

**XPS-Untersuchungen von
epitaktischen Eisenschichten
auf MgO(001)**

Bachelorarbeit

Autor: Frederic Timmer

Prüfer: Prof. Dr. Joachim Wollschläger

Zweitprüfer: Prof. Dr. Manfred Neumann

Abgabe am 23. September 2010

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

Osnabrück, den 23. September 2010

(Frederic Timmer)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Der Photoelektrische Effekt	3
2.2	XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie	4
2.3	Auger-Effekt	5
3	Effekte in der Röntgenphotoelektronenspektroskopie	7
3.1	Energieverbreiterung der atomaren Zustände	7
3.2	Chemische Verschiebung	7
3.3	Streuprozesse der Photoelektronen	8
3.3.1	Inelastische Streuung	8
3.3.2	Elastische Streuung	11
3.4	Spin-Bahn Aufspaltung/Multipliettaufspaltung und Satelliten in XPS-Spektren	11
3.4.1	Drehimpulskopplungsmechanismen	12
3.4.2	Spin-Bahn-Aufspaltung/Multipliettaufspaltung	12
3.5	Satelliten	13
3.6	Stöchiometrische Analyse	13
4	Das Materialsystem	15
4.1	Magnesiumoxid	15
4.2	Eisen	16
4.3	Eisenoxide	16
4.3.1	FeO(Wüstit)	17
4.3.2	Fe ₃ O ₄ (Magnetit)	17
4.3.3	Fe ₂ O ₃ (Hämatit und Maghemit)	18
5	Experimentelle Grundlagen	19
5.1	Probenpräparation	19
5.1.1	Substratpräparation	19
5.1.2	Aufdampfvorgang	19
5.2	Versuchsaufbauten	20
5.2.1	Ultrahochvakuumkammer	20
5.2.2	XPS-Messanlage	21

6 Experimentelle Ergebnisse	25
6.1 Voruntersuchung	25
6.2 Anfitten der Spektren	25
6.3 Probe: FeMgO1750Hz(RT)	28
6.4 Probe: FeMgO1750Hz(T = 473K)	34
6.5 Probe: FeMgO6000Hz(RT)	38
6.6 Probe: FeMgO500Hz(RT)	43
6.7 Diskussion der Ergebnisse	48
7 Zusammenfassung und Ausblick	51
A Tabellen mit den Positionen der Fitfunktionen	53
Literaturverzeichnis	56
Abbildungsverzeichnis	58
Tabellenverzeichnis	59

1 Einleitung

Das industrielle Interesse an dünnen Schichten hat in den letzten Jahren stark zugenommen. In der Optik, kann durch dünne Schichten zum Beispiel gezielt das Transmissions- und Reflexionsverhalten einer Oberfläche manipuliert werden. Als wichtigstes Anwendungsgebiet kann allerdings die Miniaturisierung insbesondere in der Mikroelektronik und Elektronik genannt werden. Dies schließt ebenfalls die Speichertechnologie ein. Im Rahmen dieser ist insbesondere der MRAM (= *Magnetoresistive Random Access Memory*), der auf dem Phänomen des *Tunnelmagnetowiderstandes* beruht, von Interesse. Hierbei sind zwei ferromagnetische Schichten durch eine sehr dünne Isolatorschicht getrennt. Durch die Änderung der Magnetisierung der beiden ferromagnetischen Schichten relativ zueinander kann der Widerstand R des Systems zwischen zwei unterschiedlichen Zuständen geschaltet werden.

Das Schichtsystem Fe/MgO/Fe ist eines der am häufigsten untersuchten Beispiele für ein System bei dem das Phänomen des *Tunnelmagnetowiderstandes* auftritt. Die Gründe hierfür sind, dass es sich bei Fe auf MgO(001) um ein relativ einfach zu verstehendes System handelt, dessen Materialien sowohl leicht zugänglich als auch leicht zu verarbeiten sind. Hieraus resultieren niedrige Fertigungskosten für technische Geräte, die diese Materialien beinhalten, was insbesondere für Anwendungen im industriellen Maßstab interessant ist. Von besonderem Interesse für die Nutzung des Phänomens des *Tunnelmagnetowiderstandes* sind ebenfalls die chemische Zusammensetzung und elektronische Struktur der Schichten, da diese die magnetischen Eigenschaften bestimmen. Da für sehr dünne Eisschichten auf MgO(001) das Wachstum des Eisens noch nicht vollständig untersucht ist, werden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen über das Aufwachsen von Eisschichten auf MgO(001) durchgeführt. Die per Molekularstrahlepitaxie hergestellten sehr dünnen Schichten werden mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht und durch die qualitative und quantitative Auswertung der aus diesen XPS-Untersuchungen resultierenden Daten die chemische Zusammensetzung und elektronische Struktur der Schichten bestimmt.

Die Theoretischen Grundlagen zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie werden in Kapitel 2 und 3 vermittelt. In Kapitel 4 wird auf das Materialsystem eingegangen und in Kapitel 5 werden die experimentellen Grundlagen, Probenpräparation und Versuchsaufbauten vorgestellt. Die experimentellen Ergebnisse werden in Kapitel 6 dargestellt und diskutiert. In Kapitel 7 befindet sich die Zusammenfassung und der Ausblick.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Der Photoelektrische Effekt

Der *Photoelektrische Effekt*, um präziser zu sein, der *äußere Photoelektrische Effekt*, wurde erstmals 1839 von BECQUEREL beobachtet und ab 1886 systematisch von HERTZ und HALLWACHS studiert.

Der *Photoelektrische Effekt* kann beobachtet werden, wenn eine isolierte geladene (Metall)-Oberfläche mit ultravioletter Licht bestrahlt wird. Diese entlädt sich dabei wesentlich schneller, als ohne Bestrahlung mit UV-Licht. Allerdings wird dieses Verhalten nicht bei Licht aller Frequenzen beobachtet, sondern erst ab einer für das Material charakteristischen Grenzfrequenz ν_{Grenz} . Außerdem ist die maximale kinetische Energie $E_{\text{kin,max}}$ der von der Platte emittierten Elektronen nur eine Funktion der Frequenz ν des eingestrahlt Lichtes, nicht aber der Intensität des Lichtes, so wie man es nach dem Stand der damaligen Physik hätte erwarten müssen.

Die Erklärung dieses Verhaltens wurde 1905 durch ALBERT EINSTEIN geliefert. Sie bestand darin, dass das Licht aus Energieportionen, den sogenannten *Photonen* besteht, deren Energie wiederum durch $E = h\nu$ gegeben ist, wobei h das PLANCKSCHE Wirkungsquantum darstellt. Bei der Bestrahlung der (Metall)-Oberfläche mit Licht absorbiert ein Elektron des Materials die Energie eines der Photonen. Das Elektron wird dadurch aus dem Material herausgelöst, falls die Energie des Photons ausreichend groß ist. Die Energie, die dafür benötigt wird um ein Elektron aus dem Material zu lösen, die sogenannte Austrittsarbeit Φ , rührt daher, dass die Energie-Niveaus der Elektronen in Festkörpern bei Raumtemperatur nur ungefähr bis zur FERMI-Energie besetzt sind. Die FERMI-Energie ist als Energie des energetisch höchsten Zustandes definiert, der bei der Temperatur $T = 0 \text{ K}$ mit Elektronen besetzt ist. Dieses Energie-Niveau liegt energetisch betrachtet unterhalb des Energielevels eines freien Elektrons $E_{\text{El,fr}}$. Somit muss mindestens die Energiedifferenz $\Phi = |E_{\text{Fermi}} - E_{\text{El,fr}}|$ aufgebracht werden um Elektronen aus dem Festkörper herauszulösen. Mathematisch lässt sich der Photoeffekt also wie folgt beschreiben

$$E_{\text{kin,max}} = E_{\text{photon}} - \Phi = h\nu - \Phi \quad . \quad (2.1)$$

Gleichung 2.1 beschreibt allerdings nur den Fall der am schwächsten gebundenen Elektronen. Natürlich können auch energetisch tieferliegende Elektronen angeregt werden, wenn die *Photonen*-Energien groß genug sind. Für Elektronen, die energetisch unterhalb des FERMI-Energie-Niveaus liegen, muss zusätzlich zur Austrittsarbeit die Bindungsenergie E_{B} aufgebracht werden. Das KOOPMANS-Theorem besagt, dass die Orbitalstruktur sich nicht durch die Entfernung eines Elektrons ändert. Mit dieser Vereinfachung ergibt sich die Bindungsenergie E_{B}

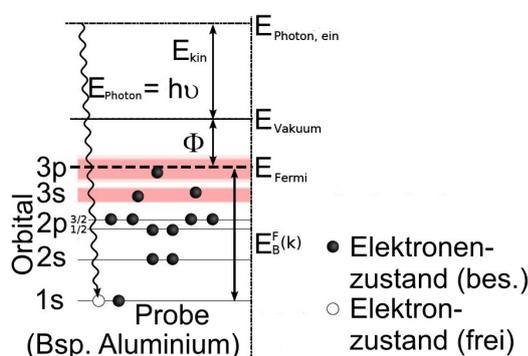


Abbildung 2.1: Darstellung des Photoeffektes anhand des Energieniveau-Schemas von Aluminium. Als Referenzpunkt für die Bindungsenergie der einzelnen Energieniveaus wird, wie in der Festkörperphysik üblich, die FERMI-Energie gewählt. Die Summe aus kinetischer Energie E_{kin} , Bindungsenergie E_B und Austrittsarbeit Φ entspricht der Anregungsenergie $h\nu$. Modifiziert entnommen aus [1]

als Differenz zwischen *Fermi-Energie* und der Energie des Orbitals, in dem sich das emittierte Elektron befunden hatte zu $E_B = |E_{\text{Fermi}} - E_{\text{El-Orbital}}|$. Für den allgemeinen Fall gilt somit

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{Photon}} - \Phi - E_B = h\nu - \Phi - E_B . \quad (2.2)$$

In Abbildung 2.1 ist das Energieniveau-Schema des Photoeffektes graphisch dargestellt.

2.2 XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie

In Gleichung 2.2 ist bereits das Potential der Anwendung des *Photoelektrischen Effektes* als analytisches Verfahren zu erkennen. Es ist nun möglich, durch Bestimmung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen Rückschlüsse auf die Bindungsenergie und damit auf den elektronischen Aufbau der mit Licht bestrahlten Materialien zu ziehen. Da die Bindungsenergie E_B charakteristisch für eine bestimmte Elektronenkonfiguration ist, können so die Elemente des Periodensystems identifiziert werden und es kann eine gegebenenfalls unbekannte Probe charakterisiert werden.

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie, kurz XPS (=X-Ray Photoelectron Spectroscopy), handelt es sich um eine oberflächenanalytische Methode, die den *Photoelektrischen Effekt* ausnutzt. Es werden allerdings keine ultravioletten Strahlungsquellen, sondern Röntgen-Strahlungsquellen genutzt. Dies hat den Vorteil, dass nicht nur die Anregung von Elektronen in der Nähe der FERMI-Energie möglich ist, sondern auch die Freisetzung von kernnahen und damit stärker gebundenen Elektronen. Die XPS-Spektren der kernnahen Orbitale der Atome sind

wesentlich charakteristischer für die einzelnen Elemente als die XPS-Spektren der Orbitale nahe der FERMI-Energie. Allerdings sinkt durch die Verwendung von Röntgenstrahlen auch die Energieauflösung, da die natürliche Linienbreite bei Röntgenstrahlung im Allgemeinen größer ist als bei ultraviolettem Licht. Dies beeinträchtigt insbesondere Messungen in Energiebereichen mit geringen Bindungsenergien. Ist man hieran interessiert, sollte daher eher auf ultraviolette Strahlung zurückgegriffen werden, da hier eine wesentlich bessere Energieauflösung gegeben ist.

2.3 Auger-Effekt

Führt man XPS-Messungen durch, so treten nicht nur durch den *Photoelektrischen Effekt* hervorgerufene Photoelektronen auf, sondern es gibt noch weitere Beiträge zur Elektronen-Emission. Einer dieser Beiträge kommt durch den AUGER-Effekt zustande. Er ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt. Er kann als ein intratomarer *Photoeffekt* verstanden werden. Auslöser dieses Effektes ist das Phänomen, dass ein Atom seine Gesamtenergie minimiert, wenn ihm in einer inneren Schale ein Elektron entfernt wurde. Die Ionisation des Atoms kann hierbei durch Elektronenstoßionisation oder durch den *Photoeffekt* hervorgerufen werden. Die Gesamtenergie wird minimiert, indem ein Elektron aus einer der äußeren Schalen den vakanten Platz des emittierten Elektrons einnimmt und hierbei Energie in Form eines *Photons* abgibt. Die *Photonen*-Energie entspricht hierbei der Energiedifferenz der Bindungsenergien E_B der beiden Orbitale. Das *Photon* kann nun entweder vom Atom abgestrahlt werden oder es erfolgt eine Absorption durch ein Elektron des selben Atoms, das sich allerdings auf einer weiter außen liegenden Schale befindet. Da die Bindungsenergie des Elektrons, das die Energie des *Photons* aufnimmt, geringer ist als die Energie des *Photons*, verlässt dieses mit der aus der Differenz der Energien resultierenden kinetischen Energie E_{kin} das Atom, siehe Gleichung 2.3. Die Nomenklatur der AUGER-Elektronen lässt sich wie folgt erklären:

1. Der erste Buchstabe gibt die Schale an, aus der das Primär-Elektron entfernt wurde.
2. Der zweite Buchstabe gibt die Schale an, aus der das relaxierende Elektron stammt.
3. Der dritte Buchstabe gibt die Schale an, aus der das Sekundär-Elektron das Atom verlässt.

Bei einem KLL-AUGER-Elektron wurde also zuerst ein Elektron aus der K-Schale entfernt, ein weiteres Elektron relaxiert und fällt dabei von der L-Schale in die

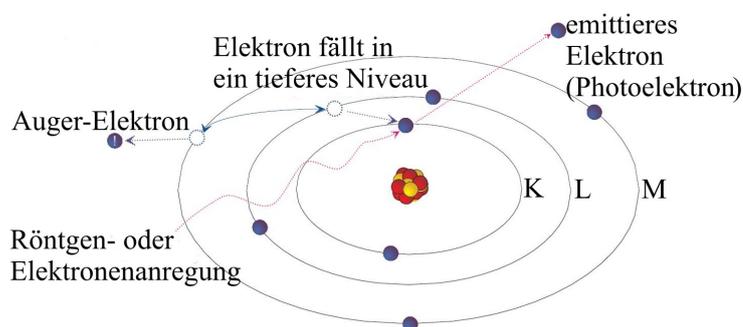


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des AUGER-Effektes. Es handelt sich hierbei um einen KLM-Übergang. Durch externe Anregung, zum Beispiel durch Elektronenstoßionisation oder Strahlung, wird ein Elektron aus der K-Schale des Atoms entfernt. Ein Elektron aus der L-Schale relaxiert nun und „fällt“ dabei in die vom Primärelektron hinterlassene Lücke. Hierbei wird Energie frei, die ein Elektron aus der M-Schale aufnimmt und deshalb anschließend das Atom verlässt. Entnommen aus [1].

K-Schale und durch die dadurch freiwerdende Energie verlässt anschließend ein weiteres Elektron aus der L-Schale das Atom. Die kinetische Energie des zweiten Elektrons ergibt sich dabei zu

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{B,K}} - \tilde{E}_{\text{B,L}} - \tilde{E}_{\text{B,L}} - \Phi \quad (2.3)$$

Durch das Entfernen des Elektrons ändert sich ebenfalls das Potential des Atoms und mit ihm die Lage der Orbitale des Atoms. Daher findet auch eine Änderung der Bindungsenergien der einzelnen Orbitale statt. In Gleichung 2.3 ist die Bindungsenergie der Elektronen des Atoms, aus dessen K-Schalen schon ein Elektron entfernt wurde, daher mit \tilde{E} bezeichnet. Um den Auger-Effekt noch exakter beschreiben zu können, müsste ebenfalls zwischen den Bindungsenergien des relaxierenden Elektrons und des Sekundär-Elektrons unterschieden werden, da sich die Orbitalstruktur des Atoms durch die Relaxation ebenfalls verändert.

Wie man in Gleichung 2.3 erkennen kann, ist die kinetische Energie der AUGER-Elektronen keine Funktion der Anregungsenergie des Primärelektrons. Aus diesem Grund lassen sich AUGER-Signale in XPS-Spektren dadurch identifizieren, dass die Probe mit zwei Röntgenquellen mit unterschiedlichen *Photonen*-Energien untersucht wird. Hierbei verschieben sich die kinetischen Energien der durch den *Photoelektrischen Effekt* bedingten Photoelektronen aufgrund der unterschiedlich Energie der anregenden Strahlung. Die kinetischen Energien der AUGER-Elektronen bleiben aber unverändert.

3 Effekte in der Röntgenphotoelektronenspektroskopie

3.1 Energieverbreiterung der atomaren Zustände

Die kinetische Energie der Photoelektronen eines Orbitals unterliegt immer einer Verteilung. Die in den XPS-Untersuchungen gemessenen Signale der Elektronen der jeweiligen Orbitale des Atom und die dazugehörigen Verbreiterungen werden als Peaks bezeichnet. Die Ursache der Verbreiterung setzt sich aus drei Beiträgen zusammen:

1. Der erste Beitrag γ_x rührt von der Energieverbreiterung des Röntgenstrahls her, die aus der variierenden Lebensdauer der atomaren Zustände im Anodenmaterial resultiert. Mit der Energie-Zeit-Unschärferelation folgt daraus $\gamma_x \geq \frac{\hbar}{\tau_x}$.
2. Der zweite Beitrag γ_a ist auf das Auflösungsvermögen des Analysators zurückzuführen. Dieser kann die kinetische Energie der detektierten Elektronen nur mit einer gewissen Genauigkeit bestimmen.
3. Der dritte Beitrag γ_τ ergibt sich durch die Lebensdauer τ des angeregten Zustandes der Probe, der der Photoemission vorausgeht. Aufgrund der Energie-Zeit-Unschärferelation folgt hierfür $\gamma_\tau \geq \frac{\hbar}{\tau}$.

Die Gesamtbreite ergibt, da die einzelnen Beiträge linear unabhängig sind, also zu

$$\gamma_{\text{ges}} = \sqrt{\gamma_x^2 + \gamma_a^2 + \gamma_\tau^2} . \quad (3.1)$$

Hierbei ergeben sich bei Beitrag 1 und 3, wie in der Optik üblich, LORENTZ-Verteilungen. Bei Beitrag 2 ist, wie für statistische Fehler üblich, eine GAUß-Verteilung zu verwenden. Als Maß der Verbreiterung gibt man im Allgemeinen FWHM (Full Width Half Maximum), also die volle Breite des Peaks bei der Hälfte des Maximums (Halbwertsbreite), an. Sind nun die probenunabhängigen Größen γ_x und γ_a bekannt, so kann durch die Bestimmung der FWHM eines Peaks die Lebensdauer des Übergangszustandes durch Gleichung 3.1 abgeschätzt werden.

3.2 Chemische Verschiebung

Die Struktur der Orbitale eines Atoms hängt maßgeblich von seiner chemischen Umgebung ab. Daher erhält man für die Orbitalenergien des selben Elements unterschiedliche Bindungsenergien, je nachdem in welcher chemischen Umgebung es sich befindet. Die Differenz der gemessenen Bindungsenergien zwischen

dem reinen Element $E_{B,\text{ref}}$ und dem Element in einer anderen chemischen Umgebung E_B wird nun als chemische Verschiebung, beziehungsweise Chemical Shift ΔE_{Shift} , bezeichnet. Hierzu tragen maßgeblich zwei unterschiedliche Effekte bei:

1. Die durch die Bindung zu den Nachbaratomen hervorgerufene Ladungsverschiebung Q , die zu einer energetischen Verschiebung der Orbitale führt. Diese ist im Allgemeinen umso größer, je größer die Elektronegativitätsdifferenz der bindenden Atome ist, da der Ladungstransfer zwischen den Atomen damit korreliert.
2. Die Wechselwirkung mit den restlichen Atomen des Festkörpers ruft ein zusätzliches Potential V hervor.

Möchte man den Chemical Shift quantitativ beschreiben, so gilt für die Bindungsenergie

$$E_B = K \cdot Q + V + E_{B,\text{Atom}} \quad (3.2)$$

Hierbei ist K ein empirischer, materialspezifischer Faktor. Daraus folgt für den Chemical Shift unmittelbar

$$\Delta E_{\text{Shift}} = |E_{B,\text{ref}} - E_B| \quad (3.3)$$

Mit XPS-Messungen ist es also nicht nur möglich, einzelne Elemente zu identifizieren, sondern es können ebenfalls Aussagen über die chemische Umgebung und über die Bindungsverhältnisse gemacht werden. In Abbildung 3.1 wird der Einfluss der Ladungsverschiebung Q kurz an einem Beispiel diskutiert.

3.3 Streuprozesse der Photoelektronen

Der Streuprozess ist ein wichtiger Faktor, den es bei der Auswertung von XPS-Spektren zu berücksichtigen gilt. Hierbei gibt es verschiedene Mechanismen, die zur Streuung beitragen. Diese sollen im Folgenden kurz besprochen werden.

3.3.1 Inelastische Streuung

Ursache für die inelastische Streuung der Photoelektronen ist die Wechselwirkung der ausgelösten Elektronen mit der sie umgebenden Materie. Nachdem die Photoelektronen das Orbital des Atoms verlassen haben, sind sie immer noch im Festkörper und müssen diesen noch verlassen, um ins Vakuum zu gelangen und anschließend detektiert werden zu können. Dabei wechselwirken die Photoelektronen, je nachdem wie groß ihre kinetische Energie ist, mit den Elektronen oder Kernen der restlichen Atome des Festkörpers. Bei hohen Energien wechselwirken

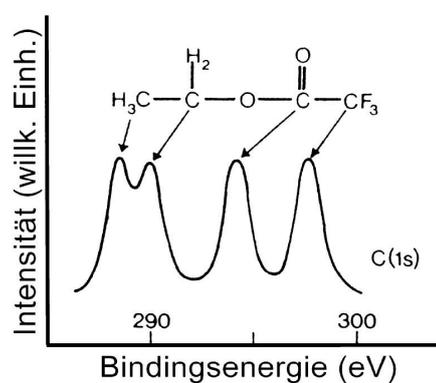


Abbildung 3.1: Ausschnitt aus dem XPS-Spektrum des Trifluorethylesters. Es ist leicht zu erkennen, dass die Elektronen des 1s Niveaus der einzelnen C-Atome unterschiedliche Bindungsenergien besitzen. Die Ursache hierfür liegt in den unterschiedlich starken *Induktiven Effekten* der Liganden der C-Atome. Fluor und Sauerstoff haben aufgrund ihrer hohen Elektronegativität einen stark negativen *Induktiven Effekt*. Sie ziehen also die Bindungselektronen stark an sich, wodurch wiederum die Elektronendichte an den C-Atomen erniedrigt wird. Hierdurch erhöht sich die Bindungsenergie der Elektronen. Im Gegensatz dazu besitzen Wasserstoff und die Methylgruppe einen positiven *Induktiven Effekt* und somit werden die Bindungsenergien zu niedrigeren Energien verschoben. Abbildung entnommen aus [3]

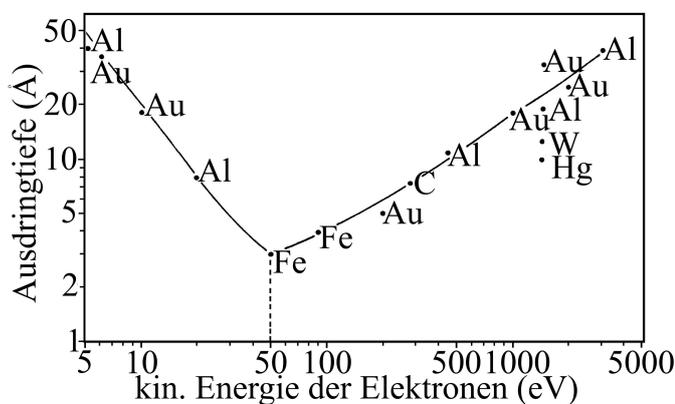


Abbildung 3.2: Universelle Kurve der Ausdringtiefe von Elektronen aus Metallen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie. Entnommen aus [4]

sie vornehmlich mit den Elektronen und bei niedrigen Energien mit den Kernen. Hierbei verringert sich die kinetische Energie der Photoelektronen. Somit haben die Elektronen nach Verlassen des Festkörpers nicht die selbe kinetische Energie wie in dem Moment der Anregung. Daraus folgt, dass Elektronen nur bis zu einer gewissen Tiefe aus der Probe ausdringen können. Die mittlere freie Weglänge λ ist hierfür ein maßgeblicher Parameter, da sie die Strecke angibt, die ein Teilchen, in diesem Fall ein Elektron, durchschnittlich zurücklegen kann, ohne in Wechselwirkung mit anderen Teilchen zu treten. In Abbildung 3.2 ist die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie des Elektrons dargestellt.

Für die gemessene Intensität bei einer XPS-Messung gilt, siehe [5],

$$I \propto \int_0^{z_0} dz \cdot e^{-\frac{z}{\lambda \cdot \cos \theta}} = \lambda \cdot \cos \theta \cdot \left(1 - e^{-\frac{z_0}{\lambda \cdot \cos \theta}} \right) . \quad (3.4)$$

Hierbei ist θ der Winkel zwischen Oberflächennormale der Probe und Detektor. z_0 ist die Dicke der Probe. Der Faktor $e^{-\frac{z}{\lambda \cdot \cos \theta}}$ berücksichtigt, dass Elektronen, die in Atomen nahe der Oberfläche vorliegen, einen größeren Beitrag zur Intensität besitzen, als Elektronen, die sich in Atomen weit entfernt von der Oberfläche befinden.

Die Elektronen, die einen Teil ihrer kinetischen Energie verloren haben, aber dennoch genug Energie besitzen, um ins Vakuum einzudringen, erscheinen in den XPS-Spektren zu höheren Bindungsenergien verschoben. Sie bilden somit den sogenannten *inelastischen Untergrund*, der nichts mit den Peaks der Elektronen der jeweiligen Orbitale zu tun hat. Man nennt dieses Spektrum auch sekundäres Spektrum, wir wollen es im Folgenden mit J bezeichnen. Um allerdings die quantitative Zusammensetzung einer Probe zu bestimmen, siehe Abschnitt 3.6, müssen

die Flächen der einzelnen Peaks der Elemente miteinander verglichen werden. Es gilt daher, mit Hilfe eines geeigneten Verfahrens, den Untergrund des Spektrums zu entfernen, um dadurch das Primärspektrum F zu erhalten. Im einfachsten Fall wird der Untergrund als lineare Funktion angenommen. Um allerdings genauere Ergebnisse zu erhalten, sollte auf andere Verfahren zurückgegriffen werden. Die Methode nach SHIRLEY wird im Laufe dieser Arbeit dafür genutzt. Hierbei wird angenommen, dass der Untergrund bei jeder kinetischen Energie der Elektronen proportional zu der aufsummierten Intensität bei höheren kinetischen Energien ist. Dies wird durch folgenden Algorithmus sichergestellt, siehe [6],

$$F_0(E_{\text{kin}}) = J(E_{\text{kin}}) - \lambda k_0 \int_{E_{\text{kin}}}^{\infty} J(\tilde{E}_{\text{kin}}) \cdot d\tilde{E}_{\text{kin}} , \quad (3.5)$$

$$F_n(E_{\text{kin}}) = J(E_{\text{kin}}) - \lambda k_0 \int_{E_{\text{kin}}}^{\infty} F(\tilde{E}_{\text{kin}})_{n-1} \cdot d\tilde{E}_{\text{kin}} ; n \geq 1 .$$

Hierbei ist λ die mittlere freie Weglänge und k_0 der Wirkungsquerschnitt für die inelastische Streuung von Elektronen im Festkörper. Der Algorithmus wird jeweils auf kleine Energieintervalle angewandt, so dass λ und k_0 , für das jeweilige Energieintervall, als konstant angenommen werden können. Durch iterative Anwendungen Anwendung, bis die Differenz $F_n - F_{n-1}$ einen Minimalwert erreicht hat, gelangt man so zum Primärspektrum F_n .

3.3.2 Elastische Streuung

Neben der inelastischen Streuung findet ebenfalls elastische Streuung der Photoelektronen an den Atomen des Festkörpers statt. Hierbei können die Elektronen als ebene Materiewellen mit der nicht-relativistischen DE-BROGLIE-Wellenlänge $\lambda_{\text{Broglie}} = \frac{h}{\sqrt{2mE_{\text{kin}}}}$ angesehen werden. Misst man die Intensität I der Photoelektronen an vielen verschiedenen Orten in der Messkammer, so kann die Struktur der untersuchten Probe rekonstruiert werden, da die Intensität eine Funktion des Ortes ist, falls es sich um einen kristallinen Festkörper handelt. Das Messverfahren, das diesen Effekt ausnutzt, wird gemeinhin als Photoelektronenbeugung bzw. X-Ray Photoelectron Diffraction (XPD) bezeichnet.

3.4 Spin-Bahn Aufspaltung/Multiplettaufspaltung und Satelliten in XPS-Spektren

In XPS-Spektren sind Elektronenniveaus im Allgemeinen nicht als einzelne Peaks anzutreffen. Es kommt durch Effekte, die auf Spin-Bahn-Kopplungs-Mechanismen beruhen, und durch Shake-up beziehungsweise Shake-off Prozesse zur Aufspaltung der Peaks beziehungsweise zur Ausbildung von Satelliten. Die Grundlage zum Verständnis dieser Phänomene sollen im Folgenden geschaffen werden.

3.4.1 Drehimpulskopplungsmechanismen

In Atomen gebundene Elektronen besitzen, je nachdem in welchem Orbital sie sich befinden, einen Bahndrehimpuls \vec{l} , mit $|\vec{l}| = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$, und einen Eigendrehimpuls \vec{s} , mit $|\vec{s}| = \frac{1}{2}$. Die Drehimpulse sind gequantelt.

In einem Atom koppeln alle Drehimpulse der einzelnen Elektronen miteinander, wobei es allerdings zwei Kopplungsmechanismen zu unterscheiden gilt:

1. LS-Kopplung (RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung)

Hierbei koppeln zuerst die einzelnen Bahndrehimpulse \vec{l}_i zu einem gemeinsamen Bahndrehimpuls \vec{L} und die Eigendrehimpulse \vec{s}_i zu einem gemeinsamen Eigendrehimpuls \vec{S} . Anschließend koppeln $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ und $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$ zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

2. jj-Kopplung

Bei der jj-Kopplung koppeln zuerst der Bahndrehimpuls \vec{l}_i und der Eigendrehimpuls \vec{s}_i eines Elektrons zu einem Gesamtdrehimpuls $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$, anschließend koppeln die einzelnen Gesamtdrehimpuls zu einem Gesamtdrehimpuls aller Elektronen $\vec{J} = \sum \vec{j}_i$.

Die RUSSELL-SAUNDERS-Kopplung tritt vornehmlich bei den leichten Elementen auf (etwa bis zum Kohlenstoff), wohingegen die jj-Kopplung bei den schwereren Elementen anzutreffen ist.

3.4.2 Spin-Bahn-Aufspaltung/Multiplettaufspaltung

Wird ein Elektron aus einem kernnahen Orbital entfernt, so hinterlässt es ein Loch in der vorher noch gefüllten Schale. Formal kann dieses Loch als positiv geladenes Teilchen angesehen werden, dessen Bahndrehimpuls \vec{l} und dessen Eigendrehimpuls \vec{s} denen des entfernten Elektrons entgegengesetzt sind. Die Drehimpulsvektoren \vec{l} und \vec{s} des Loches können auf verschiedene Art und Weise miteinander koppeln, wobei der Betrag des Gesamtdrehimpulses immer $|\vec{j}| = |\vec{l}| \pm |\vec{s}| = |\vec{l}| \pm \frac{1}{2}$ ergibt. Dieser resultierende Gesamtdrehimpuls \vec{j}_{loch} des Loches koppelt mit dem Gesamtdrehimpuls der restlichen Elektronen, der sich als Gesamtdrehimpuls j_{valenz} der äußersten Schale (Valenzschale) ergibt. Dies ist der Fall, da abgeschlossene Schalen keinen resultierenden Gesamtdrehimpuls besitzen.

Besitzt die Valenzschale des Atoms keinen resultierenden Gesamtdrehimpuls, so spaltet das Energieniveau, falls es einen Bahndrehimpuls \vec{l} besitzt, in zwei Peaks auf. Dies ist der Fall, da mit den beiden unterschiedlichen Beträgen des Gesamtdrehimpulses \vec{j} unterschiedliche Energiezustände des Atoms verknüpft sind. Daher unterscheidet sich auch die kinetische Energie des ausgelösten Elektrons um diesen Energiebetrag, je nachdem welche Konfiguration des Gesamtdrehimpulses

vorliegt.

Besitzt die Valenzschale nun allerdings einen resultierenden Gesamtdrehimpuls, so gestaltet sich die Situation komplizierter. In diesem Fall müssen, falls zum Beispiel jj -Kopplung vorliegt, alle Kopplungsmöglichkeiten des Gesamtdrehimpulses des Loches $\vec{j}_{\text{loch},n} = \sum^n (\vec{s}_{\text{loch},n} + \vec{l}_{\text{loch},n})$ mit den Gesamtdrehimpulsen der einzelnen Elektronen der Valenzschale $\vec{j}_{\text{valenz},i}$ berücksichtigt werden. So können alle Einstellungsmöglichkeiten des Gesamtdrehimpulses $\vec{J}_n = \sum^i (\vec{j}_{\text{valenz},i} + \vec{j}_{\text{loch},n})$ und somit der Gesamtenergie des Atoms bestimmt werden. Durch die Überlagerung von vielen Atomen bei denen sich der Gesamtdrehimpuls jeweils anders einstellt, können Multiplettstrukturen mit einer großen Anzahl von Peaks zustande kommen.

3.5 Satelliten

Unter Satelliten in einem XPS-Spektrum versteht man Peaks, die durch *Photoelektronen* verursacht werden, deren kinetische Energie E_{kin} nicht dem Wert entspricht der für die Elektronen dieses Orbitals am wahrscheinlichsten ist. Diese Satelliten können aus den im vorigen Kapitel besprochenen Spin-Bahn-Wechselwirkungen resultieren. Eine weitere Ursache für diese Verschiebungen in XPS-Spektren sind Shake-Up bzw. Shake-Off Effekte. Die hierdurch verursachten Satelliten erscheinen im Allgemeinen zu höheren Bindungsenergien verschoben.

Unter dem Shake-Up Effekt versteht man das Phänomen, dass das angeregte Elektron beim Verlassen des Atoms einen Teil seiner Energie an ein weiteres Elektron des Atoms abgibt und dieses dadurch auf ein höheres Energieniveau gehoben wird. Dadurch besitzt das Photoelektron eine geringere kinetische Energie und es erscheint in einem XPS-Spektrum zu höheren Bindungsenergien verschoben.

Der Shake-Off Effekt beruht auf dem selben Prinzip. Der einzige Unterschied besteht hierbei darin, dass dem Elektron so viel kinetische Energie zugeführt wird, dass dieses ebenfalls das Atom verlassen kann.

Eine weitere Ursache für Satelliten bei leitenden Materialien ist die Anregung von Plasmaschwingungen. Hierbei werden entweder durch das elektrische Feld des austretenden Photoelektrons oder durch das entstehende Loch in dem kernnahen Niveau die Leitungselektronen zu kollektiven Schwingungen angeregt, die anschließend durch den Festkörper propagieren.

3.6 Stöchiometrische Analyse

Mit XPS-Daten ist es nicht nur möglich, die Probe qualitativ zu charakterisieren, siehe Abschnitt 3.2. Es ist außerdem möglich, ihre stöchiometrische Zusammen-

setzung zu bestimmen. Die Intensität eines Peaks ergibt sich nach [5] im Allgemeinen zu

$$I_i = J_0 \sigma_i(E_{\text{Photon}}) T \int_0^\pi d\gamma L_i(\gamma) \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\infty dz \cdot n_i(z) e^{\frac{-z}{\lambda \cdot \cos \theta}} . \quad (3.6)$$

Hierbei ist J_0 die Intensität der eingestrahlten Röntgenstrahlung. $\sigma_i(E_{\text{Photon}})$ ist der Wirkungsquerschnitt des Elektrons in dem i -ten Orbital bei der *Photonen*-Energie $E_{\text{Photon}} = h\nu$. T bezeichnet die Transmission des Analysators. $L_i(\gamma)$ ist die Winkel-Intensitätsverteilung der Elektronen, wobei γ der Winkel zwischen Analysator und einfallendem Röntgenstrahl ist. θ ist als Winkel zwischen Oberflächennormale und Analysator definiert. Die Geometrie des Aufbaus ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

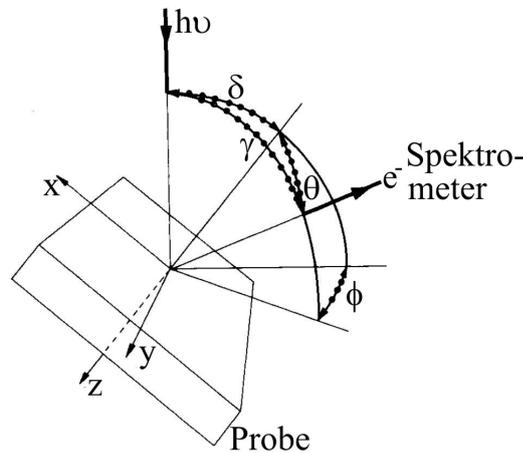


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Geometrie des Aufbaus der XPS-Messung und Darstellung der Winkel in Gleichung 3.6. Entnommen aus [5].

Um die Zusammensetzung einer untersuchten Probe zu bestimmen, werden die Flächen unter den einzelnen Peaks des Primärspektrums miteinander verglichen. Die Intensität der einzelnen Peaks in Gleichung 3.6 sind, falls sie unter gleichen Versuchsbedingungen gemessen wurden, bis auf die unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte σ_i und mittleren freien Weglängen λ_i direkt miteinander vergleichbar. Dies gilt somit ebenfalls für die Flächen A_i der Peaks. Daher ergibt sich nach [9] für die stöchiometrische Zusammensetzung einer Probe

$$\chi_i = \frac{\frac{A_i}{\sigma_i \lambda_i}}{\left(\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{\sigma_i \lambda_i} \right)} . \quad (3.7)$$

Hier ist χ_i der Stoffmengenanteil der i -ten Komponente.

4 Das Materialsystem

Das untersuchte Materialsystem besteht aus mit Molecular Beam Epitaxy auf Magnesiumoxid MgO(001) aufgedampften dünnen Eisenschichten, deren Dicke im niedrigen Nanometerbereich liegt. Magnesiumoxid zeichnet sich insbesondere dadurch als gutes Substrat für Eisenschichten aus, da die Gitterfehlpassung, das heißt der Unterschied zwischen den Gitterkonstanten der beiden Kristallsysteme, nur 3% beträgt, wenn Eisen so aufwächst, dass seine Einheitszelle in Bezug auf die (001)-Richtung des Magnesiumoxids 45° gedreht ist.

4.1 Magnesiumoxid

Als Substrat wird Magnesiumoxid MgO(001) verwendet. Die Mg^{2+} - und die O^{2-} -Ionen besitzen die Elektronenkonfiguration [Ne]. Magnesiumoxid kristallisiert in der Natriumchlorid Kristallstruktur, welche in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Dabei handelt es sich um ein kubisch-flächenzentriertes (fcc = face-centered cubic) Kristallsystem. Die Basis besteht aus einem Mg^{2+} - und O^{2-} -Ion. Jedes O^{2-} -Ion ist dabei oktaedrisch von sechs Mg^{2+} -Ionen umgeben und umgekehrt. Die Kantenlänge der Einheitszelle beträgt $a_0 = 4,21 \text{ \AA}$. Der Lagenabstand, der als Abstand zwischen zwei atomaren Lagen bezüglich der (001)-Richtung definiert ist, beträgt somit $d = \frac{1}{2} a_0 = 2,105 \text{ \AA}$. Magnesiumoxid ist ein Isolator mit einer Bandlücke von 7,8 eV. Außerdem besitzt es mit 2852°C einen für Salze charakteristischen sehr hohen Schmelzpunkt.

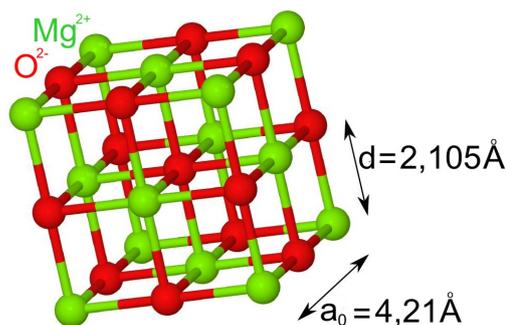


Abbildung 4.1: Einheitszelle des Magnesiumoxids MgO. Die Sauerstoff-Ionen O^{2-} sind rot gekennzeichnet, die Magnesium-Ionen Mg^{2+} grün. Die Kantenlänge der Einheitszelle beträgt $a_0 = 4,21 \text{ \AA}$ und der Lagenabstand entspricht $d = \frac{1}{2} a_0 = 2,105 \text{ \AA}$. Entnommen aus [1]

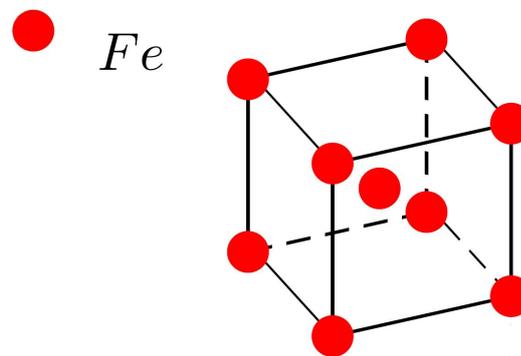


Abbildung 4.2: Kubisch-innenzentrierter Strukturtyp. Die Fe-Atome sitzen auf den Ecken und im Zentrum des Würfels, so ergibt sich eine Raumauffüllung von $\approx 68\%$. Jedes Fe-Atom besitzt acht nächste und sechs übernächste Nachbarn. Die Gitterkonstante beträgt $a_0 = 2,87 \text{ \AA}$. Entnommen aus [10]

4.2 Eisen

Eisen kommt in drei verschiedenen Modifikationen vor. Da alle Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt wurden ($T \leq 473 \text{ K}$), wird hier nur α -Eisen betrachtet. Unterhalb der Temperatur von $T = 1179 \text{ K}$ ist α -Fe die thermodynamisch stabilste Modifikation. Es ist bis zu seiner Curie-Temperatur $T_c = 1041 \text{ K}$ ferromagnetisch und kristallisiert kubisch-raumzentriert (bcc = body-centered cubic). Diese Kristallstruktur ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Gitterkonstante beträgt $a_0 = 2,87 \text{ \AA}$ und der Lagenabstand ist $d = 1,44 \text{ \AA}$. Die Eisenatome haben die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$.

4.3 Eisenoxide

Da im Rahmen dieser Arbeit sehr dünne Eisenschichten auf das Substrat aufgebracht werden, besteht hierbei die Möglichkeit, dass sich zusätzlich zum Eisen, Eisenoxide bilden. Daher sollen die verschiedenen Eisenoxide kurz beschrieben werden.

Bei den Eisenoxiden gilt es, drei verschiedene Oxide zu unterscheiden. Sie unterscheiden sich in der stöchiometrischen Zusammensetzung von Eisen und Sauerstoff, der Wertigkeiten der Eisenionen und in ihrer kristallographischen Struktur. Allen Eisenoxiden ist allerdings gemein, dass es sich bei den Sauerstoff-Ionen um zweifach negativ geladene Ionen O^{2-} handelt.

4.3.1 FeO(Wüstit)

FeO_{1-x} (Wüstit) ist eine nichtstöchiometrische Verbindung, in der sich abgesehen von den O^{2-} -Ionen hauptsächlich zweifach positiv geladene Eisenionen Fe^{2+} befinden. Es ist paramagnetisch und kristallisiert im Natriumchlorid Strukturtyp (fcc), siehe 4.1. Die Leerstellen, die bei $x > 0$ auftauchen, befinden sich hierbei im Kationengitter. Die Gitterkonstante beträgt $a_0 = 4,332 \text{ \AA}$. Falls ein Sauerstoffüberschuss in der Verbindung vorliegt, d.h. $x > 0$, so wird dieser durch dreifach positive Eisen-Ionen Fe^{3+} kompensiert. Wüstit ist unterhalb einer Temperatur von $T = 833 \text{ K}$ metastabil und disproportioniert in $\alpha\text{-Fe}$ und Fe_3O_4 (Magnetit). Die Elektronenkonfiguration der Fe^{2+} -Ionen ist $[\text{Ar}]3d^6$.



4.3.2 Fe_3O_4 (Magnetit)

Magnetit hat einen Schmelzpunkt von $T_{\text{Schmelz}} = 1811 \text{ K}$. Es besteht aus Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen, wobei das stöchiometrische Verhältnis 1:2 ist. Die Elektronenkonfiguration der Fe^{3+} -Ionen ist $[\text{Ar}]3d^5$. Magnetit kristallisiert in der inversen Spinellstruktur BABX_4 , siehe Abbildung 4.3 und ist ferrimagnetisch. Die Sauerstoff-Ionen $\text{X} = \text{O}^{2-}$ bilden eine kubisch dichte Kugelpackung (fcc). Hierbei sind die Tetraederlücken A zu einem Achtel mit Fe^{3+} -Ionen besetzt und die Oktaederlücken B zu jeweils einem Viertel mit Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen. Die Eisen-Ionen sind bei Raumtemperatur statistisch auf die Oktaederlücken verteilt. Da auf den Oktaederplätzen ein schneller Elektronenaustausch zwischen den beiden Eisen-Ionen-Spezies erfolgen kann, ist Magnetit ein guter Leiter. Die Gitterkonstante beträgt $a_0 = 9,3936 \text{ \AA}$. Die Lage der Oktaeder- und Tetraederlücken in der kubisch dichten Kugelpackung (fcc) sind in Abbildung 4.4 dargestellt.

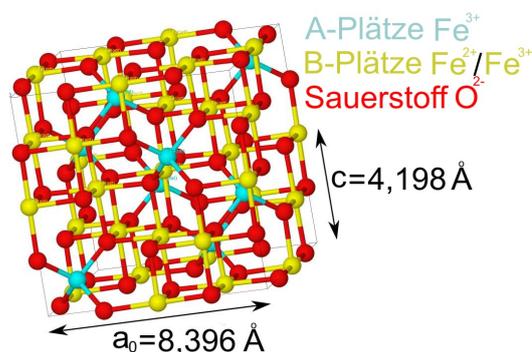


Abbildung 4.3: Einheitszelle des Fe_3O_4 (Magnetit). Entnommen aus [1]

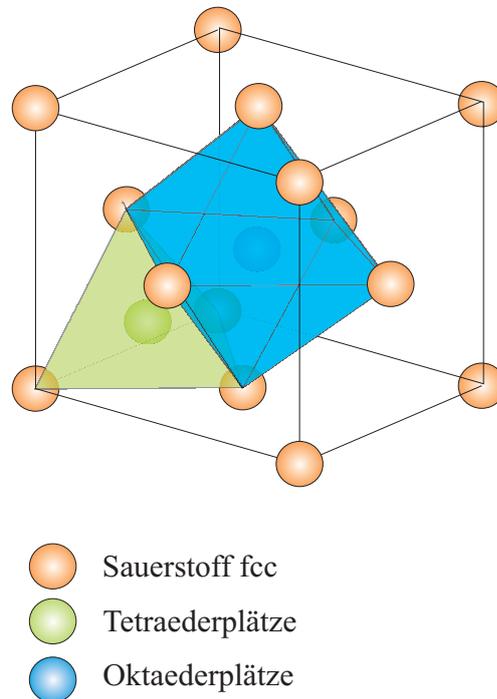


Abbildung 4.4: Darstellung der Oktaeder- und Tetraederlücken in der kubisch dichten Kugelpackung(fcc).

4.3.3 Fe_2O_3 (Hämatit und Maghemit)

Die wichtigsten Modifikationen des Fe_2O_3 sind $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit).

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) kristallisiert im Korundstrukturtyp. Das heißt die O^{2-} -Ionen bilden eine hexagonal-dichteste Kugelpackung. Die Fe^{3+} -Ionen besetzen hierbei $\frac{2}{3}$ der oktaedrischen Lücken. Die Gitterkonstanten betragen, $a = b = 5,112 \text{ \AA}$ und $c = 13,82 \text{ \AA}$ und die Winkel zwischen ihnen $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$. Da die Gitterkonstanten des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatits) sich sehr stark von der Gitterkonstante des Magnesiumoxids unterscheiden, ist es allerdings unwahrscheinlich das es kristallin aufwächst.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit) ist ferrimagnetisch und kristallisiert in Spinellstruktur AB_2X_4 mit Defektstellen. Die O^{2-} -Ionen bilden hier also eine kubisch dichte Kugelpackung (fcc). Die Tetraederlücken A sind zu einem Achtel mit Fe^{3+} -Ionen besetzt. Die Defektstellen befinden sich auf den Oktaederlücken B. Diese sind nicht zur Hälfte mit Fe^{3+} -Ionen besetzt, sondern nur zu 41,6 %. Die Gitterkonstante des Maghemit beträgt $a_0 = 8,3515 \text{ \AA}$.

5 Experimentelle Grundlagen

5.1 Probenpräparation

5.1.1 Substratpräparation

Die Oberfläche des Magnesiumoxid MgO(001) Substrats weist nach dem Entfernen aus seiner Verpackung noch Verunreinigungen auf. Einen Großteil der Verunreinigungen macht adsorbierter Kohlenstoff aus. Daher muss das Substrat, bevor es bedampft wird, noch gesäubert werden. Dazu wird das Substrat in die Vakuumkammer eingeschleust und anschließend 60 Minuten bei einer Temperatur von $T \approx 673$ K und bei einem Sauerstoffdruck von $p = 1 \cdot 10^{-4}$ mbar in der Präparationskammer ausgeheilt. Anschließend wird das Substrat mit einer Rate von $R = 5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wird mit XPS- und LEED-Messungen überprüft ob die Desorption der Adsorbate gelungen ist. Falls dies der Fall ist, kann nun mit dem Bedampfen des Substrates begonnen werden.

5.1.2 Aufdampfvorgang

Bei dem genutzten Aufdampfverfahren handelt es sich um MBE (Molecular Beam Epitaxy = Molekularstrahl Epitaxy). Hierbei trifft ein Molekularstrahl aus Eisen, der von einem Verdampfer emittiert wird, auf das im Probenhalter fixierte Substrat. Der Verdampfer, der in Abbildung 5.1 abgebildet ist, funktioniert wie folgt:

Zwischen einem geerdeten Filament und einer Eisenpatrone (Projektil) liegt eine Hochspannung von $U_{\text{HV}} \approx 1000$ V an. Fließt ein ausreichend hoher Strom $I_{\text{F}} \approx 2,8$ A - 3,0 A durch das Filament, so heizt sich dieses auf und es werden Elektronen freigesetzt. Diese werden durch die angelegte Hochspannung in Richtung der Eisenpatrone beschleunigt und geben dort durch Stöße ihre kinetische Energie E_{kin} an sie ab. Hierdurch erhitzt sich diese so stark, dass das Eisen sublimiert. Mit der Hilfe von zwei Blenden erhält man den Molekularstrahl, der auf die Probe gerichtet ist.

Neben der zweiten Blende ist ein Schwingquarz angebracht, der bei dem Bedampfen des Substrates ebenfalls bedampft wird. Hierdurch ändert sich das Gewicht des Quarzes und damit ebenfalls seine Schwingfrequenz ν . Bei einem kleinen Verhältnis von $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ ist diese Frequenzänderungen $\Delta\nu$ proportional zur Änderung des Gewichtes Δm . Durch Bestimmung der Änderung der Frequenz $\Delta\nu$ des Schwingquarzes kann die auf das Substrat aufgedampfte Schichtdicke des Eisens abgeschätzt werden. Für den Zusammenhang zwischen Frequenzänderung $\Delta\nu$ und Änderung des Gewichtes Δm gilt

$$\Delta\nu = \frac{\nu_0^2 \cdot \Delta m}{\rho_{\text{Q}} \cdot N \cdot A} \quad (5.1)$$

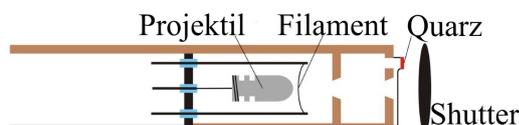


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Verdampfers. Fließt durch das Filament ein ausreichend großer Filamentstrom I_F und liegt ebenfalls eine Hochspannung U_{HV} zwischen Filament und Eisenpatrone (Projektil) an, so wird die Patrone geheizt und es entsteht ein Molekularstrahl aus Eisen. Entnommen aus [2]

Hier ist ρ_Q die Quarzdichte, A die bedampfte Quarzfläche. $\nu_0 = 10^6$ Hz ist die Grundfrequenz des Schwingquarzes. N ist die Frequenzkonstante $N = 1,67 \cdot 10^6$ Hz \cdot mm.

Am Verdampfer ist ebenfalls ein Shutter angebracht. Dieser dient dazu, den Verdampfungsvorgang abrupt beenden zu können, um somit zuverlässig Schichten einer definierten Dicke herstellen zu können.

5.2 Versuchsaufbauten

5.2.1 Ultrahochvakuumkammer

Die Probenpräparation und die Experimente finden in einer Ultrahochvakuumkammer statt, die in Abbildung 5.3 dargestellt ist. Diese besteht wiederum aus insgesamt drei einzelnen Kammern, die über ein Transfersystem miteinander verbunden sind.

Der Basisdruck in der Präparationskammer liegt bei $p \approx 3 \cdot 10^{-8}$ mbar. Dieser wird durch eine Reihenschaltung einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe erreicht. Zuerst reduziert eine Drehschieberpumpe den Druck der Kammer auf $p \approx 1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Anschließend kann eine Turbopumpe hinzugeschaltet werden, die den Druck dann auf $p \approx 3 \cdot 10^{-8}$ senkt.

Die Drehschieberpumpe besteht aus einem Hohlzylinder und einem Rotor der exzentrisch im Hohlzylinder angebracht ist. Der Hohlzylinder besitzt zwei Öffnungen. Eine der Öffnungen mündet in die Kammer und die andere mündet an die Umgebungsluft. Der Rotor berührt die Wände des Stators und unterteilt ihn so in 2 Bereiche: Einen Saug- und einen Druckraum. Die beiden Bereiche besitzen ein variables Volumen. Durch die Rotation des Rotors wird das Gas aus der Kammer abgepumpt, indem es in den Hohlzylinder gelangt, dort komprimiert und anschließend an die Umgebung abgegeben wird.

Die Funktionsweise der Turbopumpe beruht darauf, dass den Gasmolekülen durch die Rotorbewegung der in ihr integrierten Rotorblätter ein Impuls übertragen wird. Dieser ist so gerichtet, dass die Gasmoleküle die Kammer verlassen.

In der Mitte der Präparationskammer befindet sich ein Probenhalter, auf dem die

Probe um 360° in der Kammer gedreht werden kann. Er beinhaltet eine Probenheizung, die durch ein Filament und eine Hochspannung realisiert ist. Hierbei kann die Temperatur des Probenhalters mit einem Nickel-Chrom/Nickel Thermoelement, das am Manipulator angebracht ist, gemessen werden. Der Eisenverdampfer, mit dem alle Proben hergestellt wurden, befindet sich ebenfalls in dieser Kammer. Über ein Feindosierventil ist es möglich, Sauerstoff in die Kammer einzulassen. Dies wird zum Ausheilen des Substrates genutzt.

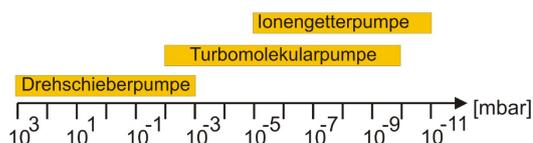


Abbildung 5.2: Darstellung der Arbeitsbereiche der verschiedenen Pumpentypen. Um ein gutes Ultra-Hoch-Vakuum zu erreichen, das heißt $p \leq 1 \cdot 10^{-8}$ mbar, müssen immer mehrere Pumpentypen kombiniert werden. Entnommen aus [8]

Der Basisdruck in der Hauptkammer liegt ungefähr bei $p \approx 1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Zusätzlich zu der Drehschieberpumpe und der Turbomolekularpumpe ist hier außerdem eine Ionen-Getter-Pumpe angebracht. Ihre Pumpwirkung ist auf die Adsorption der Gasmoleküle an Materialien, die eine sehr hohe Adsorptionsenergie aufweisen, zum Beispiel Titan, zurückzuführen. Damit das Restgas auch in ausreichendem Maße auf das Adsorbens trifft, wird es durch Elektronenstoß in der Ionen-Getter-Pumpe ionisiert und mit einer Kombination aus elektrischem und magnetischem Feld auf die Titanplatten gelenkt.

In der Mitte der Hauptkammer befindet sich ein beheizbarer Manipulator, an den ein Nickel-Chrom/Nickel Thermoelement gekoppelt ist. In der Hauptkammer befinden sich ebenfalls die XPS- und die LEED-Anlage.

In der STM-Kammer befindet sich das STM, zwei Argon-Sputterkanonen und die Probengarage. Dieser Teil der Kammer wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht genutzt, daher wird nicht weiter auf ihn eingegangen.

5.2.2 XPS-Messanlage

Die XPS-Messanlage befindet sich in der Hauptkammer. Sie besteht aus einer Röntgenkanone vom Typ SPECS XR 50 und einem Elektronenanalysator PHOIBOS HSA 150 der Firma SPECS, der in Abbildung 5.4 dargestellt ist. Die Röntgenkanone verfügt mit Aluminium und Magnesium über zwei Anoden aus unterschiedlichen Materialien. Da kein Monochromator an der Kammer angebracht ist, ist die intensivitätsstärkste Linie im Röntgenspektrum maßgeblich für die Photoanregung in der untersuchten Probe verantwortlich. Dies ist bei der Al- und der Mg-Anode jeweils die $K_{\alpha 1/\alpha 2}$ -Strahlung

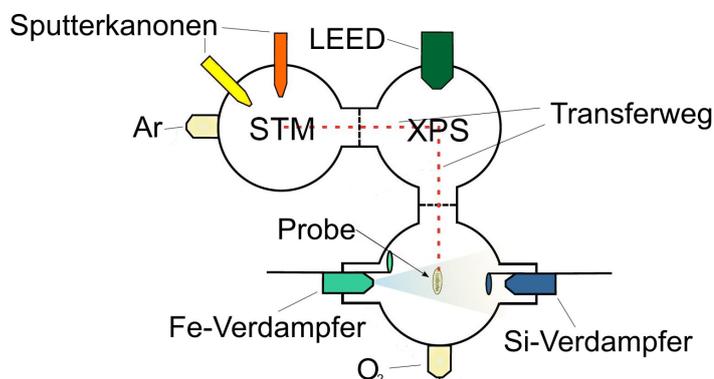


Abbildung 5.3: Schematischer Aufbau der Vakuumkammer, die wiederum aus drei einzelnen Vakuumkammern, die durch Ventile voneinander getrennt sind, aber über ein gemeinsames Transfersystem verfügen, aufgebaut ist. Die Probenpräparation findet in der Präparationskammer statt, wohingegen die experimentellen Untersuchungsmethoden (LEED, XPS, STM) in den anderen Kammern durchgeführt werden. Entnommen aus [1]

1. $\text{Al-K}_{\alpha 1/\alpha 2} = 1486,6 \text{ eV}$
2. $\text{Mg-K}_{\alpha 1/\alpha 2} = 1253,6 \text{ eV}$.

Da in dieser Arbeit Magnesiumoxid als Substrat verwendet wird, wird Aluminium als Anodenmaterial gewählt. Somit ist gewährleistet, dass durch die $\text{K}_{\alpha, \text{Al}}$ -Strahlung die Elektronen aus allen Orbitalen des MgO freigesetzt werden können. Oberhalb des Manipulators ist der Analysator angebracht. Hierbei fokussiert das Linsensystem die Elektronen aus einem gewissen Raumwinkelbereich auf den Eingang des Halbkugelanalysators. Die Öffnungsweite der Iris des Linsensystems gibt hierbei vor, wie groß der Raumwinkelbereich ist, aus dem die Elektronen ins Linsensystem gelangen. Während der Fokussierung der Elektronen modifiziert das Linsensystem ebenfalls die kinetische Energie E_{kin} der Elektronen. Nur Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Anfangsenergie $E_{\text{kin},0}$ besitzen bei einer bestimmten Einstellung des Linsensystems nach dem Durchlaufen die kinetische Energie E_{kin} die der Passierenergie E_{Pass} des Halbkugelanalysators entspricht. Die Elektronen mit $E_{\text{kin}} = E_{\text{Pass}}$ passieren den Halbkugelanalysator und werden durch das Auftreffen auf die Channeltrons detektiert. Durch die Änderung des Linsensystems kann so das komplette Spektrum aller Elektronenenergien durchgeföhren werden. Als Ergebnis erhält man die Anzahl der emittierten Elektronen pro Sekunde (CPS = Counts Per Second) als Funktion ihrer kinetischen Energie.

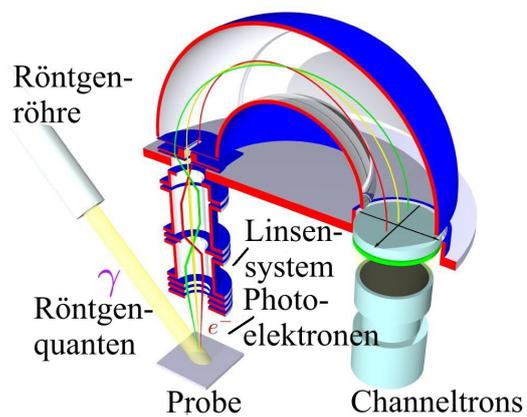


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung des Halbkugelanalysator PHOIBOS HSA 150. Entnommen aus [1]

6 Experimentelle Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die experimentellen Messergebnisse dargestellt und diskutiert. Es wurden im Rahmen dieser Bachelorarbeit insgesamt 4 Proben hergestellt, die jeweils in der Ultrahochvakuumkammer präpariert und untersucht wurden. Von den 4 Proben wurden 3 Proben bei Raumtemperatur und eine bei $T = 473 \text{ K}$ bedampft. Die Gesamtschichtdicke der jeweiligen Probe wurde nicht in einem Schritt aufgedampft, sondern immer in mehreren Schritten. Die pro Schritt aufgedampfte Menge an Eisen variiert von Probe zu Probe. Nach jedem Zwischenschritt wurden XPS-Untersuchungen an der Probe durchgeführt. Die Aufdampfraten des Eisen wurde bei allen Proben konstant gehalten.

6.1 Voruntersuchung

Bevor das Substrat bedampft werden kann, wird dieses zuerst wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben gereinigt. Wird der Erfolg dieser Reinigung anhand von XPS und LEED Messungen verifiziert, so kann anschließend damit begonnen werden Eisen aufzudampfen. In Abbildung 6.1 sieht man das XPS-Spektrum eines gereinigten Substrates. Es finden sich in dem Spektrum außer den Peaks des Substrates ebenfalls Peaks, die auf Argon, Molybdän und Kohlenstoff zurückzuführen sind. Das Molybdän-Signal erklärt sich dadurch, dass der Röntgenstrahl nicht nur die Probe, sondern auch einen Teil des Probenhalters trifft, der aus Molybdän gefertigt ist. Das Argon-Signal rührt daher, dass das Magnesiumoxid in Argonatmosphäre verpackt ist. Kohlenstoffverbindungen gelangen beim Einschleusen ins Vakuum auf das Substrat, da sich der Kontakt mit Luft nicht vollkommen vermeiden lässt. Der prozentuale Anteil der Verunreinigungen an der stöchiometrischen Zusammensetzung des Substrates ist allerdings vernachlässigbar gering.

6.2 Anfitten der Spektren

Die Auswertung der Spektren und somit auch die Entfaltung der Peaks wird mit der Software CasaXPS der Firma Casa Software Ltd. durchgeführt. Im Folgenden soll hier die Vorgehensweise beim Auswerten der Spektren beschrieben werden.

Da es bei isolierenden Substraten häufig zu Aufladungseffekten in der Probe kommt, entsteht während der Messung ein zusätzliches Potential im Festkörper, durch das sich die Bindungsenergie der Orbitale verschiebt. Die Aufladungseffekte rühren daher, dass die während einer Messung entstehenden Löcher in den Orbitalen nicht durch weitere Elektronen der Probe ausgeglichen werden können. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Aufladung der Probe die Bindungsenergien aller Orbitale in gleichem Maße verschiebt. Um diesen Effekt auszugleichen, muss das Spektrum zuerst kalibriert werden, indem der Bindungsenergie eines

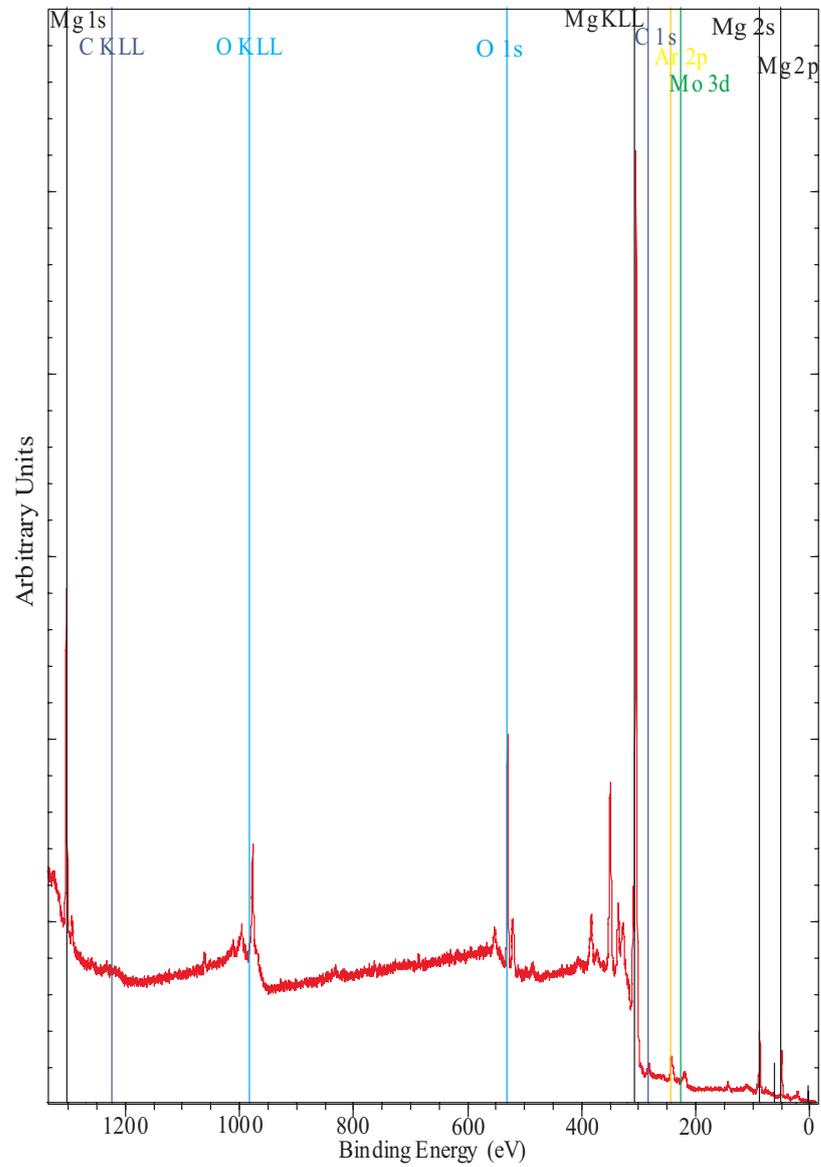


Abbildung 6.1: XPS-Spektrum des gereinigten Substrates. Es ist die Anzahl der detektierten Elektronen pro Sekunde als Funktion der Bindungsenergie E_B aufgetragen.

Orbitals des untersuchten Materials sein Literaturwert zugeordnet wird. In Rahmen dieser Arbeit wurde dazu der O 1s-Peak mit $E_{B,\text{lit}} = 530$ eV gewählt. Die Aufladungen der Probe betragen stets $\Delta E_{\text{Auff.}} \approx 10$ eV.

Anschließend muss der *inelastische Untergrund*, siehe 3.3.1, entfernt werden, um das Primärspektrum zu erhalten. Dies geschieht dadurch, dass manuell ein Energieintervall im XPS-Spektrum gewählt wird, in dem der Shirley-Algorithmus, siehe Gleichung 3.5, angewandt wird. Hierbei gilt es, die Grenzen des Intervalls so zu wählen, dass das betrachtete Intervall den Peak beinhaltet und noch ein wenig über diesen hinausragt. Die Wahl der Energieintervallbreite ist hierbei nicht hundertprozentig eindeutig. Hinzu kommt, dass die Energieintervallbreite einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die anschließende Auswertung der Peaks besitzt. Daher muss die Wahl der Energieintervallbreite für alle Proben auf die gleiche Art und Weise erfolgen, so dass die Ergebnisse der Auswertungen aller Proben vergleichbar bleiben. Das Primärspektrum wird dann nach [9] durch folgende Pseudo-VOIGT-Funktionen angefitet

$$GL(E_0, E_B, m, w) = \frac{\exp\left(\left(-4 \ln 2\right)\left(1 - m\right)\frac{\left(E_B - E_0\right)^2}{w^2}\right)}{1 + 4m\frac{\left(E_B - E_0\right)^2}{w^2}} . \quad (6.1)$$

In Gleichung 6.1 gibt E_0 den Mittelpunkt der Funktion an. E_B ist die Bindungsenergie und w ist die Hälfte der Halbwertsbreite (FWHM). Der Faktor m , mit $0 \leq m \leq 1$, ist ein Gewichtungsfaktor. Bei $m = 0$ liegt eine reine GAUß-Funktion und bei $m = 1$ eine reine LORENTZ-Funktion vor.

Die Peaks eines XPS-Spektrums sind im Allgemeinen aufgrund von Shake-up und Shake-off Effekten nicht symmetrisch aufgebaut. Die Shake-up/-off Effekte und der damit verbundene „Verlust“ von kinetischer Energie des Photoelektrons verursacht eine Asymmetrie des Peaks. Diese wirkt sich allerdings nur auf Bereiche des Peaks mit $E_B \geq E_0$ aus. Die Asymmetrie wird durch die symmetrische VOIGT-Funktion nicht berücksichtigt. Daher muss diese erweitert werden. Dies geschieht nach [9] mit

$$A(E_0, E_B, m, w, a, b) = GL(E_0, E_B, m, w) + g(a, b) [f(E_0, E_B, a, w) - G(w, E_0)] \quad (6.2)$$

$$\text{mit } g(a, b) = b \left[0,7 + \frac{0,3}{a + 0,01} \right]$$

$$\text{und } f(E_0, E_B, a, w) = \exp \left[- \left(\frac{E_B - E_0}{w + a(E_B - E_0)} \right) \right] .$$

Es treten zwei weitere Variablen a und b auf, die maßgeblich den Verlauf der Funktion bestimmen. Der Parameter a wirkt sich hierbei auf den Wert aus, der asymptotisch erreicht wird. Der Parameter b beeinflusst die Breite. Je kleiner b

ist, desto geringer ist sie. Eine Kenngröße, um die Asymmetrie einer Funktion zu quantifizieren, ist der Asymmetrieindex ζ , der definiert ist als

$$\zeta = 1 - \frac{\text{FWHM}_l}{\text{FWHM}_r} . \quad (6.3)$$

Hier ist FWHM_l beziehungsweise FWHM_r jeweils der Anteil der Halbwertsbreite linksseitig beziehungsweise rechtsseitig der Position des Maximums der Funktion E_0 gemeint.

6.3 Probe: FeMgO1750Hz(RT)

Die Probe FeMgO1750Hz(RT) wurde bei Raumtemperatur sieben mal mit jeweils $\Delta\nu = 250$ Hz Eisen bedampft. Nach jedem Aufdampfvorgang wurde ein Survey aufgenommen und die Fe 2p-, Fe 3s-, Fe 3p-Peaks genauer untersucht. In Abbildung 6.2 sind die experimentellen Daten des Fe 3p-Peaks, $E_B \approx 52,5$ eV, dargestellt. Hier ist die Anzahl der detektierten Elektronen pro Sekunde gegen die Bindungsenergie E_B aufgetragen. Die experimentellen Daten sind als Kurven jeweils in unterschiedlichen Farben dargestellt. Die Dicke der Eisenschicht $d \hat{=} \Delta\nu$ steigt in der Abbildung von unten nach oben jeweils in 250 Hz Schritten an.

Die experimentellen Daten wurden jeweils mit drei Funktionen angefitet. Hierbei repräsentiert die violette Funktion den Anteil der Mg^{2+} -Ionen. Diese Funktion ist notwendig, da die Bindungsenergie des Mg 2p-Peak mit $E_B \approx 49$ eV nah an der des Fe 3p-Peaks liegt und die beiden Peaks somit überlappen. Die hellblaue Funktion repräsentiert den Anteil des metallischen Eisens Fe^0 und die grüne Funktion den Anteil der Fe^{2+} -Ionen. Die drei Funktionen sind bei jeder Schichtdicke $\Delta\nu$ aufsummiert als braune Kurve dargestellt. Diese stimmt für alle Schichtdicken gut mit den experimentellen Daten überein.

Mit steigender Schichtdicke bildet sich bei $E_B \approx 42,5$ eV ein Satellit aus. Dieser ist wie folgt zu erklären: Dadurch dass nicht-chromatisierte Strahlung zur Anregung der *Photoelektronen* genutzt wird, wird die Probe nicht nur von Al- $K_{\alpha 1/\alpha 2}$ -Strahlung, sondern ebenfalls von Strahlung mit höherer Energie getroffen. In diesem Fall ist die Al- $K_{\alpha 3}$ - und Al- $K_{\alpha 4}$ -Strahlung dafür verantwortlich, dass sich ein Teil des Eisensignals zu niedrigeren Bindungsenergien verschiebt. Da der Fe^0 -Anteil mit zunehmender Schichtdicke ansteigt, wächst der Satellit ebenfalls an.

Die stöchiometrische Zusammensetzung der Probe als Funktion der Schichtdicken ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Der Mg^{2+} -Anteil nimmt mit zunehmender Schichtdicke von anfänglich 96% bei $\Delta\nu = 250$ Hz auf 64% bei $\Delta\nu = 1750$ Hz ab. In gleichem Maße wie der Mg^{2+} -Anteil abnimmt, nimmt der Fe^0 -Anteil zu. Er steigt von anfänglich 3% auf 33% an. Der Fe^{2+} -Anteil ist fast unabhängig von der Schichtdicke und beträgt anfänglich 0,5% und schlussendlich 3%.

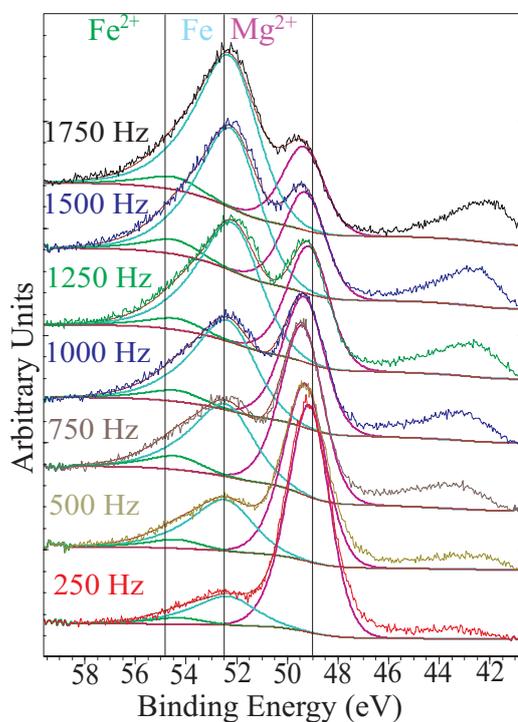


Abbildung 6.2: Entfaltung des Fe 3p-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(RT). Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt und die Schichtdicke wächst von unten nach oben jeweils in 250 Hz Schritten an. Der Mg^{2+} -Anteil ist in violett, der Fe^0 -Anteil in hellblau und der Fe^{2+} -Anteil in grün dargestellt. Die exakten Positionen der drei Funktionen sind im Anhang in Tabelle A.1 dargestellt. Die Halbwertsbreite und der Asymmetrieindex ζ sind Tabelle 6.1 zu entnehmen.

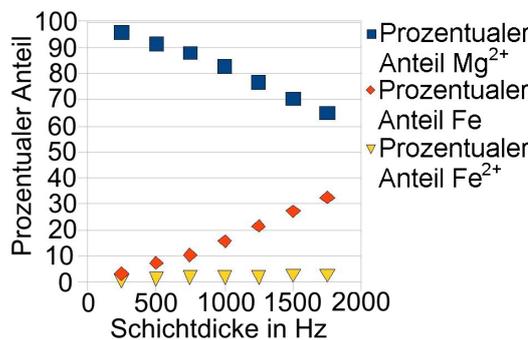


Abbildung 6.3: Stöchiometrische Zusammensetzung der Probe FeMgO1750Hz(RT) bestimmt anhand der Daten des Fe 3p-Peaks

	FWHM in eV	Asym. Index ζ
Fe ⁰	2,6	0,1785
Fe ²⁺	2,25	0,1858
Mg ²⁺	1,9	0,0547

Tabelle 6.1: Halbwertsbreite und Asymmetrieindex ζ der Funktionen des Fe 3p-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(RT) in Abbildung 6.2. Die Halbwertsbreiten und Asymmetrieindizes wurden für das Anfitzen der Messdaten bei allen Schichtdicken genutzt.

Im Folgenden wird der Fe 3s-Peak untersucht. Auch hier kann durch Entfaltung des Peaks die stöchiometrische Zusammensetzung der Probe bestimmt werden. Allerdings wird die Entfaltung dadurch erschwert, dass es aufgrund von Spin-Bahn-Aufspaltungen jeweils einen Satelliten-Peak für das metallische Eisen Fe⁰ und für die Fe²⁺-Ionen geben sollte. Die Bindungsenergie des Mg 2s-Peakes ($E_B \approx 88,1$ eV) liegt sehr nah an der des Fe 3s-Peakes ($E_B \approx 91,3$ eV), so dass dieser auch berücksichtigt werden muss. In Abbildung 6.4 sind die experimentellen Daten des Fe 3s-Peaks dargestellt. Auch hier ist die Anzahl der detektierten Elektronen gegen die Bindungsenergie aufgetragen. Die Schichtdicke wächst wieder von unten nach oben in 250 Hz Schritten. Die Peaks wurden jeweils mit vier Funktionen angefitzt. Aufgrund der Spin-Bahn-Aufspaltungen repräsentieren zwei Funktionen den Fe⁰-Anteil. Die Bindungsenergie-Differenz zwischen dem Fe Hauptpeak und dem Satellit beträgt $\approx 4,2$ eV und das Verhältnis der beiden Flächen beträgt ungefähr 3:10. Der Hauptpeak ist in hellblau und der Satellit in grün dargestellt. Der Fe²⁺-Anteil in blau wird nur durch eine Funktion repräsentiert. Er sollte ebenfalls aufgespalten sein, allerdings ist der Satellitenpeak aufgrund der geringen Intensität des Fe²⁺-Anteils wahrscheinlich nicht auflösbar. Die vierte Funktion in violett repräsentiert den Mg²⁺-Anteil. Die Summe aller Funktionen ist als braune Kurve dargestellt und stimmt gut mit den experimentellen Daten überein. In Abbildung 6.5 ist die stöchiometrische Zusammensetzung der Probe als Funktion der Schichtdicke dargestellt. Hier zeichnet sich der gleiche Trend wie bei der Auswertung der Daten des Fe 3p-Peaks ab. Bei 250 Hz beträgt der Mg²⁺-Anteil hier 88% und fällt bis auf 58% bei 1750 Hz ab. Der Fe⁰-Anteil steigt, in gleichem Maße wie der Mg²⁺-Anteil fällt, von anfänglich 8% auf 38%. Der Fe²⁺-Anteil ist schichtdickenunabhängig und beträgt $\approx 4\%$.

In Abbildung 6.6 sind die beiden Fe 2p-Peaks dargestellt. Die Schichtdicke wächst wieder von unten nach oben jeweils in 250 Hz Schritten an. Die Intensität der Peaks nimmt mit steigender Schichtdicke zu. Der 2p_{1/2}-Peak befindet sich bei $E_B \approx 706,5$ eV und der 2p_{3/2}-Peak befindet sich bei $E_B \approx 719,5$ eV. Es ist kein Chemical Shift der Peaks als Funktion der Schichtdicke zu erkennen. Außer den

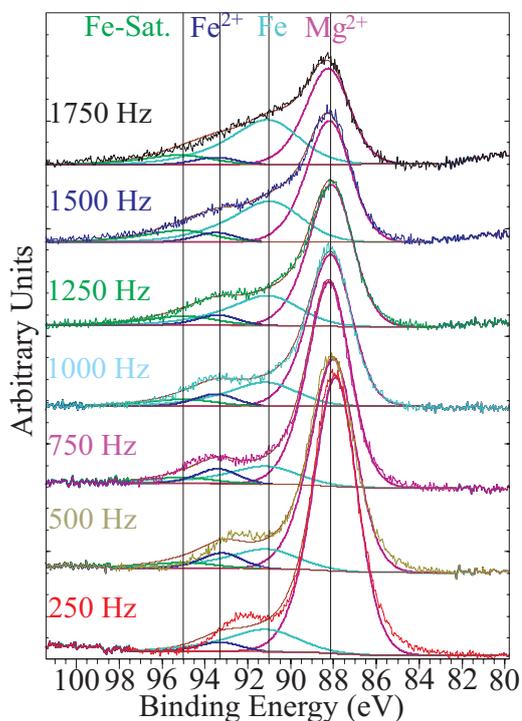


Abbildung 6.4: Entfaltung des Fe 3s-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(RT). Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt und die Schichtdicke wächst von unten nach oben jeweils in 250 Hz Schritten an. Der Mg^{2+} -Anteil ist in violett, der Fe^0 -Anteil in hellblau, der Fe^0 -Sat.-Anteil in grün und der Fe^{2+} -Anteil in blau dargestellt. Die Positionen der Funktionen befinden sich im Anhang in Tabelle A.2. Die Halbwertsbreite und der Asymmetrieindex ζ sind Tabelle 6.2 dargestellt.

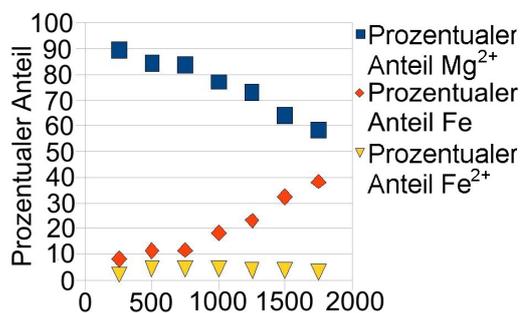


Abbildung 6.5: Stöchiometrische Zusammensetzung der Probe bestimmt anhand der Daten des Fe 3s-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(RT)

	FWHM in eV	Asym. Index ζ
Mg ²⁺	2,35	0,0547
Fe ⁰	3,5	0,1785
Fe ⁰ -Sat.	3,5	0,1785
Fe ²⁺	2,2	0,0570

Tabelle 6.2: Halbwertsbreite und Asymmetrieindex ζ der Funktionen mit denen die Fe 3s-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(RT) in Abbildung 6.4 angefitet wurden. Die Halbwertsbreiten und Asymmetrieindizes wurden für die Funktionen bei allen Schichtdicken genutzt.

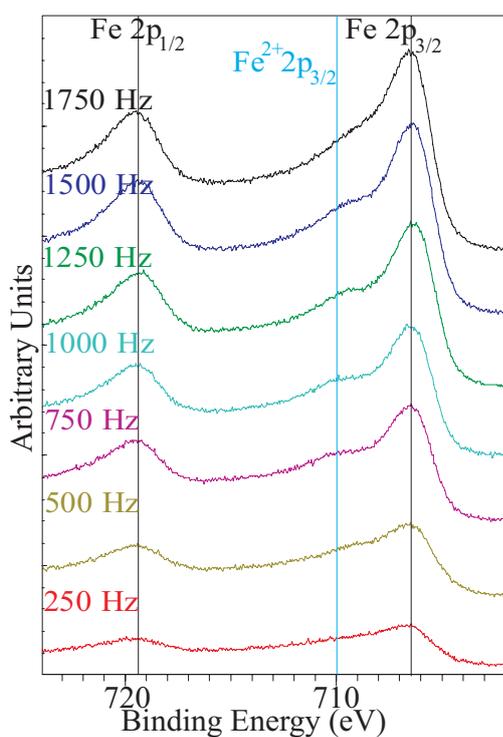


Abbildung 6.6: Darstellung der Fe 2p Spektren der Probe FeMgO1750Hz(RT). Die Bindungsenergie des Fe 2p_{1/2}-Peaks liegt bei $E_B \approx 719,5$ eV und die des Fe 2p_{3/2}-Peaks bei $\approx 706,5$ eV. Es ist kein signifikanter Chemical Shift der Signale bei den verschiedenen Schichtdicken zu erkennen. Es gibt einen Satelliten bei der Bindungsenergie $E_B \approx 710$ eV.

beiden Peaks ist ein Satellit bei der Bindungsenergie $E_B \approx 710$ eV zu erkennen.

6.4 Probe: FeMgO1750Hz(T = 473K)

Die Probe FeMgO1750Hz(T = 473K) wurde bei T = 473K sieben mal jeweils mit $\Delta\nu = 250$ Hz Eisen bedampft. Nach dem Aufdampfen wurde die Probe mit einer Rate von $R \approx 5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach jedem Aufdampfvorgang wurde ein Survey aufgenommen und die Fe 2p-, Fe 3s-, Fe 3p-Peaks genauer untersucht.

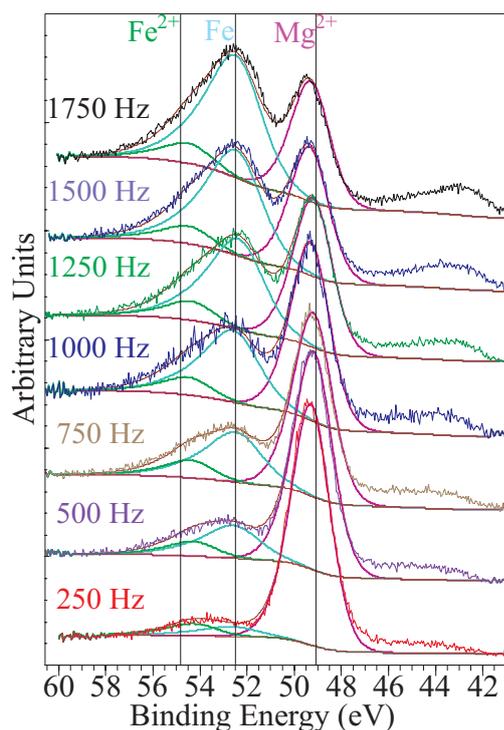


Abbildung 6.7: Darstellung des angefitteten Fe 3p-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(T = 473K). Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt und die Schichtdicke wächst von unten nach oben jeweils in 250 Hz Schritten an. Der Mg^{2+} -Anteil ist in violett, der Fe^0 -Anteil in hellblau und der Fe^{2+} -Anteil in grün dargestellt. Die Positionen der Funktionen befinden sich im Anhang in Tabelle A.3. Die Halbwertsbreite und der Asymmetrieindex ζ sind Tabelle 6.3 dargestellt.

In Abbildung 6.7 ist der Fe 3p-Peaks dargestellt. Die Schichtdicke wächst von unten nach oben jeweils in 250 Hz Schritten an. Der Fe 3p-Peak wurde wieder mit 3 Funktionen angefittet. Die violette Kurve entspricht dem Mg^{2+} -Anteil, die hellblaue dem Fe^0 -Anteil und die grüne dem Fe^{2+} -Anteil. Die braune Kurve ist wieder die Summe aller Funktionen und diese stimmt gut mit den experimentellen Werten überein. In Abbildung 6.8 ist die stöchiometrische Zusammensetzung

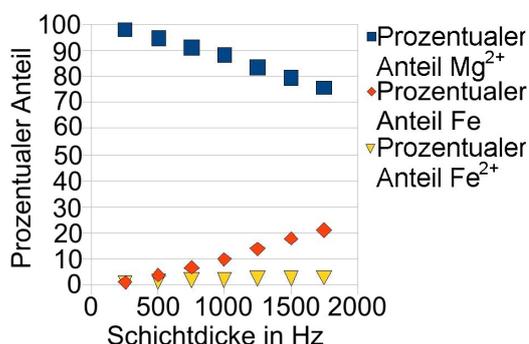


Abbildung 6.8: Stöchiometrische Zusammensetzung der Probe bestimmt anhand der Daten des Fe 3p-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(T = 473K).

	FWHM in eV	Asym. Index ζ
Fe ⁰	2,6	0,1785
Fe ²⁺	2,25	0,1858
Mg ²⁺	1,9	0,0547

Tabelle 6.3: Halbwertsbreite und Asymmetrieindex ζ der Funktionen bei allen Schichtdicken des Fe 3p-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(T = 473K) in Abbildung 6.7.

der Probe als Funktion der Schichtdicke aufgetragen. Der Mg²⁺-Anteil fällt von 98% bei $\Delta\nu = 250$ Hz auf 75% bei $\Delta\nu = 1750$ Hz ab. Der Fe⁰-Anteil steigt von anfänglich 1% auf 21% an. Der Fe²⁺-Anteil ist fast schichtdickenunabhängig und steigt von 1% auf 3% an.

In Abbildung 6.9 ist der Fe 3s-Peak dargestellt. Die Schichtdicke wächst von unten nach oben in 250 Hz Schritten an. Der Fe 3s-Peak wurde analog zu Abschnitt 6.3 mit vier Funktionen angefitet. Der Mg²⁺-Anteil in violett fällt im Laufe des Experiments von anfänglich 88% auf 70% ab. Der Fe⁰-Anteil, in hellblau und grün, steigt kontinuierlich von 4% auf 23% an. Der Fe²⁺-Anteil, in dunkelblau, ist schichtdickenunabhängig und beträgt $\approx 6\%$ -7%. Die Summation der vier Kurven ergibt braune Kurve, die gut mit den Messdaten übereinstimmt. Die stöchiometrische Zusammensetzung ist in Abbildung 6.10 dargestellt.

In Abbildung 6.11 ist der Fe 2p-Peak dargestellt. Die Bindungsenergie des Fe 2p_{1/2}-Peaks liegt bei $E_B \approx 719,5$ eV und die des Fe 2p_{3/2}-Peaks bei $\approx 706,5$ eV. Die Intensität der Peaks nimmt mit steigender Schichtdicke zu. Es ist wiederum kein signifikanter Chemical Shift der Signale als Funktion der Schichtdicke zu erkennen. Es ist außerdem ein Satellit bei $E_B \approx 710$ eV zu erkennen.

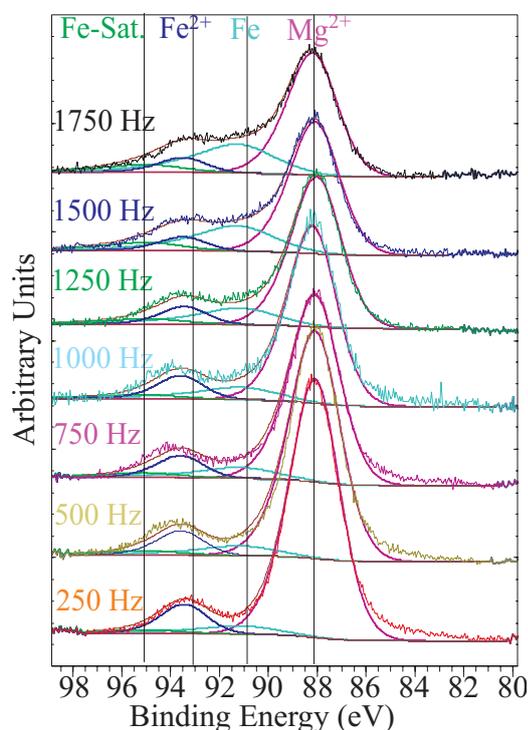


Abbildung 6.9: Entfaltung des Fe 3s-Peaks der Probe FeMgO1750Hz ($T = 473\text{K}$). Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt und die Schichtdicke wächst von unten nach oben jeweils in 250 Hz Schritten an. Der Mg^{2+} -Anteil ist in violett, der Fe^0 -Anteil in hellblau, der Fe^0 -Sat.-Anteil in grün und der Fe^{2+} -Anteil in blau dargestellt. Positionen der Funktionen im Anhang in Tabelle A.4. Halbwertsbreite und der Asymmetrieindex ζ können Tabelle 6.4 entnommen werden.

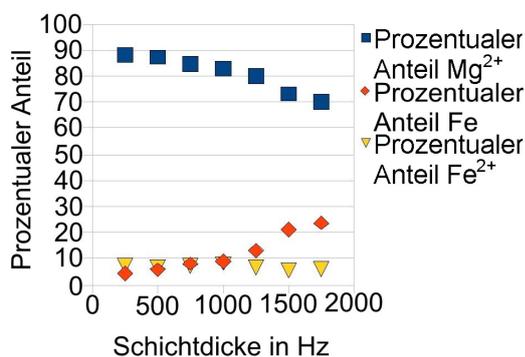


Abbildung 6.10: Stöchiometrische Zusammensetzung der Probe FeMgO1750Hz ($T = 473\text{K}$) bestimmt anhand der Daten des Fe 3s-Peaks.

	FWHM in eV	Asym. Index ζ
Mg ²⁺	2,35	0,0547
Fe ⁰	3,5	0,1785
Fe ⁰ -Sat.	3,5	0,1785
Fe ²⁺	2,2	0,0570

Tabelle 6.4: Halbwertsbreite und Asymmetrieindex ζ der Funktionen des Fe 3s-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(T = 473K) bei allen Schichtdicken in Abbildung 6.9.

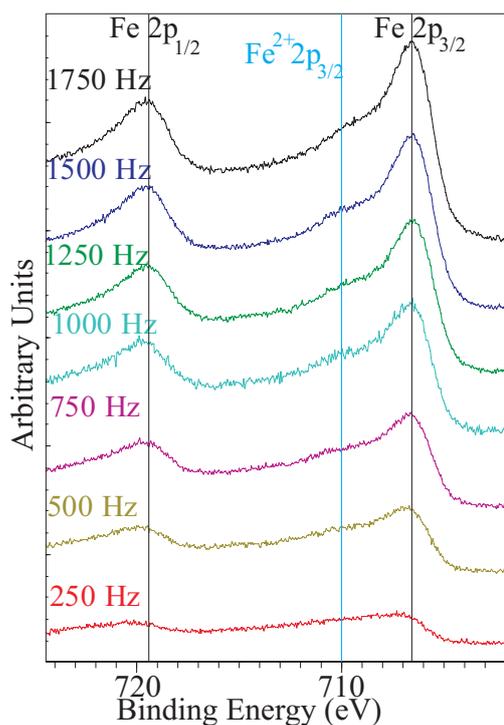


Abbildung 6.11: Darstellung der Fe 2p Spektren der Probe FeMgO1750Hz(T = 473K). Die Bindungsenergie des Fe 2p_{1/2}-Peaks liegt bei $E_B \approx 719,5$ eV und die des Fe 2p_{3/2}-Peaks bei $\approx 706,5$ eV. Außerdem ist noch ein Satellit bei $E_B \approx 710$ eV zu erkennen.

6.5 Probe: FeMgO6000Hz(RT)

Die Probe FeMgO6000Hz(RT) wurde bei Raumtemperatur vier mal mit Eisen bedampft. Nominell wurde bei jedem Aufdampfvorgang $\Delta\nu \approx 500$ Hz Eisen aufgedampft. Die Angabe der Änderung der Frequenz des Schwingquarzes $\Delta\nu$ gilt es hier allerdings mit Vorsicht zu betrachten, da der Schwingquarz zu der Zeit als die Probe hergestellt wurde, nicht einwandfrei funktionierte. Betrachtet man die Verdampferleistung und die Aufdampfzeit und vergleicht diese mit denen der anderen hergestellten Proben, so ist davon auszugehen, dass bei jedem Aufdampfvorgang eher $\Delta\nu \approx 1500$ Hz - 2000 Hz Eisen aufgedampft wurden. Nach jedem Aufdampfvorgang wurde auch bei dieser Probe ein Survey aufgenommen und die Fe 2p-, Fe 3s-, Fe 3p-Peaks genauer untersucht.

In Abbildung 6.12 ist der Fe 3p-Peak dargestellt. Die Schichtdicke steigt von

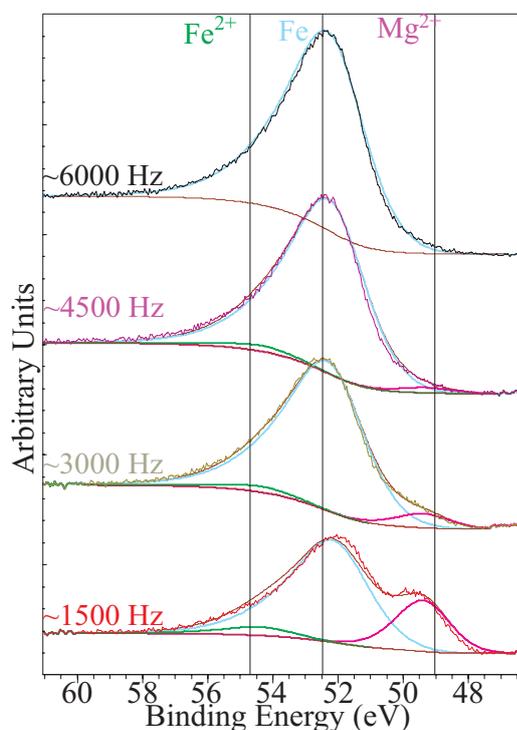


Abbildung 6.12: Darstellung des Fe 3p-Peaks der Probe FeMgO6000Hz(RT). Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt, wobei die Schichtdicke von unten nach oben jeweils in 1500 Hz Schritten anwächst. Der Mg^{2+} -Anteil ist in violett, der Fe^0 -Anteil in hellblau und der Fe^{2+} -Anteil in grün dargestellt. Die Positionen der Funktionen befinden sich im Anhang in Tabelle A.5. Die Halbwertsbreite und der Asymmetrieindex ζ sind Tabelle 6.5 dargestellt.

unten nach oben in 1500 Hz Schritten an. Es wurden für die ersten drei Auf-

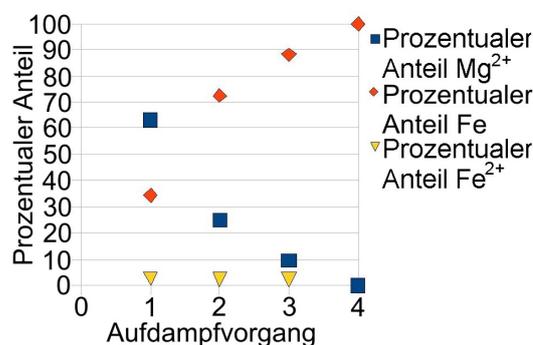


Abbildung 6.13: Stöchiometrische Zusammensetzung der Probe FeMgO6000Hz(RT) bestimmt anhand der Daten des Fe 3p-Peaks.

	FWHM in eV	Asym. Index ζ
Fe ⁰	2,6	0,1785
Fe ²⁺	2,25	0,1858
Mg ²⁺	1,9	0,0547

Tabelle 6.5: Halbwertsbreite und Asymmetrieindex ζ der Funktionen des Fe 3p-Peaks der Probe FeMgO6000Hz(RT) bei allen Schichtdicken in Abbildung 6.12.

dampfvorgänge wieder drei Funktionen angenommen um den Peak anzufitten. Beim Fe 3p-Peak des vierten Aufdampfvorgangs genügte es eine Funktion (Fe⁰) anzusetzen, um die Messdaten hinreichend gut anzufitten zu können. Die resultierende Kurve der Funktionen ist jeweils in braun dargestellt. Diese stimmt für alle Schichtdicken gut mit den experimentellen Daten überein.

Die stöchiometrische Zusammensetzung der Probe ist in Abbildung 6.13 dargestellt. Der Mg²⁺-Anteil liegt nach dem ersten Aufdampfvorgang noch bei 63%, fällt dann aber kontinuierlich bis auf 0 % nach dem vierten Aufdampfvorgang ab. Der Fe⁰-Anteil beträgt anfänglich 34% und steigt am Ende auf 100% an. Der Fe²⁺-Anteil liegt für die ersten 3 Aufdampfvorgänge konstant bei $\approx 2\%$ -3%, fällt dann aber nach dem letzten Aufdampfvorgang auf 0% ab.

In Abbildung 6.14 ist der Fe 3s-Peak dargestellt. Die Schichtdicke wächst in 1500 Hz Schritten an. Es wurden wieder vier Funktionen gewählt, um die Messdaten bis einschließlich 4500 Hz anzufitten. Die Messdaten bei $\Delta\nu \approx 6000$ Hz konnten mit zwei Funktionen (Fe⁰ und Fe⁰-Sat.) angefitet werden. Der Mg²⁺-Anteil in violett fällt im Laufe des Experiments von anfänglich 64% auf 0% ab. Der Fe⁰-Anteil, in hellblau und grün, steigt von 33% auf 100% an. Der Fe²⁺-Anteil, in dunkelblau, liegt bis zu einer Schichtdicke von 4500 Hz konstant bei 3% und fällt dann bei 6000 Hz auf 0%. Die stöchiometrische Zusammensetzung ist in Abbildung 6.15

dargestellt.

In Abbildung 6.16 ist der Fe 2p-Peak dargestellt. Die Bindungsenergien des Fe

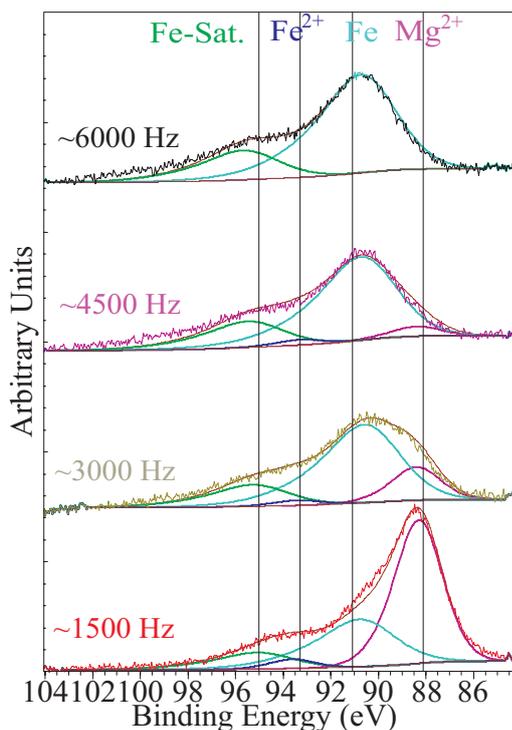


Abbildung 6.14: Fe 3s-Peak der Probe FeMgO6000Hz(RT). Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Schichtdicke wächst von unten nach oben in ≈ 1500 Hz Schritten an. Der Peak wird durch vier Funktionen, Mg^{2+} -Anteil (violett), Fe^0 -Anteil (hellblau), Fe^0 -Sat.-Anteil (grün) und Fe^{2+} -Anteil (blau), angefitet. Positionen der Funktionen befinden sich im Anhang in Tabelle A.6. Halbwertsbreite und der Asymmetrieindex ζ können Tabelle 6.6 entnommen werden.

$2p_{1/2}$ - respektive des Fe $2p_{3/2}$ -Peaks betragen $E_{B,p_{1/2}} \approx 719,5$ eV und $E_{B,p_{3/2}} \approx 706,5$ eV. Es ist kein Chemical Shift der beiden Peaks als Funktion der Schichtdicke zu erkennen. Außer den beiden Signalen ist ebenfalls ein Satellit zu erkennen. Dieser verschiebt sich mit wachsender Schichtdicke. Bei 1500 Hz befindet sich dieser bei ≈ 711 eV und wandert dann über ≈ 710 eV bei 3000Hz zu ≈ 709 eV bei 4500Hz. Bei 6000Hz ist er dann schlussendlich verschwunden.

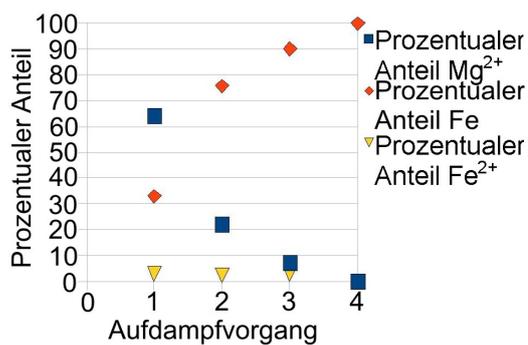


Abbildung 6.15: Stöchiometrische Zusammensetzung der Probe FeMgO6000Hz(RT) bestimmt anhand der Daten des Fe 3s-Peaks.

	FWHM in eV	Asym. Index ζ
Mg ²⁺	2,35	0,0547
Fe ⁰	3,5	0,1785
Fe ⁰ -Sat.	3,5	0,1785
Fe ²⁺	2,2	0,0570

Tabelle 6.6: Halbwertsbreite und Asymmetrieindex ζ der Funktionen des Fe 3s-Peaks der Probe FeMgO6000Hz(RT) bei allen Schichtdicken in Abbildung 6.14.

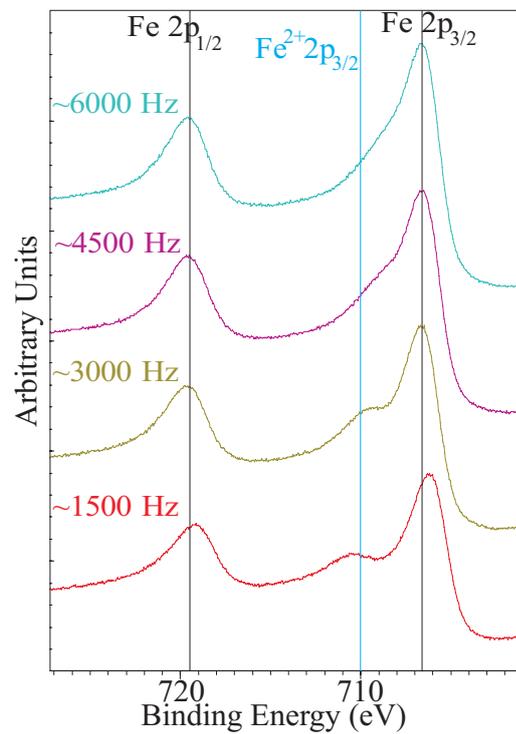


Abbildung 6.16: Fe 2p_{1/2}- und Fe 2p_{3/2}-Peak der Probe FeMgO6000Hz(RT). Die Bindungsenergien betragen $E_{B,p_{1/2}} \approx 719,5$ eV respektive $E_{B,p_{3/2}} \approx 706,5$ eV. Außer diesen Signalen ist ebenfalls ein Satellit bei $E_{B,Sat} \approx 710$ eV zu erkennen.

6.6 Probe: FeMgO500Hz(RT)

Die Probe FeMgO500Hz(RT) wurde bei Raumtemperatur zehn mal mit je $\Delta\nu \approx 50$ Hz Eisen bedampft. Nach dem vierten Mal Aufdampfen musste die Probe fünf Tage in der Präparationskammer gelagert werden, da Reparaturen an der Hauptkammer nötig waren. Da die Hauptkammer im Anschluss an die Reparaturarbeiten ausgeheizt werden musste, betrug die Temperatur in der Präparationskammer während dieser Zeit ungefähr $T \approx 310$ K - 330 K. Nach jedem Aufdampfvorgang wurde auch bei dieser Probe ein Survey aufgenommen und die Fe 2p-, Fe 3s-, Fe 3p-Peaks genauer untersucht. Allerdings wurde hierbei der Fe 3p-Peak nur unzureichend aufgenommen, da in den Aufnahmen jeweils nur der Mg 2p-Peak und die rechte Flanke des Fe 3p-Peaks zu erkennen sind. Somit konnte der Fe 3p nicht quantitativ ausgewertet werden.

In Abbildung 6.17 ist der Mg 2p-Peak und die rechte Flanke des Fe 3p-Peaks dargestellt. Die Schichtdicke wächst von unten nach oben in $\Delta\nu \approx 50$ Hz Schritten.

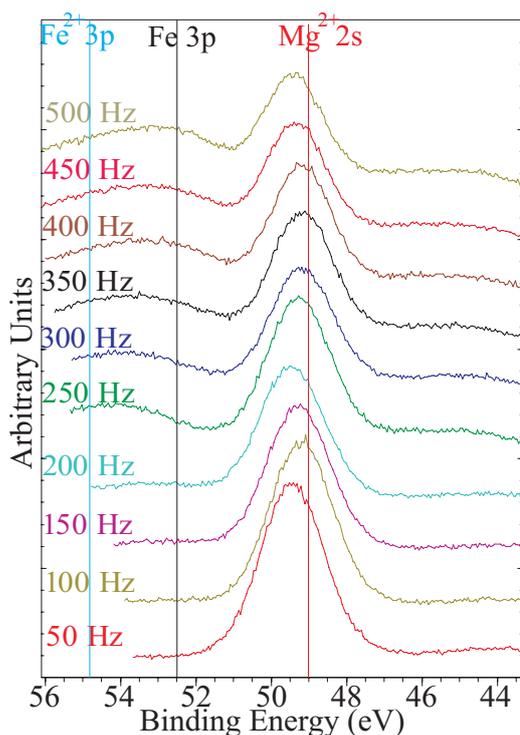


Abbildung 6.17: Mg 2p-Peak und rechte Flanke des Fe 3p-Peaks der Probe FeMgO500Hz(RT). Die Schichtdicke wächst in 50 Hz Schritten von unten nach oben an, wobei die Messdaten jeweils in unterschiedlichen Farben dargestellt sind.

Die Bindungsenergie E_B des Mg 2p-Peaks verschiebt sich nicht als Funktion der Schichtdicke. Für Schichtdicken mit $\Delta\nu \leq 200$ Hz ist kein Fe 3p-Signal des Fe⁰

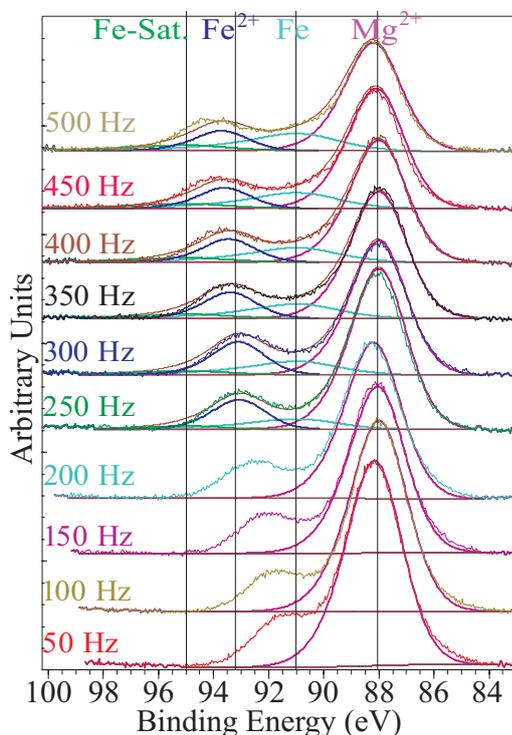


Abbildung 6.18: Fe 3s-Peak der Probe FeMgO500Hz(RT). Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Schichtdicke wächst von unten nach oben in 50 Hz Schritten an. Der Peak wird für Schichtdicken $\Delta\nu \geq 200$ Hz durch vier Funktionen, Mg^{2+} -Anteil (violett), Fe^0 -Anteil (hellblau), Fe^0 -Sat.-Anteil (grün) und Fe^{2+} -Anteil (blau), angefitet. Positionen der Funktionen befinden sich im Anhang in Tabelle A.7. Halbwertsbreite und der Asymmetrieindex ζ können Tabelle 6.7 entnommen werden.

zu erkennen. Über das Fe 3p-Signal des Fe^{2+} können in diesem Bereich keine Aussagen getroffen werden, da der Messbereich hier nicht ausreichend groß ist. Bei Schichtdicken $\Delta\nu > 200$ Hz ist ein Fe 3p-Signal sowohl für Fe^{2+} bei $E_B \approx 54,5$ eV als auch für Fe^0 bei $E_B \approx 52,5$ eV zu erkennen. Mit zunehmender Schichtdicke wandert der Peak der größten Intensität von anfänglich $E_B \approx 54,5$ eV zu $E_B \approx 52,5$ eV.

In Abbildung 6.18 ist der Fe 3s-Peak dargestellt. Die Schichtdicke wächst in 50 Hz Schritten von unten nach oben an. Der Fe 3s-Peak wurde nur für Schichtdicken $\Delta\nu \geq 250$ Hz angefitet. Der Grund hierfür liegt darin, dass sich die Spektren für Schichtdicken < 250 Hz nicht sinnvoll durch die bei den anderen Proben genutzten Funktionen anfiten lassen. Zwar ist es möglich, die Messdaten durch eine Fe^0 -Funktion, eine Fe^{2+} -Funktion und eine Mg^{2+} -Funktion relativ gut anzufitten,

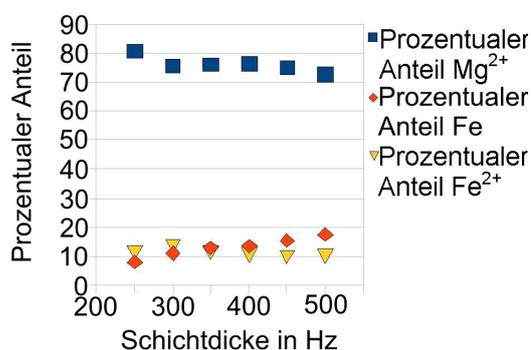


Abbildung 6.19: Stöchiometrische Zusammensetzung der Probe FeMgO500Hz(RT) bestimmt anhand der Daten des Fe 3s-Peaks.

	FWHM in eV	Asym. Index ζ
Mg ²⁺	2,35	0,0547
Fe ⁰	3,5	0,1785
Fe ⁰ -Sat.	3,5	0,1785
Fe ²⁺	2,2	0,0570

Tabelle 6.7: Halbwertsbreite und Asym. Index ζ der Funktionen der Probe FeMgO500Hz(RT) bei allen Schichtdicken in Abbildung 6.18

allerdings liegt die Fe²⁺-Funktion hierbei bei einer Bindungsenergie von $E_B \approx 92$ eV. Dies entspricht einer Abweichung von ungefähr ≈ 1 eV zu den sonst gemessenen Werten. Ein weiteres Indiz dafür, dass es nicht sinnvoll wäre, den Peak auf diese Art und Weise anzufitten, ist, dass es keine Begründung dafür gäbe, dass der Fe-Satelliten-Peak bei $E_B \approx 95$ eV ausbleibt. Für Schichtdicken $\Delta\nu \geq 250$ Hz wurden die Messdaten wieder mit vier Funktionen angefitet.

Die stöchiometrische Zusammensetzung ist in Abbildung 6.19 dargestellt. Der Mg²⁺-Anteil fällt von anfänglich 80% auf 73% ab. Der Fe⁰-Anteil steigt von 8% auf 17% an und der Fe²⁺-Anteil liegt fast konstant bei $\approx 11\%$.

In Abbildung 6.20 ist der Fe 2p-Peak dargestellt. Die Schichtdicke wächst wieder von unten nach oben in 50 Hz Schritten an. Bei einer Schichtdicke von 50 Hz und 100 Hz ist die Intensität des Fe 3p Signals des Fe²⁺ sowohl beim Fe 3p_{3/2}-Peak als auch beim Fe 3p_{1/2}-Peak größer als die Intensität des Fe⁰-Signals. Dieses kehrt sich für die Schichtdicken von 150 Hz und 200 Hz um. Anschließend wurde die Probe fünf Tage in der Präparationskammer gelagert. Hierbei ist die Intensität des Fe⁰-Signals stark gefallen, wohingegen die Intensität des Fe²⁺-Signals stark angestiegen ist. Von dem Zustand direkt vor dem Aufdampfen einer weiteren Schicht Eisen nach der fünftägigen Lagerung, die dies dokumentiert, gibt es nur ein Sur-

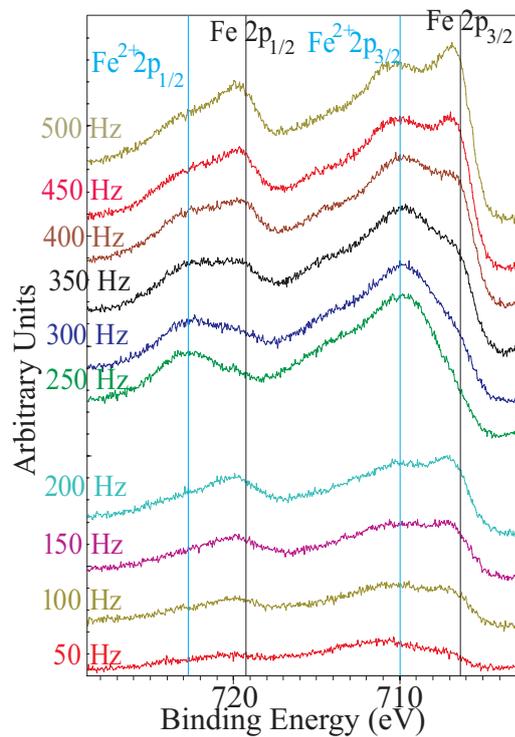


Abbildung 6.20: Fe $2p_{1/2}$ - und Fe $2p_{3/2}$ -Peak der Probe FeMgO6000Hz(RT). Die Bindungsenergien betragen $E_{B,p_{1/2}} \approx 719,5$ eV respektive $E_{B,p_{3/2}} \approx 706$ eV. Es sind ebenfalls Satelliten bei $E_{B,Sat1} \approx 710$ eV und $E_{B,Sat2} \approx 723$ eV zu erkennen.

vey, der aufgrund des relativ großen Rausch:Signal Verhältnisses hier nicht abgebildet ist. Allerdings kann das Spektrum des Fe 2p-Peaks bei der Schichtdicke $\Delta\nu = 250$ Hz als Ersatz hierfür genommen werden, da hier im Verhältnis zur Survey der Fe⁰-Peak im Verhältnis zum Fe²⁺-Peak nur geringfügig angewachsen ist. Mit steigender Schichtdicke wächst anschließend wieder die Intensität des Fe⁰-Signals wieder an und die Intensität des Fe²⁺-Signal bleibt konstant.

6.7 Diskussion der Ergebnisse

Allen Proben gemein ist, dass es neben Mg^{2+} , O^{2-} und Fe^0 immer einen nicht unbedingt zu erwartenden Anteil an Fe^{2+} in der chemischen Zusammensetzung gibt. Sowohl die Spektren des Fe 3p-Peaks als auch die des Fe 3s-Peaks lassen sich ohne eine Berücksichtigung dieses Anteiles nicht in ausreichender Übereinstimmung mit den Messdaten anfitten. Die Spektren des Fe 2p-Peaks deuten durch den Satelliten bei der Bindungsenergie $E_B \approx 710$ eV, die der Bindungsenergie des Fe $2p_{3/2}$ -Peaks für Fe^{2+} -Ionen entspricht, ebenfalls auf das Vorhandensein von Fe^{2+} -Ionen hin. Der Anteil der Fe^{2+} -Ionen an der stöchiometrischen Zusammensetzung der Proben liegt bei Raumtemperatur im niedrigen Prozentbereich und steigt bei der Erhöhung der Temperatur auf $T \approx 473$ K nicht signifikant an. Um eine Temperaturabhängigkeit des Fe^{2+} -Anteils an der Zusammensetzung auszuschließen, bedarf es allerdings weiterer Messungen bei höheren Temperaturen. Der Mg^{2+} -Anteil bei einer bestimmten Schichtdicke $\Delta\nu$ scheint allerdings mit der Temperatur zu korrelieren. Betrachtet man Probe FeMgO1750Hz(RT) und Probe FeMgO1750Hz($T=473$ K), so fällt auf, dass der Mg^{2+} -Anteil bei $T = 473$ K mit steigender Schichtdicke langsamer abfällt als bei Raumtemperatur. Nach [11] liegt dies daran, dass Eisen in Inseln auf dem Substrat aufwächst. Diese Inseln wachsen bei höherer Temperatur aufgrund der höheren mittleren kinetischen Energie der auf dem MgO(001) adsorbierten Eisenatome stärker in die Höhe als dies bei niedrigeren Temperaturen der Fall ist. Daher ist das Substrat bei der gleichen Menge an verdampften Eisen weniger stark von ihm bedeckt und somit ist das Mg^{2+} -Signal in den Spektren größer. Um diesen Trend bestätigen/widerlegen zu können, bedarf es allerdings einer größeren Anzahl an Proben und Messungen. Der Fe^{2+} -Anteil der Proben lässt sich durch die Oxidation des Eisens durch Sauerstoff erklären. Aufgrund der Abwesenheit eines weiteren Peaks in den XPS-Spektren der Fe 2p-, Fe 3s- und Fe 3p-Peaks der jeweils 1,5 eV - 2 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben sein müsste, kann die Anwesenheit von Fe^{3+} -Ionen ausgeschlossen werden. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei dem Eisenoxid um FeO (Wüstit) handelt. Es gibt unterschiedliche Hypothesen um den Ursprung des Wüstits zu erklären.

Ein Hypothese ist, dass Sauerstoff aus dem Magnesiumoxid das Eisen oxidiert. Hierbei müsste es also zu einer Redoxreaktion zwischen Fe und Mg^{2+} in folgender Form kommen



Für die GIBBS'sche freie Enthalpie gilt $\Delta G_f^0 > 0$, daher läuft diese Reaktion, zumindest wenn Bulkmaterialien vorliegen, bei Raumtemperatur nicht freiwillig ab. Darum ist eher davon auszugehen, dass dieser Vorgang auch auf Oberflächen

nicht in großem Maße stattfindet und somit nicht die Hauptursache für den Fe^{2+} -Anteil der betrachteten Schichtdicken ist. Ein weiteres Indiz dafür, dass dies nicht die Hauptursache sein kann, ist, dass der Fe^{2+} -Anteil mit wachsender Schichtdicke hierbei abnehmen müsste. Dies lässt sich wie folgt begründen: Die Oberfläche des Substrates ist nicht unendlich groß und nur dort, wo das Eisen direkt am Substrat adsorbieren kann, können sich Fe^{2+} -Ionen ausbilden. Da die Ausbildung der Fe^{2+} -Ionen nur an der Oberfläche des Substrates stattfinden kann ist der Fall, da sich die Diffusion des Mg^{2+} in die Eisenschicht anhand der kontinuierlichen Abnahme des Mg^{2+} -Anteils, die aus den XPS-Daten hervorgeht, eher ausschließen lässt. Weiterhin spricht dagegen, dass die Magnesium 2p- und 2s-Peaks nicht in jeweils zwei Peaks aufspalten. Einer dieser Peaks würde dem Mg^{2+} - und der andere dem Mg-Anteil, der zu geringeren Bindungsenergien E_B verschoben sein müsste, entspringen.

Beim Wachstum des Fe auf MgO siedeln sich die Fe-Atome über den Sauerstoff-Ionen an. Die Sauerstoff-Ionen an der Oberfläche des MgO liegen hierbei noch nicht als O^{2-} -Ionen vor. Daher kann sich nach [11] eine FeO-Zwischenschicht zwischen MgO und Fe bilden, die das Fe^{2+} -Signal bei extrem geringen Schichtdicken erklärt, welches in den Spektren der Probe FeMgO500Hz(RT) zu erkennen ist. Allerdings kann dies nicht der einzige Grund für den Fe^{2+} -Anteil sein, denn hier besteht ebenfalls das Problem, dass der Fe^{2+} -Anteil mit steigender Schichtdicke sinken müsste.

Eine weiterer Erklärungsversuch ist, dass Sauerstoff aus dem Restgas in der Vakuumkammer einen Teil des aufgedampften Eisens während des Verdampfens oxidiert. Hierfür spricht, dass der Fe^{2+} -Anteil hierbei quasi schichtdickenunabhängig wäre, da bei jedem Aufdampfvorgang das frisch aufgedampfte Eisen wieder teilweise oxidiert wird. Dass die Oxidation durch das Restgas möglich ist, ist besonders gut an der Probe FeMgO500Hz(RT) zu erkennen, siehe Abbildungen 6.17, 6.18 und 6.20. Augenfällig wird dies insbesondere beim Vergleich der Spektren des Fe 2p-Peaks bei 200 Hz und bei 250 Hz. Zwischen den beiden Messungen wurde die Probe fünf Tage in der Präparationskammer bei einem Druck von $p \approx 3 \cdot 10^{-8}$ mbar gelagert. Der Peak mit der größten Intensität verschiebt sich hierbei sowohl beim Fe $2p_{1/2}$ - als auch beim Fe $2p_{3/2}$ -Peak von den Bindungsenergien des Fe^0 , $E_{B,p_{1/2}} \approx 706,5$ eV und $E_{B,p_{3/2}} \approx 719,5$ eV, zu den Bindungsenergien des Fe^{2+} , $E_{B,p_{1/2}} \approx 710$ eV und $E_{B,p_{3/2}} \approx 723$ eV. Das heißt also, dass ein Großteil des Fe^0 auf der Probe während dieser Zeit durch den Sauerstoff im Restgas oxidiert wurde und nun als Fe^{2+} vorliegt. Wird weiteres Eisen aufgedampft, so steigt die Intensität des Fe^0 -Signals im Verhältnis zum Fe^{2+} wieder an. Im Spektrum des Fe 3p-Peaks und des Fe 3s-Peaks dieser Probe ist dieser Trend ebenfalls zu erkennen. Hier ist ebenfalls der Anteil des Fe^{2+} -Signal des Fe 3p-Peaks bei 250 Hz größer als der des Fe^0 -Signals.

Auffällig bei den Messdaten war ebenfalls, dass sich der Fe 3s-Peak der Probe FeMgO500Hz(RT) für Schichtdicken mit $\Delta\nu \leq 200$ Hz mit den bei den anderen Proben genutzten Funktionen nur unzureichend anfitten ließ. Es müssen bei extrem dünnen Eisenschichten auf Magnesiumoxid also Phänomene auftreten, deren Ursprung im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden konnte und einer genaueren Untersuchung bedürfen.

Ebenfalls auffällig ist, dass bei der Probe FeMgO6000Hz bei einer Schichtdicke von 6000Hz keine Anzeichen von Fe²⁺-Ionen mehr zu erkennen sind. Es handelt sich hierbei, um die im Vergleich mit den anderen Proben mit Abstand dickste Probe, da der Schwingquarz nicht vernünftig funktionierte. Daher ist eine mögliche Erklärung hierfür, dass beim letzten Aufdampfvorgang so viel Eisen auf die Probe gelangt ist, dass der Anteil der dabei oxidiert wurde im Vergleich zum aufgedampften Eisen verschwindet gering ist. Um dies zu bestätigen oder zu widerlegen müssen weitere Messungen mit ähnlich dicken Schichten durchgeführt werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden epitaktische Eisenschichten, die mit Molecular Beam Epitaxy auf MgO(001) aufgedampft wurden, mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Schichten unterschiedlicher Dicke wurden bei konstanter Verdampferleistung in mehreren Schritten hergestellt, um das Wachstum der Eisenschichten zu untersuchen. Die Spektren der Fe 3p-Peaks und Fe 3s-Peaks wurden quantitativ und die Spektren der Fe 2p-Peaks qualitativ ausgewertet. Es stellte sich hierbei heraus, dass immer ein Anteil Fe^{2+} in der chemischen Zusammensetzung der Probe vorhanden ist. Aufgrund der Abwesenheit eines Fe^{3+} -Anteils in der stöchiometrischen Zusammensetzung, lässt sich der Fe^{2+} -Anteil durch die Anwesenheit von FeO (Wüstit) in der Probe erklären. Bei sehr dünnen Eisenschichten auf MgO(001) lässt sich dies durch eine Zwischenschicht Wüstit, die sich zwischen dem Substrat und dem Eisen bildet, erklären. Für größere Schichtdicken lässt sich das Wüstit auf den Sauerstoff des Restgases in der Vakuumkammer zurückführen, durch den das Eisen teilweise oxidiert wird. Des Weiteren wurden Proben bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt. Hierbei zeichnet sich der Trend ab, dass der Mg^{2+} -Anteil mit zunehmender Schichtdicke mit steigender Temperatur weniger stark sinkt. Der Grund hierfür liegt darin, dass das Eisen in Inseln auf MgO(001) aufwächst. Diese Inseln wachsen bei hohen Temperaturen, da die auf dem MgO(001) adsorbierten Eisenatome, aufgrund der höheren Temperatur, eine höhere mittlere kinetische Energien besitzen, stärker in die Höhe als dies bei niedrigeren Temperaturen der Fall ist. Hierdurch ist das Mg^{2+} -Signal in den XPS-Spektren stärker.

Um allerdings verlässlichere Aussagen insbesondere über die Temperaturabhängigkeit des Mg^{2+} -Anteil machen zu können, müssen weitere Proben bei höheren Temperaturen hergestellt und untersucht werden. Es sollten ebenfalls weitere Proben mit extrem geringen Schichtdicken hergestellt werden um insbesondere die Region des Fe 3p-Peaks und des Mg 2p-Peaks genauer zu untersuchen, da dort Effekte auftreten, die bisher nicht verstanden werden können.

A Tabellen mit den Positionen der Fitfunktionen

Schichtd. (Hz)	$E_B \text{ Mg}^{2+}$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^0$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^{2+}$ (eV)
250	49,15	52,40	54,30
500	49,31	52,50	54,40
750	49,40	52,47	54,40
1000	49,34	52,40	54,40
1250	49,15	52,20	54,40
1500	49,30	52,25	54,50
1750	49,35	52,30	54,50

Tabelle A.1: Positionen der Funktionen des Fe 3p Peaks der Probe Fe-MgO1750Hz(RT) in Abbildung 6.2

Schichtd. (Hz)	$E_B \text{ Mg}^{2+}$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^0$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^0\text{-Sat.}$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^{2+}$ (eV)
250	87,90	91,20	-	92,30
500	88,00	91,20	95,00	93,30
750	88,20	91,20	95,10	93,40
1000	88,15	91,20	95,05	93,50
1250	88,10	91,10	95	93,40
1500	88,20	91,00	95,10	93,50
1750	88,25	91,10	95,20	93,50

Tabelle A.2: Positionen der Funktionen des Fe 3s Peaks der Probe Fe-MgO1750Hz(RT) in Abbildung 6.4

Schichtd. (Hz)	$E_B \text{ Mg}^{2+}$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^0$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^{2+}$ (eV)
250	49,30	52,70	54,30
500	49,20	52,60	54,30
750	49,20	52,50	54,40
1000	49,30	52,60	54,50
1250	49,20	52,40	54,40
1500	49,35	52,40	54,50
1750	49,30	52,50	54,50

Tabelle A.3: Positionen der Funktionen des Fe 3p Peaks der Probe Fe-MgO1750Hz(T=473K) in Abbildung 6.7

Schichtd. (Hz)	$E_B \text{ Mg}^{2+}$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^0$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^0\text{-Sat.}$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^{2+}$ (eV)
250	88,10	91,20	95,00	93,45
500	88,10	91,20	95,00	93,60
750	88,10	91,20	95,00	93,60
1000	88,20	91,20	95,00	93,60
1250	88,03	91,20	94,90	93,45
1500	88,10	91,30	95,00	93,50
1750	88,20	91,30	95,00	93,50

Tabelle A.4: Positionen der Funktionen des Fe 3s Peaks der Probe Fe-MgO1750Hz(T=473K) in Abbildung 6.9

Aufdampfv. Nr.	$E_B \text{ Mg}^{2+}$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^0$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^{2+}$ (eV)
1	49,40	52,20	54,40
2	49,40	52,35	54,40
3	49,30	52,30	54,40
4	-	52,33	-

Tabelle A.5: Positionen der Funktionen des Fe 3p Peaks der Probe Fe-Mg06000Hz(RT) in Abbildung 6.12

Aufdampfv. Nr.	$E_B \text{ Mg}^{2+}$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^0$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^0\text{-Sat.}$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^{2+}$ (eV)
1	88,3	90,8	95,1	93,6
2	88,4	90,6	95,3	93,4
3	88,4	90,75	95,5	93,3
4	-	90,75	95,7	-

Tabelle A.6: Positionen der Funktionen des Fe 3s Peaks der Probe Fe-Mg06000Hz(RT) in Abbildung 6.14

Schichtd. (Hz)	$E_B \text{ Mg}^{2+}$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^0$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^0\text{-Sat.}$ (eV)	$E_B \text{ Fe}^{2+}$ (eV)
50	88,16	-	-	-
100	88	-	-	-
150	88,05	-	-	-
200	88,20	-	-	-
250	88,00	91,00	95,00	93,20
300	88,00	91,00	95,03	93,20
350	88,00	91,00	95,00	93,40
400	88,00	91,00	95,00	93,45
450	88,10	91,10	95,00	93,50
500	88,20	91,20	95,00	93,70

Tabelle A.7: Positionen der Funktionen des Fe 3s Peaks der Probe Fe-Mg0500Hz(RT) in Abbildung 6.18

Literatur

- [1] Zimmermann, B.: *Epitaktisches Wachstum und Charakterisierung ultradünner Eisenoxidschichten auf Magnesiumoxid(001)*, Doktorarbeit, Universität Osnabrück, 2010.
- [2] Becker, T.: *MOKE-Untersuchungen an ferromagnetischen Metallschichten*, Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2008.
- [3] Schneider, B.: *Untersuchungen zur elektronischen und geometrischen Struktur ausgewählter oxidischer und sulfidischer Materialien mittels Photoelektronen- und Röntgenspektroskopie*, Doktorarbeit, Universität Osnabrück, 2001.
- [4] Tobergte, H.: *Photoelektronenspektroskopie an Praseodymiumoxidschichten auf Si(111)*, Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2007.
- [5] Seah, M.P.: *The Quantitative Analysis of Surfaces by XPS: A Review*, Surface and Interface Analysis, Vol. 2, No. 6, 1980.
- [6] Tougaard, S.; Jorgensen, B.: *Inelastic Background Intensities in XPS Spectra*, Surface Science 143 (1984) 482-494.
- [7] Roosendaal, S.J.; et al.: *The oxidation state of Fe(100) after initial oxidation in O₂*, Surface Science 442 (1999) 329-337.
- [8] Bruns, D.: *SPA-LEED-Untersuchungen zur Epitaxie von Praseodymiumoxidschichten auf Si(111)*, Diplomarbeit, Universität Osnabrück, 2008.
- [9] Casa Software Ltd. Casa XPS User's Manual.
- [10] Schubert, R.: *Entwicklung einer Software zur Analyse von magnetooptischen Daten*, Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, 2009.
- [11] Boubeta, C.M.; Costa-Krämer, J.L.; Cebollada, A.: *Epitaxy, magnetic and tunnel properties of transition metal/MgO(001) heterostructures*, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) R1123-R1167.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung des Photoeffektes anhand des Energieniveau-Schemas von Aluminium.	4
2.2	Schematische Darstellung des AUGER-Effektes.	6
3.1	Ausschnitt aus dem XPS-Spektrum des Trifluorethylesters.	9
3.2	Universelle Kurve der Ausdringtiefe von Elektronen aus Metallen.	10
3.3	Schematische Darstellung der Geometrie des Aufbaus der XPS-Messung	14
4.1	Einheitszelle des Magnesiumoxids MgO.	15
4.2	Kubisch-innenzentrierter Strukturtyp.	16
4.3	Einheitszelle des Fe_3O_4 (Magnetit).	17
4.4	Darstellung der Oktaeder- und Tetraederlücken in der kubisch dichten Kugelpackung(fcc).	18
5.1	Schematische Darstellung des Verdampfers.	20
5.2	Darstellung der Arbeitsbereiche der verschiedenen Pumpenarten.	21
5.3	Schematischer Aufbau der Vakuumkammer.	22
5.4	Schematische Darstellung des Halbkugelanalysator PHOIBOS HSA.	23
6.1	XPS-Spektrum des gereinigten Substrates.	26
6.2	Fe 3p-Peak der Probe FeMgO1750Hz(RT).	29
6.3	Stöchiometrische Zusammensetzung der Probe FeMgO1750Hz(RT) bestimmt anhand der Daten des Fe 3p-Peaks	29
6.4	Fe 3s-Peak der Probe FeMgO1750Hz(RT).	31
6.5	Stöchiometrische Zusammensetzung der Probe bestimmt anhand der Daten des Fe 3s-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(RT)	31
6.6	Darstellung der Fe 2p Spektren der Probe FeMgO1750Hz(RT).	32
6.7	Darstellung des angefitteten Fe 3p-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(T = 473K).	34
6.8	Stöchiometrische Zusammensetzung der Probe bestimmt anhand der Daten des Fe 3p-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(T = 473K).	35
6.9	Entfaltung des Fe 3s-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(T = 473K).	36
6.10	Stöchiometrische Zusammensetzung der Probe FeMgO1750Hz(T = 473K) bestimmt anhand der Daten des Fe 3s-Peaks.	36
6.11	Darstellung der Fe 2p Spektren der Probe FeMgO1750Hz(T = 473K).	37
6.12	Darstellung des Fe 3p-Peaks der Probe FeMgO6000Hz(RT).	38
6.13	Stöchiometrische Zusammensetzung der Probe FeMgO6000Hz(RT) bestimmt anhand der Daten des Fe 3p-Peaks.	39
6.14	Fe 3s-Peak der Probe FeMgO6000Hz(RT).	40
6.15	Stöchiometrische Zusammensetzung der Probe FeMgO6000Hz(RT) bestimmt anhand der Daten des Fe 3s-Peaks.	41

6.16	Fe 2p _{1/2} - und Fe 2p _{3/2} -Peak der Probe FeMgO6000Hz(RT).	42
6.17	Mg 2p-Peak und rechte Flanke des Fe 3p-Peaks der Probe FeMgO500Hz(RT).	43
6.18	Fe 3s-Peak der Probe FeMgO500Hz(RT).	44
6.19	Stöchiometrische Zusammensetzung der Probe FeMgO500Hz(RT) bestimmt anhand der Daten des Fe 3s-Peaks.	45
6.20	Fe 2p _{1/2} - und Fe 2p _{3/2} -Peak der Probe FeMgO500Hz(RT).	46

Tabellenverzeichnis

6.1	Halbwertsbreite und Asym. Index ζ der Funktionen des Fe 3p-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(RT) in Abbildung 6.2.	30
6.2	Halbwertsbreite und Asymmetrieindex ζ der Funktionen mit denen die Fe 3s-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(RT) in Abbildung 6.4 angefitet wurden. Die Halbwertsbreiten und Asymmetrieindizes wurden für die Funktionen bei allen Schichtdicken genutzt. .	32
6.3	Halbwertsbreite und Asymmetrieindex ζ der Funktionen bei allen Schichtdicken des Fe 3p-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(T = 473K) in Abbildung 6.7.	35
6.4	Halbwertsbreite und Asymmetrieindex ζ der Funktionen des Fe 3s-Peaks der Probe FeMgO1750Hz(T = 473K) bei allen Schichtdicken in Abbildung 6.9.	37
6.5	Halbwertsbreite und Asymmetrieindex ζ der Funktionen des Fe 3p-Peaks der Probe FeMgO6000Hz(RT) bei allen Schichtdicken in Abbildung 6.12.	39
6.6	Halbwertsbreite und Asymmetrieindex ζ der Funktionen des Fe 3s-Peaks der Probe FeMgO6000Hz(RT) bei allen Schichtdicken in Abbildung 6.14.	41
6.7	Halbwertsbreite und Asym. Index ζ der Funktionen der Probe FeMgO500Hz(RT) bei allen Schichtdicken in Abbildung 6.18 . .	45
A.1	Positionen der Funktionen des Fe 3p Peaks der Probe FeMgO1750Hz(RT)	53
A.2	Positionen der Funktionen des Fe 3s Peaks der Probe FeMgO1750Hz(RT)	53
A.3	Positionen der Funktionen des Fe 3p Peaks der Probe FeMgO1750Hz(T=473K)	54
A.4	Positionen der Funktionen des Fe 3s Peaks der Probe FeMgO1750Hz(T=473K)	54
A.5	Positionen der Funktionen des Fe 3p Peaks der Probe FeMg06000Hz(RT)	54
A.6	Positionen der Funktionen des Fe 3s Peaks der Probe FeMg06000Hz(RT)	54
A.7	Positionen der Funktionen des Fe 3s Peaks der Probe FeMg0500Hz(RT)	55

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. J.Wollschläger für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die interessante Aufgabenstellung dieser Arbeit bedanken.

Weiterer Dank gebührt Dipl.-Phys. Martin Suendorf für die Betreuung und das Korrekturlesen und Dipl.-Phys. Daniel Bruns und Dr.rer.nat Thomas Weisemöller für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ich möchte mich aber auch generell bei der kompletten Arbeitsgruppe für das nette Arbeitsklima und die zahlreichen inner- und außeruniversitären Aktivitäten bedanken.

Ganz besonders danke ich meiner Mutter, meinem Vater und meinem Stiefvater für die jahrelange Unterstützung bei Allem in meinem Leben. Ohne eure Unterstützung wäre dies nicht möglich gewesen. Vielen, vielen Dank!!!