

SPA-LEED Untersuchungen zum Wachstum von Fe $_3$ O $_4$ auf SrTiO $_3$ (001)

Master-Arbeit vorgelegt im Rahmen der Prüfung Studiengang Master Physik

Autor: Andreas Alexander Matrikelnummer: 956862

Erstgutachter: Prof. Dr. Joachim Wollschläger

Zweitgutachter: Dr. Florian Bertram Osnabrück, den 27. März 2019

Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitung							
2	The	Theoretische Grundlagen 3							
	2.1	Festkörper und Oberfläche							
	2.2	Reziproker Raum							
	2.3	Beugung an periodischen Strukturen							
	2.4	Elektronenbeugung							
		2.4.1 Kinematische Beugungstheorie							
		2.4.2 Atomare Stufen							
		2.4.3 Vertikale Rauheit							
		2.4.4 Laterale Rauheit							
		2.4.5 Mosaike							
		2.4.6 Facetten							
		2.4.7 Instrumentelle Verbreiterung							
	2.5	Auger Elektronen Spektroskopie							
		2.5.1 Quantitative Analyse							
	2.6	Epitaktisches Wachstum							
	2.7	Röntgenreflektometrie							
3	Ma	terialsystem 33							
	3.1	$SrTiO_3$ - Strontiumtitanat							
	3.2	Eisenoxide							
		3.2.1 FeO - Wüstit							
		3.2.2 Fe ₃ O ₄ - Magnetit							
		3.2.3 Fe ₂ O ₃ - Hämatit und Maghemit							
4	Exp	perimentelle Grundlagen 37							
	4.1	Ultrahochvakuumkammer							
	4.2	SPA-LEED-Instrument							
	4.3	Augerelektronenspektrometer							
	4.4	XRR-Messaufbau							
	4.5	Probenpräparation							
5	Mes	ssergebnisse und Auswertung 43							
	5.1	Voruntersuchung							
	5.2	Auswertung der Reflexprofile							
	5.3	Messungen des Substrats							
	5.4	Messungen der Bedeckungsserie							
	J. 1	5.4.1 Untersuchung des (00)-Reflexes							
		5.4.2 Untersuchung der restlichen Reflexe							
		5.4.3 Auswertung der Augerelektronenspektren							
	5.5	Diskussion der Ergebnisse							
6	7,110	ammenfassung und Ausblick 71							
J	us	difficultable of the first of t							

7	Summary	73
Li	iteratur	7 5
\mathbf{A}	Anhang	7 9
	A.1 Untersuchung der restlichen Reflexe - Halbwertsbreite	79
	A.2 Untersuchung der restlichen Reflexe - Position	80

Einleitung 1

1 Einleitung

Die Spintronik ist ein aufsteigendes Forschungsfeld der Physik. Dadurch, dass nicht nur die Ladung sondern auch der Spin eines Elektrons zum Informationstransport ausgenutzt wird, eröffnet sich somit die Möglichkeit einer neuen Generation von schnelleren und energiesparenderen spintronischen Bauelementen [1].

Beispielsweise sind hierbei magnetische Tunnelkontakte (Magnetic Tunnel Junctions = MTJs) zu erwähnen. MTJs bestehen aus zwei ferromagnetischen Schichten, welche durch eine isolierende Schicht voneinander getrennt sind. Da Elektronen nur in ein Band mit der selben Spinpolarisation tunneln können, hängt die Tunnelwahrscheinlichkeit von dem Spin der Elektronen und der Orientierung der Magnetisierung der beiden ferromagnetischen Schichten ab. Eine parallele Orientierung der Magnetisierungen der ferromagnetischen Schichten führt zu einer hohen Tunnelwahrscheinlichkeit und somit auch zu einem hohen Strom. Eine antiparallele Ausrichtung der Magnetisierungen führt hingegen zu einem niedrigen Strom [2].

Mögliche Anwendungen von MTJs sind Festplattenleseköpfen oder nichtflüchtige magnetische Datenspeicher (Magnetoresistive Random Access Memory = MRAM). Diese vereinen die hohe Geschwindigkeit von statischen RAMs (SRAM) mit der Nichtflüchtigkeit von HDD-Festplatten und haben das Potential alle bisher benötigten Speicher in einem System durch einen einzigen Universalspeicher zu ersetzen [3]. Eine möglichst hohe Spinpolarisation des Materials ist dabei für derartige Anwendungen von großem Vorteil.

Aufgrund seiner elektrischen und magnetischen Eigenschaften ist Fe_3O_4 (Magnetit) ein vielversprechender Kandidat in der Spintronik, unter anderem da von der Theorie eine hundertprozentige Spinpolarisation vorhergesagt wird [4].

Aufgrund der geringen Gitterfehlanpassung bietet sich Magnesiumoxid (MgO) als Substrat für Magnetit an. Experimente haben jedoch gezeigt, dass das MgO beim Heizen interdiffundiert [5]. Aus diesem Grund wird $SrTiO_3(001)$ (Strontiumtitanat) als Alternative verwendet, auch wenn aufgrund der hohen Gitterfehlanpassung von etwa 7.3% die Expitaxiebedingungen nicht ideal sind.

Da Oberflächendefekte wie z.B. Verspannungen oder Antiphasendomänen einen erheblichen Einfluss auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften haben könnten [6], ist es wichtig die Wachstumsprozesse zu verstehen und diese kontrollieren zu können, damit die zuvor genannten Anwendungen realisierbar werden.

Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit das epitaktische Wachstum von Magnetit auf Strontiumtitanat mithilfe von hochauflösender niederenergetischer Elektronenbeugung (SPA-LEED = Spot Profile Analysis Low Energy Electron Diffraction) untersucht, um Informationen über die Oberflächenmorphologie, wie z.B. atomare Stufen, Rauheit oder Oberflächendefekte, gewinnen zu können.

In Kapitel 2 werden die zum Verständnis dieser Arbeit benötigten theoretischen Grundlagen erläutert. Kapitel 3 und 4 beschäftigen sich mit den verwendeten Materialien, den experimentellen Grundlagen und der Probenpräparation. Die Messergebnisse und Auswertung werden in Kapitel 5 vorgestellt und diskutiert. Abschließend erfolgt in Kapitel 6 eine Zusammenfassung dieser Arbeit, die in Kapitel 7 noch einmal in englischer Sprache wiederholt wird.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis dieser Arbeit dienen. Zunächst werden die Grundlagen der Festkörper- und vor allem der Oberflächenphysik sowie der Beugung vorgestellt. Zudem wird auf die Theorie der verwendeten Methoden, vor allem auf die Elektronenbeugung, näher eingegangen. Die Unterkapitel 2.1 bis 2.3 wurden dabei analog zu [7] verfasst und angepasst.

2.1 Festkörper und Oberfläche

Als Kristall wird ein Festkörper bezeichnet, der eine Periodizität in alle drei Raumrichtungen aufweist. Er kann daher aus gleichen Einheitszellen aufgebaut werden, die von den drei linear unabhängigen Gittervektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} aufgespannt werden. Die Einheitszelle besteht aus einer Basis, die möglicherweise mehratomig sein kann (siehe Abbildung 2.1). Ist dies der Fall, so werden die Positionen \vec{r}_B der Atome in Bezug zum Ursprung der Basis angegeben. Man spricht von einer primitiven Einheitszelle, wenn ihr Volumen minimal ist.

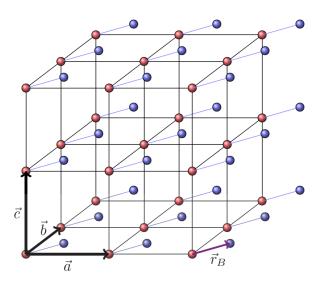


Abbildung 2.1: Beispiel einer kubischen Einheitszelle mit einer zweiatomigen Basis. Die Einheitszelle wird durch die Gittervektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} beschrieben, die Basis (rote und blaue Atome) durch den Vektor \vec{r}_B . Entnommen aus [8].

Das Gitter lässt sich durch den Translationsvektor \vec{r} mathematisch beschreiben. Dieser kann von jedem Gitterpunkt aus jeden anderen Gitterpunkt erreichen.

$$\vec{r} = n\vec{a} + m\vec{b} + o\vec{c} \qquad \text{mit } n, m, o \in \mathbb{Z}$$
 (2.1)

In einem Kristall können verschiedene Ebenen beschrieben werden. Die Orientierung einer Ebene wird durch die $Millerschen\ Indizes\ hkl$ gekennzeichnet. Zuerst werden die Schnittpunkte der Ebene mit den Kristallachsen in Vielfachen der Gitterkonstanten a,b und c ermittelt. Anschließend wird deren Kehrwert gebildet. Dieser Vektor wird mit dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen der Kehrwerte multipliziert, sodass alle Einträge ganze

Zahlen sind. Dies ergibt die *Millerschen Indizes hkl*. Falls mit einer Achse kein Schnittpunkt vorliegt, dieser also im Unendlichen liegt, so ist der entsprechende Index 0 und wenn er negativ ist, wird dies durch einen Strich über dem Index kenntlich gemacht: $(\bar{h}kl)$. Beispielsweise besitzt eine Ebene die Schnittpunkte mit den Achsen $\{2,3,\infty\}$, dann sind die Kehrwerte $\{\frac{1}{2},\frac{1}{3},0\}$. Daraus ergeben sich die *Millerschen Indizes* (320) (siehe Abb. 2.2). Kristallrichtungen werden durch eckige Klammern deutlich gemacht und stehen immer senkrecht auf der dazugehörigen Ebene.

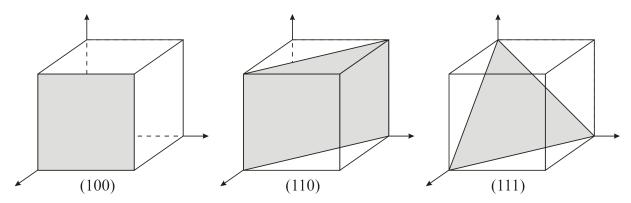


Abbildung 2.2: *Millersche Indizes* für drei niedrigindizierte Ebenen im kubischen Kristallgitter.

Eine Oberfläche stellt eine Begrenzung dar, durch die die Periodizität in einer Raumrichtung gebrochen ist. Weil der Kristall dadurch ungesättigte Bindungen an der Oberfläche besitzt, kann dies zu einer Rekonstruktion der Oberfläche führen. Die Oberflächenstruktur kann daher eine andere sein als die Struktur einer äquivalenten Fläche im Inneren des Festkörpers. Darum wird an dieser Stelle analog zu Gleichung 2.1 der Translationsvektor \vec{r}_{OF} für eine Oberfläche eingeführt:

$$\vec{r}_{OF} = n'\vec{a}_{OF} + m'\vec{b}_{OF} \qquad \text{mit } n', m' \in \mathbb{Z}. \tag{2.2}$$

Im Vergleich zum Festkörper, für dessen Beschreibung aller möglichen Strukturen 14 BRA-VAIS-Gitter erforderlich sind, benötigt man bei einer Oberfläche nur 5 2D-BRAVAIS-Gitter, die in Abbildung 2.3 dargestellt werden.

Um eine Überstruktur zu beschreiben existieren zwei gängige Notationen. Dabei werden bei beiden Notationen die Translationsvektoren der Überstruktur \vec{a}_{OF} und \vec{b}_{OF} mit den Translationsvektoren der nicht-rekonstruierten Struktur darunter \vec{a} und \vec{b} in Verbindung gebracht.

Bei der Matrix-Notation bilden die Beziehungen zwischen den Translationsvektoren des Substrats und die der Überstruktur Matrixelemente.

$$\vec{a}_{OF} = G_{11}\vec{a} + G_{12}\vec{b}$$
 $\vec{b}_{OF} = G_{21}\vec{a} + G_{22}\vec{b}$ (2.3)

Daraus ergibt sich die Matrix G, mit der die Überstruktur beschrieben werden kann:

$$G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} . \tag{2.4}$$

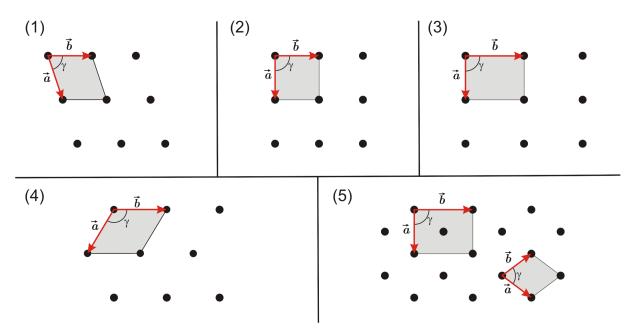


Abbildung 2.3: Die 5 Bravais-Gitter, die zur Beschreibung zweidimensionaler Strukturen dienen. (1) schiefwinklig $[\gamma \neq 90^{\circ} \text{ und } \gamma \notin \{60^{\circ}, 120^{\circ}\} \text{ für } |\vec{a}| = |\vec{b}|]$, (2) quadratisch $[|\vec{a}| = |\vec{b}|, \gamma = 90^{\circ}]$, (3) rechtwinklig $[|\vec{a}| \neq |\vec{b}|, \gamma = 90^{\circ}]$, (4) hexagonal $[|\vec{a}| = |\vec{b}|, \gamma = 120^{\circ} \text{ oder } \gamma = 60^{\circ}]$, (5) rechtwinklig zentriert $[|\vec{a}| \neq |\vec{b}|, \gamma = 90^{\circ} + \text{zentriertes Basisatom}]$. (5) ist kein primitives Gitter, wird aber öfter verwendet, weil es einfacher zu beschreiben ist als das primitive.

In dieser Arbeit wird jedoch ausschließlich die Wood-Notation verwendet. Hierbei wird das Längenverhältnis zwischen den Translationsvektoren der Überstruktur und des Substrates betrachtet.

$$|\vec{a}_{OF}| = m|\vec{a}|,$$
 $|\vec{b}_{OF}| = n|\vec{b}|$ (2.5)

Die Überstruktur wird nach der Wood-Notation folgendermaßen angegeben:

$$X(hkl)c(m \times n) - R\varphi - Ad. \tag{2.6}$$

Dabei ist X das Substrat mit den *Millerschen Indizes hkl*. Der Winkel φ beschreibt die Drehung zwischen den Translationsvektoren der Überstruktur und des Substrates. Wenn der Rotationswinkel $\varphi = 0$ entspricht, wird er weggelassen. Wenn die Überstruktur durch ein Adsorbat induziert wurde, wird dessen chemisches Symbol am Ende angegeben, gegebenenfalls auch mit der Anzahl der Adsorbatatome in der Einheitszelle. Eine Zentrierung wird durch c angegeben (z.B. Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) – $R30^{\circ}$ – 3Bi).

Die Wood-Notation kann jedoch nur verwendet werden, wenn der Winkel zwischen den Translationsvektoren der Überstruktur der selbe ist wie der zwischen den Translationsvektoren des Substrates. Andernfalls muss die Matrix-Notation verwendet werden.

2.2 Reziproker Raum

Das Konzept des reziproken Raumes ist sehr nützlich bei der Interpretation von Beugungsexperimenten wie z.B. der in dieser Arbeit verwendeten Elektronenbeugung (siehe Kapitel 2.4). Jedem Punktgitter im Realraum kann ein reziprokes Gitter eindeutig zugeordnet werden. Dieses wird mithilfe des reziproken Gittervektors beschrieben.

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \qquad \text{mit } h, k, l \in \mathbb{Z}$$
 (2.7)

Analog zu Gleichung 2.1 sind \vec{a}^* , \vec{b}^* und \vec{c}^* die Translationsvektoren des reziproken Gitters. Diese werden aus den Translationsvektoren des Realraumgitters gebildet:

$$\vec{a}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \qquad \vec{b}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}, \qquad \vec{c}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}. \qquad (2.8)$$

Für ein zweidimensionales Gitter folgt analog zu Gleichung 2.7

$$\vec{G}_{hk} = h\vec{a}_{OF}^* + k\vec{b}_{OF}^* \qquad \text{mit } h, k \in \mathbb{Z}$$
 (2.9)

und

$$\vec{a}_{OF}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{b}_{OF} \times \vec{n}}{|\vec{a}_{OF} \times \vec{b}_{OF}|}, \qquad \vec{b}_{OF}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{n} \times \vec{a}_{OF}}{|\vec{a}_{OF} \times \vec{b}_{OF}|}.$$
 (2.10)

Dabei ist \vec{n} ein Einheitsvektor senkrecht zu Oberfläche.

Daraus ergibt sich, dass die reziproken Vektoren \vec{a}_{OF}^* und \vec{b}_{OF}^* in der selben Ebene liegen wie die Realraumvektoren \vec{a}_{OF} und \vec{b}_{OF} . Außerdem steht \vec{a}_{OF}^* senkrecht zu \vec{b}_{OF} und \vec{b}_{OF}^* senkrecht zu \vec{a}_{OF} . Die Realraumvektoren besitzen die Dimension [Länge], die reziproken Translationsvektoren die Dimension [1/Länge].

Im Vergleich zum reziproken Raum eines 3D-Festkörpers, der aus Punkten besteht, besteht der reziproke Raum einer 2D-Oberfläche aus Stangen, da keine Periodizität in Richtung senkrecht zur Oberfläche im Realraum vorhanden ist und die Punkte im reziproken Raum somit unendlich nah zusammenrücken (siehe Abb. 2.4). In der Realität lassen sich ideale

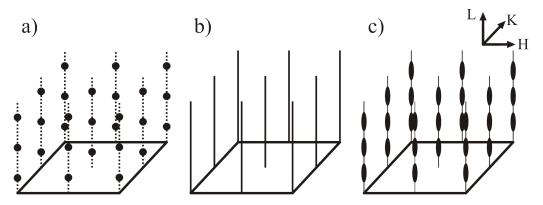


Abbildung 2.4: Skizze des scharfen Punktgitters eines dreidimensionalen Festkörpers (a) und des Stangengitters einer Oberfläche (b) im reziproken Raum, c) stellt den Realfall dar.

Stangen wie in Abbildung 2.4b nicht beobachten. Aufgrund der Interferenz von Atomen aus verschiedenen atomaren Lagen, kommt es zu einer Vermischung der 2D- und 3D-*Laue-Bedingung* und die Intensität der Stangen variiert als Funktion der Energie. Dadurch sind verschiedene Reflexe unterschiedlich stark ausgeprägt (vgl. Abb. 2.4c).

2.3 Beugung an periodischen Strukturen

Um Oberflächenstrukturen zu charakterisieren, können verschiedene Untersuchungsmethoden genutzt werden, unter anderem beugende Methoden. Bei diesen werden zumeist Elektronen oder Röntgenstrahlen verwendet. Aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus lässt sich auch Elektronen eine (De-Broglie-)Wellenlänge $\lambda_{DB} = h/\sqrt{2m_eE_{kin}}$ zuordnen. Treffen die ebenen Wellen auf die Punkte eines Kristallgitters, deren Abstand durch den Vektor \vec{r}_n beschrieben wird, werden sie elastisch gestreut und es entstehen Interferenzen durch den Gangunterschied (siehe Abbildung 2.5). Für konstruktive Interferenz muss der

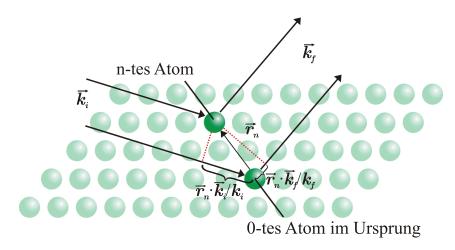


Abbildung 2.5: Herleitung der Beugungsbedingung von zwei Atomen. Die relative Lage zueinander wird durch $\vec{r_n}$ beschrieben, $\vec{k_i}$ und $\vec{k_f}$ sind dabei die Wellenvektoren des einfallenden bzw. gebeugten Strahls. Entnommen aus [9] und angepasst.

Gangunterschied zwischen den beiden Wellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge sein:

$$\vec{r}_n \cdot \left(\frac{\vec{k}_f}{|\vec{k}_f|} - \frac{\vec{k}_i}{|\vec{k}_i|}\right) = m\lambda \qquad \text{mit } m \in \mathbb{Z} \ . \tag{2.11}$$

Dabei ist \vec{k}_i der einfallende und \vec{k}_f der gestreute Wellenvektor.

Für einen dreidimensionalen Kristall mit den Translationsvektoren \vec{a}, \vec{b} und \vec{c} ergeben sich

die Einzelgleichungen:

$$\vec{a} \cdot \left(\frac{\vec{k}_f}{|\vec{k}_f|} - \frac{\vec{k}_i}{|\vec{k}_i|}\right) = h\lambda \qquad \text{mit } h \in \mathbb{Z}$$
 (2.12)

$$\vec{b} \cdot \left(\frac{\vec{k}_f}{|\vec{k}_f|} - \frac{\vec{k}_i}{|\vec{k}_i|}\right) = k\lambda \qquad \text{mit } k \in \mathbb{Z}$$
 (2.13)

$$\vec{c} \cdot \left(\frac{\vec{k}_f}{|\vec{k}_f|} - \frac{\vec{k}_i}{|\vec{k}_i|} \right) = l\lambda \qquad \text{mit } l \in \mathbb{Z} \ . \tag{2.14}$$

Nimmt man nun einen beliebigen reziproken Gittervektor $\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, so können Gleichungen 2.12-2.14 zu

$$\left(\frac{\vec{k}_f}{|\vec{k}_f|} - \frac{\vec{k}_i}{|\vec{k}_i|}\right) = \frac{\lambda}{2\pi}\vec{G} \tag{2.15}$$

zusammengefasst werden. Bewiesen werden kann diese Zusammenfassung durch eine skalare Multiplikation beider Seiten mit \vec{a}, \vec{b} oder \vec{c} . Da für die Beträge von Wellenvektoren aufgrund der Energieerhaltung bei elastischer Streuung $|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda}$ gilt, ergibt dies die Laue-Bedingung

$$\vec{G} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \ . \tag{2.16}$$

Die Beugung kann mithilfe der *Ewald Konstruktion* graphisch verdeutlicht werden (siehe Abb. 2.6).

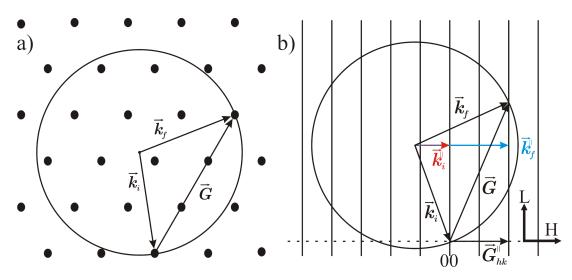


Abbildung 2.6: Schnitt durch die *Ewald-Konstruktion* für den dreidimensionalen Fall (a) und für Beugung an einem Oberflächengitter (b).

Die Ewald Konstruktion wird folgendermaßen aufgestellt: Zunächst wird das reziproke Kristall- bzw. Oberflächengitter konstruiert und der einfallende Wellenvektor \vec{k}_i eingezeichnet. Dabei sei der Ursprung so gewählt, dass der Wellenvektor einen reziproken Gitterpunkt bzw. -stange trifft. Anschließend wird um den Ursprung eine Kugel mit dem

Radius $k=2\pi/\lambda$ gezeichnet. Zu allen Punkten, die auf der Kugeloberfläche liegen, bzw. Schnittpunkten der Stangen mit der Ewaldkugel werden die Streuvektoren \vec{k}_f gezeichnet (hier in Abb. 2.6 nur einer). Aus der Differenz beider Streuvektoren ergibt sich der reziproke Gittervektor \vec{G} . Die Gleichung 2.16 und die Energieerhaltung werden mit dieser Konstruktion erfüllt. Für den zweidimensionalen Fall sind nur noch die Komponenten der Wellenvektoren parallel zur Oberfläche relevant $(\vec{k}_f^{||} - \vec{k}_i^{||} = \vec{G}_{hk}^{||})$, da die Beugungsbedingung entlang der senkrechten Komponente für beliebige \vec{k}^{\perp} erfüllt ist.

2.4 Elektronenbeugung

In dieser Arbeit wird Low Energy Electron Diffraction (LEED) verwendet. Hierbei werden Elektronen im Energiebereich 20-1000 eV an den Oberflächenatomen gebeugt. Die De-Broglie-Wellenlänge λ_{DB} beträgt hierbei etwa 0.4 Å bis 2.7 Å, was sich in der Größenordnung von atomaren Abständen in einem Festkörper befindet. Außerdem ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen λ_{mfp} aufgrund ihres großen Streuquerschnitts an Atomen bei niedrigen Energien gering und befindet sich in der Größenordnung weniger atomarer Schichten (siehe Abb. 2.7). Dementsprechend findet ein Großteil der Streuung in den obersten atomaren Schichten statt, wodurch diese Methode sehr oberflächensensitiv ist. Das LEED-Experiment liefert somit primär Informationen über die Oberflächenstruktur der Probe.

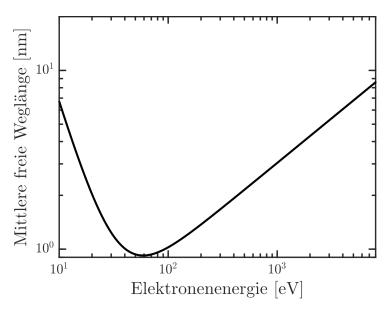


Abbildung 2.7: Mittlere freie Weglänge für Elektronen in einem Festkörper abhängig von ihrer kinetischen Energie. Im Energiebereich, der für LEED verwendet wird, (20-1000 eV) befindet sich λ_{mfp} im Bereich 0.3 nm bis 1.1 nm. Erstellt nach Fits der experimentellen Daten von [10] für anorganische Verbindungen.

2.4.1 Kinematische Beugungstheorie

Für eine vollständige Beschreibung der Elektronenbeugung ist die dynamische Beugungstheorie notwendig. Diese berücksichtigt Mehrfachstreuung und ist mit einem hohen Rechenaufwand verbunden. Für Oberflächen mit Defekten sind die Rechnungen sogar kaum möglich. Aus diesem Grund nutzt man die kinematische Beugungstheorie als Näherung. Die Oberfläche wird hier zunächst in säulenförmige Einheitszellen eingeteilt, die in die Tiefe hineinreichen (siehe Abb. 2.8). Eine weitere grundlegende Vereinfachung ist, dass sich die Mehrfachstreuung nur auf Streuung innerhalb der Säuleneinheitszelle beschränkt, also die Streuung zwischen zwei Säulen vernachlässigt wird. Diese Annahme ist hinreichend, da Vor- und Rückstreuung einen erheblichen Großteil der Mehrfachstreuung ausmachen [11].

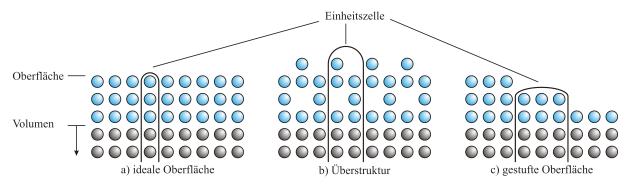


Abbildung 2.8: Beispiele für einige säulenförmige Einheitszellen in der kinematischen Beugungstheorie für a) eine ideale Oberfläche, b) eine Oberfläche mit Überstruktur und eine c) gestufte Oberfläche. Erstellt nach [12].

Die Elektronenwellen werden nach der Fraunhoferschen Näherung als eben angesehen, da im Experiment die Abstände zwischen Elektronenquelle, Probe und Detektor viel größer sind als die Wellenlänge der Elektronen. Die Beugung an einer Oberfläche kann somit als die Summe der ebenen Elektronenwellen angesehen werden, die an allen Oberflächenatomen gestreut wurden

$$\Psi(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{n}} f(\vec{n}, \vec{K}, \vec{k}_i) e^{i\vec{K}\vec{r}_{\vec{n}}} \cdot e^{i\vec{k}_f \vec{r}}, \qquad (2.17)$$

wobei $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ der Streuvektor und \vec{r} der Beobachtungsort ist, \mathcal{N} ist eine geeignete Normierungskonstante der Fouriertransformation. Die Position der \vec{n} -ten Einheitszelle wird durch $\vec{r}_{\vec{n}}$ angegeben, der Ursprung befindet sich dabei in einem Atom, mit $\vec{n} = (n_x, n_y)$ und $\{n_x, n_y\} \in \mathbb{Z}$. Der atomare Formfaktor $f(\vec{n}, \vec{K}, \vec{k}_i)$, der aus der Verteilung der Atome in der Säuleneinheitszelle zustande kommt, berücksichtigt das Rückstreuverhalten der einzelnen Atome ebenso wie die Mehrfachstreuung in Form von Vor- und Rückstreuung. Im Experiment ist die Wellenfunktion Ψ nicht messbar, sondern die Gesamtintensität des gebeugten Elektronenstrahls, die durch das Betragsquadrat der Gesamtamplitude gegeben ist:

$$I(\vec{K}, \vec{k}_i) = \left| \Psi(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{r}) \right|^2 = \frac{1}{\mathcal{N}^2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} f(\vec{n}, \vec{K}, \vec{k}_i) f^*(\vec{m}, \vec{K}, \vec{k}_i) e^{i\vec{K}(\vec{r}_{\vec{n}} - \vec{r}_{\vec{m}})}. \tag{2.18}$$

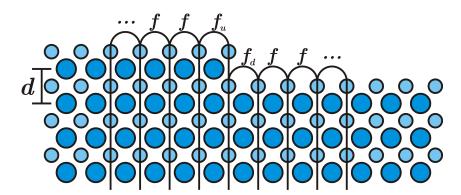


Abbildung 2.9: Nur unmittelbar an den Stufenkanten weicht der Strukturfaktor von seinem Durchschnittswert f ab.

Die Doppelsumme und der zusätzliche Laufindex \vec{m} ergeben sich aus der Quadrierung, dabei indizieren \vec{m} und \vec{n} analog zu Gl. 2.17 die Einheitszellen. Der Faktor $e^{i\vec{k}_f\vec{r}}$ verschwindet (wird zu eins) aufgrund der Multiplikation mit seinem komplex Konjugierten. An dieser Stelle erfolgt nun eine Näherung, um die mathematische Beschreibung zu vereinfachen. Es wird angenommen, dass die Oberfläche homogen ist, d.h. dass alle Einheitszellen ein identisches Streuverhalten besitzen und somit der Formfaktor für alle Einheitszellen

$$f(\vec{n}, \vec{K}, \vec{k}_i) = f(\vec{m}, \vec{K}, \vec{k}_i) = f(\vec{K}, \vec{k}_i).$$
 (2.19)

Diese Näherung ist streng genommen nur für glatte Oberflächen richtig. An atomaren Stufenkanten weicht dieser Faktor nämlich von seinem Durchschnittswert ab (vgl. Abb. 2.9). Da aber die mittlere freie Weglänge der Elektronen nur sehr gering ist, ist diese Abweichung nur in unmittelbarer Nähe der Stufenkante relevant. Elektronen, die an weiter von der Stufe entfernten Einheitszellen gebeugt wurden, sind nicht mehr sensitiv genug und haben alle den selben atomaren Formfaktor f. Somit ist diese Näherung umso besser, je weniger atomare Stufenkanten vorliegen bzw. je größer die Abstände zwischen den Stufenkanten sind.

Deshalb lässt sich Gleichung 2.18 zu

gleich ist:

$$I(\vec{K}, \vec{k}_i) = \left| \Psi(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{r}) \right|^2 = \underbrace{\left| f(\vec{K}, \vec{k}_i) \right|^2}_{F(\vec{K}, \vec{k}_i)} \cdot \underbrace{\frac{1}{N^2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} e^{i\vec{K}(\vec{r}_{\vec{n}} - \vec{r}_{\vec{m}})}}_{G(\vec{K})}$$
(2.20)

$$\Rightarrow I(\vec{K}, \vec{k}_i) = F(\vec{K}, \vec{k}_i) \cdot G(\vec{K}) \tag{2.21}$$

vereinfachen. Dabei ist $F(\vec{K}, \vec{k}_i)$ der dynamische Formfaktor, er berücksichtigt die Streuprozesse innerhalb der Säuleneinheitszelle und bestimmt die absolute Intensität der Reflexe. In der kinematischen Beugungstheorie ist er aber aufgrund der Vereinheitlichung der einzelnen Formfaktoren $f(\vec{K}, \vec{k}_i)$ nur schlecht beschrieben [13]. Er ist nur schwach von der parallelen Komponente des Streuvektors $\vec{K}_{||}$ abhängig, dafür aber stark von dessen Betrag $|\vec{K}| \propto \sqrt{E}$, sodass das Profil der Beugungsreflexe allein durch den Gitterfaktor $G(\vec{K})$ bestimmt wird [14]. Dieser ist von der Morphologie der Oberfläche abhängig, sodass

man aus einer Profilanalyse der Reflexe Informationen über die Kristallstruktur und die Oberflächenbeschaffenheit gewinnen kann.

Aufgrund der fehlenden Phaseninformation, die bei der Betragsbildung der Amplitude (siehe Gleichung 2.18) verloren geht, können dem Beugungsprofil nur Aussagen über die Abstände der Streuzentren entnommen werden.

Aus Gleichung 2.21 erhält man für den Gitterfaktor

$$G(\vec{K}) = \frac{1}{N^2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} e^{i\vec{K}(\vec{r}_{\vec{n}} - \vec{r}_{\vec{m}})}.$$
 (2.22)

Es wird eine Indexverschiebung vorgenommen, die den Wert der Doppelsumme nicht ändert, damit der Index \vec{m} nur über Abstände des gleichen Betrags summiert. Dies hat zur Folge, dass zuerst über alle Streuer summiert wird, die mit sich selbst interferieren, dann über die, die mit ihrem nächsten, übernächsten, etc. Nachbarn interferieren. Da die Abstände gleich sind, kann somit eine Mittelung über \vec{m} durchgeführt werden, sodass sich der Gitterfaktor zu

$$G(\vec{K}) = \frac{1}{\mathcal{N}^2} \sum_{\vec{n}, \vec{m}} e^{i\vec{K}(\vec{r}_{\vec{n}} - \vec{r}_{\vec{m}})}$$

$$= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\vec{n}} \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\vec{m}} e^{i\vec{K}(\vec{r}_{\vec{n}} - \vec{r}_{\vec{m}})}$$

$$= \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\vec{n}} \left\langle e^{i\vec{K}(\vec{r}_{\vec{n}+\vec{m}} - \vec{r}_{\vec{m}})} \right\rangle_{\vec{m}}$$

$$(2.23)$$

vereinfachen lässt. Es wird außerdem angenommen, dass sich die Streuzentren auf den Gitterplätzen

$$\vec{r}_{\vec{n}} = n_x \cdot \vec{a}_x + n_y \cdot \vec{a}_y + h(\vec{n}) \cdot \vec{d} \qquad \text{mit } \{n_x, n_y, h(\vec{n})\} \in \mathbb{Z}$$
 (2.24)

befinden. Hier sind \vec{a}_x und \vec{a}_y die Gittervektoren der Oberfläche, \vec{d} ein Vektor senkrecht zur Oberfläche mit der Länge eines Lagenabstandes und $h(\vec{n})$ die Höhenverteilung. Zudem kann der Streuvektor \vec{K} in seine Anteile $\vec{K}_{||}$ und \vec{K}_{\perp} aufgespalten werden, sodass für den Gitterfaktor

$$G(\vec{K}_{||}, \vec{K}_{\perp}) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\vec{n}} \left\langle e^{i(\vec{K}_{||} + \vec{K}_{\perp}) \cdot (\vec{a}_x \cdot (n_x + m_x) + \vec{a}_y \cdot (n_y + m_y) + \vec{d} \cdot h(\vec{n} + \vec{m}) - \vec{a}_x \cdot m_x - \vec{a}_y \cdot m_y - \vec{d} \cdot h(\vec{m}))} \right\rangle_{\vec{m}} (2.25)$$

folgt. Da $\vec{K}_{\perp} \cdot \vec{a}_x = \vec{K}_{\perp} \cdot \vec{a}_y = 0$ und $\vec{K}_{||} \cdot \vec{d} = 0$ gilt, lässt sich Gleichung 2.25 zu

$$G(\vec{K}_{\parallel}, \vec{K}_{\perp}) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\vec{n}} \underbrace{\left\langle e^{i\vec{K}_{\perp} \vec{d}(h(\vec{n} + \vec{m}) - h(\vec{m}))} \right\rangle_{\vec{m}}}_{\Phi(\vec{n}, \vec{K}_{\perp})} \cdot e^{i\vec{K}_{\parallel} (\vec{a}_x \cdot n_x + \vec{a}_y \cdot n_y)} \tag{2.26}$$

vereinfachen. $\Phi(\vec{n}, \vec{K}_{\perp})$ ist hierbei die Phasenkorrelation und die Fouriertransformierte des Beugungsbildes. Diese wird oft durch die Paarkorrelation $C(\vec{n}, h)$ ausgedrückt, die die Wahrscheinlichkeit angibt zwei Streuer getrennt durch den Vektor $\vec{r}_{\vec{n}}$ zu finden. Sie ist die Fouriertransformierte des Gitterfaktors. Dadurch kann die Phasenkorrelation auch als

$$\Phi(\vec{n}, \vec{K}_{\perp}) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} C(\vec{n}, h) e^{i\vec{K}_{\perp} \vec{d}h}$$
(2.27)

ausgedrückt werden. Im Fall einer idealen glatten Oberfläche, d.h. eine Oberfläche ohne Höhenunterschiede (h=0), erhält man für die Paarkorrelation eine δ -Funktion und für Gleichung 2.26 folgt:

$$G_{ideal}(\vec{K}) = \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{K}_{||}(\vec{a}_x \cdot n_x + \vec{a}_y \cdot n_y)}. \tag{2.28}$$

Da $\vec{K}_{||} \cdot \vec{a}_x = 2\pi k$ und $\vec{K}_{||} \cdot \vec{a}_y = 2\pi l$ mit $\{k,l,n_x,n_y\} \in \mathbb{Z}$ (vgl. Gl. 2.12-2.14) steht im Exponenten ein ganzzahliges Vielfaches von 2π , sodass die Exponentialfunktion bei allen Werten von \vec{n} , also an allen Gitterplätzen, 1 ergibt. Bei einer näherungsweise unendlichen Anzahl an Streuern geht diese Gleichung in eine Summation von Delta-Funktionen über. Man erwartet dann für eine ideale Oberfläche unendlich scharfe Reflexe in zwei Dimensionen, die sich an den Stellen des reziproken Gittervektors $\vec{G}_{||}$ befinden und die man als Stangenwald bezeichnet.

2.4.2 Atomare Stufen

Zuvor wurden nur ideale Oberflächen betrachtet. Im Experiment sind solche aber nicht zu beobachten, da Oberflächen immer Defekte wie z.B. Stufen oder Versetzungen vorweisen, die Einfluss auf das Streuverhalten haben und die Reflexprofile verbreitern. Häufig auftretende Defekte sind atomare Stufen. Hierbei werden die Elektronen von unterschiedlichen Terrassen zurückgestreut, die durch atomare Stufen voneinander getrennt sind. Abhängig von der Elektronenenergie und dem Einfallswinkel entsteht zwischen den zurückgestreuten Elektronenwellen aufgrund des Unterschiedes in der zurückgelegten Strecke ein Gangunterschied Δg , der zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz führen kann (siehe Abbildung 2.10). An dieser Stelle wird die Streuphase S eingeführt. Sie ersetzt

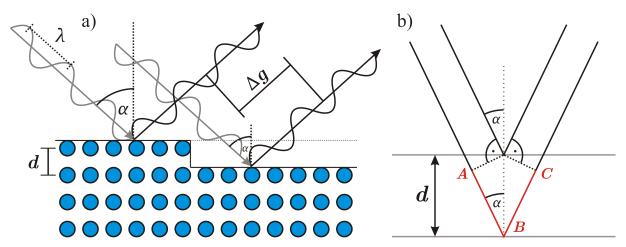


Abbildung 2.10: a) Gangunterschied Δg zweier Elektronenwellen mit der De-Broglie-Wellenlänge λ an einer Stufenkante der Höhe d und dem Einfallswinkel α . b) Verdeutlichung des Gangunterschiedes (rot).

den vertikalen Streuvektor \vec{K}_{\perp} durch eine dimensionslose Größe und gibt Informationen über das Interferenzverhalten der Elektronen. Für den Gangunterschied Δq zwischen zwei

gestreuten Wellen gilt aufgrund der vorliegenden Geometrie und der Bragg-Bedingung

$$\Delta g = \overline{AB} + \overline{BC} = 2 \cdot \overline{AB} = 2 \cdot d\cos(\alpha) = S\lambda. \tag{2.29}$$

Dabei ist d die Höhe der atomaren Stufe und α der Einfallswinkel der Welle. Die Streuphase S beschreibt also den Gangunterschied in Vielfachen der De-Broglie-Wellenlänge λ der Elektronen. Diese interferieren konstruktiv für ganzzahlige Werte für S, sind also "In-Phase", und destruktiv für halbzahlige Werte ("Out-Phase"). Setzt man nun die Wellenzahldefinition

$$\left|\vec{k}\right| = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{2.30}$$

mit ihrem senkrechten Anteil

$$\left|\vec{k}_{\perp}\right| = \left|\vec{k}\right| \cos(\alpha) \tag{2.31}$$

in Gleichung 2.29 ein, so kann diese zu

$$S = \frac{\left|\vec{K}_{\perp}\right|d}{2\pi} \tag{2.32}$$

umgestellt werden. Setzt man nun die De-Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} \tag{2.33}$$

in Gleichung 2.29 ein, so ergibt sich die Streuphasen-Energiebeziehung

$$S(E) = \frac{2d\cos(\alpha)\sqrt{2m_eE}}{h}.$$
 (2.34)

Damit ist es über die Elektronenenergie möglich, für jedes Material mit bekanntem Lagenabstand d die gewünschte Streuphase einzustellen. Es lässt sich aber auch der umgekehrte Weg gehen und der Lagenabstand anhand der Streuphasen bestimmen.

In Abschnitt 2.4.1 wurde gezeigt, dass die Reflexprofile bei einer idealen Oberfläche durch eine Deltafunktion beschrieben werden. Interferenz, die durch die Beugung an atomaren Stufen zustande kommt, führt jedoch zu einer Verbreiterung der Reflexe. Stufen können als Verschiebungen der Einheitszelle um ein Vielfaches eines Lagenabstandes $\vec{d} \cdot h(\vec{n})$ in vertikaler Richtung angesehen werden. Dabei wird aber immer noch angenommen, dass sich die Atome auf ihren Gitterplätzen befinden. Der Gitterfaktor in Gleichung 2.26 kann somit nicht vereinfacht werden. Ersetzt man nun den vertikalen Streuvektor \vec{K}_{\perp} durch die Streuphase S, so ergibt sich

$$G(\vec{K}_{||}, S) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{n}} \Phi(\vec{n}, S) \cdot e^{i\vec{K}_{||}(\vec{a}_x \cdot n_x + \vec{a}_y \cdot n_y)}$$
(2.35)

mit der Phasenkorrelation

$$\Phi(\vec{n}, S) = \sum_{h = -\infty}^{\infty} C(\vec{n}, h) \cdot e^{i2\pi Sh} . \tag{2.36}$$

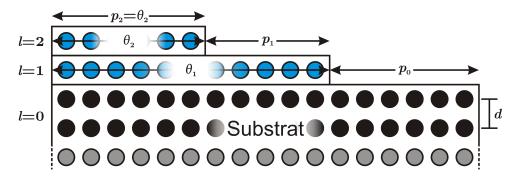


Abbildung 2.11: Modell einer Oberfläche, die mit zwei Schichten der Bedeckungen θ_1 und θ_2 bedeckt ist. Diese haben die Höhe einer atomaren Stufe d. Der sichtbare Anteil der Bedeckung der l-ten Schicht wird p_l bezeichnet.

Da der Gitterfaktor die Fouriertransformierte der Paarkorrelation $C(\vec{n},h)$ ist, werden die Reflexprofile durch ihr Aussehen bestimmt. Dadurch können anhand der Reflexprofile Informationen über die Größe und die Verteilung von Stufen gewonnen werden. Um die Oberflächenmorphologie genauer beschreiben zu können, wird ein einfaches Modell angenommen, das in Abbildung 2.11 dargestellt wird. Hierbei ist das Substrat teilweise von atomaren Lagen bedeckt, θ_l und $p_l = \theta_l - \theta_{l+1}$ bezeichnen jeweils die absolute und die sichtbare Bedeckung der l-ten Lage in Monolagen (ML). Zudem gibt p_l die Wahrscheinlichkeit an, dass die Elektronenwelle in der l-ten Lage zurückgestreut wird.

Nach Lent et al. [15] kann die Paarkorrelation für eine Oberfläche mit einer endlichen Anzahl von Lagen als

$$C(\vec{n}, h) = \begin{cases} C_h \left[1 - \varphi_h(\vec{n}) \right] & \text{für } h \neq 0 \\ 1 - \sum_{h \neq 0} C(\vec{n}, h) & \text{für } h = 0 \end{cases}$$
 (2.37)

mit

$$\varphi_h(\vec{n} = \vec{0}) = 1 \text{ und } \lim_{|\vec{n}| \to \infty} \varphi_h(\vec{n}) = 0$$

beschrieben werden. Die Funktion $\varphi_h(\vec{n})$ beschreibt die Paarkorrelation $C(\vec{n}, h)$ zwischen den beiden Grenzwerten $C(0, h \neq 0) = 0$ und $C(|\vec{n}| \to \infty, h \neq 0) = C_h$, der Verlauf hängt im Detail von der Terrassenlängenverteilung ab. Der Koeffizient C_h berechnet sich aus der Schichtverteilung p_l :

$$C_h = \sum_{l} p_{l+h} \cdot p_l \,. \tag{2.38}$$

Mit dieser Darstellung der Paarkorrelation lässt sich Gleichung 2.35 nach Lent et al. [15] schreiben als

$$G(\vec{K}_{||}, S) = G_0(S)\delta(\vec{K}_{||}) + [1 - G_0(S)] \Phi_{Stufe}(\vec{K}_{||}, S)$$
(2.39)

mit

$$G_0(S) = \sum_h C_h \cos(2\pi hS)$$

und

$$[1 - G_0(S)] \Phi_{Stufe}(\vec{K}_{||}, S) = \sum_{h \neq 0} C_h [1 - \cos(2\pi h S)] \Phi_h(\vec{K}_{||}).$$

Hier ist $\Phi_h(\vec{K}_{||})$ die Fouriertransformierte der Funktion $\varphi_h(\vec{n})$. Der Gitterfaktor spaltet somit in zwei Anteile auf - in eine zentrale Spitze, die wie eine ideale Oberfläche durch δ -Funktionen beschrieben wird, und eine Schulter, die die Fouriertransformierte der Terrassenlängenverteilung ist. Beide Anteile sind abhängig von der Streuphase, verhalten sich aber gegenphasig. Bei "In-Phase" (S ganzzahlig) interferieren die Elektronen konstruktiv und nur die zentrale Spitze ist zu beobachten, das Reflexprofil ist nicht sensitiv auf jegliche Oberflächenrauheiten (Stufen). Bei "Out-Phasen" liegt destruktive Interferenz vor und das Profil ist sensitiv auf Rauheiten, es ist nur die diffuse Schulter zu beobachten. Dazwischen findet eine Überlagerung statt (vgl Abb. 2.12). Aus der energieabhängigen Analyse der Reflexprofile lassen sich Informationen über die Oberflächenmorphologie gewinnen. Die Intensitätsvariation der zentrale Spitze liefert Aussagen über die vertikale Rauheit (Schichtverteilung); die laterale Rauheit (Terrassenlängenverteilung) lässt sich aus der Reflexverbreiterung gewinnen.

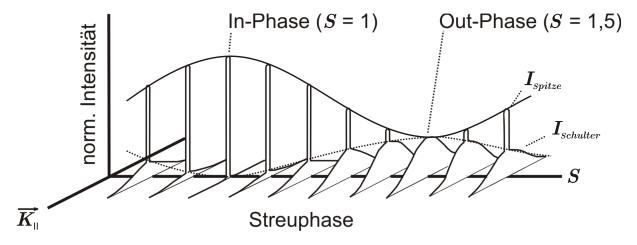


Abbildung 2.12: Abhängigkeit des Intensitätsprofils von der Streuphase bei gestufter Oberfläche. Die Spitzen- und die Schulterintensität verhalten sich gegenphasig. Entnommen aus [9] und bearbeitet.

2.4.3 Vertikale Rauheit

Aus Gleichung 2.39 wird ersichtlich, dass es bei atomaren Stufen zu einer Aufspaltung des Reflexes in eine diffuse Schulter und eine zentrale Spitze kommt. Aus letzterer lassen sich Informationen über die Schichtverteilung an der Oberfläche gewinnen. In der Nähe

des (00)-Reflexes ($\vec{K}_{||}\approx 0)$ gilt für die zentrale Spitze

$$G_0(S) = \left| \sum_{h} p_h \cdot e^{i2\pi hS} \right|^2 \tag{2.40}$$

$$= \sum_{h,l} p_{(h+l)} p_l \cdot e^{i2\pi(h+l)S} \cdot e^{-i2\pi lS}$$
(2.41)

$$= \sum_{h} C_h \cdot e^{i2\pi hS} \text{ mit } C_h = \sum_{l} p_{(h+l)} p_l.$$
 (2.42)

Eine wichtige statistische Größe, die man aus der G(S)-Analyse gewinnen kann ist die Rautiefe Δ , auch RMS-Rauheit (root-mean-squared) genannt. Sie errechnet sich aus dem Mittel der Abweichungsquadrate:

$$\Delta = d \cdot \sqrt{\langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2} \,. \tag{2.43}$$

Die Rautiefe kann durch die Krümmung der $G_0(S)$ -Kurve in der Nähe einer In-Phase ermittelt werden [16]. Wenn man $G_0(S)$ in der Nähe einer In-Phase durch eine Taylorreihe entwickelt, ergibt sich durch eine anschließende Fouriertransformation für die zentrale Spitze

$$G_0(S) = \left[1 - \Delta^2(\delta S)^2\right].$$
 (2.44)

Dabei ist $\delta S = S - S_0$ die Abweichung von der In-Phase S_0 . Durch eine Näherung mit einer Gaussfunktion folgt für Gleichung 2.44

$$G_0(S) \approx e^{-(\frac{\Delta}{d})^2 (2\pi(\delta S))^2}$$
 (2.45)

Somit lässt sich die Rautiefe direkt aus der Halbwertsbreite $\delta S_{1/2}$ der angenäherten Gausskurve ermitteln. Für diese gilt:

$$\Delta = \frac{d \cdot \sqrt{\ln(2)}}{\pi(\delta S_{1/2})} \,. \tag{2.46}$$

Für die Auswertung ist es günstig die Werte gegen die Wurzel der Elektronenenergie statt gegen die Streuphase aufzutragen, sodass nach dem Ersetzen der Streuphase S durch den Ausdruck 2.34 in den Gleichungen 2.45 und 2.46

$$G_0(\sqrt{E}) \approx e^{-\Delta^2 \left(\frac{4\pi \cos(\alpha)}{\sqrt{150.4}} \cdot \left(\delta\sqrt{E}\right)\right)^2}$$
(2.47)

folgt, mit $\delta\sqrt{E}=\sqrt{E}-\sqrt{E_{In}}$ als Abweichung von der In-Phase. Der Term $\sqrt{150.4}$ ergibt sich durch das Einsetzen der Elektronenmasse m_e und des planckschen Wirkungsquantums h in 2.34. Dadurch folgt für die Rautiefe

$$\Delta \left[\mathring{A}\right] = \frac{\sqrt{\ln(2) \cdot 150.4}}{2\pi \cos(\alpha) \cdot \text{FWHM}}$$
 (2.48)

mit der ermittelten Halbwertsbreite FWHM des Peaks in $(eV)^{-1/2}$. Der Einfallswinkel α der Elektronen beträgt für den (00)-Reflex aufgrund der Geometrie des Aufbaus 4° (siehe

Kapitel 4.2).

Die G(S)-Kurve liefert zudem den vertikalen Lagenabstand d, als eine weitere wichtige Größe. Nach 2.34 gilt für diesen:

$$d\left[\mathring{A}\right] = \frac{\sqrt{150.4}}{2 \cdot \cos(\alpha)} \cdot \frac{S}{\sqrt{E}}.$$
 (2.49)

Aus dem Abstand zweier benachbarter Streuphasen $\Delta S = S_{n+1} - S_n = 1$, also zweier Maxima der G(S)-Kurve, und den dazugehörigen Energien $\sqrt{E_{n+1}}$ und $\sqrt{E_n}$ lässt sich somit nach

$$d\left[\mathring{A}\right] = \frac{\sqrt{150.4}}{2 \cdot \cos(\alpha)} \cdot \frac{1}{\sqrt{E_{n+1}} - \sqrt{E_n}}$$
(2.50)

der Lagenabstand ermitteln.

Das Experiment ist auf die Aufnahme von Intensitäten beschränkt, sodass der $G_0(S)$ -Wert als Anteil der integralen Spitzenintensität von der Gesamtintensität bestimmt wird:

$$G_0(S) = \frac{\int_{BZ} d^2 \vec{K}_{||} \cdot I_{Spitze}(\vec{K}_{||})}{\int_{BZ} d^2 \vec{K}_{||} \cdot I_{Gesamt}(\vec{K}_{||})}$$
(2.51)

$$= \frac{\int_{BZ} d^2 \vec{K}_{||} \cdot I_{Spitze}(\vec{K}_{||})}{\int_{BZ} d^2 \vec{K}_{||} \cdot I_{Spitze}(\vec{K}_{||}) + \int_{BZ} d^2 \vec{K}_{||} \cdot I_{Schulter}(\vec{K}_{||})}.$$
 (2.52)

In guter Näherung kann für die integrale Intensität eines zweidimensionalen Peaks

$$\int_{BZ} d^2 \vec{K}_{||} \cdot I(\vec{K}_{||}) \approx I_{max} \cdot \text{FWHM}^2$$
(2.53)

angenommen werden, wobei I_{max} die maximale Peakintensität und FWHM seine Halbwertsbreite ist.

2.4.4 Laterale Rauheit

Wie zuvor erwähnt, kann die laterale Rauheit durch die Analyse der diffusen Schulter untersucht werden. Dabei können aus der sogenannten H(S)-Analyse, also bei der Betrachtung der Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Streuphase, Größen wie der Lagenabstand, mittlere Terrassenbreite, Mosaikwinkel und Korngröße ermittelt werden. Zunächst wird eine eindimensionale Oberfläche mit zufällig verteilten Stufen angenommen. Nach Wollschläger [17] kann der Gitterfaktor aus Gleichung 2.39 als

$$G(\vec{K}) = \frac{1}{2\left[1 - \cos\left(aK_{||}\right)\right]} \left[\frac{(1 - \beta_S(K_{\perp}))(1 - \beta_T(K_{||}))}{(1 - \beta_S(K_{\perp})\beta_T(K_{||}))} + \text{c.c.}\right]$$
(2.54)

geschrieben werden. Hier sind $\beta_S(K_{\perp})$ und $\beta_T(K_{\parallel})$ die Fouriertransformierten der Höhenverteilung $P_S(h)$ und der Terrassenlängenverteilung $P_T(\Gamma)$:

$$\beta_S(K_\perp) = \sum_h P_S(h) \cdot e^{idK_\perp h}$$

$$\beta_T(K_{||}) = \sum_{\Gamma} P_T(\Gamma) \cdot e^{iaK_{||}\Gamma}.$$

Des Weiteren muss die Terrassenlängenverteilung genauer angegeben werden. Hierbei sind die geometrische und die Gammaverteilung die beiden grundlegendsten, wobei auf die letztere nur kurz eingegangen wird, da in dieser Arbeit die geometrische Verteilung angenommen wird (siehe Kapitel 5.2).

Bei der Gammaverteilung nimmt man an, dass die Terrassenbreiten um einen bestimmten Wert variieren. Dann gilt

$$P_{Gamma}(\Gamma) \approx \Gamma^{\frac{\langle \Gamma \rangle^2}{\sigma^2} - 1} \cdot e^{-\frac{\langle \Gamma \rangle^2}{\sigma} \Gamma}$$
 (2.55)

mit $\sigma^2 = \langle \Gamma^2 \rangle - \langle \Gamma \rangle^2$. Das Schulterprofil wird durch zwei Lorentz-Funktionen, die gleich weit vom Zentrum verschoben sind, beschrieben. In der zweidimensionalen Betrachtung ergibt sich eine Ringstruktur um den zentralen Peak [18].

Die geometrische Verteilung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Häufigkeit der Terrassen mit steigender Terrassenlänge exponentiell abnimmt. Sie wird durch

$$P_{Geometrisch}(\Gamma) = \langle \Gamma \rangle^{-1} \cdot e^{\frac{-\Gamma}{\langle \Gamma \rangle}}$$
 (2.56)

beschrieben. Setzt man nun die geometrische Verteilung in Gleichung 2.54 ein und nimmt zudem eine symmetrische Stufenhöhenverteilung an, so wird das Reflexprofil durch eine Lorentzfunktion beschrieben [19]:

$$G(\vec{K}) \propto \frac{1}{\kappa^2 + (aK_{||})^2} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{1 - \beta_S(K_{\perp})}{a \langle \Gamma \rangle}.$$
 (2.57)

Die mittlere Terrassenweite $\langle \Gamma \rangle$ ist in diesem Fall ein einheitsloses Vielfaches der Gitterkonstante a.

Folglich gilt für die Halbwertsbreite der Lorentzfunktion

$$\Delta K_{\parallel} = \frac{2\left(1 - \beta_S(K_{\perp})\right)}{a\left\langle\Gamma\right\rangle} \,. \tag{2.58}$$

Unter der Annahme, dass nur Streuung an Einfachstufen stattfindet, kann β_S durch eine Kosinusfunktion angenähert werden [17], sodass für die Halbwertsbreite

$$\Delta K_{||} = \frac{2\left(1 - \cos(K_{\perp}d)\right)}{a\left\langle\Gamma\right\rangle} \tag{2.59}$$

folgt. In experimentellen Daten wird der laterale Streuvektor oft in Prozent Brillouin-Zone (BZ) angegeben. Dies ist eine Skalierung des reziproken Raumes, bei der der Abstand a zwischen zwei benachbarten Fundamentalreflexen als 100%BZ definiert ist. Für die Umrechnung gilt:

$$K_{||} = \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{K_{BZ}}{100\% \text{BZ}}.$$
 (2.60)

Hier ist K_{BZ} der laterale Streuvektor angegeben in Prozent Brillouin-Zone. Somit lässt sich Gleichung 2.59 zu

$$FWHM_{\%BZ}(K_{\perp}) = \frac{a \cdot 100\%BZ}{\pi} \left(\frac{1 - \cos(K_{\perp}d)}{a \langle \Gamma \rangle} \right)$$
 (2.61)

umformen.

Bisher wurde nur der eindimensionale Fall betrachtet, jedoch werden die Elektronen im Experiment an einer zweidimensionalen Oberfläche gestreut. Durch eine Modifizierung der Lorentzfunktion aus Gleichung 2.57 zu

$$G(\vec{K}) \propto \frac{1}{\left(\kappa^2 + (aK_{||})^2\right)^{3/2}},$$
 (2.62)

kann das Modell auf zwei Dimensionen erweitert werden. Der Exponent 3/2 folgt aus der Erweiterung der Paarorrelationsfunktion auf zwei Dimensionen [20]. Voraussetzung dafür ist eine isotrope Verteilung der Stufen in alle lateralen Richtungen. Die Halbwertsbreite wird folglich modifiziert zu

$$FWHM_{\%BZ}(K_{\perp}) = \sqrt{2^{2/3} - 1} \cdot \frac{a \cdot 100\%BZ}{\pi} \left(\frac{1 - \cos(K_{\perp}d)}{a \langle \Gamma \rangle} \right). \tag{2.63}$$

Aus diesem Zusammenhang lässt sich in einer Out-Phase (S halbzahlig) die mittlere Terrassenlänge aus der Halbwertsbreite der Schulter bestimmen:

$$\langle \Gamma \rangle_{\mathring{A}} = \sqrt{2^{2/3} - 1} \cdot \frac{a \cdot 100\% BZ}{\pi} \cdot \frac{2}{\text{FWHM}_{\%BZ}}.$$
 (2.64)

In diesem Fall wird die Terrassenlänge in Å angegeben mit $\langle \Gamma \rangle_{\mathring{A}} = \langle \Gamma \rangle \cdot a$.

2.4.5 Mosaike

Bisher wurden nur atomare Stufen bei der H(S)-Analyse betrachtet. Eine Oberfläche kann jedoch auch andere Defekte haben, die Einfluss auf die Halbwertsbreite der Reflexe haben. Mosaike sind leicht gegeneinander verkippte kristalline Bereiche, die oft in heteroepitaktischen Systemen entstehen, in denen sie Verspannungen ausgleichen, die z.B. bei einer hohen Gitterfehlanpassung zwischen Substrat und Film entstehen. Bei Mosaiken ohne Vorzugsrichtung kann eine Gaussverteilung der Mosaikwinkel ϑ mit einer Standardabweichung $\Delta\vartheta\neq 0$ (Mosaikwinkelvarianz) angenommen werden [13]. Dies führt zu einer Verbreiterung der Reflexe bei höheren Elektronenenergien. Zudem führt die mittlere Korngröße D_{lat} aufgrund von inkohärenter Interferenz der einzelnen Körner zu einer zusätzlichen konstanten Verbreiterung der Reflexe [21]:

$$\Delta K_{\parallel,KG} = \frac{2}{aD_{lat}} \,. \tag{2.65}$$

Hier wird D_{lat} analog zu der Terrassenweite in Kapitel 2.4.4 als einheitsloses Vielfaches der Gitterkonstante a angegeben.

Die Gesamtverbreiterung $\Delta K_{||}$ ist nach Abbildung 2.13 die Summe aus der konstanten Verbreiterung durch die Korngrößen und die energieabhängige Verbreiterung durch die Mosaikwinkelvarianz:

$$\Delta K_{||} = \Delta K_{||,KG} + \Delta K_{||,MV} = \frac{2}{aD_{lat}} + 2\Delta K_{\perp} \tan\left(\frac{\Delta\vartheta}{2}\right). \tag{2.66}$$

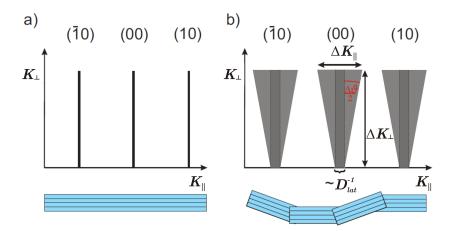


Abbildung 2.13: a) Die Beugungsstangen einer idealen Oberfläche sind unendlich scharf und nur einer instrumentellen Verbreiterung ausgesetzt. b) Bei einer Oberfläche mit Mosaiken steigt die Halbwertsbreite linear mit K_{\perp} , diese hängt mit der Mosaikwinkelvarianz $\Delta \vartheta$ zusammen. Die mittlere Korngröße führt zu einer weiteren konstanten Verbreiterung des Reflexes. Entnommen aus [22] und bearbeitet.

Die Berücksichtigung dieser Verbreiterung durch die Mosaike führt zu einer Modifikation von Gleichung 2.61 zu

$$\text{FWHM}_{\%BZ}(K_{\perp}) = \frac{a \cdot 100\% \text{BZ}}{\pi} \left(\frac{1 - \cos(K_{\perp}d)}{a \langle \Gamma \rangle} + \frac{2}{aD_{lat}} + 2K_{\perp} \tan\left(\frac{\Delta \vartheta}{2}\right) \right) (2.67)$$

beziehungsweise beim 2-dimensionalen Fall zu

$$FWHM_{\%BZ}(K_{\perp}) = \sqrt{2^{2/3} - 1} \cdot \frac{a \cdot 100\%BZ}{\pi} \cdot \left(\frac{1 - \cos(K_{\perp}d)}{a\langle\Gamma\rangle} + \frac{2}{aD_{lat}} + 2K_{\perp} \tan\left(\frac{\Delta\vartheta}{2}\right)\right). \tag{2.68}$$

Ein beispielhafter Verlauf der H(S)-Kurve mit dem Einfluss von Mosaiken ist in Abbildung 2.14 dargestellt.

Ein weiterer Oberflächendefekt sind Domänen. Dies sind Bereiche der Oberfläche, die die gleiche Phase besitzen oder um die gleiche Verrückung vom Grundgitter verschoben sind. Sie kommen z.B. dadurch zustande, dass das Wachstum verschiedener Phasen an mehreren Stellen der Oberfläche unabhängig voneinander stattfindet. Sobald zwei Domänen aufeinander treffen, können sie zu einer größeren Domäne verschmelzen, wenn ihre Strukturen "In-Phase" sind. Anderenfalls sind es zwei Antiphasendomänen (APD) [23].

In einer vereinfachten Annahme kann man sie genauso wie Mosaikkörner betrachten, die jedoch nicht verkippt sind [19]. Durch ihre mittlere Domänengröße kommt genauso wie bei Mosaiken eine konstante Verbreiterung der Reflexe zustande. Somit lässt sich Gleichung 2.65 auch auf Domänen beziehen [21]. Bei Antiphasendomänen von Überstrukturen sind die Fundamentalreflexe, also Reflexe, die bei der Oberfläche ohne Überstruktur vorhanden sind, nicht verbreitert [17].

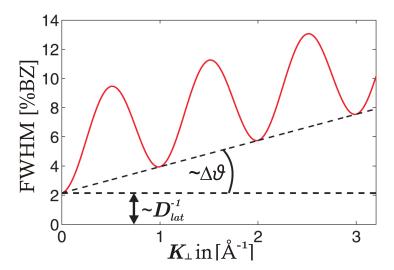


Abbildung 2.14: Halbwertsbreite eines Reflexes in Abhängigkeit der Streuphase S mit dem Einfluss von Mosaiken. Der lineare Anstieg kommt durch die Mosaikwinkelvarianz $\Delta \vartheta$ zustande, die zusätzliche konstante Verbreiterung durch die mittlere Korngröße D_{lat} . Entnommen aus [22] und bearbeitet.

2.4.6 Facetten

Bei einer flachen Oberfläche erwartet man Reflexe an den Stellen des reziproken Gittervektors (vgl. Kapitel 2.3). Wenn jedoch Facetten vorhanden sind, also Inseln mit regelmäßig angeordneten Terrassen, geneigt um den Winkel α , so können weitere Reflexe auftreten. Dieser Neigungswinkel ist diskret und entspricht einer spezifischen Kristallebene, die durch $Millersche\ Indizes\ (hkl)$ charakterisiert werden kann. In Abbildung 2.15 wird eine Facette und der dazugehörige Schnitt aus dem reziproken Raum dargestellt.

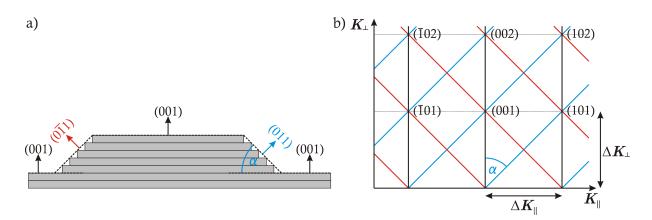


Abbildung 2.15: a) Darstellung zweier Facetten auf einer (001)-Oberfläche, die um den Winkel α verkippt sind. Diese führen zu verkippten Beugungsstangen in b). Entnommen aus [24] und bearbeitet.

Die Beugungsstangen der Facette sind um den selben Winkel α gegen die Oberflächennormale verkippt, sodass während des Beugungsexperimentes zusätzliche Reflexe zu beobachten sind, deren Position $\vec{K}_{||}$ energieabhängig ist. Die Orientierung einer Facette kann durch

die 3-dimensionale Bragg-Bedingung bestimmt werden. Es müssen zwei Bragg-Reflexe gefunden werden, die von der Stange geschnitten werden - die Differenz der Millerschen Indizes dieser Reflexe entspricht der Orientierung der Facette. Für den Winkel α gilt demnach

$$\tan\left(\alpha\right) = \frac{\Delta K_{||}}{\Delta K_{||}} \tag{2.69}$$

mit $\Delta K_{||}$ und ΔK_{\perp} als die Differenz der Schnittpunkte der Facette mit den beiden Beugungsstangen.

2.4.7 Instrumentelle Verbreiterung

Selbst das Reflexprofil einer idealen, glatten Oberfläche wäre nicht, wie in 2.4.1 angenommen, unendlich scharf, sondern würde aufgrund des endlichen Auflösungsvermögens der SPA-LEED-Apparatur eine instrumentelle Verbreiterung erfahren [11]. Diese Verbreiterung muss bei der Analyse der Reflexprofile mit einbezogen werden, damit die Ergebnisse möglichst genau sind.

Mathematisch beschreiben lässt sich das gemessene Profil I_{real} durch eine Faltung des idealen Reflexprofils I_{ideal} mit der Instrumentfunktion $T(\vec{K})$:

$$I_{real}\left(\vec{K}\right) = I_{ideal}\left(\vec{K}\right) \otimes T\left(\vec{K}\right)$$
 (2.70)

Die Instrumentfunktion kann dabei durch eine Gaussfunktion genähert werden. Die instrumentelle Verbreiterung kann näherungsweise durch das Ausmessen einer möglichst glatten Oberfläche in den In-Phasen bestimmt werden, da das Reflexprofil nur noch durch das endliche Auflösungsvermögen der Apparatur bestimmt wird.

Die instrumentelle Grenze der Detektion von Strukturen wird als Transferweite

$$t = a \frac{K_{10}}{h_t} = \frac{2\pi}{h_t} \tag{2.71}$$

bezeichnet [25]. Hier ist h_t die Halbwertsbreite der instrumentellen Verbeiterung, K_{10} der Abstand zweier Beugungsreflexe und a der dazugehörigen Atomabstand. Sei $x = \Delta h_t/h_t$ die relative Ungenauigkeit der instrumentellen Verbreiterung, so gilt für die maximale Größe D_{max} der für das LEED-Instrument noch sichtbaren Strukturen nach Henzler [25]:

$$D_{max} = \frac{t}{\sqrt{2x}} \,. \tag{2.72}$$

Für die Korrektur der Reflexprofile anhand der Instrumentfunktion, müsste eine Entfaltung vorgenommen werden. Diese ist jedoch mathematisch nicht ganz einfach und nicht immer möglich. In guter Näherung kann aber die korrigierte Halbwertsbreite h_K ermittelt werden, indem die Halbwertsbreite der instrumentellen Verbreiterung h_I von der des gemessenen Profils h_M abgezogen wird [26]:

$$h_K = h_M - h_I. (2.73)$$

2.5 Auger Elektronen Spektroskopie

Die Auger Elektronen Spektroskopie (AES) ist eine Methode, um die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche zu charakterisieren. Sie beruht dabei auf dem Auger-Effekt, der in Abbildung 2.16 dargestellt wird.

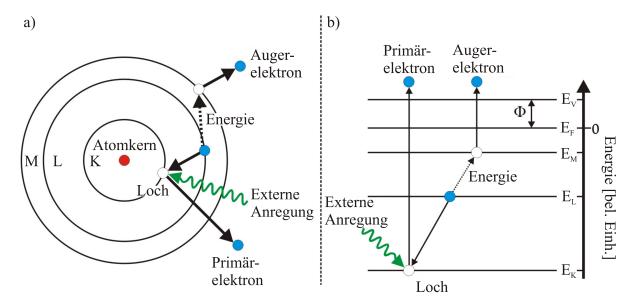


Abbildung 2.16: a) Schematische Darstellung des Auger-Effektes am Beispiel eines KLM-Übergangs in einem Atom. b) Energieschema des KLM-Übergangs in einem Festkörper. Ein Elektron in der K-Schale wird extern angeregt und herausgelöst, dabei hinterlässt es einen unbesetzten Zustand (Loch). Dieser wird von einem Elektron aus der L-Schale aufgefüllt und die freigewordene Energie wird an ein weiteres Elektron aus der M-Schale abgegeben. Dieses wird als Augerelektron emittiert. In einem Festkörper muss zusätzlich noch die Austrittsarbeit Φ zwischen Fermienergie E_F und Vakuum-Niveau E_V aufgebracht werden. Entnommen aus [27] und bearbeitet.

Ein Elektron aus einer kernnahen Atomschale wird extern mit einer Energie im Bereich von 2 keV bis 10 keV angeregt und herausgelöst. Es entsteht ein unbesetzter Zustand, der energetisch ungünstig ist, sodass dieser von einem Elektron aus einem höheren Niveau wieder aufgefüllt wird. Die anschließend freigewordene Energie kann in zwei zueinander konkurrierenden Prozessen abgegeben werden. Einerseits kann die Energie in Form eines Photons abgegeben werden. Dieser Prozess wird als Röntgenfluoreszenz bezeichnet und ist bis zu Energieübergängen von 500 eV, also bei leichteren Elementen, vernachlässigbar und erst im Bereich von etwa 2000 eV in seiner Effizienz vergleichbar mit dem Auger-Effekt. Bei diesem wird mit der freigewordenen Energie ein weiteres Elektron aus einem höheren Niveau herausgelöst, das als Augerelektron emittiert wird. Seine kinetische Energie ist durch

$$E_{XYZ} = E_X - E_Y - E_Z - \Phi \tag{2.74}$$

gegeben. Das jeweilige Elektron mit seiner Energie $E_{X,Y,Z}$ wird durch die Indizes XYZ charakterisiert, die seine jeweilige Atomschale bezeichnen, dabei ist X die Schale des ersten extern angeregten kernnahen Elektrons, Y die Schale des zweiten Elektrons, das den

unbesetzten Zustand wieder auffüllt und Z die Schale des Elektrons, an das die überschüssige Energie abgegeben und das anschließend als Auger-Elektron emittiert wird. Die Austrittsarbeit aus dem Material wird mit Φ bezeichnet. Gleichung 2.74 zeigt außerdem, dass die kinetische Energie eines Auger-Elektrons unabhängig von der Anregungsenergie ist.

Da die Energieniveaus der Atomschalen charakteristisch für jedes Element sind, kann man durch die Aufnahme eines Spektrums die Augerelektronen anhand ihrer kinetischen Energie einem Element eindeutig zuordnen und so die chemische Zusammensetzung der Probe bestimmen. Der Augereffekt kann bei allen Elementen, die schwerer als Helium sind, auftreten, da bei ihm immer drei Elektronen beteiligt sind.

Analog zu der Eindringtiefe der niederenergetischen Elektronen in Kapitel 2.4, beträgt auch die Ausdringtiefe der Augerelektronen, die sich im Energiebereich von $10-2000\,\mathrm{eV}$ befinden, etwa $10\,\text{Å}$ (vgl. Abbildung 2.7), wodurch es eine sehr oberflächensensitive Messmethode ist.

2.5.1 Quantitative Analyse

Mithilfe der Auger Elektronen Spektroskopie lassen sich auch quantitative Aussagen über die Stöchiometrie einer Probe treffen, indem man im Spektrum die Größe der einzelnen Peaks miteinander vergleicht.

Beim Augerspektrum wird meistens ein relativ kleines Signal von einem großen Untergrund überlagert, der durch Sekundärelektronen (Elektronen, die mehrere Energieverluste vollziehen) zustande kommt [23]. Aus diesem Grund ist es üblich, dass sich das differenzierte Spektrum dN(E)/dE angeschaut wird, das mithilfe eines Lock-In-Verstärkers erzeugt wird. Der Vergleich eines differenzierten und eines nicht-differenzierten Spektrums ist beispielhaft in Abbildung 2.17 dargestellt.

Bei der Bestimmung der Konzentration eines Elementes X in einer Verbindung aus den Elementen X und Y anhand des Auger-Signals treten häufig Probleme auf, da viele Parameter wie z.B. der Ionisationsquerschnitt σ der Schalenelektronen oder die Wahrscheinlichkeit für einen XYZ-Auger-Übergang γ_{XYZ} , die zur Berechnung benötigt werden, nicht bekannt sind. Aus diesem Grund werden die Berechnungen oft relativ zu einem Standard-Spektrum, oft dem von reinem Silber, angestellt. Die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung eines Auger-Elektrons hängt sowohl von der Ordnungszahl des Elementes als auch von dem Wirkungsqueschnitt der Primärelektronen ab. Darum wird an dieser Stelle der relative Sensitivitätsfaktor S_X zwischen dem Element X und einer Standardprobe (hier Silber) eingeführt:

$$S_X(E_p) = \left(\frac{A+B}{A}\right) \frac{I_X^H}{K_X I_{Aq}^H} \,. \tag{2.75}$$

Dieser Faktor ist abhängig vom verwendeten System und kann in einem dazugehörigen Standardwerk ([29]) nachgeschaut werden. Hier sind I_X^H und I_{Ag}^H die Peak-to-Peak-Intensitäten (PPH) der Signale des Elementes X und des Silber bei der dazugehörigen Primärelektronenenergie E_p . Die Peak-to-Peak-Intensität ist die Differenz der maximalen Ausschläge des Auger-Peaks im differenzierten Spektrum (siehe Abb. 2.17). K_X ist ein Skalierungsfaktor, der ebenfalls dem systembezogenen Standardwerk entnommen werden kann. A und B sind die Indizes der chemischen Formel $X_A Y_B$. In Abbildung 2.18 werden

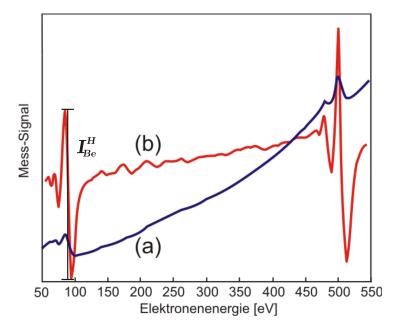


Abbildung 2.17: Vergleich eines a) nicht differenzierten und eines b) differenzierten Augerspektrums am Beispiel von Beryllium. Im differenzierten Fall ist das Auger-Signal im Vergleich zum Untergrund deutlicher zu erkennen. I_{Be}^H ist die Peak-to-Peak-Intensität des Beryllium-KLL-Übergangs, der andere Peak gehört zum Sauerstoff-KLL-Übergang. Entnommen aus [28].

die relativen Sensitivitätsfaktoren für verschiedene Elemente dargestellt. Bei einer Messung mit identischer Primärenergie kann auf diese Weise die atomare Konzentration C_X des Elementes X nach

$$C_X = \frac{I_X^H}{I_{Ag}^H S_X d_X} \tag{2.76}$$

bestimmt werden. Hier ist d_X ein systemspezifischer Skalierungsfaktor, der jedoch meistens unbekannt ist.

Vereinfacht wird die Auswertung, wenn man sich nicht auf eine Standardprobe bezieht, sondern eine relative Konzentration, also ein Verhältnis zweier Stoffe X und Y, angibt. Dadurch kürzt sich der Skalierungsfaktor d_X raus, sodass nur noch die jeweiligen Peakto-Peak-Intensitäten $I_{X,Y}^H$ und die relativen Sensitivitätsfaktoren $S_{X,Y}$ eine Rolle spielen. Für das relative Konzentrationsverhältnis C_{Rel} von X und Y ergibt sich somit

$$C_{Rel} = \frac{C_X}{C_Y} = \frac{I_X^H \cdot S_Y}{I_Y^H \cdot S_X} \tag{2.77}$$

beziehungsweise lässt sich auch ein normiertes Konzentrationsverhältnis

$$C_X^{Norm} = \frac{C_X}{\sum_{\alpha} C_{\alpha}} = \frac{I_X^H}{S_X} / \sum_{\alpha} \frac{I_{\alpha}^H}{S_{\alpha}}$$
 (2.78)

angeben.

Die Auger-Analyse eignet sich zudem auch zur Ermittlung der Schichtdicke. Diese Berechnungen sind jedoch sehr kompliziert, sodass einige Annahmen und Näherungen getroffen

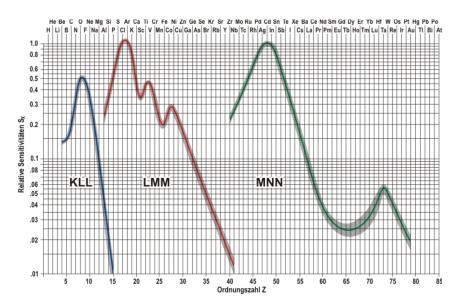


Abbildung 2.18: Relativer Sensitivitätsfaktor S_X in Abhängigkeit der Ordnungszahl für eine Primärenergie von 3 keV. Entnommen aus [29].

werden müssen. Nach Mróz [30] können unter der Annahme einer homogenen und glatten Schicht, senkrechten Elektroneneinfalls und der Vernachlässigung des unterschiedlichen Rückstreuverhaltens von Substrat und Adsorbatschicht die Auger-Signale des Substrats I_S^H und der Schicht I_F^H dargestellt werden als:

$$I_S^H = S_S \cdot e^{-D/\lambda_S} \qquad \text{und} \qquad (2.79)$$

$$I_A^H = S_A \cdot \left[1 - e^{-D/\lambda_A} \right] \,. \tag{2.80}$$

Dabei sind λ_S und λ_A die mittleren freien Weglängen der Elektronen aus dem Substrat und aus der Adsorbatschicht mit der Dicke D. Setzt man nun diese beiden Ausdrücke in die Gleichung 2.78 ein, so ergibt sich für das relative Verhältnis

$$C_{Schicht}^{Norm} = \frac{I_A^H/S_A}{I_A^H/S_A + I_S^H/S_S} = \frac{S_A \cdot \left[1 - e^{-D/\lambda_A}\right]/S_A}{S_A \cdot \left[1 - e^{-D/\lambda_A}\right]/S_A + S_S \cdot e^{-D/\lambda_S}/S_S}$$

$$= \frac{1 - e^{-D/\lambda_A}}{1 - e^{-D/\lambda_A} + e^{-D/\lambda_S}}.$$
(2.81)

Als weitere Näherung kann angenommen werden, dass die mittlere freie Weglänge der aus dem Substrat und aus der Schicht herausgelösten Auger-Elektronen gleich ist $(\lambda_A(E_1) \approx \lambda_S(E_2) = \lambda)$, mit $E_{1,2}$ als die Energie der jeweiligen Auger-Elektronen. Dadurch lässt sich Gleichung 2.78 weiter zu

$$C_{Schicht}^{Norm} = \frac{1 - e^{-D/\lambda}}{1 - e^{-D/\lambda} + e^{-D/\lambda}} = 1 - e^{-D/\lambda}$$
 (2.82)

vereinfachen. Damit kann anhand des relativen Verhältnisses des Adsorbat- und Substratsignals die Dicke der Adsorbatschicht abgeschätzt werden.

2.6 Epitaktisches Wachstum

Ein orientiertes Wachstum einer kristallinen Schicht auf einem Substrat wird als *Epitaxie* bezeichnet. Dabei unterscheidet man zwischen *Homoepitaxie*, wenn das Substrat und die aufwachsende Schicht aus dem selben Material sind, und der in dieser Arbeit verwendeten *Heteroepitaxie* (Substrat und Schicht aus verschiedenen Materialien).

Das Wachstum wird durch die Oberflächenenergien von Substrat, Schicht und Grenzfläche beeinflusst. Zudem spielen auch die Kristallstruktur und die Gitterfehlanpassung

$$\varepsilon = \frac{a_0 - s_0}{s_0} \,, \tag{2.83}$$

mit a_0 und s_0 als die Gitterkonstanten von Adsorbat und Substrat, eine entscheidende Rolle. Ist die Gitterfehlanpassung gering, wächst die Schicht pseudomorph auf, d.h.

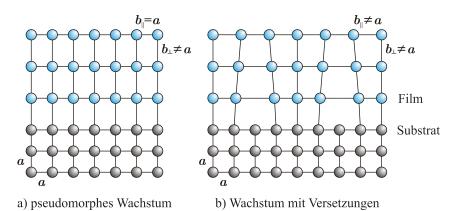


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung für a) pseudomorphes Wachstum bei sehr geringer Gitterfehlanpassung und b) Wachstum mit Versetzungen bei großer Gitterfehlanpassung. Erstellt nach [23].

die unterschiedlichen Gitter werden durch elastische Verspannungen angepasst und die Schicht nimmt die Periodizität des Substrats an. Dabei können auch Verzerrungen in senkrechter Richtung zur Oberfläche entstehen, damit das Volumen der Einheitszelle erhalten bleibt. Bei höheren Gitterfehlanpassungen sind inelastische Versetzungen hingegen energetisch günstiger (siehe Abbildung 2.19). Mit steigender Schichtdicke nähert sich die Schicht jedoch der Bulk-Struktur an. Ab einer kritischen Schichtdicke d_{krit} werden auch beim pseudomorphen Wachstum Versetzungen energetisch begünstigt.

Unabhängig von den beiden Wachstumsarten wird grundsätzlich zwischen drei Lagenbildungsmoden unterschieden, die in Abbildung 2.20 skizziert sind. Wenn die Bindung zwischen den Substrat- und Filmatomen größer ist als die Bindung der Filmatome zueinander, spricht man von Lage-für-Lage- oder Frank-van-der-Merve-Wachstum. Dabei wird jede Monolage des Films komplett geschlossen, bevor eine neue entsteht. Der umgekehrte Fall, also wenn die Bindung der Filmatome zueinander stärker ist als zum Substrat, bezeichnet man als Insel- oder Vollmer-Weber-Wachstum. Hier erfolgt das Wachstum in Form von dreidimensionalen Inseln direkt auf dem Substrat, die in die Höhe wachsen. Die Mischform aus beidem wird durch das Lage-plus-Insel- oder Stranski-Krastanov-Wachstum beschrieben. Es bildet sich bis zu einer kritischen Schichtdicke komplett geschlossene Lagen, woraufhin sich Inseln bilden.

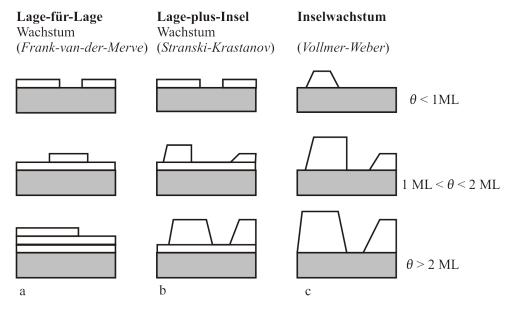


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Lagenbildungen für verschiedene Bedeckungen θ : a) Lage-für-Lage-Wachstum, b) Lage-plus-Insel-Wachstum, c) Inselwachstum. Entnommen aus [31].

Diese Modi können anhand der Veränderung des Auger-Intensitätsverhältnisses mit der Schichtdicke von Substrat und Film identifiziert werden (siehe Gl. 2.82). Das Lage-für-Lage Wachstum wird durch eine Kurve charakterisiert, die aus linearen Segmenten mit abnehmender Steigung besteht (Abb. 2.21a). Ideales Inselwachstum hingegen führt zu einem langsamen und linearen Anstieg des Intensitätsverhältnisses mit der Bedeckung (Abb. 2.21c). Beim *Stranski-Krastanov*-Wachstum verhält sich die Intensität zuerst wie beim Lage-für-Lage-Wachstum, was der geschlossenen Schicht entspricht, bis ein Umbruchpunkt stattfindet und die Intensität wie beim Inselwachstum linear ansteigt (Abb. 2.21b).

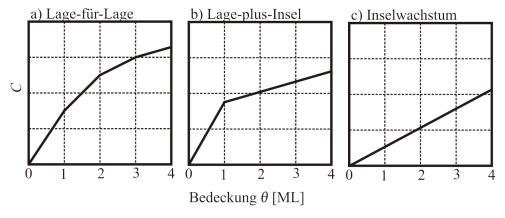


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung des Auger-Intensitätsverhältnisses vom Film gegen die Bedeckung θ : a) Lage-für-Lage-Wachstum, b) Lage-plus-Insel-Wachstum, c) Inselwachstum. Entnommen und bearbeitet aus [31].

2.7 Röntgenreflektometrie

In dieser Arbeit wurde Röntgenreflektometrie verwendet, um die Schichtdicke der Probe nach der Versuchsreihe zu bestimmen. Aus diesem Grund wird das physikalische Prinzip an dieser Stelle kurz dargestellt.

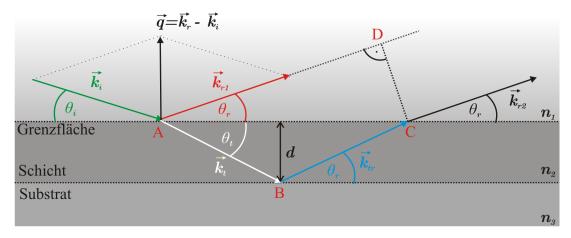


Abbildung 2.22: Röntgenstrahlung trifft unter einem Winkel θ_i auf die Grenzfläche zwischen Vakuum und Materie. Ein Teil wird unter dem Winkel $\theta_r = \theta_i$ reflektiert, der andere Teil wird gebrochen und unter dem Winkel θ_t transmittiert. Der transmittierte Strahl kann an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat erneut reflektiert werden. Die an unterschiedlichen Grenzflächen reflektierten Strahlen \vec{k}_{r1} und \vec{k}_{r2} können miteinander interferieren. Der Streuvektor \vec{q} wird durch die Variation des Einfallswinkels θ_i verändert. Entnommen aus [32] und bearbeitet.

Röntgenreflektometrie (en.: x-ray reflectivity, XRR) ist eine Methode, die die Interferenz von reflektierten und transmittierten Röntgenstrahlen ausnutzt, um die Schichtdicke und Grenzflächenrauheit von Mehrschichtsystemen zu bestimmen. Das Prinzip wird in Abbildung 2.22 dargestellt. Die Röntgenstrahlen mit dem Wellenvektor \vec{k}_i treffen unter einem flachen Winkel ($\theta_i \leq 5^{\circ}$) auf die Probe. Ein Teil wird an der Oberfläche unter dem Reflexionswinkel $\theta_r = \theta_i$ reflektiert und propagiert weiter mit dem Wellenvektor \vec{k}_{r1} . Ein anderer Teil mit dem Wellenvektor \vec{k}_t wird an der Grenzfläche unter dem Transmissionswinkel θ_t gebrochen. Entgegen der üblichen Konvention ist θ_i der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Probenoberfläche (vgl. Abb. 2.10). Wegen $\theta_r = \theta_i$ und weil aufgrund der elastischen Streuung die Energieerhaltung $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_r| = k = 2\pi/\lambda$ gilt, steht der Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i$ immer senkrecht auf der Oberfläche und kann durch

$$|\vec{q}| = 2k\sin(\theta_i) = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta_i)$$
 (2.84)

ausgedrückt werden. Dadurch kann der Streuvektor durch die Variation des Einfallswinkels verändert werden.

Die Reflexion und Transmission eines Materials wird durch den komplexen Brechungsindex

$$n = 1 - \delta + i\beta \tag{2.85}$$

beeinflusst, mit der Dispersion δ und der Absorption β . Da der Realteil des Brechungsindexes von Röntgenstrahlung in Materie kleiner als 1 ist, kommt es unterhalb eines kritischen Winkels θ_c an der Grenzfläche von Vakuum zu Materie zu Totalreflexion. Die gesamte Strahlung wird reflektiert, es tritt keine Transmission auf. Der kritische Winkel kann über das Gesetz von Snellius durch

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta}$$
 (2.86)

angenähert werden. Für größere Winkel als θ_c wird nicht mehr die gesamte Strahlung reflektiert, was zu einem Abfall der gemessenen reflektierten Intensität führt. Bei einem Mehrschichtsystem mit einer oder mehreren Grenzflächen, kann der transmittierte Strahl an jeder Grenzfläche erneut reflektiert oder transmittiert werden. Reflektierte Strahlen können abhängig vom Gangunterschied Δs miteinander konstruktiv oder destruktiv interferieren. Diese Interferenzen an verschiedenen Grenzflächen führen zu Oszillationen der gemessenen Intensität mit \vec{q} , den sogenannten Kiessig Fringes (siehe Abb. 2.23).

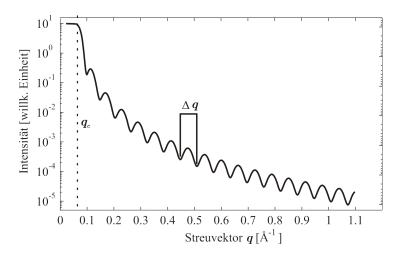


Abbildung 2.23: Beispiel einer theoretischen Reflektivitätskurve für ein Zweischichtsystem. Bis zu einem kritischen Winkel θ_c bzw. dem entsprechenden Streuvektor q_c tritt Totalreflexion auf. Für größere Streuvektoren kommt es aufgrund von teilweiser Transmission zu einer Abnahme der Intensität. Die Oszillationen mit dem Abstand Δq lassen sich auf die Interferenz von an verschiedenen Grenzflächen reflektierten Strahlen zurückführen. Entnommen aus [32] und bearbeitet.

Der Gangunterschied ist gegeben durch

$$\Delta s = n_2 \cdot (\overline{AB} + \overline{BC}) - n_1 \cdot \overline{AD}. \tag{2.87}$$

Da bei Röntgenstrahlen die Unterschiede in den Brechungsindizes verschiedener Materialien sehr gering sind, können diese vernachlässigt werden $(n_1 \approx n_2 \approx 1)$. Dadurch lässt sich der Gangunterschied zu

$$\Delta s \approx 2d\sin(\theta_r) \tag{2.88}$$

vereinfachen, dabei ist d die Dicke der Schicht. Für zwei benachbarte Oszillationen mit den Einfallswinkeln $\theta_{r,n}$ und $\theta_{r,m}$ entspricht der Gangunterschied der Wellenlänge λ der

Röntgenstrahlung:

$$\lambda = 2d(\sin \theta_{r,n} - \sin \theta_r, n). \tag{2.89}$$

Setzt man nun den Ausdruck für den Streuvektor aus Gleichung 2.84 für den Einfallswinkel ein und stellt die Gleichung um, so lässt sich die Dicke

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q} \tag{2.90}$$

des Films aus dem Abstand $\Delta q = q_n - q_m$ zweier benachbarter Oszillationen bestimmen.

Eine weitere Größe, die aus der Reflektivität ermittelt werden kann ist die RMS-Rauheit. Wenn eine Grenzfläche nicht ideal glatt ist, so wird ein Teil der Röntgenstrahlung diffus gestreut, sodass die reflektierte Intensität von der einer idealen Oberfläche abweicht und die Oszillationen gedämpft werden. Dadurch kann aus der Abweichung der Reflektivitätskurve vom Idealfall die RMS-Rauheit bestimmt werden.

Bei Mehrschichtsystemen kann die Schichtdicke nicht mehr ohne Weiteres nach Gleichung 2.90 bestimmt werden, da Interferenzen mehrfach auftreten können sowie Mehrfachstreuung von bereits reflektierten Strahlen berücksichtigt werden muss. Aus diesem Grund wird die Schichtdicke bestimmt, indem eine zu erwartende Reflektivitätskurve simuliert und an die experimentellen Daten angefittet wird. Dies geschieht mithilfe der in der AGWollschläger entwickelten Software "iXRR" [33], die die Reflektivität zwischen den einzelnen Schichten nach dem Parratt-Algorithmus [34]

$$R_{j-1,j} = \frac{r_{j-1,j} + R_{j,j+1} \exp(id_j q_j)}{1 + r_{j-1,j} R_{j,j+1} \exp(id_j q_j)}$$
(2.91)

rekursiv bestimmt und Informationen über Dicke, Rauheit, Dispersion und Absorption jeder Schicht bzw. Grenzfläche liefert. Hier bezeichnet $R_{j-1,j}$ die Reflektivität zwischen der j-ten und (j-1)-ten Schicht und $r_{j-1,j}$ den Fresnel-Reflexionskoeffizienten der entsprechenden Grenzfläche, d_j ist die jeweilige Schichtdicke und q_j der jeweilige Streuvektor.

Materialsystem 33

3 Material system

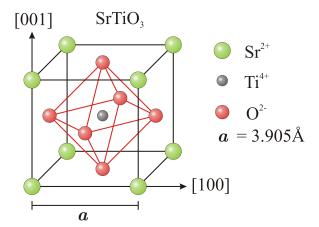
Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den in dieser Arbeit verwendeten Materialien und ihren Eigenschaften. Zuerst wird das Substrat Strontiumtitanat vorgestellt. Es bietet zwar aufgrund einer hohen Gitterfehlanpassung von etwa $7.3\,\%$ keine idealen Ausgangsbedingungen für das Wachstum von Magnetit, allerdings eignet es sich dennoch als eine Alternative zu Magnesiumoxid, das ab einer Temperatur von $250\,^{\circ}\mathrm{C}$ diffundiert [5].

Anschließend werden unterschiedliche Eisenoxidverbindungen beschrieben, da abhängig von verschiedenen Präparationsparametern, wie z.B. Sauerstoffpartialdruck, Probentemperatur oder Schichtdicke, unterschiedliche Eisenoxide entstehen können. Mögliche Eisenoxide sind Wüstit, Magnetit und Maghemit bzw. Hämatit, welche im Folgenden beschrieben werden.

3.1 SrTiO $_3$ - Strontiumtitanat

Strontiumtitanat, SrTiO₃ (STO), kristallisiert in einer Perowskitstruktur mit einer kubischen Einheitszelle und einer Gitterkonstante von $a=3.905\,\text{Å}$ [35]. Die Sr²+-Ionen sitzen jeweils an den Ecken der Einheitszelle, die O²--Ionen an den Flächenseiten und das Ti⁴+-Ion befindet sich im Zentrum (vgl. Abb. 3.1). Die Oberfläche kann somit in [001]-Richtung entweder eine SrO- oder eine TiO₂-Terminierung aufweisen. STO ist optisch transparent, diamagnetisch und ein Isolator. Um bei den verwendeten Messmethoden (SPA-LEED und AES) Aufladungseffekte zu verhindern, wurden STO-Substrate verwendet, die mit 0.05 Gewichtsprozent Niob dotiert sind.

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der kubischen Einheitszelle von SrTiO₃.



3.2 Eisenoxide

3.2.1 FeO - Wüstit

Bei Wüstit (FeO) handelt es sich um das Eisenoxid mit der niedrigsten Oxidationsstufe. Es bildet nichtstöchiometrische Phasen mit der Summenformel $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ mit $0.04 < \delta < 0.12$ und ist bei Raumtemperatur paramagnetisch. Wüstit kristallisiert in einer Steinsalzstruktur mit einer Volumengitterkonstante von $a = 4.332\,\text{Å}$ [36]. Diese Struktur kennzeichnet sich durch zwei (fcc)-Untergitter, das eine besteht aus Fe²⁺- und das andere aus O²⁻- Ionen. Beide Gitter sind gegeneinander um a/2 verschoben (siehe Abbildung 3.2).

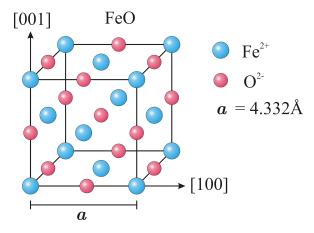


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Einheitszelle von Wüstit.

3.2.2 Fe₃O₄ - Magnetit

Magnetit (Fe₃O₄) ist von allen Eisenoxiden das thermodynamisch stabilste und enthält sowohl Fe²⁺- als auch Fe³⁺-Ionen in einem Verhältnis von 1:2. Magnetit ist ein ferrimagnetischer Halbleiter mit einer Curie-Temperatur von 858 K und einer Bandlücke von 0.1 eV [37]. Es kristallisiert in einer inversen Spinell-Struktur (Fe³⁺[Fe²⁺Fe³⁺]O₄²⁻) mit einer Gitterkonstante von a = 8.396 Å [38]. Die inverse Spinell-Struktur kann allgemein als B(AB)C₄ beschrieben werden und besteht aus einem flächenzentrierten kubischen Untergitter des Atomtyps C, einem tetraedischen Untergitter des Atomtyps B und einem oktaedrischen Untergitter, besetzt durch Atome des Typs A und B. Im Fall von Magnetit bilden O²⁻-Ionen das (fcc)-Untergitter und das tetraedische Untergitter wird durch Fe³⁺-Ionen besetzt. Die Oktaederplätze sind gleichmäßig mit Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen besetzt, wobei die Verteilung bei Raumtemperatur zufällig ist (siehe Abbildung 3.3).

Die (001)-Oberfläche zeigt eine (1×1)-Einheitszelle, die im Vergleich zur Volumeneinheitszelle um 45° gedreht und um den Faktor $\sqrt{2}$ kleiner ist. Zusätzlich bildet Magnetit im Vergleich zu anderen Eisenoxiden eine ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Überstruktur auf der (001)-Oberfläche [39]. Diese Überstruktur ist charakteristisch für eine geordnete Magnetitoberfläche.

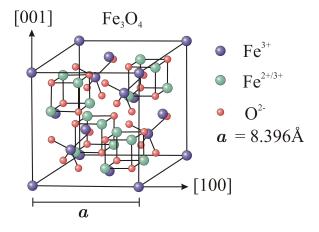


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Einheitszelle von Magnetit. Entnommen aus [40] und bearbeitet.

3.2.3 Fe₂O₃ - Hämatit und Maghemit

Das Eisenoxid mit der höchsten Oxidationsstufe ist Fe₂O₃. Es kann als Hämatit (α -Fe₂O₃) und als Maghemit (γ -Fe₂O₃) kristallisieren.

Materialsystem 35

Als das thermodynamisch stabilere $\mathrm{Fe_2O_3}$ liegt Hämatit in einer trigonalen Korundstruktur mit den Gitterkonstanten $a_1=a_2=5.11\,\mathrm{\mathring{A}}$ und $a_3=13.82\,\mathrm{\mathring{A}}$ vor und ist ein Antiferromagnet. Das ferrimagnetische Maghemit hingegen kristallisiert in einer defekten Spinellstruktur mit einer Gitterkonstante von $a=8.3515\,\mathrm{\mathring{A}}$ [41]. Diese Struktur ist ähnlich zu der des Magnetits, jedoch ist nur ein Teil der Oktaederplätze durch die Fe³+-Ionen besetzt.

4 Experimentelle Grundlagen

Dieses Kapitel behandelt die Voraussetzungen, unter denen die Experimente für diese Masterarbeit durchgeführt wurden, sowie den experimentellen Aufbau und die Funktionsweise der verwendeten Messtechniken SPA-LEED und AES.

4.1 Ultrahochvakuumkammer

Für die durchzuführenden Experimente wird eine Oberfläche benötigt, die frei von Adsorbaten ist und auch möglichst lange kontaminationsfrei bleibt. Einerseits weil sowohl die LEED- als auch die AES-Untersuchungen sehr oberflächensensitiv sind (siehe Kapitel 2.4 und 2.5), andererseits weil Adsorbate ungewünschte Rekonstruktionen induzieren können, die das Messergebnis verfälschen.

Die Monolagenzeit τ , also die Zeit, in der im Mittel ein Oberflächenatom durch ein Gasatom getroffen wird, ergibt sich unter Einbezug der kinetischen Gastheorie nach [23] zu

$$\tau = \frac{n_0}{j} = \frac{n_0 \sqrt{2\pi m k_B T}}{p} \ . \tag{4.1}$$

Dabei ist n_0 die Dichte der Oberflächenatome, j die Teilchenstromdichte, m die Gasteilchenmasse, T die Temperatur, k_B die Boltzmannkonstante und p der Druck.

Die LEED-Messungen erfordern, dass die Oberfläche über einen längeren Zeitraum frei von Adsorbaten bleibt. Für eine N_2 -Atmosphäre, Raumtemperatur und eine quadratische Oberflächeneinheitszelle, benötigt man für eine Monolagenzeit von etwa 2 h einen Druck im Bereich von 10^{-10} mbar. Somit ist das Ultrahochvakuum (UHV) unerlässlich.

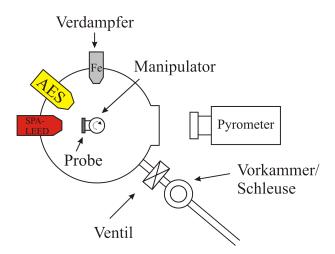


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der verwendeten UHV-Kammer mit dem SPA-LEED-Instrument, dem Augerelektronenspektrometer und dem Eisenverdampfer. Mithilfe des Manipulators lässt sich die Probe zum jeweils benötigten Instrument ausrichten. Die Temperatur der Probe beim Heizen wird mit einem Infrarotpyrometer durch ein Fenster zur UHV-Kammer bestimmt.

Um den nötigen Druck von 10^{-10} mbar in der UHV-Kammer zu erreichen, wird ein dreistufiges Pumpsystem verwendet. Zuerst erzeugt eine Drehschieberpumpe einen Vordruck von 10^{-2} mbar. Anschließend pumpt eine Turbomolekularpumpe, die direkt mit der Hauptkammer und Schleuse verbunden ist, den Druck auf 10^{-8} mbar. Der gewünschte Basisdruck von einigen 10^{-10} mbar in der Hauptkammer wird schließlich mit einer Ionengetter- und einer Titansublimationspumpe erreicht.

Der schematische Aufbau der verwendeten Kammer wird in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Kammer besteht aus einer Vorkammer (Schleuse) und einer Hauptkammer, die voneinander durch ein Ventil getrennt sind. Erstere Kammer dient dazu, dass das Einschleusen einer Probe ermöglicht wird ohne die Hauptkammer zu belüften. Über einen Transferstab kann die Probe in die Hauptkammer gebracht werden, wo sie in der Aufnahme des Manipulators befestigt wird. Der Manipulator ermöglicht eine Ausrichtung der Probe zum jeweils benötigten Instrument durch eine Verschiebung in X-Y-Z-Richtung sowie eine Drehung um die vertikale Achse und eine Verkippung der Probe. Zudem lässt sich die Probe im Manipulator über Direktstrom heizen.

4.2 SPA-LEED-Instrument

In dieser Arbeit wird für die Messungen ein Spot-Profile-Analysis-LEED-Instrument (SPA-LEED) verwendet, das eine von Henzler et al. [42] entwickelte Erweiterung des konventionellen LEED ist. Es ermöglicht eine hochauflösende und präzise Analyse von Reflexprofilen und Aufnahmen von Beugungsbildern.

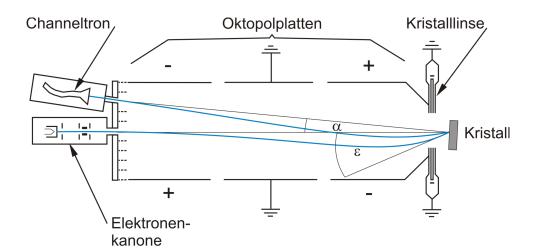


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der SPA-LEED-Apparatur mit einem möglichen Strahlengang der Elektronen (blaue Linie). Der Winkel α ist der Winkel zwischen der Elektronenkanone und dem Channeltron, er ist durch den Aufbau fest bestimmt. ϵ ist der Winkel des einfallenden Strahls, der während der Messung variiert wird. Entnommen aus [9].

Der schematische Aufbau der SPA-LEED-Apparatur wird in Abbildung 4.2 dargestellt. Im Wesentlichen besteht das Instrument aus einer Elektronenkanone, einem Kristalllin-

sensystem, elektrostatischen Ablenkplatten (Oktopolplatten) und einem Elektronenvervielfacher (Channeltron), der als Detektor dient.

Die Elektronenkanone besteht aus einem Filament (Kathode) mit einem Wehneltzylinder und elektrostatischen Linsen für die Bündelung und Fokussierung des Elektronenstrahls. Innerhalb dieser werden die Elektronen mit einer einstellbaren Energie von $5\,\mathrm{eV}$ bis $500\,\mathrm{eV}$ in Richtung der Probe beschleunigt. Auf dem Weg dorthin durchläuft der Elektronenstrahl ein System aus 3×8 Oktopolplatten, die die elektrostatische Ablenkeinheit bilden, wobei der mittlere Oktopol auf Masse liegt. Durch die Veränderung der Ablenkspannung kann der Einfallswinkel ϵ der Elektronen auf der Probe verändert werden, wodurch der reziproke Raum Punkt für Punkt abgetastet werden kann. Zudem wird der gebeugte Strahl auf diese Weise zum Detektor gelenkt. Der Winkel α zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl wird dabei aufbaubedingt konstant gehalten und beträgt in dieser Arbeit 8° . Das Kristalllinsensystem fokussiert den Elektronenstrahl auf den Detektor.

Ein Vorteil der SPA-LEED-Apparatur zum konventionellen LEED ist, dass durch die Elektronenkanone keine Bereiche verdeckt werden. Außerdem bietet die digitale Datenerfassung die Möglichkeit, zusätzlich zu zweidimensionalen Beugungsbildern, eindimensionale Linescans automatisiert aufzunehmen. Zudem lässt sich durch die Erhöhung der Sensitivität der Ablenkspannungen eine hohe Auflösung erzielen. Somit bekommt man besseren Zugang zu den Reflexprofilen, die wichtige Informationen über die Oberflächenmorphologie der Probe enthalten (siehe Kapitel 2.4).

Charakteristisch für die SPA-LEED-Apparatur ist die modifizierte Ewald-Konstruktion. Wegen des festen Winkels zwischen \vec{k}_f und \vec{k}_i wird der Streuvektor $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ variiert, er dreht sich im reziproken Raum. Es entsteht somit eine vergrößerte Ewald-Kugel mit dem Radius $|\vec{K}|$ (siehe Abb. 4.3).

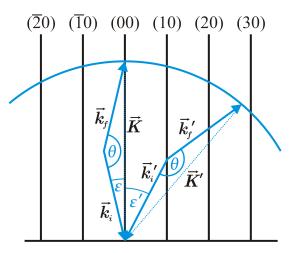


Abbildung 4.3: Modifizierte *Ewaldkonstruktion* der SPA-LEED-Optik für jeweils zwei Reflexe. Aufgrund des SPA-LEED-Aufbaus ist der Winkel θ zwischen \vec{k}_i und \vec{k}_f konstant. Es gilt $\theta = 180^{\circ} - \alpha$. Entnommen aus [9] und bearbeitet.

In dieser Arbeit wurde ein kommerzielles SPA-LEED von des Herstellers "LEYBOLD-HERAEUS" verwendet. Zur Ansteuerung und Datenaufnahme dient eine von der AG Wollschläger und der Elektronikwerkstatt der Universität Osnabrück eigens dafür entwickelte Software [43].

4.3 Augerelektronenspektrometer

Für die Auger Elektronen Spektroskopie wurde in dieser Arbeit das "Cylindrical Auger Electron Optics 10-110" von "PERKIN-ELMER" verwendet. Dieses Mess-System besteht aus einer Elektronenkanone, einem Analysator-Detektor-System und einer Datenverarbeitungselektronik. Der schematische Aufbau wird in Abbildung 4.4 dargestellt.

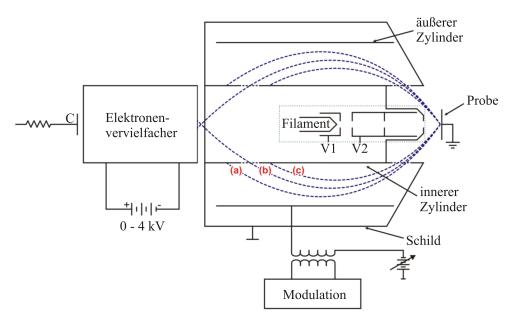


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau des Augerelektronenspektrometers. Dieses Besteht aus einer Elektronenkanone, einem Zylinderanalysator und einem Detektor (Elektronenvervielfacher). Die drei möglichen Wege der Elektronen durch den Analysator sind blau dargestellt: a) Die kinetische Energie ist zu groß. b) Die Energie ist passend. c) Die kinetische Energie ist zu gering. Entnommen aus [28] und bearbeitet.

Die Elektronenkanone erzeugt die Primärelektronen, die sie anschließend fokussiert und auf eine Energie von 2 keV zur Probe beschleunigt, wo sie die Atome anregen können. Die von der Probe emittierten Augerelektronen durchlaufen auf dem Weg zum Detektor einen Zylinderanalysator (cylindrical mirror analysator = CMA). Dieser besteht aus einem inneren und einem äußeren Zylinder, zwischen denen ein elektrisches Feld anliegt, das die Elektronen so ablenkt, dass nur Elektronen einer bestimmten Energie in den Detektor gelangen können. In Abbildung 4.4 werden drei mögliche Flugbahnen der Elektronen dargestellt. Bei zu großer kinetischer Energie wie in Fall (a) ist das elektrische Feld des Analysators zu klein, damit das Elektron die nötige Ablenkung erfährt, um den Detektor zu erreichen. Im Fall (c) ist die Energie zu gering und das Elektron wird zu stark abgelenkt. Lediglich im Fall (b) ist die Ablenkung so, dass das Elektron durch ein zweites Gitter zum Detektor gelangen kann. Der CMA dient somit als Energie-Filter. Als Detektor dient ein Elektronenvervielfacher (Channeltron). Das elektrische Feld im Inneren des Analysators wird während der Messung variiert, um ein Energiespektrum zu erhalten. Um ein differenziertes Spektrum aufzunehmen, wird die Spannung des äußeren Analysator-Zylinders durch eine periodische Funktion hoher Frequenz moduliert. Dadurch werden periodisch Elektronen eines bestimmten Energiebereiches in den Detektor gelenkt. Ein

Lock-In-Verstärker verarbeitet das Messsignal und die Modulation zu einem differenzierten Signal.

Zur Datenaufnahme dient das eigens von der AG Wollschläger entwickelte MATLAB-Programm "AUGER-Spektroskopie" [28].

4.4 XRR-Messaufbau

Die XRR-Messungen zur Schichtdickenbestimmung wurden an der Universität Bielefeld an einem Labordiffraktometer durchgeführt. Als Röntgenstrahlung wurde nicht-monochromatische $K_{\alpha 1}$ -Strahlung einer Kupferanode verwendet mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1.540\,56\,\text{Å}$. Gemessen wurde in der θ -2 θ -Geometrie (siehe Abbildung 4.5).

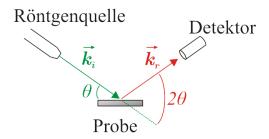


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der θ -2 θ -Geometrie. Die einfallenden Röntgenstrahlen \vec{k}_i treffen im Winkel θ auf die Probe. Die reflektierten Strahlen \vec{k}_r werden im Winkel von 2 θ detektiert. Entnommen aus [32] und bearbeitet.

4.5 Probenpräparation

Für die Probenpräparation muss das STO geheizt werden. Dazu wurde in den Probenhalter zuerst eine etwa $30\,\mathrm{mm}\times10\,\mathrm{mm}$ große Silizium(001)-Probe eingespannt, woraufhin das $10\,\mathrm{mm}\times10\,\mathrm{mm}$ große STO-Substrat mithilfe von Tantal-Klemmen darauf befestigt wurde (siehe Abb. 4.6). Das Silizium kann anschließend per Direktstrom geheizt werden, das STO wird auf diese Weise auch erwärmt. Die Temperatur wird mithilfe eines Pyrometers am Silizium gemessen.

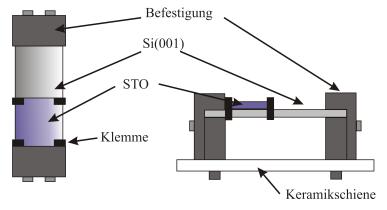


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Probenhalters von oben und von der Seite. Das STO wird mithilfe von Tantal-Klemmen auf dem Si(001) befestigt.

Nachdem das STO eingeschleust worden ist, wird die Probe zunächst bei einer Temperatur von $600\,^{\circ}$ C unter einem Sauerstoffpartialdruck von $1\cdot 10^{-4}\,\mathrm{mbar}$ eine Stunde lang gereinigt. Um das Wachstum von Magnetit auf dem STO zu beobachten, wurde es bei einem Sauerstoffdruck von $5\cdot 10^{-6}\,\mathrm{mbar}$ und einer Temperatur von $600\,^{\circ}$ C sukzessiv per RMBE (Reactive Molecular Beam Epitaxy) aufgedampft. Dabei wird elementares Eisen in einer Sauerstoffatmosphäre verdampft, das an der Probenoberfläche zu Magnetit reagiert. Der schematische Aufbau des verwendeten Verdampfers ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

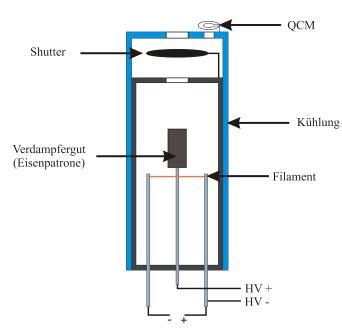


Abbildung 4.7: Schematischer Aufbau des Verdampfers. Die vom Filament emittierten Elektronen werden zur Eisenpatrone, die auf positivem Potential liegt, beschleunigt und erhitzen diese, sodass das Eisen sublimiert. Der Shutter kann den Eisenstrahl unterbrechen und die Quarzkristall-Mikrowaage (QCM) dient zur Bestimmung der Aufdampfmenge.

Durch den glühelektrischen Effekt treten Elektronen aus dem Filament aus. Anschließend werden sie zur Eisenpatrone beschleunigt, da diese auf positiver Hochspannung liegt. Beim Auftreffen auf die Patrone geben die Elektronen ihre kinetische Energie ab und erhitzen das Eisen so stark, dass es sublimiert. Die Menge des verdampften Eisens wird mit einem Schwingquarz gemessen. Die Frequenzänderung Δf ist eine Funktion der Massenänderung Δm , die durch das verdampfte Eisen zustande kommt. Ist f_0 die Eigenfrequenz des Schwingquarzes, μ_q sein Schermodul, ρ_q seine Dichte und A ist die Fläche des Quarzes, auf dem das Eisen adsorbiert, gilt für kleine relative Frequenzänderungen $\frac{\Delta f}{f_0}$

$$|\Delta f| = \frac{2 \cdot f_0^2}{A \cdot \sqrt{\rho_q \cdot \mu_q}} \cdot \Delta m \ . \tag{4.2}$$

Mithilfe des Shutters lässt sich der Dampfstrahl unterbrechen, sodass die Probe nicht bedampft wird. Während des Aufdampfvorgangs wird der Verdampfer durch einen Wasserzulauf von außen gekühlt.

5 Messergebnisse und Auswertung

In diesem Kapitel werden die Methoden, die zur Auswertung der durchgeführten Messungen dienen, erläutert. Anschließend werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

5.1 Voruntersuchung

Im Rahmen einer Vorarbeit wurden Untersuchungen angestellt, um zu überprüfen, welchen Einfluss die Temperatur beim Aufdampfen auf das Wachstum von Magnetit auf Strontiumtitanat hat. Dabei wurde das STO-Substrat nach dem Einschleusen analog zu Kapitel 4.5 gereinigt. Anschließend wurde das Magnetit per RMBE bei einem Sauerstoffpartialdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar auf die Probe sukzessiv aufgedampft. Nach jedem Aufdampfschritt wurde eine AES-Messung gemacht und mit dem SPA-LEED 2D-Scans bei verschiedenen Energien aufgenommen. Diese Bedeckungsserie wurde drei mal für die Probentemperaturen 500 °C, 600 °C und 700 °C wiederholt.

Nach der Reinigung des Substrates erkennt man im Beugungsbild eine (1×1) -Struktur mit scharfen Reflexen, die durch die quadratische Einheitszelle des $SrTiO_3(001)$ -Substrates zustande kommt und auf eine kristalline und gut geordnete Struktur hindeutet (siehe Abbildung 5.1a). Im AES-Spektrum ist eine deutliche Abnahme des Kohlestoffs zu sehen, erkennbar durch das verringerte Kohlenstoff-Signal (siehe Abbildung 5.1b).

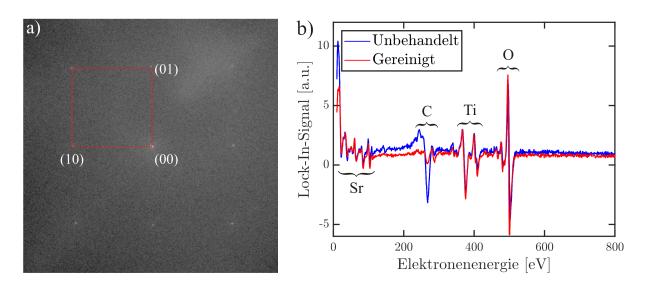


Abbildung 5.1: a) SPA-LEED-Aufnahme der gereinigten STO-Oberfläche bei $140 \,\mathrm{eV}$, die (1×1) -Struktur ist scharf zu erkennen. b) AES-Spektrum des STO-Substrats vor und nach dem Reinigen.

Abbildung 5.2 zeigt das Beugungsbild nach verschiedenen Bedeckungen exemplarisch für eine Aufdampftemperatur von 600 °C. Zur besseren Darstellung, wurden die Beugungsbilder jeweils bei der Energie aufgenommen, bei der die vorhandenen Reflexe am besten zu erkennen sind. Nach dem ersten Aufdampfschritt sind Reflexe mit einer 12-fachen Symmetrie erkennbar (siehe Abbildung 5.2a). Diese Struktur wird im weiteren Verlauf der Arbeit als "12er-Ring" bezeichnet.

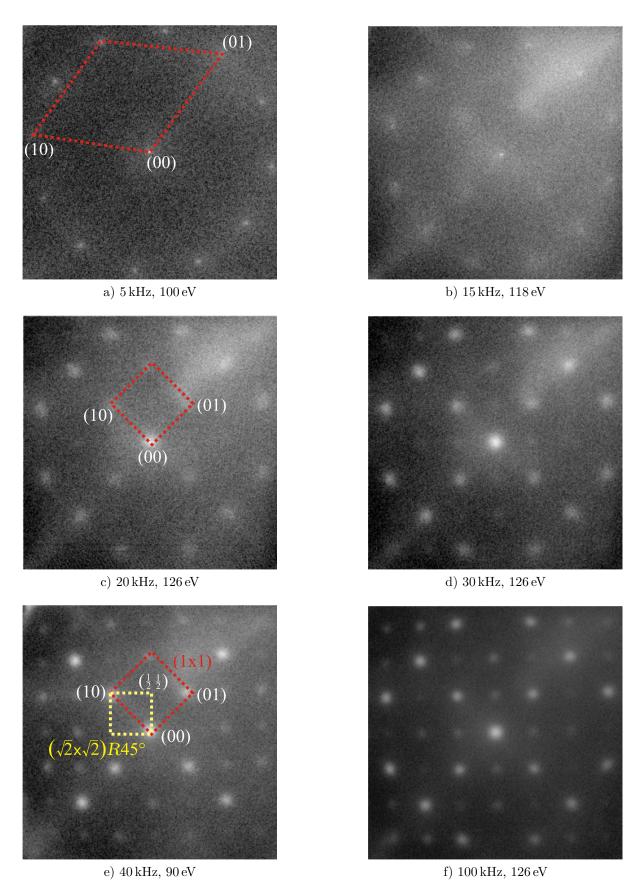


Abbildung 5.2: Beugungsbilder nach einigen Bedeckungen am Beispiel der Messreihe für 600 °C. Bei a) ist die hexagonale (1×1)-Struktur von Fe₃O₄(111) erkennbar, dann bilden sich mehr Reflexe bis bei c) die quadratische (1×1) von Fe₃O₄(001) erkennbar wird. Ab e) ist auch die ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$) $R45^{\circ}$ -Überstruktur komplett ausgebildet.

Nach Takahashi et al. [44] handelt es sich um die hexagonale Struktur von Fe₃O₄(111), die in vier Rotationsdomänen vorliegt und um 14.04° im Vergleich zum Substrat gedreht ist. Die Fe₃O₄(111)-Schicht besteht aus wohlorientierten dreieckigen Körnern und bildet sich aufgrund der geringeren Gitterfehlanpassung von nur etwa 1.4%. Mit steigender Bedeckung sind neben dem "12er-Ring" noch weitere Reflexe zu erkennen, welche der (1×1)-Struktur von Fe₃O₄(001) zuzuordnen sind. Diese ist im Vergleich zur STO(001)-Oberfläche um 45° gedreht und um den Faktor $\sqrt{2}$ größer. Anschließend ist bei hohen Bedeckungen auch die für Fe₃O₄(001) typische ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Überstruktur erkennbar (siehe Abbildung 5.2e).

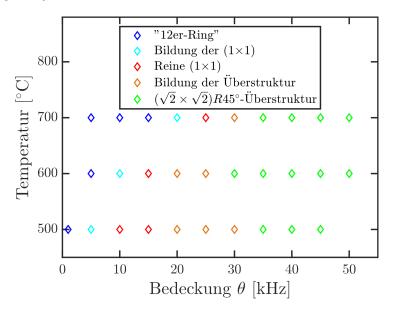


Abbildung 5.3: Phasendiagramm für das Wachstum von Magnetit auf STO(001) bei verschiedenen Temperaturen.

Abbildung 5.3 zeigt das resultierende Phasendiagramm für das Wachstum von Magnetit auf STO(001) bei den Temperaturen 500 °C, 600 °C und 700 °C. Der wesentliche Unterschied bei den verschiedenen Temperaturen ist die Dauer der einzelnen Phasen. Während bei 700 °C der "12er-Ring" länger bestehen bleibt, bilden sich bei den anderen beiden Temperaturen Reflexe der Magnetit-(1×1)-Struktur. Dabei besteht die "12er-Ring"-Phase wiederum bei 600 °C länger als bei 500 °C. Bei höheren Temperaturen wird also die Bildung einer Fe $_3$ O $_4$ (111)-Orientierung im Vergleich zu der (001)-Orientierung bevorzugt. Die reine (1×1)-Phase bleibt aber außer bei der Temperatur von 500 °C gleich lang bestehen, bis die Überstrukturreflexe langsam erkennbar werden. Die Dauer der Bildungsphase der Überstruktur nimmt mit steigender Temperatur zu. Da die Überstruktur charakteristisch für eine geordnete Magnetit-Oberfläche ist, bedeutet dies, dass mit höherer Temperatur die Ordnung besser wird.

Ein weiterer Unterschied ist zudem die Qualität der Reflexe. Bei niedrigen Temperaturen sind die Reflexe diffuser und der Untergrund im Vergleich viel heller, was auf eine schlechte Ordnung in der Kristallstruktur hindeutet. Mit steigender Aufdampftemperatur werden die Reflexe schärfer und das Peak-zu-Untergrund-Verhältnis besser, sodass davon auszugehen ist, dass die Schicht geordneter und kristalliner ist und weniger Defekte aufweist. Besonders deutlich ist dies bei der Überstruktur erkennbar (siehe Abbildung 5.4).

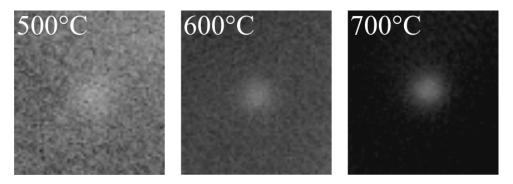


Abbildung 5.4: Aufnahme des $(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Überstrukturreflexes von Fe $_3$ O $_4$ (001) bei verschiedenen Aufdampftemperaturen. Die Energie beträgt jeweils 126 eV und die Bedeckung 45 kHz.

Beide Beobachtungen sind auch mit den Ergebnissen von Takahashi et~al.~[44] konsistent. Aufgrund der Ergebnisse dieser Voruntersuchung wurde eine Aufdampftemperatur von 600 °C für das weitere Experiment gewählt, da sie einen Kompromiss zwischen einer möglichst kristallinen Magnetitschicht und einer möglichst schnellen Bildung der (001)-Orientierung darstellt. Einen sinnvollen Aufdampfschritt beim späteren Erstellen der Bedeckungsserie stellt 5 kHz dar. Des Weiteren wurde für eine spätere Korrektur der Messdaten die instrumentelle Verbreiterung der SPA-LEED-Apparatur untersucht. Dazu wurde der (00)-Reflex eines Silizium(111)-Substrates ($\pm 0.1^{\circ}$), das als möglichst ideale Oberfläche angenommen wird, über mehrere Streuphasen vermessen. Die Halbwertsbreite dieses Reflexes in der In-Phase kann als die instrumentelle Verbreiterung angenommen werden (vgl. Kapitel 2.4.7).

5.2 Auswertung der Reflexprofile

Bevor der erste Aufdampfschritt gemacht wurde, wurde das gereinigte Substrat vermessen. Zunächst wurde die Position des (10)- und (11)-Reflexes für verschiedene Energien bestimmt. Einerseits, um Verzerrungen des Bildes zu korrigieren, und andererseits um eine Skalierung des reziproken Raumes in %BZ vornehmen zu können. Dabei entsprechen 100% dem Abstand zwischen dem (00)- und dem (10)-Reflex vom STO, was einem Realraumabstand von $a_{STO}=3.905\,\text{Å}$ entspricht. Diese Korrekturwerte wurden auf alle anderen Reflexe angewendet.

Nach jedem Aufdampfschritt wurde jeweils ein Linescan in [100]- und [110]-Richtung bezüglich der Fe₃O₄(001)-Oberfläche aufgenommen. Der (00)-Reflex wurde dabei separat mit einer höheren Auflösung vermessen. Die Linescans geben Informationen über die nicht-äquivalenten Reflexe (00), (10), (20), (11) und $(\frac{1}{2})$ von Fe₃O₄(001) sowie über einen Reflex der hexagonalen (1×1)-Struktur der Fe₃O₄(111)-Oberfläche (siehe Abbildung 5.5). Da es aufgrund der Verzerrung des SPA-LEED-Instrumentes nicht möglich ist bei einem Linescan beide symmetrischen Reflexe zu messen, wurde jeweils nur einer von beiden einjustiert.

Ausgewertet wurden die Reflexe mit dem MATLAB-Programm "ReflexFit", das im Rahmen einer Diplomarbeit eigens dafür entwickelt wurde [9]. Es ermöglicht einen Fit der

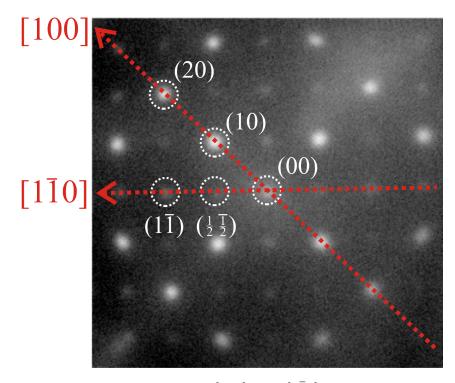


Abbildung 5.5: Durch zwei Linescans in [100]- und [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung bzgl. der Fe₃O₄(001)- Oberfläche erhält man Informationen über sechs verschiedene Reflexe. Der Reflex der hexagonalen (1×1)-Struktur von Fe₃O₄(111) überlagert mit dem (20)-Reflex von Fe₃O₄(001).

Messdaten mit bis zu sieben Gauss- oder Lorentzfunktionen samt linearem Untergrund und liefert Informationen über Intensität, Halbwertsbreite und Position jedes einzelnen Reflexes.

Im Falle einer Aufspaltung des (00)-Reflexes in eine scharfe Spitze und eine diffuse Schulter, wurde die Spitze gemäß Kapitel 2.4 mit einer Gaussfunktion angefittet, die Schulter sowie alle anderen Reflexe mit einer Lorentzfunktion. Weil um den (00)-Reflex keine Ringstruktur zu beobachten ist, liegt keine Gammaverteilung der Terrassen vor, sodass eine geometrische Verteilung angenommen werden kann (vgl. Kapitel 2.4.4).

Da sich die Halbwertsbreite der Spitze weder mit der Energie noch mit der Bedeckung sonderlich verändert hat, wurde sie auf ihren Mittelwert von $(1.51\pm0.06)\,\%$ BZ festgesetzt. Dieser Wert wurde zudem als instrumentelle Verbreiterung angenommen, da er im Bereich der zuvor vermessenen Si(111)-Oberfläche liegt. Dies entspricht einer Transferweite von $(258.6\pm10.3)\,\text{Å}$ und einer maximalen Strukturauflösung von $(917.4\pm36.5)\,\text{Å}$. Die Korrektur der Halbwertsbreite anhand der instrumentellen Verbreiterung erfolgte über Gleichung 2.73. Verglichen mit üblichen Transferweiten bei SPA-LEED, welche im Bereich von 1000 Å liegen, ist der gemessene Wert sehr klein. Trotz einer möglichst guten Justage vor der Versuchsreihe, kann nicht ausgeschlossen werden, dass dies an immer noch schlechten Linseneinstellungen liegen könnte. Ein weiterer möglicher Grund wäre eine intrinsische Defokussierung der Elektronenkanone, die z.B. durch die Alterung zustande kommt.

5.3 Messungen des Substrats

Um die Ausgangsbedingungen für das Wachstum von Magnetit auf Strontiumtitanat zu ermitteln, wurde an dem Substrat eine Analyse des (00)-Reflexes in dem Energiebereich $62-200\,\mathrm{eV}$ durchgeführt. Es ist eine klare Aufspaltung in eine diffuse Schulter und eine scharfe Spitze zu erkennen, die gegenphasig mit der Elektronenenergie oszillieren (siehe Abbildung 5.6) und auf Inhomogenitäten auf der Oberfläche hindeuten.

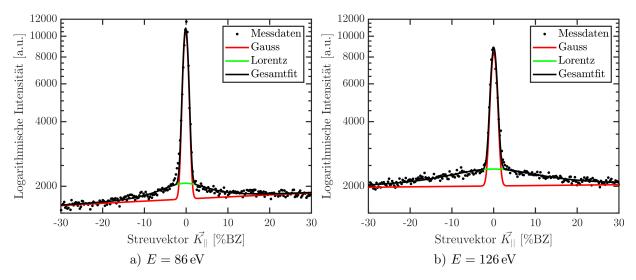


Abbildung 5.6: Aufspaltung des (00)-Reflexes in Schulter und Spitze bei einer In-Phase (a) und bei einer Out-Phase (b).

Anhand der Intensitäten und Halbwertsbreiten der Spitze und der Schulter wurde nach den Gleichungen 2.52 und 2.53 die G(S)-Kurve berechnet (siehe Abbildung 5.7a). Es sind deutliche Oszillationen mit der Streuphase bzw. Wurzel der Energie zu erkennen, was auf atomare Stufen schließen lässt und eine Analyse dieser ermöglicht. Der G(S)-Wert erreicht jedoch nur einen Maximalwert von (0.55 ± 0.26) und geht in den Out-Phasen nicht auf 0 runter, die Schulter verschwindet also nicht vollständig bei In-Phasen so wie die Spitze nicht bei Out-Phasen. Zudem ist ein leichter Anstieg mit der Energie zu beobachten. Ein möglicher Grund dafür wären Punktdefekte oder andere Defekte. Dies könnte aber auch dadurch zustande kommen, dass die atomaren Stufen nicht alle gleich hoch sind.

Der große Fehler der G(S)-Werte oberhalb von $12 \, ({\rm eV})^{1/2}$ ergibt sich daraus, dass die Intensität des (00)-Reflexes bei diesen Energien sehr gering ist. Das schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnisses erschwert eine genaue Anpassung des Reflexes.

Aus der Analyse der Streuphasen nach Gleichung 2.50 erhält man für das Strontiumtitanat-Substrat eine Stufenhöhe von $d=(3.98\pm0.04)\,\text{Å}$. Somit ist der ermittelte Wert größer als der zu erwartende Lagenabstand vom STO (3.905 Å) und könnte darauf hindeuten, dass die Stufen relaxiert sind. Zu erwarten wäre aber eher, dass sich die oberen Lagen aufgrund von ungesättigten Bindungen an der Oberfläche zusammenziehen oder "Intralagenrelaxation" stattfindet, d.h. die verschiedenen Ionen verschieben sich gegeneinander. Außerdem dürfte eine Relaxation der Lagen keinen Einfluss auf die Stufenhöhe haben, da beide Stufenebenen in gleicher Weise relaxieren würden und somit die ursprüngliche Stufenhöhe bestehen bleibt (siehe Abbildung 5.8). Auch Defekte an der Oberfläche könn-

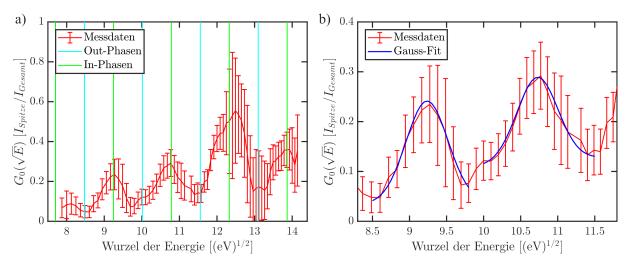


Abbildung 5.7: a) G(S)-Kurve mit eingezeichneten In- und Out-Phasen. b) Vergrößerte Darstellung von zwei In-Phasen genähert mit einer Gaussfunktion.

ten eine Vergrößerung der Stufenhöhe hervorrufen, die jedoch ebenfalls aus genannten Überlegungen keinen Einfluss auf die Stufenhöhe haben dürften. Andererseits könnten dynamische Effekte direkt an der Stufenkante dazu führen, dass auch der Lagenabstand Auswirkung auf das Streuverhalten zeigt.

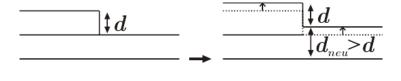


Abbildung 5.8: Da sich die oberste Lage sowohl auf der unteren als auch auf der oberen Stufenebene ausdehnt, bleibt die Stufenhöhe erhalten.

Passt man die G(S)-Kurve an den beiden In-Phasen bei etwa 9.2 und $10.7 \, (\text{eV})^{1/2}$ nach Gleichung 2.47 mit einer Gaussfunktion an (siehe Abbildung 5.7b), so ergibt sich nach Gleichung 2.48 eine RMS-Rauheit von $\Delta = (2.49 \pm 0.19) \,\text{Å}$.

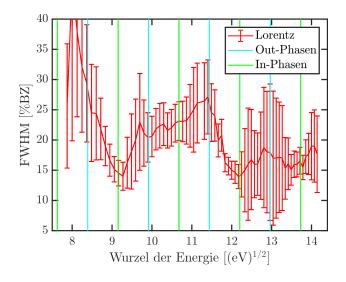


Abbildung 5.9: Halbwertsbreite der Schulter mit eingezeichneten In- und Out-Phasen.

In Abbildung 5.9 ist die Halbwertsbreite der lorentzförmigen Schulter dargestellt. Es liegt zwar keine klare Oszillation vor, was wie die Abweichungen der G(S)-Kurve durch Defekte oder eine ungleiche Stufenverteilung hervorgerufen werden könnte. Es lassen sich dennoch Minima bei In- und Maxima bei Out-Phasen erkennen. Die Halbwertsbreite in der In-Phase kommt durch eine konstante Verbreiterung des Reflexes zustande, die auf Domänen schließen lässt. Diese haben nach Gleichung 2.68 eine mittlere Domänengröße von $\langle D \rangle = (15.02 \pm 2.45)$ Å. Aus der Differenz der Halbwertsbreite der Out- und der In-Phase folgt nach Gleichung 2.64 eine mittlere Terrassenlänge von $\langle \Gamma \rangle = (17.22 \pm 2.23)$ Å. Die mittlere Domänengröße ist also nur etwas kleiner als die mittlere Terrassenlänge bzw. sie stimmt im Rahmen des Messfehlers mit dieser überein. Dies führt somit zu der Modellannahme, dass die Oberfläche aus vielen vergleichsweise kleinen Domänen zusammengesetzt ist, die z.B. durch unterschiedliche Terminierungen zustande kommen. Auf jeder dieser Domänen tritt im Schnitt eine bzw. etwas weniger als eine atomare Stufe auf (siehe Abbildung 5.10).

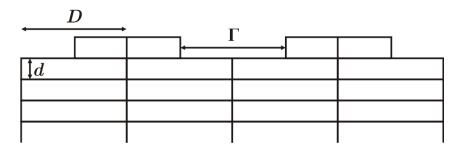


Abbildung 5.10: Modellannahme der Substratoberfläche. Sie besteht aus Domänen, auf denen im Schnitt etwas weniger als eine atomare Stufe vorhanden ist. Die Terrassen sind im Mittel etwa gleich lang wie die Domänen.

5.4 Messungen der Bedeckungsserie

Zur Untersuchung des Wachstums von Magnetit, wurde eine Bedeckungsserie erstellt. Aufgedampft wurde bei $600\,^{\circ}$ C mit einer Rate von etwa $8\,\mathrm{Hz/s}$ in $5\,\mathrm{kHz}$ -Schritten bis zu einer Bedeckung von $50\,\mathrm{kHz}$. Dann wurden die Schritte vergrößert und die Bedeckungen $70\,\mathrm{kHz}$ und $100\,\mathrm{kHz}$ hergestellt. Nach jedem Aufdampfschritt wurden mehrere 2D-Scans bei unterschiedlichen Energien aufgenommen sowie Linescans im Energiebereich von $90\,\mathrm{bis}\,140\,\mathrm{eV}$ in zwei verschiedenen Kristallrichtungen ([100] und (110]). Zudem wurde jeweils ein Augerelektronenspektrum aufgenommen. Die vorhandenen Peaks wurden dabei mit höherer Energieauflösung gescannt.

5.4.1 Untersuchung des (00)-Reflexes

Zunächst wurde der (00)-Reflex untersucht. Es findet wie bei dem Substrat eine Aufspaltung in eine Spitze und eine Schulter statt, jedoch verschwindet mit steigender Bedeckung der Anteil der Spitze, sodass ab einer Bedeckung von 50 kHz das Reflexprofil durch eine einzige Lorentzfunktion beschrieben werden kann (siehe Abbildungen 5.11 und 5.12a).

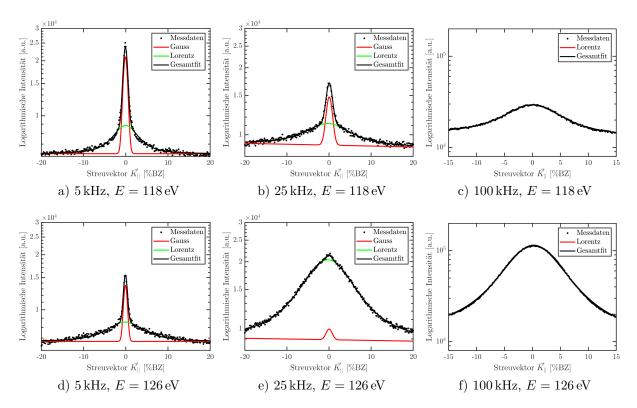


Abbildung 5.11: Entwicklung des (00)-Reflexes mit der Bedeckung bei den Energien 118 eV (hoher Gaussanteil) und 126 eV (geringer Gaussanteil).

Betrachtet man die Halbwertsbreite der Schulter abhängig von der Bedeckung (siehe Abb. 5.13a), lässt sich erkennen, dass die Halbwertsbreite bei den niedrigen Bedeckungen mit der Energie oszilliert, wodurch atomare Stufen angenommen werden können. Bei höheren Bedeckungen nehmen diese Oszillationen ab und die Halbwertsbreite steigt annähernd konstant mit der Wurzel der Energie, sodass nicht mehr von atomaren Stufen ausgegangen werden kann. Das selbe Ergebnis liefert auch die G(S)-Analyse (siehe Abb. 5.13b). Während man bei den niedrigen Bedeckungen Oszillationen beobachten kann, die auf Stufen hindeuten könnten, wird der Verlauf der G(S)-Kurve mit steigender Bedeckung immer flacher und willkürlicher. Lediglich ein Maximum bei etwa $10.8 \, (\mathrm{eV})^{1/2}$ ist bei jeder Bedeckung zu erkennen.

In Abbildung 5.12b ist die Halbwertsbreite der Lorentzfunktion in Abhängigkeit der Bedeckung für die beiden Energien mit den größten Unterschieden dargestellt. Es fällt auf, dass am Anfang der Bedeckungsserie die Halbwertsbreite steigt. Zudem sind innerhalb ein und der selben Bedeckung zwischen den beiden Energien deutliche Unterschiede zu erkennen. Ab etwa 15 kHz nimmt die Halbwertsbreite bei der Energie von 126 eV wieder ab und die Kurven der beiden Energien gleichen sich immer weiter an, bis sie ab 30 kHz im Rahmen der Messungenauigkeit gleich sind. Daraufhin sinkt ab 50 kHz die Halbwertsbreite beider Kurven.

Alle Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Oberfläche zunächst sehr inhomogen ist und es sich deshalb nicht sagen lässt wie die Oberfläche genau aufgebaut ist. Ab einer Bedeckung von $30\,\mathrm{kHz}$ könnte die Oberfläche jedoch aus unterschiedlichen Domänen bestehen. Demnach handelt es sich bei $118\,\mathrm{eV}$ bzw. $10.8~(\mathrm{eV})^{1/2}$ um eine Energie, bei der der

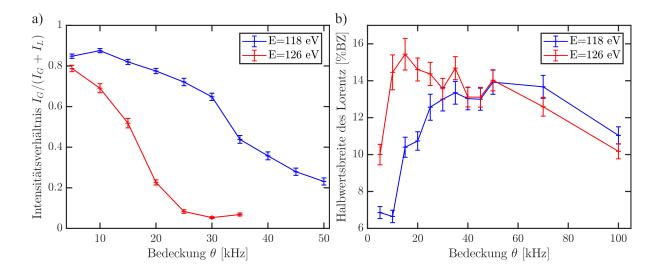


Abbildung 5.12: a) Normiertes Intensitätsverhältnis der Spitze zu der Schulter bei zwei verschiedenen Energien. b) Halbwertsbreite der Schulter in Abhängigkeit der Bedeckung für 118 und 126 eV.

Kontrast zwischen den Domänen am größten ist. Durch eine Asymmetrie in der Domänenverteilung könnte die Aufspaltung des Zentralreflexes in eine Spitze und eine Schulter erklärbar sein. Das Verschwinden der Spitze mit der Bedeckung deutet darauf hin, dass die Asymmetrie mit steigender Bedeckung ebenfalls abnimmt und die Schicht ab 50 kHz homogen ist.

Da die Halbwertsbreite der Lorentzfunktion bei den Bedeckungen 5 und 10 kHz oszilliert, wurden die Kurven angepasst. Für die Bedeckung von 5 kHz erhält man somit eine Stufenhöhe von $d = (5.10 \pm 0.02)$ Å, eine mittlere Terrassenweite von $\langle \Gamma \rangle = (61.07 \pm 2.93)$ Å und eine mittlere Domänengröße von $\langle D \rangle = (32.24 \pm 0.91) \text{ Å}$. Die Anpassung der Kurve ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Die gemessene Stufenhöhe liegt in etwa im Bereich des theoretische Lagenabstandes von Fe₃O₄(111) mit 4.848 Å, sodass es sich hierbei um Stufen von Fe₃O₄(111) handeln könnte. Die Abweichung vom theoretischen Wert könnte dadurch zustande kommen, dass analog zu der Betrachtung vom Substrat (siehe Kapitel 5.3) eine Vergrößerung des letzten Lagenabstandes prinzipiell nicht auszuschließen ist. Da die mittlere Terrassenweite mit (61.07 ± 2.93) Å etwa doppelt so groß ist wie die mittlere Domänengröße mit (32.24 ± 0.91) Å, erstreckt sich im Schnitt eine Terrasse über zwei Domänen bzw. auf jeder zweiten Domäne liegt eine atomare Stufe vor (siehe Abb. 5.15). Die Auswertung der Halbwertsbreite von der Bedeckung 10 kHz erweist sich jedoch als etwas schwieriger, da die Oszillationen zwar eine regelmäßige Periode aber keine regelmäßige Amplitude besitzen. Somit erhält man hier eine Stufenhöhe von $d = (6.78 \pm 0.02)$ Å und eine mittlere Domänengröße von $\langle D \rangle = (35.43 \pm 1.32) \,\text{A}$. Für die mittlere Terrassenweite folgt, je nachdem welche Oszillation man auswertet, ein Wert von (22.84 ± 1.61) bzw. (53.52 ± 4.58) Å. Die Stufenhöhe mit $d = (6.78 \pm 0.02)$ Å lässt sich keiner vorliegenden Struktur zuordnen. Sie liegt zwischen dem theoretischen Wert für Fe₃O₄(111) (4.848 Å) und Fe₃O₄(001) (8.396 Å). Da sich aber auch die Bestimmung der mittleren Terrassenweite als problematisch erwiesen hat, lässt sich die Oberfläche bei dieser Bedeckung vermutlich

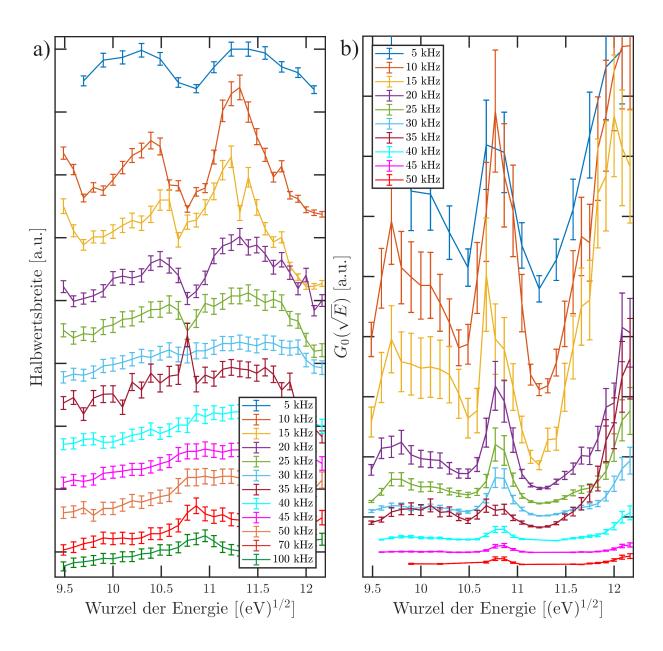


Abbildung 5.13: Halbwertsbreite (a) und G(S)-Kurve (b) in Abhängigkeit der Wurzel der Energie für verschiedene Bedeckungen. Die Kurven sind zur besseren Übersicht vertikal verschoben.

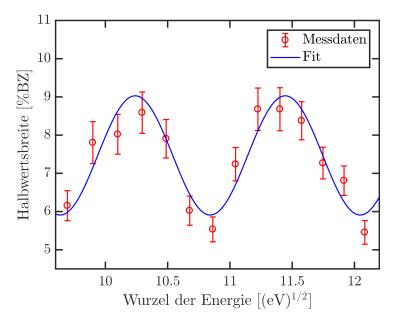


Abbildung 5.14: Halbwertbreite der Schulter bei der Bedeckung 5 kHz mit einem Fit nach Gl. 2.68.

nicht anhand des Modells von atomaren Stufen beschreiben. Demnach könnten die Oszillationen nicht durch Stufen, sondern, genauso wie die Unregelmäßigkeiten bei den höheren Bedeckungen, durch dynamische Effekte hervorgerufen worden sein.

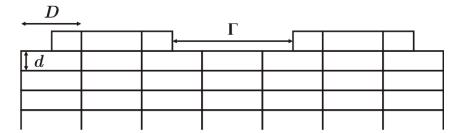


Abbildung 5.15: Modellannahme der Oberfläche bei einer Bedeckung von 5 kHz. Sie besteht aus Terrassen, die sich im Schnitt über etwa zwei Domänen erstrecken, d.h. auf jeder zweiten Domäne befindet sich im Schnitt eine atomare Stufe.

Alle anderen Kurven lassen sich aufgrund ihres Verlaufes nicht auf diese Weise auswerten. Bei höheren Energien treten zwar Unregelmäßigkeiten der Kurve auf, aber vor allem am Anfang ihres Verlaufes lässt sich eine klare Steigung erkennen, die auf Mosaike schließen lässt. Aus diesem Grund werden die Kurven nach Gleichung 2.68 angepasst und bezüglich Korngröße und Mosaikwinkelvarianz ausgewertet, wobei die Unregelmäßigkeiten ignoriert werden. Es werden zwei verschiedene Auswertungsansätze verwendet. Beim ersten Ansatz wird sowohl die lineare Verbreiterung der Mosaikwinkelvarianz als auch die konstante Verbreiterung der mittleren Korngröße in der Anpassung berücksichtigt. Eine andere Möglichkeit ist die mittlere Korngröße als sehr groß (unendlich) anzunehmen, sodass die konstante Verbreiterung gegen Null läuft. Diese Annahme ist berechtigt, da aufgrund des vergleichsweise großen Abstandes zum Ursprung schon ein geringer Fehler in der Steigung

einen großen Fehler im Offset, also der Korngröße, bedeutet. Aus diesem Grund wird die konstante Verbreiterung vernachlässigt und die Auswertung aufgrund weniger Fitparameter vereinfacht. Die Entwicklung der Mosaikwinkelvarianz und der mittleren Korngröße mit der Bedeckung ist in Abbildung 5.16 für beide Annahmen dargestellt. Die prinzipielle Entwicklung der Mosaikwinkelvarianz ist in beiden Fällen ähnlich. Mit steigender Bedeckung nimmt diese bis zu einem Maximalwert von etwa $(0.52 \pm 0.07)^{\circ}$ (endlich große Körner) bzw. $(0.65 \pm 0.07)^{\circ}$ (endlich große Körner) zu. Von da an bleibt die Varianz in etwa bei diesem Wert (endl. große Körner) bzw. sinkt ein wenig ab (unendl. große Körner), d.h. die Mosaike bleiben gleich bzw. verschwinden eventuell sogar teilweise. Bei einer Bedeckung von $100\,\mathrm{kHz}$ gleicht sich die Mosaikwinkelvarianz von beiden Modellen bei einem Wert von $(0.45 \pm 0.11)^{\circ}$ an. Beide Annahmen führen also zu einem sehr ähnlichen Ergebnis.

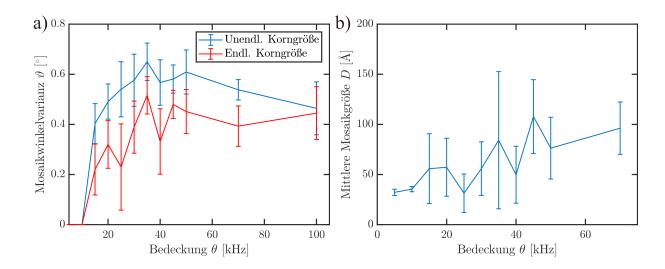


Abbildung 5.16: a) Entwicklung der Mosaikwinkelvarianz für beide Ansätze und b) Entwicklung der mittleren Mosaikgröße in Abhängigkeit der Bedeckung.

Trotz der hohen Ungenauigkeit bei der Bestimmung der mittleren Mosaik- bzw. Domänengröße, lässt sich der Trend erkennen, dass diese mit der Bedeckung steigt (siehe Abbildung 5.16b). Die Korngröße für 100 kHz wurde zur besseren Darstellung weggelassen, da der Wert sehr groß wird und somit nur mit der Annahme von unendlich großen Körnern vereinbar ist. Mit steigender Bedeckung nimmt die Domänengröße also zu, was mit der Beobachtung konsistent ist, dass die Schicht immer geordneter und homogener wird. Analog zu Kapitel 5.3 wurde die G(S)-Kurve der niedrigsten Bedeckung in der In-Phase bei $10.8\,(\text{eV})^{1/2}$ mit einer Gaussfunktion angefittet, um Informationen über die Rauheit zu gewinnen. Daraus erhält man eine Rauheit von $(5.10\pm0.79)\,\text{Å}$ für $5\,\text{kHz}$. Im Vergleich zum Substrat hat sich die Rauheit um den Faktor 2 vergrößert. Die anderen Kurven können nicht auf diese Weise ausgewertet werden, da, wie schon aus der Analyse der Halbwertsbreite bekannt, bei höheren Bedeckungen vermutlich keine atomaren Stufen vorliegen und somit die G(S)-Kurven kritisch zu betrachten sind.

5.4.2 Untersuchung der restlichen Reflexe

Um Informationen über das Wachstum zu gewinnen, werden die restlichen vermessenen Reflexe bezüglich ihres Intensitätsverhältnisses zueinander, ihrer Halbwertsbreite und ihrer Position untersucht.

Intensität

Schon ab der niedrigsten Bedeckung (5 kHz) ist der (20)-Reflex von $Fe_3O_4(001)$ neben dem Reflex des "12er-Rings" schwach erkennbar. Diese beiden Reflexe treten somit nebeneinander auf und überlagern sich teilweise (siehe Abbildung 5.17). Da sich bei dieser Bedeckung gerade andere Reflexe bilden, die nicht zu der hexagonalen Struktur von $Fe_3O_4(111)$ gehören, liegt bis kurz zuvor allein $Fe_3O_4(111)$ vor.

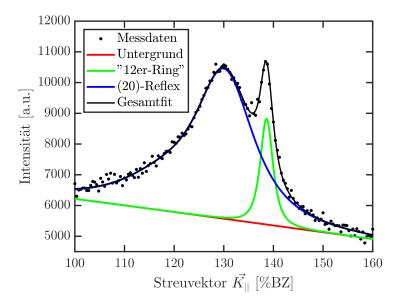
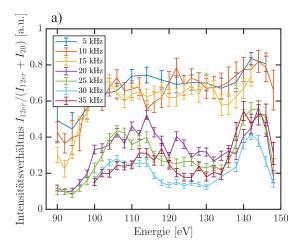


Abbildung 5.17: Der (20)-Reflex und der Reflex des "12er-Ringes" treten nebeneinander auf und überlagern sich teilweise. Aufnahme bei einer Bedeckung von 25 kHz und 106 eV.

Ab 15 kHz sind auch die anderen beiden Reflexe ((10) und (1 $\bar{1}$)) der (1×1)-Struktur des Fe₃O₄(001) sichtbar. Kurz darauf bildet sich der ($\frac{1}{2}\bar{1}$)-Reflex der ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)-Überstruktur bei 20 kHz. Da im Vergleich zum (20)-Reflex die restlichen Reflexe der (1×1)-Struktur von Fe₃O₄(001) erst später bei 15 kHz und die der Überstruktur kurz darauf bei 20 kHz einsetzen, könnte es darauf hindeuten, dass am Anfang noch kein richtiges Magnetit vorliegt. Möglich wäre dabei eine Bildung von Wüstit (FeO), da Röntgenmessungen bei dünnen Magnetitschichten auf Magnesiumoxid(001) eine FeO-Zwischenschicht gezeigt haben [45]. Mit einer Gitterkonstante, die etwa halb so groß ist wie die von Fe₃O₄, würden die Reflexe von Wüstit mit den geradzahligen Reflexen von Magnetit übereinstimmen. Somit könnte es sich bei dem (20)-Reflex des Magnetits am Anfang um den (10)-Reflex von Wüstit handeln

Abbildung 5.18 zeigt das Verhältnis vom Reflex des "12er-Ringes" zum (20)-Reflex, welches mit steigender Bedeckung immer weiter abnimmt, bis der Reflex des "12er-Ringes" bei 35 kHz komplett verschwunden ist. Diese Abnahme des Verhältnisses ist gleichzuset-



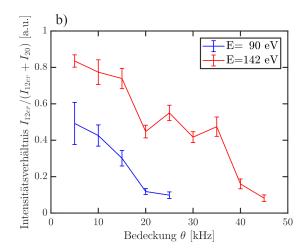
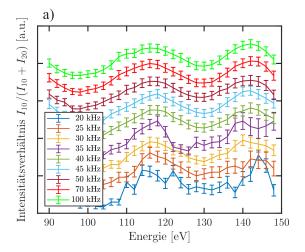


Abbildung 5.18: a) Normiertes Intensitätsverhältnis vom Reflex des "12er-Ringes" zum (20)-Reflex für verschiedene Bedeckungen. b) Bedeckungsabhängiges normiertes Intensitätsverhältnis vom Reflex des "12er-Ringes" zum (20)-Reflex für zwei verschiedene Energien.

zen mit einem schwächer werdenden "12er-Ring". Folglich verschwindet die $\mathrm{Fe_3O_4(111)}$ -Struktur mit steigender Bedeckung bzw. wird von der $\mathrm{Fe_3O_4(001)}$ -Struktur überdeckt. Auffällig ist, dass sich die Kurven für die ersten drei Bedeckungen (5 kHz bis 15 kHz) und für die letzten vier (20 kHz bis 35 kHz) untereinander ähneln, aber sich deutlich von den jeweils anderen unterscheiden. Zwischen 15 und 20 kHz ändert sich das Intensitätsverhältnis signifikant und könnte auf einen Phasenwechsel hindeuten. Möglicherweise ist dies der Übergang zwischen Wüstit und Magnetit.



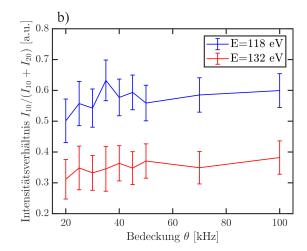
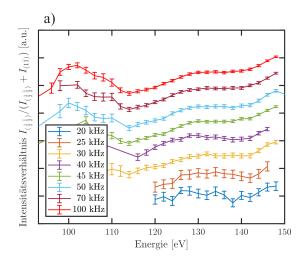


Abbildung 5.19: a) Normiertes Intensitätsverhältnis vom (10)- zum (20)-Reflex für verschiedene Bedeckungen. b) Bedeckungsabhängiges normiertes Intensitätsverhältnis vom (10)- zum (20)-Reflex für zwei verschiedene Energien. In a) sind die Kurven zur besseren Übersicht vertikal verschoben.

Bei dem Verhältnis des (10)-Reflexes zum (20)-Reflex sind mit der Energie Variationen zu erkennen, welche sich aber mit der Bedeckung nicht verändern. Das Verhältnis bleibt für alle Bedeckungen in etwa gleich (siehe Abbildung 5.19). Dies ist ein Indiz dafür, dass beide Reflexe zu der selben Struktur gehören, sich also auf der Oberfläche eine homogene Magnetitschicht befindet. Das selbe gilt auch für das Intensitätsverhältnis vom $(\frac{1}{2}\overline{\frac{1}{2}})$ - zum $(1\overline{1})$ -Reflex, das das gleiche Verhalten zeigt (siehe Abbildung 5.20).



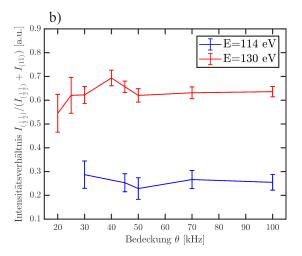


Abbildung 5.20: a) Normiertes Intensitätsverhältnis vom $(\frac{1}{2})$ - zum $(1\overline{1})$ -Reflex für verschiedene Bedeckungen. b) Bedeckungsabhängiges normiertes Intensitätsverhältnis vom $(\frac{1}{2})$ - zum $(1\overline{1})$ -Reflex für zwei verschiedene Energien. In a) sind die Kurven zur besseren Übersicht vertikal verschoben.

Halbwertsbreite

Bei der Betrachtung der Halbwertsbreite ist bei keinem Reflexen zu irgendeiner Bedeckung eine signifikante Veränderung oder Anstieg der Halbwertsbreite mit der Energie zu erkennen, sodass sie im Rahmen des Messfehlers mit der Energie konstant bleibt (vgl. Abb. A.1). Der Einfluss von Stufen ist somit sehr gering bzw. kann vernachlässigt werden. Die Breite der Reflexe kommt durch Domänen zustande.

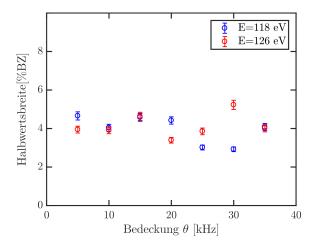


Abbildung 5.21: Abhängigkeit der Halbwertsbreite vom (10)-Reflex des "12er-Rings" von der Bedeckung bei zwei verschiedenen Energien.

Bei einer bedeckungsabhängigen Betrachtung fällt auf, dass sich die Halbwertsbreite des Reflexes des "12er-Ringes" nicht mit der Bedeckung ändert, sondern konstant bei (3.96 ± 0.17) %BZ bleibt (siehe Abbildung 5.21). Es lässt sich vermuten, dass sich die Kristallstruktur mit steigender Bedeckungen nicht mehr verändert. Bei allen anderen Reflexen hingegen nimmt die Halbwertsbreite mit steigender Bedeckung ab und erreicht einen Endwert (siehe Abbildung 5.22). Die Endwerte sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Das schmaler werden der Reflexe der Magnetit(001)-Struktur, bedeutet allgemein, dass die Domänen größer werden, die Ordnung zunimmt und die Struktur kristalliner wird.

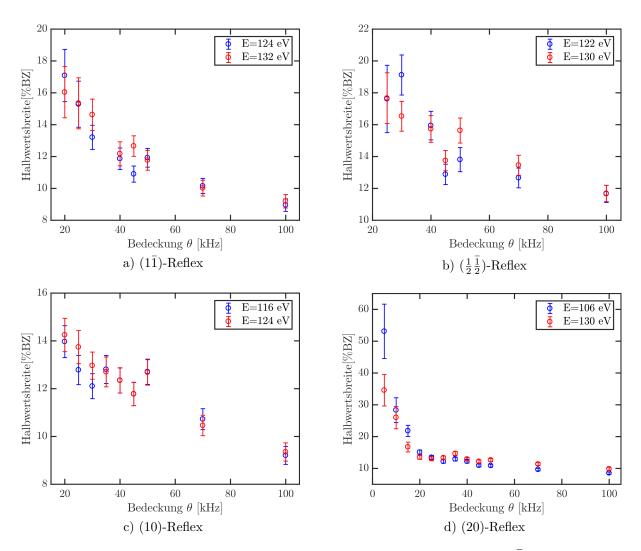


Abbildung 5.22: Abhängigkeit der Halbwertsbreite vom a) $(1\bar{1})$ -, b) $(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -, c) (10)- und d) (20)-Reflex von der Bedeckung bei jeweils zwei verschiedenen Energien.

Die Reflexe der $Fe_3O_4(001)$ - (1×1) -Struktur sind im Rahmen des Fehlers gleich breit und kommen durch die Größe der (1×1) -Domänen zustande. Der Überstrukturreflex ist hingegen etwas verbreitert, was auf Antiphasendomänen hindeutet. Da diese Verbreiterung aber nur etwas größer ist als die der (1×1) -Reflexe, bedeutet dies, dass die Antiphasendomänen der Überstruktur im Mittel etwas kleiner sind als die Domänen der (1×1) -Struktur. Da die Gitterkonstante von Magnetit etwa doppelt so groß ist, wie die von

Reflex	Halbwertsbreite in %BZ
(10)	9.30 ± 0.38
(20)	9.28 ± 0.38
$(1\overline{1})$	9.07 ± 0.41
$\left(\frac{1}{2}\overline{\frac{1}{2}}\right)$	11.67 ± 0.53

Tabelle 5.1: Halbwertsbreite der Fe₃O₄(001)-Reflexe bei einer Bedeckung von 100 kHz.

Strontiumtitanat, könnte die (1×1) -Struktur von Fe₃O₄(001) als Überstruktur vom STO angesehen werden. Somit handelt es sich bei dem (20)-Reflex von Fe₃O₄ um einen Fundamentalreflex, da er in etwa mit dem (11)-Reflex des Substrates übereinstimmt, und bei dem (10)-Reflex von Fe₃O₄ um einen Überstrukturreflex. Da die Halbwertsbreiten beider Reflexe aber gleich sind (vgl. Abb. 5.23), erfährt der (10)-Reflex (Überstruktur) keine zusätzliche Verbreiterung. Demnach ist davon auszugehen, dass es sich bei den Domänen der (1×1) -Struktur um Körner und nicht um Antiphasendomänen handelt.

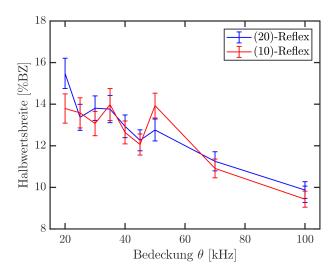


Abbildung 5.23: Vergleich der Halbwertsbreite des (20)- und (10)-Reflexes von $Fe_3O_4(001)$ in Abhängigkeit der Bedeckung bei einer Energie von $132\,\text{eV}$.

Folglich ergibt sich die Modellannahme, dass die Oberfläche aus (1×1) -Körnern besteht, auf denen wiederum im Mittel etwas mehr als zwei Überstrukturdomänen auftreten, die durch Antiphasendomänengrenzen (Antiphase Domain Boundary = APB) getrennt werden (siehe Abbildung 5.24).

Eine mögliche Fehlerquelle könnte die unterschiedliche Scanrichtung sein. Wenn die Domänen in verschiedenen Kristallrichtungen unterschiedlich verteilt bzw. ausgedehnt sind, führt es zu einer Asymmetrie der Reflexprofile. Da der $(1\bar{1})$ -Reflex in einer anderen Kristallrichtung als der (10)- und (20)-Reflex vermessen wurde, könnte dies der Grund für die Abweichung der Halbwertsbreite sein. Weil die Halbwertsbreiten aber im Rahmen des Fehlers gleich sind, ist eine Annahme von einer gleichen Verteilung der Domänen in alle Richtungen gerechtfertigt.

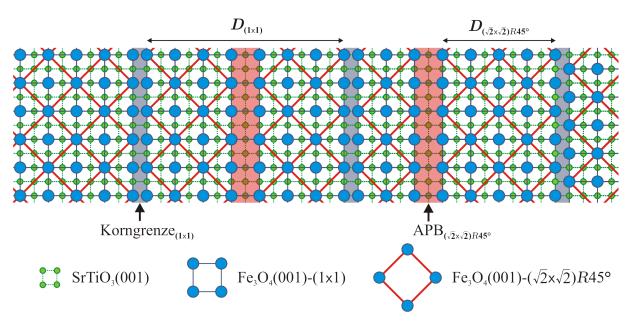


Abbildung 5.24: Eindimensionales Modell der Oberfläche. Die Oberfläche besteht aus (1×1) -Körnern, getrennt durch Korngrenzen (lila). Auf diesen Körnern befinden sich Überstrukturdomänen, ebenfalls getrennt durch Antiphasengrenzen (rosa).

Reflexposition

Das Verhalten der Position der Reflexe in Abhängigkeit von der Energie und der Bedeckung ist ähnlich wie bei der Betrachtung der Halbwertsbreite. Nur die Position des (10)-Reflexes nimmt mit der Energie etwas ab, d.h. der laterale Streuvektor wird kleiner. Bei allen anderen Reflexen bleibt sie aber bei allen Bedeckungen mit der Energie im Rahmen des Fehlers konstant (vgl. Abb. A.2).

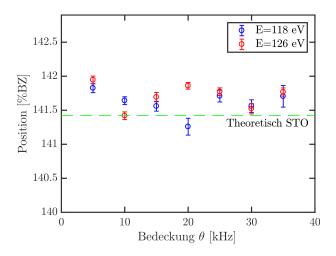


Abbildung 5.25: Abhängigkeit der Reflexposition vom (10)-Reflex des "12er-Rings" von der Bedeckung bei zwei verschiedenen Energien. Die theoretische Position für einen Substratreflex ist grün eingezeichnet.

Die Position des Reflexes des "12er-Ringes" verändert sich auch mit der Bedeckung nicht (siehe Abbildung 5.25). Sie bleibt bei etwa (141.63 ± 0.09) %BZ. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass sich die Kristallstruktur auch nicht verändert. Der Reflex weicht nur um (0.15 ± 0.06) % von der Position des (11)-Reflexes des Substrates ab. Es liegt somit eine sehr geringe Gitterfehlanpassung zwischen dem Substrat und der Magnetit(111)-

Schicht vor. Dies ist auch zu erwarten, da nach Takahashi et al. [44] gerade diese geringe Fehlanpassung die Bildung einer $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Zwischenschicht im Anfangsstadium des Wachstums begünstigt.

Bei allen anderen Reflexen, bis auf den $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ -Reflex, ist der Trend erkennbar, dass die Position abnimmt und sich einem Grenzwert annähert, der den theoretischen Positionen von Magnetitreflexen entspricht (siehe Abbildung 5.26). Diese Grenzwerte sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

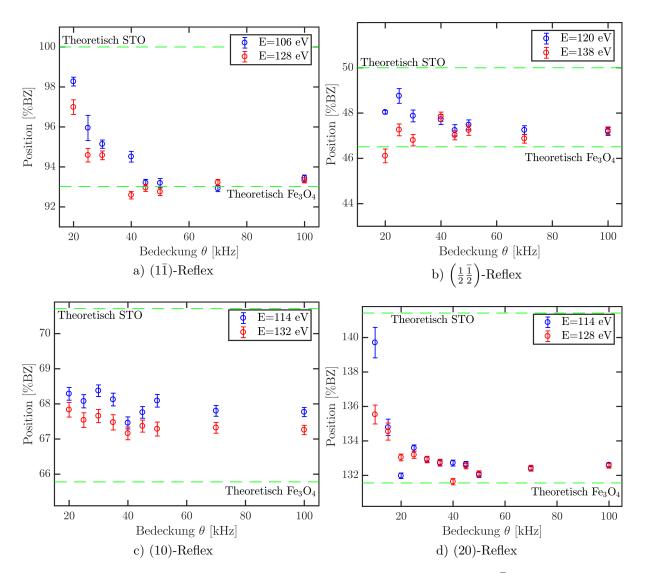


Abbildung 5.26: Abhängigkeit der Reflexposition vom a) $(1\bar{1})$ -, b) $(\frac{1}{2}\bar{\frac{1}{2}})$ -, c) (10)- und d) (20)-Reflex von der Bedeckung bei jeweils zwei verschiedenen Energien. Die theoretischen Positionen für Substrat- und Magnetitreflexe sind grün eingezeichnet.

Die Abnahme der Position mit der Bedeckung bedeutet eine Vergrößerung der lateralen Abstände. Es liegt also eine Relaxation vor. Anfangs sind die Gitterabstände aufgrund der Fehlanpassung noch lateral gestaucht, mit steigender Bedeckung relaxiert die Struktur jedoch und die Gitterabstände nähern sich den Bulkabständen von Magnetit an. Bezo-

Reflex	Position in %BZ	Abweichung vom STO-Reflex
(10)	67.75 ± 0.13	$(+4.3 \pm 0.2) \%$
(20)	132.58 ± 0.09	$(+6.7 \pm 0.6) \%$
$(1\bar{1})$	93.38 ± 0.14	$(+7.1 \pm 0.2) \%$
$\left(\frac{1}{2}\overline{\frac{1}{2}}\right)$	47.21 ± 0.17	$(+5.9 \pm 0.4) \%$

Tabelle 5.2: Reflexposition der $Fe_3O_4(001)$ -Reflexe bei einer Bedeckung von $100 \,\mathrm{kHz}$ mit der Abweichung vom Substratreflex.

gen auf die Positionen der Substratreflexe zeigen der (20)- und der (1 $\bar{1}$)-Reflex mit einer Abweichung von (6.7 ± 0.6) bzw. (7.1 ± 0.2) % eine gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert (7.3 %).Da der (20)- und der (1 $\bar{1}$)-Reflex im reziproken Raum in der Nähe der Substratreflexe liegen, konnte an ihnen eine Positionskorrektur durchgeführt und die Verzerrung des Bildes herausgerechnet werden (vgl. Kap. 5.3). Bei dem (10)- und $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ -Reflex liegt in der Nähe kein Referenzpunkt, sodass diese Korrektur nicht vorgenommen werden kann. Die Position der anderen beiden Reflexe ist demnach stark fehlerbehaftet. Dies könnte somit der Grund dafür sein, dass sich die Position des (10)-Reflexes mit der Energie verändert und der Trend des $\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ -Reflexes nicht mit den anderen Reflexen übereinstimmt. Aus diesem Grund wird die Aussagekraft dieser beiden Reflexe bezüglich der Position vernachlässigt.

Untersuchung der Facette

Zusätzlich ist ab einer Bedeckung von 20 kHz eine Facette in [100]-Richtung zu beobachten (siehe Abbildung 5.28). Sie tritt in einem Energiebereich von etwa 96 bis 106 eV auf und schneidet den (10)- und den (20)-Reflex des Magnetits. In Abbildung 5.27 ist die Entwicklung des Facettenwinkels mit der Bedeckung dargestellt.

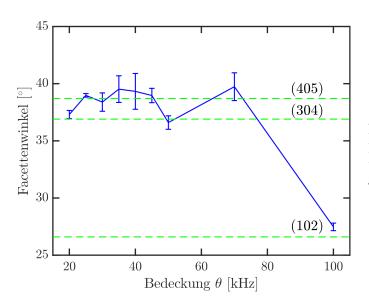


Abbildung 5.27: Entwicklung des Facettenwinkels mit der Bedeckung. Mögliche Facettenorientierungen sind grün eingezeichnet.

Im Rahmen der Messungenauigkeit bleibt der Facettenwinkel bis zu einer Bedeckung von $70\,\mathrm{kHz}$ konstant bei etwa $(38.6\pm0.8)^\circ$. Es könnte sich somit entweder um eine (405)-

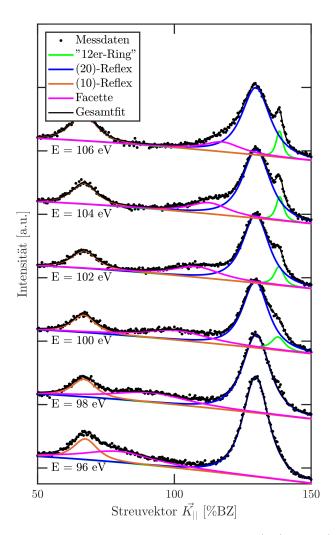


Abbildung 5.28: Es ist eine Facette zu erkennen, die den (10)- und (20)-Reflex schneidet. Aufgenommen bei $30\,\mathrm{kHz}$.

Facette (38.7°) oder im Rahmen einer Messungenauigkeit auch um eine (304)-Facette mit 36.9° handeln. Lediglich bei 100 kHz sinkt der Winkel auf (27.4 \pm 0.3)°, was einer (102)-Facette (26.6°) entsprechen könnte.

Das Auftreten der Facette deutet darauf hin, dass das Wachstum der Magnetitschicht mit der Bildung verschiedener Oberflächendefekte einhergeht. Der kleinere Facettenwinkel bei 100 kHz könnte auf Effekte zurückzuführen sein, die zur Minimierung der Oberflächenenregie dienen.

5.4.3 Auswertung der Augerelektronenspektren

Zusätzlich zu den SPA-LEED-Aufnahmen wurden nach jedem Aufdampfschritt ein Augerelektronenspektrum aufgenommen, um die Zusammensetzung der Probe zu charakterisieren.

In Abbildung 5.29 ist eine Auswahl einiger AES-Spektren dargestellt. Schon ab der niedrigsten Bedeckung sind die Eisenpeaks zu erkennen. Diese werden mit steigender Bedeckung immer stärker, während das Titan-Signal immer weiter abnimmt.

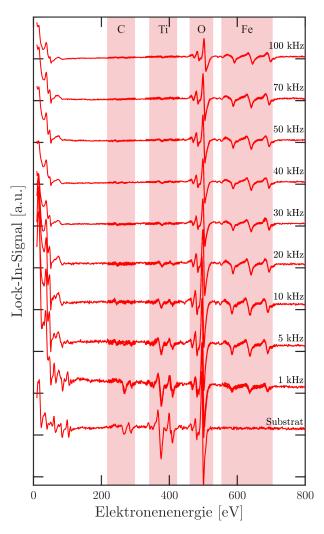


Abbildung 5.29: Entwicklung der AES-Spektren mit der Bedeckung. Die Kurven sind zur besseren Übersicht vertikal verschoben.

Abbildung 5.30 zeigt das normierte Konzentrationsverhältnis nach Gleichung 2.78 von Eisen zu Titan. Die Verhältniskurve kann in drei Segmente unterteilt werden. Anfangs nimmt der Anteil des Eisens stark zu, bis ab einer Bedeckung von 15 kHz die Steigung abflacht. Ab 30 kHz nimmt die Steigung ein weiteres Mal ab und das Verhältnis nimmt nur noch sehr langsam zu bis es sich bei $100\,\mathrm{kHz}$ einem Wert von etwa 0.94 ± 0.03 nähert. Ein Vergleich mit Abbildung 2.21 zeigt, dass es sich hierbei vermutlich um Lage-für-Lage-Wachstum handelt, da die Kurve aus mehreren linearen Segmenten mit abnehmender Steigung besteht. Alternativ lässt sich aber auch ein Lage-plus-Insel-Wachstum nicht ausschließen. Demnach entsprechen die ersten beiden Segmente einer Lagenbildung und ab etwa 30 kHz bilden sich nur noch Inseln auf den Lagen. Dies würde erklären, warum sich das Konzentrationsverhältnis in diesem Segment im Rahmen der Messungenauigkeit nicht mehr ändert, obwohl mehr aufgedampft wird.

Auffällig ist, dass selbst bei einer Bedeckung von 100 kHz immer noch ein geringes Titan-Signal zu sehen ist, da das Verhältnis nicht 1 ist. Dies könnte bedeuten, dass die Magnetitschicht so dünn ist, dass das Substrat im Augerelektronenspektrum zu sehen ist. Die Schichtdicke dürfte also im Bereich der mittleren freien Weglänge der Elektronen liegen.

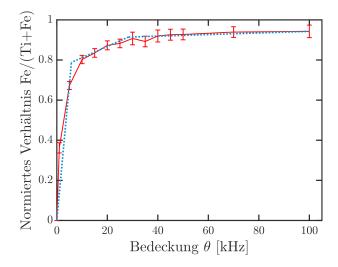


Abbildung 5.30: Normiertes Konzentrationsverhältnis des Eisens zum Titan. In blau sind die drei Segmente mit unterschiedlichen Steigungen eingezeichnet.

Nach Gleichung 2.81 ergibt sich daraus eine Schichtdicke von (56.18 ± 11.03) Å bei der Bedeckung von $100\,\mathrm{kHz}$. Dieser Wert ist als kritisch zu betrachten, da er viel größer als die übliche Ausdringtiefe im Bereich von $10\,\mathrm{Å}$ ist. Gleichung 2.81 ist nur für hinreichend dünne Schichten gültig, da ansonsten die Schichtdicke ins Unendliche gehen müsste, damit kein Signal vom Substrat mehr sichtbar ist. Vermutlich ist die tatsächliche Schichtdicke deshalb kleiner als der berechnete Wert.

Zum Vergleich wurde die Probe nach der Bedeckungsserie an der Universität Bielefeld mittels einer XRR-Messung vermessen, um die Schichtdicke zu bestimmen. Die Messungen ergeben eine Schichtdicke von $(554\pm2)\,\text{Å}$ bei der Bedeckung von $100\,\text{kHz}$. Dieses Ergebnis steht im starken Widerspruch zu der zuvor ermittelten Schichtdicke, sodass eher von einer anderen Ursache für das Titan-Signal auszugehen ist.

Es könnte sein, dass das Titan beim Heizen an die Oberfläche diffundiert und segregiert. Auch eine nicht geschlossene Schicht könnte ein Grund für die Sichtbarkeit des Ti-Signals sein. Zusammen mit den XRR-Ergebnissen würde dies zur Annahme führen, dass die Magnetitschicht aus im Mittel etwa 550 Å hohen inselartigen Strukturen besteht und zwischen diesen noch das Substrat sichtbar ist.

Aufgrund der Tatsache, dass ein Substrat-Signal messbar ist, wurde auf eine Analyse des Konzentrationsverhältnisses von Eisen zum Sauerstoff verzichtet, da sich nicht zwischen dem Sauerstoff vom Strontiumtitanat und dem von Magnetit unterschieden lässt. Deswegen können keine Aussagen über die Stöchiometrie des Magnetits getroffen werden.

5.5 Diskussion der Ergebnisse

Alle Ergebnisse der Untersuchungen des Strontiumtitanats deuten darauf hin, dass die Substratoberfläche einige Defekte und Inhomogenitäten wie atomare Stufen und viele kleine Domänen aufweist und somit keine ideale Ausgangslage für das Wachstum von Magnetit bietet. Dieses Ergebnis wird auch durch die vergleichsweise hohe Rauheit von $\Delta = (2.49 \pm 0.19)$ Å bestätigt. Ein wahrscheinlicher Grund dafür ist die Präparation des STO-Substrates. Oberflächensensitive Röntgenmessungen (SXRD) haben gezeigt, dass Heizen bei 750 °C und unter einer Sauerstoffatmosphäre von 10^{-5} mbar zwar Verunreinigungen entfernt, aber zu einer Bildung von strukturellen Defekten und einer Verschlechterung der Oberflächenrauheit führt [46]. Zudem wurde bei diesen Experimenten eine Ausdehnung der letzten atomaren Lage beobachtet. Somit könnte die in dieser Arbeit gemessene Stufenhöhe ebenfalls darauf hindeuten. Mithilfe von anderen Reinigungsverfahren, wie z.B. dem Ätzen in Königswasser mit anschließendem Heizen, lassen sich geringere Rauheiten von bis zu 0.8-1.0 Å erzielen [46][47].

Sobald Magnetit auf die Probe aufgedampft wird, bildet sich zunächst die hexagonale (1×1)-Struktur der $Fe_3O_4(111)$ -Orientierung bis kurz vor einer Bedeckung von $5\,\mathrm{kHz}$. Anschließend bleibt sie bestehen und verändert sich nicht, worauf die konstante Halbwertsbreite und Reflexposition hindeuten. Lediglich die Intensität der Reflexe nimmt ab, da die Struktur mit steigender Bedeckung immer weiter überdeckt wird. Eine Stufenhöhe von $(5.10\pm0.02)\,\mathrm{\mathring{A}}$ bestätigt zudem auch das Vorliegen einer $Fe_3O_4(111)$ -Struktur, die mit einem Lagenabstand von $4.848\,\mathrm{\mathring{A}}$ nur knapp unter dem gemessenen Wert liegt. Eventuell erklärt sich die Abweichung vom Literaturwert dadurch, dass bei der Bedeckung, bei der die Stufen gemessen werden konnten, schon Ansätze einer anderen Struktur erkennbar sind. Die Vermischung beider Strukturen könnte somit zu einer vergrößerten Stufenhöhe führen. Zudem wird die Oberfläche im Vergleich zu dem Substrat rauer, jedoch werden die Domänen um den Faktor 2 größer und die Terrassen erstrecken sich über jeweils zwei Domänen, wodurch die Anzahl der Stufen abnimmt.

Vieles deutet darauf hin, dass, bevor sich anschließend eine $Fe_3O_4(001)$ -Schicht bilden kann, sich zunächst eine Zwischenschicht bildet, die vermutlich Wüstit (FeO) zuzuordnen ist. Röntgenmessungen an dünnen Magnetitschichten auf Magnesiumoxid(001) haben eine FeO-Zwischenschicht bis zu einer Schichtdicke von $10\,\mathrm{nm}$ gezeigt [45]. Erst ab einer Bedeckung von $15\,\mathrm{kHz}$, die einer Schichtdicke von $(8.31\pm0.02)\,\mathrm{nm}$ entspricht, kann man aufgrund der (1×1) -Struktur von der Bildung von $Fe_3O_4(001)$ ausgehen. Der entscheidende Phasenübergang findet dabei zwischen $15\,\mathrm{und}~20\,\mathrm{kHz}$, also $(8.31\pm0.02)\,\mathrm{und}~(11.80\pm0.02)\,\mathrm{nm}$, statt, was an der Änderung des Intensitätsverhältnisses vom Reflex des "12er-Ringes" zum (20)-Reflex erkennbar ist. Dieses Ergebnis ist mit den Beobachtungen von Bertram et~al.~[45] konsistent. Ab $20\,\mathrm{kHz}$ ist das $Fe_3O_4(001)$ dann auch geordnet, erkennbar an der typischen Überstruktur.

Am Anfang der Bedeckungsserie wird die Oberfläche zunächst inhomogener. Während bei der ersten Bedeckung noch Stufen erkennbar sind, lässt sich die Morphologie bei den anschließenden Bedeckungen nicht genau charakterisieren. Zudem deutet das Auftreten einer Facette und die Bildung von Mosaiken auf Oberflächendefekte hin. Ab $30\,\mathrm{kHz}$ kann man davon ausgehen, dass die Oberfläche aus Domänen aufgebaut ist. Die Inhomogenität der Oberfläche könnte darauf zurückzuführen sein, dass gerade im Anfangsstadium des Wachstums sich verschiedene Strukturen, wie die Fe $_3\mathrm{O}_4(111)$ und die FeO-Zwischenschicht, bil-

den und miteinander konkurrieren.

Ab einer Bedeckung von $30\,\mathrm{kHz}$ deuten aber alle Ergebnisse darauf hin, dass die Magnetitschicht immer homogener wird. Die Domänen verteilen sich immer symmetrischer und ihre mittlere Größe nimmt zu. Mit steigender Bedeckung relaxieren die lateralen Abstände. Das Magnetit nähert sich den Volumengitterabständen an. Zudem nimmt die Mosaikwinkelvarianz nicht mehr zu bzw. sinkt unter der Annahme von unendlich großen Mosaiken sogar. Dies könnte dadurch zustande kommen, dass mit der Relaxation der Schicht die Verspannungen, die für Mosaike verantwortlich sind, abnehmen und so die Mosaike teilweise verschwinden. Zudem wird der Facettenwinkel bei der höchsten Bedeckung kleiner, was ähnliche Grunde haben könnte. Am Ende der Bedeckungsserie, also bei einer Schichtdicke von $(55.4 \pm 0.2)\,\mathrm{nm}$, deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Oberfläche aus Körnern besteht, die einzelne Domänen bilden. Auf jedem dieser Körner ist im Schnitt etwa eine Antiphasengrenze der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ -Überstruktur zu finden (siehe Abb. 5.24). Die Verteilung ist dabei in alle Oberflächenrichtungen in etwa gleich.

Die Analyse der AES-Daten lässt vermuten, dass die Magnetitschicht entweder nicht komplett geschlossen ist oder das Titan aus dem Substrat diffundiert und segregiert. Eine Diffusion von Titan konnte zwar schon beobachtet werden, jedoch erst bei Temperaturen oberhalb von $800\,^{\circ}\mathrm{C}$ [48]. Zudem spricht gegen eine Segregation die Sichtbarkeit der für $\mathrm{Fe_3O_4}(001)$ typischen Überstruktur. Wenn es sich aber um eine nicht geschlossene Magnetitschicht handelt, muss die Schicht aufgrund der vergleichsweise hohen Bedeckung von (55.4 ± 0.2) nm aus hohen inselartigen Strukturen bestehen, zwischen denen das Substrat frei liegt bzw. die Magnetitschicht so dünn ist, dass ein Augerelektronensignal des Titans durch die Schicht messbar ist. Dieses Modell wäre auch mit den Beobachtungen von Takahashi et al. [49] konsistent. Bei höheren Temperaturen bevorzugt Magnetit Inselwachstum, dabei werden die Inseln mit steigender Temperatur höher und können bis zu $0.9\,\mu\mathrm{m}$ hoch werden. Demnach könnte es sich in dieser Arbeit bei den zuvor angesprochenen Körnern um einzelne Inseln handeln.

Die Annahme von einer dünnen Zwischenschicht mit anschließenden hohen Inseln würde auch mit der Beobachtung der Entwicklung des Auger-Intensitätsverhältnisses von Eisen zu Titan übereinstimmen (siehe Abbildung 5.30), das auf ein Lage-plus-Insel-Wachstum hindeutet. Das erste Segment (bis 15 kHz) könnte der Bildung einer Zwischenschicht zuge-ordnet werden und das letzte (ab 30 kHz) dem Inselwachstum einer homogenen $Fe_3O_4(001)$ -Schicht. Das mittlere Segment würde demnach der inhomogenen Wachstumsphase entsprechen.

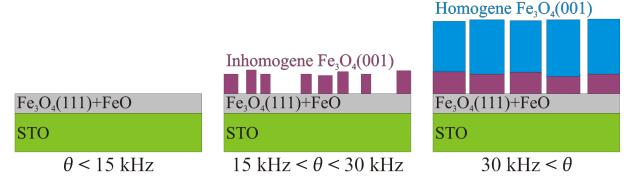


Abbildung 5.31: Modellannahme der Wachstumsentwicklung von Fe₃O₄ auf SrTiO₃.

Alle Ergebnisse sind mit der Modellannahme konsistent, dass sich anfangs eine $Fe_3O_4(111)$ -Struktur und eine anschließende Zwischenschicht bildet, bestehend aus FeO. Diese ist hinreichend dünn bzw. nicht vollständig geschlossen, sodass noch ein AES-Signal des Substrates messbar ist. Anschließend bilden sich auf dieser Schicht zunächst inhomogene $Fe_3O_4(001)$ -Inseln, die in die Höhe wachsen und mit steigender Bedeckung homogener werden. Diese Modellannahme ist in Abbildung 5.31 dargestellt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Wachstums von Fe_3O_4 auf $SrTiO_3(001)$. Dabei wurde das Magnetit sukzessiv auf das STO aufgedampft und nach jedem Aufdampfschritt die Oberflächenmorphologie mithilfe von SPA-LEED sowie die chemische Zusammensetzung mithilfe von AES charakterisiert.

Die Ergebnisse lassen vermuten, dass das Wachstum von Magnetit mehrere Stadien durchläuft. Zunächst entsteht eine $Fe_3O_4(111)$ -Struktur auf dem Substrat. Anschließend bildet sich eine $Fe_3O_4(001)$ -Schicht. Erst dann lässt sich eine $Fe_3O_4(001)$ -Schicht beobachten, die jedoch zunächst inhomogen ist, aber mit steigender Bedeckung homogener wird. Zum Ende hin besteht die $Fe_3O_4(001)$ -Schicht aus hohen Inseln bzw. Körnern. Ferner geht das Wachstum von Magnetit mit vielen Oberflächendefekten einher. So sind neben den Einflüssen durch Punktdefekte auch Mosaike und eine Facette zu beobachten. Folglich nimmt auch die Oberflächenrauheit zu. Dies könnte eine Konsequenz daraus sein, dass die Oberflächenbeschaffenheit des präparierten STO-Substrates keine idealen Wachstumsbedingungen bietet und somit die Bildung von Defekten begünstigt.

Um die Annahmen, die aus den Ergebnissen dieser Masterarbeit gezogen wurden, zu widerlegen oder zu verifizieren, wäre es von Interesse die Probe mithilfe anderer Methoden zu untersuchen. So könnte man durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) die Oxidationsstufe der Eisenionen ermitteln und somit die Existenz einer FeO-Zwischenschicht prüfen. Außerdem ließe sich das Inselwachstum durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) oder Rasterelektronenmikroskopie (SEM) leicht nachweisen. Zudem wäre auch die Untersuchung der Probe im Querschnitt mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) von Interessen.

Für weitere Analysen wäre es sinnvoll bessere Ausgangsbedingungen für das Wachstum zu schaffen, indem eine andere Präparationsmethode für das Substrat benutzt wird. Anbieten würde sich das Ätzen in Königswasser mit einem anschließenden Heizen bei 1000 °C an Luft. Da hohe Aufdampftemperaturen die Kristallinität von Magnetit verbessern, aber die Bildung einer Fe₃O₄(111)-Schicht begünstigen, schlagen Takahashi et al. [44] vor, zunächst bei niedrigen Temperaturen eine dünne Fe₃O₄(001)-Schicht aufzudampfen, die bei anschließendem Aufdampfen bei höheren Temperaturen als eine Art "Schablone" für eine homogene und geordnete Fe₃O₄(001)-Schicht dient. Auf diese Weise soll die Bildung einer Fe₃O₄(111)-Schicht verhindert werden. Zu guter Letzt könnte das verbesserte Experiment ein weiteres Mal bei anderen Aufdampftemperaturen durchgeführt werden, um den Einfluss auf das Wachstum zu ermitteln.

Summary 73

7 Summary

In this work the growth of Fe_3O_4 on $SrTiO_3(001)$ was investigated. The magnetite was deposited successively on the strontium titanate. After each deposition step the surface morphology was characterized by SPA-LEED and the chemical composition by AES.

The results suggest that the growth of magnetite undergoes multiple stages. First, a $Fe_3O_4(111)$ structure is formed on the substrate. Subsequently, a FeO intermediate layer is formed. After that, a $Fe_3O_4(001)$ layer can be observed, which is initially inhomogeneous, but becomes more homogeneous with increasing coverage. At the end, the $Fe_3O_4(001)$ layer consists of high island or grains. Furthermore, the growth of magnetite is associated with many surface defects like point defects, mosaics and facetts. This could be a consequence of the fact that the surface morphology of the prepared STO substrate does not offer ideal growth conditions and thus leads to the formation of defects.

In order to prove the assumptions drawn from the results of this thesis, it would be interesting to study the sample using other methods. Thus, one can determine the oxidation state of iron ions by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and prove the existence of a FeO intermediate layer. In addition to this, island growth could be easily detected by atomic force microscopy (AFM) or scanning electron microscopy (SEM). Furthermore, an investigation of the sample cross section by means of transmission electron microscopy (TEM) could be of interest.

For further analysis, it would be useful to provide better starting condition for the growth of magnetite by using a different preparation method for the substrate. This could be the etching of the STO in aqua regia with a subsequent annealing at $1000\,^{\circ}\text{C}$ in the air. Since high deposition temperatures improve the crystallinity of magnetite but favor the formation of a Fe₃O₄(111) layer, Takahashi *et al.* [44] propose to evaporate a thin Fe₃O₄(001) layer at low temperatures, which serves as a self-template layer for a homogegeous and ordered Fe₃O₄(001) layer. In this way, the formation of a Fe₃O₄(111) layer is to be prevented. Last but not least, the improved experiment could be carried out once more at different evaporation temperatures to investigate the effect of the growth.

Literatur 75

Literatur

 S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchtelkanova, and D. M. Treger. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future. *Science* 294, (2001). S. 1488-1495.

- [2] J.-G. Zhu and C. Park. Magnetic tunnel junctions. *Materials Today* 9, (2006). S. 36-45.
- [3] B. N. Engel, N. D. Rizzo, J. Janesky, J. M. Slaughter, R. Dave, M. DeHerrera, and M. Durlam. The Science and Technology of Magnetoresistive Tunneling Memory. *IEEE Transactions on Nanotechnology* 1, (2003). S. 32-38.
- [4] Z. Zhang and S. Satpathy. Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite. *Physical Review B* 44, (1991). S. 13319-13331.
- [5] Y. Gao, Y. J. Kim, and S. A. Chambers. Preparation and characterization of epitaxial iron oxide films. *Journal of Materials Research*, (1998). S. 2003-2014.
- [6] Y. Z. Chen, J. R. Sun, Y. N. Han, X. Y. Xie, J. Shen, C. B. Rong, S. L. He, and B. G. Shen. Microstructure and magnetic properties of strained Fe₃O₄ films. *Journal* of Applied Physics 103, 07D703, (2008).
- [7] A. Alexander. LEED-Untersuchungen von Au-induzierten Überstrukturen auf Si(111). Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, (2017).
- [8] J. Bahlmann. IV-LEED Untersuchungen an Ag(001): Experimentelle Einflüsse und Datenanalyse. Masterarbeit, Universität Osnabrück, (2017).
- [9] S. Gevers. SPA-LEED-Untersuchungen von Praseodymoxidschichten auf Si(111)-Substraten. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, (2007).
- [10] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids. Surface and Interface Analysis 1, (1979). S. 2-11.
- [11] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, and C. M. Chan. Low-Energy Electron Diffraction Experiment, Theory and Surface Determination, volume 6. Springer Series in Surface Sciences, (1986).
- [12] M. Henzler. Measurement of Surface Defects by Low-Energy Electron Diffraction. *Applied Physics A* 34, (1984). S. 205-214.
- [13] S. Gevers. Praseodymia on non-passivated and passivated Si(111) surfaces. Doktorarbeit, Universität Osnabrück, (2010).
- [14] T. Schmidt. Strukturelle Untersuchungen zur Homoepitaxie auf Pt(111). Doktorarbeit, Universität Hannover, (1994).
- [15] C. S. Lent and P. I. Cohen. Diffraction from stepped surfaces. *Surface Science 139*, (1984). S. 121-154.

- [16] J. Wollschläger, J. Falta, and M. Henzler. Electron Diffraction at Stepped Homogeneous and Inhomogeneous Surfaces. *Applied Physics A* 50, (1990). S. 57-68.
- [17] J. Wollschläger. Ordnungsvorgänge in einatomaren Metallschichten auf hochindizierten Metallflächen. Doktorarbeit, Universität Hannover, (1990).
- [18] J. Wollschläger. Simple analysis of spot splitting due to diffraction at surfaces with atimic steps. *Suface Science* 383, (1997). S. 103-122.
- [19] J. Wollschläger. Personal Communication.
- [20] J. Wollschläger. SPA-LEED-Untersuchungen an der Grenzfläche Silizium/Siliziumdioxid. Diplomarbeit, Universität Hannover, (1986).
- [21] J. Wollschläger. Diffraction from surfaces with randomly distributed structural defects. Surface Science 328, (1995). S. 325-336.
- [22] J. Rodewald. Oxidation epitaktischer Eisenschichten auf Ag(001). Masterarbeit, Universität Osnabrück, (2014).
- [23] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zltov, and M. Katayama. Surface Science-An Introduction. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2003).
- [24] D. Bruns. Structure and morphology of ultrathin iron and iron oxide lms on Ag(001). Doktorarbeit, Universität Osnabrück, (2012).
- [25] M. Henzler. LEED studies of surface imperfections. Applications of Surface Science 11/12, (1982). S. 450-469.
- [26] T.-M. Lu and M. G. Lagally. The resolving power of a low-energy electron diffractometer and the analysis of surface defects. *Surface Science* 99, (1980). S. 695-713.
- [27] H. Wilkens. Phase transitions of rare earth oxide films grown on Si(111). Doktorarbeit, Universität Osnabrück, (2014).
- [28] T. Langer. Untersuchung ultradünner Schichten mit Auger Spektroskopie. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, (2008).
- [29] L. E. Davis, N. C. McDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, and R. E. Weber. Handbbok of Auger Electron Spectroscopy, volume 2. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, (1976).
- [30] S. Mróz. Physical foundation of quantitative Auger analysis. *Progress in Surface Science* 46, (1994). S.377-437.
- [31] T. Nordmann. Anfangsstadium des epitaktischen Wachstums von MgO auf $Fe_3O_4(001)$ -Schichten. Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, (2014).
- [32] J. Thien. Bildung und Charakterisierung von Cobaltferritschichten durch Interdiffusion von Cobaltoxid- und Magnetitschichten. Masterarbeit, Universität Osnabrück, (2017).

Literatur 77

[33] F. Bertram. Rontgenreflektometrie an ultradünnen Schichten. Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, (2007).

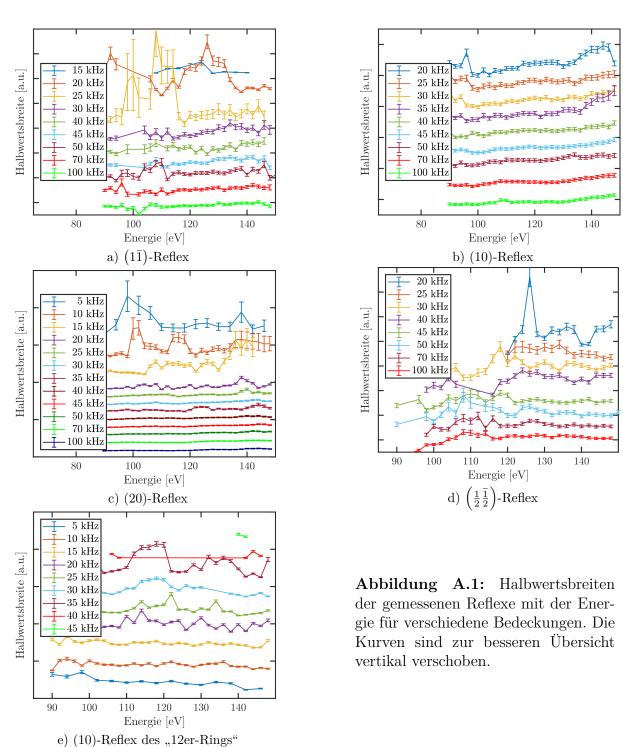
- [34] L. G. Parratt. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Physical Review 95*, (1954). S. 359-369.
- [35] W.Wong-Ng, A. Goyal, R. Guo, and A. S. Bhalla. Synthesis, Properties, and Crystal Chemistry of Perovskite-Based Materials: Proceedings of the 106th Annual Meeting of The American Ceramic Society, Indianapolis, Indiana, USA 2004. Ceramic Transactions Series. John Wiley & Sons, (2012).
- [36] E. R. Jette and F. Foote. An X-Ray Study of the Wüstite (FeO) Solid Solutions. The Journal of Chemical Physics 1, (1933). S. 29-36.
- [37] J.-B. Moussy. From epitaxial growth of ferrite thin films to spin-polarized tunnelling. Journal of Physics D: Applied Physics 46, 143001, (2013).
- [38] O. Kuschel, R. Buß, W. Spiess, T. Schemme, J. Wollermann, K. Balinski, A. T. N'Diaye, T. Kuschel, J. Wollschlager, and K. Kuepper. From Fe₃O₄/NiO bilayers to NiFe₂O₄-like thin films through Ni interdiffusion. *Physical Review B 94, 094423*, (2016).
- [39] R. Pentcheva, W. Moritz, J. Rundgren, S. Frank, D. Schrupp, and M. Scheffler. A combined DFT/LEED-approach for complex oxide surfacestructure determination: Fe₃O₄(001). Surface Science 602, (2008). S. 1299–1305.
- [40] F. Bertram. Röntgenstrukturanalyse von Oxidschichten. Masterarbeit, Universität Osnabrück, (2009).
- [41] R. W. G. Wyckoff. Crystal Structures 2. Interscience Publishers, (1960).
- [42] U. Scheithauer, G. Meyer, and M. Henzler. A new LEED instrument for quantitative spot profile analysis. *Surface Science* 178, (1986). S. 441-451.
- [43] T. Röwekamp. Entwicklung einer Software für eine SPA-LEED-Oktolpolansteuerung. Diplomarbeit, Universität Osnabrück, (2013).
- [44] R. Takahashi, H. Misumi, and M. Lippmaa. Self-Template Growth of Orientation-Controlled Fe₃O₄ Thin Films. Crystal Growth & Design 12, (2012). S. 2679-2683.
- [45] F. Bertram, C. Deiter, O. Hoefert, T. Schemme, F. Timmer, M. Suendorf, B. Zimmermann, and J. Wollschläger. X-ray diffraction study on size effects in epitaxial magnetite thin films on MgO(001). *Journal of Physics D: Applied Physics* 45, 395302, (2012).
- [46] I. Arnaya, J. Rubio-Zuazoa, and G. R. Castro. Impact of cleaning methods on the structural properties and morphology of SrTiO₃ surface. Applied Surface Sience 427, (2018). S. 561-565.

- [47] M. Kareev, S. Prosandeev, J. Liu, C. Gan, A. Kareev, J. W. Freeland, M. Xiao, and J. Chakhalian. Atomic control and characterization of surface defect states of TiO₂ terminated SrTiO₃ single crystals. *Applied Physics Letters 93, 061909*, (2008).
- [48] R. Buß. Studies on the Epitaxial Growth of Ultrathin Metal Oxide Films. Masterarbeit, Universität Osnabrück, (2015).
- [49] R. Takahashi, H. Misumi, and M. Lippmaa. Growth temperature effect on the structural and magnetic properties of Fe₃O₄ films grown by the self-template method. *Journal of Applied Physics* 116, 033918, (2014).

Anhang 79

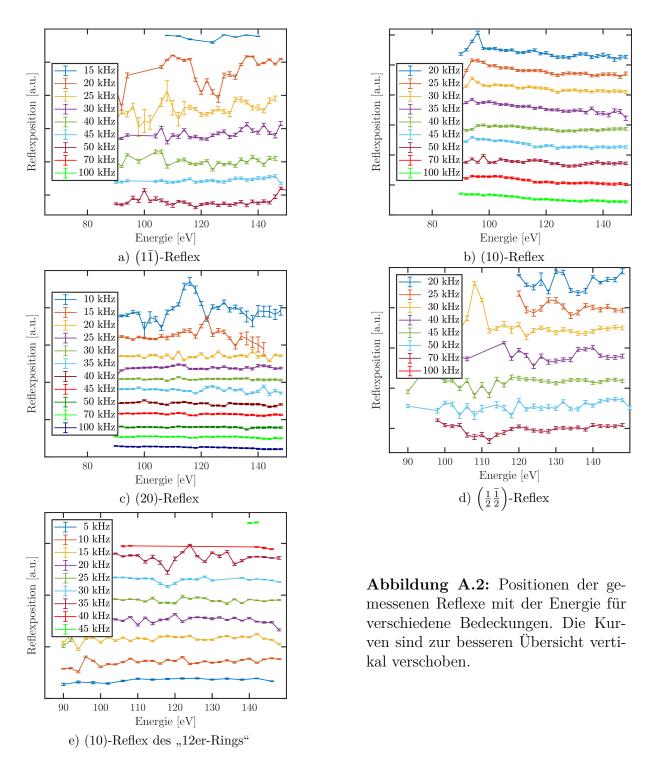
A Anhang

A.1 Untersuchung der restlichen Reflexe - Halbwertsbreite



Im Rahmen des Messfehlers ist die Halbwertsbreite mit der Energie konstant. Die Abweichungen bei einigen Bedeckungen kommen durch eine schwache Reflexintensität zustande, die einen Fit erschwert.

A.2 Untersuchung der restlichen Reflexe - Position



Im Rahmen des Messfehlers ist die Position mit der Energie konstant (bis auf den (10)-Reflex). Die Abweichungen bei einigen Bedeckungen kommen durch eine schwache Reflexintensität zustande, die einen Fit erschwert.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen danken, die es mir ermöglicht haben, dass diese Arbeit überhaupt gelingen konnte.

Besonders danken möchte Prof. Dr. Joachim Wollschläger für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe "Dünne Schichten und Grenzflächen" anzufertigen, für seine Hilfe bei der Interpretation von Messergebnissen und die Beantwortung jeder meiner vielen Fragen.

Außerdem danke ich Dr. Florian Bertram für die Übernahme der Funktion des Zweitgutachters.

Ein großer Dank gilt Jascha Bahlmann für seine Betreuung, das Korrekturlesen dieser Arbeit und vor allem für seine Geduld. Er half mir stets mit Antworten auf meine Fragen. Zudem danke ich Jannis Thien dafür, dass er sich spontan dazu bereit erklärt hat die Arbeit korrekturzulesen.

Weiterer Dank gebührt unserem technischen Assistenten Gregor Steinhoff für die technische Unterstützung.

Vielen Dank an mein Büro und die gesamte Arbeitsgruppe, die mich freundlich aufgenommen und für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre gesorgt hat.

Ebenfalls möchte ich mich bei Dr. Timo Kuschel und Stefan Becker von der Universität Bielefeld für die XRR-Messungen bedanken.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie, meinen Freunden und insbesondere meiner Freundin Sina dafür, dass sie mich bedingungslos unterstützt und jederzeit zu mir gehalten haben.

Vielen Dank!

ich die eingereichte Master-Arbeit selbstständig und e verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen iften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder iften anderer Autoren entnommenen Stellen habe ich
März 2019
(Andreas Alexander)