

Oxidation epitaktischer Eisenschichten auf Ag(001)

Master-Arbeit

vorgelegt im Rahmen der Master-Prüfung für den Master-Studiengang Physik

von

Jari Rodewald

Matrikel-Nummer: 936384 Osnabrück, 31. März 2014

Erstprüfender: Prof. Dr. Joachim Wollschläger Zweitprüfender: Dr. Karsten Küpper

Inhaltsverzeichnis

1	Einle	eitung	1			
2	Theoretische Grundlagen					
	2.1	Kristallstrukturen	3			
		2.1.1 Volumenstrukturen	3			
		2.1.2 Oberflächen- und Überstrukturen	4			
	2.2	XRD - Röntgenbeugung	5			
		2.2.1 Streuung an einem Elektron	6			
		2.2.2 Streuung an einem Atom	7			
		2.2.3 Streuung an einer Einheitszelle	7			
		2.2.4 Beugung am Einkristall	8			
		2.2.5 Beugung am halbunendlichen Kristall	g			
		2.2.6 Beugung am dünnen Film	11			
	23	LEED - Niederenergetische Elektronenbeugung	12			
	2.0	2.3.1 Kinomatische Flektronenbeugung	12			
		2.3.1 Kinematische Elektronenbeugung	12			
		2.3.2 Atomate Stuten \dots	10			
		2.3.3 $G(S)$ -Analyse	19 02			
		2.5.4 $\Pi(5)$ -Allalyse	20 95			
	9.4	2.3.5 Mosaike onne vorzugsrichtung und Korngrenzen	20 96			
	2.4	ALS - AUGERelektronenspektroskopie	20 20			
		2.4.1 Der AUGER-Effekt	26			
	۰ ۲	2.4.2 Quantitative AUGER-Analyse	29			
	2.5	XPS - Rontgenphotoelektronenspektroskopie	31			
		2.5.1 Der Photoelektrische Effekt	32			
		2.5.2 XP-Spektren	33			
	2.6	XRR - Röntgenreflektometrie	34			
3	Experimentelle Grundlagen					
	3.1	UHV-Kammer	37			
	3.2	SPA-LEED-Instrument	38			
	3.3	Augerelektronenspektrometer	40			
	3.4	Röntgenphotoelektronenspektrometer	40			
	3.5	Röntgendiffraktometer	42			
	3.6	Verdampfer	43			
	3.7	Probenpräparation	44			
Л	Materialsystem 45					
ľ	<u>4</u> 1	Das Substrat: $A\sigma(001)$	45			
	-т.т // Э	Das Adsorbat. Fison	-10 /16			
	'±.∠ ∕\ ?	Fisonovido	40 46			
	4.J	$421 \text{E}_{0} \land \qquad \text{Wüstit}$	40 17			
		4.3.1 $\Gamma = O - W $ usult $\dots \dots \dots$	41 17			
		4.3.2 $\operatorname{Fe_3O_4}$ - Magnetit	41			
		4.3.3 $\operatorname{Fe}_2 \cup_3$ - Hamatit und Magnemit	48			

	4.4	Oberfla	ächenkoordinaten im realen und reziproken Raum	49		
5	Messergebnisse und Diskussion					
	5.1	Substratpräparation				
		5.1.1	LEED und XPS	51		
		5.1.2	SPA-LEED und AES	53		
	5.2	Eisenwachstum				
		5.2.1	GIXRD	53		
		5.2.2	AES	58		
		5.2.3	SPA-LEED	60		
		5.2.4	Diskussion	69		
	5.3	Eiseno	xidation	73		
		5.3.1	GIXRD und XRD	73		
		5.3.2	XRR	82		
		5.3.3	XPS	83		
		5.3.4	AES	84		
		5.3.5	SPA-LEED	87		
		5.3.6	Diskussion	96		
6	Zusa	ammenfassung				
Literatur						
Abbildungsverzeichnis						

1 Einleitung

Eisen und Eisenoxide sind aufgrund ihrer großen Vielfalt an physikalischen und chemischen Eigenschaften in verschiedenen Anwendungsbereichen wie der magentischen Datenspeicherung oder auch der Katalyse von großem Interesse [1, 2].

Insbesondere werden spinabhängige Materialeigenschaften in Bauteilen wie dem Riesenmagnetowiderstand (GMR = Giant Magneto Resistance) [3] oder dem Tunnelmagnetowiderstand (TMR = Tunneling Magneto Resistance) ausgenutzt. In einem GMR können zwei ferrimagnetische Schichten, welche eine nichtmagnetische Schicht umgeben, genutzt werden, um den elektrischen Widerstand des Bauteils zu regeln. Dies erfolgt durch entweder parallele oder antiparallele Ausrichtung der Magnetisierung in den beiden ferrimagnetischen Schichten (siehe Abbildung 1.1).



Abbildung 1.1: Prinzip eines GMR. FM bezeichnet die ferrimagnetischen Schichten, während NM für nichtmagnetisch steht. Elektronen mit zur Magnetisierung der Schichten parallel ausgerichtetem Spin werden weniger gestreut als die mit antiparalleler Ausrichtung.

Im Bereich der Spintronik werden daher Materialien mit möglichst hoher Spinpolarisation am FERMI-Niveau benötigt. Magnetit (Fe_3O_4) stellt beispielsweise aufgrund der vollständigen Spinpolarisation an der FERMI-Kante ein geeignetes ferrimagnetisches Material dar. Um die Entwicklung solcher technischen Bauteile voranzutreiben und bestimmte Eisenoxidphasen wie Magnetit herzustellen, ist es wichtig, die Struktur und die Wachstumseigenschaften solcher Oxidschichten zu verstehen.

Daher wird in dieser Arbeit das Wachstum von Eisen und der Prozess der Eisenoxidation bei unterschiedlichen Probentemperaturen und Sauerstoffpartialdrücken untersucht, wobei als ein Ziel die Herstellung einer möglichst kristallinen Fe₃O₄-Schicht formuliert werden kann. Dabei wird Ag(001) aufgrund der geringen Gitterfehlanpassung zu kristallinem Eisen und den Eisenoxiden als Substrat verwendet.

Das Aufbringen des Eisens auf das Substrat erfolgt in dieser Arbeit durch Molekularstrahlepitaxie (MBE = molecular beam epitaxy). Daraufhin wird die Eisenschicht in mehreren Versuchsschritten bei unterschiedlichen Temperaturen in einer Sauerstoffatmosphäre getempert und im Ultrahochvakuum (UHV) geheizt.

Die Bestimmung der Strukturen innerhalb der Schicht erfolgt über die Methode der Röntgenbeugung (XRD = x-ray diffraction), während Röntgenreflektometriemessungen zur Schichtdickenbestimmung genutzt werden. Zur Charakterisierung der Oberflächenstruktur wurde die Messmethode der hochauflösenden niederenergetischen Elektronenbeugung (SPA-LEED = spot profile analysis low energy electron diffraction) verwendet. Diese strukturellen Untersuchungen werden durch die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS = X-ray photoelectron spectroscopy) und AUGERelektronenspektroskopie (AES) ergänzt. In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der Arbeit notwendig sind, vorgestellt. Danach werden in Kapitel 3 die experimentellen Aufbauten beschrieben, woraufhin Kapitel 4 einen Überblick über die verwendeten Materialien gibt. Die Messergebnisse dieser Arbeit werden in Kapitel 5 dargestellt und diskutiert. Den Abschluss der Arbeit gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse in Kapitel 6.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Kristallstrukturen

In dieser Arbeit wird das Hauptaugenmerk auf strukturelle und morphologische Untersuchungen der hergestellten Filme gelegt. Daher soll hier auf die Beschreibung der Kristallstrukturen in drei und zwei Dimensionen eingegangen werden.

2.1.1 Volumenstrukturen

Die Volumenstruktur eines Kristalls kann durch eine periodische Anordnung von Atomen in einem dreidimensionalen Gitter beschrieben werden. Die kleinste, sich wiederholende Einheit in diesem Gitter wird als Einheitszelle bezeichnet, welche im Allgemeinen aus einer möglicherweise mehratomigen Basis besteht und von drei linear unabhängigen Gittervektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 aufgespannt wird (siehe Abb. 2.1).



Abbildung 2.1: Prinzipieller Aufbau eines Volumenkristalls am Beispiel einer einfach kubischen Struktur. Ein Satz von Atomen ist um jeden Punkt des Kristallgitters in gleicher Weise angeordnet und stellt die (hier dreiatomige) Basis dar. Die Einheitszelle des Volumenkristalls (rot) wird durch die Einheitsvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 aufgespannt.

Das Kristallgitter wird vollständig durch Translationen der Einheitszelle in drei Raumrichtungen über den Translationsvektor

$$\vec{T} = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2 + n_3 \cdot \vec{a}_3 \tag{2.1}$$

mit $n_i \in \mathbb{Z}$ beschrieben. Damit ist die Position \vec{r}_{Atom} eines beliebigen Atoms im Kristall durch seine Position in der Einheitszelle \vec{r}_j und einen der Translationsvektoren \vec{T} durch

$$\vec{r}_{Atom} = \vec{r}_i + \vec{T} \tag{2.2}$$

gegeben. Die Strukturen der Einheitszellen werden durch die 14 unterschiedlichen BRA-VAIS-Gitter im Volumen charakterisiert [4]. Um verschiedene Ebenen im Kristall zu unterscheiden, werden diese durch drei ganzzahlige Indizes hkl, den MILLER'schen Indizes, beschrieben. Sie identifizieren die Kristallebene, welche die drei kristallografischen Achsen bei den Werten a_1/h , a_2/k und a_3/l schneidet. Sofern einer der MILLER'schen Indizes hkl nicht ganzzahlig ist, werden diese durch einen neuen Satz hkl ganzzahliger Werte ersetzt, die sich aus der Multiplikation mit dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen ergeben und das gleiche Verhältnis wie die vorigen hkl besitzen. So lautet beispielsweise für die Ebene mit den Indizes $(\frac{1}{3}1\frac{1}{2})$ die korrekte Nomenklatur (263).

2.1.2 Oberflächen- und Überstrukturen

Unendlich ausgedehnte Volumenkristalle, wie sie in Kapitel 2.1.1 formuliert werden, gibt es in der Natur nicht, da Kristalle immer durch abschließende Flächen begrenzt werden. An diesen Grenzflächen entstehen zwangsweise ungesättigte Bindungen, wodurch sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften von denen im Volumenkristall unterscheiden. Dieser Bereich reicht meist einige Atomlagen in den Kristall hinein und wird als Oberfläche bezeichnet.

Zur Beschreibung der Oberfläche werden zwei Oberflächengitter definiert. Das Substratgitter besitzt die laterale Periodizität des Volumenkristalls und bezeichnet die Ebene unter der das gesamte Kristallvolumen liegt. Das Oberflächengitter befindet sich direkt oberhalb des Substratgitters, kann jedoch eine andere Periodizität besitzen. Dies ist dann der Fall, wenn sich eine Rekonstruktion des Oberflächengitters als energetisch günstiger erweist und dadurch eine Überstruktur entsteht. Eine Rekonstruktion kann sowohl beim Substrat selbst oder bei einem aufgebrachten Adsorbat auftreten. Die Einheitszellen des Substrat- und Oberflächengitters werden im Vergleich zum Volumen nicht mehr durch 14, sondern lediglich durch fünf zweidimensionale BRAVAIS-Gitter beschrieben (siehe Abbildung 2.2).



Abbildung 2.2: Die zweidimensionalen BRAVAIS-Gitter: a) quadratisch, b) primitiv rechtwinklig, c) rechtwinklig zentriert, d) hexagonal, e) schiefwinklig.

Beide Oberflächengitter können äquivalent zu Gleichung (2.1) durch die zweidimensionalen Translationsvektoren

$$\vec{T}_{Substrat} = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2 \qquad \text{und} \qquad \vec{T}_{Oberfläche} = n'_1 \cdot \vec{b}_1 + n'_2 \cdot \vec{b}_2 \tag{2.3}$$

aufgespannt werden, wobei $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{b}_1$ und \vec{b}_2 die Basiseinheitsvektoren des jeweiligen Gitters sind. Weiterhin gilt $\{n_1; n_2; n'_1; n'_2\} \in \mathbb{Z}$.

Um die Beziehung zwischen Substrat- und Oberflächengitter zu beschreiben, wird in dieser Arbeit die WOOD-Notation gemäß

$$X(hkl) \left(\frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \right) R\alpha - D$$
(2.4)

verwendet. Hier gibt X(hkl) das verwendete Substratmaterial und dessen Oberflächenorientierung an, während D das Material eines möglichen Adsorbats bezeichnet. Um eine mögliche Überstruktur beschreiben zu können, werden die Beträge beider Oberflächeneinheitsvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 zu denen des Substrats \vec{a}_1 und \vec{a}_2 in Relation gesetzt. Sind beide Gitter noch lateral zueinander verdreht, gibt α den Drehwinkel an.

2.2 XRD - Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung (XRD = X-ray diffraction) ist eine Untersuchungsmethode, mit der die Struktur von kristallinen Festkörpern bestimmt werden kann. Treffen Röntgenstrahlen auf Materie, wirken hauptsächlich die an Atome gebundenen Elektronen als Streuzentren. Sind die Atome periodisch angeordnet, wie es in Kristallen der Fall ist, tritt konstruktive und destruktive Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlung auf. Die durch konstruktive Interferenz entstehenden Beugungsreflexe geben Aufschluss über die Struktur des untersuchten Materials.

Damit konstruktive Interferenz entsteht, müssen die LAUE-Bedingungen [5]

$$\vec{a}_1 \vec{q} = 2\pi h \,, \tag{2.5}$$

$$\vec{i}_2 \vec{q} = 2\pi k \text{ und}$$
 (2.6)

$$\vec{a}_3 \vec{q} = 2\pi l \tag{2.7}$$

mit ganzzahligen h, k und l als MILLER'sche Indizes (siehe Kapitel 2.1.1) erfüllt werden. Der Streuvektor \vec{q} ist dabei definiert als Differenz zwischen dem Wellenvektor der gestreuten (\vec{k}_f) und der einfallenden Welle (\vec{k}_i) : $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$. Diese Bedingungen zeigen, dass Beugungsreflexe nur bei speziell orientierten Streuvektoren \vec{q} relativ zu den primitiven Einheitsvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 entstehen können. Bei allen anderen Orientierungen der Streuvektoren, welche die LAUE-Bedingungen nicht erfüllen, ist keine gestreute Intensität zu beobachten.

Beugungsphänomene werden üblicherweise im reziproken Raum beschrieben, welcher von den Basisvektoren \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* und \vec{a}_3^* aufgespannt wird. Diese lassen sich aus den Einheitsvektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 im Realraum und dem Volumen der Einheitszelle $V_E = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$

über

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V_E} \,, \tag{2.8}$$

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

$$\vec{a}_3^* = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V_E} \tag{2.10}$$

ermitteln. Der Streuvektor lässt sich aus der Linearkombination der rezi
proken Gittervektoren gemäß

$$\vec{q} = H\vec{a}_1^* + K\vec{a}_2^* + L\vec{a}_3^* \tag{2.11}$$

beschreiben. Stimmen die Werte H, K und L mit den MILLER-Indizes h, k und l überein, sind die LAUE-Bedingungen erfüllt und für den zugehörigen Streuvektor entsteht konstruktive Interferenz. Die reziproken Gittervektoren beschreiben damit die Periodizität der Beugungsreflexe in der gleichen Weise wie die realen Gittervektoren die Periodizität des Kristallgitters.

Zur theoretischen Beschreibung der Röntgenbeugung wird im Folgenden die kinematische Näherung verwendet. Dabei werden Mehrfachstreuprozesse aufgrund der geringen Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Materie vernachlässigt. Weiterhin wird die von Atomkernen gestreute Intensität nicht betrachtet, da diese einen kleinen Wirkungsquerschnitt mit Röntgenphotonen besitzen. Die gebeugte Intensität wird damit von der Elektronendichte bestimmt und kann durch Summation aller Elektronenverteilungen modelliert werden. Die folgende theoretische Beschreibung der Röntgenbeugung beruht auf Herleitungen aus den Referenzen [6–8].

2.2.1 Streuung an einem Elektron

Da die Abstände zwischen Röntgenquelle und Streuzentrum bzw. Streuzentrum und Detektor im Vergleich zur Röntgenwellenlänge sehr groß sind, können die einfallenden und gebeugten Wellen nach der FRAUNHOFER'schen Näherung als ebene Wellen betrachtet werden. Unter Vernachlässigung inelastischer Streuung kann die Amplitude $A(\vec{q})$ der an einem einzigen Elektron gestreuten Welle durch die THOMPSON-Gleichung

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot C \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}_e} \quad \text{mit } C = \frac{e^2 P^{1/2}}{m_e c^2 R_0}$$
(2.12)

beschrieben werden. Zur besseren Unterscheidung zwischen Röntgen- und Elektronenbeugung wird der Streuvektor hier nicht wie in Kapitel 2.3 mit \vec{K} , sondern mit \vec{q} bezeichnet. An der physikalischen Definition ändert sich jedoch nichts. Weiterhin bezeichnet A_0 die Amplitude der einfallenden Welle, c die Lichtgeschwindigkeit, R_0 den Abstand zwischen Elektron und Detektor, r_e die Position, m_e die Masse und e die Ladung des Elektrons. Mit dem Polarisationsfaktor P wird die Polarisation der einfallenden Welle berücksichtigt. Der Faktor kann als konstant betrachtet werden, sofern die Polarisation während des Experiments nicht geändert wird.

2.2.2 Streuung an einem Atom

Die Streuung an einem Atom kann durch Summation der Verteilungen aller Elektronen des Atoms beschrieben werden. Dabei müssen die Phasenunterschiede der gestreuten Wellen berücksichtigt werden, die durch die unterschiedlichen Positionen \vec{r} der Elektronen im Atom entstehen. Außerdem befinden sich die Elektronen nicht an eindeutigen Positionen. Diese Delokalisation wird durch Einführung der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ berücksichtigt. Die Amplitude der an einem Atom gestreuten Welle ergibt sich damit zu

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot C \int d^3 r \,\rho(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{q}(\vec{r}_a + \vec{r})}$$
(2.13)

$$= A_0 \cdot C \cdot f(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}_a} \tag{2.14}$$

mit \vec{r}_a als Position des Atoms. Die Integration der Elektronendichte über alle drei Raumrichtungen wird als atomarer Formfaktor

$$f(\vec{q}) = \int d^3r \,\rho(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}} \tag{2.15}$$

eingeführt. Sie stellt die FOURIERtransformierte der Elektronendichteverteilung dar.

2.2.3 Streuung an einer Einheitszelle

Die Amplitude der an einer Einheitszelle gestreuten Welle kann durch die Summation aller Amplituden der an den Atomen der Einheitszelle gestreuten Wellen berechnet werden. Dabei müssen äquivalent zur Streuung am Atom die Phasendifferenzen der gestreuten Wellen berücksichtigt werden. Die Streuamplitude ist gegeben durch

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot C \sum_{j=1}^{N} f_j(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q}(\vec{r}_n + \vec{r}_j)}$$
(2.16)

$$= A_0 \cdot C \cdot F(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}_n} \tag{2.17}$$

mit N als Anzahl der Atome in der Einheitszelle. Die Position der Einheitszelle ist durch $\vec{r_n}$ gegeben, während $\vec{r_j}$ die Positionen der Atome in der Einheitszelle angibt. Ähnlich wie der atomare Formfaktor ergibt sich der Strukturfaktor zu

$$F(\vec{q}) = \sum_{j=1}^{N} f_j(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}_j}, \qquad (2.18)$$

welcher die Fouriertransformation der Elektronendichteverteilung in der Einheitszelle darstellt.

2.2.4 Beugung am Einkristall

Ein Einkristall wird aus der unendlichen Aneinanderreihung der Einheitszellen in die drei Raumrichtungen gemäß Gleichung (2.1) gebildet. Aufgrund der periodischen Struktur können Beugungsphänomene beobachtet werden. Die Amplitude der gebeugten Wellen ergibt sich wiederum durch Summation der an allen Einheitszellen gestreuten Amplituden unter Berücksichtigung der entstehenden Phasenunterschiede gemäß

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot C \sum_n F_n(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q}\vec{r}_n} \,. \tag{2.19}$$

Die Positionen der Einheitszellen $\vec{r_n}$ können als Vielfaches der Einheitsvektoren $\vec{a_1}$, $\vec{a_2}$ und $\vec{a_3}$ beschrieben werden. Unter der vereinfachten Annahme, dass sich die Formfaktoren der Einheitszellen nicht unterscheiden, lässt sich die Gesamtamplitude durch

$$A(\vec{q}) = A_0 C F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{i\vec{q}(n_1\vec{a}_1+n_2\vec{a}_2+n_3\vec{a}_3)}$$
(2.20)

$$= A_0 C F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{i n_1 \vec{q} \cdot \vec{a}_1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{i n_2 \vec{q} \cdot \vec{a}_2} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{i n_3 \vec{q} \cdot \vec{a}_3}$$
(2.21)

ausdrücken, wobei N_1 , N_2 und N_3 die Anzahl der Einheitszellen in der jeweiligen Raumrichtung bezeichnen. Die Gesamtamplitude lässt sich auch als

$$A(\vec{q}) = A_0 \cdot C \sum_n F(\vec{q}) \cdot G(\vec{q})$$
(2.22)

mit $G(\vec{q})$ als sogenannten Gitterfaktor schreiben. Die Summation über die Einheitszellen in einer Richtung gleicht einer geometrischen Reihe gemäß

$$S_N(\vec{q}) = \sum_n^{N-1} e^{i n \, \vec{q} \cdot \vec{a}} = \frac{1 - e^{i N \, \vec{q} \cdot \vec{a}}}{e^{i \, \vec{q} \cdot \vec{a}}} \,. \tag{2.23}$$

Experimentell lassen sich nur Intensitäten messen. Diese sind durch das Betragsquadrat der Amplituden gegeben. Durch die Substitution $x = \vec{q} \cdot \vec{a}$ erhält man für die gebeugte Intensität einer eindimensionalen Struktur durch Quadrieren von Gleichung (2.23)

$$|S_N|^2(x) = \frac{\sin^2(Nx/2)}{\sin^2(x/2)}.$$
(2.24)

Diese Gleichung ist auch als N-Spalt-Funktion bekannt, welche üblicherweise zur Beschreibung von Beugung an eindimensionalen Gittern dient. Eine N-Spalt-Funktion weist N Maxima auf, welche durch ein Vielfaches von 2π voneinander getrennt sind (siehe Abbildung 2.3). Der Abstand der Hauptmaxima gibt Auskunft über den Abstand der Spalten im Gitter, dessen Halbwertsbreite hingegen über die Anzahl der Spalten. Zwischen den Hauptmaxima sind außerdem N-2 Nebenmaxima (sogenannte *fringes*) zu erkennen, aus dessen Periodizität ebenfalls die Anzahl der Spalten ermittelt werden kann. Die Halbwertsbreite der Maxima sinkt, wenn die Anzahl der Spalten im Gitter steigt. Für den Grenzfall $N \to \infty$ verschwinden die Nebenmaxima und die Hauptmaxima werden durch δ -Distributionen beschrieben. Auf die Methode der Röntgenbeugung bezogen, kann aus der gemessenen Intensität hauptsächlich die Anzahl und Größe der Einheitszellen bestimmt werden.



Abbildung 2.3: N-Spalt-Funktion für das Beispiel N = 8. Die Hauptmaxima sind durch ein ganzzahliges Vielfaches von 2π voneinander entfernt. Dazwischen liegen N - 2 Nebenmaxima. Die volle Halbwertsbreite (FWHM) der Hauptmaxima, sowie die Periodizität der Nebenmaxima beträgt $2\pi/N$.

2.2.5 Beugung am halbunendlichen Kristall

Bei der Beugung an einem in alle Raumrichtungen unendlich ausgedehnten Kristall entstehen scharfe Beugungsreflexe, wie sie in Abbildung 2.4 a) dargestellt sind. Im Gegensatz dazu ist die gebeugte Intensität an einer zweidimensionalen Monolage durch sogenannte Beugungsstangen gegeben (siehe Abbildung 2.4 b)). Die Positionen dieser Stangen werden durch die unendliche laterale Periodizität des Gitters vorgegeben und besitzen in vertikaler Richtung konstante Intensität.

Das Modell des halbunendlichen Kristalls wird in dieser Arbeit zur Beschreibung der Röntgenbeugung an Substraten verwendet. Dabei ist die Translationssymmetrie im Vergleich zu der des unendlichen Kristalls in vertikaler Richtung begrenzt. Außerdem wird die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung von der Absorption im Material bestimmt. Unter Berücksichtigung dieser Absorptionseffekte tragen tiefere Lagen des Kristalls weniger zur gebeugten Intensität bei als Lagen, die sich weiter oben im Material befinden. Dies führt zu einer Verbreiterung der Beugungsreflexe in vertikaler Richtung und es entstehen sogenannte *crystal truncation rods* (siehe Abbildung 2.4 c)).

Unter Berücksichtigung der Absorption ist die Gesamtamplitude der an einem halbunendlichen Kristall gebeugten Strahlung durch

$$A(\vec{q}) = A_0 C F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{i n_1 \vec{q} \cdot \vec{a}_1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{i n_2 \vec{q} \cdot \vec{a}_2} \sum_{n_3=-\infty}^{N_3(n_1,n_2)} e^{i n_3 \vec{q} \cdot \vec{a}_3 + n_3 \epsilon}$$
(2.25)



Abbildung 2.4: Prinzipskizze des reziproken Raumes für a) einen unendlichen Kristall, b) eine zweidimensionale Monolage, c) einen halbunendlichen Kristall und d) einen dünnen Film. Die gebeugte Intensität eines in alle Raumrichtungen unendlich ausgedehnten Kristalls ist durch scharfe Beugungsreflexe gegeben. Die gestrichelten Linien geben nur die vertikale Richtung an. Bei der Beugung an einer Monolage entstehen aufgrund der reduzierten Translationssymmetrie Beugungsstangen. Für halbunendliche Kristalle schmieren die Reflexe aus und es entstehen sogenannte *crystal truncation rods* (CTRs). Bei dünnen Filmen entstehen aufgrund ihrer endlichen vertikalen Größe zusätzliche Oszillationen (*fringes*) zwischen den eigentlichen Beugungsreflexen. Entnommen aus [9] und modifiziert.

gegeben. Hierbei bezeichnet ϵ die Absorption der Strahlung von der einen Lage zur nächsten. Die Rauheit der Oberfläche als Variation der Höhe in Abhängigkeit von der lateralen Position wird durch die Funktion $N_3(n_1, n_2)$ berücksichtigt (siehe Abbildung 2.5).



Abbildung 2.5: Schematische Skizze eines halbunendlichen Kristalls. Die Variation der Höhe an der Oberfläche in Abhängigkeit von der lateralen Position (n_1, n_2) wird durch N_3 beschrieben, wobei der mittlere Wert auf Null gesetzt wurde. Entnommen aus [8].

Unter der Annahme, dass der Kristall in lateraler Richtung unendlich weit ausgedehnt

ist, lässt sich Gleichung (2.25) umschreiben zu

$$A(\vec{q}) = A_0 C F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} 1 \sum_{n_2=0}^{N_2-1} 1 \sum_{n_3=-\infty}^{N_3(n_1,n_2)} e^{i n_3 \vec{q} \cdot \vec{a}_3 + n_3 \epsilon}$$
(2.26)

$$= A_0 C F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \frac{e^{(i\vec{q}\cdot\vec{a}_3+\epsilon)N_3(n_1,n_2)}}{1-e^{-(i\vec{q}\cdot\vec{a}_3+\epsilon)}} \,.$$
(2.27)

Die Summation über n_1 und n_2 entspricht einer Mittelung über die Höhenfunktion $N_3(n_1, n_2)$ mit einem durchschnittlichen Wert von Null. Die Amplitude resutliert demnach in

$$A(\vec{q}) = A_0 C F(\vec{q}) N_1 N_2 \frac{\left\langle e^{(i\vec{q}\cdot\vec{a}_3+\epsilon)N_3(n_1,n_2)} \right\rangle}{1 - e^{-(i\vec{q}\cdot\vec{a}_3+\epsilon)}} \,.$$
(2.28)

Die Mittelung der Funktion kann durch ein GAUSS-Profil genähert werden [9], sodass sich für die Gesamtamplitude

$$A(\vec{q}) = A_0 C F(\vec{q}) N_1 N_2 \frac{e^{-\sigma^2 (1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{a}_3))}}{1 - e^{-(i \vec{q} \cdot \vec{a}_3 + \epsilon)}}$$
(2.29)

ergibt. Dabei stellt σ die Standardabweichung der Höhenverteilung der Oberfläche eines halbunendlichen Kristalls dar.

2.2.6 Beugung am dünnen Film



Abbildung 2.6: Schematische Skizze einer dünnen Schicht. Die Variation der Höhe an der Oberfläche in Abhängigkeit von der lateralen Position (n_1, n_2) wird durch N_3^+ , die an der unteren Grenzfläche durch N_3^- beschrieben. Der Mittelwert der Höhe an der unteren Grenzfläche ist Null, die Mittelung der oberen Höhenverteilung ist durch die mittlere Schichtdicke \overline{N}_3 gegeben. Entnommen aus [8].

Die Beschreibung der Beugung an dünnen Filmen erfolgt äquivalent zu der Vorangehensweise beim halbunendlichen Kristall, wobei ein paar Modifikationen berücksichtigt werden müssen. Da die Dicke des Films im Vergleich zur Eindringtiefe der Röntgenstrahlen sehr klein ist, können zum einen Absorptionseffekte im Film vernachlässigt werden. Zum anderen muss die Rauheit des Films nicht nur an der Oberfläche, sondern auch an der unteren Grenzfläche berücksichtigt werden. Dies erfolgt durch zwei Höhenfunktionen $N_3^+(n_1, n_2)$ und $N_3^-(n_1, n_2)$, welche die Verteilung der Höhen jeweils an der oberen bzw. unteren Grenzfläche beschreiben (siehe Abbildung 2.6). Während die mittlere Höhe der unteren Höhenfunktion Null bleibt, ist die Schichtdicke \overline{N}_3 durch den Mittelwert der oberen Höhenfunktion gegeben.

Die Amplitude der an einer dünnen Schicht gebeugten Strahlung lässt sich damit durch

$$A(\vec{q}) = A_0 C F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} 1 \sum_{n_2=0}^{N_2-1} 1 \sum_{n_3=N_3^-(n_1,n_2)}^{N_3^+(n_1,n_2)} e^{i n_3 \vec{q} \cdot \vec{a}_3}$$
(2.30)

$$= A_0 C F(\vec{q}) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \frac{e^{i \vec{q} \cdot \vec{a}_3 \cdot N_3^-(n_1, n_2)} - e^{i \vec{q} \cdot \vec{a}_3 \cdot N_3^+(n_1, n_2) + 1}}{1 - e^{i \vec{q} \cdot \vec{a}_3}}$$
(2.31)

beschreiben. Äquivalent zur Beugung am halbunendlichen Kristall stellen die Summen jeweils Mittelungen dar, was zu

$$A(\vec{q}) = A_0 C F(\vec{q}) N_1 N_2 \frac{\left\langle e^{i \vec{q} \cdot \vec{a}_3 \cdot u_3^-} \right\rangle - e^{i \vec{q} \cdot \vec{a}_3 \cdot \overline{N}_3} \left\langle e^{i \vec{q} \cdot \vec{a}_3 \cdot u_3^+} \right\rangle}{1 - e^{i \vec{q} \cdot \vec{a}_3}}$$
(2.32)

führt. Dabei bezeichnen u_3^- und u_3^+ die Abweichung der mittleren Schichtdicke \overline{N}_3 an der unteren bzw. oberen Grenzfläche. Werden wiederum GAUSS'sche Profile für beide Höhenverteilungen angenommen, ergibt sich die Näherung

$$A(\vec{q}) = A_0 C F(\vec{q}) N_1 N_2 \frac{e^{-\sigma_-^2 (1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{a}_3))} - e^{i \vec{q} \cdot \vec{a}_3 \cdot \overline{N}_3} e^{-\sigma_+^2 (1 - \cos(\vec{q} \cdot \vec{a}_3))}}{1 - e^{i \vec{q} \cdot \vec{a}_3}} \,.$$
(2.33)

Der Intensitätsverlauf der an einer dünnen Schicht gebeugten Strahlung ist in Abbildung 2.4 d) schematisch dargestellt.

2.3 LEED - Niederenergetische Elektronenbeugung

In dieser Arbeit werden die Oberflächenstrukturen mit Hilfe niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED = Low Energy Electron Diffraction) untersucht. Dabei wird kein direktes Bild der Oberfläche erzeugt, sondern die Intensität der zurückgestreuten Elektronen gemessen. Die Energie der verwendeten Elektronen liegt zwischen 20 eV und 500 eV, wodurch die Informationstiefe der zurückgestreuten Elektronen auf etwa 0,5 Å bis 10 Å begrenzt ist. Dies entspricht der Dicke von einigen wenigen atomaren Lagen, sodass die hohe Oberflächensensitivität dieser Messmethode gewährleistet wird. Des Weiteren liegt bei diesen Energien die DE-BROGLIE-Wellenlänge im Bereich der atomaren Abstände, was notwendig ist um atomare Auflösung zu erreichen.

2.3.1 Kinematische Elektronenbeugung

Die Interaktion der negativ geladenen Elektronen mit den streuenden Atomen (im Wesentlichen mit den Atomkernen) wird durch die COULOMB-Wechselwirkung bestimmt. Dabei besitzen die Elektronen einen relativ großen Streuquerschnitt und Mehrfachstreuprozesse können nicht vernachlässigt werden. Eine exakte Beschreibung dieser Mehrfachstreuung ist jedoch nur durch erheblichen Rechenaufwand und unter Verwendung der dynamischen Beugungstheorie möglich.

Um die mathematische Beschreibung des Streuprozesses zu vereinfachen, wird innerhalb der kinematischen Beugungstheorie die Oberfläche in säulenförmige Einheitszellen unterteilt (siehe Abbildung 2.7).



Abbildung 2.7: Einige Beispiele für säulenförmige Einheitszellen in der kinematischen Beugung für eine a) ideale Oberfläche, b) Oberfläche mit Stufen, c) Oberfläche mit Überstruktur.

Die Mehrfachstreuung wird in dieser Theorie nur über Vor- und Rückwärtsstreuung in Richtung der Säuleneinheitszellen berücksichtigt.



Abbildung 2.8: Polarplot des Betragsquadrates der Streuamplitude niederenergetischer Elektronen bei der Streuung an Platin. Entnommen aus [10].

Die Winkelabhängigkeit der Streuamplitude von niederenergetischen Elektronen ist in Abbildung 2.8 am Beispiel der Streuung an Platin dargestellt. Aus dem Polarplot wird deutlich, dass gerade bei Streuwinkeln um 0° und 180° das Betragsquadrat der Streuamplitude Maxima besitzt. Da die Prozesse der Vor- und Rückwärtsstreuung damit einen Großteil der Mehrfachstreuung ausmachen, kann die kinematische Beugungstheorie in dieser Arbeit als eine hinreichend gute Näherung verwendet werden.

Da im Experiment die Abstände zwischen Elektronenquelle, Probe und Detektor viel größer sind als die Wellenlänge der verwendeten Elektronen, kann die einfallende Welle nach der FRAUNHOFER'schen Näherung als eben angesehen werden. Folglich gilt für die Amplitude am Punkt \vec{r} einer an der Ursprungseinheitszelle gestreuten Welle

$$\psi_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{r}) = \psi_i \cdot f_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \cdot e^{ik_f \cdot \vec{r}}, \qquad (2.34)$$

mit \vec{k}_i und \vec{k}_f als Wellenvektoren der einfallenden und der gestreuten Welle. ψ_i ist die Amplitude der einfallenden Welle. Mit f_0 wird der Formfaktor der Einheitszelle bezeichnet, welcher sich aus der Atomverteilung in der Säule berechnet und Informationen über dessen Streuverhalten beinhaltet. Durch diesen Faktor wird auch der Einfluss der Mehrfachstreuung entlang der säulenförmigen Einheitszellen (Vor- und Rückwärtsstreuung) berücksichtigt.

Bei der Streuung an einer beliebigen Säuleneinheitszelle am Ort $\vec{r_n}$ ist die Streuamplitude um $\Delta \phi_n = \vec{K} \cdot \vec{r_n}$ mit dem Streuvektor $\vec{K} = \vec{k_i} - \vec{k_f}$ phasenverschoben¹. Bei der Streuung an der gesamten Oberfläche muss über sämtliche Einheitszellen als Streuzentren summiert werden. Dadurch erhält man für die Gesamtamplitude

$$\psi(\vec{K},\vec{k}_f) = \frac{\psi_i}{\sqrt{N}} \cdot e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \cdot \sum_n f_n(\vec{K}) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n}, \qquad (2.35)$$

mit N als Anzahl aller streuenden Einheitszellen. Im Experiment werden allerdings nicht die Amplituden, sondern die Gesamtintensität der zurückgestreuten Elektronenwellen gemessen. Diese ist durch das Betragsquadrat der Gesamtamplitude

$$I(\vec{K}) = |\psi(\vec{K}, \vec{k}_f)|^2 = \frac{I_0}{N} \cdot \underbrace{\left| e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \right|^2}_{=1} \cdot \left| \sum_n f_n(\vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} \right|^2$$
(2.36)

gegeben. Der zu eins gesetzte Beitrag entspricht dem Betragsquadrat des Einheitskreises in der komplexen Ebene. An dieser Stelle gehen die Phaseninformationen der Wellen am Ort \vec{r} verloren, wodurch es nicht mehr möglich ist von der gemessenen Intensität auf die exakten einzelnen Positionen der Streuzentren zurückzutransformieren.

Unter der Annahme, dass alle Einheitszellen äquivalent sind und den gleichen Formfaktor $f_n(\vec{K}) = f(\vec{K})$ besitzen, vereinfacht sich die Gesamtintensität zu

$$I(\vec{K}) = |\psi(\vec{K}, \vec{k}_f)|^2 = \frac{I_0}{N} \cdot \underbrace{\left| f(\vec{K}) \right|^2}_{F(\vec{K})} \cdot \underbrace{\left| \sum_{n} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} \right|^2}_{G(\vec{K})}$$
(2.37)

$$\Rightarrow I(\vec{K}) \propto F(\vec{K}) \cdot G(\vec{K}). \tag{2.38}$$

¹ Zur besseren Unterscheidung zwischen Röntgen- und Elektronenbeugung wird der Streuvektor in diesem Kapitel zur Elektronenbeugung mit \vec{K} und nicht wie bei der Röntgenbeugung in Kapitel 2.2 mit \vec{q} bezeichnet. An der physikalischen Definition ändert sich jedoch nichts.

Dabei berücksichtigt der dynamische Formfaktor $F(\vec{K})$ die Streuprozesse innerhalb der Säuleneinheitszellen und bestimmt die absoluten Intensitäten der Beugungsreflexe. Der Gitterfaktor $G(\vec{K})$ ergibt sich aus der periodischen Anordnung der Säuleneinheitszellen an der Oberfläche und bestimmt die Position und Form der Reflexe in lateraler Richtung. Da der dynamische Formfaktor die Mehrfachstreuprozesse berücksichtigt, diese in der kinematischen Beugung aber nur als Vereinheitlichung der einzelnen Formfaktoren $f(\vec{K})$ beschrieben werden, erfolgt die weitere theoretische Beschreibung der Intensitäten über den Gitterfaktor. Dieser lässt sich durch

$$G(\vec{K}) = \left|\sum_{n} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_{n}}\right|^{2} = \sum_{n} \sum_{m} e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}_{n}} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}_{m}} = \sum_{n,m} e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}_{n}-\vec{r}_{m})}$$
(2.39)

ausdrücken. Unter der Annahme, dass atomare Stufen die einzigen Defekte an der Oberfläche bilden, befinden sich die Streuzentren an den 3D-Gitterpositionen

$$\vec{r}_n = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2 + h_{\vec{n}} \cdot \vec{d} \tag{2.40}$$

mit $\{n_1, n_2, h_{\vec{n}}\} \in \mathbb{Z}$. Hier sind \vec{a}_1 und \vec{a}_2 die Oberflächengittervektoren, \vec{d} ist der Vektor senkrecht zur Oberfläche mit der Länge des Lagenabstandes und $\vec{n} = (n_1, n_2)$ ist die Position der Einheitszelle. Der Streuvektor \vec{K} kann in die beiden Anteile senkrecht und parallel zur Oberfläche gemäß

$$\vec{K} = \vec{K}_{\perp} + \vec{K}_{\parallel} \tag{2.41}$$

aufgeteilt werden. Nun wird eine Indexverschiebung vorgenommen, bei der sich der Wert der unendlichen Doppelsumme nicht ändert. Außerdem wird über über den Laufindex $\vec{m} = (m_1, m_2)$ gemittelt. Unter Beachtung, dass $\vec{K}_{\perp} \cdot \vec{a}_1 = 0$, $\vec{K}_{\perp} \cdot \vec{a}_2 = 0$ und $\vec{K}_{\parallel} \cdot \vec{d} = 0$ gilt, ergibt sich aus Gleichung (2.39) der Gitterfaktor

$$G(\vec{K}) = \sum_{n_1, n_2} \left\langle e^{i\vec{K}_{\perp}\vec{d}(h_{\vec{n}+\vec{m}}-h_{\vec{m}})} \right\rangle_{\vec{m}} \cdot e^{i\vec{K}_{\parallel}(n_1\vec{a}_1+n_2\vec{a}_2)},$$
(2.42)

wobei $\langle \ldots \rangle_{\vec{m}}$ die Mittelung bezüglich \vec{m} darstellt. Nimmt man eine ideale Oberfläche ohne Höhenunterschiede zwischen den Einheitszellen (keine atomaren Stufen) an, vereinfacht sich die Lage der Streuzentren zu

$$\vec{r}_{n,ideal} = n_1 \cdot \vec{a}_1 + n_2 \cdot \vec{a}_2. \tag{2.43}$$

Damit erhält man für den Gitterfaktor einer idealen Oberfläche die einfache Beziehung

$$G(\vec{K})_{ideal} = \sum_{n_1, n_2} e^{i\vec{K}_{\parallel}(n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2)}.$$
(2.44)

Eine andere Schreibweise ergibt sich durch Anwendung der LAUE-Gleichungen in zwei Dimensionen

$$\vec{a}_1 \vec{K}_{\parallel} = 2\pi h \text{ und} \tag{2.45}$$

$$\vec{a}_2 \vec{K}_{\parallel} = 2\pi k, \tag{2.46}$$

mit den MILLER'schen Indizes $h, k \in \mathbb{Z}$. Dadurch erhält man

$$G(\vec{K})_{ideal} = \sum_{n_1, n_2} e^{2\pi i (n_1 h + n_2 k)}, \qquad (2.47)$$

was gleichzeitig einer Summation von δ -Distributionen im reziproken Raum entspricht. Diese δ -Distributionen stellen das Beugungsmuster einer idealen Oberfläche im reziproken Raum dar (siehe Abbildung 2.4 b)).

2.3.2 Atomare Stufen

Ideale Kristalloberflächen, wie sie im vorigen Abschnitt 2.3.1 beschrieben werden, sind im Experiment nicht zu beobachten, da Oberflächen immer von Stufen, Versetzungen und anderen Defekten geprägt sind. Diese Strukturdefekte haben ebenso einen Einfluss auf das Streuverhalten der Elektronen und zusätzliche Interferenzeffekte können auftreten. Beispielsweise können die Elektronen von verschiedenen Terrassen zurückgestreut werden, die durch atomare Stufen voneinander getrennt sind. Dabei entsteht ein zusätzlicher Gangunterschied Δg der zurückgestreuten Elektronenwellen und es kann konstruktive und destruktive Interferenz auftreten (siehe Abbildung 2.9).



Abbildung 2.9: Gangunterschied Δg bei der Beugung von zwei Elektronenwellen mit der gleichen DE-BROGLIE-Wellenlänge an einer Stufe der Höhe d. α ist der Einfallswinkel beider Wellen. Entnommen aus [11] und modifiziert.

Hierbei ist es nützlich die Streuphase S einzuführen, welche die Elektronenenergie für ein bestimmtes Material in eine dimensionslose Größe überführt. Sie gibt Informationen darüber, ob konstruktive oder destruktive Interferenz auftritt.

Aufgrund der vorliegenden Geometrie des Streuprozesses kann der Gangunterschied Δg zwischen den an einer Stufenkante der Höhe d gebeugten Elektronenwellen 0-ter Ordnung durch die BRAGG-Bedingung

$$\Delta g = S\lambda = 2d \cdot \cos(\alpha) \tag{2.48}$$

beschrieben werden, wobei α der Einfallswinkel der Elektronenwellen ist. Der Gangunterschied wird damit als ein Vielfaches S der DE-BROGLIE-Wellenlänge λ ausgedrückt. Bei ganzzahligen Streuphasen herrscht damit konstruktive Interferenz (In-Phase), bei halbzahligen Werten von S hingegen destruktive Interferenz (Out-Phase) zwischen den gestreuten Wellen. Durch Einsetzen der Wellenzahldefinition $\left|\vec{k}\right| = \frac{2\pi}{\lambda}$ in Gleichung (2.48) und unter Berücksichtigung, dass $\left|\vec{k}_{\perp}\right| = \left|\vec{k}\right| \cdot \cos(\alpha)$ erhält man die Relation zwischen senkrechter Komponente des Streuvektors $\left|\vec{k}_{\perp}\right|$ und der Streuphase

$$S = \frac{\left|\vec{k}_{\perp}\right|d}{2\pi}.\tag{2.49}$$

Setzt man die DE-BROGLIE-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e E}} \tag{2.50}$$

in Gleichung (2.48) ein, erhält man die Beziehung zwischen Streuphase und Elektronenengie

$$S = \frac{\sqrt{2m_e E} \cdot d \cdot \cos(\alpha)}{\pi\hbar}.$$
(2.51)

Damit ist es möglich die gewünschte Streuphase über die Elektronenenergie einzustellen, sofern der Lagenabstand d des Materials bekannt ist.

In Kapitel 2.3.1 wurde gezeigt, dass die Intensität gebeugter Elektronen an idealen Oberflächen durch δ -Distributionen beschrieben wird. Die Interferenz von Elektronen an Stufenkanten führt hingegen zu einer Verbreiterung der Reflexe. Zur mathematischen Beschreibung der Streuung an gestuften Oberflächen wird weiterhin angenommen, dass sich die Einheitszellen auf Gitterplätzen des Kristalls befinden, aber in vertikaler Richtung um $h_{\vec{n}}d$ verschoben sein können. Der Gitterfaktor aus Gleichung (2.42) lässt sich damit nicht weiter vereinfachen und wird beschrieben durch

$$G(\vec{K}) = \sum_{n_1, n_2} \left\langle e^{i\vec{K}_{\perp}\vec{d}(h_{\vec{n}+\vec{m}}-h_{\vec{m}})} \right\rangle_{\vec{m}} \cdot e^{i\vec{K}_{\parallel}(n_1\vec{a}_1+n_2\vec{a}_2)}$$
(2.52)

$$= \sum_{n_1, n_2} \qquad \Phi(\vec{n}, \vec{K}_{\perp}) \qquad \cdot e^{i\vec{K}_{\parallel}(n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2)}.$$
(2.53)

Hierbei bezeichnet $\Phi(\vec{n}, \vec{K}_{\perp})$ beruhend auf Referenz [12] die Phasenkorrelation. Sie kann als FOURIERtransformierte der Höhenverteilung der Oberflächeneinheitszellen betrachtet werden. Ersetzt man die senkrechte Komponente des Streuvektors \vec{k}_{\perp} über Gleichung (2.49) durch die Streuphase *S*, so kann die Phasenkorrelation

$$\Phi(\vec{n}, S) = \sum_{h} C(\vec{r}_{(\vec{n},\parallel)}, h) \cdot e^{i2\pi Sh}$$
(2.54)

durch Einführung der Paarkorrelation $C(\vec{r}_{(\vec{n},\parallel)},h)$ beschrieben werden. Diese gibt die Wahrscheinlichkeit an, zwei Streuzentren im lateralen Abstand $\vec{r}_{(\vec{n},\parallel)}$ und einer vertikalen Verschiebung von $h_{\vec{n}}\vec{d}$ zu finden.

Zur genaueren Beschreibung der Paarkorrelation und damit auch des resultierenden

Gitterfaktors wird ein einfaches Modell der Oberfläche angenommen (siehe Abbildung 2.10). In diesem Modell ist das Substrat teilweise von atomaren Lagen bedeckt. Die relativen Bedeckungen werden mit θ_h bezeichnet, die sichtbaren Bedeckung sind durch $p_h = \theta_h - \theta_{h+1}$ gegeben. Demnach gibt p_h die Wahrscheinlichkeit an, dass die Elektronenwelle von der h-ten Lage zurückgestreut wird.



Abbildung 2.10: Modell einer Oberfläche mit monoatomaren Stufen der Höhe d. Das Substrat wird zum Teil von zwei Schichten mit den Bedeckungen θ_1 und θ_2 bedeckt. Der sichtbare Anteil der h-ten Schicht wird mit p_h bezeichnet, wobei für die oberste Schicht $p_{h_{max}} = \theta_{h_{max}}$ gilt.

Unter Berücksichtigung der sichtbaren Bedeckungen kann die Paarkorrelation nach Referenz [13] dann durch

$$C(\vec{r}_{(\vec{n},\parallel)},h) \to \begin{cases} (\sum_{h} p_{h+l}p_{h}) \cdot \left[1 - \varphi_{h}(\vec{r}_{(\vec{n},\parallel)})\right] & \text{für } h \neq 0\\ 1 - \sum_{h \neq 0} C(\vec{r}_{(\vec{n},\parallel)},h) & \text{für } h = 0 \end{cases}$$
(2.55)

ausgedrückt werden. Die Funktion $\varphi_h(\vec{r}_{(\vec{n},\parallel)})$ beträgt eins für den Grenzfall, dass der laterale Abstand $\vec{r}_{(\vec{n},\parallel)}$ zweier Streuzentren gegen Null geht, da in diesem Grenzfall auch keine Höhenunterschiede feststellbar sind. Für den Grenzfall, dass zwei Streuzentren hingegen lateral unendlich voneinander entfernt sind $(\vec{r}_{(\vec{n},\parallel)} \to \infty)$, verschwindet $\varphi_h(\vec{r}_{(\vec{n},\parallel)})$ und die Paarkorrelation hängt allein vom Anteil der sichtbaren Bedeckungen p_h ab. Innerhalb dieser Grenzfälle wird $\varphi_h(\vec{r}_{(\vec{n},\parallel)})$ von der Terrassenlängenverteilung auf der Oberfläche bestimmt. Eine Rücktransformation der Paarkorrelation resultiert nach [13] in dem Gitterfaktor

$$G(S, \vec{K_{\parallel}}) = \underbrace{G_0(S)\delta(\vec{K_{\parallel}})}_{Spitze} + \underbrace{[1 - G_0(S)]\Phi_{Schulter}(S, \vec{K_{\parallel}})}_{Schulter}$$
(2.56)

mit

$$G_0(S) = \sum_h C_h \cdot \cos(2\pi hS) \tag{2.57}$$

als Variation der zentralen Spitze und $\Phi_{Schulter}(S, \vec{K}_{\parallel})$ als FOURIERtransformierte der Funktion $\varphi_h(\vec{r}_{(\vec{n},\parallel)})$.

In diesem Fall spaltet der Gitterfaktor in die beiden Anteile der zentralen Spitze und der diffusen Schulter auf. Während die Intensität der zentralen Spitze wie bei idealen Oberflächen durch δ -Distributionen beschrieben wird, bildet die diffuse Schulter die FOURIERtransformierte der Terrassenlängenverteilung. Beide Anteile sind von der Streuphase S abhängig (siehe Abbildung 2.11). In einer In-Phase (ganzzahlige Streuphase) haben die Stufen keinen Einfluss auf das Reflexprofil und es ist nur die zentrale Spitze zu beobachten. In einer Out-Phase (halbzahlige Streuphase) verschwindet hingegen die Spitze und das Reflexprofil wird allein durch die diffuse Schulter bestimmt. In den Zwischenphasen kommt es zu einer Überlagerung beider Anteile.



Abbildung 2.11: Abhängigkeit des Reflexprofils von der Streuphase S bei einer gestuften Oberfläche. In den In-Phasen (ganzzahlige Streuphase) wird allein die zentrale Spitze beobachtet, während in den Out-Phasen (halbzahlige Streuphase) nur die diffuse Schulter präsent ist. In den Zwischenphasen kommt es zur Überlagerung beider Anteile. Entnommen aus [14] und modifiziert.

2.3.3 G(S)-Analyse

In dieser Arbeit wird die vertikale Rauigkeit über eine G(S)-Analyse untersucht. Dabei erlaubt der Gitterfaktor in Abhängigkeit von der Streuphase Aussagen über die Schichtverteilung an der Oberfläche. Nach Referenz [12] gilt für den Anteil der zentralen Spitze des (00)-Reflexes ($\vec{K}_{\parallel} = 0$)

$$G_0(S) = \left|\sum_h p_h \cdot e^{i2\pi hS}\right|^2 \tag{2.58}$$

$$=\sum_{hl}^{n} p_{(h+l)} p_l \cdot e^{i2\pi(h+l)S} \cdot e^{-i2\pi lS}$$
(2.59)

$$=\sum_{h}^{n,n} C_{h} \cdot e^{i2\pi hS} \quad \text{mit } C_{h} = \sum_{l} p_{(h+l)} p_{l}.$$
(2.60)

Ein wesentlicher Parameter, der sich aus der G(S)-Analyse gewinnen lässt, ist die sogenannte Rautiefe Δ (rms-roughness = root-mean-squared roughness). Sie ist ein Maß für die Standardabweichung der Höhenverteilung und damit eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung von Oberflächen. Beruhend auf Referenz [15] wird die rms-Rauheit durch das Mittel der Abweichungsquadrate

$$\Delta = d \cdot \sqrt{\langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2} = d \cdot \sqrt{\sum_{h>0} C_h h^2}$$
(2.61)

beschrieben. Aus der G(S)-Analyse lässt sich die Rautiefe über die Krümmung der G(S)-Kurve in der Nähe einer In-Phase bestimmen. Mit einer GAUSS'schen Näherung der G(S)-Kurve in der Nähe einer In-Phase erhält man

$$G_0(S) \approx e^{-\left(\frac{\Delta}{d}\right)^2 (2\pi(\delta S))^2},\tag{2.62}$$

mit $\delta S = S - S_0$ als Abweichung der Streuphase S von der In-Phase bei S_0 . Die Halbwertsbreite $\delta S_{1/2}$ der GAUSS-Funktion liefert die rms-Rauheit

$$\Delta = \frac{d \cdot \sqrt{\ln(2)}}{2\pi (\delta S_{1/2})}.$$
(2.63)

Da das Experiment wie erwähnt auf die Aufnahme von Intensitäten beschränkt ist, wird der Gitterfaktor durch die Normierung der integralen Spitzenintensität auf die integrale Gesamtintensität (hier zu 1 gesetzt)

$$G(S) = \frac{I(E, \vec{K}_{\parallel})}{\left\langle I(E, \vec{K}_{\parallel}) \right\rangle_{BZ}} = \underbrace{\frac{F(E, \vec{K}_{\parallel})}{\left\langle F(E, \vec{K}_{\parallel}) \right\rangle_{BZ}}}_{\approx 1} \underbrace{\frac{\int_{Spitze} d\vec{K}_{\parallel} G(\vec{K}_{\parallel}, S)}{\int_{Gesamt} d\vec{K}_{\parallel} G(\vec{K}_{\parallel}, S)}}_{=1}$$

$$= \int_{Spitze} d\vec{K}_{\parallel} G(\vec{K}_{\parallel}, S)$$

$$(2.64)$$

ermittelt. Der Formfaktor kann dabei durch die Normierung herausgekürzt werden.

Betrachtung eines Zweischichtsystems

Je nach Bedeckung kann der Verlauf der G(S)-Kurven variieren, da sich das Verhältnis der an geraden und ungeraden Stufen gebeugten Elektronenwellen ändert. Für ein Zweischichtsystem sind in Abbildung 2.12 idealisierte G(S)-Kurven für drei verschiedene Bedeckungen dargestellt.



Abbildung 2.12: Theoretischer Verlauf der G(S)-Kurven für ein Zweischichtsystem mit verschiedenen Bedeckungen.

Allein für den Sonderfall mit der Bedeckung $\theta = 0,5$ verschwindet die zentrale Spitze in den Out-Phasen vollständig, da dann alle gestreuten Elektronenwellen der oberen Terrasse komplett mit denen des unteren Niveaus destruktiv interferieren. Bei allen anderen Bedeckungen stellt eines der beiden Niveaus den größeren Anteil dar. Damit werden auch nicht mehr alle von der größeren Terrasse zurückgestreuten Wellen durch destruktive Interferenz ausgelöscht und es bleibt eine restliche Intensität der zentralen Spitze. Da die Phaseninformationen beim Beugungsprozess verloren gehen, kann in dieser Analyse nicht explizit festgestellt werden, ob zum Beispiel beim Zweischichtsystem die Bedeckung p_h die obere oder untere Terrasse darstellt. Es sind nur Aussagen über die Häufigkeiten p_h möglich, während beispielsweise die Bedeckungen $\theta = 0,2$ und $\tilde{\theta} = 1 - \theta = 0,8$ äquivalente Ergebnisse liefern.

Berücksichtigung nicht perfekter Höhen

Bisher wurden ausschließlich Stufenhöhen mit exaktem Lagenabstand d betrachtet. Jedoch können Verzerrungen und Verspannungen beispielsweise innerhalb der Schicht Abweichungen des Lagenabstandes hervorrufen. Dadurch verändert sich auch der Verlauf der G(S)-Kurven.

Ist der Lagenabstand innerhalb einer bestimmten Lage konstant, kann die Häufigkeitsverteilung $P_S(z)$ der Stufenhöhen durch δ -Distributionen an den Stellen $h_{\vec{n}}d$ beschrieben werden. Für ein Zweischichtsystem ergibt sich

=

$$P_S^{at}(z) = \zeta \cdot \delta(z - d), \qquad (2.66)$$

wobei ζ die Häufigkeit der Stufenhöhe dangibt. Zur Beschreibung der Variation des Lagenabstandes wird eine GAUSSförmige Häufigkeitsverteilung symmetrisch zu d angenommen. Dadurch verbreitert sich die Verteilung $P_S(z)$ an dieser Stelle und die δ -Distribution geht in eine GAUSSverteilung der Form

$$P_S^{rough}(z) \propto \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \cdot e^{-\frac{(z-d)^2}{2\sigma^2}}$$
(2.67)

über. Die Breite dieser Verteilung wird über die Standardabweichung σ charakterisiert. Der Gitterfaktor aus Gleichung (2.58) muss daher erweitert werden und man erhält

$$G_0^{rough}(K_\perp) = \left| \int dz \sum_h p_h \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \cdot e^{-\frac{(z-d_h)^2}{2\sigma^2}} \cdot e^{iK_\perp z} \right|^2$$
(2.68)

$$= \left|\sum_{h} p_h \cdot e^{-\frac{\sigma^2 K_\perp^2}{2}} \cdot e^{iK_\perp d_h}\right|^2 \tag{2.69}$$

$$= e^{-\sigma^2 K_{\perp}^2} \cdot G_0^{at}(K_{\perp}), \qquad (2.70)$$

wobei die Streuphase in die vertikale Komponente des Streuvektors K_{\perp} umgeschrieben wurde (siehe Gleichung (2.49)). Der Gitterfaktor $G_0^{at}(K_{\perp})$ der zentralen Spitze für exakte Lagenabstände wird damit durch ein GAUSS'sches Profil modifiziert. Ein entsprechender Verlauf der G(S)-Kurve für ein Zweischichtsystem mit normalverteilten Schwankungen der Stufenhöhe ist in Abbildung 2.13 dargestellt.



Abbildung 2.13: Theoretischer Verlauf der G(S)-Kurve für ein Zweischichtsystem mit der Bedeckung $\theta = 0,5$ und Schwankungen in der Stufenhöhe d. Die Intensität der periodischen Kurve nimmt durch die Überlagerung mit der GAUSSkurve zu höheren Streuphasen ab.

2.3.4 H(S)-Analyse

Die Untersuchung der lateralen Rauigkeit von Oberflächen erfolgt über die H(S)-Analyse. Dabei wird die Halbwertsbreite der diffusen Schulter der Reflexprofile in Abhängigkeit von der Streuphase untersucht. Aus dieser Analyse lassen sich (weiterhin statistische) Kenngrößen wie Lagenabstand, mittlere Terrassenbreite, Mosaikwinkelvarianz und Korngröße ermitteln.

Es wird vorerst ein eindimensionales Oberflächenmodell angenommen, in dem die Oberfläche aus zufällig verteilten Stufen besteht. In [14] und [8] konnte gezeigt werden, dass das Schulterprofil $\Phi_{Schulter}(S, K_{\parallel})$ aus Gleichung (2.56) in

$$\Phi_{Schulter}(K_{\parallel}, K_{\perp}) = \frac{1}{2\left[1 - \cos(aK_{\parallel})\right]} \left[\frac{(1 - \beta_S(K_{\perp}))(1 - \beta_T(K_{\parallel}))}{1 - \beta_S(K_{\perp})\beta_T(K_{\parallel})} + c.c.\right]$$
(2.71)

überführt werden kann. Dabei sind

$$\beta_S(K_{\perp}) = \sum_h P_S(h) e^{iK_{\perp}hd} \quad \text{und} \quad \beta_T(K_{\parallel}) = \sum_{\Gamma} P_T(\Gamma) e^{iaK_{\parallel}\Gamma} \quad (2.72)$$

als FOURIERtransformierte der Stufenhöhenverteilung $P_S(h)$ bzw. der Terrassenlängenverteilung $P_T(\Gamma)$ gegeben.

Für die Terrassenlängenverteilung wird eine geometrische Verteilung

$$P_T(\Gamma) = N e^{-\frac{\Gamma}{\langle \Gamma \rangle}} \tag{2.73}$$

mit $\langle \Gamma \rangle$ als mittlere Terrassenbreite und $N = \langle \Gamma \rangle^{-1}$ als Normierungskonstante angenommen. Nach dieser Verteilung nimmt die Häufigkeit der Terrassen mit steigender Terrassenbreite exponentiell ab. Kleinere Terrassen sind damit wahrscheinlicher als große. Die Annahme einer geometrischen Häufigkeitsverteilung ist zulässig, solange keine Stufen-Stufen-Wechselwirkungen wie beispielsweise Repulsion oder Koaleszenz auftreten. Diese Interaktionen würden im Mittel zu größeren Terrassen führen, werden an dieser Stelle aber nicht berücksichtigt.

Nimmt man darüber hinaus eine symmetrische Verteilung der Stufenhöhen an, so ergibt sich nach Referenz [14] durch Einsetzen in Gleichung (2.71) eine Verbreiterung der Schulter, die sich näherungsweise durch eine LORENTZfunktion

$$\Phi_{Schulter}(K_{\parallel}, K_{\perp}) \approx \frac{1}{\kappa^2 + (aK_{\parallel})^2} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{1 - \beta_S(K_{\perp})}{\langle \Gamma \rangle}$$
(2.74)

beschreiben lässt. Die Halbwertsbreite der Lorentzfunktion ist gegeben durch

$$a\Delta K_{\parallel} = \frac{2(1 - \beta_S(K_{\perp}))}{\langle \Gamma \rangle} = \frac{2(1 - \cos(K_{\perp}d))}{\langle \Gamma \rangle}.$$
(2.75)

Oftmals werden die experimentellen Daten in Prozent BRILLOUINzone angegeben, welche durch den Abstand zu den Positionen der nächsten Nachbarreflexe definiert ist. Daher ist es sinnvoll, die volle Halbwertsbreite (FWHM = *Full Width at Half Maximum*) in Einheiten der ersten BRILLOUINzone über

$$FWHM(K_{\perp}) = 100 \,\% BZ \,\frac{a}{\pi} \left(\frac{1 - \cos(K_{\perp}d)}{a \,\langle \Gamma \rangle}\right) \tag{2.76}$$

anzugeben². Ein Beispiel für den oszillierenden Verlauf der Halbwertsbreite für eine Oberfläche mit monoatomaren Stufen zeigt Abbildung 2.14.



Abbildung 2.14: Theoretischer Verlauf der Halbwertsbreite (FWHM) in Abhängigkeit von der Streuphase S für eine raue Oberfläche mit monoatomaren Stufen. Die Periodizität der Oszillationen ist proportional zum Inversen des Lagenabstandes d, die Amplitude zum Inversen der mittleren Terrassenbreite $\langle \Gamma \rangle$.

Bisher wurde nur der eindimensionale Fall betrachtet. Geht man von isotrop verteilten Stufen in den lateralen Richtungen der Oberfläche aus, kann das Modell einfach auf zwei Dimensionen erweitert werden. Die LORENTZfunktion aus Gleichung (2.74) wird dann modifiziert zu

$$\Phi_{Schulter}(\vec{K}_{\parallel}, \vec{K}_{\perp}) \approx \frac{1}{(\kappa^2 + (\vec{a}\vec{K}_{\parallel})^2)^{3/2}}.$$
(2.77)

Folglich ergibt sich für die Halbwertsbreite

$$FWHM(K_{\perp}) = 100 \,\% BZ \,\sqrt{2^{2/3} - 1} \,\frac{a}{\pi} \left(\frac{1 - \cos(K_{\perp}d)}{a \,\langle\Gamma\rangle}\right). \tag{2.78}$$

² In diesem Kapitel wird $\langle \Gamma \rangle$ einheits
los als Vielfaches vom Reihenabstand a formuliert.

2.3.5 Mosaike ohne Vorzugsrichtung und Korngrenzen

Bisher wurde die H(S)-Analyse nur bezüglich atomarer Stufen auf der Oberfläche charakterisiert. Weiterhin kann die Oberfläche von zueinander verkippten kristallinen Regionen geprägt sein, welche als Mosaike bezeichnet werden (siehe Abbildung 2.15). Diese Regionen sind auch als Kristallite oder Körner bekannt und können beispielsweise bei heteroepitaktischen Materialsystemen auftreten, um mögliche Verspannungen bedingt durch große Gitterfehlanpassungen zwischen Substrat und Film auszugleichen.

Mosaike weisen verkippte Oberflächennormalen und dadurch auch verkippte Beugungsstangen auf. Wenn diese Kristallite nicht in eine bestimmte Vorzugsrichtung verkippt sind, kann eine GAUSS'sche Verteilung des Mosaikwinkels ϑ mit der Standardabweichung $\Delta \vartheta \neq 0$ angenommen werden [11]. Dies führt zu einer lateralen Verbreiterung $\Delta K_{\parallel,Mosaike}$ der Beugungsstangen mit steigender vertikaler Streuvektorkomponente K_{\perp} (siehe Abbildung 2.15).



Abbildung 2.15: a) Bei der idealen Oberfläche entstehen sehr scharfe Beugungsstangen, welche unabhängig vom senkrechten Streuvektor K_{\perp} sind. b) Bei einer Oberfläche mit Mosaiken steigt die Halbwertsbreite linear mit K_{\perp} . Eine endliche Kristallitgröße D_{lat} verursacht eine konstante Verbreiterung der Beugungsstangen.

Zusätzlich wird die BRAGG-Bedingung durch die endliche Größe der Körner beeinflusst [16]. Die Korngrenzen erzeugen eine zusätzliche konstante Verbreiterung des Reflexprofils gemäß

$$\Delta K_{\parallel,KG} = \frac{2\pi}{D_{lat}} \tag{2.79}$$

mit der mittleren lateralen Kristallitgröße D_{lat} . Die Relation zwischen Mosaikwinkelvarianz, mittlerer Kristallitgröße und Halbwertsbreite der Reflexe ergibt sich nach Abbildung 2.15 durch

$$\tan(\Delta\vartheta) = \frac{\frac{\Delta K_{\parallel}}{2} - \frac{1}{2}\frac{2\pi}{D_{lat}}}{\Delta K_{\perp}} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta K_{\parallel} = 2\,\Delta K_{\perp}\,\tan(\Delta\vartheta) + \frac{2\pi}{D_{lat}}.$$
(2.80)

Unter Berücksichtigung der durch Mosaike und Korngrenzen hervorgerufenen Verbreiterung der Reflexe erhält man durch Erweiterung von Gleichung (2.78)

$$FWHM(K_{\perp}) = 100 \,\% BZ \,\frac{a}{\pi} \left(\sqrt{2^{2/3} - 1} \,\frac{1 - \cos(K_{\perp}d)}{a \,\langle \Gamma \rangle} + K_{\perp} \,\tan(\varDelta\vartheta) + \frac{\pi}{D_{lat}} \right). \tag{2.81}$$

Hier bezeichnen $\Delta \vartheta$ die Mosaikwinkelvarianz und D_{lat} die mittlere laterale Kristallitgröße. Einen beispielhaften Verlauf der oszillierenden Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Streuphase S bei einer gestuften Oberfläche mit Mosaiken zeigt Abbildung 2.16.



Abbildung 2.16: Theoretischer Verlauf der Halbwertsbreite (FWHM) in Abhängigkeit von der Streuphase S für eine gestufte Oberfläche mit Mosaiken. Der lineare Anstieg gibt Informationen über die Mosaikwinkelvarianz $\Delta \vartheta$. Eine zusätzliche konstante Verbeiterung der Reflexe entsteht durch Korngrenzen zwischen Kristalliten mit mittlerer lateraler Größe D_{lat} .

2.4 AES - AUGERelektronenspektroskopie

Heutzutage ist die AUGERelektronenspektroskopie (AES) eine gängige Methode, um Informationen über die chemische Zusammensetzung von Oberflächen zu erhalten. Sie beruht auf dem AUGER-Effekt, welcher 1925 von PIERRE AUGER entdeckt wurde [17].

2.4.1 Der Auger-Effekt

Beim AUGER-Effekt wird ein Elektron durch externe Anregung (z. B. Elektronen oder Röntgenphotonen) aus einer kernnahen Atomschale herausgelöst. Infolge dessen wird der frei gewordene Zustand durch ein Elektron eines höheren Niveaus aufgefüllt. Die bei der Rekombination entstehende überschüssige Energie kann entweder in Form eines Röntgenphotons abgegeben (Röntgenfluoreszenz) oder dazu genutzt werden, ein weiteres Elektron aus einer der äußeren Schalen als AUGERelektron zu emittieren (siehe Abbildung 2.17).

Die kinetische Energie des herausgelösten AUGERelektrons ist durch

$$E_{XYZ} = (E_X - E_Y) - E_Z - \Phi$$
(2.82)

gegeben. Dabei wird das Elektron und dessen Energie durch die Indizes XYZ gekennzeichnet, welche die beteiligten Atomschalen (K, L, M, N, etc.) bezeichnen. In Abbildung 2.17 ist als Beispiel ein KLM-Übergang dargestellt. Wird der Auger-Effekt am Festkörper betrachtet, muss die Austrittsarbeit $\Phi = E_V - E_F$ mit dem Energieniveau des Vakuums E_V und der FERMI-Energie E_F berücksichtigt werden.



Abbildung 2.17: (a) Prinzip des AUGER-Prozesses in einem Atom am Beispiel des KLM-Überganges. (b) Energieschema für einen KLM-Übergang in einem Festkörper. Nach der Ionisation der K-Schale durch externe Anregung (Elektron, Photon) wird das entstehende Loch durch ein Elektron aus dem höheren L-Niveau aufgefüllt. Die beim Rekombinationsprozess frei werdende Energie wird auf ein drittes Elektron übertragen, welches aus der M-Schale des Atoms herausgelöst wird. Im Festkörper muss zusätzlich die Austrittsarbeit Φ zwischen der FERMI-Energie E_F und dem Vakuum-Niveau E_V überwunden werden. Entnommen aus [8] und modifiziert.

Da die beteiligten Energieniveaus charakteristisch für das jeweilige Element sind, ist auch die Energie der AUGERelektronen materialspezifisch und nach Gleichung (2.82) unabhängig von der Anregungsenergie. Durch die Aufnahme eines Energiespektrums der Elektronen können damit die am AUGER-Effekt beteiligten Elemente identifiziert werden.



Abbildung 2.18: Emissionswahrscheinlichkeiten von Röntgenphotonen und AU-GERelektronen der KLL- und LMM-Übergänge in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z. Entnommen aus [18] und modifiziert.

Aus der Tatsache, dass am AUGER-Effekt immer drei Elektronen beteiligt sind, kann er bei allen Elementen außer Wasserstoff und Helium auftreten. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit für den AUGER-Effekt von der Ordnungszahl abhängig. Der Effekt dominiert bei leichteren Elementen, wogegen bei schweren Elementen mit größerer Wahrscheinlichkeit die Röntgenfluoreszenz auftritt (siehe Abbildung 2.18).

Die mittlere freie Weglänge und damit die Informationstiefe der AUGERelektronen ist durch ihre kinetische Energie bestimmt. In Abbildung 2.19 ist die experimentell bestimmte mittlere freie Weglänge von Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie in verschiedenen Materialien aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Ausdringtiefe von AUGERelektronen, die im Energiebereich von 10 - 2000 eV liegen, etwa 10 Å beträgt. Damit ist diese Messmethode sehr oberflächensensitiv.



Abbildung 2.19: Experimentell bestimmte Kurve der mittleren freien Weglänge von Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie in verschiedenen Materialien. Entnommen aus [19] und modifiziert.

2.4.2 Quantitative AUGER-Analyse

In unbearbeiteten Spektren sind die meist relativ kleinen AUGER-Signale von einem großen Untergrund überlagert. Dieser steigt mit der Elektronenenergie an und kann auf Sekundärelektronen zurückgeführt werden, die mehrfach Energieverluste erfahren [20]. Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei der Messung von AUGERelektronen zu verbessern, ist es daher üblich das vom gemessenen Spektrum differenzierte Signal dN(E)/dE auszuwerten.

Mit der AUGERelektronenspektroskopie ist es möglich quantitative Informationen über die chemische Zusammensetzung von Oberflächen oder dünnen Filmen zu bekommen. Dafür werden die sogenannten Peak-to-Peak Intensitäten I_X^{PtP} des differenzierten Spektrums verschiedener AUGER-Signale miteinander verglichen. Da die Wahrscheinlichkeit für AUGER-Übergänge neben der Abhängigkeit vom betroffenen Element auch von den jeweiligen Elektronenübergängen abhängig ist, müssen für quantitative Analysen immer elementspezifische Sensitivitätsfaktoren s_X berücksichtigt werden (siehe Abbildung 2.20).



Abbildung 2.20: Relative AUGER-Sensitivitäten s_X für verschiedene Elemente und Übergänge. Entnommen aus [21] und modifiziert.

Das Verhältnis ${\cal R}$ von zwei Elementen ${\cal A}$ und ${\cal B}$ an der Oberfläche ist damit gegeben durch

$$R = \frac{I_A^{PtP} s_B}{I_B^{PtP} s_A},\tag{2.83}$$

wobei $I_{A,B}^{PtP}$ die Peak-to-Peak Intensitäten der AUGER-Übergänge der jeweiligen Elemente und $s_{A,B}$ die zugehörigen Sensitivitätsfaktoren sind.

In dieser Arbeit beschränkt sich die quantitative AUGER-Analyse auf die Bestimmung von Bedeckungen der aufgedampften Eisenschichten auf Silberoberflächen. Dessen exakte theoretische Beschreibung ist relativ komplex und wird in [22] aufgeführt. Zu der in dieser Arbeit notwendigen Formulierung werden daher vereinfachte Annahmen gemacht, welche jedoch für die Beschreibung der Daten ausreichend sind.

Vorerst werden AUGERelektronen betrachtet, die aus einer Monolage in der Tiefe z eines bestimmten Materials X kommen (siehe Abbildung 2.21). Die Intensität dieser Elektronen wird exponentiell mit der Schichtdicke, die über der Monolage liegt, abgeschwächt und kann daher durch

$$\tilde{I}_X^{ML}(z) = I_X^{ML} \cdot e^{-z/\lambda_X} \tag{2.84}$$

beschrieben werden. Dabei wird mit I_X^{ML} die von einer Monolage des Materials X ausgehenden Intensität bezeichnet, λ_X gibt die mittlere freie Weglänge der Elektronen im darüberliegenden Material (hier gleiches Material X) an. Betrachtet man nun einen halbunendlichen Kristall, so wird die Gesamtintensität der Elektronen durch die Summation der Intensitäten aller Monolagen in unterschiedlichen Tiefen bestimmt.



Abbildung 2.21: a) Emission eines AUGERelektrons aus einer Monolage in der Tiefe z. b) Emission von AUGERelektronen aus unterschiedlichen Tiefen eines halbunendlichen Kristalls. c) Bei einem Materialsystem aus Film der Dicke D und Substrat werden AUGERelektronen aus beiden Regionen der Probe emittiert.

Für die kontinuierliche Variable z geht die Summation in ein Integral über:

$$\tilde{I}_X^{Kristall} = \int_0^\infty dz \, \tilde{I}_X^{ML}(z) \tag{2.85}$$

$$=I_X^{ML} \int_0^\infty e^{-z/\lambda_X} dz \tag{2.86}$$

$$=I_X^{ML}\cdot\lambda_X\,.\tag{2.87}$$

Für eine endliche Schichtdicke D geht das Integral nicht mehr gegen unendlich und man

erhält

$$\tilde{I}_X^{Schicht} = \int_0^D I_X^{ML} \cdot e^{-z/\lambda_X} dz \tag{2.88}$$

$$=\lambda_X I_X^{ML} \cdot \left[1 - e^{-D/\lambda_X}\right], \qquad (2.89)$$

bzw. für die auf eine Monolage normierte Intensität

$$I_X^{Schicht} = \frac{\tilde{I}_X^{Schicht}}{I_X^{ML}} = \lambda_X \cdot \left[1 - e^{-D/\lambda_X}\right].$$
(2.90)

Bei der Betrachtung eines homogenen Films F (zum Beispiel beim Lage-für-Lage-Wachstum) auf einem SubstratSkönnen die jeweiligen normierten Intensitäten näherungsweise durch

$$I_F = \lambda_F \cdot \left[1 - e^{-D/\lambda_F}\right] \quad \text{und} \tag{2.91}$$

$$I_S = \lambda_S \cdot e^{-D/\lambda_S} \tag{2.92}$$

beschrieben werden. Setzt man die Intensität des Films in Relation zur Gesamtintensität, so erhält man als relativen Anteil des Films

$$I_F^{rel} = \frac{I_F}{I_F + I_S} = \frac{\lambda_F \cdot \left[1 - e^{-D/\lambda_F}\right]}{\lambda_F \cdot \left[1 - e^{-D/\lambda_F}\right] + \lambda_S \cdot e^{-D/\lambda_S}}$$
(2.93)

$$=\frac{1}{1+\frac{\lambda_S}{\lambda_F}\frac{e^{-D/\lambda_S}}{1-e^{-D/\lambda_F}}}.$$
(2.94)

Als weitere Näherung lassen sich die mittleren freien Weglängen der aus dem Film und dem Substrat herausgelösten AUGERelektronen vereinheitlichen ($\lambda_F(E_1) \approx \lambda_S(E_2) = \lambda$, siehe Abbildung 2.19). Mit dieser Näherung vereinfacht sich Gleichung (2.94) und die gemessenen Peak-to-Peak Intensitäten des Films I_F^{PtP} und des Substrats I_S^{PtP} lassen sich unter Berücksichtigung der Sensitivitäten näherungsweise durch

$$I_F^{rel} = \frac{I_F^{PtP}/s_F}{I_S^{PtP}/s_S + I_F^{PtP}/s_F} = 1 - e^{-D/\lambda}$$
(2.95)

beschreiben. In den Experimenten, die in dieser Arbeit durchgeführt werden, gibt ein Schwingquarz Auskunft über die aufgedampfte Menge des Materials. Dessen Eigenfrequenz wird geringer, je mehr Material verdampft wird und sich auf dem Quarz absetzt. Die Änderung der Eigenfrequenz $\Delta \nu$ ist unter der Annahme eines homogenen Schichtwachstums proportional zur Schichtdicke D, welche nach Gleichung (2.95) und mit $D = c \cdot \Delta \nu$ (c = const.) bestimmt werden kann.

2.5 XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Eine weitere spektroskopische Technik, die in dieser Arbeit verwendet wird, ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS = X-ray photoelectron spectroscopy). Diese Methode gibt Auskunft über die chemische Zusammensetzung und die elektronische Struktur an Oberflächen. Die Grundlage dieser Technik bildet der Photoelektrische Effekt.

2.5.1 Der Photoelektrische Effekt

Der Photoelektrische Effekt stellt eine der grundlegenden Wechselwirkungen von Strahlung mit Materie dar. Dabei werden die Photonen von den Elektronen des Materials absorbiert. Ist die Energie $h\nu$ (h: PLANCK'sches Wirkungsquantum) der Photonen größer als die Ionisationsschwelle des Materials, werden Photoelektronen emittiert. Die kinetische Energie dieser Elektronen ist durch

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_{Probe} \tag{2.96}$$

gegeben und damit abhängig von der Frequenz ν des eingestrahlten Lichtes, der Bindungsenergie E_B der Elektronen im Material relativ zum FERMI-Niveau E_F und der Austrittsarbeit Φ_{Probe} , welche die Differenz zwischen dem Vakuumniveau E_V und der FERMI-Energie E_F der Probe angibt. Um auch kernnahe Elektronen mit vergleichsweise großen Bindungsenergien zu emittieren, wird Röntgenstrahlung als externe Anregung verwendet. Da die Elektronen im Spektrometer detektiert werden, ist auch dessen Austrittsarbeit Φ_{Spek} in der Energiebilanz zu berücksichtigen.



Abbildung 2.22: Energiediagramm am Beispiel eines XPS-Prozesses bei Aluminium. Durch die Absorption von Röntgenstrahlen der Energie $h\nu$ wird ein 1s-Elektron mit der Bindungsenergie E_B emittiert. Nach der Photoemission in das Vakuum besitzt das Elektron die kinetische Energie E_{kin} und gelangt zum Spektrometer. Das Spektrometer und die Probe sind im Experiment miteinander verbunden, sodass beide FERMI-Energien auf dem gleichen Niveau liegen. Bedi-ngt durch die Austrittsarbeit Φ_{Spek} des Spektrometers wird die kinetische Energie am Detektor als gemessene kinetische Energie E'_{kin} registriert.

In Abbildung 2.22 ist ein schematisches Energiediagramm am Beispiel einer XPS-Messung an einer Aluminiumprobe dargestellt. Aus dem Diagramm wird deutlich, dass die
gemessene kinetische Energie E'_{kin} durch

$$E'_{kin} = E_{kin} - (\Phi_{Spek} - \Phi_{Probe}) \tag{2.97}$$

$$= h\nu - E_B - \Phi_{Probe} - (\Phi_{Spek} - \Phi_{Probe})$$
(2.98)

$$=h\nu - E_B - \Phi_{Spek} \tag{2.99}$$

beschrieben wird und damit unabhängig von der Austrittsarbeit Φ_{Probe} der Probe ist. Mit Gleichung (2.99) kann nun die effektive Bindungsenergie der detektierten Elektronen durch

$$E_B = E'_{kin} - h\nu + \Phi_{Spek} \tag{2.100}$$

ermittelt werden. Die Austrittsarbeit Φ_{Spek} des Spektrometers kann durch Messung eines bekannten Referenzspektrums ermittelt werden. Die Bindungsenergien E_B sind charakteristisch für verschiedene Energieniveaus in unterschiedlichen Materialien und dienen daher zur Identifizierung der Elemente an der Probenoberfläche.

Die Informationstiefe von XPS ist bei Laborröntgenquellen mit konstanter Energie auf die ersten atomaren Lagen beschränkt. Röntgenstrahlen dringen zwar tief in das Material ein, jedoch wird die Informationstiefe bei XPS durch die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen bestimmt. Bei Laborquellen mit konstanter Energie (z. B. Mg $K_{\alpha} = 1253, 6 eV$) liegt die Ausdringtiefe der Photoelektronen bei etwa 10 Å (siehe Abbildung 2.19), womit die hohe Oberflächensensitivität von XPS gewährleistet wird.

2.5.2 XP-Spektren

Bei der Messung von Röntgenphotoelektronenspektren kann die Form und Lage der Signale durch mehrere Effekte beeinflusst werden. Die zwei wichtigsten Effekte, die zum Verständnis der in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren notwendig sind, werden im Folgenden kurz erläutert.

Chemische Verschiebung

Die Bindungsenergie eines Elektrons wird oftmals durch die chemische Umgebung des jeweiligen Atoms beeinflusst. Zwar sind nur Valenzelektronen an der Bildung von chemischen Bindungen beteiligt, jedoch wirken sich diese auch auf die Niveaus der kernnahen Elektronen aus. Ionische und kovalente Bindungen zwischen benachbarten Atomen führen zu modifizierten COULOMBpotentialen und damit zu einer Verschiebung der Bindungsenergien der Elektronen im Vergleich zu den Niveaus in ungebundenen Atomen. Diese chemische Verschiebung (*chemical shift*) kann mathematisch durch die effektive Bindungsenergie

$$E_{B,eff} = E_B + E_{chem} + E_{Mad} \tag{2.101}$$

formuliert werden. Dabei gibt E_B die Bindungsenergie des Elektrons im freien Atom an. E_{chem} berücksichtigt das zusätzliche Potential, welches durch die chemische Bindung der Valenzelektronen zu den Nachbaratomen hervorgerufen wird. Mit E_{Mad} wird der MA-DELUNG-Term bezeichnet, der die Potentiale der umgebenden Atome aufsummiert.

Aus der Richtung und Ausprägung der chemischen Verschiebung kann oftmals die Oxidationsstufe des jeweiligen Materials abgeschätzt werden. Dafür werden die gemessenen Signale mit Referenzspektren bekannter Verbindungen verglichen.

Satelliten

Ein weiterer Effekt bei der Messung von XP-Spektren sind sogenannte Satelliten. Diese bezeichnen Signale im Spektrum, welche neben den eigentlichen Photoemissionssignalen der Elektronen auftreten.

Eine Ursache für solche Satelliten können sogenannte *shake-up-* und *shake-off-*Prozesse sein. Dabei gibt das Photoelektron einen Teil seiner Energie an ein weiteres Elektron ab. Dieses Sekundärelektron wird dadurch entweder auf ein höheres Energieniveau gehoben (*shake-up*) oder neben dem Primärelektron ebenfalls ins Kontinuum emittiert (*shake-off*). Das primäre Photoelektron gibt bei beiden Prozessen Energie ab, wodurch die Satelliten im Spektrum zu niedrigeren kinetischen Energien bzw. höheren effektiven Bindungsenergien verschoben sind.

Ein weiterer Grund für Satelliten können Ladungstransfereffekte sein, die oftmals in Übergangsmetalloxiden auftreten. In FeO kann beispielsweise ein Elektron aus dem 2p-Orbital des Sauerstoffs in das 3d-Orbital des Eisens übergehen. Die für diesen Übergang notwendige Energie ist durch

$$\Delta E = E(3d^{n+1}\underline{L}) - E(3d^nL) \tag{2.102}$$

gegeben [23]. Dabei bezeichnet \underline{L} ein Loch im Sauerstoffligand, welches durch Übergang des Elektrons in das 3d-Orbital des Eisens entsteht.

2.6 XRR - Röntgenreflektometrie

Mit der Röntgenreflektometrie (XRR = X-ray-reflectometry) können Strukturen wie dünne Schichten, Multischichtsysteme und Rauheiten an Grenzflächen charakterisiert werden. Bei dieser Messmethode trifft elektromagnetische Strahlung im Röntgenbereich in typischen Einfallswinkeln $\alpha_i \leq 5^{\circ}$ auf die zu untersuchende Probe. Dabei ist zu beachten, dass der Einfallswinkel in der Röntgenreflektometrie (wie auch in XRD) als Winkel zwischen Eingangsstrahl und Probenoberfläche und nicht, wie in anderen Streuexperimenten, zwischen Strahl und Oberflächennormale definiert ist. Die Intensität des reflektierten Strahls im Ausfallswinkel $\alpha_f = \alpha_i$ wird in Abhängigkeit vom Einfallswinkel gemessen und dient in dieser Arbeit hauptsächlich dazu, die Schichtdicken der hergestellten Filme zu bestimmen.

Der wesentliche Faktor zur Beschreibung der Reflektivität verschiedener Materialien ist der Brechungsindex n. Für Röntgenstrahlung ist er gegeben durch

$$n = 1 - \delta + i\beta \,, \tag{2.103}$$

mit δ als Dispersion und β als Absorptionskoeffizient des jeweiligen Materials. Die Dispersion liegt dabei meist in der Größenordnung 10⁻⁶, der Absorptionskoeffizient ist oft noch zwei Größenordnungen kleiner. Damit ist der Brechungsindex des Materials für Röntgenstrahlen immer kleiner als eins. Außerdem kann für sehr kleine Einfallswinkel Totalreflexion beobachtet werden. Dies tritt bis zu einem kritischen Winkel α_c auf, welcher vom Brechungsindex und damit vom Material abhängig ist. Durch das Gesetz von SNELLIUS ist der kritische Winkel näherungsweise durch

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} \tag{2.104}$$

gegeben. Da für Röntgenreflektometriemessungen $\alpha_f = \alpha_i$ gilt, gibt es nur eine senkrechte Komponente des Streuvektors. Sie kann aus dem Einfallswinkel α_i und der verwendeten Röntgenwellenlänge λ gemäß

$$q = 2k \sin(\alpha_i) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\alpha_i)$$
(2.105)

ermittelt werden (siehe Abbildung 2.23).



Abbildung 2.23: Reflektivität eines dünnen Films auf einem Substrat. Der einfallende Strahl ($\vec{k_i}$) trifft im Winkel α_i auf die Probe und wird an beiden Grenzflächen (Vakuum/Film und Film/Substrat) reflektiert und transmittiert. Die gesamte reflektierte Strahlung wird im Winkel $\alpha_f = \alpha_i$ detektiert. Der Betrag des Streuvektors ist gegeben durch $q = |\vec{k_f} - \vec{k_i}|$.

Die Reflektivität einer Grenzfläche zwischen zwei unterschiedlichen Schichten (j und j+1) mit verschiedenen Brechungsindizes ist durch den FRESNEL-Koeffizienten

$$r_{j,j+1} = \frac{q_j - q_{j+1}}{q_j + q_{j+1}} \tag{2.106}$$

mit $q_j = k \sqrt{n_j^2 - \cos^2(\alpha_i)}$ als vertikale Komponente des Streuvektors in der *j*-ten Schicht gegeben.

In Abbildung 2.24 ist ein berechneter Verlauf der Reflektivität am Beispiel eines Eisenfilms auf einem Silbersubstrat dargestellt. Bis zum kritischen Winkel α_c beträgt die normierte Intensität eins, da bis dorthin Totalreflexion auftritt. Der zum kritischen Winkel zugehörigen Streuvektor wird mit q_c bezeichnet und beträgt in diesem Beispiel etwa 0,04 Å⁻¹. Danach erfolgt ein Einbruch in der reflektierten Intensität, da für größere Streuvektoren nun auch Strahlung in das Material eindringt. Die Oszillationen (KIESSIG fringes) entstehen bei der Interferenz der an den Grenzflächen Vakuum/Eisen



Abbildung 2.24: Simulation der Reflektivität eines Fe/Ag-Systems. Bis zu einem kritischen Winkel α_c findet Totalreflexion statt. Der zu diesem Winkel zugehörige Streuvektor beträgt in diesem Beispiel ca. $q_c = 0.04 \text{ Å}^{-1}$. Danach folgt ein Einbruch in der Intensität, da teilweise Strahlung transmittiert wird. Die Oszillationen resultieren aus der Interferenz der an den Grenzflächen Vakuum/Fe und Fe/Ag reflektierten Strahlung. Aus dem Abstand zweier Oszillationen Δq lässt sich die Dicke der Eisenschicht über $D = 2\pi/\Delta q$ bestimmen.

und Eisen/Silber reflektierten Strahlung. Die Periodizität dieser Oszillationen ist charakteristisch für die Schichtdicke. Für ein solch einfaches System bestehend aus Film und Substrat kann die Schichtdicke D aus dem Abstand der Oszillationen Δq gemäß

$$D = \frac{2\pi}{\Delta q} \tag{2.107}$$

bestimmt werden.

3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Grundlagen der genutzten Messmethoden dargestellt. Neben der verwendeten Ultrahochvakuumkammer werden die experimentellen Aufbauten und Funktionsweisen der Messtechniken SPA-LEED (*Spot Profile Analysis Low Energy Electron Diffraction*), AES und XPS vorgestellt. Daraufhin erfolgt die Beschreibung des bei den Röntgenbeugungs- und Reflektometriemessungen verwendeten Röntgendiffraktometers. Außerdem wird der Aufbau der genutzten Verdampfer und die Vorangehensweise bei der Probenpräparation beschrieben.

3.1 UHV-Kammer



Abbildung 3.1: a) Foto und b) Prinzipskizze der verwendeten UHV-Kammer mit SPA-LEED, AUGERelektronenspektrometer (AES), Eisenverdampfer, Sputterkanone und Gaszufuhr. Die Probe befindet sich in der Mitte des Rezipienten. Das Massenspektrometer wird in der Prinzipskizze aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit aufgeführt. Die Position, aus der das Foto in a) erstellt ist, ist auch in b) gekennzeichnet.

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen finden im Ultrahochvakuum (UHV) statt, welches den Druckbereich von 10^{-10} mbar oder weniger bezeichnet. Der niedrige Druck ist notwendig, um die Probenoberfläche über einige wenige Stunden von Verunreinigungen frei zu halten. Die zu untersuchende Probe wird dafür in eine UHV-Kammer eingeschleust, welche aus rostfreiem Stahl besteht. Abbildung 3.1 zeigt die UHV-Kammer in Osnabrück, an der die SPA-LEED- und AES-Messungen aus dieser Arbeit durchgeführt wurden. Der Ausgangsdruck in der verwendeten UHV-Kammer beträgt 10^{-10} mbar.

Da eine einzige Pumpe nicht den gesamten Druckbereich vom Atmosphärendruck bis zu 10^{-11} mbar abdecken kann, wird der niedrige Druck durch ein mehrstufiges Pumpsystem erreicht. Dieses besteht aus einer Drehschieberpumpe, einer Turbomolekularpumpe und einer Ionengetterpumpe mit Titansublimator. Der Aufbau und die Funktionsweise dieser Pumpen sowie der verwendeten Druckmessröhren werden in [20] beschrieben und sollen an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden.

3.2 SPA-LEED-Instrument

Das SPA-LEED-Instrument wurde von HENZLER et al. entwickelt [24] und stellt eine Erweiterung der konventionellen LEED-Optik dar. Die Apparatur ermöglicht hochauflösende Aufnahmen von Beugungsbildern und detaillierte Analysen der einzelnen Reflexprofile, wodurch neben der Struktur auch die Morphologie von Oberflächen untersucht werden kann.



Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der SPA-LEED-Apparatur. Elektronen werden von der Kanone beschleunigt und von einem Linsensystem auf die Probe fokussiert. Der Einfallswinkel ϵ des Strahls auf der Probenoberfläche wird durch das elektrische Feld der Oktopolplatten variiert. Ein möglicher Strahlengang der Elektronen ist durch eine blaue Linie gekennzeichnet. α gibt den Winkel zwischen Elektronenkanone und Channeltron an. Entnommen aus [25].

In dieser Arbeit wird ein kommerzielles SPA-LEED-Instrument von OMICRON der zweiten Generation verwendet, dessen Aufbau schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Die Hauptbestandteile dieses Systems bilden eine Elektronenkanone, ein Linsensystem, die Ablenk- oder auch Oktopolplatten und ein Elektronenvervielfacher (*Channeltron*) als Detektor. Innerhalb der Elektronenkanone können die Elektronen auf bis zu 500 eV beschleunigt werden. Die Linsensysteme am Ausgang der Elektronenkanone und kurz vor der Probe fokussieren den Elektronenstrahl auf den Detektoreingang. Zwischen Kanone und Probe durchlaufen die Elektronen ein System aus elektrostatischen Oktopolplatten, welche zum einen den Einfallswinkel der Elektronen auf der Probenoberfläche ändern und zum anderen den gebeugten Elektronenstrahl auf dem Rückweg durch das System in den Detektor lenken.

SPA-LEED besitzt gegenüber dem konventionellen LEED mehrere Vorteile. Beispielsweise kann auch der zentrale Reflex detailliert gescannt werden, da er nicht mehr wie beim LEED durch die Kanone abgedeckt wird. Die digitale Datenerfassung ermöglicht außerdem eine hohe Auflösung bei der Detektion. Des weiteren stellt der variable Einfallswinkel ϵ des Elektronenstrahls auf der Probenoberfläche einen entscheidenen Unterschied dar. Beim LEED wird dieser konstant bei $\epsilon = 0^{\circ}$ gehalten und die Intensitäten jeglicher Elektronenwellen auf einem Schirm dargestellt. Dabei treten für die zurückgestreuten Wellenvektoren $\vec{k_f}$ Beugungsreflexe auf, bei denen die EWALD-Kugel die Beugungsstangen schneidet (siehe Abbildung 3.3). Beim SPA-LEED wird hingegen der Einfallswinkel variiert, wobei der Streuwinkel θ konstant bleibt. Der einfallende und zurückgestreute Wellenvektor drehen sich damit gleichermaßen im reziproken Raum, wodurch eine im Vergleich zum LEED größere EWALD-Kugel entsteht (siehe Abbildung 3.3 b)).



Abbildung 3.3: Ewald-Konstruktionen für a) die konventionelle LEED-Optik und b) die SPA-LEED-Optik. Hierbei sind $\vec{k_i}$ und $\vec{k'_i}$ die einfallenden Wellenvektoren bei unterschiedlichen Einfallswinkeln ϵ und ϵ' . Die Wellenvektoren der zurückgestreuten Elektronen sind durch $\vec{k_f}$ und $\vec{k'_f}$ gegeben. \vec{K} und $\vec{K'}$ bilden die entsprechenden Streuvektoren. Die Winkel zwischen einfallendem und ausfallendem Wellenvektor sind mit θ und θ' bezeichnet. Im Gegensatz zum LEED, bei welchem der Einfallswinkel konstant gehalten wird und der Streuwinkel variiert, wird beim SPA-LEED der Einfallswinkel variiert und der Streuwinkel konstant gehalten. Entnommen aus [25].

3.3 AUGERelektronenspektrometer

Zur chemischen Analyse der Probenoberfläche dient ein AUGERelektronenspektrometer der Firma PERKIN-ELMER. Es besteht aus einem nichtmagnetischen Gehäuse, einer Elektronenkanone, einem Zylinderanalysator und einem Detektor. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

In der Elektronenkanone werden die Primärelektronen aus einem Filament emittiert und auf eine Energie von 2 keV beschleunigt. Ein WEHNELTzylinder (V1) und Elektronenlinsen (V2) fokussieren den Elektronenstrahl auf die Probe. Die von der Probenoberfläche emitterten AUGERelektronen durchlaufen daraufhin einen Zylinderanalysator, der nach dem Prinzip eines Geschwindigkeitsfilters arbeitet. Je nach Stärke der Spannung zwischen äußerem und innerem Zylindergehäuse werden nur Elektronen mit dazu passender kinetischer Energie hindurchgelassen. Diese werden danach von einem Elektronenvervielfacher detektiert. Durch Variation des elektrischen Feldes im Zylinderanalysator kann damit ein Spektrum der von der Probenoberfläche emittierten Elektronen aufgenommen werden.



Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des AUGERelektronenspektrometers. Elektronen werden vom Filament emittiert und in der Kanone beschleunigt. Ein WEHNELTzylinder (V1) und ein Linsensystem (V2) fokussieren den Strahl auf die Probe. Die von der Probe emittierten Elektronen durchlaufen den Zylinderanalysator, wobei nur Elektronen mit passender kinetischer Energie (rot) im Elektronenvervielfacher detektiert werden können. Elektronen mit zu geringer oder zu großer kinetischer Energie (beide blau) werden im Analysator herausgefiltert. Entnommen aus [26] und modifiziert.

3.4 Röntgenphotoelektronenspektrometer

Die XPS-Messungen, welche auch zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Probenoberflächen dienen, wurden an der Messstation BM25 der *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble durchgeführt. Die Hauptbestandteile des dort verwendeten Röntgenphotoelektronenspektrometers sind eine Röntgenquelle, ein Linsensystem, ein Zylindersektoranalysator und ein Detektor (siehe Abbildung 3.5).



Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau des Röntgenphotoelektronenspektrometers. Aus der Röntgenquelle trifft Röntgenstrahlung der Energie $h\nu$ auf die Probe. Die darauf emittierten Photoelektronen werden durch ein Linsensystem auf den Eintrittsspalt des Analysators geleitet. Dieser besitzt die Form eines Ausschnitts eines Zylinderanalysators und besteht daher aus äußerem und innerem Zylindersektor. Beim Durchlauf durch den Analysator treten nur Elektronen mit der passenden Energie aus dem Austrittsspalt. Dabei erfahren sie eine Ablenkung von 90° und werden nach Austritt aus dem Analysator auf ein Channeltron als Detektor fokussiert.

In der Röntgenquelle wird eine Magnesiumanode zur Erzeugung der Röntgenstrahlen genutzt. Dessen intensivste Strahlung liegt bei $E_{K_{\alpha}} = 1253,6\,\mathrm{eV}$. Die damit aus der Probe herausgelösten Photoelektronen werden durch ein fünfstufiges Linsensystem auf den Eintrittsspalt des Analysators fokussiert. Dieser CSA300HV-Analysator besteht aus einem Sektor eines Zylinderanalysators und damit aus einem äußeren und einem inneren Zylindersektor. Das elektrische Feld zwischen diesen Sektoren bestimmt die kinetische Energie der Elektronen, welche nach Durchlauf durch den Analysator aus dem Austrittsspalt treten. Dadurch werden Elektronen zu großer und zu geringer kinetischer Energie herausgefiltert, während die Elektronen passender Energie eine Ablenkung von insgesamt 90° beim Durchlauf durch den Analysator erfahren. Hinter dem Austrittsspalt werden die Elektronen auf ein Channeltron als Detektor fokussiert. Durch systematische Variation der Analysatorspannung kann auf diese Weise ein Energiespektrum der emittierten Photoelektronen erstellt werden. Dabei deckt das verwendete System ein großes energetisches Spektrum der Elektronen von wenigen eV bis zu 15 keV ab. Nähere Informationen zum Aufbau und zur Funktionsweise des Analysators und des davorgeschalteten Linsensystems sind [27, 28] zu entnehmen.

3.5 Röntgendiffraktometer

Die Messungen der Röntgenbeugung und der Röntgenreflektometrie wurden neben den XPS-Messungen ebenfalls am ESRF in Grenoble durchgeführt. Da für eine ausreichende Statistik und kürzere Messzeiten Röntgenlicht mit hoher Brillianz notwendig ist, wurde für die Durchführung dieser Experimente Synchrotronstrahlung genutzt.

Die Ausrichtung der Probe und des Detektors relativ zur einfallenden Röntgenstrahlung wird an der Messstation BM25 durch ein sechs-Kreis-Diffraktometer realisiert (siehe Abbildung 3.6). Als Detektor wird ein Punktdetektor verwendet. Eine grobe Ausrichtung der Probe in das Zentrum des Röntgenstrahls erfolgt durch die Translationen T_X und T_Z . Die Probe kann in horizontaler Richtung um den Winkel χ gedreht werden. Dieser entspricht dem Einfallswinkel des Strahls auf der Probe. Eine Verschiebung Z dient dazu, die Probe mit dem gewünschten Bereich in den Strahl zu bringen ohne das gesamte Diffraktometer zu bewegen. Die Ausrichtung der Oberflächennormale relativ zum einfallenden Strahl wird durch den Winkel ω und einer Wiege τ geregelt, sodass die Probe darauf durch φ um ihre Oberflächennormale als Rotationsachse gedreht werden kann. Mit dem Drehwinkel Γ des Detektor eine Kugelfläche hinter der Probe abtasten.



Abbildung 3.6: Schematische Skizze des verwendeten sechs-Kreis-Diffraktometers. Durch T_X und T_Z kann die Probe im einfallenden Strahl zentriert werden. Die Ausrichtung der Probenoberfläche im Röntgenstrahl erfolgt durch φ , der Wiege τ und der Verschiebung Z. Durch ω kann die Probe um ihre Oberflächennormale gedreht werden. Durch χ wird der Einfallswinkel auf der Probe unabhängig vom Detektorarm geregelt. Dieser wird durch Γ in horizontaler Richtung und durch δ in vertikaler Richtung gedreht.

Mit diesem Aufbau werden in dieser Arbeit unter anderem die XRR- und XRD-Messungen gesteuert. Einfalls- und Ausfallswinkel werden dabei durch χ und Γ geregelt. Bei beiden Messmethoden wird die (00)-Stange abgetastet, der Einfallswinkel entspricht also dem Ausfallswinkel. Der Rotationswinkel Γ ist daher während den Messungen doppelt so groß wie der Drehwinkel χ der Probe relativ zum einfallenden Strahl. Um auch andere Stangen im reziproken Raum messen zu können und möglichst viele Informationen der Oberfläche zu erhalten, wird die Röntgenbeugung des weiteren unter streifendem Einfall gemessen (GIXRD = grazing incidence x-ray diffraction). Dafür wird der Einfallswinkel konstant klein gehalten (für die Messungen in dieser Arbeit beträgt er 1°), während der Detektor hinter der Probe bewegt wird. Die in dieser Arbeit verwendete Synchrotronstrahlung besitzt eine Energie von 15 keV, was einer Röntgenwellenlänge von $\lambda = 0,826$ Å entspricht.



3.6 Verdampfer

Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau des verwendeten Eisenverdampfers. Entnommen aus [29] und modifiziert.

Der Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Eisenverdampfers ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Das Verdampfermaterial bildet eine Eisenpatrone in der Mitte eines Kupferzylinders. Das Projektil wird von einem Wolframfilament umgeben, durch welches im Betrieb ein Strom von $I \approx 3A$ fließt. Die Eisenpatrone wird auf ein positives Potential von 1kV gelegt, sodass die vom Filament emittierten Elektronen auf die Patrone beschleunigt werden. Dadurch erhitzt sich das Eisen so stark, dass es sublimiert und durch eine Blendenöffnung aus dem Kupferblock austreten kann. Die Leistung des Verdampfers wird während des Betriebs konstant auf 35 W gehalten. Das Kupfergehäuse des Verdampfers wird wassergekühlt, um thermische Desorption von Fremdpartikeln von dessen Wänden zu vermeiden. Hinter einer weiteren Blende am Ende des Verdampfers befindet sich ein Abschirmblech (*shutter*), mit dem der Anfang und das Ende des Verdampfens auf die Probe reguliert werden kann. Ein Schwingquarz gibt Auskunft über die Menge des verdampften Materials, da dessen Abnahme der Eigenfrequenz proportional zur adsorbierten Masse ist. Die Änderung der Eigenfrequenz Δf kann ausgelesen werden und ist durch die SAUERBREY-Gleichung

$$\Delta f = -S_f \frac{\Delta m}{A} \tag{3.1}$$

quantifizierbar. Die SAUERBREY-Konstante S_f beinhaltet die Eigenfrequenz und die Dichte des Quarzes. Die Zunahme der Masse ist durch Δm und die Fläche des Quarzes durch A gegeben [30]. Diese Methode des Aufbringens des Verdampfermaterials auf das Substrat nennt sich Molekularstrahlepitaxie (MBE = molecular beam epitaxy).

3.7 Probenpräparation

Um die Proben im UHV von Verunreinigungen zu befreien und eine kristalline Oberflächenstruktur herzustellen, werden die Proben diversen Sputter-/Heizzyklen unterzogen. Für den in dieser Arbeit einstündigen Sputtervorgang wird die Probe auf 250 °C geheizt und Argon mit einem Partialdruck von 10^{-4} mbar über ein Feindosierventil in die Kammer eingelassen. In der Sputterkanone werden durch Glühemission herausgelöste Elektronen in einem elektrischen Feld beschleunigt, sodass sie Argonatome ionisieren können. Die Ar⁺-Ionen werden durch eine in der Sputterkanone angelegte Spannung auf 1 keV beschleunigt. Beim Auftreffen der Ar⁺-Ionen auf die Probenoberfläche führen diese Stoßkaskaden mit den Atomen der obersten Atomlagen aus, sodass unter anderem atomare Verunreinigungen von der Oberfläche gelöst werden.

Durch den Sputtervorgang wird die Oberfläche zwar gereinigt, jedoch steigt damit auch die Oberflächenrauheit. Um diese wieder zu minimieren, wird das Substrat zum Ausheilen nach jedem Sputtervorgang für etwa 6-10 Stunden auf 600 °C geheizt. Damit sich die Oberflächenatome dem energetisch günstigsten Zustand entsprechend rekonstruieren können, erfolgt der Abkühlvorgang mit einer langsamen Temperaturrampe von etwa 3 °C/min.

Nach jedem Sputter-/Heizzyklus kann die chemische Zusammensetzung der Oberfläche durch AES bzw. XPS und die krstalline Struktur durch LEED bzw. SPA-LEED kontrolliert werden. Die Zyklen werden so lange wiederholt bis durch AES bzw. XPS keine Verunreinigungen mehr auf der Oberfläche nachzuweisen sind und im LEED- bzw. SPA-LEED-Bild scharfe Beugungsreflexe der zu erwartenden quadratischen Ag(001)-Oberflächeneinheitszelle zu erkennen sind.

4 Materialsystem

In diesem Kapitel werden die verwendeten Materialien eingeführt. Zunächst werden die physikalischen Eigenschaften des Substrats Silber beschrieben. Darauf folgt die Beschreibung von Eisen als Adsorbat und die Charakterisierung verschiedener Eisenoxidspezies.

4.1 Das Substrat: Ag(001)

Silber besitzt das Elementsymbol Ag und gehört mit der Ordnungszahl 47 zu den Edelmetallen. Es weist eine sehr hohe thermische ($\kappa = 430 \frac{W}{m \cdot K}$) sowie elektrische Leitfähigkeit auf ($\sigma = 61,35 \frac{A}{V \cdot m}$) und die Schmelztemperatur beträgt $T_S = 962 \,^{\circ}$ C. Ag kristallisiert in der kubisch flächenzentrierten Struktur (fcc = face centered cubic) und besitzt eine Volumengitterkonstante von $a_0 = 4,09 \,^{\circ}$ A [31]. Die Volumeneinheitszelle von Silber ist in Abbildung 4.1 mit zugehörigen Kristallrichtungen dargestellt.



Abbildung 4.1: Schematische Skizze der fcc-Struktur der Volumeneinheitszelle von Silber mit der Gitterkonstante $a_0 = 4,09$ Å. Der Lagenabstand ist durch $d = \frac{a_0}{2} = 2,05$ Å gegeben. Zur Orientierung sind die Kristallrichtungen eingezeichnet.

In dieser Arbeit werden Ag(001)-Substrate verwendet. Nach Angaben der Herstellerfirma MATECK beträgt die Rautiefe der polierten (001)-Oberfläche $\Delta R < 0.03 \,\mu m$ und die Orientierungsgenauigkeit $\Delta \alpha < 0.1^{\circ}$. Die (001)-Oberfläche weist ein quadratisches Oberflächengitter auf, dessen Gitterkonstante durch den nächsten Nachbarabstand $a_{NN} = \frac{a_0}{\sqrt{2}} = 2.89$ Å gegeben ist. Der Lagenabstand beträgt $d = \frac{a_0}{2} = 2.05$ Å. Die Ag(001)-Oberfläche ist schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt.



Abbildung 4.2: Schematische Skizze der Ag(001)-Oberfläche. Die quadratische Oberflächeneinheitszelle (rot) wird von den Vektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 aufgespannt. Die Volumenkristallrichtungen sind mit angegeben und die Oberflächengitterkonstante beträgt $a_{NN} = 2,89$ Å.

4.2 Das Adsorbat: Eisen

Eisen hat das Elementsymbol Fe und gehört mit der Ordnungszahl 26 zu den Übergangsmetallen. Es besitzt eine Schmelztemperatur von $T_S = 1538$ °C. Unter einer Temperatur von 910 °C kristallisiert Fe in einer kubisch raumzentrierten Struktur (bcc = body centered cubic), welche als α -Modifikation bekannt ist. Bei Temperaturen über 910 °C entsteht erst die γ -Modifikation, welche in einer (fcc)-Struktur kristallisiert. Bei Temperaturen zwischen 1390 °C und der Schmelztemperatur ist Eisen wieder aus einer (bcc)-Struktur aufgebaut, welche als δ -Fe bekannt ist [31]. Da die in dieser Arbeit hergestellten Eisenfilme deutlich unter 910 °C behandelt und untersucht werden, wird im folgenden nur die α -Modifikation genauer betrachtet (siehe Abbildung 4.3).



Abbildung 4.3: Schematische Skizze der bcc-Struktur der Volumeneinheitszelle von Eisen mit der Gitterkonstante $a_0 = 2,87$ Å. Der Lagenabstand ist durch $d = \frac{a_0}{2} = 1,44$ Å gegeben.

Die Volumengitterkonstante von α -Fe beträgt $a_0 = 2,87$ Å. Aufgrund der bcc-Struktur im Volumen bildet die Oberfläche eine quadratisches 2D-Gitter, wobei die Oberflächengitterkonstante mit der Gitterkonstante des Volumens übereinstimmt. In den Experimenten dieser Arbeit wird Eisen als Adsorbat durch einen Molekularstrahlverdampfer (siehe Kapitel 3.6) bei Raumtemperatur auf das Ag(001)-Substrat gebracht. Bei der Art und Richtung des Wachstums dünner Schichten ist die Gitterfehlanpassung eine entscheidende Größe. Sie ist durch

$$\eta = \frac{|a_{Substrat} - a_{Film}|}{a_{Substrat}} \tag{4.1}$$

gegeben, wobei $a_{Substrat}$ und a_{Film} die lateralen Gitterkonstanten des Substrats bzw. des Films bezeichnen. Für Fe(001) auf Ag(001) beträgt die Gitterfehlanpassung nur 0,7 %, wodurch es plausibel scheint, dass Eisen bei Raumtemperatur auch in <100>-Richtung auf Silber aufwächst. Dies wird in anderen Arbeiten für Schichtdicken D > 0,7 nm \cong 5 ML auch gezeigt [32, 33]. Dabei ist die Volumeneinheitszelle des Eisens um 45° relativ zu der des Silbers gedreht (siehe Abbildung 4.4).

4.3 Eisenoxide

Neben dem Wachstum von Fe(001) auf Ag(001) soll auch die Oxidation der hergestellten Eisenfilme untersucht werden. Abhängig von verschiedenen Versuchsparametern (Sauerstoffpartialdruck, Probentemperatur, Schichtdicke etc.) können verschiedene Eisenoxid-phasen entstehen, welche im folgenden beschrieben werden.



Abbildung 4.4: Schematische Skizze des Wachstums von Fe(001) auf Ag(001). Die Volumengitterkonstanten von Silber als Substrat und von Fe als Adsorbat sind mit eingezeichnet. Zur Orientierung sind die Kristallrichtungen des Ag-Substrats mit angegeben. Die Fe-Volumeneinheitszelle ist aufgrund der geringen Gitterfehlanpassung von 0,7% zu der des Silbers um 45° gedreht.

4.3.1 FeO - Wüstit

Wüstit bezeichnet das Eisenoxid der geringsten Oxidationsstufe. Es ist instabil an Luft und bildet daher üblicherweise nicht-stöchiometrische Phasen, die durch $\text{Fe}_{1-\delta}O$ mit $0.04 < \delta < 0.12$ gekennzeichnet werden [34]. Wüstit besitzt ausschließlich zweiwertige Eisenatome (Fe²⁺) und kristallisiert in der Steinsalzstruktur mit einer Volumengitterkonstante von $a_0 = 4.33$ Å. Diese Struktur ist aus zwei (fcc)-Kristallgittern aufgebaut, die um a/2 entlang einer Kante der Einheitszelle zueinander verschoben sind. Das erste Gitter besteht bei FeO aus Fe²⁺-Ionen, während das zweite Gitter ausschließlich aus O²⁻-Ionen zusammengesetzt ist (siehe Abbildung 4.5). Der Lagenabstand in der (001)-Orientierung ist durch $d = \frac{a_0}{2} = 2.17$ Å gegeben.



Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Volumeneinheitszelle von FeO mit einer Gitterkonstante von $a_0 = 4,33$ Å und einem Lagenabstand $d = \frac{a_0}{2} = 2,17$ Å.

4.3.2 Fe_3O_4 - Magnetit

Magnetit hat die Stöchiometrie Fe₃O₄ und kristallisiert in einer inversen Spinell-Struktur mit einer Volumengitterkonstanten von $a_0 = 8,39$ Å. Es besteht sowohl aus zweiwertigen als auch aus dreiwertigen Eisenionen. Die inverse Spinell-Struktur kann durch die allgemeine Formel B(BA)C₄ beschrieben werden. Sie besteht aus einem fcc-Untergitter der Atome des Typs C, einem tetraedrischen Untergitter der Atomsorte B und einem oktaedrischen Untergitter, welches durch die Atome B und A besetzt wird. Im Fall von Magnetit bilden O^{2–}-Ionen das fcc-Untergitter (Atomsorte C), während die tetraedrischen Gitterplätze durch Fe³⁺-Ionen (Atomsorte B) besetzt sind. Die eine Hälfte der oktaedrischen Plätze sind unbesetzt, während die andere Hälfte durch zufällig verteilte Fe³⁺- und Fe²⁺-Ionen (Atomsorte A) im Verhältnis 1:1 besetzt sind. Jede elementare Einheitszelle beinhaltet demnach acht Formeleinheiten der Form Fe³⁺(Fe³⁺Fe²⁺)O₄^{2–} und damit insgesamt 56 Atome (siehe Abbildung 4.6). Der Lagenabstand in der (001)-Orientierung ist durch $d = \frac{a_0}{4} = 2,10$ Å gegeben.



Abbildung 4.6: Schematische Skizze der Volumeneinheitszelle von $\operatorname{Fe_3O_4}$ mit einer Gitterkonstante von $a_0 = 8,39$ Å und einem Lagenabstand $d = \frac{a_0}{4} = 2,10$ Å. Das fcc-Untergitter wird durch O²⁻-Ionen gebildet, die Tetraederplätze sind durch Fe³⁺-Ionen besetzt und die Hälfte der Oktaederplätze werden zu gleicher Anzahl von zufällig verteilten Fe³⁺- und Fe²⁺-Ionen besetzt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind hier alle möglichen Tetrader- und Oktaederplätze eingezeichnet.

4.3.3 Fe₂O₃ - Hämatit und Maghemit

Das Eisenoxid mit der höchsten Oxidationsstufe ist Fe₂O₃. Es kann in den zwei stabilen Strukturen Hämatit (α -Fe₂O₃) und Maghemit (γ -Fe₂O₃) kristallisieren. Hämatit kristallisiert in einer trigonalen Korund(Al₂O₃)-Struktur mit den Gitterkonstanten $a_1 = a_2 = 5,11$ Å und $a_3 = 13,82$ Å. Maghemit kristallisiert hingegen in einer defekten Spinell-Struktur und besteht ausschließlich aus dreiwertigen Eisenionen. Die Struktur ist ähnlich zu der des Magnetits, jedoch ist aufgrund des Ladungsgleichgewichts nur ein Teil der in Magnetit durch Fe²⁺-Ionen besetzten Oktaederplätze durch Fe³⁺-Ionen besetzt. Die Gitterkonstante von γ -Fe₂O₃ beträgt $a_0 = 8,34$ Å und der Lagenabstand in (001)-Orientierung ist durch $d = \frac{a_0}{4} = 2,09$ Å gegeben.

4.4 Oberflächenkoordinaten im realen und reziproken Raum

Wie in Kapitel 2.2 erwähnt dient der reziproke Raum zur Beschreibung von Beugungsexperimenten. Dabei ist es oft hilfreich ein oberflächenspezifisches Koordinatensystem einzuführen, welches die Beugungsreflexe in reziproken Oberflächenkoordinaten beschreibt. Außerdem ist es sinnvoll bei der Betrachtung eines Materialsystems, bestehend aus einer oder mehreren Schichten auf einem Substrat, ein gemeinsames Bezugssystem zu betrachten. Typischerweise wird ein Koordinatensystem gewählt, welches die Oberflächeneinheitszelle des Substrats aufspannt.

In dieser Arbeit wird die Oberflächeneinheitszelle des Substrats Ag(001) als Basis des Oberflächenkoordinatensystems definiert. Die Oberflächeneinheitszelle wird durch die beiden Vektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 aufgespannt (siehe Abbildung 4.2). Außerdem zeigt ein dritter Vektor \vec{b}_3 mit der Länge des Lagenabstands d von Silber in [001]-Richtung (aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Abbildung 4.2 mit eingezeichnet).

Im reziproken Raum werden die Nomenklaturen $(hkl)_B$ für Volumenkoordinaten (B: bulk) und $(HKL)_S$ für Oberflächenkoordinaten (S: surface) verwendet. Die Transformation von Volumen- in Oberflächenkoordinaten erfolgt im reziproken Raum über eine Transformationsmatrix $T^*_{B\to S}$ gemäß

$$\begin{pmatrix} H\\K\\L \end{pmatrix}_{S} = T_{B \to S}^{*} \cdot \begin{pmatrix} h\\k\\l \end{pmatrix}_{B}$$
(4.2)

Für die Konvertierung vom Volumen- zum Oberflächenkoordinatensystem von Ag(001)ergeben sich die Transformationsmatrizen

$$T_{B\to S}^* = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0\\ 1 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(4.3)

im reziproken Raum und

$$T_{B\to S} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0\\ 1 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$
(4.4)

für den Realraum.

In Abbildung 4.7 sind die theoretisch zu erwartenden Beugungsreflexe des Materialsystems $Ag(001)/Fe/FeO_x$ in der (K=0)-Ebene im reziproken Raum dargestellt, wobei das Oberflächenkoordinatensystem der Ag(001)-Oberfläche zur Indizierung genutzt wurde (r.l.u. = relative lattice units). Zur Bestimmung der Positionen sämtlicher Beugungsreflexe wurden vollständig relaxierte Filme mit den Volumengitterkonstanten des jeweiligen Materials zugrunde gelegt.

Die Eisenreflexe liegen bis auf eine minimale Abweichung aufgrund der Gitterfehlanpassung von 0,7 % auf den gleichen Beugungsstangen wie die Reflexe von Ag(001). Da der Lagenabstand von Eisen jedoch um einen Faktor $\sqrt{2}$ kleiner ist als der des Silbers, sind



Abbildung 4.7: Darstellung der (K=0)-Ebene im reziproken Raum mit Beugungsreflexen des Materialsystems Ag(001)/Fe/FeO_x. Es werden vollständig relaxierte Filme mit den Volumengitterkonstanten des jeweiligen Materials zugrunde gelegt.

die Beugungsreflexe in L-Richtung um den gleichen Faktor weiter entfernt. Die Reflexe des Wüstits stimmen abgesehen von einer geringen Abweichung aufgrund der Gitterfehlanpassung mit denen des Silbers überein. Hingegen besitzen Fe₃O₄ und γ -Fe₂O₃ zusätzliche Reflexe aufgrund der größeren Einheitszellen.

5 Messergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die erzielten Messergebnisse ausgewertet und diskutiert. Nach einer Darstellung des präparierten Substrats wird das Wachstum von Eisen auf Ag(001) untersucht. Daraufhin erfolgt eine Charakterisierung der Oxidation der hergestellten Eisenschichten. In allen Versuchsschritten dienen verschiedene Messmethoden sowohl an der ESRF in Grenoble ((GI)XRD, XRR, XPS, LEED) als auch an der Universität Osnabrück (SPA-LEED, AES) der Charakterisierung der Schichten im Volumen bzw. an der Oberfläche.

5.1 Substratpräparation

Alle in dieser Arbeit hergestellten Eisen- und Eisenoxidschichten wurden auf demselben Silbereinkristall aufgebracht. Bevor die Probe mit Eisen bedampft wird, muss das Substrat wie in Kapitel 3.7 beschrieben durch mehrere Sputter-/Heizzyklen präpariert werden. Diese Präparation wurde am ESRF in Grenoble und im Labor der Universität Osnabrück gleichermaßen durchgeführt. An der Messstation BM25 der ESRF dienen LEED und XPS der Kontrolle der Kristallinität und chemischen Reinheit der Probenoberfläche, während in Osnabrück SPA-LEED und AES zur Überprüfung der Struktur und chemischen Zusammensetzung der Oberfläche zur Verfügung stehen.

5.1.1 LEED und XPS

An der Messstation BM25 der ESRF, an welcher die Röntgenbeugungs- und Reflektometriemessungen ((GI)XRD, XRR) durchgeführt wurden, dient ein LEED zur Überprüfung der kristallinen Struktur der Oberfläche, während die chemische Zusammensetzung durch XPS kontrolliert werden kann. Beide Messungen des präparierten Substrats sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

Das LEED-Bild zeigt die für Ag(001) zu erwartende quadratische (1×1) -Oberflächenstruktur. Im Röntgenphotoelektronenspektrum besitzen die Ag3d-Signale bei den Bindungsenergien 374 eV (Ag3d_{3/2}) und 368 eV (Ag3d_{5/2}) die höchste Intensität. Verunreinigungen wie Kohlenstoff wurden durch die Sputter-/Heizzyklen entfernt, was man am sehr kleinen C1s-Signal erkennt. Ein geringer Anteil an Sauerstoff (O1s bei 531 eV) ist noch im Spektrum zu erkennen, wobei jedoch nicht festzustellen ist, ob sich der Sauerstoff auf der Probe oder auf dem Probenhalter befindet. Dass der Probenhalter (aus Molybdän gefertigt) auch von der Röntgenquelle getroffen und dadurch mitgemessen wurde, zeigen die registrierten Mo-Signale (Mo3s: 506 eV, Mo3p_{1/2}: 412 eV, Mo3p_{3/2}: 394 eV, Mo3d_{5/2}: 228 eV).



Abbildung 5.1: a) LEED-Bild und b) XP-Spektrum eines sauberen und kristallinen Silbersubstrats. Im LEED ist die für Ag(001) zu erwartende quadratische (1×1)-Oberflächenstruktur zu erkennen. Die Oberflächeneinheitszelle ist rot eingezeichnet. Im XP-Spektrum sind die Elektronensignale nach den Atomorbitalen der zugehörigen Elemente benannt. Das Ag3d-Signal bei den Bindungsenergien 368 eV (Ag3d_{5/2}) und 374 eV (Ag3d_{3/2}) ist am intensivsten. Es ist noch ein geringes O1s-Signal bei 531 eV zu erkennen. Die Molybdänsignale sind darauf zurückzuführen, dass auch der Probenhalter (aus Mo gefertigt) von der Röntgenquelle getroffen wurde. Der Anteil an Kohlenstoff ist durch das minimale C1s-Signal bei 284 eV zu vernachlässigen.



Abbildung 5.2: a) SPA-LEED-Bild und b) AUGER-Spektrum eines sauberen und kristallinen Silbersubstrats. Im SPA-LEED ist die für Ag(001) zu erwartende quadratische (1×1) -Oberflächenstruktur mit scharfen Reflexen zu erkennen. Die reziproke Oberflächeneinheitszelle ist rot markiert. Das AUGER-Spektrum zeigt keine Verunreinigungen auf der Probe. Der für Ag charakteristische MNN-Übergang bei 351 eV ist mit einer gestrichelten Linie markiert.

5.1.2 SPA-LEED und AES

Die an der Universität Osnabrück genutzte UHV-Kammer verfügt über ein SPA-LEED-Instrument für die Untersuchung der Oberflächenstruktur und ein AES zur Bestimmung der an der Oberfläche vorhandenen Elemente. SPA-LEED-Bild und AUGERelektronenspektrum der fertig präparierten Ag(001)-Oberfläche sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Das SPA-LEED-Bild zeigt sehr scharfe Beugungsreflexe mit der quadratischen (1×1)-Oberflächeneinheitszelle. Durch die im Kapitel 5.2.3 noch folgende H(S)-Analyse des Substrats wurde ein Lagenabstand von d = 2,02 Å, eine mittlere Terrassenbreite von $\langle \Gamma \rangle = 17,8$ Å und eine Mosaikwinkelvarianz von $\Delta \vartheta = 0,48^{\circ}$ bestimmt.

Im AUGER-Spektrum ist der MNN-Übergang von Ag bei 351 eV deutlich zu erkennen, während keine Verunreinigungen beispielsweise durch Kohlenstoff (C_{KLL} : 272 eV) oder mögliche Oxide (O_{KLL} : 503 eV) zu erkennen sind.

5.2 Eisenwachstum

In diesem Abschnitt wird das Wachstum von Eisen auf dem Substrat Ag(001) mit Hilfe von GIXRD, SPA-LEED und AES untersucht. Dabei wurde das Eisen mit dem in Kapitel 3.6 beschriebenen Molekularstrahlverdampfer bei Raumtemperatur auf das präparierte Ag(001)-Substrat aufgedampft. Für die Röntgenmessungen am ESRF und für die oberflächensensitiven Messungen in Osnabrück wurden jeweils Schichten auf demselben Silbereinkristall hergestellt.

5.2.1 GIXRD

Nachdem die Reinheit und Kristallinität der Probenoberfläche sichergestellt wurde, erfolgte das Aufdampfen einer Eisenschicht. Während des Aufdampfvorgangs wurde mittels GIXRD-Messung die (11)-Beugungsstange von Ag(001) immerwährend im Bereich 0.9 < L < 1.6 gemessen. In diesem Bereich der Beugungsstange liegt neben dem Ag(202)_B- auch der Fe(112)_B-Reflex.

Abbildung 5.3 zeigt die Ergebnisse der hintereinander gemessenen (11)-Beugungsstange. Die Intensitäten in allen in dieser Arbeit gezeigten Beugungsmessungen sind auf den Eingangsstrahl normiert, sodass auch quantitative Vergleiche zwischen verschiedenen Messungen möglich sind.

Es ist zu erkennen, dass die Intensität des $Fe(112)_B$ -Reflexes während des Verdampfens bis zum Ende (nach etwa 7 Stunden) ansteigt, während die Halbwertsbreite stetig abnimmt. Um exaktere Aussagen über den Verlauf von Position, Intensität und Halbwertsbreite des Reflexes während des Aufdampfvorgangs treffen zu können, wird der $Fe(112)_B$ -Reflex für alle Messungen mit einer GAUSS-Funktion angefittet. Einen exemplarischen Fit des Reflexes am Ende des Aufdampfvorgangs zeigt Abbildung 5.4.



Abbildung 5.3: (11)-Beugungsstange während des Aufdampfvorgangs mit dem $Ag(202)_B$ -Reflex bei L = 1 (Ag(111)_S-Reflex). Der Fe(112)_B-Reflex steigt während der Exposition in der Intensität an, während dessen Halbwertsbreite abnimmt. Die Aufdampfzeit ist farblich markiert und beträgt insgesamt 7 Stunden.



Abbildung 5.4: Fe $(112)_B$ -Reflex nach dem Aufdampfen. Es sind neben dem zentralen Reflex jeweils zwei weitere Oszillationen zu erkennen. Alle Peaks konnten durch GAUSS-Funktionen angefittet werden. Die Position des zentralen Reflexes wird mit $L_{Fe(112)_B}$ bezeichnet, während ΔL den Abstand der Oszillationen benennt.

Neben dem zentralen Fe(112)_B-Reflex treten weitere LAUE-Oszillationen (fringes) auf, welche ebenfalls durch GAUSS-Funktionen beschrieben werden konnten. Aus dem Abstand dieser Oszillationen nach dem Aufdampfvorgang kann die kristalline Schichtdicke D_{krist} bestimmt werden. Dafür werden die Abstände ΔL der Oszillationen aufsummiert und gemittelt, um den Messfehler zu minimieren. Dabei ist zu beachten, dass der Abstand zwischen zentralem Reflex und der jeweils ersten Oszillation 1,5 ΔL beträgt. Aus den Positionen der angepassten GAUSS-Funktionen ergibt sich ein mittlerer Abstand von

$$\langle \Delta L \rangle = 0.0242 \tag{5.1}$$

und damit eine kristalline Schichtdicke von

$$D_{krist} = \frac{d_{Ag(001)}}{\langle \Delta L \rangle} = 84.4 \,\text{\AA} = 59 \,\text{ML}_{Fe(001)} \,.$$
(5.2)

Weiterhin wurde die integrale Reflexintensität (eindimensional in vertikaler Richtung) des Fe(112)_B-Reflexes näherungsweise durch Multiplikation der Maximalintensität mit der vollen Halbwertsbreite (FWHM) der zentralen Funktion aus Abbildung 5.4 bestimmt. Der Verlauf der integralen Intensität während des Aufdampfens ist in Abbildung 5.5 a) in Abhängigkeit von der Exposition der Probe dargestellt. Die Exposition wird hier definiert als Produkt aus dem Fluss der gasförmigen Eisenatome (in mA) und der Aufdampfzeit (in s). Der Verlauf der integralen Intensität gibt Auskunft über den kristallinen Anteil der aufgedampften Eisenmenge.



Abbildung 5.5: a) Integrale Intensität und b) Halbwertsbreite des $Fe(112)_B$ -Reflexes in Abhängigkeit von der Exposition. Die kristalline Schichtdicke D_{krist} ist als Inset in b) in Abhängigkeit von der Exposition dargestellt. Intensität und kristalline Schichtdicke steigen linear an und dessen lineare Regressionen laufen durch den Ursprung. Erst ab einer Exposition von $0.5 \text{ mA} \cdot \text{s}$ hat sich der Reflex von der Untergrundintensität abgehoben und konnte erst dann angefittet werden, was für ein bis dahin amorphes Eisenwachstum spricht.

Zu Beginn der Exposition war der Reflex noch nicht von der Untergrundintensität zu unterscheiden, woraus sich schließen lässt, dass sich Eisen zu Beginn des Wachstums

amorph auf dem Substrat absetzt. Erst nach einer Exposition von etwa $0.5 \text{ mA} \cdot \text{s}$ hat sich der Reflex vom Untergrund abgehoben und konnte durch eine GAUSS-Funktion angepasst werden, was auf den Beginn der Ausbildung einer kristallinen Schicht zurückgeführt werden kann. Es ist zu erkennen, dass die integrale Intensität in Abb. 5.5 a) linear mit der Exposition ansteigt. Die lineare Regression verläuft zudem durch den Ursprung. Damit nimmt auch die Menge des kristallinen Eisens auf der Probe linear mit der Exposition zu.

Um den Verlauf der kristallinen Schichtdicke abschätzen zu können, wird die volle Halbwertsbreite des Reflexes (zentrale Funktion in Abbildung 5.4) in Abhängigkeit von der Exposition aufgetragen (siehe Abbildung 5.5 b)). Es ist zu erkennen, dass die Halbwertsbreite antiproportional mit der Exposition abnimmt. Da für die vertikale Kristallitgröße $D_{krist} \propto \frac{1}{FWHM}$ gilt, kann die kristalline Schichtdicke auf die Messwerte der inversen Halbwertsbreite kalibriert werden. Die aus dem Oszillationsabstand $\langle \Delta L \rangle$ ermittelte gesamte Schichtdicke von 59 ML und den zugehörigen letzten Messwert der Halbwertsbreite FWHM = 0,0259 ergibt einen Kalibrierungsfaktor von

$$Q = \frac{D_{krist}}{\text{FWHM}^{-1}} = \frac{59 \,\text{ML}_{Fe(001)}}{0.0259^{-1} [\text{r.l.u.}]^{-1}} = 1,528 \,\text{ML} \cdot [\text{r.l.u.}] \,.$$
(5.3)

Dadurch konnte in Abb. 5.5 b) die kristalline Schichtdicke gegen die Exposition aufgetragen werden. Dessen lineare Regression verläuft wie schon die integrale Intensität durch den Ursprung, woraus sich schließen lässt, dass das anfangs amorphe Eisen ab einer bestimmten Schichtdicke rekristallisiert. Ginge man davon aus, dass der anfangs amorphe Eisenanteil weiter ungeordnet unter der kristallinen Schicht bestehen bliebe, müsste die lineare Regression einen positiven Abszissenabschnitt besitzen. Da dies jedoch nicht beobachtet wird, kann darauf geschlossen werden, dass der zu Beginn der Exposition ungeordnete Anteil des Eisens im Nachhinein rekristallisiert und eine vollständig kristalline Schicht entsteht.

Zur Abschätzung der kritischen Schichtdicke, ab der das Eisen kristallin aufwächst, dient die aus der Steigung des linearen Fits in Abb. 5.5 b) ermittelte Wachstumsrate der kristallinen Schichtdicke:

$$\mu_{Fe,1} = \frac{59 \,\mathrm{ML}_{Fe(001)}}{4,1(3) \,\mathrm{mA \cdot s}} = (14.5 \pm 1.0) \frac{\mathrm{ML}}{\mathrm{mA \cdot s}} \tag{5.4}$$

bzw. normiert auf die Aufdampfzeit

$$\mu_{Fe,1} = \frac{59 \,\mathrm{ML}_{Fe(001)}}{7 \,\mathrm{h}} \approx 2.3 \,\mathrm{mML/s} \,. \tag{5.5}$$

Der erste erkennbare Reflex konnte bei einer Exposition von 0.5(1) mA·s beobachtet werden. Setzt man diesen Zeitpunkt als Beginn des kristallinen Wachstums, so ergibt sich eine kritische Schichtdicke von

$$D_{krit} = \mu_{Fe,1} \cdot 0.5(1) \,\mathrm{mA} \cdot \mathrm{s} \approx (7 \pm 2) \,\mathrm{ML}_{Fe} \,.$$
 (5.6)

Des Weiteren kann aus der Position des $Fe(112)_B$ -Reflexes die vertikale Gitterkonstante des aufgedampften Eisens bestimmt werden. Den Verlauf der Lage des Reflexes auf der (11)-Stange zeigt Abbildung 5.6.



Abbildung 5.6: Position des Fe $(112)_B$ -Reflexes auf der (11)-Stange während der Exposition. Für längere Aufdampfzeiten verschiebt sich auch die Position des Reflexes zu größeren *L*-Werten. Sie strebt bis zum Ende des Aufdampfens exponentiell gegen einen Grenzwert von $L \approx 1,425$. Daraus ergibt sich eine exponentielle Abnahme des Lagenabstandes $d = d_{Ag}/L$ gegen einen Grenzwert von d = 1,435 Å, welcher dem Literaturwert von relaxiertem Fe(001) entspricht.

Die Position des Reflexes verschiebt sich mit längerer Aufdampfzeit zu größeren Werten von L. Diese Zunahme kann durch einen exponentiellen Anstieg gegen einen Grenzwert von $L \approx 1,425$ beschrieben werden. Der Lagenabstand für Fe(001) kann aus der Position des Reflexes über $d_{Fe(001)} = d_{Ag(001)}/L$ bestimmt werden. Eine Zunahme der Position L resultiert demnach in einer Abnahme der vertikalen Gitterkonstante bzw. des Lagenabstandes. Daraus lässt sich schließen, dass die vertikale Gitterkonstante für dünne Schichten gestreckt ist und mit zunehmender Schichtdicke relaxiert. Der Verlauf ist ebenfalls in Abbildung 5.6 dargestellt und kann durch eine exponentielle Abnahme bis zu einem Grenzwert von $d_{Fe(001)} = 1,435$ Å beschrieben werden. Dieser Wert stimmt mit dem Literaturwert von vollständig relaxiertem Fe(001) überein.

5.2.2 AES

Neben den GIXRD-Messungen, die an der am ESRF hergestellten Schicht durchgeführt wurden, erfolgte eine chemische Analyse der Oberfläche mittels AES während des Eisenwachstums. Für diese Messungen wurden Eisenschichten in der UHV-Kammer im Labor der Universität Osnabrück hergestellt. An diesen Schichten wurden ebenso die im Kapitel 5.2.3 folgenden SPA-LEED-Messungen durchgeführt. Der Aufdampfvorgang wurde hierbei in verschiedene Zeitintervalle eingeteilt, zwischen denen jeweils die Messungen erfolgen konnten. Um bei jedem Versuchsdurchgang die gleiche Aufdampfrate zu erreichen, wurde der Verdampfer jedes Mal über 15 min bei 20 W hochgeheizt. Danach erfolgte der Aufdampfvorgang bei einer Leistung von 35 W. Insgesamt betrug die Aufdampfzeit 22 min. Abbildung 5.7 zeigt die AuGER-Spektren für verschiedene Aufdampfzeiten.



Abbildung 5.7: AUGER-Spektren für unterschiedliche Aufdampfzeiten. Das Ag_{MNN} -Signal bei 351 eV nimmt bis 8 min in der Intensität ab, während die Fe_{LMM} -Signale bei 598 eV, 651 eV und 702 eV ansteigen. Zudem ist in allen Spektren ein geringer Sauerstoffpeak bei 511 eV zu erkennen. Das Spektrum nach acht Minuten weist kein Silbersignal mehr auf und unterscheidet sich nicht von dem letzten AUGER-Spektrum der vollständig aufgedampften Schicht nach 22 min.

Bereits nach 1 min Aufdampfzeit sind die Fe_{LMM}-Signale bei 598 eV, 651 eV und 702 eV zu erkennen, wobei der Ag_{MNN}-Peak bei 351 eV noch sehr intensiv ist. Mit längerer Aufdampfzeit nimmt die Intensität des Silbersignals stetig ab, während die Fe-Signale ansteigen. Nach acht Minuten ist kein Silber mehr im Spektrum zu erkennen. In allen Spektren wird zwischen Ag- und Fe-Signal zusätzlich ein geringer O_{KLL}-Peak bei 511 eV registriert. Dieser kann durch einen nicht vollständig ausgegasten Eisenverdampfer entstanden sein. Aufgrund der geringen Intensität des Sauerstoffsignals im Vergleich zum Fe-Signal und dem gegenüber Fe größeren Sensitivitätsfaktor (siehe Abbildung 2.20) wird dieser bei den folgenden Analysen nicht berücksichtigt. Die Oberfläche besteht damit in erster Näherung aus reinem Eisen. Die AUGERelektronenspektren für längere Aufdampfzeiten inklusive dem Spektrum der vollständig aufgedampften Eisenschicht nach 22 min haben sich nicht merklich von dem Spektrum nach acht Minuten unterschieden.

Aus dem Verhältnis der "Peak-to-Peak"-Intensitäten des Ag_{MNN} -Signals bei 351 eV und des einen Fe_{LMM} -Signals bei 702 eV (in Abbildung 5.7 durch gestrichelte Linien markiert) in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit lässt sich nach Gleichung (2.94) die Schichtdicke des Eisenfilms bestimmen. Die aus den Spektren ermittelten "Peak-to-Peak"-Verhältnisse mit zugehörige rangepasster Funktion zeigt Abbildung 5.8. Der Fit nach Gleichung (2.94) stimmt mit den gemessenen "Peak-to-Peak"-Verhältnissen überein und gibt Informationen über die Eisenschichtdicke für verschiedene Aufdampfzeiten. Bei der Berechnung der Fit-Funktion wurden die mittleren freien Weglängen $\lambda_{Ag}(351 \text{ eV}) = 10 \text{ Å}$ und $\lambda_{Fe}(702 \text{ eV}) = 14 \text{ Å}$ (siehe Abb. 2.19) für die beiden jeweiligen AUGER-Energien verwendet. Die AUGER-Sensitivitäten $s_{Ag} = 0.95$ und $s_{Fe} = 0.2$ wurden bei der Bestimmung der gemessenen Peak-to-Peak-Intensitäten berücksichtigt.



Abbildung 5.8: Verhältnis der Peakto-Peak-Intensitäten des Fe_{LMM} -Signals bei 702 eV zu denen des Ag_{MNN} -Signals bei 351 eV für die ersten acht Minuten Aufdampfzeit. Bei der Auswertung der Messwerte wurden die jeweiligen Sensitivitätsfaktoren $(s_{Aq} = 0.95,$ $s_{Fe} = 0,2$) und die mittleren freien $\lambda_{Aq}(351\,\mathrm{eV}) = 10\,\mathrm{\AA}$ Weglängen und $\lambda_{Fe}(702 \,\mathrm{eV}) = 14 \,\mathrm{\AA}$ berücksichtigt. Der exponentielle Fit und die dadurch mögliche Skalierung in Monolagen von Fe(001) erfolgte durch Gleichung (2.94).

Aus dem Fit ergab sich nach einer Aufdampfzeit von acht Minuten eine Schichtdicke von

$$D(8\min) = 35,0 \text{ Å} = 24 \text{ ML}_{Fe(001)}$$
(5.7)

und damit eine Wachstumsrate von

$$\mu_{Fe,2} = \frac{3 \,\mathrm{ML}_{Fe(001)}}{\mathrm{min}} = 50 \,\mathrm{mML/s} \,. \tag{5.8}$$

Um eine Schicht herzustellen, dessen Dicke vergleichbar mit der am ESRF hergestellten Schicht ist, wurde insgesamt 22 min aufgedampft um damit eine gesamte Schichtdicke von

$$D(22\,\mathrm{min}) \approx 96\,\mathrm{\AA} \doteq 66\,\mathrm{ML}_{Fe(001)}$$
(5.9)

zu erhalten. Dadurch wird der Einfluss der Schichtdicke beim Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen Messmethoden ausgeschlossen.

5.2.3 SPA-LEED

Neben den AUGER-Messungen werden an der gleichen Schicht nach jedem Aufdampfintervall auch SPA-LEED-Messungen durchgeführt, um Informationen über morphologische und strukturelle Veränderungen an der Oberfläche zu erhalten. In Abbildung 5.9 sind für vier verschiedene Aufdampfzeiten die 2D-SPA-LEED-Bilder bei derselben Elektronenenergie von 143,2 eV (In-Phase von Ag(001): S = 4) dargestellt.

Beim reinen Ag-Substrat sind sehr intensive und scharfe Beugungsreflexe zu beobachten, welche sich deutlich vom geringen Untergrund unterscheiden (siehe Abb. 5.9 a)). Dabei sind in der In-Phase (in Bezug auf die (00)-Stange) die Intensitäten der (11)-, (11)-, (11)- und (11)-Reflexe vergleichbar mit der des (00)-Reflexes. Die anderen Reflexe ((10), (01), (10) und (01)) besitzen hingegen deutlich geringere Intensitäten. Diese Intensitätsverhältnisse sind auf die fcc-Struktur des Silbers zurückzuführen.

Nach dem ersten Aufdampfvorgang von einer Minute sind die Reflexe breiter geworden und in der Intensität abgesunken, wobei die Untergrundintensität deutlich angestiegen ist (siehe Abb. 5.9 b)). Dies kann auf eine geringe kristalline Struktur des aufgedampften Eisens zurückgeführt werden und bestätigt ein anfangs amorphes Wachstum, wie es bereits bei den GIXRD-Messungen in Kapitel 5.2.1 beobachtet werden konnte. Dabei ist die Intensität der "Eck"-Reflexe immernoch vergleichbar mit der des zentralen (00)-Reflexes, was darauf schließen lässt, dass das Beugungsbild noch hauptsächlich vom Substrat geprägt ist.

Nach drei Minuten Aufdampfzeit ist die Untergrundintensität relativ zur Reflexintensität wieder gesunken und die Reflexe sind schmaler geworden (siehe Abb. 5.9 c)). Das aufgedampfte Eisen hat daher bereits begonnen kristallin aufzuwachsen, wobei immernoch ungeordnete Anteile an der Oberfläche vorhanden sind. Außerdem ist bei dieser Schicht eine schwache ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45° Überstruktur zu erkennen, die bis zu einer Aufdampfzeit von t = 7 min (hier nicht dargestellt) bestehen bleibt. Für dickere Schichten wird die Überstruktur nicht mehr beobachtet.

Das kristalline Wachstum setzt sich fort, sodass bei einer dicken Eisenschicht nach 22 min Aufdampfzeit sehr scharfe und im Vergleich zum geringen Untergrund sehr intensive Beugungsreflexe entstehen (siehe Abb. 5.9 d)). Es ist eine deutliche (1×1) -Oberflächenstruktur mit quadratischer Oberflächeneinheitszelle zu erkennen. Im Gegensatz zum Beugungsbild des Substrats unterscheiden sich die Intensitäten der "Eck"-Reflexe nicht wesentlich von denen der anderen Reflexe ((10), (01), (10), (01)). Dies lässt den Schluss zu, dass sich eine andere kristalline Struktur auf der Oberfläche gebildet hat, die ebenfalls eine quadratische Oberflächeneinheitszelle besitzt, wie es für kristallines Eisen in bcc-Struktur zu erwarten ist. Die Energie von 143,2 eV entspricht bezogen auf Fe(001) einer Streuphase von $S_{Fe(001)} = 2.8$, welche damit zwischen einer Out- und einer In-Phase auf der (00)-Stange liegt. Auf den anderen Beugungsstangen sind bei dieser Energie damit ebenfalls Intensitäten vergleichbarer Größe zu erwarten, wie es in der hier gezeigten 2D-Messung zu beobachten ist. Damit kann die Ausbildung einer kristallinen Fe(001)-Oberfläche bestätigt werden. Des Weiteren zeugen die scharfen Beugungsreflexe von großen Terrassen und der geringe Untergrund von nahezu ausschließlich kristallinen Strukturen an der Oberfläche.



Abbildung 5.9: 2D-SPA-LEED-Bilder für verschiedene Aufdampfzeiten t bei derselben Elektronenenergie E = 143,2 eV (In-Phase von Ag(001): S = 4). Für reines Silber in a) sind scharfe und intensive Reflexe der quadratischen (1×1) -Struktur zu erkennen. Nach t = 1 min Aufdampfzeit in b) sind die Reflexe schwächer und breiter und der Untergrund ist größer. In c) fällt für 3 min Aufdampfzeit die Intensität des Untergrunds wieder ab, während die Reflexe intensiver und schmaler werden. Zusätzlich ist eine schwache $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R45° Überstruktur zu erkennen (blau gestrichelt). In d) sind bei reinem Eisen an der Oberfläche die Beugungsreflexe sehr scharf und intensiv und nur von geringem Untergrund überlagert.



Abbildung 5.10: (00)-Beugungsstangen im Querschnitt für verschiedene Aufdampfzeiten. K_x zeigt in [10]-Richtung. Die Intensität ist in logarithmischer Skalierung farblich gekennzeichnet.

Eine weitere Auswertung der SPA-LEED-Messungen erfolgt über die Analyse des zentralen (00)-Reflexes in Abhängigkeit von der Energie bzw. von K_{\perp} (siehe Gleichungen (2.49) und (2.51)). In Abbildung 5.10 sind die (00)-Beugungsstangen für die gleichen Aufdampfzeiten wie in Abb. 5.9 im Querschnitt für den Bereich -15% BZ $\leq K_x \leq 15\%$ BZ dargestellt (die Angabe in % BZ bezieht sich auf die reziproke Oberflächeneinheitszelle des Substrats Ag(001)). Dabei erfolgt der Querschnitt in der (01)-Ebene (rote Linie in Abb. 5.9 b)), womit K_x in [10]-Richtung zeigt.

Weiterhin zeigt Abbildung 5.11 den Verlauf der maximalen Spitzenintensität des (00)-Reflexes in Abhängigkeit von K_{\perp} für die gleichen Aufdampfzeiten. Diese Auftragung entspricht dem Intensitätsverlauf entlang der in Abb. 5.10 a) eingezeichneten gestrichelten Linie.

Beim Silbersubstrat sind charakteristische Oszillationen mit hohen Intensitäten des (00)-Reflexes in Abhängigkeit von K_{\perp} zu erkennen. Auch das reine Eisen weist charakteristische Intensitätsoszillationen auf, dessen Positionen sich auf der Beugungsstange deutlich von denen des Silbers unterscheiden. Der Intensitätsverlauf der nach drei Minuten aufgedampften Schicht ist bereits vergleichbar mit dem der dicken Eisenschicht, wobei der Reflex entlang der (00)-Stange noch breiter und etwas weniger intensiv ist. Das Silbersubstrat besitzt demnach kaum noch Einfluss auf die Position und Intensität der Beugungsreflexe, da sich bereits eine kristalline Eisenschicht gebildet hat, welche deutlich dicker ist als die Eindringtiefe der Elektronen bei 143,2 eV (λ (143 eV) \approx 9 Å, siehe Abb. 2.19).

Bereits nach einer Minute Aufdampfzeit ist der Einfluss des Silbers auf das Beugungsprofil gering. Der (00)-Reflex ist im gesamten Energiebereich relativ schwach und weist eine sehr breite diffuse Schulter auf (siehe auch Abb. 5.10 b)). Der Intensitätsverlauf zeigt zwar einen Peak bei $K_{\perp} \approx 12.5 \text{ Å}^{-1}$, jedoch kann dieser nicht eindeutig einem der beiden Materialien zugeordnet werden. Der große Anteil der diffusen Streuung und die hohe Untergrundintensität bei dieser dünnen Schicht lassen auf eine Oberfläche mit größtenteils ungeordneter/amorpher Struktur und vielen Defekten schließen.



Abbildung 5.11: Verlauf der maximalen Reflexintensität auf der (00)-Beugungsstange für verschiedene Aufdampfzeiten. Entspricht dem Intensitätsverlauf entlang der gestrichelten Linie in Abbildung 5.10. Reines Silber (t = 0 min) und Eisen (t = 22 min) weisen jeweils charakteristische Intensitätsverläufe auf. Die (00)-Stange nach einer Minute Aufdampfzeit zeigt nur geringe Intensitäten und kann nicht einzig einem der beiden Materialien zugeordnet werden. Nach drei Minuten ähnelt der Intensitätsverlauf bereits dem des reinen Eisens.

H(S)-Analyse



Abbildung 5.12: 1D-Scan des (00)-Reflexes der Eisenschicht (t = 22 min) entlang der [10]-Richtung bei einer Energie von 129,2 eV. Die zentrale Spitze des Reflexes kann durch eine GAUSS-Funktion angefittet werden, während die breite Schulter durch eine LORENTZ-Funktion beschrieben wird.

Um quantitative Aussagen über den Lagenabstand und über morphologische Größen wie der mittleren Terrassenbreite und der Mosaikwinkelvarianz treffen zu können, wird das Profil des (00)-Reflexes in Abhängigkeit von K_{\perp} für die verschiedenen Aufdampfzeiten analysiert. Dafür wird der zentrale (00)-Reflex mit dem für MATLAB geschriebenem Programm *ReflexFit* angepasst [25].

Ein exemplarisches Reflexprofil mit zugehörigem Fit zeigt Abbildung 5.12. Dort ist der (00)-Reflex des reinen Eisens (t = 22 min) bei einer Energie von 129,2 eV und damit zwischen einer In- und einer Out-Phase von Fe(001) dargestellt. Der eindimensionale Scan erfolgte in [10]-Richtung im Bereich $-20 \% BZ \le K_x \le 20 \% BZ$.

Es ist zu erkennen, dass der Reflex durch zwei verschiedene Funktionen beschrieben werden kann. Die diffuse Schulter des Reflexes kann durch eine LORENTZ-Funktion und die zentrale Spitze durch eine GAUSS-Funktion angefittet werden. Diese beiden Funktionen dienten zur Beschreibung des (00)-Reflexes jeder einzelnen Eisenschicht.

Bei der Variation der Elektronenenergie und damit auch des vertikalen Streuvektors K_{\perp} bleibt die Halbwertsbreite der zentralen Spitze konstant (FWHM_{Spitze} = 0,8(1) % BZ). Hingegen ist die Halbwertsbreite der diffusen Schulter abhängig von K_{\perp} und ist für das Substrat sowie drei verschiedene Aufdampfzeiten in Abbildung 5.13 dargestellt.

Die H(S)-Analyse von der diffusen Schulter wurde nach jedem Aufdampfintervall durchgeführt, wovon in Abbildung 5.13 der Verlauf für nur drei Aufdampfzeiten dargestellt ist. Der Verlauf der Halbwertsbreite für alle anderen Aufdampfzeiten unterscheidet sich nicht signifikant von den hier dargestellten.

Beim Substrat sowie nach drei und 22 Minuten Aufdampfzeit sind periodische Oszillationen der Halbwertsbreite zu erkennen, welche in Übereinstimmung mit Gleichung (2.81) angefittet werden konnten. Nach einer Minute Aufdampfzeit weist die Halbwertsbreite der Schulter keinen periodischen Verlauf auf und konnte daher auch nicht sinnvoll angefittet werden (siehe Abb. 5.13 b)). Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei dieser dünnen Schicht eine Überlagerung der Beugung am Substrat sowie an größtenteils ungeordneten Eisenstrukturen stattfindet. Eine Beschreibung durch Gleichung (2.81) ist damit nicht mehr möglich.

Erst nach t = 3 min weisen die Messwerte erneut einen oszillierenden Halbwertsbreitenverlauf auf und konnten für alle folgenden Schichtdicken angefittet werden. Bei diesen Schichten sowie beim Substrat ist der oszillierende Verlauf der Halbwertsbreite von einem linearen Anstieg überlagert, welcher beim Substrat am stärksten, beim reinen Eisenfilm nach 22 Minuten Aufdampfzeit hingegen am wenigsten ausgeprägt ist.

Aus den angepassten Daten durch Gleichung (2.81) lassen sich der Lagenabstand, die mittlere Terrassenbreite, die Mosaikwinkelvarianz und die laterale Kristallitgröße bestimmen. Die ermittelten Messergebnisse sind in Abhängikeit von der Aufdampfzeit in Abbildung 5.14 dargestellt.

Der Lagenabstand stimmt vor dem ersten Aufdampfen erwartungsgemäß mit dem des Substrats Ag(001) überein. Bereits für den ersten möglichen Fit bei drei Minuten entspricht der Lagenabstand dem von Fe(001) und ändert sich für alle folgenden Aufdampfvorgänge nicht mehr.

Die mittlere Terrassenbreite ist für das Substrat am größten und für die Schicht nach t = 3 min minimal. Daraufhin steigt sie mit der Aufdampfzeit bzw. Schichtdicke an und kann näherungsweise durch die Abhängigkeit $\Gamma \propto t^{\rho}$ beschrieben werden. Der Fit ergibt



Abbildung 5.13: Halbwertsbreiten der diffusen Schulter des (00)-Reflexes in Abhängigkeit von K_{\perp} für verschiedene Aufdampfzeiten. Der Verlauf beim reinen Substrat in a) und nach drei bzw. 22 Minuten Aufdampfzeit in c) und d) konnten in guter Übereinstimmung mit Gleichung (2.81) angefittet werden. Nach einer Minute sind in b) hingegen keine periodischen Oszillationen zu erkennen.

 $\rho \approx 0,39.$ Für kürzere Aufdampfzeiten ist die Eisenschicht daher noch von vielen Stufen geprägt, wobei für größere Schichtdicken die Oberfläche breitere Terrassen besitzt und damit im Mittel glatter wird. Im Gegensatz zur Terrassenbreite sinkt die Mosaikwinkelvarianz $\Delta \vartheta$ mit größerer Schichtdicke. Der Fit ergab eine antiproportionale Abhängigkeit von der Aufdampfzeit t.

Des Weiteren wurde die laterale Kristallitgröße jeder Schicht bestimmt. Da jedoch alle Fit-Funktionen nahezu durch den Ursprung laufen und der Ordinatenabschnitt ein Maß für die Korngröße ist (siehe Gleichung (2.81) und Abb. 2.16), kann darauf geschlossen werden, dass die Probenoberfläche keine lateral begrenzten Körner aufweist. Aus diesem Grund werden die entsprechenden Messergebnisse nicht in Abbildung 5.14 mit aufgeführt.



Abbildung 5.14: Ergebnisse aus der Halbwertsbreitenanalyse für die verschiedenen Aufdampfzeiten. Die Messergebnisse für das Substrat sind durch Quadrate, die für die Eisenschichten durch Punkte dargestellt. Der Lagenabstand in a) stimmt vor dem Aufdampfen wie zu erwarten mit dem des Substrats Ag(001) überein. Bereits für den ersten möglichen Fit nach drei Minuten und für alle folgenden Aufdampfzeiten entspricht der Lagenabstand dem von Fe(001). Die Terrassenbreite in b) ist beim Substrat maximal und nach drei Minuten am kleinsten. Daraufhin steigt sie bis zum letzten Aufdampfvorgang annähernd proportional zu t^{ρ} ($\rho \approx 0.39$) an. Die Mosaikwinkelvarianz in c) ist hingegen beim Substrat und für dünne Schichten relativ groß und nimmt mit längerer Aufdampfzeit antiproportional ab.

G(S)-Analyse

Um Aussagen über die vertikale Rauigkeit zu erhalten wird die G(S)-Analyse verwendet, in der das Verhältnis der integralen Spitzenintensität zur Gesamtintensität des (00)-Reflexes in Abhängigkeit von K_{\perp} untersucht wird. Der Analyse wird ein einfaches Zweischichtsystem der Oberfläche zugrunde gelegt, wobei die gleichen Fit-Funktionen der Reflexe wie schon bei der H(S)-Analyse zur Auswertung verwendet werden. Die integralen Intensitäten beider Funktionen wurden jeweils durch die Näherung

$$I_{integ} \approx I_{max} \cdot (FWHM)^2 \tag{5.10}$$

bestimmt. Die Gesamtintensität ergibt sich dann aus der Summe der integralen Intensitäten der diffusen Schulter und der zentralen Spitze. In Abbildung 5.15 sind die Ergebnisse für die verschiedenen Aufdampfzeiten dargestellt.

Bei der H(S)-Analyse wurde bereits gezeigt, dass das Substrat die größte Terrassenbreite und damit wenige atomare Stufen besitzt. Da diese jedoch für die Ausprägung der diffusen Schulter im Profil des (00)-Reflexes verantwortlich sind, kann für wenige atomare Stufen wie beim Substrat keine exakte Abgrenzung zwischen diffuser Schulter und zentraler Spitze erfolgen. Aus diesem Grund ist für das Substrat keine G(S)-Analyse möglich und daher auch nicht in Abbildung 5.15 dargestellt.

Hingegen ist bei allen anderen Messungen und damit nach jedem Aufdampfvorgang ein oszillierender Verlauf des Verhältnisses von zentraler Spitzenintensität zur Gesamtreflexintensität zu erkennen, welcher durch Gleichung (2.70) beschrieben werden kann. Dabei sind die Oszillationen für kurze Aufdampfzeiten wie beispielsweise nach einer Minute nur sehr schwach ausgeprägt. Die Abnahme der Intensität kann dabei durch die überlagerte GAUSS-Funktion beschrieben werden. Daraus kann der Theorie zufolge auf große Variationen der Lagenabstände geschlossen und damit die Annahme eines anfangs ungeordneten Wachstums bestätigt werden.

Bereits nach drei Minuten nimmt der Einfluss dieser GAUSS-Funktion ab, sodass die Oszillationen etwas intensiver sind. Dies setzt sich bis zu einer Aufdampfzeit von t = 22 minfort, sodass bei dieser dicken Eisenschicht relativ intensive Maxima zu beobachten sind. Damit treten bei dicken Eisenschichten vergleichsweise kleine Variationen der Lagenabstände auf. Außerdem stimmt der Fit für größere Schichtdicken besser mit den gemessenen Daten überein, als für kurze Aufdampfzeiten.

Des weiteren ist in allen G(S)-Analysen zu erkennen, dass die Intensität der Spitze zwischen den Oszillationsmaxima nahezu auf den Wert Null abfällt. Bei der Annahme eines einfachen Zweischichtsystems ist diese Beobachtung auf annähernd gleich Anteile der sichtbaren Bedeckungen $p_0 \approx p_1 \approx 0.5$ zurückzuführen. Die Ergebnisse, welche aus den Fit-Funktionen ermittelt werden konnten, sind in Abbildung 5.16 dargestellt.

Der aus der G(S)-Analyse ermittelte Lagenabstand stimmt unter Berücksichtigung des Fehlers für alle Schichtdicken mit dem Literaturwert für vollständig relaxiertes Fe(001) überein (siehe Abbildung 5.16 a)), wobei ein geringer Anstieg bis zur dicken Schicht erkennbar ist. Da sich die sichtbaren Bedeckungen während des Schichtwachstums nicht wesentlich geändert haben, werden sie nicht mit in Abbildung 5.16 dargestellt. Für die Bedeckungen ergaben sich für jeden Aufdampfdurchgang die Werte $p_0 \approx p_1 = 0.50(3)$. Die Variation σ des Lagenabstandes ist zu Beginn des Wachstums am größten und



Abbildung 5.15: Verlauf der integralen Spitzenintensität relativ zur Gesamtintenstität des (00)-Reflexes für verschiedene Aufdampfzeiten. Für alle Aufdampfzeiten konnte der oszillierende Verlauf durch Gleichung (2.70) beschrieben werden. Die Abnahme der oszillierenden Intensität mit K_{\perp} durch die GAUSS-Funktion ist durch die gepunktete Linie gekennzeichnet und für kurze Aufdampfzeiten in a) am ausgeprägtesten. Mit steigender Schichtdicke wird der Einfluss der GAUSS-Funktion geringer.

nimmt mit wachsender Schichtdicke näherungsweise exponentiell ab (siehe Abb. 5.16 b)). Ein großer Wert für σ bei dünnen Schichten bestätigt die Annahme des anfangs ungeordneten bzw. amorphen Wachstums. Für dickere Schichten nimmt σ ab, was auf das eintretende und anhaltende kristalline Wachstum zurückgeführt werden kann. Aus den ermittelten Werten des Lagenabstandes und den konstanten sichtbaren Bedeckungen konnte die rms-Rauheit Δ_{rms} durch Gleichung (2.61) ermittelt werden, welche einen zum Lagenabstand äquivalenten Verlauf aufweist.


Abbildung 5.16: Ergebnisse der G(S)-Analyse für verschiedene Aufdampfzeiten. In a) ist der Lagenabstand bei dünnen Schichten noch kleiner als der zu erwartende Lagenabstand des relaxierten Fe(001). Mit größerer Schichtdicke nimmt jedoch auch der Lagenabstand zu und nähert sich durch $d \propto t^{\chi}$ dem Literaturwert an. Aus dem Fit ergibt sich $\chi = 5 \cdot 10^{-3}$. Die Variation σ des Lagenabstandes in b) nimmt mit zunehmender Aufdampfzeit bzw. Schichtdicke exponentiell ab. Die sichtbaren Bedeckungen p_0 bzw. p_1 bleiben für alle Aufdampfintervalle nahezu konstant bei $p_0 \approx$ $p_1 = 0.50(3)$ und sind daher nicht mit dargestellt. Aus diesen Bedeckungen und dem Lagenabstand dwurde die rms-Rauheit Δ_{rms} in c) durch Gleichung (2.61) ermittelt. Da die Bedeckungen konstant bleiben, steigt auch Δ_{rms} ähnlich wie der Lagenabstand mit zunehmender Schichtdicke gemäß $\Delta_{rms} \propto t^{\gamma}$ an. Der Fit ergibt $\gamma = 4 \cdot 10^{-3}$.

5.2.4 Diskussion

Die zur Analyse des Eisenwachstums untersuchten Schichten am ESRF und an der Universität Osnabrück wurden mit einer insgesamt vergleichbaren Schichtdicke hergestellt. Die am ESRF hergestellte Schicht, welche durch Röntgenbeugung untersucht wurde, besitzt eine kristalline Schichtdicke von 59 $ML_{Fe(001)}$, während die durch oberflächensensitive Messmethoden untersuchte Schicht an der Universität Osnabrück eine gesamte Schichtdicke von 66 $ML_{Fe(001)}$ aufweist. Ein möglicher Einfluss der Schichtdicke auf strukturelle und morphologische Unterschiede zwischen den beiden Eisenschichten konnte dadurch ausgeschlossen werden. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die jeweiligen Messergebnisse für beide Schichten gelten, sofern keine widersprüchlichen Ergebnisse beobachtet werden.

Zu Beginn des Eisenwachstums auf dem Substrat Ag(001) konnte durch GIXRD-Messungen der (11)-Beugungsstange gezeigt werden, dass sich Eisen anfangs ungeordnet auf dem Substrat verteilt. Dieses Ergebnis wurde aus der Beobachtung geschlossen, dass der Fe(112)_B-Reflex erst nach einer gewissen Aufdampfdauer entsteht, denn erst wenn sich kristalline Strukturen auf dem Substrat gebildet haben, können Eisenreflexe beobachtet werden. Das anfangs amorphe Wachstum wird durch die SPA-LEED-Ergebnisse bestätigt, da für kurze Aufdampfzeiten das Intensitätsverhältnis von den Reflexen zum Untergrund im Vergleich zu denen einer kristallinen Schicht (beispielsweise der des Substrats) sehr gering ist. Dies zeugt von großen ungeordneten Anteilen an der Oberfläche. Ein weiteres Indiz für das anfangs amorphe Wachstum ist die aus der G(S)-Analyse ermittelte Variation des Lagenabstandes, welche für kurze Aufdampfzeiten sehr hoch ist und mit steigender Bedeckung abnimmt.

Der Beginn des kristallinen Wachstums kann bei den GIXRD-Messungen durch die erstmalige Messung eines erkennbaren $Fe(112)_B$ -Reflexes abgeschätzt werden, wobei zu beachten ist, dass für erkennbare Reflexintensitäten bereits ein gewisser kristalliner Anteil der Schicht vorhanden sein muss. Aus der Darstellung der inversen Halbwertsbreite des Reflexes in Abhängigkeit von der Exposition konnte festgestellt werden, dass die kristalline Schichtdicke linear mit der Exposition zunimmt. Dabei ist nach einer Exposition von etwa $0.45 \,\mathrm{mA} \cdot \mathrm{s}$ der erste Messwert zu erkennen, welcher bereits eine endliche Halbwertsbreite und damit einen von Null verschiedenen Wert bei der Auftragung der inversen Halbwertsbreite besitzt. Die daraus abgeschätzte kritische Schichtdicke, ab der kristallines Wachstum beginnt, ergibt sich zu $D_{krit} = (7 \pm 2) ML_{Fe}$. Die Extrapolation des linearen Fits ergibt einen Schnittpunkt mit dem Ursprung. Dies bedeutet, dass die vorerst amorphe Zwischenschicht rekristallisiert ist. Geht man davon aus, dass der anfangs amorphe Eisenanteil weiter ungeordnet unter der kristallinen Schicht bestehen bliebe, müsste die lineare Funktion einen positiven Abszissen- und damit einen negativen Ordinatenabschnitt besitzen. Da dies nicht der Fall ist, lässt es den Schluss zu, dass der zu Beginn der Exposition ungeordnete Anteil des Eisens rekristallisiert und eine vollständig kristalline Schicht entsteht.

Die Auswertung der Position des $Fe(112)_B$ -Reflexes auf der (11)-Beugungsstange hat ergeben, dass die Gitterkonstante in vertikaler Richtung für dünne Schichten gestreckt ist. Das bedeutet, dass auch der Lagenabstand von Fe(001) bei kurzen Aufdampfzeiten und damit geringen Schichtdicken größer ist, als der eines relaxierten Fe(001)-Films. Widersprüchlich zu diesem Ergebnis ist der Verlauf des aus der G(S)-Analyse ermittelten Lagenabstandes. Dieser steigt mit größerer Schichtdicke an. Die H(S)-Analyse zeigt hingegen keine Verzerrung der vertikalen Gitterkonstante auf. Bei der theoretisch kleineren Oberflächengitterkonstante von Fe(001) (2,87 Å) im Gegensatz zu der des Substrats Ag(001) (2,89 Å) ist eine Streckung der lateralen Gitterkonstante des Eisens und zur Minimierung der Energie folglich eine Stauchung der vertikalen Gitterkonstante zu erwarten. Dieses Verhalten konnte nur durch die G(S)-Analyse bestätigt werden. Jedoch ist beim Vergleich der Messungen zu berücksichtigen, dass die SPA-LEED-Analysen mit einem größeren Fehler behaftet sind als die am Synchrotron gemessenen Röntgendaten. Eine Verzerrung in der Größenordnung, wie es bei der Röntgenbeugung beobachtet wurde (< 2% ab einer Schichtdicke von 9 ML), ist mit den SPA-LEED-Analysen nicht festzustellen. Aus diesem Grund kann den Ergebnissen aus der Röntgenbeugung tendenziell eine größere Verlässlichkeit zugesprochen werden, obwohl sie im Widerspruch zu einer erwartenden Stauchung des Lagenabstandes stehen.

Als mögliche Erklärung der Verschiebung eines Reflexes kann auf die Mosaikbildung zurückgegriffen werden. Bei vorhandenen Mosaiken in der untersuchten Schicht weisen die zugehörigen Beugungsreflexe elongierte Formen auf. Da sich die exakte Position des $Fe(112)_B$ -Reflexes nicht auf der gemessenen (11)-Beugungsstange von Ag(001) befindet, kann eine mögliche Elongation des Reflexes zu einer gemessenen Position L auf der Stange führen, die dabei nicht dem Lagenabstand des Materials zugeordnet werden kann. Da solche durch Mosaikbildung hervorgerufene Elongationen auf der (11)-Stange jedoch stets zu höheren L-Werten und damit zu geringeren Lagenabständen führen würde, kann auch die Möglichkeit der Mosaikbildung als Ursache der verschobenen Position des $Fe(112)_B$ -Reflexes ausgeschlossen werden. Um eine sinnvolle Erklärung der zu Beginn des Wachstums gestreckten vertikalen Gitterkonstante zu erhalten, sind weitere Untersuchungen des Eisenwachstums durch beispielsweise bildgebende Verfahren (*Scanning Tunneling Microscopy* oder *Atomic Force Microscopy*) notwendig.

Das eintretende kristalline Wachstum ist hingegen auch in den SPA-LEED-Messungen zu beobachten. Das Verhältnis aus Reflex- zu Untergrundintensität nimmt zwischen den jeweiligen Aufdampfintervallen signifikant zu. Dies kann nur auf einen größeren Anteil kristalliner Strukturen an der Oberfläche zurückgeführt werden. Außerdem ist eine andere Intensitätsverteilung der unterschiedlichen Beugungsreflexe als beim Substrat zu beobachten. Dies bestätigt die Ausbildung einer anderen Kristallstruktur an der Oberfläche als die des Substrats und stimmt mit der quadratischen Oberflächenstruktur von bcc-Fe(001) überein. Weiterhin zeigt die Intensitätsverteilung des (00)-Reflexes charakteristische Oszillationen, die sich von denen des Substrats unterscheiden und damit dem Eisen zugeordnet werden können. Auch die H(S)- und G(S)-Analyse bestätigen bereits nach kurzen Aufdampfzeiten kristalline Strukturen an der Oberfläche, welche mit der des Fe(001) übereinstimmen. Zur Identifizierung des an der Oberflächenbeugung beteiligten Materials dient der ermittelte Lagenabstand. Dieser stimmt bei beiden Analysen bereits nach Aufdampfzeiten zwischen einer und drei Minuten, also bei Schichtdicken zwischen $3 ML_{Fe(001)}$ und $9 ML_{Fe(001)}$ unter Berücksichtigung des Fehlers mit dem Literaturwert des relaxierten Fe(001) von $d_{Fe} = 1,435$ Å überein. Damit kann die kritische Schichtdicke aus den SPA-LEED-Messungen durch $D_{krit} = (6 \pm 3) \operatorname{ML}_{Fe}$ abgeschätzt werden, welche mit dem aus den GIXRD-Messungen bestimmten Wert übereinstimmt.

Für die dünnen Schichten wurde im 2D-SPA-LEED-Bild zusätzlich zur quadratischen (1×1) -Struktur eine schwach ausgeprägte $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})$ R45°-Überstruktur registriert. Diese konnte bereits in anderen Arbeiten zum Fe-Wachstum auf Ag(001) beobachtet werden [10]. Ein Grund für die Ausbildung dieser Überstruktur kann eine mögliche Oberflächensegregation von Ag durch die Eisenschicht sein, welche nach Referenz [35] durch ein Ag-Adatom-Austausch begründet wird. Dieser Austausch der Atomplätze kann an der Oberfläche zu der beobachteten Überstruktur führen (siehe Abbildung 5.17). Sie ist bis zu einer Schichtdicke von etwa 22 ML_{Fe(001)} zu erkennen, bis zu welcher auch noch im AUGER-Spektrum Silber an der Oberfläche registriert wird, was die Annahme der Silbersegregation als Grund für die Überstruktur bestätigen kann. Die im Vergleich zum Untergrund sehr geringe Intensität der Überstruktur schließen. Für dickere Schichten wird die Überstruktur nicht mehr beobachtet, was darauf schließen lässt, dass das Silber aufgrund der größeren Schichtdicke nicht mehr bis zu den oberen Atomlagen segregiert



und damit eine reine Eisenschicht entsteht.

Abbildung 5.17: Draufsicht in a) und Seitenansicht in b) der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R45°-Überstruktur im Realraum, welche beruhend auf Referenz [35] durch Austausch der Atomplätze von Ag und Fe-Adatomen entstehen kann.

Des Weiteren ergaben die SPA-LEED-Analysen, dass mit wachsender Schichtdicke die mittlere Terrassenbreite größer und damit die Anzahl atomarer Stufen kleiner wird. Außerdem verringert sich die Mosaikwinkelvarianz kontinuierlich, während bei keiner Schicht in lateraler Richtung begrenzte Körner nachgewiesen werden konnten. Durch einen konstanten Wert für die Bedeckungen $p_0 \approx p_1 = 0.50(3)$ ergibt sich für die rms-Rauheit ein zum Lagenabstand äquivalenter Verlauf, welcher mit größerer Schichtdicke einen geringen Anstieg aufweist.

Zusammenfassend lässt sich aus den Ergebnissen schließen, dass zur Herstellung von vollständig relaxierten Eisenfilmen auf Ag(001) mit möglichst geringer Oberflächenrauigkeit und großen Terrassen die Schicht möglichst dick sein sollte ($D \ge 50 \text{ ML}$).

5.3 Eisenoxidation

Nach der Herstellung der epitaktischen Eisenschicht auf dem Ag(001)-Substrat wurde das Oxidationsverhalten der Schicht untersucht. Das Vorgehen kann dabei in drei Versuchsschritte unterteilt werden:

- Voroxidation
- Heizen im UHV
- Nachoxidation

Die Voroxidation wurde bei einer vergleichsweise geringen Temperatur von 150 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführt. Dadurch wird eine mögliche Ag-Segregation durch die Schicht gedämpft. Daraufhin erfolgt ein Heizen der Probe im UHV für jeweils eine Stunde bei Probentemperaturen von 300 °C und 400 °C. Beim letzten Versuchsschritt wird die Probe bei einem erneuten Sauerstoffpartialdruck von $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar für erneut jeweils eine Stunde und Temperaturen von 400 °C-600 °C nachoxidiert.

5.3.1 GIXRD und XRD

Voroxidation

Bei der Durchführung der ersten Oxidation wurde erst Sauerstoff mit einem Partialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar in die UHV-Kammer eingelassen, bevor die Probe auf $150 \,^{\circ}$ C hochgeheizt wurde. Äquivalent zum Vorgehen beim Eisenwachstum wurde die (11)-Beugungsstange mit dem Fe $(112)_B$ -Reflex fortwährend gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.18 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass erst nach Erreichen der Probentemperatur von $150 \,^{\circ}$ C nach 30 min die Intensität des Fe $(112)_B$ -Reflexes beginnt abzunehmen und die Halbwertsbreite ansteigt. Dies ist auf die Oxidation der Schicht und die dadurch resultierende Abnahme des Anteils an kristallinem Eisen zurückzuführen. Den Verlauf von integraler Intensität und Halbwertsbreite des Reflexes zeigt Abbildung 5.19.

Zu Beginn der Oxidation bleibt die integrale Intensität und damit auch die Menge des kristallinen Eisens im Wesentlichen konstant. Die Halbwertsbreite steigt nur in sehr geringem Maße an. Demnach wird während des Hochheizens der Probe (erste 30 min) nur ein sehr geringer Anteil der Schicht oxidiert. Erst ab einer Oxidationszeit von 30 min, bei der erstmals die Probentemperatur von 150 °C erreicht wurde, ist eine signifikante Veränderung des Reflexes zu beobachten. Die integrale Intensität weist in der doppellogarithmischen Auftragung gegen die Oxidationszeit eine lineare Abnahme auf, was der Abhängigkeit eines Potenzgesetzes gemäß $I \propto t^{-\xi}$ entspricht. Die Halbwertsbreite des Reflexes steigt hingegen in der doppellogarithmischen Darstellung linear an. Demnach kann auch diese durch ein Potenzgesetz gemäß FWHM $\propto t^{\zeta}$ beschrieben werden. Die angepassten Funktionen stimmen in beiden Fällen mit den Messwerten überein und führen zu den ermittelten Exponenten $\xi = 1,9$ und $\zeta = 0,4$.



Abbildung 5.18: Fe(112)_B-Reflex auf der (11)-Beugungsstange während des Oxidationsvorgangs bei einer Probentemperatur von 150 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Oxidationszeit ist farblich markiert und beträgt insgesamt 3 Stunden.



Abbildung 5.19: a) Integrale Intensität und b) Halbwertsbreite des $Fe(112)_B$ -Reflexes während des Oxidationsvorgangs bei $T = 150 \,^{\circ}C$ und $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Zu Beginn bleibt die integrale Intensität konstant und die Halbwertsbreite steigt nur sehr schwach an. Erst ab einer Oxidationszeit von 30 min treten signifikante Änderungen im Verlauf auf. In der doppellogarithmischen Auftragung sind jeweils lineare Verläufe zu erkennen, was einer Abhängigkeit von der Oxidationszeit durch Potenzgesetze entspricht. Für die Abnahme der integralen Intensität konnte ein Exponent von $\xi = 1,9$, für die Zunahme der vollen Halbwertsbreite ein Exponent von $\zeta = 0,4$ ermittelt werden.

Nach der dreistündigen Voroxidation ist noch ein schwacher und breiter $\text{Fe}(112)_B$ -Reflex zu erkennen. Die Schicht ist damit noch nicht vollständig durchoxidiert. Zur Abschätzung der restlichen Eisenschichtdicke und des bereits oxidierten Anteils der Schicht wird der Verlauf der kristallinen Eisenschichtdicke D_{Fe} während der Oxidation betrachtet. Zur Bestimmung von D_{Fe} dient der Kalibrierungsfaktor $Q = 1,528 \text{ ML} \cdot [\text{r.l.u.}]$, der die inverse Halbwertsbreite des $\text{Fe}(112)_B$ -Reflexes in die kristalline Eisenschichtdicke überführt und bereits in Kapitel 5.2.1 ermittelt wurde (siehe Gleichung (5.3)). Weiterhin wurde die gesamte Schichtdicke nach der Voroxidation durch eine XRR-Messung ermittelt, dessen Darstellung noch in Kapitel 5.3.2 folgt. Die Messung ergab $D_{Ges}(3h) = 107(2)$ Å. Den ermittelten Verlauf für die kristalline Eisenschichtdicke und die gesamte Schichtdicke zeigt Abbildung 5.20 a).



Abbildung 5.20: Verläufe für die Schichtdicke des kristallinen Eisens und der gesamten Schicht in a) und für die Dicke des oxidierten Anteils in b) während der Voroxidation (T = 150 °C, p(O₂) = 1·10⁻⁵ mbar). Die Eisenschichtdicke nimmt ab 30 min mit t^{-ζ} ab ($\zeta = 0,4$), wobei nach drei Stunden Oxidation eine restliche Eisenschicht von $D_{Fe}(3h) = 37 \text{ Å} = 26 \text{ ML}_{Fe(001)}$ bestehen bleibt. Die Gesamtschichtdicke nach dem Oxidationsvorgang wurde durch eine XRR-Messung zu $D_{Ges}(3h) = 107(2) \text{ Å}$ bestimmt. Die Schichtdicke D_{Ox} des Oxids ist durch $D_{Ox} = D_{Ges} - D_{Fe}$ gegeben und weist in b) ab 30 min einen ansteigenden Verlauf gemäß $D_{Ox} \propto t^{\zeta'}$ auf ($\zeta' = 0,4$).

Die Dicke der kristallinen Eisenschicht sinkt für die ersten 30 min nur sehr gering in einem linearen Verlauf ab. Danach verläuft die Eisenschichtdicke gemäß $D_{Fe} \propto t^{-\zeta}$, wobei $\zeta = 0,4$ dem bereits bestimmten Exponenten bei der Auftragung der Halbwertsbreite gegen die Oxidationszeit entspricht (siehe Abbildung 5.19 b)). Die am Ende des Oxidationsvorgangs restliche Eisenschichtdicke beträgt noch $D_{Fe}(3h) = 37 \text{ Å} = 26 \text{ ML}_{Fe(001)}$. Der Verlauf der gesamten Schichtdicke D_{Ges} wird zwischen der noch nicht oxidierten Eisenschicht und der nach drei Stunden oxidierten Schicht als linear angenommen. Die Zunahme der Gesamtschichtdicke ist auf den Einbau der Sauerstoffatome in das Eisengitter und einer damit verbundenen größeren Einheitszelle zurückzuführen. Die Differenz zwischen gesamter Schichtdicke und der Eisenschichtdicke ergibt die Oxidschichtdicke D_{Ox} (siehe Abbildung 5.20 b)). Sie nimmt ab 30 min mit längerer Oxidationszeit gemäß $D_{Ox} \propto t^{\zeta'}$ zu, wobei der Fit $\zeta' = 0,4$ ergab. Die Oxidschichtdicke nach dem Oxidationsvorgang beträgt $D_{Ox}(3h) = 69$ Å. Um abschätzen zu können, wie groß der Anteil der noch nicht oxidierten Eisenmenge ist, wurde der Fe $(002)_B$ -Reflex auf der (00)-Beugungsstange (XRD) mit einer GAUSS-Funktion angefittet (siehe Abbildung 5.21).



Abbildung 5.21: XRD-Messung nach der Voroxidation in a) im Vergleich zur Messung nach dem Eisenwachstum in b) mit jeweils zugehörigem Fit des $Fe(002)_B$ -Reflexes.

Durch Vergleich der integralen Intensität $I_{Ox}(\text{Fe}(002)_B)$ des Reflexes nach der Voroxidation mit der des gleichen Reflexes nach dem Eisenwachstum $I_{Fe}(\text{Fe}(002)_B)$ kann die Menge des noch nicht oxidierten Eisens abgeschätzt werden. Neben dem $\text{Fe}(002)_B$ -Reflex nach dem Eisenwachstum treten noch weitere *fringes* auf. Diese konnten ebenfalls durch GAUSS-Funktionen beschrieben werden, sodass Halbwertsbreite und Intensität allein aus der zentralen GAUSS-Funktion ermittelt werden konnten. Die Fit-Funktionen ergeben ein Verhältnis von

$$\frac{I_{Ox}(\text{Fe}(002)_B)}{I_{Fe}(\text{Fe}(002)_B)} = \frac{I_{Ox}^{max} \cdot \text{FWHM}_{Ox}}{I_{Fe}^{max} \cdot \text{FWHM}_{Fe}} = \frac{1.5 \cdot 10^{-6}}{8.8 \cdot 10^{-5}} = 0.02.$$
(5.11)

Damit sind etwa 2% des Eisens noch nicht oxidiert, was im Vergleich zur Eisenschichtdicke von $D_{Fe}(3h) = 37$ Å vorerst widersprüchlich erscheint. Dieses Ergebnis kann jedoch dadurch erklärt werden, dass das restliche kristalline Eisen säulenförmig innerhalb der Oxidschicht angeordnet ist. Damit wäre die vertikale Ausdehnung deutlich größer als die laterale Ausdehnung der kristallinen Eisenanteile, was den Messwert einer großen vertikalen Eisenschichtdicke bei gleichzeitig geringem kristallinen Eisenanteil in der Schicht erklären kann. Die vorerst als Schichtdicke des kristallinen Eisens bezeichnete Größe D_{Fe} beschreibt von diesem Standpunkt aus die mittlere vertikale Ausdehnung der geordneten Eisenstrukturen und kann daher nicht mehr als geschlossene Schicht aufgefasst werden. Diese Annahme würde darüber hinaus eine säulenförmige Oxidation der Schicht implizieren.

Heizen im UHV

Nach der Voroxidation der Eisenschicht wird die Probe im Ultrahochvakuum für jeweils eine Stunde auf 300 °C und 400 °C hochgeheizt. Dabei wurden langsame Temperaturrampen von jeweils mindestens einer Stunde zum Erhitzen und Herunterkühlen verwendet. Die (10)-Beugungsstange im Bereich von $0,4 \leq L \leq 1,6$ ist für beide Probentemperaturen in Abbildung 5.22 dargestellt.



Abbildung 5.22: (10)-Beugungsstangen nach dem Heizen im UHV bei a) 300 °C und b) 400 °C. Neben den Ag-Reflexen bei L = 0,5 und L = 1,5 ist ein breiter $Fe(102)_B$ -Reflex zu beobachten, der durch das restliche kristalline Eisen entsteht. Außerdem ist ein sehr schwacher Reflex um $L = 0,97 \pm 0,03$ zu erkennen (durch gestricheltes Rechteck markiert), der auf eine Spinell-Struktur (*Sp*) und damit auf entweder γ -Fe₂O₃ oder Fe₃O₄ zurückgeführt werden kann.

Bei L = 0,5 und L = 1,5 werden auf dieser Stange die Reflexe Ag $(111)_B$ und Ag $(113)_B$ registriert, welche von möglichen Eisenoxidreflexen überlagert sein können. Des Weiteren wird noch ein vergleichsweise breiter Reflex bei $L = 0,71 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}$ beobachtet, welcher dem restlichen kristallinen Eisen zugeordnet werden kann und dem Fe $(102)_B$ -Reflex entspricht. Bei der höheren Temperatur von 400 °C ist der Reflex etwas schmaler als bei 300 °C, was bedeutet, dass die kristalline Eisenschchtdicke etwas angestiegen ist. Eine mögliche Erklärung dieser Beobachtung kann die Desorption von Sauerstoff mit höheren Probentemperaturen im Ultrahochvakuum sein.

Zusätzlich ist nach dem ersten Heizvorgang ein schwacher Reflex bei $L = 0.97 \pm 0.03$ zu erkennen, der in der verrauschteren Messung bei 400 °C nur zu erahnen ist. Dieser Reflex wird durch eine Spinell-Struktur in der Oxidschicht erzeugt und kann daher auf die Entstehung von entweder γ -Fe₂O₃ oder Fe₃O₄ zurückgeführt werden (siehe auch Abbildung 4.7). Der Reflex entspricht dem (113)^{Sp}_B-Reflex, wobei Sp die Spinell-Struktur indiziert. Dabei ist der Anteil dieser Struktur in dem Film sehr gering, da die Intensität im Vergleich zu den anderen Reflexen sehr klein ist.

Zur Untersuchung des immernoch bestehenden kristallinen Eisenanteils in dem Film wird wie schon bei der Voroxidation der $Fe(002)_B$ -Reflex auf der (00)-Stange durch GAUSS-Funktionen angefittet (siehe Abbildung 5.23).



Abbildung 5.23: XRD-Messungen nach dem Heizen im UHV bei a) 300 °C und b) 400 °C Probentemperatur. Dit Fit-Funktionen des $Fe(002)_B$ -Reflexes sind in rot dargestellt.

Aus den Fit-Funktionen konnten wiederum die jeweiligen integralen Reflexintensitäten ermittelt werden. Die Verhältnisse zur integralen Intensität des gleichen Reflexes bei der reinen Eisenschicht betragen

$$\frac{I_{300^{\circ}C}(\text{Fe}(002)_B)}{I_{Fe}(\text{Fe}(002)_B)} = 0.04 \quad \text{und} \quad \frac{I_{400^{\circ}C}(\text{Fe}(002)_B)}{I_{Fe}(\text{Fe}(002)_B)} = 0.05$$
(5.12)

für die jeweiligen Probentemperaturen. Der Anteil an Eisen ist diesen Ergebnissen zufolge im Vergleich zum Anteil Fe nach der Voroxidation (siehe Gleichung (5.11)) leicht angestiegen, was durch eine mögliche Desorption von Sauerstoff mit höheren Probentemperaturen im Ultrahochvakuum erklärt werden kann.

Um eine Überlagerung verschiedener Reflexe auf der Beugungsstange zu vermeiden und damit ein möglicherweise intensiveres Signal des Maghemits oder Magnetits zu detektieren, wird die $(0\frac{1}{2})$ -Beugungsstange im Bereich von $0,1 \leq L \leq 1,3$ gemessen. Die Ergebnisse nach dem Heizen im UHV zeigt Abbildung 5.24.

Insgesamt sind in diesem Bereich der Beugungsstange drei Reflexe bei $L_1 = 0,24$, $L_2 = 0,73$ und $L_3 = 1,22$ zu beobachten. Diese können alle der Spinell-Struktur von entweder γ -Fe₂O₃ oder Fe₃O₄ zugeordnet werden. Der Reflex bei L_2 entspricht daher dem $(113)_B^{Sp}$ -Reflex. Dieser Reflex konnte für beide Heizvorgänge durch jeweils eine LORENTZ-Funktion angepasst werden, aus der die Halbwertsbreite und die integrale Intensität des Reflexes ermittelt werden konnte. Es ergeben sich Halbwertsbreiten von

$$FWHM_{(113)_B^{Sp}}(300\,^{\circ}C) = 0,0159 \text{ r.l.u. } [Ag(001)]$$
(5.13)



Abbildung 5.24: $(0\frac{1}{2})$ -Beugungsstangen nach dem Heizen im UHV bei a) 300 °C und b) 400 °C. Es sind die drei Reflexe $(111)_B^{Sp}$ bei $L_1 = 0,24$, $(113)_B^{Sp}$ bei $L_2 = 0,73$ und $(115)_B^{Sp}$ bei $L_3 = 1,22$ zu beobachten, wobei der $(113)_B^{Sp}$ -Reflex jeweils durch eine LORENTZ-Funktion angepasst wurde. Außerdem ist ein scharfer Peak bei $L_H \approx 0,86$ zu erkennen, welche eine höhere harmonische Beugungsordnung am Monochromator darstellt und damit nicht auf die Struktur der Probe zurückzuführen ist.

und

$$\text{FWHM}_{(113)_B^{Sp}}(400\,^{\circ}C) = 0,0153 \text{ r.l.u. } [\text{Ag}(001)]$$
(5.14)

für die jeweiligen Probentemperaturen. Daraus lässt sich schließen, dass die Schichtdicke der Oxidschicht, welche in der Spinell-Struktur kristallisiert (γ -Fe₂O₃ oder Fe₃O₄) für die höhere Probentemperatur etwas angestiegen ist. Die integralen Intensitäten für die beiden Heizvorgänge betragen

$$I_{(113)_B^{Sp}}(300\,^{\circ}C) = 1.6\cdot10^{-5} \quad \text{und} \quad I_{(113)_B^{Sp}}(400\,^{\circ}C) = 2.1\cdot10^{-5}\,, \tag{5.15}$$

woraus sich schließen lässt, dass bei der höheren Temperatur auch ein größerer Anteil der Oxidschicht in der Spinell-Struktur kristallisiert.

Nachoxidation

Nach den beiden Heizvorgängen im UHV wurde die Probe am ESRF bei Temperaturen von 400 °C und 450 °C in einer Sauerstoffatmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck von $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar nachoxidiert. Abbildung 5.25 zeigt exemplarisch die gemessene (10)-Beugungsstange für die geringere Probentemperatur von 400 °C.

Vergleicht man die Messung der (10)-Beugungsstange mit denen beim Heizen im UHV (siehe Abb. 5.22), so ist zu erkennen, dass der $Fe(102)_B$ -Reflex nicht mehr registriert wird. Daher ist die gesamte Schicht bereits nach dem ersten Tempervorgang bei 400 °C



Abbildung 5.25: (10)-Beugungsstange für den Vorgang der Nachoxidation bei 400 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Es ist kein Fe $(102)_B$ -Reflex mehr zu erkennen, womit die gesamte Schicht nach dem ersten Tempervorgang bei 400 °C vollständig durchoxidiert ist. Der $(224)_B^{Sp}$ -Reflex bei L = 0.97 kann der Spinell-Struktur von γ -Fe₂O₃ oder Fe₃O₄ zugeordnet werden. Die (10)-Stange für 450 °C hat sich nicht wesentlich von der hier gezeigten Messung unterschieden.

vollständig durchoxidiert und es ist kein kristalliner Eisenanteil mehr im Film vorhanden.

Zusätzlich ist erneut der $(224)_B^{Sp}$ -Reflex zu erkennen, welcher durch die Spinell-Struktur von entweder γ -Fe₂O₃ oder Fe₃O₄ erzeugt wird. Jedoch weist dieser Reflex immernoch eine geringe Intensität auf. Zum Vergleich der Anteile der kristallinen Spinell-Struktur bei der Nachoxidation und zu den Werten nach dem Heizen im UHV wird erneut entlang der $(0\frac{1}{2})$ -Beugungsstange gemessen. Abbildung 5.26 zeigt die Ergebnisse für beide Probentemperaturen.

Es sind erneut die drei Reflexe zu erkennen, welche allein durch die Spinell-Struktur von entweder Maghemit oder Magnetit erzeugt werden. Zusätzlich ist in beiden Oxidationsvorgängen ein schwacher Reflex bei $L_w = 0,49$ zu erkennen, der beim Heizen im UHV nicht aufgetreten ist. Dieser lässt sich jedoch nicht auf die Volumenstruktur von γ -Fe₂O₃ oder Fe₃O₄ zurückführen. Auch reines Fe(001) oder das Substrat Ag(001) würden keinen Reflex auf der $(0\frac{1}{2})$ -Stange erzeugen, sodass in Betracht gezogen wird, dass der Reflex durch eine Rekonstruktion der Oberfläche entstanden sein könnte. In jedem Fall ist der Anteil der Struktur, welche den Reflex erzeugt, im Film relativ klein, da die Intensität des Reflexes im Vergleich zu den schon relativ schwachen Spinell-Strukturreflexen noch geringer ist.

Aus der LORENTZ-Funktion, welche den $(113)_B^{Sp}$ -Reflex anpasst, konnten wiederum Halbwertsbreite und integrale Intensität ermittelt werden. Die Ergebnisse sind im Vergleich zu den Werten nach dem Heizen im UHV in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Die Halbwertsbreite des $(113)_B^{Sp}$ -Reflexes ist bei der Nachoxidation geringer als beim Heizen im UHV und wird mit höheren Probentemperaturen noch kleiner. Daraus lässt sich eine durchgehend wachsende Schichtdicke des Oxidanteils, welcher in der Spinell-



Abbildung 5.26: $(0\frac{1}{2})$ -Beugungsstangen für die Vorgänge der Nachoxidation bei a) 400 °C und b) 450 °C und $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Es sind drei Hauptreflexe $(111)_B^{Sp}$ bei L = 0,24, $(113)_B^{Sp}$ bei L = 0,73 und $(115)_B^{Sp}$ bei L = 1,22 zu beobachten, wobei der $(113)_B^{Sp}$ -Reflex jeweils durch eine LORENTZ-Funktion angepasst wurde. Zusätzlich gibt es einen schwächeren Reflex bei $L_w = 0,49$. Außerdem ist die höhere Harmonische bei $L_H \approx 0,86$ zu erkennen, welche nicht auf die Struktur der Probe zurückzuführen ist.

Struktur kristallisiert, ableiten. Die integrale Intensität des Reflexes und damit der in der Spinell-Struktur kristalline Anteil der Oxidschicht ist bei der Nachoxidation mit 400 °C am größten und fällt bei dem folgenden Oxidationsvorgang bei 450 °C wieder ab. Hingegen steigt aufgrund der sinkenden Halbwertsbreite die vertikale Dicke der in Spinell-Struktur kristallisierten Schicht zu diesem letzten Oxidationsschritt an. Diese beiden Beobachtungen können durch eine Abnahme der lateralen Größe der Spinell-strukturierten Anteile während des letzten Oxidationsschrittes erklären werden.

	Heizen im UHV		Nachoxidation	
	$300^{\circ}\mathrm{C}$	$400^{\circ}\mathrm{C}$	$400^{\circ}\mathrm{C}$	$450^{\circ}\mathrm{C}$
$\boxed{\text{FWHM}_{(113)_B^{Sp}}}$	0,0159	0,0153	0,0112	0,0099
$I_{(113)_{P}^{Sp}}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 5.1: Halbwertsbreite und integrale Intensität des $(113)_B^{Sp}$ -Reflexes für die Heizdurchgänge im UHV bei 300 °C und 400 °C und die anschließende Nachoxidation bei 400 °C und 450 °C und einem Sauerstoffpartialdurck von $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar.

5.3.2 XRR

Nach den einzelnen Oxidationsschritten des Films wurden XRR-Messungen vorgenommen, welche in dieser Arbeit allein zur Bestimmung der Schichtdicken genutzt werden. Die Ergebnisse für alle Versuchschritte sind in Abbildung 5.27 dargestellt.



Abbildung 5.27: XRR-Messungen für die verschiedenen Versuchsschritte. Grün: Voroxidation bei T = 150 °C und p(O₂) = $1 \cdot 10^{-5}$ mbar in a); rot: Heizen im UHV bei b) T = 300 °C und c) T = 400 °C; blau: Nachoxidation bei p(O₂) = $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und d) T = 400 °C bzw. e) T = 450 °C. Die Schichtdicken *D* wurden durch den Oszillationsabstand Δq und Gleichung (2.107) ermittelt.

Die Messungen nach der Voroxidation und nach den Heizvorgängen im UHV zeigen deutliche Oszillationen (siehe Abbildung 5.27 a) - c)), aus deren Abstand Δq mit Gleichung (2.107) eine Schichtdicke von (107 ± 2) Å ermittelt werden konnte. Diese bleibt über die drei Versuchsschritte konstant. Nach dem darauffolgenden Tempervorgang in der Sauerstoffatmosphäre bei T = 400 °C und p(O₂) = $1 \cdot 10^{-5}$ mbar nimmt die Intensität der Oszillationen so deutlich ab, dass sie kaum noch zu erkennen sind (siehe Abbildung 5.27 d) und e)). Dies entsteht durch eine größere Rauheit der Schicht. Die Oszillationsabstände waren entsprechend ungenau abzulesen, woraus eine größere Fehlergrenze bei der Bestimmung dieser Schichtdicken entsteht. Die Dicke beider nachoxidierten Schichten bei T = 400 °C bzw. T = 450 °C und p(O₂) = $1 \cdot 10^{-5}$ mbar kann auf (140 ± 10) Å abgeschätzt werden. Diese ist auch unter Beachtung des Fehlers deutlich dicker als bei den vorangegangenen Versuchsschritten, was durch die Oxidation des restlichen Eisenanteils und den damit verbundenen Einbau von Sauerstoffatomen in das Eisengitter begründet werden kann.

5.3.3 XPS

Neben den Röntgenbeugungs- und Reflektometriemessungen wurden am ESRF auch XPS-Messungen nach den einzelnen Versuchsschritten durchgeführt. Dabei wurde speziell das Fe2p-Signal zur Untersuchung der Oxidationsstufe des Eisens an der Oberfläche analysiert. Die Spektren im Bereich des Fe2p-Signals sind für alle Versuchsschritte zusammen in Abbildung 5.28 dargestellt.

Für die Kalibrierung der Spektren wird angenommen, dass das O1s-Signal unabhängig von der chemischen Umgebung in der untersuchten Schicht konstant bei einer Bindungsenergie von 530 eV liegt. Durch die Messung des O1s-Signals und die sich dadurch ergebene Verschiebung auf der Energieachse konnten die Spektren bei jedem Versuchsschritt einheitlich kalibriert werden.

In Abbildung 5.28 sind neben den gemessenen Spektren die Positionen des $Fe2p_{3/2}$ -Signals für reines Eisen, reines FeO und reines Fe_2O_3 bzw. Fe_3O_4 markiert. Der Vergleich der gemessenen $Fe2p_{3/2}$ -Position mit der Position dieser Referenzlinien kann der Unterscheidung verschiedener Oxidationsstufen an der Oberfläche dienen.

Für die Spektren nach der Voroxidation, sowie nach den beiden Vorgängen der Nachoxidation kann die Position des Fe2p_{3/2}-Signals der Referenzlinie von Fe₂O₃ bzw. Fe₃O₄ zugeordnet werden (siehe Abbildung 5.28 a), d) und e)). In diesen Messungen können keine für jeweils Fe²⁺- oder Fe³⁺-Ionen charakteristischen Satelliten beobachtet werden. Diese Beobachtung spricht für einen größeren Anteil an Fe₃O₄ an der Oberfläche, da sich bei dieser Oxidationsstufe, welche zwei- und dreiwertige Eisenionen im gleichen Verhältnis beinhaltet, die Satelliten von Fe²⁺- und Fe³⁺-Ionen überlagern und dadurch nicht mehr eindeutig zu erkennen sind. Jedoch kann auch eine Überlagerung der Fe2p-Spektren von Fe₂O₃ und Fe₃O₄ und damit die Anwesenheit beider Oxidationsstufen an der Oberfläche an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden.

Für die beiden Spektren nach den Heizvorgängen im Ultrahochvakuum sind die Fe2p_{3/2}-Signale etwas breiter und können auf Grundlage ihrer Position nicht eindeutig einer Oxidationsstufe zugeordnet werden (siehe Abbildung 5.28 b) und c)). Allerdings ist zu erkennen, dass sie im Vergleich zu den anderen Spektren zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben sind, was eher für Wüstit sprechen würde. Des Weiteren ist ausschließlich in diesen beiden Spektren jeweils ein möglicher Satellit neben dem Fe2p_{3/2}-Signal zu erahnen (zu höheren Bindungsenergien verschoben), was auf Fe²⁺-Ionen schließen lässt. Diese Beobachtung ist damit ebenfalls ein Indiz für einen wesentlichen Anteil von FeO an der Probenoberfläche nach den Heizvorgängen der Schicht im UHV. Die Entstehung dieser Eisenoxidspezies niedrigster Oxidationsstufe kann während des Heizens im UHV durch die Desorption von Sauerstoff erklärt werden. Durch die hohen Temperaturen können die Atombindungen zwischen Eisen und Sauerstoff aufgebrochen werden und der Sauerstoff kann als Gas von der Probenoberfläche desorbieren. Solange kein weiterer Sauerstoff nachgeführt wird, kommt es damit zu einer Reduktion der Eisenoxidschicht.



Abbildung 5.28: XPS-Messungen für die verschiedenen Versuchsschritte. Grün: Voroxidation bei $T = 150 \,^{\circ}C$ und $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar in a); rot: Heizen im UHV bei b) $T = 300 \,^{\circ}C$ und c) $T = 400 \,^{\circ}C$; blau: Nachoxidation bei $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar und d) $T = 400 \,^{\circ}C$ bzw. e) $T = 450 \,^{\circ}C$. Zusätzlich sind die Positionen des Fe2p_{3/2}-Signals für reines Eisen (schwarz), für reines FeO (lila) und für reines Fe₂O₃ bzw. Fe₃O₄ (orange) durch gestrichelte Linien markiert.

5.3.4 AES

Voroxidation und Heizen im UHV

Auch bei der in Osnabrück hergestellten Eisenschicht auf Ag(001) wurden die oben genannten Versuchsschritte durchgeführt und konnten dadurch mit den oberflächensensitiven Messmethoden AES und SPA-LEED untersucht werden. Die nach der Voroxidation bei 150 °C und nach den Heizvorgängen im UHV gemessenen AugeRelektronenspektren sind in Abbildung 5.29 dargestellt.

Die Voroxidation dieser im Labor der Universität Osnabrück hergestellten Schicht wurde über insgesamt fünf Stunden mit den gleichen Versuchsparametern wie am ESRF ($T = 150 \degree C$, $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$) durchgeführt. Da die gesamte Eisenschichtdicke vergleichbar groß wie die am ESRF hergestellte Schicht ist, kann aufgrund der zwei Stunden längeren Oxidationszeit davon ausgegangen werden, dass diese Schicht bereits nach dem Versuchsschritt der Voroxidation vollständig durchoxidiert ist.

Die aufgenommenen Spektren weisen keine wesentlichen Unterschiede für die verschiedenen Versuchsschritte auf. In allen drei Spektren sind ausschließlich die Fe_{LMM}-Signale bei 598 eV, 651 eV und 702 eV und ein O_{KLL}-Signal bei 511 eV zu erkennen, was bedeutet, dass auch nur Sauerstoff und Eisen an der Oberfläche vorhanden sind. Aus einer genaueren Betrachtung der "Peak-to-Peak"-Verhältnisse des Sauerstoffsignals zu dem des Eisensignals bei 702 eV kann das Verhältnis bzw. die Konzentration der beiden Ele-



Abbildung 5.29: AUGER-Spektren für die bei 150 °C und $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar voroxidierte Schicht in a) und für die beiden Heizvorgänge im UHV bei 300 °C in b) und 400 °C Probentemperatur in c). Beim Vergleich der unterschiedlichen Spektren ist kein signifikanter Unterschied des Fe_{LMM}-Signals bei 702 eV oder des O_{KLL}-Signals bei 511 eV zu erkennen.

mente an der Oberfläche bestimmt werden. Dabei sind die elementspezifischen Sensitivitätsfaktoren für O ($s_O = 0.5$) und Fe ($s_{Fe} = 0.2$) zu berücksichtigen, sodass der Anteil an Sauerstoff durch

$$I_O^{rel} = \frac{\frac{I_O^{PTP}}{s_O}}{\frac{I_{Fe}^{PtP}}{s_{Fe}} + \frac{I_O^{PTP}}{s_O}}$$
(5.16)

ermittelt werden kann.

Nach der Voroxidation ergibt sich ein Sauerstoffanteil von $I_O^{rel} = 0.57(2)$, was einer Stöchiometrie von Fe₂O₃ oder Fe₃O₄ zugeordnet werden kann. Der Anteil sinkt nach den beiden Heizvorgängen im UHV jeweils ab: $I_O^{rel}(300^{\circ}\text{C}) = 0.53(2)$ und $I_O^{rel}(400^{\circ}\text{C}) = 0.52(2)$. Diese Werte entsprechen dem Verhältnis von Eisen zu Sauerstoff bei FeO, sodass auf einen großen Teil von Wüstit an der Oberfläche geschlossen werden kann. Der Fehler der ermittelten Werte resultiert aus dem Fehler bei der Bestimmung der einzelnen "Peakto-Peak"-Intensitäten. Die Abnahme der Sauerstoffkonzentration kann dadurch erklärt werden, dass während der beiden Heizvorgänge im UHV ein Teil des Sauerstoffs wieder von der Oberfläche desorbiert. Da durch die Umgebung im UHV kein Sauerstoff nachgeführt werden kann, wird die Schicht dadurch reduziert, was im Einklang mit den Beobachtungen in den XPS-Messungen steht.

Nachoxidation

Die Nachoxidation der Probe erfolgte in Osnabrück ebenfalls bei $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar und die Probentemperaturen betrugen 400 °C - 600 °C. Abbildung 5.30 zeigt die AU-GER-Spektren nach den jeweiligen Temperdurchgängen.

In allen Spektren sind erneut deutliche Fe_{LMM} -Signale bei 598 eV, 651 eV und 702 eV und ein O_{KLL} -Signal bei 511 eV zu erkennen. Zusätzlich tritt ab einer Probentemperatur von $T = 500 \,^{\circ}C$ ein schwaches Ag_{MNN} -Signal bei 351 eV auf, welches bis zum letzten Versuchsdurchgang bei 600 °C noch etwas intensiver wird (siehe Abbildung 5.30 c) - e)). Daraus lässt sich schließen, dass mit höherer Temperatur auch Silber an der Oberfläche



Abbildung 5.30: AUGER-Spektren der bei $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar nachoxidierten Schichten für verschiedene Probentemperaturen. Alle Spektren weisen deutliche Fe_{LMM}-Signale bei 598 eV, 651 eV und 702 eV und ein O_{KLL}-Signal bei 511 eV auf. Ab einer Temperatur von T = 500 °C ist ein schwaches Ag_{MNN}-Signal bei 351 eV zu erkennen, welches bis zu der letzten Temperatur von 600 °C noch etwas intensiver wird.

zu beobachten ist, was auf eine mögliche Segregation zurückgeführt werden könnte. Um exaktere Aussagen über das Mengenverhältnis von Sauerstoff und Eisen an der Oberfläche zu erhalten, werden erneut die "Peak-to-Peak"-Verhältnisse des O_{KLL} -Signals mit dem des Fe_{LMM} bei 702 eV verglichen. Die aus den Spektren ermittelten Ergebnisse in Abhängigkeit von der Probentemperatur zeigt Abbildung 5.31.



Abbildung 5.31: Relative Intensität des O_{KLL} -Signals zu der Summe aus O_{KLL} - und Fe_{LMM}-Signal bei 702 eV in Abhängigkeit von der Probentemperatur für die Versuchsschritte der Nachoxidation bei $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Obwohl die Probe unter dünner Sauerstoffatmosphäre geheizt wurde, ist mit zunehmender Temperatur eine Abnahme des Anteils an Sauerstoff zu erkennen.

Der Anteil an Sauerstoff an der Probenoberfläche ist nach dem ersten Durchgang der Nachoxidation bei 400 °C mit $I_O^{rel} = 0.57(2)$ am größten. Dieser Wert stimmt unter Berücksichtigung des Fehlers mit dem Anteil an Sauerstoff in der Stöchiometrie Fe₃O₄ überein und deutet daher auf einen großen Anteil von Magnetit an der Oberfläche hin.

Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass noch Fe₂O₃an der Oberfläche vorliegt. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Eisen nimmt mit steigender Probentemperatur bis zu einem relativen Anteil von $I_O^{rel} = 0.52 \pm 0.02$ bei 600 °C ab, welcher der Stöchiometrie von FeO zugeordnet werden kann. Die höher oxidierte Phase zu Beginn der Nachoxidation wird daher mit den weiteren Temperschritten zu höheren Temperaturen reduziert, sodass nach dem letzten Temperschritt bei 600 °C FeO einen großen Teil der Oberfläche bildet. In den Zwischenschritten kann der relative Sauerstoffanteil keiner spezifischen Oxidationsstufe zugeordnet werden, sodass davon ausgegangen wird, dass verschiedene Stöchiometrien (Fe₂O₃, Fe₃O₄ und FeO) an der Oberfläche vorliegen, wobei der Anteil der höher oxidierten Phasen mit zunehmender Temperatur abnimmt.

Die Abnahme des Anteils an Sauerstoff an der Oberfläche kann auf eine Sauerstoffdesorption von der Oberfläche ins Vakuum erklärt werden, obwohl die Probe in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre geheizt wurde. Die verwendeten Probentemperaturen ab $T \ge 450 \,^{\circ}C$ sind damit hoch genug, um zumindest einen Teil der Probenoberfläche bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar zu reduzieren.

5.3.5 SPA-LEED

Voroxidation und Heizen im UHV

Nach den unterschiedlichen Versuchsdurchgängen wurden SPA-LEED-Messungen zur Untersuchung der Struktur an der Oberfläche durchgeführt. Abbildung 5.32 zeigt 2D-SPA-LEED-Bilder der voroxidierten Schicht, sowie für die beiden Heizdurchgänge im UHV und zum Vergleich noch das Bild der reinen Eisenschicht.

Die voroxidierte Schicht zeigt im Beugungsbild einen sehr intensiven Untergrund und es sind nur sehr schwache und breite Reflexe einer quadratischen (1×1) -Struktur zu erkennen (siehe Abbildung 5.32 b)). Die Oberfläche ist daher von vielen Inhomogenitäten wie z. B. Punktdefekten geprägt und die im Vergleich zum diffusen Untergrund schwachen Reflexintensitäten zeugen von einem geringen Anteil einer geordneten (1×1) -Oberflächenstruktur. Außerdem impliziert die Breite der Reflexe eine sehr raue Oberfläche mit vielen atomaren Stufen und kleinen Terrassen.

Nach den darauffolgenden Heizdurchgängen im UHV bei jeweils erst 300 °C und dann 400 °C wird das Verhältnis der Reflexintensität zu der des Untergrundes etwas besser, sodass die Reflexe deutlicher zu erkennen sind. Dies zeigt, dass der Anteil an kristallinen Strukturen an der Oberfläche steigt. Außerdem sind zusätzliche Reflexe bei $(\frac{1}{2}0)$, $(\frac{1}{2}0)$, $(0\frac{1}{2})$, $(0\frac{1}{2})$, $(0\frac{1}{2})$, $(0\frac{1}{2})$, $(0\frac{1}{2})$, etc. entstanden (siehe Abbildung 5.32 c) und d)). Jedoch können bei der hier gezeigten Elektronenenergie von 122,5 eV keine Reflexe bei beispielsweise $(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ oder $(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ beobachtet werden, welche zusammen mit den anderen Reflexen auf eine quadratische (2×2) -Struktur zurückzuführen wären. Ohne diese Reflexe kann auf eine (2×1) -Oberflächenstruktur in zwei Domänen geschlossen werden. Die reziproken Oberflächeneinheitszellen in den jeweiligen Domänen sind in Abbildung 5.32 c) und d) durch gelbe Rechtecke markiert. Für die höhere Probentemperatur ist diese Struktur noch etwas besser zu erkennen, da die Reflexe sich deutlicher vom Untergrund abheben. Mit steigender Temperatur wird daher der geordnete Anteil der Oberfläche größer.



Abbildung 5.32: 2D-SPA-LEED-Bilder für die bei 150 °C und $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar voroxidierte Schicht in b), sowie für die darauffolgend im UHV geheizten Schichten bei c) 300 °C und d) 400 °C. Zum Vergleich ist in a) noch einmal das Beugungsbild der reinen Eisenschicht vor dem ersten Oxidationsvorgang abgebildet. Nach der Voroxidation sind nur bei der hier gezeigten Energie von 143,2 eV überhaupt Reflexe zu erkennen. Der diffuse Untergrund ist sehr hoch und die Reflexe sind sehr schwach und vergleichsweise breit. Nach dem Heizen im UHV entstehen in c) und d) weitere Reflexe, die auf eine (2×1)-Struktur in zwei Domänen (gelb markiert) schließen lässt. Diese Struktur ist nach dem zweiten Heizvorgang bei 400 °C in d) etwas deutlicher ausgeprägt. Die grün und blau gestrichelten Linien in d) markieren die Richtungen der noch durchgeführten Linescans.

Um zu überprüfen, ob es sich bei der beobachteten Struktur um eine (2×1) -Struktur in zwei Domänen oder eine (2×2) -Oberflächenstruktur handelt, werden für unterschiedliche Energien 1D-Scans (oder auch "Linescans") entlang unterschiedlicher Richtungen vorgenommen. Beide Linescans laufen durch die (00)-Beugungsstange, wobei der erste zusätzlich durch den (10)-Reflex ($K_y = 0$) und der zweite entlang der Diagonalen der reziproken Oberflächeneinheitszelle durch den (11)-Reflex ($K_x = K_y$) läuft. Beide Scanrichtungen sind in Abbildung 5.32 d) durch eine grüne bzw. eine blaue gestrichelte Linie gekennzeichnet. Abbildung 5.33 zeigt exemplarische Linescans für drei verschiedene Energien. Die einzelnen Reflexe konnten jeweils durch LORENTZ-Funktionen angepasst werden.



Abbildung 5.33: Linescans über den (00)-Reflex und in [10]-Richtung ($K_y = 0$) in a) und in [11]-Richtung ($K_x = K_y$) in b) für drei verschiedene Energien nach dem Heizvorgang im UHV bei 400 °C. In b) sind bei 91,6 eV ein schwacher $(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ - und $(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Reflex zu erkennen.

In den Linescans ist zu erkennen, dass die Intensität der einzelnen Reflexe je nach Elektronenenergie variiert. Während der (00)-Reflex bei einer Energie von 91,6 eV viel intensiver als die anderen Reflexe ist, können bei einer Energie von 116,0 eV vergleichbare Intensitäten festgestellt werden. Bei einer Elektronenenergie von 143,2 eV verschwinden die halbzahligen Reflexe in den Linescans in [10]-Richtung ($(\frac{1}{2}0)$ - und $(\frac{1}{2}0)$ -Reflex) vollständig (siehe Abbildung 5.33 a)). Bei dieser Energie sind in dem Scan in [11]-Richtung neben dem zentralen Reflex ebenso nur die ganzzahligen (11)- und ($\overline{11}$)-Reflexe zu erkennen. Für die niedrige Energie von 91,6 eV sind in dem 1D-Scan für $K_x = K_y$ auf der Hälfte zwischen (11)- und (00)- bzw. ($\overline{11}$)- und ($\overline{00}$)-Reflex jeweils zusätzliche sehr schwache Reflexe zu erkennen, welche den ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}$)- und ($\frac{1}{2}\frac{1}{2}$)-Reflexen entsprechen (siehe Abbildung 5.33 b)). Dies ist zudem die einzige Energie, bei welcher diese Reflexe überhaupt zu erkennen sind.

Den Messungen zufolge sind auf der Oberfläche demnach auch Bereiche vorhanden, die in der (2×2) -Struktur kristallisieren, wobei der Anteil im Vergleich zu der (2×1) -Struktur in zwei Domänen sehr klein ist, was aus der vergleichsweise geringen Intensität der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ - und $(\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ -Reflexe abgeleitet werden kann. Die Breite der Reflexe deutet daraufhin, dass die Oberfläche von vielen atomaren Stufen und damit kleinen Terrassen geprägt ist.

Nachoxidation

In Abbildung 5.34 sind die 2D-SPA-LEED-Bilder für die unterschiedlichen Probentemperaturen bei der Nachoxidation ($p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar) dargestellt.

Die Oberfläche nach der Oxidation bei 400 °C weist intensive Reflexe einer quadratischen (1×1)-Struktur auf (siehe Abbildung 5.34 a)), dessen reziproke Gitterkonstante etwa halb so groß ist, wie die der vorigen Beugungsbilder von beispielsweise Ag(001) oder Fe(001) (siehe Abb. 5.9). Dies lässt auf eine doppelt so große Gitterkonstante der Oberflächeneinheitszelle im Realraum schließen, was auf die Struktur von Fe₃O₄ oder Fe₂O₃ hindeutet. Außerdem weist dieses Beugungsbild eine ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Überstruktur auf, welche charakteristisch für die Oberflächenrekonstruktion von Fe₃O₄ ist.

Die Linescans in [10]- und [11]-Richtung dieser Schicht sind in Abbildung 5.35 dargestellt. Für die Bezeichnung der Reflexe bei dieser Schicht werden die Oberflächenkoordinaten der inversen Spinell-Struktur verwendet. Bei allen anderen Schichten werden erneut die Oberflächenkoordinaten von Ag(001) verwendet, da unter anderem erneut Reflexe des Silbers auftreten.

Die Linescans bestätigen die Ausbildung der Überstruktur, da die halbzahligen Reflexe wie der $(\frac{1}{2}\frac{1}{2})_{S}^{Sp}$ - oder auch der $(\frac{3}{2}\frac{3}{2})_{S}^{Sp}$ -Reflex, welche der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R45°-Überstruktur zugeordnet sind, beim Linescan für $K_x = K_y$ registriert werden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass ein wesentlicher Anteil der Oberfläche als Magnetit vorliegt. Eine Überlagerung mit einem Anteil der schon beim Heizen im UHV beobachteten (2×1)-Struktur in zwei Domänen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

In den darauffolgenden Oxidationsschritten verändert sich die Oberflächenstruktur signifikant. Bei der höchsten Temperatur von 600 °C wird eine quadratische (1×1)-Struktur beobachtet (siehe Abbildung 5.34 e)), welche der Größe der Oberflächeneinheitszelle von Ag(001) bzw. Fe(001) entspricht. Da für diese Schicht im AUGER-Spektrum auch ein Ag_{MNN}-Signal registriert wurde (siehe Abbildung 5.30 e)) und die Reflexe der (1×1)-Struktur in den Beugungsbildern sehr scharf und intensiv sind, können sie auf gut geordnete, kristalline Silberstrukturen an der Oberfläche zurückgeführt werden.



Abbildung 5.34: 2D-SPA-LEED-Bilder für die bei unterschiedlichen Temperaturen und einem Sauerstoffpartialdruck von $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführten Nachoxidationen. Bei einer Probentemperatur von 400 °C in a) ist eine im Vergleich zu den vorigen Beugungsbildern kleinere reziproke (1×1)-Einheitszelle (blau) mit einer ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Überstruktur (orange) zu erkennen. Bei den Oxidationen von 500 °C - 600 °C in c) - e) wird eine (1×1)-Struktur (rot) mit der Oberflächeneinheitszellengröße von Ag(001) bzw. Fe(001) und eine (3×6)-Überstruktur (grün) in zwei Domänen beobachtet. Das Beugungsbild bei 450 °C in b) zeigt eine Überlagerung dieser Überstruktur und der Strukturen aus a).



Abbildung 5.35: Linescans über den (00)-Reflex und in [10]-Richtung ($K_y = 0$) in a) sowie in [11]-Richtung ($K_x = K_y$) in b) für die bei 400 °C nachoxidierte Schicht. Die Elektronenenergie beträgt 91,6 eV. In b) sind die halbzahligen Reflexe der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R45°-Überstruktur zu erkennen.

Des Weiteren zeigt die Oberfläche nach diesem Oxidationsvorgang eine (3×6) -Überstruktur in zwei Domänen. Eine genauere Untersuchung der Struktur erfolgt im Folgenden über verschiedene 1D-Scans. Durch Variation der Elektronenenergie bei der Messung von Linescans in [10]- und in [11]-Richtung kann jeweils die $(K_y = 0)$ - und $(K_x = K_y)$ -Ebene des reziproken Raums dargestellt werden. Die jeweiligen Messungen zeigt Abbildung 5.36.

Über diese Darstellung eines Querschnitts der jeweiligen Beugungsstangen wird deutlich, dass die Intensität der Reflexe wesentlich von der Elektronenenergie abhängig ist. In der $(K_y = 0)$ -Ebene liegen neben der spekularen Beugungsstange auch die ($\overline{10}$)- und die (10)-Beugungsstange (siehe Abbildung 5.36 a)). Die Zwischenreflexe in dieser Ebene können aus der Darstellung nicht eindeutig einer bestimmten Periodizität zugeordnet werden, da sie grundsätzlich relativ breit sind und dessen Positionen nicht eindeutig bestimmt werden können.

In der $(K_x = K_y)$ -Ebene hingegen können eindeutig Beugungsstangen zwischen der (00)und der (11)- bzw. (11)-Stange erkannt werden (siehe Abbildung 5.36 b)). Diese liegen jeweils bei einem Drittel des Abstandes zwischen den geradzahligen Beugungsstangen. Aus dieser Beobachtung lässt sich vorerst eine dreizählige Periodizität der Reflexe in K_x sowie in K_y -Richtung ableiten.

Weiterhin ist in beiden Darstellungen zu erkennen, dass die Reflexe nicht durch Facetten verursacht werden, da sich die laterale Position der Reflexe nicht mit höheren Energien verändert. Die geringe Verzerrung der Beugungsstangen ist auf den Einfluss der Oktopolplatten im SPA-LEED-Instrument zurückzuführen.



Abbildung 5.36: Querschnitt durch den reziproken Raum in [10]-Richtung ($K_y = 0$) in a) und in [11]-Richtung ($K_x = K_y$) in b) mit farblicher Kennzeichnung der logarithmisch skalierten Intensität bei der nachoxidierten Schicht mit $T = 600 \,^{\circ}$ C. Die Reflexintensität ist wesentlich von der Elektronenenergie abhängig. Die Beugungsstangen sind jeweils durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. In b) ist eine dreizählige Periodizität der Beugungsstangen zu erkennen. Da die Reflexe mit größerer Energie bzw. größerem K_{\perp} nicht lateral verschieben, können Facetten als Ursache der Reflexe ausgeschlossen werden.

Wie im 2D-Beugungsbild in Abbildung 5.34 e) zu erkennen ist, sind mit einer (3×3) -Struktur jedoch noch nicht alle Reflexe beschreibbar. Um auch die Positionen der restlichen Reflexe bestimmen zu können, wird ein Linescan in $\langle 01 \rangle$ -Richtung durch den $(\frac{2}{3}0)$ -Reflex im Bereich von -60 % BZ < K_y < 60 % BZ durchgeführt. Der Bereich, in welchem gemessen wird, ist in Abbildung 5.34 e) als gestrichelte Linie in gelb markiert. Abbildung 5.37 zeigt das Ergebnis.



Abbildung 5.37: Linescan bei $K_x = 2/3$ im Bereich von -60 % BZ < $K_y < 60$ % BZ (gelb gestrichelte Linie in Abb. 5.37 e)) bei der mit 600 °C nachoxidierten Schicht. Insgesamt sind in diesem Scanbereich sieben Reflexe zu erkennen, die mit LORENTZ-Funktionen angepasst wurden. Der daraus ermittelte mittlere Abstand der Reflexe zueinander beträgt $\Delta K_{\parallel} = 16,7$ %BZ, was 1/6 der reziproken Oberflächenkonstante entspricht.

Es sind insgesamt sieben Reflexe in diesem Scanbereich zu erkennen, welche sich aufgrund des geringen Abstandes zueinander und ihrer Halbwertsbreite gegenseitig überlagern. Durch diese Überlagerung können die Reflexe im 2D-Beugungsbild nicht eindeutig separiert werden. In dem 1D-Scan können die einzelnen Reflexe hingegen jeweils mit einer LORENTZ-Funktion angepasst werden.

Es zeigt sich, dass die Reflexe einen im Rahmen der Messgenauigkeit konstanten Abstand zueinander besitzen. Dieser konnte aus der Position der LORENTZ-Funktionen zu einem Mittelwert von $\Delta K_{\parallel} = 16,7$ %BZ bestimmt werden. Dieser Wert entspricht damit einem Sechstel der reziproken Oberflächenkonstante und bestätigt damit eine sechszählige Periodizität in Richtung von K_y . Da das 2D-Beugungsbild rotationssymmetrisch ist (siehe Abbildung 5.34 c) - e)), kann aus dieser Messung auch auf eine sechszählige Periodizität in Richtung von K_x geschlossen werden.

Für eine (6×6) -Oberflächenstruktur fehlen die Reflexe bei zum Beispiel $(\frac{1}{6}\frac{1}{6})$ oder auch $(\frac{5}{6}\frac{5}{6})$ auf der Diagonalen der Oberflächeneinheitszelle in [11]-Richtung. Ein mögliches Auftreten dieser Reflexe konnte bereits durch die Messung in dieser Richtung ausgeschlossen werden (siehe Abbildung 5.36 b)). Lediglich die Reflexe bei $(\frac{1}{3}\frac{1}{3})$ und $(\frac{2}{3}\frac{2}{3})$ konnten registriert werden.

Diese Ergebnisse führen damit zusammen zu einer (3×6) -Oberflächenstruktur in zwei um 90° zueinander verdrehten Domänen. Diese ist für alle Oberflächen zu beobachten, die bei Temperaturen zwischen 500 °C und 600 °C nachoxidiert wurden. Dabei kann aufgrund des vergleichsweise guten Verhältnisses von der Reflex- zur Untergrundintensität bei 600 °C der größte geordnete Anteil dieser Überstruktur an der Oberfläche abgeleitet werden.

Die Reflexe im Beugungsbild der Probenoberfläche für die Nachoxidation bei 450 °C können durch eine Überlagerung der (3×6) -Struktur bei höheren Temperaturen und der reziproken (1×1) -Einheitszelle mit der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R45°-Überstruktur erklärt werden. Dies zeigt auch der Linescan durch den $(\bar{1}0)$ -, den (00)- und den (10)-Reflex in Abbildung 5.38.



Abbildung 5.38: Linescan für $K_y = 0$ in [10]-Richtung bei der mit 450 °C nachoxidierten Schicht. Alle Reflexe wurden durch LORENTZ-Funktionen angepasst.

Bei diesem 1D-Scan sind zwischen den Hauptreflexen bei $(\bar{1}0)$ und (10) zusätzlich die $(\frac{\bar{1}}{2}0)$ - und $(\frac{1}{2}0)$ -Reflexe zu erkennen, welche bei der mit 400 °C nachoxidierten Oberfläche der im reziproken Raum kleineren (1×1) -Struktur zugeordnet wurden. Des Weiteren werden bereits Reflexe bei beispielsweise $(\frac{1}{3}0)$ und $(\frac{2}{3}0)$ registriert, welche für höhere Temperaturen Reflexe der beobachteten (3×6) -Struktur bilden. Bei diesem Durchgang der Nachoxidation mit einer Probentemperatur von 450 °C kann daher davon ausgegangen werden, dass sich die Oberfläche von der für Magnetit charakteristischen $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})$ R45°-Überstruktur in die später vorherrschende (3×6) -Überstruktur in zwei Domänen umwandelt. In diesem Übergangszustand können Reflexe beider Strukturen registriert werden, was darauf schließen lässt, dass auch beide Strukturen gleichzeitig an der Oberfläche vorhanden sind. Dabei ist aufgrund des schwachen Signals im Vergleich zum Untergrund für beide Strukturen von relativ kleinen kristallinen Bereichen an der Oberfläche auszugehen, was möglicherweise auch auf den Umwandlungsprozess zurückgeführt werden kann.

5.3.6 Diskussion

Voroxidation

Während der Voroxidation bei T = 150 °C und $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar konnte in GIXRD-Messungen durch die Betrachtung des Fe(112)_B-Reflexes das Oxidationsverhalten der Eisenschicht untersucht werden. Nach einer Verzögerungszeit von 30 min hat die Oxidation der Schicht begonnen, was am Beginn der Abnahme der Reflexintensität zu erkennen war. Die integrale Reflexintensität und damit der Anteil des kristallinen Eisens in der Schicht hat während der Oxidation proportional zu $t^{-\xi}$ ($\xi = 1,9$) abgenommen. Aus der Zunahme der Halbwertsbreite des Reflexes konnte eine Abnahme der Eisenschichtdicke gemäß $D_{Fe} \propto t^{-\zeta}$ mit $\zeta = 0,4$ nachgewiesen werden. Die Gesamtschichtdicke wurde während des Oxidationsprozesses größer, was durch XRR-Messungen ermittelt wurde. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der Sauerstoff in das Eisengrundgitter eingebaut wird, wodurch die Periodizität im Gitter abnimmt und die Einheitszellen dadurch expandieren.

Aus der Gesamtschichtdicke und dem Verlauf der restlichen Eisenschichtdicke konnte das Verhalten der Oxidschichtdicke während des Oxidationsprozesses bestimmt werden. Nach der anfänglichen Verzögerungszeit konnte ein Verhalten gemäß $D_{Ox} \propto t^{\zeta'}$ mit $\zeta' = 0,4$ beobachtet werden. Geht man von rein diffusionslimitierter Oxidation eines Materials aus, so kann bei einer einfachen Betrachtung das DEAL-GROVE-Modell zur Beschreibung der oxidierten Materialmenge dienen [36]. Dieses Modell berücksichtigt die Diffusion des Gases zur Oberfläche, die Diffusion durch die (entweder vorhandene oder sich bildende) obere Oxidschicht und die Reaktion an der Grenzfläche zwischen Oxid und Reaktand. Hält man an diesem Modell fest, so ergibt sich zu Beginn der Oxidation ein Verhalten gemäß $D_{Ox} \propto t$. Für dickere Oxidschichten geht das Verhalten in $D_{Ox} \propto \sqrt{t}$ über. Der in dieser Arbeit ermittelte Exponent von $\zeta' = 0.4$ weicht damit um 20% von dem nach diesem Modell zu erwartenden Wert für dicke Schichten ab. Diese Abweichung kann darauf zurückzuführen sein, dass die Bedingung einer dicken Schicht (>30 nm) nicht erfüllt ist und somit andere Voraussetzungen gelten. Für ultradünne Schichten muss das Modell erweitert werden, wie es beispielsweise in [37] für ultradünne Siliziumdioxidschichten erfolgt.

Aus dem Verhältnis der nach der Voroxidation am ESRF restlichen Eisenschichtdicke von 26 ML_{Fe(001)} zu der noch vorhandenen Menge von etwa 2% kristallinem Eisen in der Schicht lässt sich schließen, dass das restliche Eisen säulenförmig in der Oxidschicht angeordnet ist. Damit wäre die laterale Ausdehnung deutlich kleiner als die vertikale Ausdehnung der kristallinen Eisenanteile, was den Messwert eines geringen kristallinen Eisenanteils bei gleichzeitig vergleichsweise großer Eisenschichtdicke begründen kann. Damit gibt die restliche kristalline Eisendicke D_{Fe} die mittlere vertikale Ausdehnung der Säulen an und kann nicht mehr als Dicke einer geschlossenen Schicht aufgefasst werden.

Diese Beobachtung deutet gleichzeitig auf eine säulenförmige Oxidation der Schicht hin und nicht auf eine gleichmäßige Oxidation von einer Lage zur nächsten. Dieses Verhalten der Oxidation kann beispielsweise durch die schnellere Diffusion entlang von Korngrenzen begründet werden [36]. Aufgrund einer niedrigeren Energiebarriere im Gegensatz zur defektfreien Schicht bilden die Korngrenzen in diesem Fall Diffusionskanäle. Erst nach dem Transport des Sauerstoffs entlang dieser Korngrenzen diffundiert es in lateraler Richtung durch das Material, was zu der hier beobachteten Säulenbildung führen kann. Die laterale Diffusion erfolgt hierbei für höhere Temperaturen schneller als für niedrigere. Das Prinzip zur Diffusion entlang der Korngrenzen mit anschließender lateraler Verteilung des Materials in einer Schicht ist für drei verschiedene Temperaturen in Abbildung 5.39 schematisch dargestellt.



Abbildung 5.39: Schematisches Prinzip der Diffusion entlang von Korngrenzen (hier durch vertikale Säulen dargestellt) für drei verschiedene Temperaturen $T_a > T_b > T_c$. Entnommen aus [36].

Im Widerspruch zu diesem Modell steht die Beobachtung aus Kapitel 5.2, in welchem mittels H(S)-Analyse gezeigt werden konnte, dass die geschlossene Eisenschicht sehr große Kristallite und damit sehr weit entfernte Konrgrenzen besitzt. Es ist jedoch möglich, dass die Oberfläche dennoch von lateral begrenzten Körnern geprägt ist, sofern die Kristallite größer sind als die Kohärenzlänge der verwendeten SPA-LEED-Apparatur. Unter dieser Bedingung lässt sich das Modell der durch die schnellere Diffusion entlang von Korngrenzen bedingten säulenförmigen Oxidation halten.

Die AUGER- und XP-Spektren nach der Voroxidation deuten auf die Ausbildung von Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 an der Oberfläche hin. Der aus dem AUGER-Spektrum relative Sauerstoffanteil von 0,57(2) kann beiden Stöchiometrien zugeordnet werden. Das Röntgenphotoelektronenspektrum bestätigt diese Beobachtung, da die Verschiebung des Fe2p-Signals nicht eindeutig auf eine der beiden Oxidationsstufen zurückzuführen ist. Da keine für Fe_2O_3 charakteristischen Satelliten durch Fe^{3+} -Ionen zu erkennen sind, ist dadurch eher auf einen größeren Anteil von Magnetit an der Oberfläche zu schließen, wobei die Anwesenheit beider Eisenoxidphasen nicht ausgeschlossen werden kann. Die Bildung von FeO an der Oberfläche während der Voroxidation kann auf Grundlage beider chemischen Analysen ausgeschlossen werden.

In jedem Fall besitzt nach der Voroxidation die an der Oberfläche befindliche Eisenoxidspezies eine sehr ungeordnete Struktur und nur geringe Anteile der Oberfläche sind kristallin, was aus der SPA-LEED-Messung abgeleitet werden kann. Der im Vergleich zu der schwachen Reflexintensität hohe Untergrund deutet hingegen auf viele Punktdefekte hin.

Heizen im UHV

Bei den beiden Heizdurchgängen im Ultrahochvakuum konnte durch die Analyse der integralen Intensität des $Fe(002)_B$ -Reflexes auf eine Zunahme in der kristallinen Eisenmenge geschlossen werden. Diese nimmt von der Voroxidation mit 2% über den ersten Heizdurchgang bei 300 °C mit 4% bis zum zweiten Heizvorgang bei 400 °C mit einem Anteil von 5% kontinuierlich zu. Dennoch bleibt der reine Eisenanteil relativ zur gesamten Oxidschicht sehr klein. Die geringe Zunahme des Anteils an kristallinen Eisenstrukturen kann durch eine mögliche Desorption von Sauerstoff beim Heizen im UHV erklärt werden. Gegen diese Annahme spricht, dass die freigelegten Atomplätze, welche bei der Desorption des Sauerstoffs entstehen, durch andere Sauerstoffatome aus der Schicht besetzt werden können. Möglicherweise ist die dafür notwendige Diffusion des Sauerstoffs innerhalb der Oxidschicht aber zu langsam, sodass ein Teil der frei gewordenen Plätze nach dem Heizdurchgang bestehen bleibt und somit ein etwas größerer Eisenanteil registriert werden kann.

Nach den Heizdurchgängen konnten bereits Reflexe auf der $(0\frac{1}{2})$ -Beugungsstange registriert werden, welche einzig den in der Spinell-Struktur kristallisierenden Eisenoxidphasen von γ -Fe₂O₃ oder Fe₃O₄ zugeordnet werden können. Daraus lässt sich schließen, dass sich in der Schicht entweder eine der beiden Phasen oder aber beide Phasen parallel gebildet haben. Auch wenn die relativ geringe Intensität von der niedrigen zur hohen Heiztemperatur leicht ansteigt, kann auf einen relativ geringen Anteil des Spinellstrukturierten Eisenoxids in der Schicht geschlossen werden.

Durch die XRR-Messungen wurde deutlich, dass sich die Gesamtschichtdicke während der beiden Heizvorgänge nicht geändert hat. Dies ist nachzuvollziehen, da einerseits keine weiteren Eisenstrukturen oxidiert wurden und demnach auch keine vertikale Expansion des Films stattfinden konnte. Andererseits hätte die Schichtdicke aufgrund der Desorption von Sauerstoff wieder abnehmen können. Die Zunahme des Eisenanteils in der Schicht ist jedoch so gering, dass mögliche Auswirkungen auf die Schichtdicke nicht zu registrieren sind.

In der Analyse durch XPS können die Spektren zwar nicht eindeutig einer Oxidationsstufe zugeordnet werden, jedoch wird eine geringe Verschiebung des Fe2p-Signals zu niedrigeren Bindungsenergien als bei den anderen Versuchsdurchgängen registriert. Die Position des Fe2p_{3/2}-Linie stimmt zwar nicht mit der exakten Position der Linie bei FeO überein, jedoch ist direkt neben diesem Peak ein Satellit zu höheren Bindungsenergien zu erahnen. Dieser deutet ebenfalls auf Fe²⁺-Ionen und damit auf eine Reduktion an der Oberfläche zu FeO hin. Diese Annahme kann durch die Ergebnisse aus den AUGER-Spektren bestätigt werden, da aus dem Verhältnis des Sauerstoff- und Eisensignals ein relativer Sauerstoffanteil von $I_O^{rel}(300 \, {}^{\circ}C) = 0,53(2)$ bzw. $I_O^{rel}(400 \, {}^{\circ}C) = 0,52(2)$ an der Oberfläche ermittelt werden konnte. Diese Werte stimmen mit dem Anteil an Sauerstoff in FeO überein und stehen im Einklang zu den XPS-Messungen, wodurch eine Reduktion des Oxids zumindest an der Oberfläche belegt werden kann.

Aus den SPA-LEED-Messungen kann eine (2×1) -Oberflächenstruktur in zwei um 90° zueinander verdrehten Domänen abgeleitet werden. Zusätzlich tritt an der Oberfläche eine (2×2) -Überstruktur mit wesentlich geringerer Ordnung auf. Daraus lässt sich schließen, dass die vorherrschende FeO-Oberfläche zum Großteil eine (2×1) -Oberflächenstruktur ausbildet und nur ein geringer Anteil in der (2×2) -Struktur kristallisiert. Unter der Annahme, dass ein großer Anteil der Oberfläche aus Wüstit besteht, kann die (2×1) -Überstruktur durch ein sogenanntes "*missing row*"-Modell beschrieben werden, welches schematisch in Abbildung 5.40 dargestellt ist.



Abbildung 5.40: (2×1) -Überstruktur von FeO in der Draufsicht in a), sowie in der Seitenansicht in b) gemäß dem "*missing row*"-Modell.

Nachoxidation

Beim Vorgang der Nachoxidation konnte in den GIXRD-Messungen bei der am ESRF hergestellten Schicht kein Reflex einer kristallinen Eisenstruktur mehr registriert werden, sodass mit diesem Versuchsschritt eine vollständig durchoxidierte Schicht erreicht wurde. Der Schichtanteil, welcher in der Spinell-Struktur (γ -Fe₂O₃ oder Fe₃O₄) kristallisiert, wurde bei beiden Nachoxidationen jeweils dicker, was aus der Analyse der Halbwertsbreite des $(113)_B^{Sp}$ -Reflexes auf der $(0\frac{1}{2})$ -Beugungsstange abgeleitet werden konnte. Aus der integralen Intensität dieses Reflexes konnten wiederum Aussagen über die Menge der Spinell-strukturierten Anteile getroffen werden. Diese ist für den Oxidationsvorgang bei 400 °C am größten und fällt bei 450 °C auf einen Wert vergleichbar zu dem beim ersten UHV-Heizvorgang ab. Die bei diesem letzten Oxidationsschritt bei 450 °C gleichzeitige vertikale Ausdehnung der in der Spinell-Struktur kristallin vorliegenden Anteile lässt den Schluss zu, dass die laterale Größe dieser kristallinen Strukturen abnimmt.

Die XRR-Messungen weisen keine so deutlichen Oszillationen wie bei den vorigen Versuchsdurchgängen auf, was auf eine hohe Rauheit der Schicht zurückzuführen ist. Zudem ist die Gesamtschichtdicke für beide nachoxidierten Schichten gleich und deutlich größer als bei den vorigen Schichten. Diese Zunahme in der vertikalen Schichtdicke ist auf die Oxidation der restlichen Eisenanteile zurückzuführen, da hierfür erneut Sauerstoffatome in das Eisengitter eindringen und eine Expansion der Einheitszellen verursachen.

An der Oberfläche der nachoxidierten Schichten kann aufgrund der Position des Fe2p-Signals im XP-Spektrum, ähnlich wie bei der Voroxidation, keine eindeutige Zuordnung zu einer der Oxidationsphasen Fe₂O₃ oder Fe₃O₄ erfolgen. Da jedoch keine für Fe³⁺-Ionen charakteristischen Satelliten zu erkennen sind, deuten die Fe2p-Signale eher auf Fe₃O₄ hin. Ein Vorliegen beider Oxidphasen an der Oberfläche kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Diese Beobachtungen werden durch die AUGER-Spektren bestätigt, wobei für die beiden Temperaturen von 400 °C und 450 °C jeweils Sauerstoffanteile von 0,57(2) bzw. 0,56(2) an der Oberfläche ermittelt werden konnten. Diese Werte stimmen mit dem Anteil an Sauerstoff in Magnetit überein, sodass auf einen großen Anteil dieser Oxidationsstufe an der Oberfläche geschlossen werden kann. Dabei ist jedoch nicht vollständig auszuschließen, dass noch ein kleiner Teil der Oberfläche die Stöchiometrie Fe₂O₃ besitzt.

Zusätzlich nimmt der Sauerstoffanteil an der Oberfläche mit noch höheren Temperaturen weiter ab. Dies ist erneut auf die Sauerstoffdesorption von der Oberfläche in die Umgebung zurückzuführen, obwohl die Probe in einer Sauerstoffatmosphäre mit $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar getempert wurde. Die verwendeten Probentemperaturen reichen demnach aus, die Schicht auch in dünner Sauerstoffatmosphäre zu reduzieren. Bei der höchsten Temperatur von 600 °C stimmt der Anteil an Sauerstoff von 0,52(2) an der Oberfläche wieder mit dem von FeO überein, sodass davon ausgegangen wird, dass dieser niedrigste Oxidationszustand auf einem Großteil der Oberfläche erreicht wurde. Bei den Oxidationsschritten von 450 °C - 550 °C liegt der Sauerstoffanteil zwischen dem von Magnetit und dem von FeO, sodass beide Eisenoxidspezies an der Oberfläche vorhanden sind.

Die SPA-LEED-Messsungen der nachoxidierten Schichten ergaben Aufschluss über die jeweils vorliegende Oberflächenstruktur. Einzig bei einer Probentemperatur von 400 °C ist eine für Magnetit charakteristische $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R45°-Überstruktur im Beugungsbild zu erkennen. Dies kann als sicheres Anzeichen für einen Großteil von Magnetit an der Oberfläche gedeutet werden und steht zum einen im Einklang mit den GIXRD-Messungen, bei denen für diese Schicht der größte Anteil einer Spinell-Struktur registriert wurde. Auch die XPS- und AES-Messungen stimmen mit der Annahme einer Fe₃O₄-Oberfläche überein und weisen keine widersprüchlichen Anzeichen auf.

Im Gegensatz dazu besitzt die Oberfläche der bei Temperaturen von $500 \,^{\circ}\text{C}$ - $600 \,^{\circ}\text{C}$ nachoxidierten Probe eine (3×6)-Überstruktur in zwei um 90° zueinander verdrehten Domänen. Den AES-Messungen zufolge kann mit höherer Temperatur auf einen großen Anteil von FeO an der Oberfläche geschlossen werden. Dadurch wird davon ausgegangen, dass die beobachteten Reflexe auf eine Überstruktur der FeO(001)-Oberfläche zurückzuführen sind.

Der Temperdurchgang bei 450 °C weist Reflexe beider beobachteten Strukturen auf, wodurch davon ausgegangen wird, dass bei diesem Zwischenschritt ein Übergang von der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R45°- zu der (3×6)-Überstruktur erfolgt und noch Anteile beider Strukturen und somit auch beider Oxidationsphasen (FeO und Fe₃O₄) auf der Oberfläche vorhanden sind.

Weiterhin weisen die Beugungsbilder ab $T > 500 \,^{\circ}C$ bereits scharfe Reflexe der quadratischen (1×1)-Oberflächenstruktur von Ag(001) auf. Dies bedeutet, dass lateral weit ausgedehnte und gut geordnete Bereiche der Oberfläche durch kristalline Silberstrukturen geprägt sind. Der relative Silberanteil an der Oberfläche ist dem AUGER-Spektrum zufolge jedoch sehr klein (siehe Abbildung 5.30 e)).

Eine Möglichkeit, die als Erklärung der schmalen und intensiven Silberreflexe neben den breiteren Reflexen der (3×6)-Überstruktur dienen kann, ist die Annahme einer Silbersegregation durch die Oxidschicht bis zur Oberfläche. Dabei könnte die Segregation wie zuvor bereits die Oxdiation - entlang von Korngrenzen erfolgen, sodass sich säulenförmige Silberstrukturen bilden, die für höhere Temperaturen immer weiter ansteigen, bis sie an die Oberfläche treffen. Die Oberfläche wäre diesem Modell zufolge von wenigen gut geordneten Silberbereichen zwischen den kristallinen Strukturen des Eisenoxids geprägt, was die beobachteten Reflexe erzeugen würde. Gegen diese Vermutung spricht das Verhältnis der Oberflächenenergien von Ag und Eisenoxid. Die Oberflächenenergie γ_{Ag} ist deutlich größer als die der verschiedenen Eisenoxide, sodass beim Erreichen der Oberfläche durch die Silbersegregation, sich das Silber benetzend auf der Eisenoxidoberfläche verteilen würde. Dadurch würde wahrscheinlich wiederum die Überstruktur an der Oberfläche beeinflusst werden, was in den Beugungsbildern jedoch nicht zu erkennen ist. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der schmalen und intensiven Silberreflexe neben den breiten Überstrukturreflexen ist die Bildung von großen 3D-Inseln des Eisenoxids bei der Erhöhung der Temperatur. Um den Materialtransport des Oxids nach oben voranzutreiben, sind dabei hohe Temperaturen notwendig. Die Formation solcher 3D-Inseln kann infolgedessen dazu führen, dass Bereiche des Substrats freigelegt werden, sodass diese mit zum Beugungsmuster beitragen. Das Prinzip des 3D-Inselwachstums mit steigender Termperatur während der Nachoxidation ist schematisch in Abbildung 5.41 dargestellt.



Abbildung 5.41: Schematisches Modell der 3D-Inselbildung der Eisenoxidschicht während der Nachoxidation bei a) 400 °C, b) 450 °C und c) 600 °C. In c) sind wenige gut geordnete Bereiche der Ag(001)-Oberfläche freigelegt worden.

6 Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war zum einen die Untersuchung des Wachstums von Eisen auf dem Substrat Ag(001). Zum anderen wurde das Oxidationsverhalten der hergestellten Eisenschicht untersucht, wobei die Versuchsparameter Probentemperatur und Sauerstoffpartialdruck variiert wurden. Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung möglichst großer Anteile an Magnetit (Fe₃O₄) in der Eisenoxidschicht.

Als Messmethoden zur Bestimmung der Strukturen innerhalb der Schicht dienten XRD bzw. GIXRD, während XRR-Messungen zur Schichtdickenbestimmung genutzt werden konnten. Zur Charakterisierung der Oberflächenstruktur wurden die Messmethoden LEED und SPA-LEED eingesetzt. Diese strukturellen Untersuchungen konnten durch die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche mittels XPS und AES ergänzt werden.

Die Untersuchungen zum Eisenwachstum durch SPA-LEED und GIXRD haben gezeigt, dass bis zu einer kritischen Schichtdicke von etwa 6 ML Eisen anfangs amorph auf Ag(001) aufwächst. Erst für größere Schichtdicken ist ein kristallines Wachstum festzustellen, wobei gezeigt wurde, dass auch der vorerst amorphe Eisenanteil ab Beginn des kristallinen Wachstums rekristallisiert.

Für dünne, kristalline Eisenschichten bis zu einer Dicke von $22 \,\mathrm{ML}_{\mathrm{Fe}(001)}$ ist im SPA-LEED-Beugungsbild neben der für Fe(001) zu erwartenden quadratischen (1×1)-Oberflächenstruktur eine schwache ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Überstruktur zu erkennen, welche auf die Segregation von Silber zurückgeführt werden kann. Für dicke Schichten weist die Oberfläche große, gut geordnete Bereiche und wenige Defekte auf. Dabei steigt die Terrassenbreite mit zunehmender Schichtdicke an, wodurch die Oberfläche immer glatter wird.

Das Vorgehen zur Untersuchung der Oxidation der hergestellten Schicht konnte in die drei aufeinanderfolgenden Versuchsschritte der Voroxidation bei $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar und T = 150 °C, des Heizens im UHV (T = 300 °C - 400 °C), sowie der abschließenden Nachoxidation ($p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar, T = 400 °C - 600 °C) unterteilt werden.

Die Voroxidation diente der ersten Oxidation der Eisenschicht und einer Dämpfung der Silbersegregation durch die Oxidschicht. Es konnte festgestellt werden, dass die Oxidation der Eisenschicht durch die Diffusion des Sauerstoffs entlang von Korngrenzen in der Schicht bestimmt wird. Die chemischen Oberflächenanalysen AES und XPS weisen auf die Oxidationsphasen Fe_2O_3 und Fe_3O_4 hin, welche jedoch eine zum Großteil ungeordnete Struktur aufweisen, was durch die SPA-LEED-Messungen gezeigt werden konnte.

Durch die Heizvorgänge im UHV konnte die Schicht und insbesondere die Oberfläche bis zur Oxidationsstufe von FeO reduziert werden, welche an der Oberfläche eine (2×1) -Überstruktur in zwei um 90° zueinander verdrehten Domänen bildet.

Durch die Nachoxidation bei 400 °C und $p(O_2) = 1 \cdot 10^{-5}$ mbar konnte der größte kristalline Anteil an Magnetit in der Schicht hergestellt werden. Die Oberfläche weist in diesem Fall eine für Fe₃O₄ charakteristische ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Überstruktur auf. Für höhere Temperaturen bis 600 °C reduziert sich die Eisenoxidspezies erneut zu FeO und bildet an der Oberfläche eine (3×6)-Überstruktur in zwei Domänen.

Für diese hohen Temperaturen kann ein Modell von 3D-Inseln des Eisenoxids dienen,

welche durch einen Materialtransport in vertikaler Richtung entstehen und Bereiche des Substrats freilegen. Zur Überprüfung dieses Oberflächenmodells wäre es daher für zukünftige Untersuchungen auch interessant, bildgebende Verfahren wie beispielsweise *Atomic Force Microscopy* (AFM) zu nutzen.

Außerdem konnte nur bei dem Versuchsschritt der ersten Nachoxidation ein signifikanter Anteil von Fe_3O_4 in der Schicht sowie an der Oberfläche hergestellt werden. Für die nachfolgenden Oxidationen bei höheren Temperaturen wird diese Eisenoxidphase wieder reduziert. Deshalb kann in zukünftigen Untersuchungen die Nachoxidationen bei noch tieferen Temperaturen unter 400 °C durchgeführt werden. Möglicherweise setzt die Reduktion des Films bereits unterhalb von 400 °C ein, womit durch tiefere Temperaturen eventuell ein größerer Anteil an kristallinem Magnetit hergestellt werden kann.
Literatur

- ERTL, G.; KÖZINGER, H.; WEITKAMP, J.: Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH, 1997
- [2] CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U.: The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences an Uses. Wiley-VCH, 2003
- [3] BAIBACH, M. N.; BROTO, J.; FERT, A.; DAU, F. Nguyen V.; PETROFF, F.; ETIENNE, P.; CREUZET, G.; FRIEDRICH, A.; CHAZELAS, J.: Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. In: *Physical Review Letters* 61 (1998), S. 2472
- [4] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2006
- [5] HERZOG, P.; KOPITZKI, K.: Einführung in die Festkörperphysik. Teubner, 2002
- [6] FEIDENHANSL, R.: Surface structure determination by x-ray diffraction. In: Surface Science reports 10 (1989), S. 105–188
- [7] ROBINSON, I. K.; TWEET, D. J.: Surface x-ray diffraction. In: *Reports on Progress in Physics* 55 (1992), S. 599–651
- [8] WILKENS, H.: Phase transitions of rare earth oxide films grown on Si(111), Universität Osnabrück, Doktorarbeit, 2014
- [9] BERTRAM, F.: The structure of ultrathin iron oxide films studied by x-ray diffraction, Universität Osnabrück, Diss., 2012
- [10] BRUNS, D.: Structure and morphology of ultrathin iron and iron oxide films on Ag(001), Universität Osnabrück, Diss., 2012
- [11] GEVERS, S.: Praseodymia on non-passivated and passivated Si(111) surfaces, Universität Osnabrück, Diss., 2010
- [12] HOEGEN, M. H.: Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 214 (1999), S. 591–629 und 684–721
- [13] LENT, C. S.; COHEN, P. I.: Diffraction from stepped surfaces. In: Surface Science 139 (1984), S. 121–154
- [14] WOLLSCHLÄGER, J.: Ordnungsvorgänge in einatomaren Metallschichten auf hochindizierten Metallflächen, Universität Hannover, Doktorarbeit, 1990
- [15] WOLLSCHLÄGER, J. ; FALTA, J. ; HENZLER, M.: Electron Diffraction at Stepped Homogeneous and Inhomogeneous Surfaces. In: Applied Physics A 50 (1990), S. 57–68
- [16] WOLLSCHLÄGER, J.: Diffraction from surfaces with randomly distributed structural defects. In: Surface Science 328 (1995), S. 325–336

- [17] AUGER, P.: Sur L'Effet Photoélectrique Composé. In: Le Journal de Physique et le Radium 6 (1925), S. 205–208
- [18] VICKERMANN, J. C.: Surface Analysis The Principle Techniques. Wiley, 1997
- [19] SEAH, M. P.; DENCH, W. A.: Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids. In: Surface and Interface Analysis 1 (1979), S. 2–11
- [20] OURA, K.; LIFSHITS, V. G.; SARANIN, A. A.; ZOTOV, A. V.; KATAYAMA, M.: Surface Science - An Introduction. Springer, 2003
- [21] DAVIS, Lawrence E. ; MACDONALD, Noel C. ; PALMBERG, Paul W. ; RIACH, Gerald E. ; WEBER, Roland E.: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. second edition. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1976
- [22] MRÓZ, S.: Physical foundation of quantitative AUGER analysis. In: Progress in Surface Science 46 (1994), S. 377–437
- [23] BOCQUET, A. E. ; MIZOKAWA, T. ; SAITOH, T. ; NAMATAME, H. ; FUJIMORI, A.: Electronic structure of 3d-transition-metal compounds by analysis of the 2p core-level photoemission spectra. In: *Physical Review B* 46 (1992), S. 3771–3784
- [24] SCHEITHAUER, U. ; MEYER, G. ; HENZLER, M.: A new LEED Instrument for Quantitative Spot Profile Analysis. In: Surface Science 178 (1986), S. 441–451
- [25] GEVERS, S.: SPA-LEED-Untersuchungen von Praseodymoxidschichten auf Si(111)-Substraten, Universität Osnabrück, Diplomarbeit, 2007
- [26] KNOBELER, A.: Praseodymoxidschichten auf Bor-passivierten Si(111)-Oberflächen, Universität Osnabrück, Diplomarbeit, 2010
- [27] RUBIO-ZUAZO, J.; ESCHER, M.; MERKEL, M.; CASTRO, G. R.: High Voltage-Cylinder Sector Analyzer 300/15: A cylindrical sector analyzer for electron kinetic energies up to 15 keV. In: *Review of Scientific Instruments* 81 (2010), S. 1–8
- [28] RUBIO-ZUAZO, J.; ESCHER, M.; MERKEL, M.; CASTRO, G. R.: A novel electrostatic electron analyzer for Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy (up to 15 keV). In: *Journal of Physics: Conference Series* 100 (2008), S. 1–4
- [29] OTTE, C.: Rastertunnelmikroskopie an epitaktischen Eisenschichten auf MgO(001), Universität Osnabrück, Diplomarbeit, 2011
- [30] SAUERBREY, G.: Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. In: Zeitschrift für Physik 155 (1959), S. 206–222
- [31] WINTER, M.: WebElements. www.webelements.com. Version: 2012
- BÜRGLER, D. E.; SCHMIDT, C. M.; SCHALLER, D. M.; MEISINGER, F.; HOFER, R.; GÜNTHERODT, H.-J.: Optimized epitaxial growth of Fe on Ag(001). In: *Physical Review B* 56 (1997), S. 4149–4158

- [33] HEINRICH, B.; URQUHART, K. B.; ARROTT, A. S.; COCHRAN, J. F.; MYRTLE, K.; PURCELL, S. T.: Ferromagnetic resonance in ultrahigh vacuum of bcc Fe(001) films grown on Ag(001). In: *Physical Review Letters* 59 (1987), S. 1756–1759
- [34] HAZEN, R. M. ; JEANLOZ, R.: Wustite (Fe_{1- δ}O): a review of its defect structure and physical properties. In: *Reviews of Geophysics* 22 (1984), S. 37–46
- [35] LANGELAAR, M. H.; BOERMA, D. O.: Fe adatoms on Ag(100): site exchange and mobility. In: Surface Science 395 (1998), S. 131–137
- [36] OHRING, M.: Materials Science of Thin Films. Academic Press, 2002
- [37] MASSOUD, H. Z.: Growth Kinetics and Electrical Properties of Ultrathin Silicon-Dioxide Layers. In: ECS Transactions 2 (2006), S. 189–203
- [38] ERTL, G.; KÜPPERS, J.: Low Energy Electrons and Surface Chemistry. VCH, 1985
- [39] JENTSCH, S.: Anfangsstadien des epitaktischen Wachstums von Eisenoxidfilmen auf Ag(001), Universität Osnabrück, Masterarbeit, 2012
- [40] KLEIN, C.; NABBEFELD, T.; HATTAB, H.; MEYER, D.; JNAWALI, G.; KAMMLER, M.; HERINGDORF, F.-J. M.; GOLLA-FRANZ, A.; SCHMIDT, T.; MÜLLER, B.; HENZLER, M.; HOEGEN, M. H.: Lost in reciprocal space? Determination of the scattering condition in spot profile analysis low-energy electron diffraction. In: *Review of Scientific Instruments* 82 (2011), S. 1–7
- [41] LANGER, T.: Untersuchung ultradünner Schichten mit AUGER-Spektroskopie, Universität Osnabrück, Diplomarbeit, 2008
- [42] PHYSICAL ELECTRONICS DIVISION: Technical Manual Model 10-155 Cylindrical Auger Electron Optics. MN 55344. 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie: Perkin Elmer
- [43] RODEWALD, J.: Thermische Stabilität von ultradünnen Ge-Schichten auf $Pr_2O_3/Si(111)$, Universität Osnabrück, Bachelorarbeit, 2011
- [44] SAMSONOV, G. V.: The Oxide Handbook. IFI/Plenum, 1982
- [45] SCHMIDT, T.: Entwicklung einer verbesserten Elektronenbeugungsapparatur, Institut für Festkörperphysik Hannover, Diplomarbeit, 1990
- [46] SCHUCKMANN, O.: Plasmamodifizierung von Praseodym- und Ceroxidschichten, Universität Osnabrück, Masterarbeit, 2012
- [47] WOLLSCHLÄGER, J.; LUO, E. Z.; HENZLER, M.: Thermal roughness of the homogeneous and inhomogeneous Cu(311) surface studied by high-resolution low-energy electron diffraction. In: *Physical Review B* 44 (1991), S. 13031 – 13041

Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzip eines GMR.	1
2.1	Prinzipieller Aufbau eines Volumenkristalls.	3
2.2	Die zweidimensionalen BRAVAIS-Gitter.	4
2.3	N-Spalt-Funktion für das Beispiel $N = 8. \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	9
2.4	Prinzipskizze des reziproken Raumes.	10
2.5	Schematische Skizze eines halbunendlichen Kristalls.	10
2.6	Schematische Skizze einer dünnen Schicht.	11
2.7	Einige Beispiele für säulenförmige Einheitszellen.	13
2.8	Polarplot des Betragsquadrates der Streuamplitude von Elektronen	13
2.9	Gangunterschied Δq bei der Beugung von zwei Elektronenwellen	16
2.10	Modell einer Oberfläche mit monoatomaren Stufen der Höhe d	18
2.11	Abhängigkeit des Reflexprofils von der Streuphase $S.$	19
2.12	Verlauf der G(S)-Kurven für ein Zweischichtsystem.	21
2.13	Verlauf der G(S)-Kurve für ein Zweischichtsystem mit $\theta = 0.5.$	22
2.14	Verlauf der Halbwertsbreite für eine raue Oberfläche.	24
2.15	Ideale Oberfläche und Mosaike.	25
2.16	Verlauf der Halbwertsbreite für eine gestufte Oberfläche mit Mosaiken.	26
2.17	Prinzip des AUGER-Prozesses in einem Atom.	27
2.18	Emissionswahrscheinlichkeit Röntgenphotonen und Augerelektronen	28
2.19	Universalkurve der mittleren freien Weglänge von Elektronen.	28
2.20	AUGER-Sensitivitäten für verschiedene Elemente und Übergänge.	29
2.21	Emission eines Augerelektrons.	30
2.22	Energiediagramm am Beispiel eines XPS-Prozesses bei Aluminium	32
2.23	Reflektivität eines dünnen Films auf einem Substrat.	35
2.24	Simulation der Reflektivität eines Fe/Ag-Systems	36
3.1	Foto und Prinzipskizze der verwendeten UHV-Kammer	37
3.2	Schematischer Aufbau der SPA-LEED-Apparatur.	38
3.3	Ewald-Konstruktionen für die LEED- und die SPA-LEED-Optik	39
3.4	Schematischer Aufbau des Augerelektronenspektrometers	40
3.5	Schematischer Aufbau des Röntgenphotoelektronenspektrometers	41
3.6	Schematische Skizze des verwendeten sechs-Kreis-Diffraktometers	42
3.7	Schematischer Aufbau des verwendeten Eisenverdampfers	43
4.1	Skizze der fcc-Struktur der Volumeneinheitszelle von Silber.	45
4.2	Skizze der $Ag(001)$ -Oberfläche.	45
4.3	Skizze der bcc-Struktur der Volumeneinheitszelle von Eisen.	46
4.4	Skizze des Wachstums von Fe (001) auf Ag (001)	47
4.5	Schematische Darstellung der Volumeneinheitszelle von FeO	47
4.6	Schematische Skizze der Volumeneinheitszelle von Fe_3O_4	48
4.7	Darstellung der $(K=0)$ -Ebene im reziproken Raum	50
5.1	LEED-Bild und XP-Spektrum eines sauberen Silbersubstrats	52
5.2	SPA-LEED-Bild und AUGER-Spektrum eines sauberen Silbersubstrats	52
5.3	(11)-Beugungsstange während des Aufdampfvorgangs	54
5.4	$Fe(112)_B$ -Reflex nach dem Aufdampfen	54

5.5	Integrale Intensität und Halbwertsbreite des $Fe(112)_B$ -Reflexes	55
5.6	Position des $Fe(112)_B$ -Reflexes auf der (11)-Stange.	57
5.7	AUGER-Spektren für unterschiedliche Aufdampfzeiten.	58
5.8	Peak-to-Peak-Verhältnis des Fe_{LMM} - und zu dem des Ag_{MNN} -Signals	59
5.9	2D-SPA-LEED-Bilder für verschiedene Aufdampfzeiten.	61
5.10	(00)-Beugungsstangen im Querschnitt für verschiedene Aufdampfzeiten.	62
5.11	Verlauf der maximalen Reflexintensität auf der (00)-Beugungsstange.	63
5.12	1D-Scan des (00)-Reflexes der Eisenschicht entlang der (10) -Richtung	63
5.13	Halbwertsbreiten der diffusen Schulter des (00)-Reflexes.	65
5.14	Ergebnisse aus der Halbwertsbreitenanalyse.	66
5.15	Verlauf der integralen Spitzenintensität des (00)-Reflexes.	68
5.16	Ergebnisse der G(S)-Analyse für verschiedene Aufdampfzeiten.	69
5.17	Draufsicht und Seitenansicht der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R45°-Überstruktur.	72
5.18	$Fe(112)_B$ -Reflex auf der (11)-Beugungsstange.	74
5.19	Integrale Intensität und Halbwertsbreite des $Fe(112)_B$ -Reflexes	74
5.20	Verläufe für die Schichtdicke des kristallinen Eisens.	75
5.21	XRD-Messung nach der Voroxidation und nach dem Eisenwachstum	76
5.22	(10)-Beugungsstangen nach dem Heizen im UHV.	77
5.23	XRD-Messungen nach dem Heizen im UHV	78
5.24	$(0\frac{1}{2})$ -Beugungsstangen nach dem Heizen im UHV	79
5.25	(10)-Beugungsstange für den Vorgang der Nachoxidation bei 400 °C	80
5.26	$(0\frac{1}{2})$ -Beugungsstangen für die Vorgänge der Nachoxidation.	81
5.27	XRR-Messungen für die verschiedenen Versuchsschritte.	82
5.28	XPS-Messungen für die verschiedenen Versuchsschritte.	84
5.29	AUGER-Spektren für die voroxidierte und die im UHV geheizte Schicht.	85
5.30	AUGER-Spektren der nachoxidierten Schichten.	86
5.31	Relative Intensität des O_{KLL} -Signals	86
5.32	2D-SPA-LEED-Bilder für die voroxidierte und im UHV geheizte Schicht.	88
5.33	Linescans über den (00)-Reflex in $\langle 10 \rangle$ -Richtung und in $\langle 11 \rangle$ -Richtung.	89
5.34	2D-SPA-LEED-Bilder für die durchgeführten Nachoxidationen	91
5.35	Linescans über den (00)-Reflex und in $\langle 10 \rangle$ - sowie in $\langle 11 \rangle$ -Richtung	92
5.36	Querschnitt durch den reziproken Raum in $\langle 10 \rangle$ - und in $\langle 11 \rangle$ -Richtung.	93
5.37	Linescan bei $K_x = 2/3$ im Bereich von -60 % BZ < $K_y < 60$ % BZ.	94
5.38	Linescan für $K_y = 0$ in (10) -Richtung.	95
5.39	Schematisches Prinzip der Diffusion entlang von Korngrenzen	97
5.40	(2×1) -Überstruktur von FeO.	99
5.41	Modell der 3D-Inselbildung der Eisenoxidschicht.	101

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Joachim Wollschläger für die Ermöglichung dieser Arbeit bedanken. Er hat sich stets die Zeit genommen, sich meinen Fragen zu stellen und sie ausgiebig zu beantworten.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Dr. Karsten Küpper, der sich bereit erklärt hat, die Position des Zweitgutachters zu übernehmen.

Weiterhin danke ich Daniel Bruns für die zumindest zeitweise Betreuung der Arbeit.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei meinen Bürokollegen Sören Lindemann, Nico Pathé und Tim Röwekamp, die für eine wirklich gute Arbeitsatmosphäre gesorgt haben und immer ein offenes Ohr bei Fragen und Diskussionen jeglicher Art hatten.

Außerdem sei an dieser Stelle Henrik Wilkens für die ein oder andere Korrektur in dieser Arbeit gedankt.

Des Weiteren möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe "Dünne Schichten und Grenzflächen" für die sehr angenehme Atmosphäre während der Arbeit und bei außeruniversitären Veranstaltungen bedanken.

Vor allem meinen Eltern gilt ein besonderer Dank für die uneingeschränkte Unterstützung in allen Lebenslagen. Ohne euren Rückhalt wäre es gar nicht erst zu diesem Abschluss gekommen.

Ein weiterer Dank gilt meiner Freundin Christina, die meine Abwesenheit und meine Launen zum Ende der Arbeit ertragen musste und mich über die gesamte Zeit unterstützt hat.

Vielen Dank!

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

Osnabrück, den 31. März 2014

Jari Rodewald