragen, was zu Gitterstangen führt, die senkrecht auf den Gitterpunkten stehen. Zum besseren visuellen Verständnis kann man auf die Ewald-Konstruktion zurückgreifen. Diese ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Aufgrund der elastischen Streuung und somit der Energieerhaltung sind der einfallende und gestreute Wellenvektor im Betrag identisch und somit ergibt sich

$$|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i|. \tag{2.5}$$

Konstruktive Interferenz tritt an den Stellen, wo die Gitterstangen von der Ewald-Kugel geschnitten werden, auf. Dies geht ebenfalls aus der Laue-Bedingung hervor. Variiert man die Energie der Elektronen, so verändert sich auch \vec{q} . Dies führt zu einer Änderung der Größe der Ewald-Kugel und es werden mehr Reflexe betrachtet.

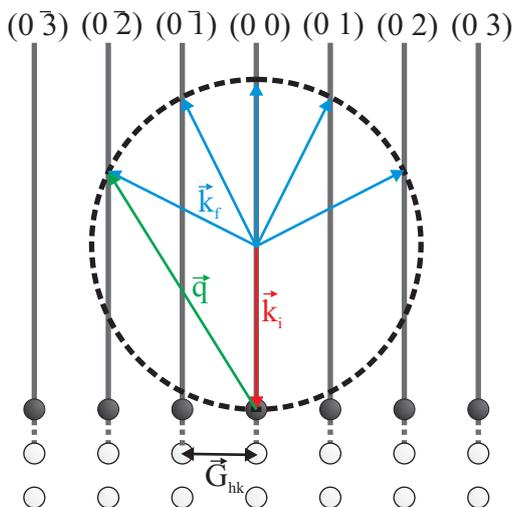


Abbildung 2.4: Abgebildet ist eine zweidimensionale Darstellung der Ewald-Konstruktion. \vec{k}_f ist der gebeugte und \vec{k}_i der einfallende Wellenvektor. \vec{G}_{hk} ist der reziproke Gittervektor. \vec{q} ist der Streuvektor, welcher die Laue-Bedingung darstellt. Die Oberfläche der Ewald-Kugel wird durch die Menge aller Vektoren \vec{k}_f bestimmt und der Radius beträgt $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Konstruktive Interferenz entsteht an den Schnittpunkten der Ewald-Kugel mit der Gitterstangen. Entnommen aus [10].

Für mehr Information zu diesem Thema wird auf [5] verwiesen.

2.4 XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie

2.4.1 Prinzip

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, kurz: XPS) ist ein Verfahren, welches die Elektronenstruktur der besetzten Zustände von Atomen oberflächenspezifisch untersucht. Damit können Probeneigenschaften wie Oxidationszustand, Stöchiometrie und Zusammensetzung vermessen werden. Hierfür wird der äußere photoelektrische Effekt ausgenutzt.

Wird ein Röntgenquant der Energie

$$E_{Ph} = h\nu \quad (2.6)$$

von einem Elektron absorbiert, so besteht die Möglichkeit, dass das Elektron das Atom mit der kinetischen Energie

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \phi_P \quad (2.7)$$

verlässt. Voraussetzung dafür ist, dass die Photonenenergie größer ist, als die Bindungsenergie E_B zum Kern und die Austrittsarbeit ϕ_P aus der Probe. Um das Elektron detektieren zu können, muss es noch die Energiebarriere des Detektors überwinden. Dadurch ergibt sich

$$E'_{kin} = h\nu - E_b - \phi_A \quad (2.8)$$

für die kinetische Energie der detektierten Elektronen. ϕ_A gibt dabei die Austrittsarbeit des Analysators an. Somit hängt die Energie der detektierten Elektronen auch direkt von der verwendeten Röntgenquelle ab. Eine schematische Darstellung dieses Vorganges ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

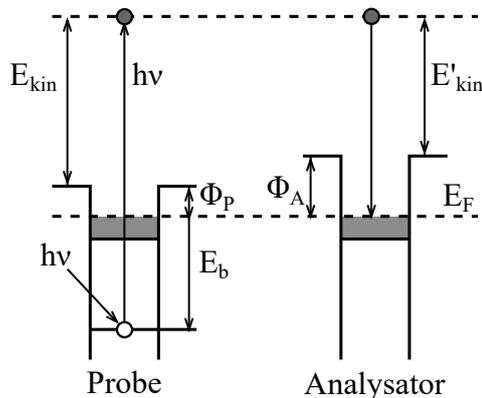


Abbildung 2.5: XPS-Niveaudiagramm schematisch dargestellt. Nach Absorption eines Photons der Energie $h\nu$ wird das Elektron, welches sich im Zustand E_b befand, aus dem Festkörper ausgelöst. Wenn es die Austrittsarbeit der Probe überwunden hat, muss das Elektron zur Detektierung noch die Austrittsarbeit ϕ_A des Analysators überwinden. Entnommen aus [8] und angepasst.

2.4.2 Spektrale Eigenschaften

Auger Peaks

Anders als bei den Peaks, welche auf dem äußeren photoelektrischen Effekt beruhen, werden Auger Peaks nicht durch die Röntgenstrahlung direkt angeregt. Um ein Auger-Elektron zu erzeugen, muss zuerst ein Loch in einem kernnahen Niveau erzeugt werden. Dies geschieht über den vorher beschriebenen Prozess. Ein Elektron aus einer höheren Schale fällt in das Loch des kernnahen Niveaus. Die Energiedifferenz kann nun entweder als Photon abgegeben, oder auf ein anderes Elektron übertragen werden. Geschieht letzteres, so verlässt das Elektron das Atom mit der kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_b - \phi_A. \quad (2.9)$$

Die Energie der Auger-Elektronen ist unabhängig von der verwendeten Röntgenquelle und hängt nur von den Atomeigenschaften ab.

Chemical Shift

Der chemical shift sorgt für eine Verschiebung der Energie des Peaks. Dieser Effekt wird durch die Oxidation von Atomen hervorgerufen. Durch den Transfer von Elektronen auf die Umgebung sind weniger Elektronen im Valenzband vorhanden. Dadurch wird das Kernpotential weniger abgeschirmt. Dies wiederum sorgt für eine stärkere Bindung der Elektronen an den Kern. Somit lässt sich über die Verschiebung der Energie auf den Oxidationszustand schließen.

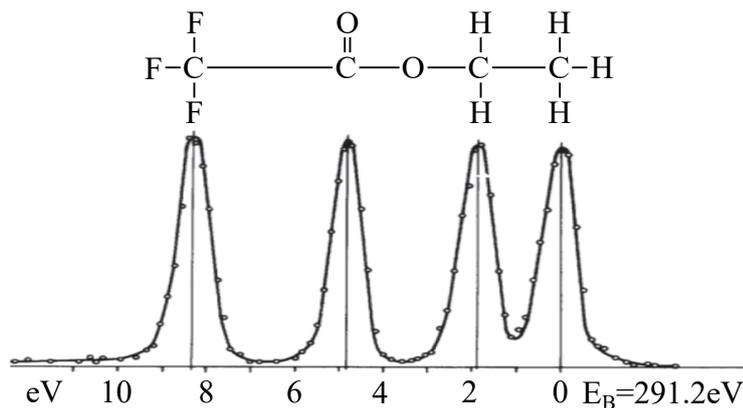


Abbildung 2.6: Die Abbildung zeigt die Verschiebung des C1s Peaks auf der Energieachse in Abhängigkeit von dem Oxidationszustand. Entnommen aus [11] und angepasst.

Spin-Bahn-Kopplung

Eine Aufspaltung der Energieniveaus und somit eine Aufspaltung der Peaks entsteht durch die Spin-Bahn Wechselwirkung. Dabei wechselwirkt der Spin, egal ob spin-down oder spin-up, mit dem Bahndrehimpuls jedes Elektrons. Dies führt zu der Aufspaltung des Singulett

Zustandes zu einem Dublett Zustand und kann durch die folgende Formel angegeben werden:

$$nl \rightarrow n^{2j+1}lj; \quad j = l \pm \frac{1}{2}. \quad (2.10)$$

Dabei sind n die Hauptquantenzahl, l die Nebenquantenzahl und j die Gesamtdrehimpulsquantenzahl. Eine schematische Darstellung der Niveaufspaltung ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

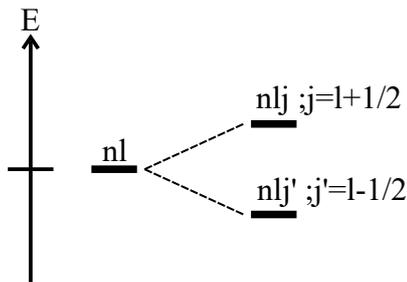


Abbildung 2.7: Die Darstellung zeigt schematisch die Aufspaltung eines $2p$ Niveaus. Die Aufspaltung resultiert in den beiden Energieniveaus $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$. Angefertigt nach [9].

Im XPS-Spektrum führt die Niveaufspaltung zur Aufspaltung des Signals auf mehrere Peaks. Auch spielt das Intensitätsverhältnis eine wichtige Rolle. Es kann mit der Formel

$$\frac{I(2p_{3/2})}{I(2p_{1/2})} = \frac{1+1}{1} \quad (2.11)$$

berechnet werden. Bei dem $2p$ Niveau ergibt dies ein Verhältnis von 2:1. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

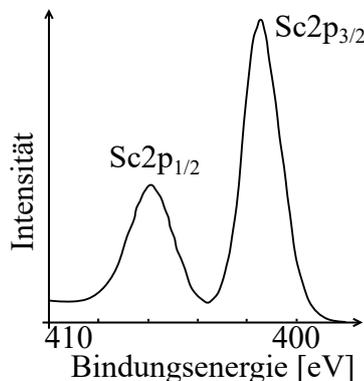


Abbildung 2.8: Die Darstellung zeigt die Aufspaltung eines $2p$ Niveaus von Scandium. Die Intensitäten der Peaks für den $2p_{3/2}$ zum $2p_{1/2}$ sind im Verhältnis von 2:1. Entnommen aus [12] und angepasst.

Shake-up/-off Satelliten und Ladungstransfereffekte

Im Spektrum können außer den Hauptmaxima noch Nebenmaxima, auch Satellit genannt, auftreten. Dabei wird zwischen shake-up Satellit und shake-off Satellit unterschieden. Beide Satellitentypen beruhen auf demselben Effekt. Dieser tritt auf, wenn ein Photoelektron emittiert wird. Dabei kann es einen Teil seiner Energie an ein Sekundärelektron abgeben. Wird dieses Sekundärelektron in ein höheres, unbesetztes Niveau angeregt, so ist von einem shake-up Satellit die Rede. Wird das Sekundärelektron jedoch ins Kontinuum angeregt, nennt man es einen shake-off Satellit. Zusätzlich treten Satelliten bei Ladungstransfereffekten in Übergangsmetallen auf [13]. Auch nicht-monochromatische Röntgenquellen können Satelliten erzeugen.

Aufladungseffekte

Isolierende Proben können sich während der Messung aufladen. Dieser Effekt tritt auf, da die ausgelösten Photoelektronen Löcher zurücklassen und die Atome somit eine positive Gesamtladung nach außen aufweisen. Aufgrund der isolierenden Eigenschaften werden diese Löcher nicht wieder besetzt. Durch die Aufladung erhöht sich die Austrittsarbeit und das gesamte XPS-Spektrum verschiebt sich. Da die Verschiebung über das gesamte Spektrum fast gleichmäßig ist, kann eine Kalibrierung an dem Maximum eines bekannten Peaks erfolgen. In der Praxis wird hierfür oft der O1s- oder der C1s-Peak verwendet.

Untergrund

Werden die Photoelektronen auf ihrem Weg aus der Probe inelastisch gestreut, so verringert sich ihre kinetische Energie. Da die Wahrscheinlichkeit zur Streuung mit zunehmender Austrittstiefe steigt, erzeugt dies eine kontinuierliche Energieverteilung der Photoelektronen. Diese Energieverteilung macht sich als Untergrundintensität im Spektrum bemerkbar. Zur Bestimmung der Peakintensität muss der Untergrund jedoch vorher abgezogen werden. Dazu werden die drei folgenden Verfahren betrachtet.

Die einfachste Methode ist die Subtraktion des linearen Untergrundes. Dabei wird das Spektrum nicht mit einbezogen. Zur Bestimmung des Untergrundes wird die Anfangs- und der Endenergie des Peaks mit den dazugehörigen Intensitäten bestimmt und dazwischen eine Gerade gelegt.

Ferner gibt es noch zwei Verfahren, den Shirley und den Tougaard Untergrund, welche auf das Spektrum eingehen, jedoch auf unterschiedlichen Effekten beruhen.

Der sogenannte Shirley Untergrund ist etwas aufwendiger zu berechnen, als der lineare Untergrund, allerdings präziser bei der Auswertung. Hier werden Informationen aus dem Spektrum zur Untergrundbestimmung herangezogen.

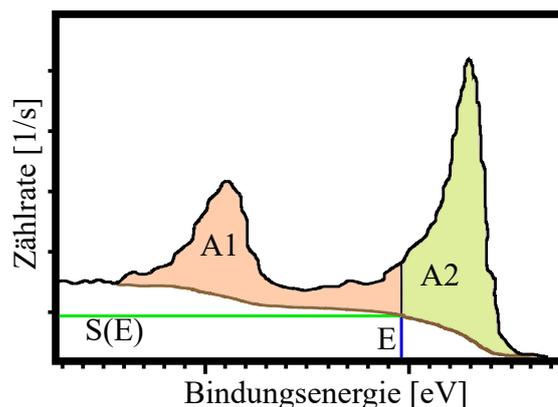


Abbildung 2.9: Die Abbildung zeigt die Parameter, welche bei der Berechnung des Shirley Untergrundes berücksichtigt werden. Angefertigt nach [14].

Der Untergrund wird mit der folgenden Formel berechnet:

$$S(E) = I_2 + \kappa \frac{A2(E)}{A1(E) + A2(E)}. \quad (2.12)$$

Dabei ist $S(E)$ die Untergrundintensität für die Energie E , I_2 die Intensität für die tiefste Energie des Peaks, $A1$ gibt die Fläche unter der Kurve zur höheren Energie und $A2$ die Fläche zur niedrigeren Energie an. Durch κ wird die Stufe im Untergrund definiert, sodass es normalerweise gleich zu $(I_1 - I_2)$ ist. Eine bildliche Darstellung ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Für die Auswertung der Daten im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Methode benutzt.

Der Tougaard Untergrund basiert auf dem Wirkungsquerschnitts-Energieverlust $F(x)$ (engl. energy loss cross section) und wird oft mit dem Universellen Wirkungsquerschnitt (engl. universal cross-section) in Verbindung gebracht.

Die Berechnung wird mittels eines Integrals über die Energie von dem gemessenem Spektrum und dem Wirkungsquerschnitt durchgeführt.

$$T(E) = \int_E^{\text{inf}} F(E' - E)S(E')dE' \quad (2.13)$$

Da diese Methode für diese Arbeit nicht verwendet wurde, wird sie nicht näher erläutert. Für mehr Informationen wird auf [14] verwiesen.

3 Untersuchte Materialien

Dieses Kapitel befasst sich mit den untersuchten Materialien. Als Erstes wird das Substrat Magnesiumoxid in Abschnitt 3.1 beschrieben. Dann folgt ein Einblick in die aufgedampften Materialien Eisenoxid in Abschnitt 3.2 und Cobaltoxid in Abschnitt 3.3.

3.1 Magnesiumoxid

Magnesiumoxid ist ein Salz, welches aus zweifach positiven Magnesium Ionen (Mg^{2+}) und zweifach negativen Sauerstoffionen (O^{2-}) im gleichen Verhältnis aufgebaut ist und in der Steinsalzstruktur auskristallisiert. Jedes Magnesiumatom ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Dasselbe gilt für alle Sauerstoffatome, welche von Magnesium umgeben sind. Somit bilden beide Ionenarten ein kubisch-flächenzentriertes Gitter aus, das um eine halbe Gitterkonstante gegeneinander verschoben ist. Die Gitterkonstante beträgt $a_{\text{MgO}} = 4.2117 \text{ \AA}$ [15]. Die Oberflächeneinheit zelle ist dagegen um 45° gedreht und besitzt eine Gitterkonstante von $a_s = a_{\text{MgO}}/\sqrt{2} = 2.9781 \text{ \AA}$. MgO hat eine Bandlücke von 7.8 eV [16] und ist deshalb ein Isolator. Dies kann dazu führen, dass Aufladungseffekte auftreten, was einen Einfluss auf LEED- und XPS-Messungen hat. Das verwendete MgO Substrat ist monokristallin und wird in den Dimensionen $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ geliefert. Es ist in der (001)-Richtung orientiert und besitzt eine polierte und eine matte Seite.

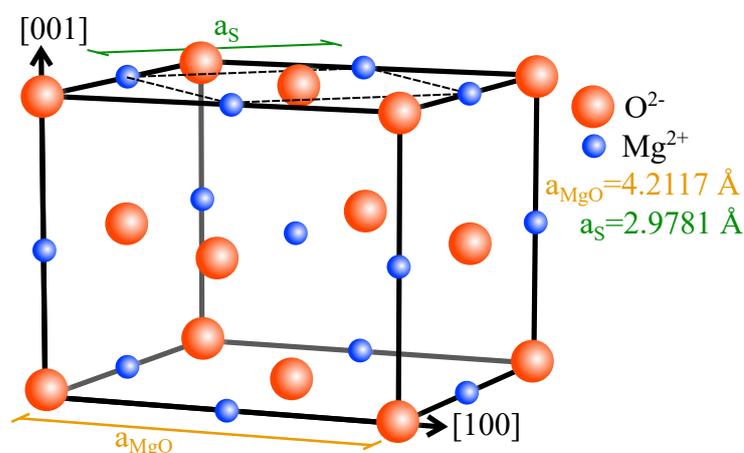


Abbildung 3.1: Abbildung einer Magnesiumoxid Einheitszelle mit einer (001) Oberfläche. Angefertigt nach [6].

3.2 Eisenoxid

Eisenoxid kann in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen auftreten. Diese sind Wüstit (Eisen(II)-Oxid), Hämatit und Maghemit (Eisen(III)-Oxid) und Magnetit (Eisen(II,III)-Oxid). Es gibt auch die Form Fe_2O , diese braucht jedoch extrem hohe Drücke zum Entstehen. Somit kann es nicht im MBE Verfahren hergestellt werden und wird nicht weiter betrachtet.

3.2.1 Wüstit

Das Mineral Wüstit (Eisen(II)-Oxid) ist nicht stöchiometrisch aufgebaut und besitzt die Summenformel $\text{Fe}_{1-\alpha}\text{O}$, mit $\alpha \in [0.05, 0.16]$. Es kristallisiert in der Steinsalzstruktur aus und hat eine Gitterkonstante von $a_{\text{FeO}} = 4.332 \text{ \AA}$ [17]. Die Oberflächeneinheitszelle ist, wie auch bei MgO, um 45° gedreht.

3.2.2 Hämatit und Maghemit

Eisen(III)-Oxid besitzt die stöchiometrische Summenformel Fe_2O_3 . Dieses Eisenoxid kann jedoch in verschiedenen Strukturen auskristallisieren. Die beiden wichtigsten sind Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Hämatit kristallisiert in einer trigonalen Korund-Struktur mit den Gitterkonstanten $a = 5.03 \text{ \AA}$ und $c = 13.75 \text{ \AA}$. Maghemit besitzt eine kubische Kristallstruktur und hat die Gitterkonstante von $a = 8.3515 \text{ \AA}$ [18]. Aufgrund der hohen Gitterfehlانpassung von Hämatit und MgO (19.43%) kann angenommen werden, dass sich nur Maghemit auf MgO bildet.

3.2.3 Magnetit

Magnetit (Eisen(II,III)-Oxid) kann mit der chemischen Formel Fe_3O_4 oder $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ beschrieben werden. Es kristallisiert in einer inversen Spinell-Struktur (Abbildung 3.2), welche ein kubisches Kristallsystem mit der Gitterkonstanten $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8.396 \text{ \AA}$ [18] hat.

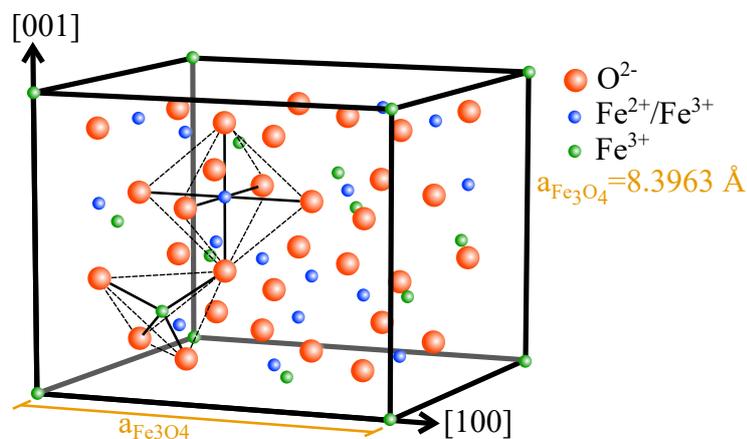


Abbildung 3.2: Schematische Abbildung einer Magnetit Einheitszelle. Diese kristallisiert in einer inversen Spinellstruktur aus. Angefertigt in Anlehnung an [19] und [20].

Der Sauerstoff liegt als zweifach negativ geladenes Ion O^{2-} vor. Das Eisen kommt als dreiwertiges Fe^{3+} oder als zweiwertiges Fe^{2+} vor. Die Fe^{3+} -Ionen liegen auf den Tetraederplätzen, während die Oktaederplätze gleichmäßig von Fe^{3+} - und Fe^{2+} -Ionen besetzt sind.

3.3 Cobaltoxid

Cobaltoxid kann zwei stabile Formen ausbilden. Diese sind Cobaltmonoxid (CoO) und Tricobalttetroxid (Co_3O_4). Eine dritte Form Dicobalttrioxid (Co_2O_3) kann zwar chemisch hergestellt werden, ist aber nicht stabil.

3.3.1 Cobaltmonoxid

Die Verbindung Cobaltmonoxid (CoO) kristallisiert in der Steinsalzstruktur aus. Es ist somit kubisch raumzentriert. Ebenfalls wie beim FeO liegt beim CoO ein geringeres Cobalt zu Sauerstoff Verhältnis vor. Die Gitterkonstante beträgt $a_{CoO} = 4.26 \text{ \AA}$ [21] und die Gitterkonstante der Oberflächeneinheit $a_s = 3.012 \text{ \AA}$.

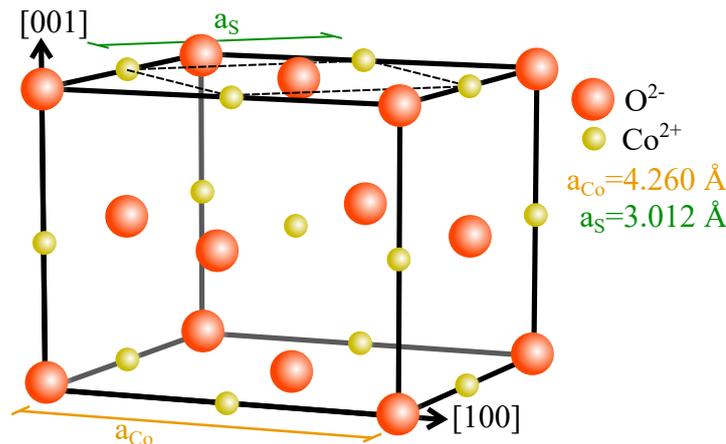


Abbildung 3.3: Schematische Abbildung einer CoO Einheitszelle. Diese kristallisiert in einer Steinsalzstruktur aus. Erstellt in Anlehnung an [6].

3.3.2 Dicobalttrioxid

Es besteht die Möglichkeit, Co_2O_3 mittels chemischer Reaktionen herzustellen, wobei ein Hydroxid gebildet wird. Bei der Anhydrierung spaltet sich jedoch ein Sauerstoff wieder ab und das Co_2O_3 zerfällt zu Co_3O_4 und CoO . Reines Dicobalttrioxid ist bisher nicht bekannt.

3.3.3 Tricobalttetroxid

Tricobalttetroxid hat die Summenformel Co_3O_4 und kristallisiert als Spinell aus. Die Gitterkonstante ist $a_{Co_3O_4} = 8.08 \text{ \AA}$ [22]. Die zweifach negativ geladenen Sauerstoffionen

(O^{2-}) bauen im Tricobaltnetraoxid eine kubisch dichteste Kugelpackung auf. Auf den Oktaederlücken befinden sich die Co^{3+} Ionen, während die Co^{2+} Ionen die Tetraederlücken besetzen.

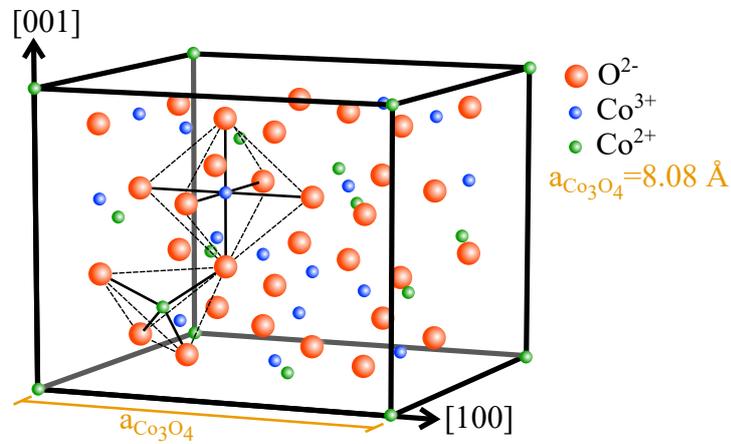


Abbildung 3.4: Schematische Abbildung einer Co_3O_4 Einheitszelle. Diese kristallisiert in einer Spinellstruktur aus. Erstellt in Anlehnung an [19] und [20].

4 Experimentelle Grundlagen

Dieses Kapitel geht auf die experimentellen Grundlagen ein. Als Erstes wird die UHV-Kammer und ihr Aufbau beschrieben. Der nächste Abschnitt behandelt die Herstellung der Proben. Anschließend wird noch auf die beiden Charakterisierungsmethoden XPS und LEED eingegangen.

4.1 Aufbau des Ultrahochvakuum Systems

Die zum Erstellen dieser Arbeit benutzte Apparatur ist schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Anlage wird unter Ultrahochvakuum betrieben und kann, je nach Anforderung und Kammerabschnitt, einen Druck von bis zu $1 \cdot 10^{-11}$ mbar erreichen. Sie besteht aus vier Einzelkammern, welche durch Ventile voneinander getrennt sind.

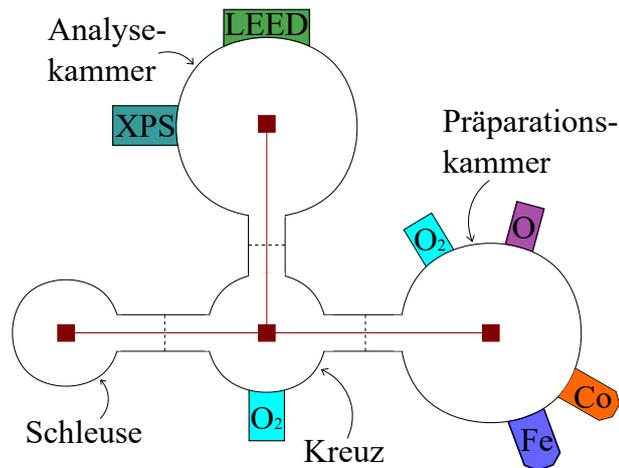


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der Ultrahochvakuumanlage. Das System besteht aus vier Kammern, welche durch Ventile voneinander getrennt sind. Der Transport der Probe innerhalb des Systems wird mithilfe von Transferstäben erledigt.

Die erste und kleinste Kammer ist die Schleuse. Sie wird für den Transfer der Proben in und aus der Anlage benutzt.

Die zweite Kammer ist das Kreuz. Sie besitzt eine Sauerstoffzufuhr und ein Heizelement zur Erwärmung der Probe. Der Sauerstoff und die Heizung werden benutzt, um die Oberfläche der Substrate zu reinigen. Da das Kreuz mit allen anderen Kammern verbunden ist, wird es auch für den Transfer der Proben benutzt.

Danach folgt die Präparationskammer. Hier sind der Eisen- und der Cobaltverdampfer angeschlossen. Diese Kammer besitzt sowohl die Möglichkeit einer molekularen, als auch

einer atomaren Sauerstoffzufuhr mittels einer Plasmaquelle. Des Weiteren ist noch ein Heizelement zum Erhitzen der Proben eingebaut.

Zuletzt gibt es noch die Analysekammer. Diese beinhaltet die Messtechnik der LEED und XPS Anlagen zur Probencharakterisierung.

Das UHV wird in der Anlage über drei verschiedene Pumpensysteme erreicht. Jede Einzelkammer besitzt eine Turbomolekularpumpe. Diese ist in der Lage einen Druck von etwa $1 \cdot 10^{-8}$ mbar zu erreichen. Alle Turbomolekularpumpen sind an eine Scrollpumpe angeschlossen, welche das nötige Vorvakuum liefert. Zusätzlich sind die Analysekammer und die Präparationskammer mit Ionengetterpumpen ausgestattet, womit ein Druck von bis zu $1 \cdot 10^{-11}$ mbar erreichbar ist.

4.2 Plasmaquelle

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Plasmaquelle kommt von der Firma SPECS. Sie wird als Mikrowellen unterstützte Plasmaquelle bei 2.45 GHz mit 250 W betrieben und ist für die Arbeit mit Sauerstoff ausgelegt.

Die Mikrowellen werden mithilfe eines Vorschaltgerätes erzeugt, welches sie mit einem Magnetron in die Plasmakammer einspeist. Die Strahlung wird vom Sauerstoff absorbiert, was zur Erhöhung der Temperatur und zum Zünden des Plasmas führt. Um die Plasmadichte noch weiter zu steigern, befindet sich ein magnetischer Quadrupol mit 86 mT um die Plasmakammer. Damit wird die Weglänge der Elektronen, aufgrund der Elektronenzyklotron Resonanz (ECR) [23], erhöht. Dadurch erhöht sich auch die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes zwischen Elektron und Sauerstoffatom, was zur stärkeren Erhitzung des Plasmas führt. Die emittierten Atome haben dabei eine Energie von unter einem Elektronenvolt.

Die Information für diesen Abschnitt sind aus [24] entnommen.

4.3 Probenherstellung

Für diese Arbeit werden zwei Versuchsreihen mit jeweils fünf Proben mit verschiedenen Stöchiometrien im MBE Verfahren hergestellt. Für die erste Versuchsreihe wird Eisen und für die zweite Cobalt verwendet. Als Trägersubstrat wird immer MgO(001) benutzt. Um eine möglichst gleichbleibende Schichtdicke zu erzielen, werden die Aufdampfrate, die Aufdampfzeit und die Probentemperatur auf einem konstanten Wert gehalten.

Nach dem Einbringen in die Anlage wird das Substrat zunächst im Kreuz bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar für eine Stunde bei 400°C geheizt. Dadurch sollen alle adsorbierten Verunreinigungen, vor allem Kohlenstoff, entfernt werden. Nach der Reinigung werden die Substrate mittels LEED und XPS untersucht. Dies stellt sicher, dass die Substrate eine gute kristalline Struktur aufweisen und frei von Kontaminationen sind.

Als Eisen-Referenzprobe wird Magnetit (Fe_3O_4), in einer molekularen Sauerstoffatmosphäre, hergestellt. Diese Probe wird bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und einer Temperatur von 259°C erstellt. Die Aufdampfzeit betrug 1000s.

Die restlichen Eisen-Proben (Fe_xO_y) werden unter denselben Bedingungen, jedoch mit variierendem Druck und unter einer atomaren Sauerstoffatmosphäre hergestellt. Die genauen Angaben sind in Tabelle 4.1 angegeben. Lediglich die Probe bei $2.4 \cdot 10^{-6}$ mbar besitzt die doppelte Aufdampfzeit, da hier, technisch bedingt, nur die halbe Aufdampftrate realisiert werden konnte.

| Probe | Druck [mbar] | Temperatur [°C] | Aufdampfzeit [s] |
|-------------------------|--------------|-----------------|------------------|
| Fe_3O_4 | 5E-6 | 259 | 1000 |
| Fe_xO_y | 2.4E-6 | 258 | 2000 |
| Fe_xO_y | 5E-6 | 258 | 1000 |
| Fe_xO_y | 1E-5 | 258 | 1000 |
| Fe_xO_y | 2E-5 | 258 | 1053 |

Tabelle 4.1: Aufdampfparameter der Eisenoxid-Proben auf MgO.

Als Cobalt-Referenzprobe wird Cobaltoxid, in einer molekularen Sauerstoffatmosphäre, hergestellt. Diese Probe wird bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und einer Temperatur von 237°C erstellt. Die Aufdampfzeit betrug ebenfalls 1000s.

Die restlichen Cobalt-Proben (Co_xO_y) werden unter denselben Bedingungen, jedoch mit variierendem Druck und unter einer atomaren Sauerstoffatmosphäre hergestellt. Die genauen Angaben sind in Tabelle 4.2 angegeben.

| Probe | Druck [mbar] | Temperatur [°C] | Aufdampfzeit [s] |
|-------------------------|--------------|-----------------|------------------|
| CoO | 1E-5 | 259 | 1000 |
| Co_xO_y | 2.4E-6 | 233 | 1000 |
| Co_xO_y | 5E-6 | 236 | 1000 |
| Co_xO_y | 1E-5 | 240 | 1000 |
| Co_xO_y | 2E-5 | 235 | 1000 |

Tabelle 4.2: Aufdampfparameter der Cobaltoxid-Proben auf MgO.

4.4 Plasmareinigung

Des Weiteren soll im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob man das Substrat mithilfe der Plasmaquelle reinigen kann. Dafür werden die Substrate als Erstes nach dem Einbringen in die Anlage mittels LEED und XPS vermessen. Danach folgt eine Reinigung unter verschiedenen Parametern. Dabei wird der Einfluss des Drucks, der Temperatur und der Zeit untersucht. Als Erstes erfolgt die Variation des Drucks von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Als Nächstes wird eine Temperaturserie von Raumtemperatur bis 250°C aufgenommen. Zum Schluss untersucht man noch, wie sich die Reinigung mit der Zeit verhält. Die Parameter sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst aufgeführt. Für jede Messung wird ein neues Substrat benutzt, lediglich die Zeitserie ist mit nur einem Substrat aufgenommen. Als Parameter wird immer das beste Ergebnis der Voruntersuchung genommen, oder, im Fall der noch ausstehenden Messserien, der kleinstmögliche Wert.

| Druck [mbar] | Temperatur [°C] | Reinigungszeit [s] |
|--------------|-----------------|--------------------|
| 2.4E-6 | Raumtemp. | 900 |
| 5E-5 | 150 | 1800 |
| 1E-4 | 250 | 2700 |

Tabelle 4.3: Experimentelle Bedingungen der Plasmareinigung.

4.5 LEED

Die LEED Anlage kommt von der Firma SPECS und ist das Modell ErLEED 150. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Hauptkomponenten sind: die Elektronenkanone, der Wehnelt-Zylinder, das Linsensystem, der Fluoreszenzschirm und eine Kamera.

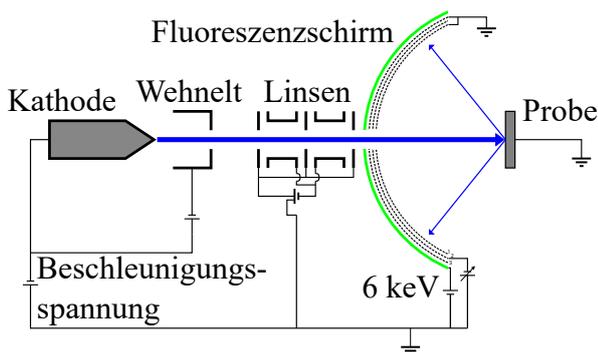


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der ErLEED 150 Anlage. Eine Glühkathode emittiert einen Elektronenstrahl, welcher durch eine Beschleunigungsspannung in Richtung der Probe beschleunigt wird. Der Strahl wird mithilfe des Wehnelt-Zylinders und des Elektronenlinsensystems auf die Probe fokussiert. Die Elektronen werden auf der Probenoberfläche gebeugt. Nach dem Passieren der drei Gitter treffen die Elektronen auf den Fluoreszenzschirm und bringen diesen zum Leuchten. Das Beugungsmuster auf dem Schirm wird von einer Kamera aufgenommen. Angefertigt nach [7].

An die Glühkathode wird eine Beschleunigungsspannung angelegt, sodass diese niederenergetische Elektronen emittiert. Der Elektronenstrahl wird mittels des Wehnelt-Zylinders und des Linsensystems auf die Probe fokussiert und an ihr gebeugt. Die Probe ist dabei so positioniert, dass sie im Brennpunkt des Schirmes liegt. Vor dem Schirm befinden sich drei Gitter. Das erste Gitter ist auf Erdpotential und sorgt dafür, dass die Elektronen geradlinig von der Probe zum Schirm fliegen können. Am zweiten Gitter liegt eine Bremsspannung an, sodass nur elastisch gestreute Elektronen durchkommen. Das dritte Gitter ist wieder auf Erdpotential und sorgt für eine elektrische Abschirmung. Nach dem Auftreffen der Elektronen auf den Schirm, welcher mit 6 keV aufgeladen ist, wird dieser angeregt und beginnt zu leuchten. Das Beugungsbild wird von der Digitalkamera aufgenommen. Da sich die Kamera hinter der Elektronenkanone befindet, wird der (00)-Reflex immer verdeckt.

4.6 XPS

Die XPS Anlage, welche ebenfalls von der Firma SPECS kommt, besteht aus den folgenden Elementen: Röntgenquelle, Elektronenlinsen, Halbkugelanalysator und Detektor. Für den Betrieb der XPS Anlage wird ein Druck von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar oder weniger benötigt, um ein verlustfreies Durchkommen der ausgelösten Elektronen zu gewährleisten. In Abbildung 4.3 ist ein schematischer Aufbau der Anlage abgebildet.

Die Röntgenquelle kann wahlweise mit einer Magnesium- oder Aluminium-Anode betrieben werden. Die Magnesium-Anode liefert eine Energie von $h\nu = 1253.6$ eV und die Aluminium-Anode eine von $h\nu = 1486.6$ eV. In beiden Fällen ist dies die $K_{\alpha 1/2}$ Linie. Die Röntgenquelle ist nicht monochromatisch, weshalb sie außer der $K_{\alpha 1/2}$ Linie noch weitere Linien emittiert. Diese weisen jedoch nur eine geringe Intensität auf und werden deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

Da die ausgelösten Photoelektronen nur zu einem geringen Teil in einem 90° Winkel austreten, wird ein Elektronenlinsen-System eingesetzt. Dieses fokussiert die Elektronen auf den Eintrittsbereich des Kugelanalysators. Des Weiteren wird das Linsensystem eingesetzt, um die Elektronen auf die Passenergie des Halbkugelanalysators abzubremesen. Dadurch wird das gesamte Spektrum in einer konstanten Spektralen Auflösung aufgenommen.

Der Halbkugelanalysator besteht aus zwei voneinander isolierten Metall-Halbkugeln. Die beiden Halbkugeln werden aufgeladen, so dass die innere Halbkugel positiv und die äußere Halbkugel negativ geladen ist. Die Feldstärke wird dabei konstant gehalten. Dadurch werden zu langsame Elektronen zur positiven Seite abgelenkt, während zu schnelle Elektronen in Richtung der negativen Platte abdriften. Nur die Elektronen mit der Passenergie kommen exakt am Ausgang des Analysators an.

Hinter dem Analysatorausgang befindet sich der Detektor. Dieser besteht, in der verwendeten Anlage, aus sieben Channeltrons. Diese detektieren die Elektronen und geben das Signal als Zählrate pro Sekunde (engl. counts per second, kurz: CPS) aus.

Das aufgenommene Spektrum gibt die CPS in Abhängigkeit der Energie an.

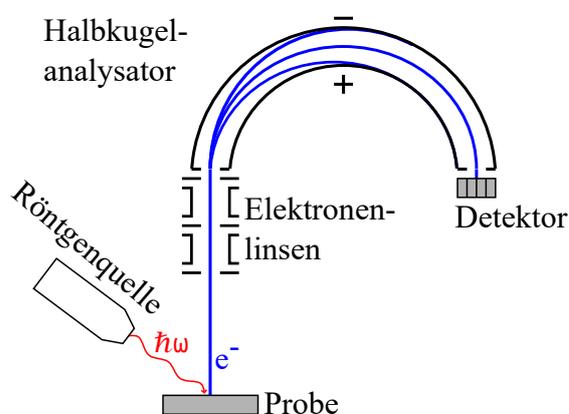


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der XPS Anlage. Die Röntgenquelle emittiert hochenergetische Photonen in Richtung der Probe. Die Röntgenstrahlen lösen in der Probe durch den äußeren photoelektrischen Effekt Elektronen aus. Die Photoelektronen werden vom Linsensystem auf den Eingang des Halbkugelanalysators fokussiert. Nach dem Passieren des Analysators treffen die Elektronen auf den Detektor. Angefertigt nach [7].

5 Plasmaunterstützte Substratreinigung

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Reinigung von MgO(001) Substraten mithilfe des Sauerstoffplasmas betrachtet werden. Der erste Abschnitt befasst sich mit dem Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks. Im zweiten Abschnitt wird der Einfluss der Temperatur bei optimalem Druck untersucht. Anschließend wird der Reinigungsfortschritt, unter den besten Bedingungen, in Abhängigkeit der Zeit betrachtet.

5.1 Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks

Als Erstes wird der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks untersucht. Dabei hat das Substrat Raumtemperatur und die Reinigung wird 15 Minuten durchgeführt.

5.1.1 Ergebnisse der XPS-Messung

Die Substrate werden jeweils im verunreinigten Zustand und nach der Reinigung vermessen. Dazu wird eine Aluminium-Röntgenquelle mit einer Anregungsenergie von $h\nu = 1486.6$ eV verwendet. Da die Intensität der Röntgenstrahlung jedoch zwischen zwei Messungen schwanken kann, ist auch die Intensität ein und desselben Peaks dabei unterschiedlich. Die Intensität innerhalb einer Messung wird dagegen als konstant angesehen. Deshalb werden jeweils zwei Peaks innerhalb einer Messung miteinander verglichen. Die gemessenen Verhältnisse von O1s/C1s, Mg1s/O1s und Mg1s/C1s sind in der Abbildung 5.1 dargestellt. Diese Peaks wurden verwendet, da es sich hierbei um gut dokumentierte Peaks bekannter Energien mit hoher Intensität handelt. Für den O1s Peak von MgO wird in der Literatur eine Bindungsenergie von $E_B = 529.5$ eV und für den Mg1s Peak eine Bindungsenergie von $E_B = 1303.5$ eV angegeben [25]. Aufgrund von Aufladungseffekten wurde das Spektrum auf den O1s Peak mit $E_B = 530$ eV kalibriert. Der gemessene Wert für Mg1s beträgt $E_B = 1303.4$ eV und entspricht damit dem Literaturwert. Da der adsorbierte Kohlenstoff verschiedene Bindungen aufweisen kann, sind auch die C1s Bindungsenergien verschieden. Für die C-C Bindung wird dabei eine Bindungsenergie von $E_B = 284.8$ eV, für die C-O-C Bindung eine Energie von $E_B = 286$ eV und für O-C=O eine Bindungsenergie von $E_B = 288.5$ eV angegeben [26]. Der gemessene C1s Peak ist bei $E_B = 285.2$ eV. Er wird jedoch zum Teil von einem anderen Peak überlagert, was dazu führt, dass die Intensität des angefitteten Peaks nicht null wird. Deshalb wird im weiteren Verlauf für sehr kleine Werte angenommen, dass kein Kohlenstoff mehr auf der Oberfläche vorhanden ist.

Da die Peakpositionen bei allen Messungen, im Rahmen des Fehlers, gleich geblieben sind, werden sie in den nachfolgenden Abschnitten nicht mehr erwähnt.

Wie auf den Abbildungen 5.1 zu sehen, findet die größte Veränderung und damit die meiste Desorption beim niedrigsten Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar statt. Auch fällt auf, dass die Probe

bei dem geringsten Druck, im verunreinigten Zustand, den größten Anteil an adsorbiertem Kohlenstoff und Sauerstoff aufweist, was auf CO_2 zurückzuführen ist. Die geringste Veränderung tritt bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar auf. Bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar tritt zwar eine größere Veränderung als bei $5 \cdot 10^{-5}$ mbar auf, der Unterschied ist aber sehr gering. Somit scheint der optimale Druck für das Verhältnis bei $5 \cdot 10^{-6}$ mbar zu liegen.

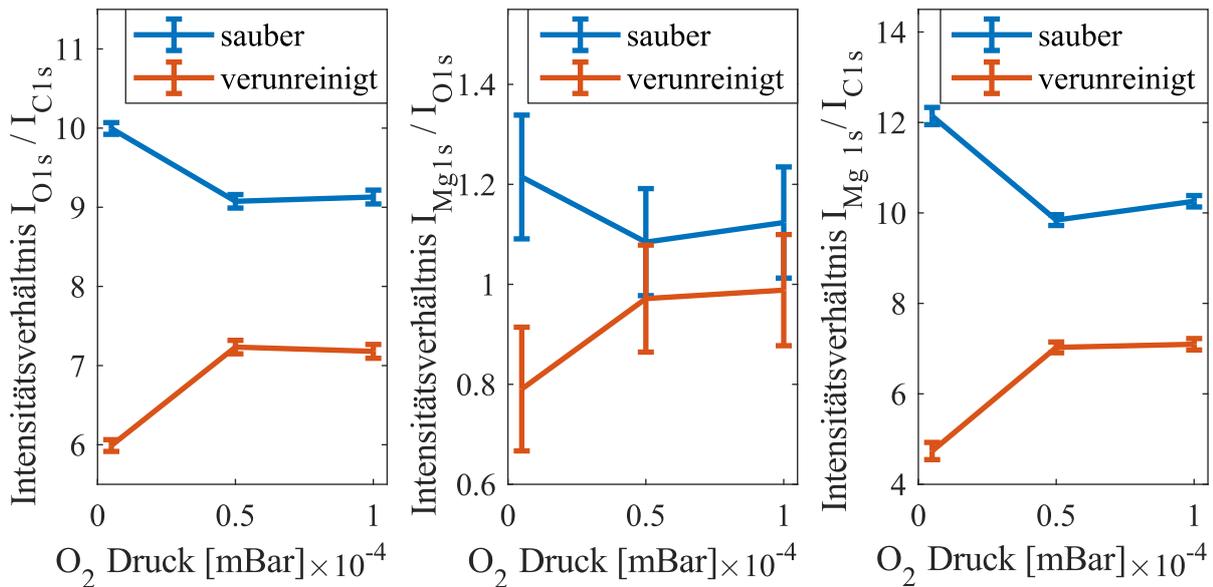


Abbildung 5.1: Die Abbildung zeigt die Verhältnisse zwischen den Peaks O1s, C1s und Mg1s. Von links nach rechts: O1s/C1s, Mg1s /O1s und Mg1s/C1s. Der Messwertunterschied bei $1 \cdot 10^{-6}$ mbar weicht stärker von den anderen ab.

5.1.2 Ergebnisse der LEED-Messung

In Abbildung 5.2 sind die LEED-Bilder vor und nach der Reinigung, für die jeweiligen Drücke, dargestellt. Alle Bilder zeigen eine (1x1)-Struktur, welche der Oberflächeneinheit von MgO entspricht. Zwischen den gereinigten und verunreinigten Proben ist ein deutlicher Unterschied zu sehen. Die Aufnahmen vor der Reinigung weisen stärker verbreiterte Reflexe und eine höhere Untergrundintensität auf. Die geringste Untergrundintensität weist die saubere Probe mit dem niedrigsten Druck auf. Schaut man sich die Abbildung 5.3 an, so sieht man, dass diese Probe auch die geringste Halbwertsbreite der Reflexe aufweist. Die Halbwertsbreite wird an dem $(\bar{1}1)$ -Reflex bestimmt und auf die 1. Brillouin-Zone normiert. Einen ähnlich geringen Wert weist auch die Probe mit dem höchsten Druck, im Rahmen der Fehlertoleranz, auf. Lediglich die Aufnahme bei dem mittleren Druck weicht stärker davon ab und hat auch den höchsten der drei Werte. Aus den LEED-Aufnahmen der gereinigten Proben lässt sich schließen, dass die kristalline Struktur gut geordnet ist und nur wenige Defekte aufweist. Eine schlechte kristalline Struktur und Defekte würden zu breiten Reflexen und einer hohen Untergrundintensität führen, wie es bei den beiden anderen Proben der Fall ist. Auch das beste LEED-Ergebnis liegt bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar vor.

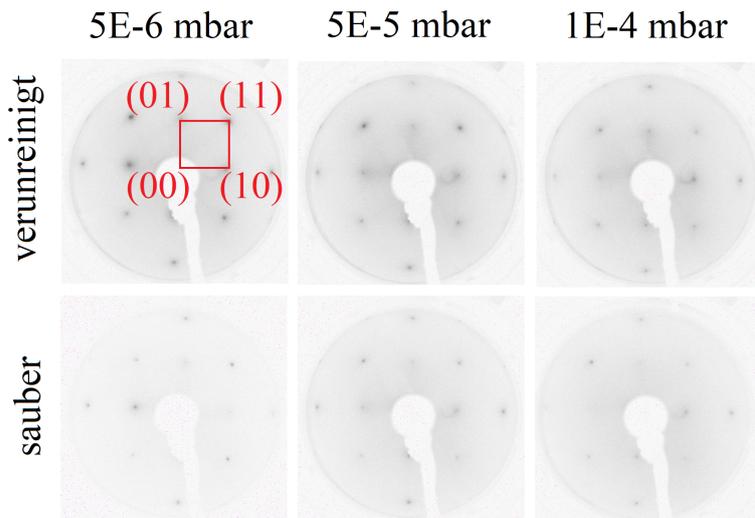


Abbildung 5.2: Die Abbildung zeigt die sechs aufgenommenen LEED Bilder. Oben befinden sich die verunreinigten Proben, während unten die gereinigten sind. Von links nach rechts erhöht sich der Druck. Die Aufnahme links unten weist die geringste Untergrundintensität auf.

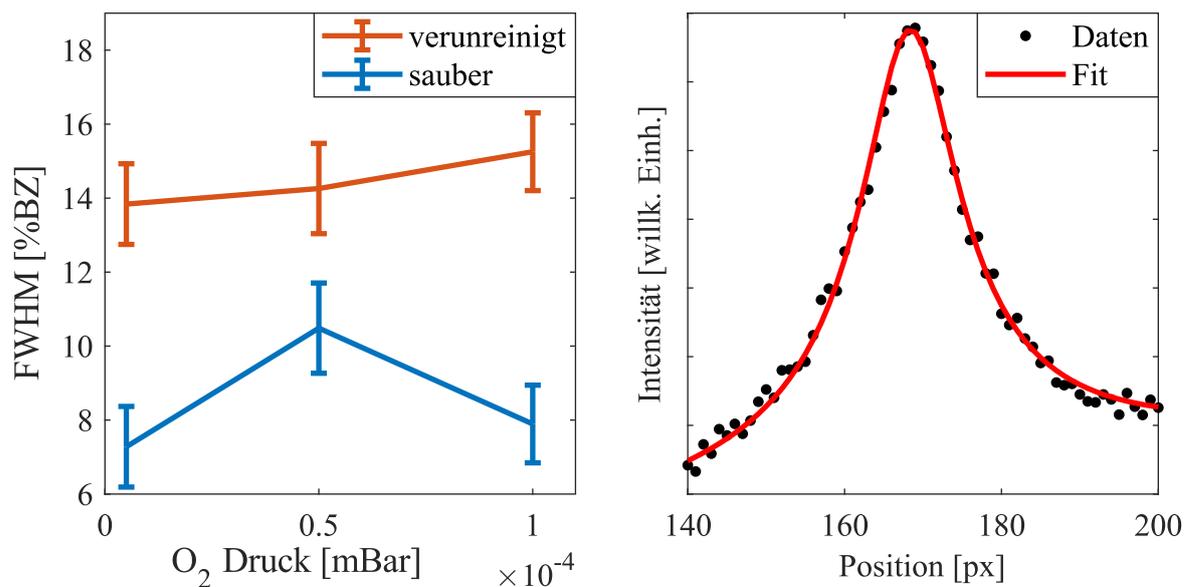


Abbildung 5.3: Die Abbildung links zeigt die Halbwertsbreite der Reflexe, im gereinigten Zustand in Blau und im verunreinigten Zustand in Rot, für den jeweils verwendeten Druck und ist auf die 1. Brillouin-Zone normiert. Die rechte Abbildung zeigt den Fit des $(\bar{1}1)$ -Reflexes der verunreinigten Probe bei $5 \cdot 10^{-5}$ mbar.

5.2 Einfluss der Temperatur

Aus der vorherigen Auswertung geht hervor, dass der Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar am besten geeignet scheint und wird deshalb für die Temperaturserie verwendet. Die Reinigungszeit beträgt auch hier 15 Minuten.

5.2.1 Ergebnisse der XPS-Messung

Auch für den Einfluss der Temperatur wurden wieder die Verhältnisse von O1s/C1s, Mg1s/O1s und Mg1s/C1s benutzt. Diese sind in der Abbildung 5.4 dargestellt.

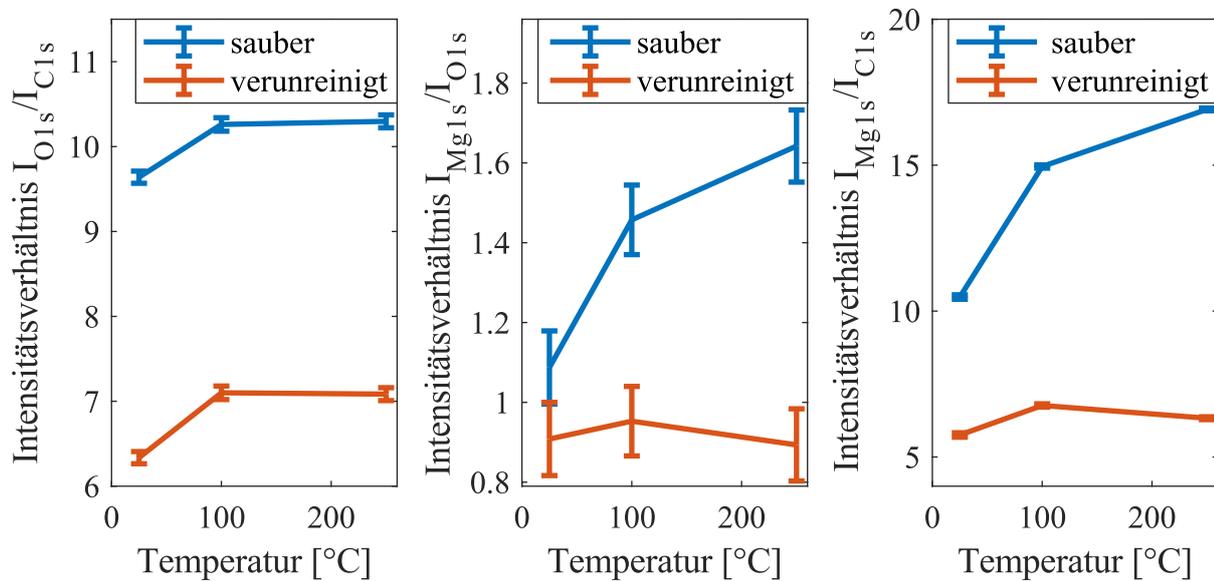


Abbildung 5.4: Die Abbildung zeigt die Verhältnisse zwischen den einzelnen Peaks. Von links nach rechts: O1s/C1s, Mg1s/O1s und Mg1s/C1s.

Die Veränderung zwischen dem verunreinigten und sauberen Zustand, des Verhältnisses von Sauerstoff zu Kohlenstoff, ist bei allen Messungen annähernd konstant. Eine sichtbare Abweichung sieht man bei der, bei Raumtemperatur gereinigten, Probe. Diese ist gegenüber den anderen etwas nach unten verschoben. Bei dem Magnesium zu Sauerstoff Verhältnis sieht man einen Anstieg des Magnesiumanteils mit steigender Temperatur. Dies kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Der Großteil des adsorbierten Kohlenstoffs liegt als CO₂ vor. Nach dem Desorbieren befindet sich somit auch weniger Sauerstoff auf der Oberfläche. Des Weiteren könnte ein Teil des auf der Oberflächenschicht gebundenen Sauerstoffs vom Plasma angegriffen und herausgelöst werden. Dadurch ergibt sich ein höherer Magnesium zu Sauerstoff Anteil. Auch der Magnesium zu Kohlenstoff Gehalt steigt mit zunehmender Temperatur an. Dies kann auch auf den höheren Mg Anteil auf der Oberfläche zurückgeführt werden. Somit sieht man, dass bei höherer Temperatur das Plasma stärker reagiert.

5.2.2 Ergebnisse der LEED-Messung

Die LEED-Aufnahmen für die Temperaturmessung sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Bei allen Proben ist ein deutlicher Unterschied zwischen der verunreinigten und der gereinigten Probe zu sehen. Sowohl die Reflexbreite als auch die Untergrundintensität haben sich stark verringert. Beim Vergleich der drei gereinigten Proben fällt dasselbe Verhalten auf,

wie bei der XPS-Messung. Während die Probe bei Raumtemperatur noch eine sichtbare Untergrundintensität aufweist, verschwindet sie nahezu komplett mit steigender Temperatur. Auch die Reflexe bei 250°C sind sehr scharf, während sie bei Raumtemperatur eine größere Halbwertsbreite aufweisen. Dies ist in der Abbildung 5.6 dargestellt. Hier sieht man einen linearen Abfall der Halbwertsbreite mit steigender Temperatur. Daraus resultiert, dass die höchste Temperatur das beste Ergebnis erzielt.

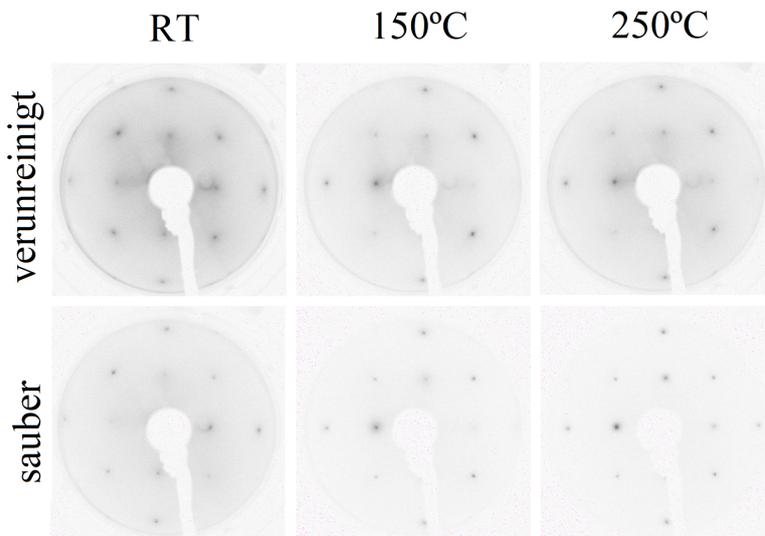


Abbildung 5.5: Die Abbildung zeigt die sechs aufgenommenen LEED Bilder. Oben befinden sich die verunreinigten Proben, während unten die gereinigten sind. Von links nach rechts erhöht sich die Temperatur. Mit zunehmender Temperatur werden die Reflexe der gereinigten Substrate schärfer und die Untergrundintensität nimmt ab.

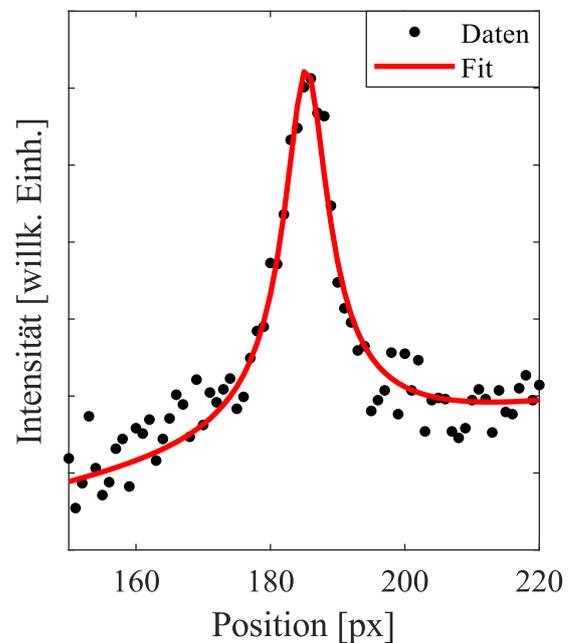
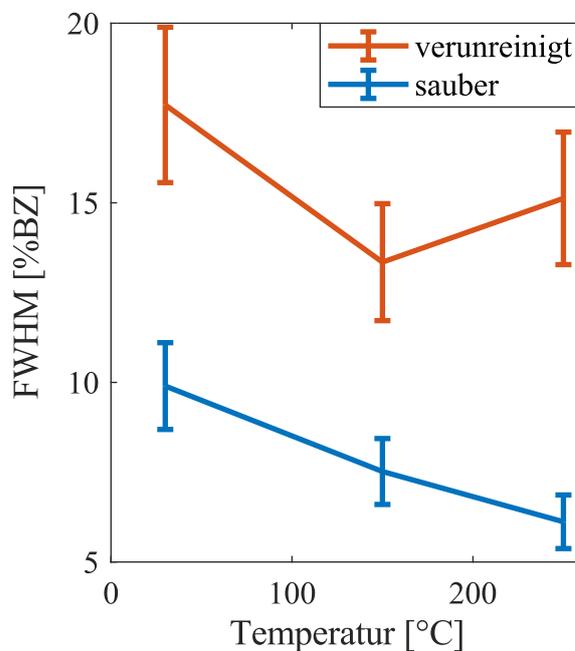


Abbildung 5.6: Die Abbildung zeigt die Halbwertsbreite der Reflexe, im gereinigten Zustand in Blau und im verunreinigten Zustand in Rot, für die jeweils verwendete Temperatur und ist auf die 1. Brillouin-Zone normiert. Die rechte Abbildung zeigt den Fit des $(\bar{1}1)$ -Reflexes der gereinigten Probe bei 150 °C.

5.3 Einfluss der Reinigungszeit

Zum Schluss findet noch die Untersuchung des Einflusses der Reinigungszeit statt. Dafür wird ein Substrat in 15 Minuten Schritten bei 250°C und einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar gereinigt.

5.3.1 Ergebnisse der XPS-Messung

In Abbildung 5.7 sind alle drei Intensitätsverhältnisse dargestellt. Der erste Wert bei null Minuten stellt dabei das verunreinigte Substrat dar. Das Verhältnis von Magnesium zu Sauerstoff ändert sich nur sehr gering. Der Sauerstoff zu Kohlenstoff Anteil verändert sich etwas stärker, fällt jedoch nicht so groß aus, wie die Änderung des Magnesium-Kohlenstoff-Verhältnisses. Damit entsprechen die Kurvenverläufe den vorherigen Messungen. Betrachtet man den zeitabhängigen Verlauf, so tritt eine starke Veränderung nach der ersten Reinigung auf. Danach bleiben die Werte nahezu konstant. Somit kann man annehmen, dass alle adsorbierten Verunreinigungen bereits nach 15 Minuten entfernt werden. Den weiteren, leichten Anstieg kann man in der Veränderung der Oberflächenschicht des Substrates vermuten.

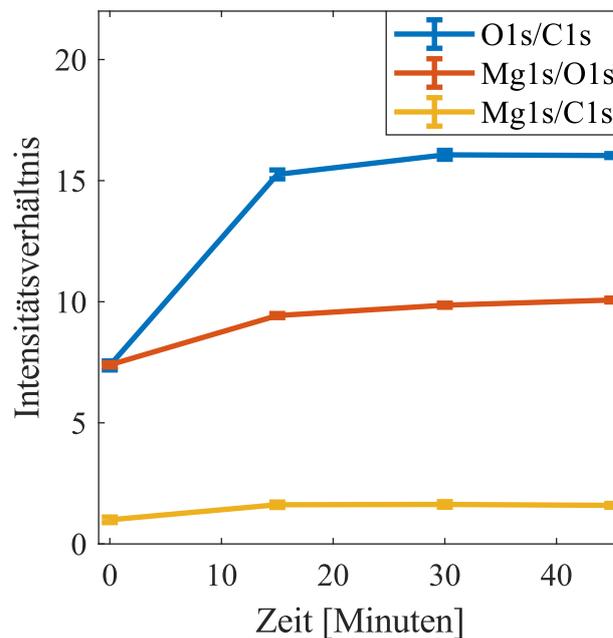


Abbildung 5.7: Die Abbildung zeigt die Intensitätsverhältnisse der gemessenen Peaks im Zeitverlauf. Der Wert bei null Minuten stellt das verunreinigte Substrat dar. Nach der ersten Reinigung tritt eine hohe Änderung auf. Danach bleiben die Werte nahezu stabil.

5.3.2 Ergebnisse der LEED-Messung

Auch die Ergebnisse der LEED-Messung in Abbildung 5.8 bestätigen das Verhalten der XPS-Messung. Nach der ersten Reinigung verschwindet die Untergrundintensität nahezu vollständig und die Reflexe erscheinen scharf. Auf den weiteren Aufnahmen sieht man dagegen keine Veränderungen. Dies wird auch durch die Halbwertsbreite in Abbildung 5.9 bestätigt. Nach dem Abfallen auf den geringen Wert bleibt sie, im Rahmen der Fehlertoleranz, stabil.

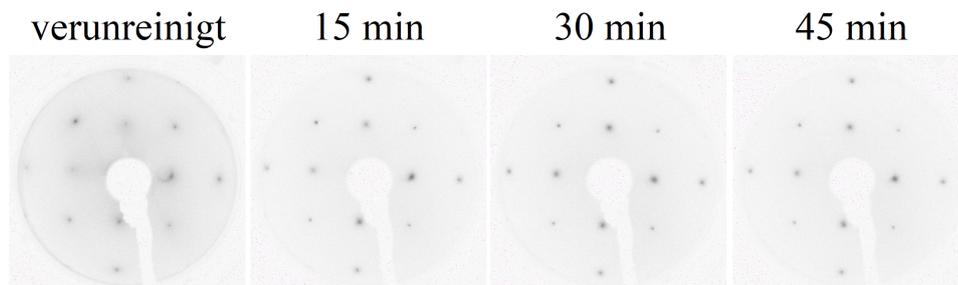


Abbildung 5.8: Die Abbildung zeigt die LEED-Aufnahmen der Zeitmessung in 15 Minuten Schritten.

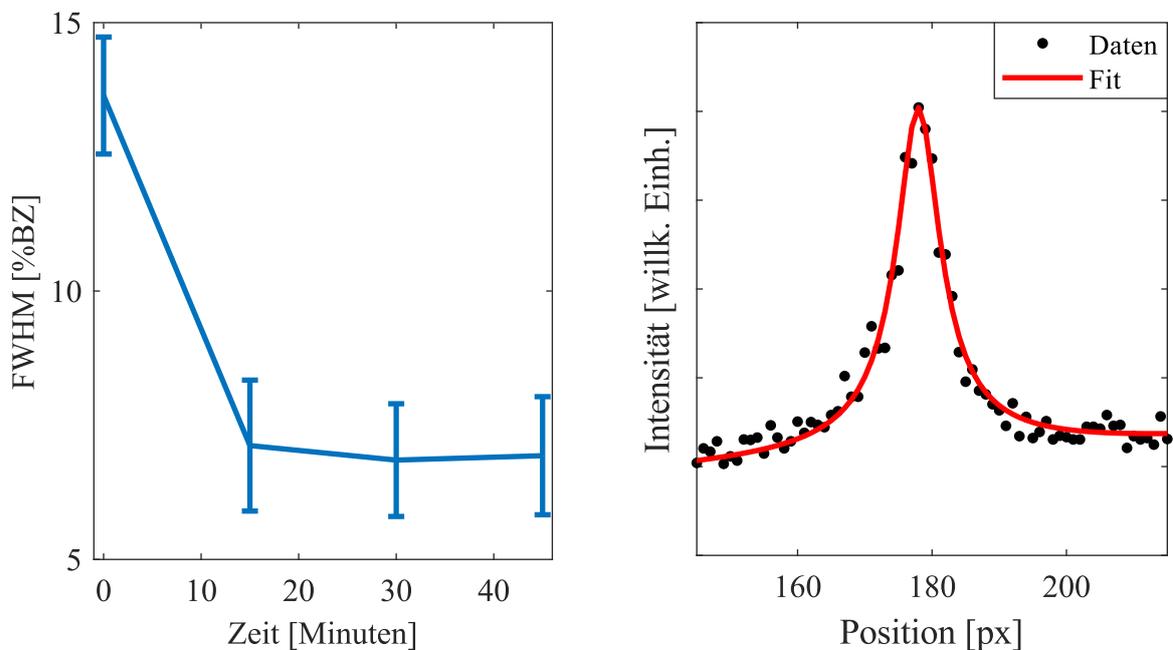


Abbildung 5.9: Die Abbildung zeigt die Halbwertsbreite im Verlauf der Reinigungszeit und ist auf die 1. Brillouin-Zone normiert. Die rechte Abbildung zeigt den Fit des $(\bar{1}1)$ -Reflexes der gereinigten Probe bei 30 Minuten.

5.4 Diskussion

Die Druckserie zeigt, dass die beste Reinigung mit dem kleinstmöglichen Druck realisiert wird. Dies liegt vermutlich an dem Desorptionsverhalten bei sehr tiefen Drücken, welche den Prozess unterstützen. Ein weiterer Faktor für eine gute Desorption ist eine hohe Temperatur. Diese kann auch helfen Fehler in der Kristallstruktur zu reparieren. Bei der Zeitmessung sieht man, dass 15 Minuten ausreichen, um das Substrat vollständig zu reinigen. Möglicherweise reicht auch bereits eine kürzere Zeit, dies kann jedoch aufgrund der verwendeten Zeitintervalle nicht bestimmt werden und bedarf weiterer Untersuchungen. Die Ergebnisse in diesem Kapitel zeigen, dass eine plasmaunterstützte Reinigung der Substrate möglich ist. Damit lässt sich die Vorbereitungszeit stark verkürzen. Für die klassische Reinigung, wie sie bisher durchgeführt wird, benötigt man etwa zwei Stunden. Dem gegenüber braucht die plasmaunterstützte Reinigung nur 25 bis 30 Minuten. Daraus resultiert eine Zeitersparnis von etwa anderthalb Stunden pro Probe. Zusätzlich wird auch ein geringerer Sauerstoffdruck benötigt, was sich in einem verringerten Sauerstoffverbrauch niederschlägt.

6 Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf das Wachstum von Eisen- und Cobaltoxiden

In diesem Kapitel wird das Ergebnis vom Einfluss des Sauerstoffdruckes auf das Wachstum von Eisen- und Cobaltoxiden betrachtet. Im ersten Abschnitt wird das Wachstum von Eisenoxid und im zweiten Abschnitt das Wachstum von Cobaltoxid untersucht.

6.1 Eisenoxid

6.1.1 Ergebnisse der XPS-Messung

Für die Untersuchung der Eisenoxid Proben wird eine Aluminium-Röntgenquelle mit einer Anregungsenergie von $h\nu = 1486.6$ eV verwendet. Um den Aufladungseffekt auszugleichen werden die gemessenen Daten mittels des O1s Peaks auf die Energie von $E_B = 530$ eV kalibriert. Dieser Wert wird auch in der Literatur angegeben [27]. Die Sauerstoffpeaks sind links in Abbildung 6.1 dargestellt.

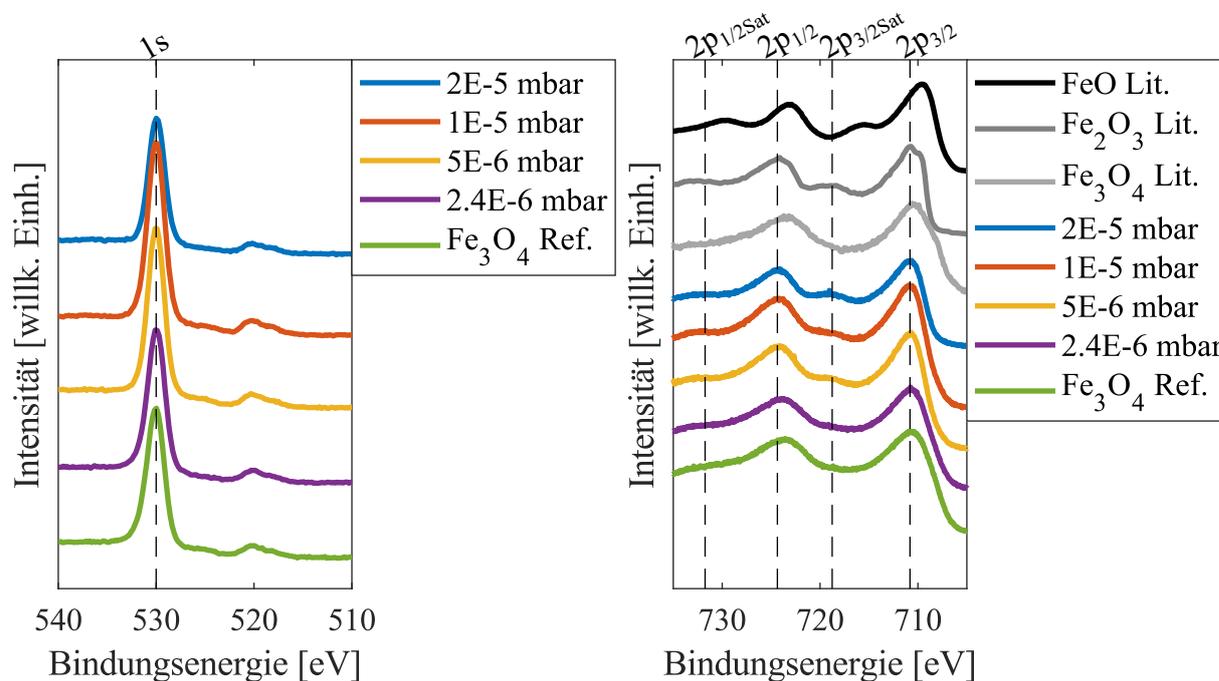


Abbildung 6.1: Die Abbildung links zeigt die gemessenen O1s Peaks der Proben, welche auf $E_B = 530$ eV kalibriert sind. Rechts sind die, mit einer Aluminium-Quelle, gemessenen Fe2p Spektren der hergestellten Eisenoxid-Proben in Farbe zu sehen. In Grau und Schwarz sind die Literaturwerte [19] dargestellt. Die gestrichelten Linien geben die Peakpositionen an.

Rechts in Abbildung 6.1 sind die Fe2p Peaks dargestellt. Der 2p Zustand ist hier durch die Spin-Bahn-Kopplung auf den $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ Zustand aufgespalten. Die Probe mit dem geringsten Druck gleicht nahezu vollständig dem Spektrum eines Fe_3O_4 Signals. Mit zunehmendem Druck werden die Fe^{3+} Satelliten immer stärker ausgeprägt, sodass die Probe mit dem höchsten Druck stark dem Fe_2O_3 Referenzsignal entspricht. Die Peakpositionen für das $2p_{1/2}$ und das $2p_{3/2}$ Signal sind in der links Abbildung 6.2 dargestellt. In der Literatur werden für den $2p_{3/2}$ Peak, in verschiedenen Quellen, Werte zwischen 710.6 eV und 711.2 eV angegeben [27]. Somit ist die Annahme von 710.8 eV als Mittelwert legitim und die $2p_{3/2}$ Peakposition stimmt damit, im Rahmen des Fehlers von (± 0.2) eV, gut überein. Der $2p_{1/2}$ Peak wird, mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck, zu höheren Bindungsenergien verschoben. Ab einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar stimmt er im Rahmen des Fehlers von (± 0.2) eV mit dem Literaturwert von 724.6 eV [27] überein.

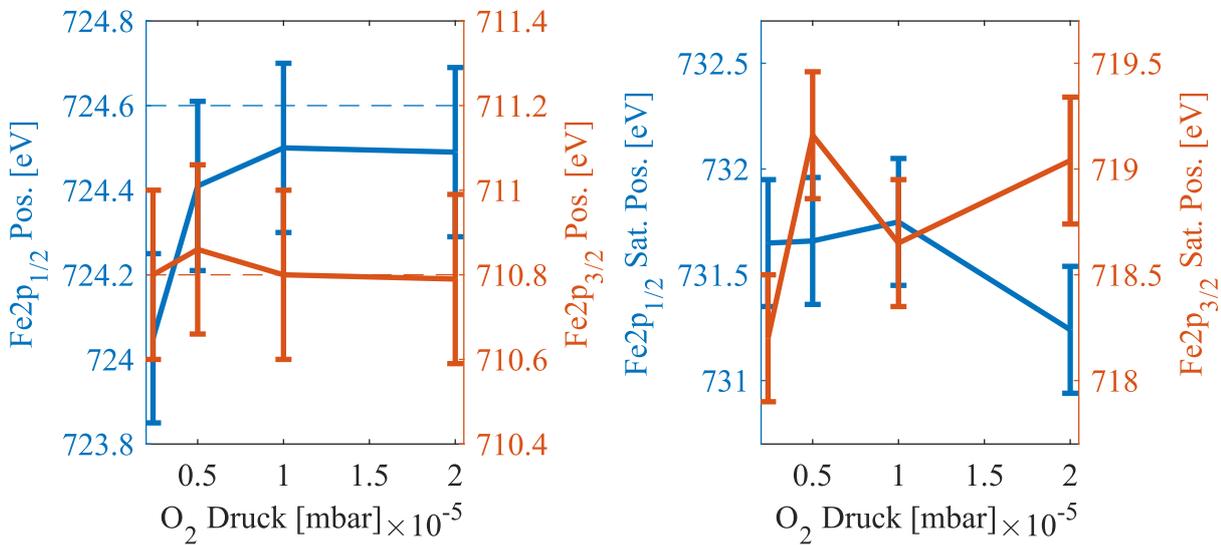


Abbildung 6.2: Links dargestellt ist die Position der Fe2p Peaks und rechts die der Fe2p Satelliten. Die gestrichelten Linien geben die Literaturwerte an.

Die Position der beiden Satelliten, mit einem Fehlerwert von (± 0.3) eV, ist rechts in der Abbildung 6.2 abgebildet. Der $2p_{3/2}$ Satellit hat keinen eindeutigen Trend. Seine Position wird in der Literatur mit einem Abstand von etwa 8 eV zum $2p_{3/2}$ Peak angegeben [27], was in der Größenordnung der gemessenen Werte liegt. Auch der $2p_{1/2}$ Satellit hat keinen eindeutigen Trend, fällt jedoch für den höchsten Druck etwas stärker ab. Der Abstand liegt hier bei etwa 8 eV, wobei die Literatur hier etwa 5 eV [27] nennt. Da dieser Satellit ein breites Spektrum einnimmt und nur schwach ausgeprägt ist, könnte der Fehler höher sein, als angenommen.

Um eine Aussage über den Oxidationszustand der hergestellten Proben und damit die Stöchiometrie machen zu können, werden die Fe2p und die O1s Signale genauer untersucht. Dafür wird ein Intensitätsverhältnis zwischen diesen Peaks mithilfe der Formel

$$\frac{I'_{\text{Fe}2p}}{I'_{\text{Fe}2p} + I'_{\text{O}1s}} \quad (6.1)$$

bestimmt. Nimmt man hier beispielsweise den theoretischen Wert von Fe_3O_4 , so müssen auch die Intensitäten von drei Eisen- zu vier Sauerstoffanteilen entsprechen. Setzt man dies in die Formel 6.1 ein so ergibt dies einen Wert von

$$\frac{3}{3+4} = 0.429. \quad (6.2)$$

Für Fe_2O_3 kommt ein theoretischer Wert von 0.4 und für FeO ein Wert von 0.5 heraus. Die gemessenen Intensitäten müssen vorher auf den photoelektrischen Querschnitt (engl. photoelectric cross-sections) [28] normiert werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Man sieht, dass während beim kleinsten Druck das Verhältnis noch bei 0.434 und damit im Bereich des Fe_3O_4 liegt, es bis zum höchsten Druck auf 0.399 abfällt. Damit befindet es sich genau in dem Verhältnis von Fe_2O_3 .

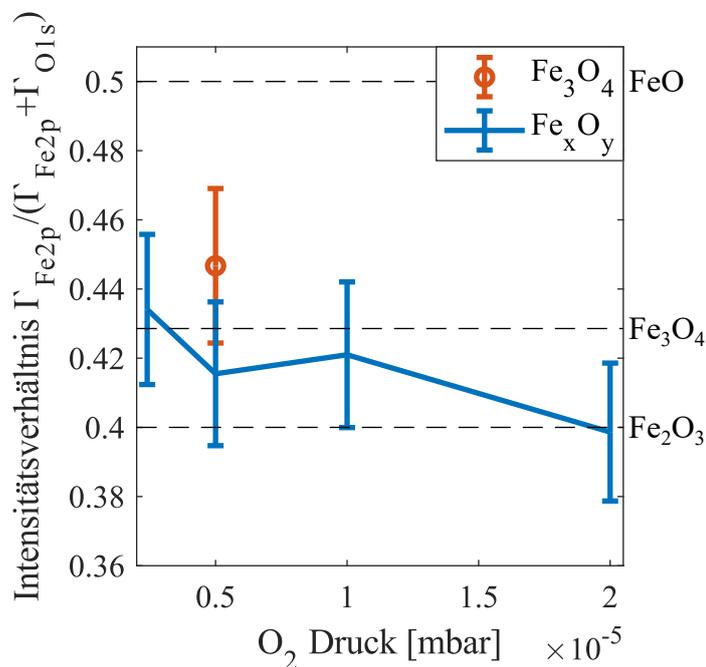


Abbildung 6.3: In der Abbildung sind die stöchiometrischen Verhältnisse der Eisenoxid Proben dargestellt. In Rot ist die Magnetit Probe und in Blau die unter Plasma hergestellten Proben zu sehen. Die gestrichelten Linien geben die Werte für FeO , Fe_3O_4 und Fe_2O_3 an.

6.1.2 Ergebnisse der LEED-Messung

Die LEED-Bilder sind bei einer Energie von 130eV aufgenommen worden. In Abbildung 6.4 ist die Aufnahme der Fe_3O_4 Probe abgebildet. Man sieht eine (1×1) -Struktur, welche von einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur überlagert wird. Damit stimmt es mit der, in der Literatur, genannten Struktur [29] überein. Die Reflexe erscheinen scharf und die Untergrundintensität ist kaum vorhanden. Die Aufnahmen der plasmaunterstützten-MBE sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Auch hier sieht man eine (1×1) -Struktur, jedoch ohne Überstruktur, was dem Literaturwert von Fe_2O_3 entspricht [29]. Auf der Aufnahme mit dem geringsten Druck scheinen noch leichte Ansätze einer Überstruktur zu sein, eine Auswertung der entsprechenden Stellen ergibt jedoch keinerlei Signal, welches über der Untergrundintensität liegen würde. Die Reflexe erscheinen bei diesen Aufnahmen breiter, als bei der Magnetit-Probe und auch die Untergrundintensität ist hier höher.

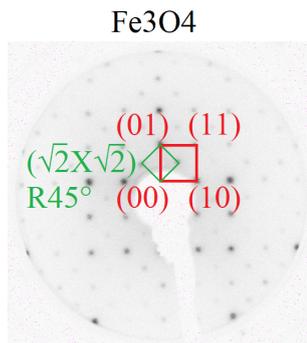


Abbildung 6.4: LEED-Aufnahme der Fe₃O₄ Probe bei 130 eV. In Rot ist die (1 × 1)-Struktur und in Grün die ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Überstruktur eingezeichnet.

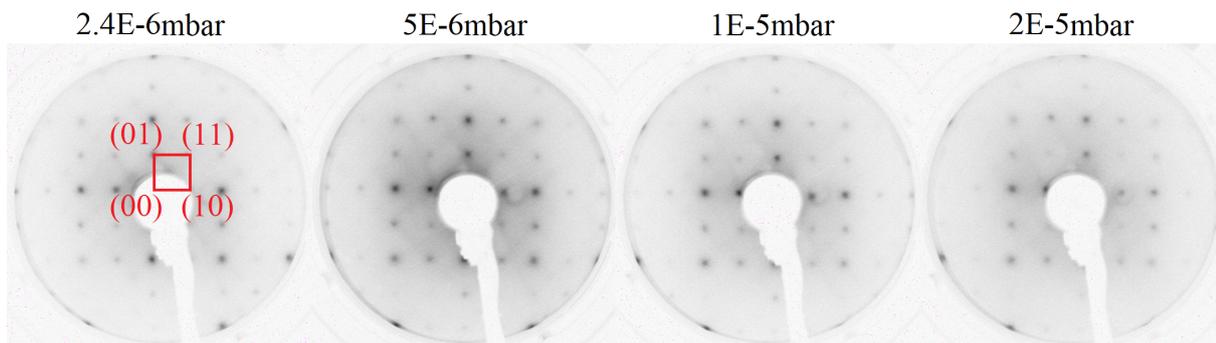


Abbildung 6.5: Abgebildet sind die Fe_xO_y LEED-Aufnahmen bei 130 eV. In Rot ist die (1 × 1)-Struktur eingezeichnet. Von links nach rechts erhöht sich der Druck.

Zur Bestimmung der Halbwertsbreite, welche in Abbildung 6.6 dargestellt ist, wurden die ($\bar{1}2$)-Reflexe untersucht. Die auf die 1. Brillouin-Zone normierten Werte, für die unter Plasma hergestellten Proben, liegt zwischen 19.55 %BZ und 21.48 %BZ. Es ist kein klarer Trend erkennbar, was auch dem optischen Betrachten der Aufnahmen entspricht. Lediglich die Fe₃O₄ Probe weist eine geringe Halbwertsbreite von 14.97 %BZ auf.

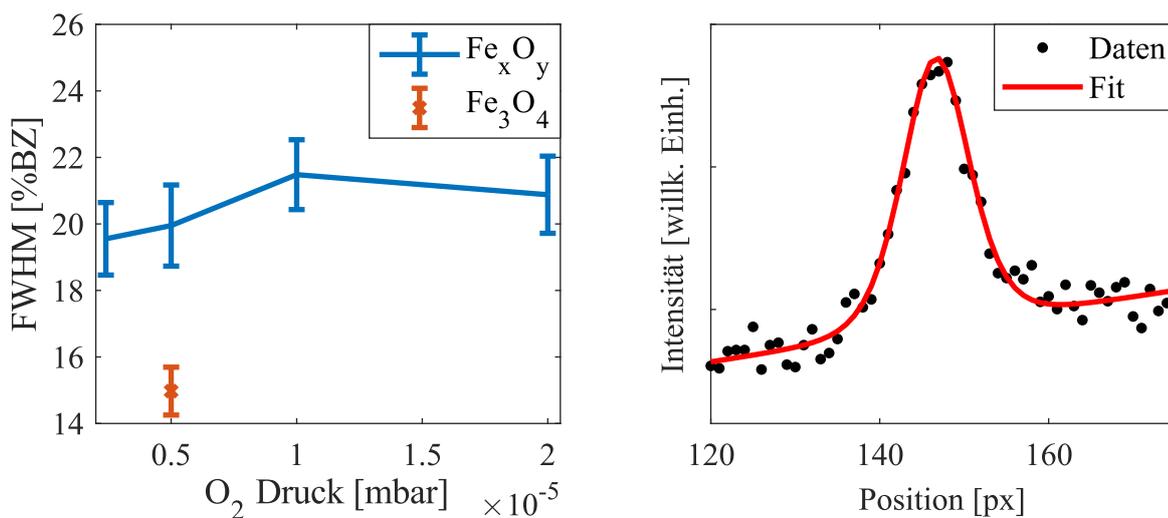


Abbildung 6.6: Die linke Abbildung zeigt die Halbwertsbreite der Eisenoxid Proben in Abhängigkeit vom Druck und ist auf die 1. Brillouin-Zone normiert. Die Abbildung rechts zeigt die angefitzten Daten des ($\bar{1}2$)-Reflexes der Fe₃O₄ Probe.

6.2 Cobaltoxid

6.2.1 Ergebnisse der XPS-Messung

Für die Untersuchung der Cobaltoxid Proben wird eine Magnesium-Röntgenquelle mit einer Anregungsenergie von 1253.6 eV verwendet. Zum Ausgleich des Aufladungseffektes werden die gemessenen Daten mittels des O1s Peaks auf die Energie von $E_B = 530$ eV kalibriert. In der Literatur wird für den O1s Peak von CoO ein Wert zwischen 529.6 eV und 531.2 eV und für Co_3O_4 ein Wert zwischen 529.5 eV und 530.8 eV angegeben [30]. Die Sauerstoffpeaks sind links in Abbildung 6.7 dargestellt. Zwischen den Proben sind keine Unterschiede ersichtlich. Rechts sind die Co2p Peaks dargestellt. Durch die Spin-Bahn-Kopplung tritt eine Aufspaltung des 2p Zustandes auf den $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ Zustand auf. Die Probe mit dem geringsten Druck gleicht stark dem Spektrum eines CoO Signals. Mit zunehmendem Druck werden die Satelliten immer schwächer ausgeprägt.

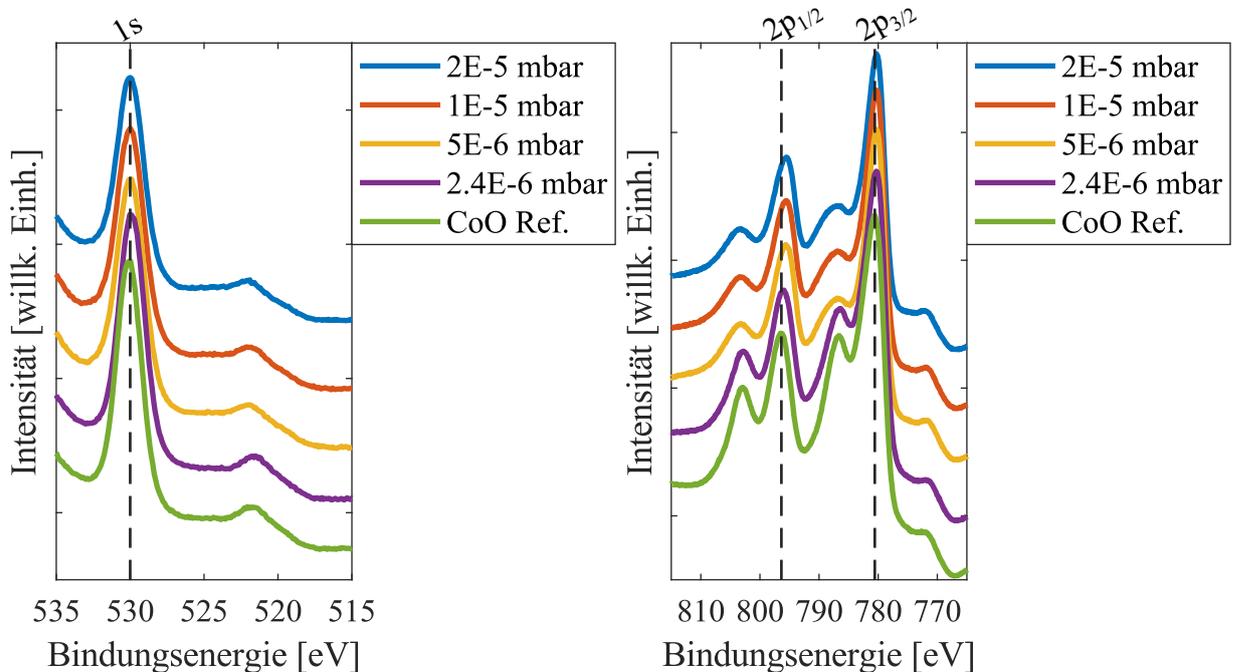


Abbildung 6.7: Die Abbildungen zeigen die gemessenen XPS-Spektren der Cobaltoxid Proben, links O1s und rechts Co2p. Die gestrichelten Linien geben die Peakposition an.

Die Position des $2p_{3/2}$ Peaks (vgl. Abbildung 6.8 links) bleibt, im Rahmen des Fehlers (± 0.2) eV, bei etwa 780.35 eV und hat keine eindeutige Tendenz. In der Literatur [30] wird für den $2p_{3/2}$ Peak eine Position von 779.6 eV für Co^{3+} und 780.7 eV für Co^{2+} angegeben. Somit scheint der Peak leicht in Richtung des Co^{2+} verschoben zu sein. Der $2p_{1/2}$ Peak hat beim geringsten Druck eine Position von 795.9 eV (± 0.2) eV und verschiebt sich, mit zunehmendem Druck, auf 795.5 eV. Auch wird in [30] eine Position von 794.5 eV für Co^{3+} und 796.0 eV für Co^{2+} genannt. Das Messergebnis deutet darauf hin, dass beim geringen Druck das meiste Cobalt als Co^{2+} vorliegt und der Anteil von Co^{3+} mit steigendem Druck zunimmt.

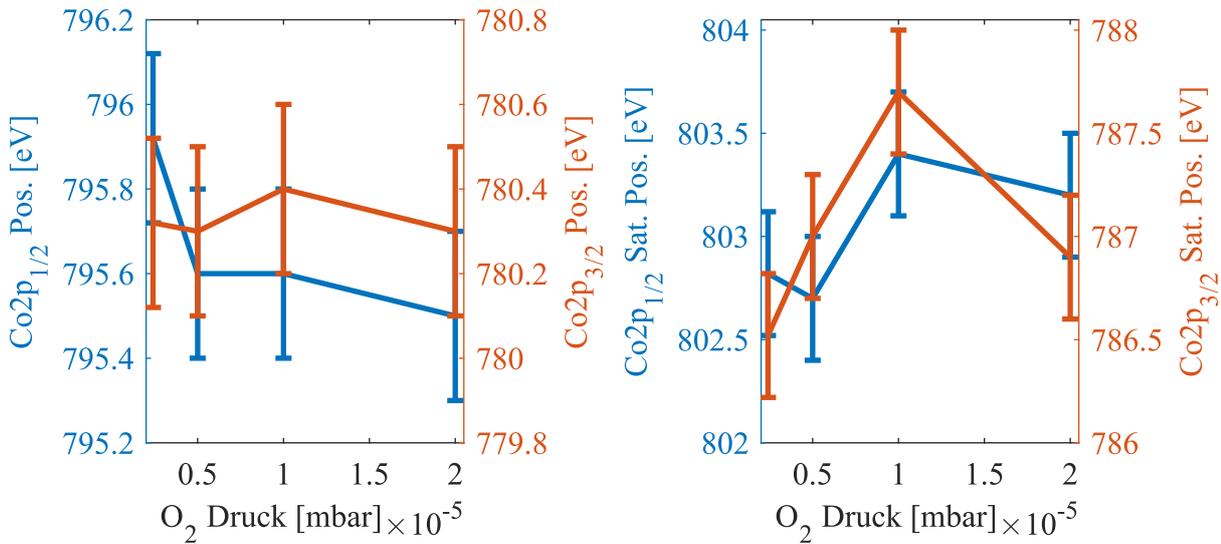


Abbildung 6.8: Links dargestellt ist die Position der $\text{Co}2p$ Peaks und rechts die Position der $\text{Co}2p$ Satelliten.

Die Satellitenposition, rechts in Abbildung 6.8, weist für den $2p_{1/2}$ Satelliten eine Tendenz zu höheren Energien für einen höheren Druck auf. Die Energie variiert dabei zwischen (802.7 ± 0.3) eV und (803.4 ± 0.3) eV. Bei dem $2p_{3/2}$ Satelliten schwankt die Position zwischen (786.5 ± 0.3) eV und (787.7 ± 0.3) eV. In der Literatur [30] wird für die Satelliten bei Co_3O_4 für $2p_{1/2}$ eine Energie von 804.5 eV und für $2p_{3/2}$ eine Energie von 789.5 eV genannt. Die gemessenen Werte weichen stärker davon ab. In derselben Quelle wird für CoO eine Satellitenposition von 803.0 eV für $2p_{1/2}$ und 786.4 eV $2p_{3/2}$ angegeben. Somit liegen die gemessenen Werte zwischen den Positionen von CoO und Co_3O_4 .

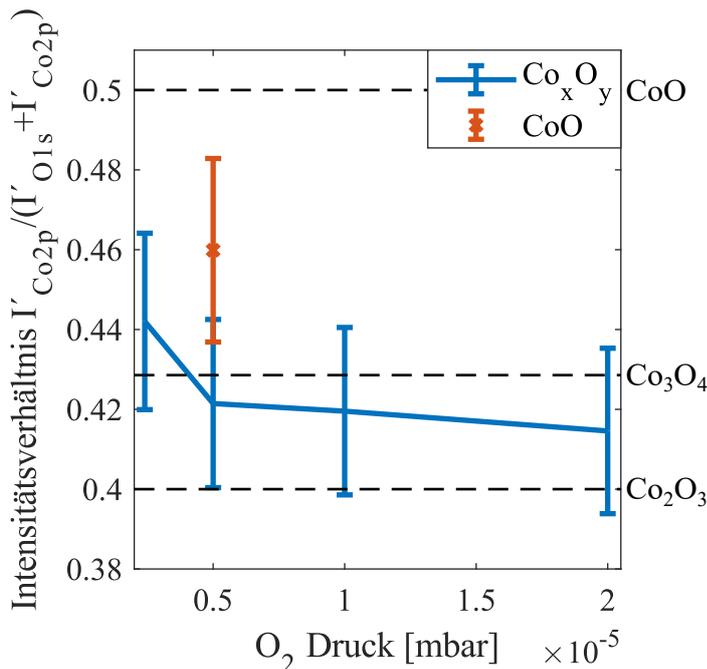


Abbildung 6.9: In der Abbildung sind die stöchiometrischen Verhältnisse der Cobaltoxid Proben dargestellt. In Rot ist die CoO Probe und in Blau die unter Plasma hergestellten Proben zu sehen. Die gestrichelten Linien geben die Werte für CoO , Co_3O_4 und Co_2O_3 an.

Auch hier soll die Stöchiometrie und damit der Oxidationszustand der Proben untersucht werden. Dafür vergleicht man die, auf den photoelektrischen Querschnitt [28] normierten, Intensitäten von O1s und Co2p miteinander. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Die theoretischen Verhältnisse werden ebenfalls mit der Formel 6.1 berechnet und betragen 0.5 für CoO, 0.429 für Co_3O_4 und 0.4 für Co_2O_3 . Man sieht, dass während beim kleinsten Druck das Verhältnis noch bei 0.442 und damit im Bereich des CoO liegt, es bis zum höchsten Druck auf 0.415 abfällt. Damit ist der Sauerstoffanteil größer, als beim theoretischen Co_3O_4 Wert. Es lässt sich sagen, dass eine Erhöhung des Drucks einen höheren Sauerstoffanteil im Cobaltoxid bewirkt.

6.2.2 Ergebnisse der LEED-Messung

Die LEED-Bilder dieser Messreihe sind bei einer Energie von 221 eV aufgenommen worden. Eine niedrigere Aufnahmeenergie ließ sich aufgrund einer starken Aufladung der Proben nicht realisieren. Abbildung 6.10 zeigt die Aufnahme der CoO Probe. Man sieht eine (1×1) -Struktur, was der Literatur [6] entspricht. Die Reflexe erscheinen scharf und die Untergrundintensität ist nur in geringen Maße vorhanden. Die Aufnahmen der plasmaunterstützten-MBE sind in Abbildung 6.11 dargestellt. Auch hier sieht man eine (1×1) -Struktur. Eine $(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ -Überstruktur, was der doppelten Gitterkonstante von Co_3O_4 gegenüber CoO entspricht, erscheint ab einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar deutlich. Davor ist sie nur sehr schwach ausgeprägt. Eine Untergrundintensität ist bei allen Proben zu sehen und steigt in der Intensität mit dem Druck an. Die Reflexe erscheinen auf allen Aufnahmen scharf.

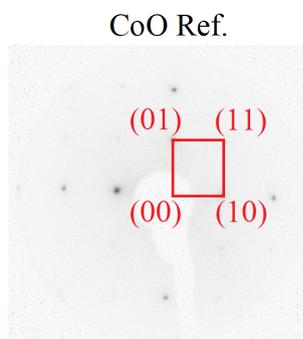


Abbildung 6.10: LEED-Aufnahme der CoO Probe bei 221 eV. In Rot ist die (1×1) -Struktur eingezeichnet.

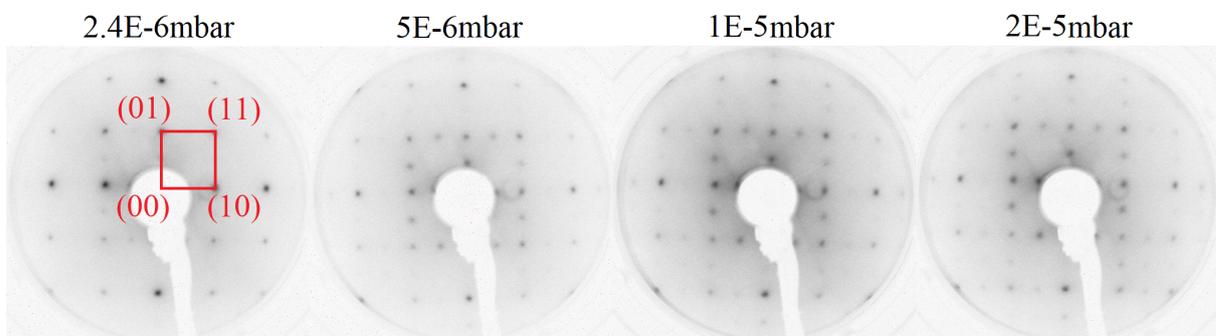


Abbildung 6.11: Abgebildet sind die Co_xO_y LEED-Aufnahmen bei 221 eV. In Rot ist die (1×1) -Struktur eingezeichnet. Von links nach rechts erhöht sich der Druck.

Zur Bestimmung der Halbwertsbreite wurden die $(\bar{1}0)$ -Reflexe untersucht. Die Werte (vgl. Abbildung 6.12) für die unter Plasma hergestellten Proben liegt zwischen 11.07 %BZ und 15.60 %BZ. Die CoO Probe weist eine Halbwertsbreite von 14.15 %BZ auf. Man sieht, dass mit der Erhöhung des Sauerstoffdruckes auch die Halbwertsbreite der Reflexe zunimmt. Dennoch bleibt der Wert für alle Proben auf einem geringen Niveau.

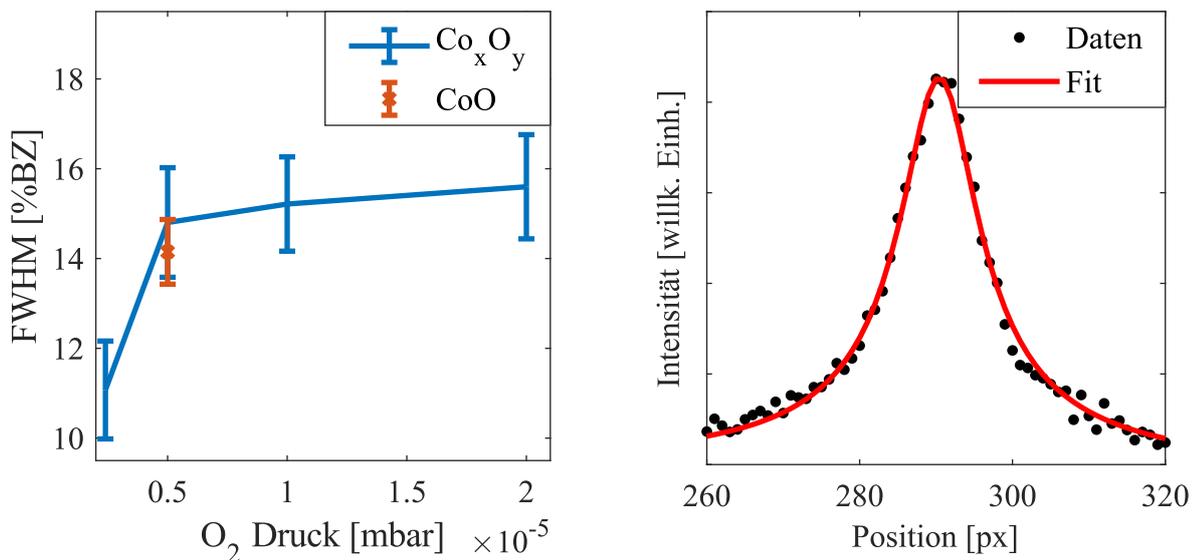


Abbildung 6.12: Die linke Abbildung zeigt die Halbwertsbreite der Cobaltoxid Proben in Abhängigkeit von dem Druck und ist auf die 1. Brillouin-Zone normiert. Die Abbildung rechts zeigt die angefitteten Daten des $(\bar{1}0)$ -Reflexes der CoO Probe.

6.3 Diskussion

Die Ergebnisse der LEED-Auswertung zeigen für die Eisenoxid Proben, welche mit Plasma-unterstützter-MBE hergestellt wurden, ein kristallines Wachstum ohne Überstruktur, was dem Literaturwert von Fe_2O_3 entspricht [29]. Obwohl die Gitterfehlpassung von Magnetit zu Magnesiumoxid mit 0.854% sich nur gering von der Fehlanpassung von Magnetit zu Magnesiumoxid von 0.325% unterscheidet, sind die Halbwertsbreite und auch die Untergrundintensität dabei höher als bei Fe_3O_4 , was auf mehr Defekte im Kristall hindeutet. Bei der Betrachtung der Halbwertsbreite in Abhängigkeit von dem Druck war kein eindeutiger Trend zu sehen. Somit kann man sagen, dass der Druck keinen Einfluss auf die Defekte im Kristall hat. Die XPS-Auswertung ergab, dass die Peakpositionen den Literaturwerten entsprachen und somit auf ein passendes Fe^{2+} zu Fe^{3+} Verhältnis hindeutet. Des Weiteren wurde gezeigt, dass der Druck einen starken Einfluss auf das Verhältnis von Eisen zu Sauerstoff hat. Während die Probe beim geringsten Druck noch einem Verhältnis nahe Fe_3O_4 entspricht, verschieben sich die Stöchiometrie beim höchsten Druck zu den Werten von Fe_2O_3 . Somit lässt sich sagen, dass sich mithilfe der Plasma-unterstützten-MBE, bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar, Fe_2O_3 auf $\text{MgO}(001)$ herstellen lässt.

Bei den plasma-unterstützten Cobaltproben zeigt die LEED-Auswertung, dass sich ab ei-

nem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar eine deutliche Überstruktur ausbildet. Die doppelte Anzahl an Reflexen gegenüber CoO entspricht dabei der doppelten Länge der Einheitszelle von Co_3O_4 gegenüber von CoO. Des Weiteren steigt auch die Halbwertsbreite mit zunehmendem Druck. Alle Proben, bis auf die bei dem geringsten Druck, weisen eine ähnliche Halbwertsbreite wie die CoO Probe auf. Dabei ist zu beachten, dass während CoO eine Gitterfehlانpassung von 1.15% gegenüber MgO aufweist [6], die Gitterfehlانpassung für Co_3O_4 3.96% beträgt. Trotz des Anstieges weisen alle Proben dennoch einen geringen Wert auf, was auf eine gute kristalline Struktur hindeutet. Aus der XPS-Messung wurde ersichtlich, dass mit zunehmenden Druck der Sauerstoffanteil der Proben zunimmt. Die stöchiometrische Auswertung ergibt, dass ein Co/O Verhältnis von 0.415 möglich ist, was eine höhere Oxidation als bei Co_3O_4 ergibt. Die Peakpositionen von Co2p entsprechen einem hohen Co^{2+} Anteil und verschieben sich mit steigendem Druck zu den Positionen von Co^{3+} . Dennoch deuten die XPS-Ergebnisse darauf hin, dass sich kein reiner Co_3O_4 Kristall gebildet hat.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Herstellung von Fe_2O_3 und Co_3O_4 auf $\text{MgO}(001)$ mittels sauerstoffplasmaunterstützter Molekularstrahlepitaxie. Dafür musste ein passendes stöchiometrisches Verhältnis bei einer möglichst kristallinen Struktur durch Variation des Druckes erreicht werden.

Bei Eisenoxid zeigten die LEED-Messungen eine geordnete, kristalline (1×1) -Struktur, wie sie auch in der Literatur für Fe_2O_3 genannt wird. Die Auswertung der Reflexe ergab, dass der Druck keinen Einfluss auf die Halbwertsbreite hatte. Dennoch sei angemerkt, dass sie bei allen plasmaunterstützten Proben größer war, als bei Fe_3O_4 , obwohl die Gitterfehl-anpassung bei beiden Eisenoxiden nahezu gleich ist. Die XPS-Messungen ergaben, dass die Form des Fe2p-Signals für den höchsten Druck von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar der von einer Fe_2O_3 Referenzprobe entsprach. Auch das stöchiometrische Verhältnis entsprach einem Wert von Fe_2O_3 .

Die Cobaltoxid LEED-Aufnahmen zeigten ebenfalls eine geordnete, kristalline (1×1) -Struktur und ab einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar eine deutliche $(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ -Überstruktur, was der doppelten Gitterkonstante von Co_3O_4 gegenüber CoO entsprechen würde. Die Halbwertsbreite lag in fast allen Fällen auf demselben geringen Niveau, wie bei der CoO Probe. Nur bei dem niedrigsten Druck von $2.4 \cdot 10^{-6}$ mbar fiel der Wert noch weiter ab. Die Auswertung der XPS-Messungen haben ergeben, dass sich bei sauerstoffplasmaunterstützter-MBE Co^{3+} bildet. Auch der Kurvenverlauf der Co2p Signale änderte sich mit höherem Druck und zeigte Eigenschaften eines Co^{3+} Anteils. Jedoch entsprachen einige Peakpositionen von Co2p nicht den in der Literatur genannten Werten. Die stöchiometrische Untersuchung ergab, dass die Intensitätsverhältnisse, im Rahmen des Fehlers, bei Co_3O_4 lagen. Es sei jedoch angemerkt, dass sie sich bei höherem Druck zum höheren Sauerstoffanteil verschoben haben. Dies deutet darauf hin, dass sich kein reines Co_3O_4 gebildet hat und weitere Untersuchungen wären erforderlich.

In beiden Fällen wäre für weitere Untersuchungen interessant zu sehen, welchen Einfluss die Temperatur auf das Schichtwachstum ausübt. Da beide Metalloxide magnetisch sind, würden sich hier verschiedene Untersuchungen von magnetischen Eigenschaften anbieten.

Des Weiteren wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob sich das Sauerstoffplasma zur Reinigung von Substraten eignet. Hier konnte mittels LEED- und XPS-Messungen gezeigt werden, dass die Substrate nach dem Reinigungsprozess eine gute kristalline Struktur und keine adsorbierten Fremdstoffe auf der Oberfläche besitzen. Zudem lässt sich dabei nicht nur die Reinigungszeit von zwei Stunden auf etwa dreißig Minuten verkürzen, sondern auch der Sauerstoffverbrauch verringern.

8 Summary and Outlook

The aim of this thesis was to investigate the production of Fe_2O_3 and Co_3O_4 on $\text{MgO}(001)$ by means of oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy. For this, a suitable stoichiometric ratio with as crystalline a structure as possible had to be achieved by varying the pressure.

Looking at ironoxide, the LEED measurements showed a well-ordered crystalline (1×1) structure which agrees with the literature for Fe_2O_3 . The evaluation of the reflexes showed that the pressure had no influence on the FWHM. Nevertheless, it should be noted that it was greater for all plasma-assisted samples than for Fe_3O_4 , although the lattice mismatch for both iron oxides is nearly the same. The XPS measurements showed that the shape of the $\text{Fe}2p$ signal for the highest pressure of $2 \cdot 10^{-5}$ mbar corresponded to the Fe_2O_3 reference sample. The stoichiometric ratio was also agreeing well with Fe_2O_3 .

The cobaltoxide LEED images also showed an ordered crystalline (1×1) structure and from a pressure of $5 \cdot 10^{-6}$ mbar a clear $(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2})$ superstructure, which matches the double lattice constant of Co_3O_4 compared to CoO . In almost all cases, the FWHM was as low as for the CoO sample. Only for the lowest pressure of $2.4 \cdot 10^{-6}$ mbar the value did drop even further. The evaluation of the XPS measurement showed that with OPA-MBE Co^{3+} is formed. The curve of the $\text{Co}2p$ signals also changed with higher pressure and showed properties of a Co^{3+} portion. However, some peak positions of $\text{Co}2p$ did not correspond to the values given in the literature. The stoichiometric investigation showed that the intensity ratios, within uncertainties, led to Co_3O_4 . However, it should be noted, that the values shifted to a higher oxygen amount with increasing oxygen pressure. This could indicate that no pure Co_3O_4 has formed and further investigation would be needed.

In both cases it would be interesting for further investigations to analyze the layer growth with respect to the temperature. Since both metal oxides are magnetic, various studies of magnetic properties would be appropriate here.

Furthermore, it was investigated within the aim of this work whether the oxygen plasma is suitable for cleaning substrates. Using LEED and XPS measurements, it was possible to show that the substrates have a good crystalline structure and no adsorbed foreign substances on the surface after the cleaning process. In addition, it not only shortens the cleaning time from two hours to around thirty minutes, but also reduces oxygen consumption.

Literaturverzeichnis

- [1] Ulrich Kilian. *Das magnetische Gedächtnis*. Physik Journal 2 Nr.2 (2003).
- [2] <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2007/summary/>. *The Nobel Prize in Physics 2007*. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2021 (2007).
- [3] Hiroaki Yoda *Handbook of Spintronics*, Kap. MRAM Fundamentals and Devices, S. 1031–1064 S. 1031–1064 (2016).
- [4] A.A. Saranin A.V. Zotov M. Katayama K. Oura, V.G. Lifshits. *Surface Science An Introduction*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New Yourk (2003).
- [5] Klaus Heinz M. Alexander Schneider Thomas Fauster, Lutz Hammer. *Oberflächenphysik Grundlagen und Methoden*. Oldenbourg Verlag München (2013).
- [6] Jannis Thien. *Bildung und Charakterisierung von Cobaltferritschichten durch Interdiffusion von Cobaltoxid- und Magnetitschichten*. Universität Osnabrück, 2017.
- [7] Kevin Ruwisch. *Charakterisierung des Exchange Bias-Systems Fe_3O_4/CoO mit SQUID und VSM*. Universität Osnabrück, 2018.
- [8] Tabea Nordmann. *Epitaxy of ultrathin nickel ferritelms on $MgO(001)$ and $SrTiO_3(001)$* . Universität Osnabrück, 2016.
- [9] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2010).
- [10] Olga Schuckmann. *Plasmamodifizierung von Praseodym- und Ceroxidschichten*. Universität Osnabrück, 2012.
- [11] S. Svensson T. Bergmark U. Gelius, E. Basilier, K. Siegbahn. *A high resolution ESCA instrument with X-ray monochromator for gases and solids*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2, 405-434 (1974).
- [12] Peter E.Sobol Kennetlf D. Bomben Jolm F. Moulder, William F. Stickle. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division 6509 Flying Cloud Drive Eden Prairie, Minnesota 55344 United States of America (1992).
- [13] T. Saitoh H. Namatame A. E. Bocquet, T. Mizokawa, A. Fujimori. *Electronic structure of 3d-transition-metal compounds by analysis of the 2p core-level photoemission spectra*. Phys. Rev. B 46, 3771 (1992).
- [14] Casa Software Ltd. *Casa XPS Manual*, (2006).
- [15] W. Spiess T. Schemme J. Wöllermann K. Balinski A. T. N'Diaye T. Kuschel J. Wollschläger O. Kuschel, R. Buß, K. Kuepper. *From Fe_3O_4/NiO bilayers to $NiFe_2O_4$ -like thin films through Ni interdiffusion*. Phys. Rev. B 94, 094423 (2016).

- [16] M. Klaua, D. Ullmann, J. Barthel, W. Wulfhekel, J. Kirschner, R. Urban, T. L. Monchesky, A. Enders, J. F. Chochran, B. Heinrich. *Growth, structure, electronic, and magnetic properties of Mg/Fe(001) bilayers and Fe/MgO/Fe(001) trilayers*. Physical Review B (2001).
- [17] Eric R. Jette, Frank Foote. *An X-Ray Study of the Wüstite (FeO) Solid Solutions*. J. Chem. Phys. 1, 29 (1993).
- [18] E. Ohta M. Ohkawa, M. Miyahara, K. Hoshino. *Silicon-substituted magnetite and accompanying iron oxides and hydroxides from the Kumano mine, Yamaguchi Prefecture, Japan: Reexamination of the so-called maghemite (γ - Fe₂O₃)*. Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 102:182-193. (2007).
- [19] Florian Bertram. *The structure of ultrathin iron oxide films studied by x-ray diffraction*. Universität Osnabrück, 2012.
- [20] <https://de.wikipedia.org/wiki/Magnetit>. . Zugriff: 09.04.21 .
- [21] F. Parmigiana, L. Sangaletti. *Fine structures in the X-ray photoemission spectra of MnO, FeO, CoO, and NiO single crystals*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Volumes 98–99. Pages 287-302 (1999).
- [22] Ina Sebastian. *Rastertunnelmikroskopie zur Keimbildung und zum Wachstum dünner CoO-Schichten auf Ag(100) und Au(111)*. Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000.
- [23] Daniela Leitner. *VENUS reveals the future of heavy-ion sources*. CERN Courier (2005).
- [24] *Microwave Plasma Source PCS-ECR Brochures*. SPECS GmbH - Surface Analysis and Computer Technology (2021).
- [25] Volker Staemmler Felix Uhl. *An ab initio study of the O1s and Mg1s, Mg2s, Mg2p core electron binding energies in bulk MgO*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 233, 90-96 (2019).
- [26] <https://xpssimplified.com/elements/carbon.php>. Zugriff: 01.04.21. .
- [27] Peter Hayes Toru Yamashita. *Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials*. Pyrometallurgy Research Centre, School of Engineering, University of Queensland, Qld 4072, Australia (2007).
- [28] J. H. SCOFIELD. *HARTREE-SLATER SUBSHELL PHOTOIONIZATION CROSS-SECTIONS AT 1254 AND 1487 eV*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 8, 129-137 (1976).
- [29] S.A. Joyce S.A. Chambers. *Surface termination, composition and reconstruction of Fe₃O₄(001) and γ - Fe₂O₃(001)*. Surface Science 420, 111–122 (1999).
- [30] C. R. Brundle T. J. Chuang, D. W. Rice. *Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces*. Surface Science, Volume 59, Issue 2 October 1976.

Danksagung

Zum Ende möchte ich mich noch bei allen Menschen bedanken, die mich im beim Erstellen dieser Bachelorarbeit unterstützt haben.

Als Erstes möchte ich mich dabei ganz besonders bei Prof. Dr. Joachim Wollschläger dafür bedanken, dass er es mir ermöglicht hat, in seiner Arbeitsgruppe "Düne Schichten und Grenzflächen" diese Arbeit, mit einer interessanten Aufgabenstellung, zu schreiben. Mit seiner lockeren Art hat er immer wieder für gute Stimmung gesorgt und bei Fragen fand er immer Zeit, um diese zu beantworten.

Auch möchte ich mich bei Herrn Dr. Karsten Küpper bedanken, der sich bereit erklärt hat, die Position des Zweitprüfers zu übernehmen.

Besonders möchte ich mich auch bei meinem Betreuer Kevin Ruwisch für seine großartige Hilfe bedanken. Sowohl im Labor, als auch bei der Auswertung der Daten fand er immer einen guten Rat, um mir weiterzuhelfen. Und vor allem beim Korrekturlesen zum Ende der Arbeit hat er mich sehr unterstützt.

Auch bei Jannis Thien, für seine Unterstützung im Labor und bei Fragen zur Auswertung, möchte ich mich gerne bedanken.

Ein Dank geht auch an die ganze Arbeitsgruppe "Düne Schichten und Grenzflächen" für die tollen Gespräche und die schöne Zeit miteinander.

Ganz herzlich bedanken will ich mich noch bei meiner Familie, die mich in allen Lebenslagen stets unterstützt hat. Ohne ihre Hilfe hätte ich es nicht so weit geschafft.

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

Osnabrück, 15. April 2021

Eugen Wolf