## Herstellung und Charakterisierung von Eisenoxidschichten



Masterarbeit vorgelegt im Rahmen der Master-Prüfung für den Studiengang Master Materialwissenschaften

von

#### **Oliver Höfert**

Matrikel-Nummer: 904603

Erstprüfer: Prof. Dr. J. Wollschläger Zweitprüfer: Prof. Dr. M. Neumann

Osnabrück, 2. März 2009

### Inhaltsverzeichnis

1	1 Einleitung								
<b>2</b>	Physikalische Grundlagen 7								
	2.1 Beugung niederenergetischer Elektronen								
		2.1.1	Kinematische Elektronenbeugung	7					
		2.1.2	Laue-Bedingungen an Oberflächen	10					
		2.1.3	Streuphase	11					
		2.1.4	SPA-LEED Analyse	12					
	2.2	2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie							
		2.2.1	Grundlegendes Prinzip	14					
		2.2.2	Analyse der XPS-Spektren	16					
		2.2.3	Untergrundintensität	17					
		2.2.4	Messung mehrerer Rumpfniveau-Linien und deren Auf-						
			spaltung in Dubletts	17					
		2.2.5	Final-State-Effekte	18					
		2.2.6	Chemical Shift	19					
		2.2.7	Satellitenlinien	19					
		2.2.8	Augerlinien	20					
	2.3	Röntg	enreflektometrie (XRR)	20					
		2.3.1	Reflexion an Schichtsystemen	21					
		2.3.2	Rauigkeiten	23					
3	Materialsystem 25								
	3.1	Substi	rat Magnesiumoxid	25					
	3.2	Eisenc	oxid	25					
		3.2.1	$Fe_{1-x}O$ - Wüstit	25					
		3.2.2	$Fe_2O_3$ - Maghemit und Hämatit	26					
		3.2.3	$Fe_3O_4$ - Magnetit	26					
4	Experimenteller Aufbau 31								
	4.1	Ultrahochvakuum							
	4.2	UHV-	Kammer XPS/LEED	32					
	±• <b>=</b>	4.2.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	32					
		4.2.2	LEED-Apparatur	34					
		4.2.3	Probenpräparation	34					
	4.3	UHV-	Kammer SPA-LEED	39					
	1.0	4.3.1	SPA-LEED	39					

#### INHALTSVERZEICHNIS

	4.4	4.3.2 Hasyla	Probenp ab	räparation	40 40			
5	<b>Prä</b> j 5.1 5.2	iparation Herstellung der Proben						
6	Mes	sergeb	onisse un	d Diskussion	<b>49</b>			
	6.1	Magne	esiumoxid	- Das Substrat	49			
		6.1.1	SPA-LE	ED	49			
		6.1.2	Röntgen	photoelektronenspektroskopie	52			
	6.2	Ungeh	eizte Eise	enoxid-Proben	53			
		6.2.1	Röntgen	photoelektronenspektroskopie	53			
			6.2.1.1	Charakterisierung der Eisenoxidspezies	53			
			6.2.1.2	Stöchiometrisches Verhältnis der $Fe^{2+}$ - und				
				$Fe^{3+}$ -Ionen	53			
			6.2.1.3	Veränderung des Fe3p-Peaks duch die Schicht-				
				dicke des Films	53			
		6.2.2	Röntgen	reflektometrie	57			
			6.2.2.1	Veränderung der Dispersion durch die Schicht-				
				dicke des Films	60			
	6.3	Geheizte und getemperte Eisenoxid-Proben						
		6.3.1	Röntgen	photoelektronenspektroskopie	61			
		6.3.2	Röntgen	reflektometrie	63			
	6.4	Vergle	ich der Pi	roben untereinander	66			
		6.4.1	Rauigkei	iten	66			
		6.4.2	Vergleich	n zwischen den Ergebnissen der XRR- und XRD-				
			Messung	cen	66			
		6.4.3	Siliziums	schicht	68			
7	Zusammenfassung							
8	Ausblick							
9	Abstract							

4

## Kapitel 1 Einleitung

Heteroepitaktisch gewachsene Eisenoxidfilme sind interessant als Modellsysteme für die heterogene Katalyse. Diese Reaktionen spielen sich insbesondere an der Oberfläche ab, deren Struktur und Stöchiometrie eine entscheidende Rolle haben. Heutzutage werden Eisenoxidkatalysatoren schon in der Herstellung von Styren aus Ethylbenzen durch Dehydration eingesetzt. Eisenoxid wird weiterhin als Pigment für Farben oder als Film für Magnetbänder benutzt.

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit werden die physikalischen Grundlagen und Hintergründe der Messmethoden erläutert. Es wird die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED - Low Energy Electron Diffraction) und die Analyse der Beugungsreflexe mittels der Weiterentwicklung SPA-LEED (Spot Profile Analysis - LEED) beschrieben. Anhand der im Folgenden vorgestellten Röntgenphotoelektronenspektroskopie lassen sich chemische Analysen (Identität und Bindungszustand) von Oberflächen durchführen. Als letzte Methode wird dann die Röntgenreflektometrie eingeführt.

Im dritten Kapitel wird auf die verwendeten Materialsysteme eingegangen. Es wird das Substratmaterial Magnesiumoxid (001) und das Filmmaterial Eisenoxid mit seinen verschiedene Eisenoxidspezies vorgestellt.

Im darauf folgenden Kapitel werden die experimentellen Aufbauten in Osnabrück und am Hasylab in Hamburg erläutert. Es werden die eingeführten Messmethoden von der apparativen Seite gezeigt. Insbesondere wird hier auf die technische Umsetzung der Messmethoden eingegangen.

Die Präparation der Proben in den beiden verwendeten UHV-Kammern wird in Kapitel 5 beschrieben.

Im Kapitel Messergebnisse und Diskussion werden die gemessenen Daten dargestellt, interpretiert und mit Daten aus der Literatur in einen größeren Zusammenhang gesetzt. Hierbei wird zuerst das Substrat charakterisiert, um für das folgende Wachstum der Eisenoxidfilme eine bekannte Ausgangssituation zu haben. Dafür werden die Auswertungen von SPA-LEED-Messungen und die chemische Analyse der Magnesiumoxidoberflächen verwendet. Danach werden die fertig gewachsenen Eisenoxidfilme mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und -Reflektometrie (XRR) untersucht. Anschließend wird in diesem Kapitel die Abhängigkeit der Probenrauigkeit von den Wachstumsparametern analysiert. Abschließend werden die Ergebnisse der XRR- und XRD-Auswertungen miteinander verglichen.

Den Abschluss dieser Arbeit bilden die Zusammenfassung und ein Ausblick auf experimentelle Möglichkeiten und neue Fragestellungen.

# Kapitel 2 Physikalische Grundlagen

#### 2.1 Beugung niederenergetischer Elektronen

In diesem Abschnitt wird der theoretische Hintergrund der Beugung niederenergetischer Elektronen erläutert. Anhand dieser Ausführungen können dann entsprechende Auswertungen der experimentellen Ergebnisse vorgenommen werden. Hierbei wird insbesondere auf die Form der einzelnen Beugungsreflexe und auf die Schlussfolgerungen, die sich daraus ergeben, eingegangen.

#### 2.1.1 Kinematische Elektronenbeugung

Elektronenbeugung wird mittels einer Vorrichtung durchgeführt, die aus zwei wesentlichen Teilen besteht: Eine Elektronenkanone liefert einen Strahl von Elektronen mit einer möglichst kleinen Geschwindigkeit- und damit Energieund Wellenlängenverteilung. Die reflektierten gebeugten Elektronen werden dann mit einem Leuchtschirm sichtbar gemacht. Technische Details können in Kapitel 4 gefunden werden.

Bei der Untersuchung von Proben mit der Methode LEED (Low Energy Electron Diffraction) erhält man Informationen über die Struktur der Kristalloberfläche. Da die Phaseninformation der gebeugten Elektronenwelle beim Messprozess verloren geht, erhält man nur statistische Größen zur Beschreibung der Oberflächenstruktur. Im Gegensatz zu bildgebenden Verfahren (TEM, AFM, etc), kann eine Aussage zur Oberflächenbeschaffenheit über große Bereiche der Probe getroffen werden.

Um atomare Auflösung zu erreichen, ist es notwendig, dass die Wellenlänge der gebeugten Elektronenwelle in der Größenordnung der atomaren Gitterabstände liegt. Dies ist bei niederenergetischen Elektronen (20 eV - 200eV) der Fall. Für die mathematische Beschreibung des Prozesses ist es zweckmäßig als erstes die Streuung einer Welle an einem Atom zu betrachten.

Für dieses Modell sei  $\vec{k}_0$  der Wellenvektor für die eingehende Welle und  $\vec{k}$  für die ausgehende, gestreute Welle. Die Verschiebung des *n*-ten Atoms vom Ursprungsatom wird mit  $\vec{r}_n$  bezeichnet (siehe Abbildung 2.1). Aufgrund



**Abbildung 2.1** Streuung einer Elektronenwelle an einem zweidimensionalen Gitter von Atomen. Entnommen aus [1]

der großen Entfernung zwischen Elektronenquelle, der Probe und dem Detektor kann man die Fraunhofersche Beugungstheorie anwenden und damit die gestreute Welle als eben betrachten.

Die Amplitude für die gestreute Welle ist:

$$\Psi_0(\vec{k}_0, \vec{k}, \vec{r}_0) = f_0(\vec{k}_0, \vec{k}) e^{ik\vec{r}_0} \tag{2.1}$$

Der Atomformfaktor  $f_0$  wird aus der Verteilung der Elektronen im Atom bestimmt und beinhaltet Informationen über dessen Streuverhalten.

Nun wird das Modell auf ein zweidimensionales Gitter erweitert. Hierbei ist zu beachten, dass jedes *n*-te Atom seinen eigenen Atomformfaktor  $f_n$  besitzt. Dieser ist abhängig von der Elementsorte des Atoms und dessen energetischen Umgebung. Beispielsweise besitzt ein Atom an einer Stufenkante einen anderen Formfaktor als ein Atom auf einer Terrasse. Zudem ist die Streuamplitude des *n*-ten Atoms phasenverschoben gegenüber  $\Psi_0$  um den Streuvektor  $\vec{K} = \vec{k}_0 - \vec{k}$ . Dies ergibt dann als Streuamplitude der *n*-ten Atoms:

$$\Psi_n(\vec{k}_0, \vec{k}, \vec{r}_n) = f_n(\vec{k}_0, \vec{K}) e^{i\vec{k}\vec{r}_0} \cdot e^{i\vec{K}\vec{r}_n}$$
(2.2)

Die Gesamtintensität, welche im Experiment gemessen wird, ist wie folgt mit der Streuamplitude verknüpft:

$$I = |\Psi_n|^2 = I_0 \cdot \underbrace{\left| e^{i\vec{k}}\vec{r_0} \right|^2}_{=1} \cdot \frac{1}{N} \left| \sum_n f_n(\vec{k_0}, \vec{K}) e^{i\vec{k}\vec{r_0}} \right|^2$$
(2.3)

N bezeichnet die gesamte Anzahl der streuenden Atome. Der zu eins gesetzte Ausdruck ist das Betragsquadrat des Einheitskreises. Daher gehen an dieser Stelle die Phaseninformationen der Wellenvektoren am Ort  $\vec{r}$  verloren, so dass es nicht mehr möglich ist, von der Intensität der Elektronenwelle in das reale Abbild der Oberfläche zu transformieren.



Abbildung 2.2 Einige Beispiele für säulenförmige Einheitszellen in der kinematischen Beugung. Entnommen aus [1]

Um die Beschreibung der Elektronenstreuung zu vereinfachen, werden einige Näherungen gemacht. So ist die vorher angesprochene Einzigartigkeit eines jeden Streuzentrums ein Problem, weil die Masse der so benötigten Formfaktoren zu einem erheblichen Rechenaufwand führt. Dieses Problem kann durch die Annahme von säulenförmigen Einheitszellen (siehe Abbildung 2.2) die in das Volumen hineinreichen genähert werden. Stufenkanten mit einem anderen Streuverhalten werden so ausgeglichen und der atomare Formfaktor vereinheitlicht. Die Lage der Einheitszellen wird im Folgenden durch  $\vec{R}_n$  und die Lage der einzelnen Atome in den Einheitszellen durch  $\vec{\gamma}_m$ beschrieben.

Ein weiteres Problem ist der hohe Streuquerschnitt der Elektronen, wodurch es zu Mehrfachstreuung im Volumen kommt. Diese ist jedoch nur durch die dynamische Streutheorie zu behandeln und enorm rechenaufwendig. Bei der Auswertung der Experimente beschränkt man sich auf Aussagen bei denen die Mehrfachstreuung vernachlässigt werden kann, weswegen ist die kinematische Näherung gerechtfertigt ist.

Die Gesamtintensität ergibt sich dann zu:

$$I = \frac{I_0}{N} \cdot \left| \sum_{n,m} f_m(\vec{k}_0, \vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_n + \vec{\gamma}_m)} \right|^2 = \frac{I_0}{N} \underbrace{\left| \sum_m f_m(\vec{k}_0, \vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{\gamma}_m} \right|^2}_{F(\vec{k}_0, \vec{K})} \cdot \underbrace{\left| \sum_n e^{i\vec{K}\vec{R}_n} \right|^2}_{G(\vec{K})}$$
(2.4)

Der Term  $F(\vec{k}_0, \vec{K})$  ist der dynamische Formfaktor und bestimmt die absolute Intensität des Beugungsreflexes. Er ist von der parallelen Komponente von  $\vec{K}$  nur schwach abhängig. Aber er hängt stark vom Betrag des Wellenvektors und damit der Elektronenenergie ab.

Die Form und Position in lateraler Richtung wird durch den Gitterfaktor  $\vec{G}(K)$  beschrieben. Der Gitterfaktor ist daher für die Analyse wichtiger als der Formfaktor.

#### 2.1.2 Laue-Bedingungen an Oberflächen

Nach [1] kann man den Gitterfaktor  $\vec{G}(K)$  auch schreiben als

$$G_{ideal}(\vec{K}_{\perp}) = \sum_{n} e^{i\vec{K}_{||}(\vec{a}_{x}n_{x} + \vec{a}_{y}n_{y})}$$
  
= 
$$\sum_{\vec{G}_{||}} \delta(\vec{K}_{||} - \vec{G}_{||}).$$
(2.5)

Hierbei ist  $G_{\parallel}$  der Gittervektor der Oberfläche (siehe Abbildung 2.3). Die Summation der  $\delta$ -Funktionen stellt das gesamte zweidimensionale Beugungsbild dar, denn es wird über die Laueschen Gleichungen summiert. Im Volumen sind die Laue-Bedingungen auf der sogenannten Ewald-Kugel erfüllt und wenn diese Kugel mit Gitterpunkten schneidet, so kann man Beugungsreflexe beobachten. Diese Gleichungen geben die Position der Reflexe an und definieren damit das Gitter.



Abbildung 2.3 Konstruktion der Beugungsmaxima mit Hilfe der Ewaldkugel. Zunächst wird der eingehende Wellenvektor  $-\vec{k_0}$  auf einen beliebigen Gitterpunkt gelegt. Der Betrag dieses Vektors ist dann der Radius. Vom Mittelpunkt der Kugel wird der ausgehende Strahl  $\vec{k}$  gezeichnet. Verbindet man den eingehenden und ausgehenden Strahl, erhält man den Gittervektor  $\vec{G}$ . Reflexion tritt immer dann auf wenn ein Gitterpunkt auf der Ewaldkugel liegt, also wenn  $\vec{K} = \vec{G}$ . [2]

Beugungsphänomene werden im reziproken Raum beschrieben, so dass sich die Abstände der Beugungsreflexe aus den reziproken Abständen der Einheitszellen im Realraum ergeben. Eine Periodizität mit einer charakteristischen Länge a findet sich im reziproken Raum in einer Kette von Reflexen im Abstand von  $2\pi/a$  wieder. Größere Abstände im Realraum verursachen kleinere Abstände im reziproken Raum. Da sich keine Einheitszellen mehr über der Oberfläche befinden, ist dort der Abstand der Zellen in vertikaler Richtung unendlich groß und damit im reziproken Raum unendlich klein. Es bilden sich Stangen, auf denen jeder Punkt im reziproken Raum auch ein Gitterpunkt ist. Damit ist die Laue-Bedingung an der ganzen Stange erfüllt (Abb.: 2.4) und es tritt deutlich häufiger Beugung auf.



Abbildung 2.4 An der Oberfläche ist der vertikale Abstand der Einheitszellen im reziproken Raum unendlich klein und es ergeben sich Stangen aus Gitterpunkten, an denen die Lauebedingungen erfüllt sind. Der eingezeichnete Kreis ist die Ewaldkugel und die Vektoren geben entsprechend Abbildung 2.3 eine mögliche Konstruktion zur Bestimmung eines Beugungsmaximums an.

#### 2.1.3 Streuphase

Ob an einer Stufe konstruktive oder destruktive Interferenz auftritt wird durch die Streuphase S angegeben.

Durch die Geometrie einer Oberfläche haben zwei gestreute Wellen den Gangunterschied  $\Delta g$ . Die Streuphase S hängt mit dem Gangunterschied durch

$$\Delta g = S\lambda = 2d \cdot \cos(\alpha) \tag{2.6}$$

zusammen. Dabei ist  $\alpha$  der Einfallswinkel. Aufgrund der Bragg-Bedingung in Gleichung 2.6 kann man davon ausgehen, dass die Interferenz bei ganzzahligen Streuphasen konstruktiv ist, weil der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge betragen muss (siehe Abbildung 2.5). Mit der Wellenzahl  $|\vec{k}| := \frac{2\pi}{\lambda}$  und  $|\vec{k_{\perp}}| = |\vec{k}| \cdot cos(\alpha)$  wird die Streuphase definiert als

$$S = \frac{|\vec{k_{\perp}}|d}{2\pi} := n[1]. \tag{2.7}$$



**Abbildung 2.5** Gangunterschied zweier Elektronenwellen an einer Stufenkante. Entnommen aus [1]

Nach [1] ergibt sich mit der de-Broglie-Wellenlänge die folgende Beziehung zwischen Energie und Streuphase zu

$$E[eV] = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \cdot \left(\frac{S}{d \cdot \cos(\Theta)}\right)^2 = 37.6 \cdot \left(\frac{S}{d[\text{\AA}] \cdot \cos(\Theta)}\right)^2.$$
(2.8)

#### 2.1.4 SPA-LEED Analyse

Beim SPA-LEED wird nun der Leuchtschirm ersetzt durch eine Anordnung von Kondensatorplatten, um den Elektronenstrahl abzulenken und ein Channeltron, das eine sehr viel höhere Empfindlichkeit als die Kombination aus Leuchtschirm und Kamera besitzt. Die technischen Details werden in Kapitel 4 erklärt. Hier sei nur erwähnt. dass durch diese technische Weiterentwicklung LEED-Aufnahmen höchster Auflösung und 1D-Messungen zur Reflexprofilanalyse gemacht werden können.

Es gibt zwei grundlegende Analysemechanismen bei der SPA-LEED-Messmethode. Die eine ist die Betrachtung des Gitterfaktors in Abhängigkeit der Streuphase, genannt G(S) und die andere ist die Auswertung der Halbwertsbreiten in Abhängigkeit mit der Streuphase. Diese wird als H(S)-Analyse bezeichnet.

Ein typisches Reflexprofil einer unregelmäßig gestuften Oberfläche kann durch eine zentrale Spitze und eine breite Schulter beschreiben werden. Dieses Profil kann durch eine Gauss-Funktion für die Spitze und eine Lorentz-Funktion für die Schulter angepasst werden. Diese beiden Funktionen sind von der Streuphase abhängig (siehe Abb.: 2.6), so dass bei exakter In-Phase keine Schulter und bei Out-Phase keine Spitze zu erkennen ist.

Nach [1] bekommt man den Gitterfaktor mit

$$G(S) \equiv \int_{Spitze} d\vec{K}_{||} G(\vec{K}_{||}, S).$$
(2.9)



**Abbildung 2.6** Streuphasen-Abhängigkeit des Reflexprofils bei gestuften Oberflächen. (Entnommen aus [1])

Dies kann genähert als

$$G(S) \equiv \frac{(I_{Spitze} \cdot FWHM_{Spitze})^2}{(I_{Spitze} \cdot FWHM_{Spitze})^2 + (I_{Schulter} \cdot FWHM_{Schulter})^2}$$
(2.10)

geschrieben werden. Für statistisches Wachstum oder eine sehr raue Oberfläche lassen sich die durch Gleichung 2.10 erhaltenen Werte mit

$$G_{0,Stat}(S,\Theta) = e^{-2\left(\frac{W}{d}\right)^2 \left[1 - \cos(2\pi S)\right]} \quad \text{und} \quad \Theta = \left(\frac{W}{d}\right)^2 \tag{2.11}$$

fitten. Hierbei ist d die Dicke einer Lage und W die Rautiefe oder auch RMS-Rauigkeit (RMS: root-mean-square). Dieser Wert ist ein Maß für die mittlere vertikale Rauhigkeit.

Die Analyse der Halbwertsbreiten  $\Delta K_{\parallel}$  in Abhängigkeit der Streuphase lässt Aussagen über die Terrassenlängenverteilung  $\langle \Sigma \rangle$ , also der lateralen Rauigkeit, zu. Die entsprechende Halbwertsbreitenabhängigkeit  $H_{\langle \Sigma \rangle}(S)$  lässt sich nach [1] mit

$$H_{\langle \Sigma \rangle}(S) = \frac{100\% BZ}{\pi} \cdot \frac{1 - \cos(2\pi S)}{\langle \Sigma \rangle} \tag{2.12}$$

anpassen und entsprechend interpretieren. Als Skalierungsfaktor wird 100% BZ, die gesamte Breite der Brillouinzone, benutzt. Nicht nur die laterale Rauigkeit hat einen Einfluss auf die Halbwertsbreiten der Profile sondern auch Mosaike. Mosaike sind kleine leicht gegeneinander verkippte Bereiche auf der Kristalloberfläche. Durch das Verkippen weiten sich die Beugungsstangen mit höheren Energien auf und somit steigen auch die Halbwertsbreiten  $H_{\Delta\vartheta}(S)$ . Hierbei unterscheidet man zwischen Mosaiken mit und ohne Vorzugsrichtung.

Mosaike ohne Vorzugsrichtung vergrößern die Halbwertsbreiten in der H(S)-Analyse linear. Dies kann durch eine Ursprungsgerade beschrieben werden. Aus 2.12 und  $\sqrt{2}\Delta\vartheta \cdot S$  als linearem Anteil erhält man

$$H_{\Delta\vartheta}(S) = \frac{100\%BZ}{\pi} \cdot \frac{1 - \cos(2\pi S)}{\langle\Sigma\rangle} + 100\%BZ \cdot \sqrt{2}\Delta\vartheta \cdot S \qquad (2.13)$$

und es ist möglich durch einen Fit die Winkelverteilung  $\Delta \vartheta$  zu bestimmen. Mosaike mit einer Vorzugsrichtung führen zu zusätzlichen Reflexen die bei steigenden Elektronenenergien vom Zentrum der Brillouinzone weg wandern (siehe [1]).

#### 2.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

#### 2.2.1 Grundlegendes Prinzip

Regt man durch elektromagnetische Wellen Atome an, emittieren diese Elektronen. Dieses Phänomen nennt man den photoelektrischen Effekt und er ist das grundlegende Prinzip der Photoelektronenspektroskopie. Die Energie der emittierten Elektronen beträgt

$$E_{kin,max} = h\nu - \Phi_S \tag{2.14}$$

mit der Energie der anregenden EM-Welle  $h\nu$  und der materialabhängigen Austrittsarbeit der Probe  $\Phi_S$ . Dies gilt aber nur für Elektronen nahe der Fermienergie. Betrachtet man jedoch auch Elekronen nahe des Kerns, sogenannte *Rumpfelektronen*, gilt unter Einbezug der effektiven Bindungsenergie

$$E_{kin,max} = h\nu - E_{B,eff} - \Phi_S. \tag{2.15}$$

Die Austrittsarbeit  $\Phi$  ist für jedes Material charakteristisch. Der Nullpunkt für die Bindungsenergie  $E_{B,eff}$  ist nach Definition die Fermienergie. Das Ferminiveau ist für Spektroskop und Probe gleich, solange der elektronische Transport zwischen diesen beiden ausreichend gut ist (siehe Abbildung 2.7).

Wird ein Photoelektron aus der Probe emittiert, gilt Gleichung 2.15. Soll nun die kinetische Energie dieses Elektrons durch den Detektor gemessen werden, so muss das Elektron zusätzlich die Energiebarriere  $\Phi_{Spec} - \Phi_S$ überwinden. Dies ergibt mit Gleichung 2.15

$$E_{kin,max} = h\nu - E_{B,eff} - \Phi_S - \Phi_{Spec} + \Phi_S \tag{2.16}$$

$$= h\nu - E_{B,eff} - \Phi_{Spec}.$$
 (2.17)

Somit ist die Austrittsarbeit des Probenmaterials nicht mehr entscheidend, sondern nur die Austrittsarbeit des Spektrometers, welche üblicherweise durch den Hersteller bekannt ist.



Abbildung 2.7 Energieschema des Prinzips für die Bestimmung der Bindungsenergie der Photoelektronen. Auf der linken Seite sind die Energieniveaus der Probe dargestellt, auf der rechten Seite die Energieniveaus des Detektors. Durch einen Kurzschluss von Probe und Detektor wird das Ferminiveau auf das gleiche Potential gelegt. Mit der Kenntnis der Austrittsarbeit des Detektors lässt sich nach Gleichung 2.17 die Bindungsenergie der Rumpfelektronen bestimmen.



**Abbildung 2.8** Mittlere freie Weglänge der inelastisch gestreuten Elektronen abhängig von ihrer Energie. Die schwarzen Punkte sind Messpunkte und die eingezeichnete schwarze Kurve ist eine empirisch angefittete Funktion. Entnommen aus [5].

#### 2.2.2 Analyse der XPS-Spektren

Die qualitative Analyse liefert Informationen über die Atomspezies auf der Probe. Durch den Vergleich der Energieniveaus mit Literaturwerten kann man Aussagen über den chemischen Aufbau erhalten (z.B.: [3]).

Stöchiometrische Verhältnisse hingegen kann man nur über die quantitative Analyse der Intensität der einzelnen Peaks bestimmen. Nach [4] kann die Intensität eines einzelnen Peaks beschrieben werden als

$$I_i = J_0 \sigma_i(h\nu) T \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} L_i(\gamma) \int_{z=0}^{\inf} n_i(z) e^{\frac{-z}{\lambda_i \cos\theta}} dz d\gamma d\theta.$$
(2.18)

Hierbei ist  $J_0$  die Intensität des primären Röntgenstrahls und  $L_i(\gamma)$  ist die Winkelabhängigkeit der Photoemission vom Winkel  $\gamma$ , dem Winkel zwischen Röntgenstrahl und Probe. Der Wirkungsquerschnitt zwischen einem Photon der Energie  $h\nu$  und den Elektronen in der Atomschale wird beschrieben durch  $\sigma_i(h\nu)$  mit n der Anzahl der Atome. Diese Größe ist abhängig vom Aufbau des Materials und damit auch von der Schichttiefe z. Die Gewichtung des höheren Beitrags von Atomen nahe der Oberfläche wird durch den Term  $exp(\frac{-z}{\lambda_i cos \theta})$ erreicht. In diesem Zusammenhang ist  $\lambda_i$  die mittlere freie Weglänge der Elektronen, die der begrenzende Faktor für die Informationstiefe der Methode ist (siehe Abb.: 2.8).

#### 2.2.3 Untergrundintensität

Aufgrund der inelastischen Streuung von Elektronen tritt ein Untergrund im Spektrum auf. Dieser Untergrund kann im einfachsten Fall durch eine lineare Funktion approximiert werden. Ein besserer Ansatz ist jedoch den Shirley-Algorithmus [6] zu verwenden.

Das Besondere an diesem Algorithmus ist die iterative Bestimmung des Untergrundes S(E) abhängig von der Energie E nach der Formel:

$$S(E) = I_2 + \kappa \frac{A_2(E)}{A_1(E) + A_2(E)}.$$
(2.19)

 $\kappa$  gibt den Ort der Stufe an und ist normalerweise  $I_1 - I_2$  (siehe Abb.: 2.9). Beim Shirley-Algorithmus wird als erstes ein beliebiger Untergrund  $S_{Start}(E)$ angenommen. Nun wird für jeden Punkt S(E) nach der Formel 2.19 ein neues S(E) berechnet. Hierbei erhält man die Fläche

$$A_{1} = \int_{E_{i}}^{I_{2}} I(E) - S(E)dE \qquad (2.20)$$

mit der Signalintensität I(E) und dem Untergrundsignal S(E).  $E_i$  ist der zu berechnende Punkt und  $I_2$  die Grenze auf der rechten Seite. Dies gilt analog für  $A_2$ . Da die Berechnung der beiden Flächen  $A_1$  und  $A_2$  nur unter Berücksichtigung von S(E) möglich ist, ist dieses Verfahren nur iterativ zu lösen. Sobald sich S(E) nicht mehr signifikant ändert wird die Prozedur abgebrochen.

#### 2.2.4 Messung mehrerer Rumpfniveau-Linien und deren Aufspaltung in Dubletts

Um ein Atom mit Atomkern und Elektronen zu beschreiben, wird das Orbitalmodell herangezogen. In diesem Atommodell werden keine Bahnen oder andere Trajektorien angenommen, sondern es wird von Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Elektrons ausgegangen. Als Aufenthaltsraum wählt man den Raum, in dem sich das Elektron mit einer Wahrscheinlichkeit von 90% aufhält. Dadurch gelangt man zu einer guten Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Atomgrößen.

Im Orbitalmodell beschreibt die Hauptquantenzahl n = 1, 2, 3, ... das Hauptenergieniveau des einzelnen Elektrons. Je größer n wird, desto weiter weg bewegt sich das Elektron vom Atomkern und desto mehr potentielle Energie besitzt es. In einer Schale n können maximal  $2n^2$  Elektronen sein. Der Bahndrehimpuls l = 0, 1, 2, ..., (n-1) gibt die Form des Orbitals an und die Anzahl der Orbitale ist durch 2l + 1 beschränkt. Die Spinquantenzahl  $s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  gibt den Spin eines Elektrons an. Nach dem Pauli-Prinzip müssen alle Elektronen sich in zumindest einer Quantenzahl (n, l, s) unterscheiden und daher dürfen sich in einem Orbital nur zwei Elektronen mit den Spins  $\frac{1}{2}$ und  $-\frac{1}{2}$  aufhalten.



Abbildung 2.9 Shirley Background: dargestellt sind die nötigen Parameter zur Berechnung von Gleichung 2.19. Hierbei ist S(E) die Intensität des Untergrundes bei der Energie  $E_i$ .  $A_1$  und  $A_2$  sind die Integralflächen.  $\kappa$  ist der Ort der Stufe und in der Regel durch  $I_1 - I_2$ , den Start- und Endpunkten der Untergrundfunktion S(E), gegeben.

Aufgrund der verschiedenen Energieniveaus lässt sich auch erklären, warum in einem XPS-Spektrum für eine Atomsorte mehrere Linien auftreten. Dies sind die Linien für jedes einzelne Niveau und Orbital. Der Bahndrehimpuls leines Elektrons wirkt mit dessen Spin s zum Gesamtdrehimpuls j = l + s zusammen. Für schwere Atome (Z > 14) koppeln die beiden Elektronen eines Orbitals über j zur jj-Kopplung und es entstehen zwei Niveaus  $j_1 = l + 1/2$ und  $j_2 = l - 1/2$ . Diese beiden Energieniveaus kann man im Spektrum als eine Aufspaltung des Emissionspeaks erkennen. Das Intensitätsverhältnis dieser beiden Peaks ist dann nach [7]

$$\frac{I_{l+1/2}}{I_{l-1/2}} = \frac{l+1}{l}.$$
(2.21)

#### 2.2.5 Final-State-Effekte

In der numerischen Physik wird oft angenommen, dass sich die Elektronenschalen energetisch und von der Besetzung her nicht ändern wenn man eine Störung, z.B. die Emission eines Elektrons, in das System einbringt. Diese Vereinfachung wird durch das Koopman-Theorem postuliert [8].

Diese Annahme ist eine Vereinfachung, um atomare Systeme zu berechnen. In schwereren Atomen ist die Annahme zumindest für Rumpfelektronen nicht haltbar und die Elektronenhülle relaxiert. Diese Vorgänge werden als Final-State-Effekte bezeichnet, da sie auf der Veränderung der Elektronenhülle hin zu einem finalen Zustand beruhen. In XPS-Spektren sieht man diese Relaxierungsprozesse als zusätzliche Satelliten.

#### 2.2.6 Chemical Shift

Die Bindungsenergie für Rumpf-Niveau-Elektronen hängt in einem beträchtlichen Maß von der chemischen Umgebung des Atoms ab. Diesen Effekt nennt man Chemical Shift und er zeigt die hohe Sensitivität der Methode gegenüber der chemischen Umgebung. Die Ursache dieses Effektes ist eine Variation der Coloumb- und Austauschenergie aufgrund des veränderten atomaren Umfeldes.

Um den chemical Shift zu verstehen wird das *Charge-Potential-Model* eingeführt. Dieses Modell nimmt an, dass die Valenzelektronen des entsprechenden Atoms und die Elektronen der umliegenden Atome das Potential beeinflussen. Im Grunde beschreibt man  $E_{B,eff}$  als

$$E_{B.eff} = E_B(Atom) + \Delta(E_{Val} + E_{Mad}). \tag{2.22}$$

 $E_{Val}$  gibt den Einfluss der Valenzelektronen des Atoms auf die Bindungsenergie der Rumpfelektronen mit  $E_{Val} = Kq_A$  an. Die Verschiebung  $q_A$  ist relativ zu einer Energie des Referenzniveaus A und K ist ein Skalierungsfaktor.  $E_{Mad}$  steht für den Madelungsterm, der den Einfluss aller Potentiale der umgebenden Atome aufsummiert und es gilt

$$E_{B,eff} = E_B(Atom) + K \sum_{A \neq B} \frac{q_A}{R_{AB}}.$$
(2.23)

Der empirische Skalierungsfaktor K wird benötigt, da in diesem Modell nur die Coulomb-Energie betrachtet wird und keine Aussagen über die Austauschenergie getroffen werden.

#### 2.2.7 Satellitenlinien

Ein Spektrum von Bindungungsenergien besteht nicht nur aus den Emissionslinien der einzelnen Niveaus sondern auch aus Satellitenlinien. Diese entstehen bei der Anregung des (N-1)-Zustandes. Man unterscheidet dabei zwischen extrinsischen Satelliten aufgrund von *interatomaren* Relaxierungsprozessen und intrinsischen Satelliten, die bei *inneratomaren* Relaxierungsprozessen auftreten.

Durch die Relaxierungsprozesse wird Energie innerhalb des Atoms frei und ein Elektron kann damit auf ein höheres Energieniveau angehoben werden. Dieses Ereignis nennt man *shake-up*-Prozess. Falls neben dem Photoelektron noch ein weiteres Elektron das Atom verlässt nennt man den Vorgang einen *shake-off*-Prozess. Die kinetische Energie dieser Prozesse kann per Definition nicht größer als die kinetische Energie des Photoelektrons sein und daher findet man die entsprechenden Satelliten auf der bindungsenergetisch höheren Seite der einzelnen Niveaulinien. Bei Metallen führt der Relaxationsprozess zu Interband-Anregungen im Valenzband, sogenannten Plasmonen.

#### 2.2.8 Augerlinien

Zu den bisherigen Besonderheiten der Photoelektronenspektren gehören neben den genannten Linien auch die Augerlinien. Diese Linien entstehen wenn ein Elektron, das primäre Elektron, emittiert und die frei werdende Lücke von einem Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt wird. Die dabei freiwerdende Energie wird strahlungslos an ein weiteres Elektron, das Augerelektron, abgegeben. Dieses Elektron verlässt ebenfalls das Atom und wird als sekundäres Elektron gemessen.

Die kinetische Energie der Augerelektronen hängt nicht von der Energie der anregenden Strahlung ab. Jedoch verändert sich die Lage der Linien in Abhängigkeit der Bindungsenergien der Atome. Auch die Form der Linien kann sich aufgrund der Variation der Valenzelektronen ändern.

Die Nomenklatur der Augerlinien orientiert sich dabei an der Röntgennomenklatur. Die Hauptenergieniveaus werden mit Großbuchstaben bezeichnet und die Nebenquantenzahlen (Bahndrehimpuls) als kleine Zahlen (1s-Niveau  $\rightarrow K, 2s \rightarrow L_1, 2p \rightarrow L_2$ , usw.). Da an einem Augerprozess drei Elektronen beteiligt sind, setzt sich auch die Bezeichnung aus drei großen Buchstaben zusammen. Als Beispiel sei hier der  $KL_1L_1$ -Übergang genannt, bei dem das primäre Elektron aus der 1s-Schale emittiert ist. Diese Lücke wird dann durch ein Elektron aus der 2s-Schale aufgefüllt. Die dabei frei gewordene Energie wird dann strahlungslos aufgrund der Energieerhaltung an das zweite Elektron in der 2s-Schale übertragen, welches ebenfalls das Atom verlässt.

#### 2.3 Röntgenreflektometrie (XRR)

Um Aussagen über die Struktur der einzelnen Schichten auf einer Probe machen zu können, ist es zweckmäßig die Reflektivität zu messen. Hierbei trifft Röntgenlicht unter einem Winkel ( $\alpha_i < 5^\circ$ ) auf eine Probe, von der es zum Teil reflektiert und seine Intensität gemessen wird.

Nach der Helmholtzgleichung breitet sich eine ebene elektromagnetische Welle in einem Material nach

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}) = k^2 n^2(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) = 0 \tag{2.24}$$

aus. Dabei hat die Welle den elektrischen Feldvektor  $\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 e^{i\vec{k}_i\vec{r}}$  mit dem Betrag des Wellenvektors  $|\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda}$  der einfallenden Welle und der Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung. Das Material, in das die Welle eindringt, beeinflusst die Ausbreitung der Welle durch Wechselwirkung mit den Elektronen. Ein Maß für diese Wechselwirkung ist der Brechungsindex

$$n(\vec{r}) = 1 - \delta(\vec{r}) + i\beta(\vec{r}) \tag{2.25}$$

mit der Dispersion

$$\delta(\vec{r}) = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho(\vec{r}) \sum_{j=1}^N \frac{f_j + f'_j(E)}{Z}$$
(2.26)

und der Absorption

$$\beta(\vec{r}) = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho(\vec{r}) \sum_{j=1}^N \frac{f_j''(E)}{Z} = \frac{\lambda}{4\pi} \mu(r).$$
(2.27)

Der Streuradius ist nach Thompson  $r_e \approx 2,814 \cdot 10^{-5}$ Å und  $\rho(\vec{r})$  ist die Elektronendichte als Funktion des Ortes.  $Z = \sum_j Z_j$  ist die Gesamtanzahl der Elektronen im Material. Der ortsabhängige Absorptionskoeffizient wird mit  $\mu(r)$  eingeführt. Ein Maß für die Auslenkung der Elektronen ist  $f_j$  und  $f'_j, f''_j$  sind Korrekturparameter für die Dispersion und Absorption. Diese Auslenkung  $f_j$  hängt im Allgemeinen vom Streuvektor  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ ab. Der Betrag des Streuvektors ergibt sich aus dem Wellenvektor und des Reflexionswinkels  $\alpha$  zu

$$\left|\vec{q}\right| = 2k \cdot \sin\alpha. \tag{2.28}$$

Aufgrund der geringen Winkeländerung beim Messprozess, ändert sich der Streuvektor nur wenig und man kann  $f_j$  durch  $Z_j$  annähern. Damit ergibt sich der Brechungsindex zu

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho + i \frac{\lambda}{4\pi} \mu. \tag{2.29}$$

Totalreflexion tritt bei kleinen Winkeln bei einem Übergang von einem optisch dünneren in ein optisch dichteres Medium auf. Aufgrund des Snellius'schen Brechungsgesetzes liegt der kritische Winkel bei

$$\alpha_C \approx \sqrt{2\delta}.\tag{2.30}$$

#### 2.3.1 Reflexion an Schichtsystemen

Berücksichtigt man die Reflexion und Transmission an jeder einzelnen Schicht so kann man die Reflexion eines ganzen Schichtsystems bestimmen. Das Schichtmodell mit N Schichten ist in Abbildung 2.10 dargestellt.  $T_j$  und  $R_j$  ist die Amplitude der transmittierten bzw. reflektierten Welle und  $k_i$  und  $k_j$  sind die eingestrahlten respektive reflektierten Wellenvektoren.

Man kann die Intensität solcher Schichtsysteme wie folgt berechnen. Zuerst beginnt man bei der untersten Schicht N, direkt über dem Substrat, und nimmt an, dass das Substrat dicker ist als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen, dann gilt  $R_{N,N+1} = 0$ . Für das Substrat ist der Fresnel-Koeffizient aufgrund der eben getroffenen Annahme  $r_{N,N+1} = R_{N,N+1}$ .

Nach [9] ist der Fresnel-Koeffizient für die nächste Schicht N-1oder auch allgemeiner j+1



Abbildung 2.10 Reflexion und Brechung an einem Mehrschichtsystem. An jeder Grenzfläche wird ein Teil des einfallenden Röntgenlichts transmittiert (rot) und ein andere Teil reflektiert (blau). Die reflektierten beziehungsweise transmittierten Strahlen werden dabei durch an einer darunter liegenden Schicht reflektiertem Strahl überlagert. Dadurch erhält man für den in einer Schicht transmittierten Strahl die Amplitude  $T_j$  und für den reflektierten Strahl die Amplitude  $R_j$  (entnommen aus [9]).

$$r_{j,j+1} = \frac{q_j - q_{j+1}}{q_j + q_{j+1}} \tag{2.31}$$

und

$$R_{j-1,j} = a_{j-1}^4 \frac{R_{j,j+1} + r_{j-1,j}}{1 + R_{j,j+1} r_{j-1,j}}$$
(2.32)

(2.33)

Der Amplitudenfaktor ist hier gegeben durch

$$a_j = \exp\left(-iq\sqrt{n_j^2 - \cos^2\alpha_i} \cdot \frac{d_j}{2}\right) \tag{2.34}$$

mit der Schichdicke  $d_j$  und dem Brechungsindex  $n_j$ . Die reflektierte Intensität ist dann

$$R = \frac{I_r}{I_0} = \left|\frac{R_1}{T_1}\right|^2 = |R_{1,2}|^2.$$
(2.35)

Diese Gleichungen lassen sich rekursiv nach Parratt [10] lösen.

#### 2.3.2 Rauigkeiten

Bisher wurde die Röntgenreflektometrie nur an perfekten Schichten betrachtet. Diese sind in der Natur sehr ungewöhnlich. Daher ist es sinnvoll in diesem Zusammenhang auch auf die Rauigkeit der Grenzflächen einzugehen.

Jede glatte Schicht wird mit einem konstanten Brechungsindex gekennzeichnet. Für raue Schichten wird der Brechungsindex nun mit einer Verteilungsfunktion modifiziert. Es ergeben sich, wie in [9] gezeigt, die angepassten Fresnelkoeffizienten nach Nevot-Croce zu

$$\tilde{r}_{j+1,j} = r_{j,j+1} \exp(-2k_{z,j}^2 \sigma_j^2)$$
 und (2.36)

$$\tilde{t}_{j+1,j} = t_{j,j+1} \exp(-(k_{z,j} - k_{z,j+1})^2 \sigma_j^2 / 2)$$
(2.37)

Der Faktor  $exp(-2k_{z,j}^2\sigma_j^2)$  wird Nevot-Croce-Faktor genannt [11]. Neben diesem Ansatz um die Rauigkeiten von Grenzflächen zu modellieren gibt es noch weitere, die aber in dieser Arbeit keine Verwendung finden, weil Nevot-Croce besser für das Materialsystem passt.

### Kapitel 3

### Materialsystem

#### 3.1 Substrat Magnesiumoxid

Magnesiumoxid ist eine Verbindung aus Magnesium und Sauerstoff. Es entsteht z.B. durch das Verbrennen von Magnesium an Luft. Der Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 2800°C. Diese enorme Stabilität beruht auf der ionischen Bindung der beiden Atome  $Mg^{2+}$  und  $O^{2-}$ . Aufgrund der Bandlücke von 7,77eV gehört Magnesiumoxid zur Klasse der Isolatoren. Es kristallisiert farblos in einer zweiatomigen fcc-Struktur, der NaCl-Struktur, deren Kristalleinheitszelle eine Gitterkonstante von  $a_0 = 4,21$ Å hat und einen Lagenabstand von d = 2,11Å (Abbildung 3.1). In Abbildung 3.2 ist die Entstehung des Beugungsbildes für den Magnesiumkristall anhand von Grafik und erklärendem Text erläutert.

#### 3.2 Eisenoxid

Eisen ist eines der stabilsten Elemente in der Natur und kommt als  $Fe^{2+}$ und  $Fe^{3+}$ -Ion vor. Dadurch ergeben sich verschiedene Verbindungen mit Sauerstoff. Einerseits kann  $Fe^{2+}$  zu FeO oxidieren, andererseits verbindet sich  $Fe^{3+}$  mit Sauerstoff zu  $Fe_2O_3$ . Als letztes kann es noch eine Mischung der beiden Oxidationsstufen zu  $Fe_3O_4$  oder auch  $FeO \cdot Fe_2O_3$  geben. Im Folgenden wird auf die einzelnen Stöchiometrien kurz eingegangen.

#### 3.2.1 $Fe_{1-x}O$ - Wüstit

Wüstit ist nur oberhalb von 560°C als nichtstöchiometrische Verbindung stabil. Es kirstallisiert in der Steinsalzstrukutr mit Leerstellen im Eisenteilgitter und muss daher die gleiche Struktur im LEED-Beugungsbild aufweisen wie MgO. Der Eisenunterschuss wird durch  $Fe^{3+}$ -Ionen ausgeglichen. Durch schnelles Abkühlen erhält man unterhalb von 560°C FeO als metastabile Verbindung. In Abbildung 3.3 ist die chrakteristische XPS-Signatur dargestellt.



Abbildung 3.1 (100)-Oberfläche des MgO-Kristalls. Die Gitterkonstante  $a_0$  beträgt 4,21Å und der Abstand der nächsten Nachbarn liegt bei 2,98Å. In einem Beugungsbild wird sich eine  $(1 \times 1)$ -Struktur ergeben. Der Lagenabstand d ist die halbe Höhe der Gitterkonstante  $a_0$ . Er beträgt d = 2,11Å

#### **3.2.2** $Fe_2O_3$ - Maghemit und Hämatit

 $Fe_2O_3$  hat mehrere Modifikationen, deren wichtigsten beiden  $\alpha - Fe_2O_3$  und  $\gamma - Fe_2O_3$  sind. Hämatit ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) kristallisiert in der Korund-Struktur während Maghemit ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) in der Defektspinell-Struktur kristallisiert. Bei Letzterer treten Leerstellen im oktaedrisch koordiniertem Teilgitter auf. In Abbildung 3.4 ist die XPS-Signatur dargestellt. Wie schon beim FeO ist die Lage das Satelliten zwischen dem  $Fe2p_{3/2}$ - und dem  $Fe2p_{1/2}$ -Signal am aussagekräftigsten über die Art der Eisenoxidspezies. Maghemit ist antiferrimagnetisch.

#### **3.2.3** $Fe_3O_4$ - Magnetit

Die chemische Zusammensetzung von  $Fe_3O_4$  ist  $1Fe^{2+}: 2Fe^{3+}: 4O$ . Es kristallisiert in der inversen Spinell-Struktur, einer kubischen Symmetrie. Die Gitterkonstante der Einheitszelle ist 8,3962Å und damit fast genau doppelt so groß wie die des Substrats MgO. Die Gitterfehlanpassung beträgt in diesem Fall nur 0,33% [13]. Wie Maghemit ist auch Magnetit ferrimagnetisch. Das LEED-Beugungsbild wird in Abbildung 3.7 erläutert.



Abbildung 3.2 In A) sind zwei Einheitszellen des Magnesiumoxids nebeneinander im Realraum abgebildet. Das Magnesiumoxid hat die Steinsalzstruktur mit zwei ineinander verschobenen FCC-Gittern. Das eine Gitter ist das Magnesiumteilgitter und das andere Gitter vom Sauerstoff. Transformiert man nun diese beiden Gitter in den reziproken Raum kommt man zu zwei ineinander verschobenen BCC-Gittern, hier dargestellt in B). Dreht man dieses Konstrukt nun so, dass man auf die (100)-Oberfläche schaut, sieht man nur noch die Atome die in C) gezeigt sind. Die im Grundlagenkapitel erklärten Stangen verlaufen genau durch diese Atome und bilden den Stangenwald. Das Beugungsbild von Magnesiumoxid muss daher aussehen wie Abbildung C) und eine  $(1 \times 1)$  Struktur ergeben.



**Abbildung 3.3** FeO Fe2p-Peak XPS-Signatur [12]. Zu beachten ist hier der Satellit zwischen dem  $Fe2p_{3/2}$ - und dem  $Fe2p_{1/2}$ -Signal bei 710 eV und 724 eV.



Abbildung 3.4  $Fe_2O_3$  Fe2p-Peak XPS-Signatur [12]



Abbildung 3.5  $Fe_3O_4$  Fe2p-Peak XPS-Signatur [12]



Abbildung 3.6 Kristallgitter von Magnetit. Entnommen aus [14].



Abbildung 3.7 Als Grundlage wird das LEED-Bild für MgO genommen. Hier war aufgrund der Steinsalz-Struktur im Realraum zwei ineiander verschobene BCC-Gitter entstanden und durch die (001)-Oberfläche liessen sich durch die sichtbaren Atome Stangen für den Stangenwald aufstellen. Auch das Magnetit hat im Realraum unter anderem eine FCC-Struktur. Es entsteht also wieder eine BCC-Struktur. Da die Gitterkonstante aber doppelt so groß ist, wie die des Magnesiumoxids, nimmt eine reziproke Oberflächeneinheitszelle des  $Fe_3O_4$  nur ein Viertel der Fläche von Magnesiumoxid ein, hier mit A) gekennzeichnet. Aufgrund der Definition der Einheitszelle muss aber immer die kleinste Zelle (hier B) gewählt werden. Somit hat  $Fe_3O_4$  eine ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )R45° Überstruktur auf dem Magnesiumoxid.

# Kapitel 4 Experimenteller Aufbau

#### 4.1 Ultrahochvakuum

Der Druckbereich unterhalb von  $p = 1 \cdot 10^{-8} mbar$  wird als Ultrahochvakuum (UHV) bezeichnet und ist essentielle Voraussetzung für die Herstellung und die Analyse der in dieser Arbeit untersuchten ultradünnen Schichten. Bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-6}mbar$  ist eine saubere Oberfläche unter Annahme eines Haftkoeffizienten s = 1 innerhalb von einer Sekunde komplett mit Restgasatomen belegt. Im besseren Ultrahochvakuum  $(p \approx 1 \cdot 10^{-10} mbar)$ jedoch verbleiben gereinigte Oberflächen einige Stunden ohne Verschmutzung durch Partikel. Weiterhin verringert sich die freie Weglänge von Teilchen (hier speziell der Elektronen der Messmethoden LEED und XPS) stark mit sinkendem Umgebungsdruck. Diese ist ab einem Kammerdruck besser als  $p = 1 \cdot 10^{-8} mbar$  in der Größenordnung von Kilometern, und die Abschwächung des Messsignals durch die Streuung von Elektronen an Restgasatomen kann fast komplett ausgeschlossen werden. Ein weiterer Vorteil bei der Präparation im Ultrahochvakuum ist geringere Wärmeabfuhr von den zu heizenden Oberflächen, die dann ausschließlich über Wärmeleitung zur Halterung und über (IR-)Strahlung stattfindet. Der elektrische Überschlag zwischen Leitern unterschiedlichen Potentials kann durch das Fehlen von Gasmolekülen auch reduziert werden, so dass Komponenten deutlich dichter und kompakter aufgebaut werden können.

Die Erzeugung von Ultrahochvakuum ist ein mehrstufiger Prozess: Zuerst wird die Kammer mittels einer Drehschieber-, Membran oder Scrollpumpe (klassische Förderpumpen) auf einen Druck von  $p \approx 1 \cdot 10^{-3}mbar$  evakuiert. Eine dazwischen geschaltete Turbomolekularpumpe verringert den Druck weiter bis in den Bereich von  $1 \cdot 10^{-6}mbar$ . Nun würde sich der Druck nur noch langsam verbessern, denn Partikel von der Innenseite der Kammer würden langsam aber stetig in den Rezipienten diffundieren. Um diesen Prozess zu beschleunigen, wird die Kammer für mehrere Tage auf eine Temperatur von T=150°C erhitzt. Ein Großteil der an der Kammerinnenwand anhaftenden Teilchen diffundiert so in die Kammer und wird vom Pumpsystem entfernt. Nach dem Abkühlen wird der Druckbereich des Ultrahochvakuums ( $p = 1 \cdot 10^{-8}mbar$ ) erreicht. Eine Restgasanalyse zeigt nun, dass

sich in der Kammer hauptsächlich leichte Gasatome und -moleküle befinden. Prinzipbedingt kann eine Turbopumpe leichte Gase, wie Helium oder Wasserstoff, nur unzureichend pumpen. Die Rotoren der Turbine geben den Gasteilchen eine Vorzugsgeschwindigkeit, die nur bei schweren Molekülen und Atomen signifikant höher als die thermische Geschwindigkeit ist. Leichte Teilchen werden durch Stöße mit anderen zu sehr abgelenkt und können sogar entgegen der Pumprichtung in den Rezipienten hinein diffundieren. Um nun diesen Teil des Restgases aus der Kammer zu entfernen, ist der Einsatz einer Ionengetter-Pumpe notwendig. Diese sorbiert leichte ionisierte Gasteilchen durch ein elektrisches Feld ( $V \approx 6kV$ ), das die Teilchen auf eine gut haftende Titanoberfläche beschleunigt. Durch das Anlegen eines starken magnetischen Feldes, werden die Gaspartikel auf Spiralbahnen gezwungen, wobei eine große Anzahl von neutralen Gasteilchen ionisiert wird. So wird effektiv ein Druck im Bereich von  $p \approx 1 \cdot 10^{-10} mbar$  erzeugt, der die oben genannten Eigenschaften besitzt, um ultradünne Schichten sauber und defektfrei zu wachsen.

#### 4.2 UHV-Kammer XPS/LEED

#### 4.2.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist eine elementsensitive, quantitative Messmethode, die auf dem Photoelektrischen Effekt beruht. Hierbei werden Elektronen durch Röntgenlicht zum Verlassen des Atoms angeregt und deren kinetische Energie wird in einem Halbkugelanalysator gemessen.

Aus einem Filament am Kopf der Quelle werden Elektronen emittiert. Diese werden mittels Hoschspannung (U = +15kV) auf eine der beiden Anoden beschleunigt. Durch den Aufprall der Elektronen auf das Anodenmaterial wird ein Elektron herausgeschlagen. Diese Lücke wird durch ein anderes Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie tritt in Form elektromagnetischer Strahlung im Bereich der Röntgenstrahlung auf, deren Wellenlänge bei der verwendeten Aluminiumanode  $\lambda = 0,834nm$  (E = 1486, 6eV, FWHM = 0,85eV) beträgt (siehe Abbildung 4.1). Das so erzeugte Röntgenlicht wird auf die Probe gerichtet, wo es durch den photoelektrischen Effekt Elektronen aus der Oberfläche herauslöst.

Um die kinetische Energie der Photoelektronen zu messen, werden diese durch ein elektrisches Feld auf eine Kreisbahn gezwungen. Abhängig von der an den Halbkugelschalen angelegten Spannung können nur Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie die ganze Strecke durchfliegen und von einem Elektronenvervielfacher (Channeltron) detektiert werden (siehe Abbildung 4.2). Der Analysator ist von der Firma Phoibos und vom Typ ein Phoibos HSA 150, die Röntgenröhre ist eine Specs XR-50.



Abbildung 4.1 Röntgenröhre Aus einem Filament werden Elektronen auf eine Anode emittiert. Die kinetische Energie regt bestimmte Rumpfelektronen im Anodenmaterial an. Durch Relaxierungsprozesse in der Atomhülle wird Energie frei, die als Röntgenlicht ausgesandt wird.



Abbildung 4.2 XPS Durch Röntgenlicht werden Elektronen aus dem Probenmaterial herausgeschlagen. Die kinetische Energie dieser Photoelektronen wird dann in einem Halbkugelanalysator gemessen. Dafür werden die Photoelektronen durch ein durchstimmbares elektrisches Feld auf eine Kreisbahn gelenkt. Kann das Elektron nun das Ende der Bahn erreichen, wird es von einem Channeltron detektiert. Durch die Information über das elektrische Feld und die Geometrie des Analysators kann man die kinetische Energie der Photoelektronen bestimmen.



Abbildung 4.3 XPS-Kammer In der XPS-Kammer ist das LEED und das Röntgenspektrometer angebracht. Der Probenhalter kann sowohl die Position für XPS-Messungen als auch für Elektronenbeugungsexperimente einnehmen.

#### 4.2.2 LEED-Apparatur

In der LEED-Messmethode werden niederenergetische Elektronen an einem Kristallgitter gebeugt. In einer Elektronenkanone werden dafür aus einem Filament emittierte Elektronen beschleunigt und auf eine Probe fokussiert. Ein Teil der Elektronen wird am Kristallgitter gebeugt. Der andere Teil der Elektronen wird unter Verlust von Energie an der Probe reflektiert. Diesen Teil gilt es in der Messung zu unterdrücken, um ein besseres Rausch-Intensitätsverhältnis zu erreichen. Dafür müssen alle Elektronen ein negativ geladenes Gitter überwinden. Nur elastisch gebeugte Elektronen sind dazu in der Lage, da sie keine Energie beim Beugungsprozess verloren haben. Danach werden die Elektronen auf einen Fluoreszenzschirm beschleunigt. Durch die Abgabe ihrer erneut gewonnenen kinetischen Energie bringen die Elektronen den Schirm zum leuchten.

#### 4.2.3 Probenpräparation

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Eisenoxidfilme wurden auf MgO-Substraten gewachsen, die vor dem Aufdampfprozess mittels einer Elektronenstoßheizung gereinigt wurden. Bei dieser Heizmethode werden Elektronen aus einem Filament emittiert und durch eine angelegte Spannung auf die Probe beschleunigt. Durch den Aufprall geben die Elektronen ihre kinetische Energie in Form von Wärmeenergie ab. Die Temperaturmessung findet an einem Punkt am Probenhalter möglichst nahe der Probe statt. Die Genau-



Abbildung 4.4 LEED Um die Elektronenkanone ist ein Fluoreszenzschirm gespannt. Die Elektronen aus der Kanone werden auf die Probe beschleunigt und beugen an dieser. Nur die elastisch gebeugten Elektronen treten durch den Suppressor und treffen, durch den Phosphorschirm beschleunigt, auf diesen.



**Abbildung 4.5 Elektronenkanone** [15] : Elektronen treten aus dem Filament und werden durch den negativ geladenen Wehneltzylinder fokussiert. Die Anode beschleunigt die Elektronen mit Hochspannung und die Linsen bündeln und richten den Elektronenstrahl aus.

igkeit dieser Temperaturmessung lies sich auf +-30°C bestimmen.

Die Herstellung der Schichten wurde dann durch das Aufdampfen von Eisen in einer Sauerstoffatmosphäre ( $p_{O2} \approx 1 \cdot 10^{-6} mbar$ ) mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE für engl. molecular beam epitaxy) in einer speziell dafür vorgesehenen Präparationskammer (siehe Skizze 4.6) durchgeführt. Diese Methode zeichnet sich durch eine sehr gute Kontrolle der Aufdampfrate während des Epitaxieprozesses aus. An der Kammer sind zwei MBE-Verdampfer montiert: Während der erste zur Herstellung der Schichten mit dem Material Eisen bestückt ist, ist der zweite mit Silizium beladen, um die gewachsenen Eisenoxidschichten mit einem amorphen Schutzfilm aus Silizium zu versiegeln. So soll eine Alterung und Kontamination der Proben beim Transport verhindert werden.

Ein MBE-Verdampfer (siehe Skizze 4.7) besteht aus einem Tiegel gefüllt mit dem zu verdampfenen Material oder bei Metallen aus einem Stab desselben. Dieses Verdampfergut wird nun mit Hilfe des Energieübertrags beschleunigter Elektronen (e-beam-Methode) bis zur Sublimation erhitzt. Metalle, die vor der Sublimation schmelzen, müssen auch aus einem Tiegel heraus verdampft werden. Das Verdampfergut und die Heizung sind von einem mit Wasser durchflossenen Kühlkörper umschlossen, um den Druck in der UHV-Kammer nicht zu sehr zu verschlechtern. Während des Aufdampfprozesses steigt der Druck trotzdem bis in den Bereich des Hochvakuums  $(p \approx 1 \cdot 10^{-7} mbar)$ . Das verdampfte Material verlässt den Verdampfer als gerichteter Molekularstrahl und trifft in einer Entfernung von einigen Zentimetern  $(d \approx 5cm)$  auf die Oberfläche der Probe, die auf einem um 360° drehbaren Manipulator befestigt ist. Um den Vorgang gezielt ein- und auszuschalten, besitzt der Verdampfer einen sogenannten Shutter, der aus einem beweglichen Blech besteht und den direkten Weg zur Probe versperren kann. Um die Schichtdicke auf der Probe abschätzen zu können sind die Verdampfer mit Schwingquarzen ausgestattet, deren Frequenz von der Masse auf dem Quarz abhängt. Die in dieser Arbeit verwendeten Verdampfer sind Konstruktionen aus dem Institut für Festkörperphysik - Abteilung Oberflächen der Universität Hannover.

Der Probenhalter besitzt ebenfalls eine Möglichkeit die Probe während des Aufdampfprozesses durch eine Elektronenstoßheizung zu erwärmen. Ähnlich dem Probenhalter für die Reinigung der Substrate findet auch hier die Temperaturmessung an einem Punkt am Probenhalter möglichst nahe der Probe statt.


Abbildung 4.6 Präparationskammer an der XPS/LEED-Kammer An der Präparationskammer sind zwei Verdampfer sowie ein Ventil zum Einlass von Sauerstoff angebracht. Ein Probenhalter in der Mitte der Kammer ist mit einer Elektronenstoßheizung ausgestattet.



Abbildung 4.7 Elektronenstoßverdampfer Aus einem Filament emittieren Elektronen. Diese werden durch Anlegen von Hochspannung an das Verdampfergut auf dieses beschleunigt. Die kinetische Energie wird durch das abrupte Abbremsen der Elektronen als Wärme an das Verdampfergut abgegeben. Sobald die materialspezifische Temperatur erreicht ist verdampft das Depositionsmaterial. In dieser Arbeit wurde für die Deposition von Silizium ein Tiegel benutzt und beim Eisenverdampfer wurde der Tiegel durch einen Eisenstab ersetzt.



Abbildung 4.8 Veränderung der Ewald-Kugel durch Variation von  $\epsilon$ .

## 4.3 UHV-Kammer SPA-LEED

Die Untersuchungen am Substrat mit dem SPA-LEED wurden in einer anderen UHV-Kammer gemacht. Diese UHV-Apparatur ist eigentlich für ein anderes Materialsystem ausgelegt und daher kam es auch zu einigen Unterschieden im Aufbau.

#### 4.3.1 SPA-LEED

Das SPA-LEED ist eine Weiterentwicklung von Henzler et al. des normalen LEEDs. Durch eine Verbesserung der Elektronenkanone und das Hinzufügen einer Elektronenoptik bestehend aus acht Kondensatorplatten wird der Elektronenstrahl manipuliert. Mit dieser Manipluation ist es möglich die Intensität eines jeden Punktes der reziproken Oberfläche zu messen. Hierdurch lassen sich genau Aussagen über die Form der Beugungsreflexe treffen und es können Rückschlüsse auf die Morphologie der Oberfläche gezogen werden.

Der Elektronenstrahl aus der Elektronenkanone fällt unter dem variablen Winkel  $\epsilon$  auf die Probe. Im herkömmlichen LEED ist  $\epsilon$  konstant bei 90°. Durch die Variation von  $\epsilon$  verändern sich die einfallenden und gestreuten Strahlen gleichermaßen. Es verschiebt sich die Ewald-Kugel und man kann einen größeren Bereich des Stangenwaldes abtasten (siehe Abbildung 4.8).

Der Winkel  $\theta$  zwischen dem einfallenden und gestreuten Strahl bleibt beim SPA-LEED konstant. Dadurch ist es möglich nur die Intensität des reflektierten Strahls passend zum Winkel  $\epsilon$  zu messen und Reflexprofile aufzunehmen. Die Manipulation von  $\epsilon$  findet mit Hilfe von drei passend gepolten Oktopolen statt.



Abbildung 4.9 Schematischer Aufbau der SPA-LEED-Apparatur. Ein möglicher Strahlengang der Elektronen ist durch blaue Linien gekennzeichnet (entnommen aus [1])

#### 4.3.2 Probenpräparation

Die Reinigung des Magnesiumoxidsubstrats wurde hier nicht wie in der XPS/-LEED-Kammer mittels einer Elektronenstoß-Heizung durchgeführt. Das Substratplättchen (10mm x 10mm) wurde auf einen Siliziumwafer geklemmt und durch diesen wurde Strom geleitet (siehe Abbildung 4.10). Durch den direkten Strom erwärmt sich das Silizium und es sind deutlich schneller höhere Temperaturen zu erreichen. Die Temperatur wurde dann mit einem IR-Pyrometer gemessen, wobei davon ausgegangen wurde, dass das Magnesiumoxid für das Pyrometer unsichtbar ist. Diese Annahme ist nicht korrekt aber in einer ersten Näherung reichte die Kontrollmöglichkeit über die Temperatur aus, um das Substrat zu reinigen.

### 4.4 Hasylab

Beschleunigte Ladungen, in diesem Fall Elektronen und Positronen, verlieren Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung. Dies ergibt sich aus der klassischen Elektrodynamik. Nimmt man an, dass die Teilchen sich fast mit Lichtgeschwindigkeit bewegen, so spricht man von relativistischen Teilchen. Die emittierte Strahlung ist dann nicht mehr axialsymmetrisch wie bei nichtrelativistischen Ladungen, sondern keulenförmig tangential zur Bewegungsrichtung der Teilchen siehe Abbildung 4.11).

Diese Strahlung ist charakteristisch für Synchrotrons, da nur an diesen Aufbauten die Energien erreicht werden, um diese Strahlung zu erzeugen. Daher nennt man diese Strahlung auch Synchrotronstrahlung. Anfänglich war diese Strahlung ein unerwünschter Nebeneffekt, der die Energie der für Kollisionsexperimente verwendeten Teilchen reduzierte. Mittlerweile wird Syn-



Abbildung 4.10 Probenhalter Bibo Das Magnesiumoxidsubstrat wird auf einen Siliziumwafer geklemmt. Durch eine Direktstromheizung wird ein Strom durch das Silizium geschickt. Dabei erwärmt sich der Wafer und das Substrat. Die Kontakte für den Stromfluss sind an Kupferblöcken des Probenhalters angebracht und durch einen Saphir-Kristall voneinander isoliert.



**Abbildung 4.11** Strahlausbreitung bei einem nicht-relativistischen Elektron(links) und eines relativistischen Elektrons(rechts), entnommen aus [9]

chrotronstrahlung im Röntgen- und Ultraviolettregime für vielfältige Untersuchungen in vielen Bereichen der Forschung wie z.B. Material- oder Proteinforschung verwendet. Der Bedarf an Synchrotronstrahlung ist so groß, dass speziell dafür Speicherringe gebaut werden (ESRF, Diamond, SPRING8, etc.). Die Messungen in dieser Arbeit wurden am Positronenspeicherring DO-RIS III am Hasylab/DESY in Hamburg durchgeführt.

Positronen haben im Gegensatz zu Elektronen eine deutlich höhere Lebensdauer im Vakuum des Speicherringes. Ihre positive Ladung stößt die ebenfalls positiv geladenen Restgasatome ab und verdrängt sie in den äußeren Bereich der Vakuumrohre, wo sie keine Kollisionen mit den Positronen verursachen können. So müssen nur alle acht Stunden neue Positronen in den Ring injiziert werden, um den Strahlstrom und damit die Anzahl an Photonen, die zum Messen zur Verfügung stehen, wieder zu erhöhen.

Im Speicherring ist an bestimmten Stellen, den sogenannten Beamlines, ein Wiggler oder Undulator eingebaut, der mit einer periodischen Anordnung von Magneten wechselnder Polarität die Positronen auf ondulierende Bahnen zwingt. Bei diesem Vorgang geben die Positronen die Synchrotronstrahlung ab. Wiggler und Undulator unterscheiden sich nur in der Stärke der Ablenkung der Ladungen. Die Ablenkung der Teilchen ist in einem Wiggler sehr stark. Dies führt zu einer nicht kohärenten Überlagerung der einzelnen abgegebenen Strahlungskeulen und damit zu einem breiten Bereich von hochenergetischer Strahlung. Bei einem Undulator hingegen ist die Ablenkung eher schwach und es kommt zu einer kohärenten Überlagerung der Strahlung. Man erhält eine deutlich schmaleres und brillanteres Spektrum, das jedoch niederenergetischer als beim Wiggler ausfällt. Um die gleiche Photonenenergie wie bei einem Wiggler zu erhalten, ist damit eine höhere Teilchenenergie der Positronen notwendig.

Die an Wigglern und Undulatoren entstehenden Intensitäten sind ungefähr zwei Größenordnungen höher als die Synchrotronhintergrundstrahlung, die bei den notwendigen Richtungskorrekturen der Positronen an den Ablenkmagneten entsteht. Im Vergleich zu herkömmlichen Laborröntgenröhren ergeben sich für die Reflektometriemessungen am Synchrotron folgende Vorteile:

- Ein höherer Photonenfluss und damit deutlich verkürzte Messzeiten
- Eine kleinere Strahldivergenz, durch die sich eine hohe Auflösung im reziproken Raum erreichen lässt

Die Messungen in dieser Arbeit wurden am Messplatz W1, der mit einem 32-poligen Wiggler ausgerüstet ist, durchgeführt. Aus dem Spektrum der Strahlung wurden mit einem Si(111)-Doppelkristallmonochromator Photonen mit einer Energie von 10keV ( $\lambda = 0.123nm$ ) ausgewählt. Durch mehrere 4-Blenden-Schlitzsysteme wird der Strahl dann auf die Probe gelenkt, von der er in den Detektor reflektiert wird. Um den Detektor bei Winkeln mit hohem Reflektionsvermögen der Probe vor Schaden zu bewahren, wird durch das Einschieben von Aluminiumfolien der Strahl vor Erreichen der Probe abgeschwächt. Ein Sechs-Kreis-Diffraktometer (siehe Abb. 4.12) steht zur Auf-



Abbildung 4.12 Diffraktometer der Beamline W1 am Hasylab, entnommen aus [9].

nahme der XRRMessungen zu Verfügung. Nur die Motoren **om** und **tt** sind für das Experiment notwendig. Der Motor **om** dreht den Probentisch und stellt damit den Einfallswinkel ein. Der Motor **tt** bewegt den Detektorarm, der damit den Reflexionswinkel einstellt. Das Diffraktometer wird von einem Computerprogramm (online, Eigenlösung des Hasylabs) gesteuert, das auch für das Auslesen der Zähler für Primärintensität und Messsignal zuständig ist. Da die Position des einfallenden Röntgenlichts starr ist, wird in einer  $\Theta, 2\Theta$ -Anordnung gemessen. Dies bedeutet, dass die Probe um  $\Theta$  gedreht wird und der Detektor um  $2\Theta$ .

## Kapitel 5

## Präparation

## 5.1 Herstellung der Proben

Als Substrat wurden Magnesiumoxidkristalle der Firma Sigma-Aldrich verwendet. Die Oberfläche dieser als Plättchen geschnittenen Substrate hat die Kristallrichtung [100]. Bei Temperaturen zwischen 750°C und 800°C wurden die Substrate über Nacht (circa. 12 Stunden) geheizt, um Verunreinigungen von Kohlenstoff und Wasser von der Oberfläche zu entfernen. Nach dem Abkühlen der Substrate wurde ein XPS-Spektrum aufgenommen und ein Beugungsbild im LEED gemacht. In Abbildung 6.5 ist ein XPS-Spektrum und in 5.1 ein LEED-Bild dargestellt.

In einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck von  $1 \cdot 10^{-6}mbar$ wurden verschiedene Mengen Eisen bei Raumtemperatur auf das Substrat aufgedampft. Tabelle 5.1 gibt dabei genaueren Aufschluss über die resultierenden Schichtdicken der Proben.

Eine weitere Serie von Filmen wurde hergestellt während bei der Deposition von Eisenoxid das Substrat auf 300°C geheizt wurde. Diese Filme waren aber nicht kristallin. Erst ein anschließender Tempervorgang bei 300°C und  $1 \cdot 10^{-5}mbar$  Sauerstoffpartialdruck kristallisierte die Filme.

Jede Probe wurde mit einer Schicht aus Silizium bedeckt. Dies hat den Zweck den Eisenoxidfilm vor Verunreinigungen und Alterungsprozessen zu schützen. Zudem sollte die Deckschicht amorph und damit in Röntgenbeugungsexperimenten nicht messbar sein.

Probenname	Frequenzänderung des Verdampfer-	XRR-Schichtdicke	XRD-Schichtdicke
	quarzes		
FeO5nm(RT)	1000 Hz	60 Å	50 Å
FeO10nm(RT)	2000 Hz	113 Å	109 Å
FeO20nm(RT)	4000 Hz	215 Å	176 Å

**Tabelle 5.1** Bei Raumtemperetur erstellte Proben und die durch Röntgenreflektometrie (XRR) und Röntgenbeugung (XRD) bestimmte Schichtdicke.

Probenname	Frequenzänderung des Verdampfer-	XRR-Schichtdicke	XRD-Schichtdicke
	quarzes		
$Fe20nm(300^\circ)$	1000 Hz	133 Å	
FeO10nm(an)-	2000 Hz		
45min			
FeO20nm(an)-	4000 Hz	97 Å	101 Å
10min			

**Tabelle 5.2**Bei geheiztem Substrat erstellte Proben und die durchRöntgenreflektometrie (XRR) und Röntgenbeugung (XRD) bestimmte Schicht-dicke. Die mit "—" gekennzeichneten Werte konnten nicht bestimmt werden.



**Abbildung 5.1** Beugungbild der (100)-Oberfläche des Magnesiumoxid substrats. Es ergibt sich wie theoretisch gefordert eine  $(1 \times 1)$ -Struktur.



Abbildung 5.2 Beugungsbild des Eisenoxidfilms auf einer (100)-Oberfläche des Magnesiumoxidsubstrat. Es entsteht wie in der Literatur[16] beschrieben eine  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^{\circ}$ -Struktur.

### 5.2 Kalibrierung der XPS-Messungen

Kohlenstoff ist überall anzutreffen und selbst in einer UHV-Kammer findet man immer noch vergleichsweise viel Kohlenstoff. Dieser adsorbiert auf den Proben und wird daher als Referenz für die Kalibrierung von XPS-Spektren benutzt. Die Kalibrierung hilft Aufladungen oder andere verzerrenden Effekte zu korrigieren. Jedoch wurde von Toru Yamashita et al. [12] herausgefunden, dass dieses Vorgehen bei Eisenoxiden nicht sehr erfolgreich ist, weil die Bindungsenergien nach einer Korrektur anhand des C1s-Peaks für den  $Fe2p_{3/2}$ -Peak stark streuen ( $\pm 0, 4eV$ ). Anstelle dessen wurde zur Kalibrierung der O1s-Peak benutzt. Dieser liegt nach [17], [18], [19], [20] und [21] bei allen Eisenoxidspezies bei 529, 9eV und streut nur um ( $\pm 0, 1eV$ ).

## Kapitel 6

## Messergebnisse und Diskussion

## 6.1 Magnesiumoxid - Das Substrat

Die Untersuchungen des Substratmaterials vor der Deposition der Eisenoxidschichten ist von zentraler Bedeutung. Verlässliche Aussagen über das Schichtwachstum können nur dann gemacht werden wenn die Ausgangssituation für dieses bekannt ist. Daher wurde das Substrat mittels SPA-LEED untersucht, um Aussagen über die Oberflächenmorphologie zu erhalten. Zudem wurden Röntgenphotoelektronenspektroskopische Messungen des Substrats durchgeführt, um die chemische Reinheit festzustellen.

#### 6.1.1 SPA-LEED

Benutzt man das SPA-LEED, so misst man Reflexprofile einzelner Beugungsreflexe. In diesem Fall wurde der (00)-Reflex bei verschiedenen Energien und damit Streuphasen vermessen. Stellvertretend sind in Abbildung 6.1 vier solcher Profile abgebildet. Ausgewertet werden diese Profile durch das Anpassen von zwei Lorenzfunktionen, eine für den breiten Untergrund und eine andere für die schmale Spitze des Profils. Trägt man die Halbwertsbreiten der Spitze gegen die verschiedenen Energien auf, so bekommt man einen sogenannten H(E)-Plot (Abbildung 6.3). Diese Kurve lässt sich mit Gleichung 2.11 anfitten. Ebenso kann man sich die Intensitäten der Spitze anschauen, was sich in einem G(S)-Plot darstellen (Abbildung 6.4) und Aussagen über die RMS-Rauigkeit der Probe zulässt. Die Halbwertsbreite (FWHM) des breiten Untergrundes wurde hierbei konstant gehalten, da keine Abhängigkeit von der Streuphase erkennbar ist (siehe Abbildung 6.2).

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass die Dicke einer Lage aus der Literatur von 2,11Å recht gut durch die Messungen mit 2,07Å bestätigt wird. Ebenso kann die RMS-Rauigkeit mit 1,98 Å angegeben werden. Dieses Ergebnis wird sehr gut durch die XRR-Messungen in Bezug auf die Rauigkeit zwischen dem Substrat und der Eisenoxidschicht bestätigt. Die Ergebnisse der G(S)-Analyse weisen auf Verschmutzungen auf der Probe hin, da die Maxima der Kurve nicht bei 1 liegen. Zudem lässt sich aus der Rauigkeit schliessen, dass die Substratoberfläche kein "Two-Level-System, (vgl. [22])



Abbildung 6.1 Reflexprofile bei verschiedenen Energien aufgenommen mit angepassten Lorenzfunktionen.



Abbildung 6.2 Die Halbwertsbreiten der Lorenzfunktion, die den Untergrund beschreibt streuen um einen Wert. Ein Zusammenhang mit der Streuphase bzw. Energie ist nicht erkennbar, weswegen die Halbwertsbreite auf einen konstanten Wert gesetzt wurde.



Abbildung 6.3 H(E)-Plot. Die Messung der Dicke der Lage entspricht mit d = 2.07Å sehr gut dem Literaturwert von 2.11Å Der Energie-Offset  $E_0$  aufgrund der Aufladung ist mit 16eV in einer realistischen Größenordnung.



Abbildung 6.4 G(S)-Plot. Die RMS-Rauigkeit errechnet sich hier zu 1,98Å. Dieses Ergebnis deckt sich sehr gut mit den XRR-Messungen. Da die Rauigkeit größer als der halbe Lagenabstand ist, kann man von mehrlagigen Inseln auf der Probe ausgehen. Weiterhin lässt sich die geringe Höhe der Maxima durch Verschmutzungen oder polykristalline Anteile erklären.



Abbildung 6.5 MgO-Substrat nach der Präparation.

ist, sondern aus mehrschichtigen Inseln besteht, da die Rauigkeit doppelt so groß wie der halbe Lagenabstand ist. Aus der Verschiebung der Reflexe bei höheren Energien konnte ein Mosaikwinkel  $\alpha \approx 0,3^{\circ}$  bestimmt werden. Um die Aufladungen auf der Probe zu kompensieren, wurde die Energie mit einem zusätzlichen Offset  $E_0$  versehen, dessen Wert von ungefähr 16eV in einer realistischen Größenordnung liegt.

#### 6.1.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Nach dem Heizen wurde das Röntgenphotoelektronenspektrum aus Abbildung 6.5 gemessen. Obwohl die Probe über Nacht auf mehr als 750°C geheizt wurde, ist bei 285 eV ein Kohlenstoffsignal zuerkennen. Die Filme wurden aber trotz der Verschmutzung von 5% bis 8% Kohlenstoff kristallin aufgebracht.

### 6.2 Ungeheizte Eisenoxid-Proben

#### 6.2.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

#### 6.2.1.1 Charakterisierung der Eisenoxidspezies

Nach dem Aufbringen der verschiedenen Schichten wurden die Spektren 6.6, 6.7 und 6.8 gemessen. Man sieht ab einer Bindungsenergie von 700 eV das typische "*Eisengebirge*". Zudem ist auch das Sauerstoffsignal bei 529,9 eV deutlich erkennbar, das zur Energiekalibrierung benutzt wurde. Daher kann man von einer Schicht Eisenoxid ausgehen. Ein eindeutiges Magnesiumsignal bei 1313eV ist nicht vorhanden, da die aufgebrachten Schichten das Substrat komplett bedecken und der Film dicker als die Ausdringtiefe der Photoelektronen sind. Die freie Weglänge für Photoelektronen mit einer Bindungsenergie des Mg1s-Niveaus (1313 eV) und einer daraus resultierenden kinetischen Energie von 173eV liegt bei ungefähr 1,2 nm [23].

Die Eisenoxid-Spezies kann durch einen Vergleich mit der Literatur bestimmt werden, wobei der Vergleich des Fe2p-Peaks am besten geeignet ist. Vergleicht man die Spektren mit den Messungen von Toru Yamashita et al [12] (siehe 3.4,3.5 und 3.4) so kommt man zu dem Schluss, dass es sich bei allen hergestellten Eisenoxidfilmen (FeO05nm(RT), FeO10nm(RT) und FeO20nm(RT)) um Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) handelt. Charakteristisch ist hierbei der fehlende Satelliten-Peak zwischen dem  $Fe2p_{1/2}$ - und  $Fe2p_{3/2}$ -Peak. Bei  $Fe_2O_3$  muss dieser Satellit nah bei dem  $Fe2p_{1/2}$ -Peak zu finden sein und bei FeO nahe beim  $Fe2p_{3/2}$ -Peak.

Vergleicht man den Fe2p-Peak eines ähnlich hergestellten Eisenfilms auf Magnesiumoxid, kommt man zu dem von der Literatur geforderten Shift von 3eV in der Bindungsenergie des oxidiertem Eisenfilms (siehe Abbildung: 6.9)

#### 6.2.1.2 Stöchiometrisches Verhältnis der $Fe^{2+}$ - und $Fe^{3+}$ -Ionen

Durch die Analyse des Fe3p-Peaks erhält man weitere Hinweise auf die Stöchiometrie von  $Fe_3O_4$ . Passt man zwei Lorenzfunktionen mithilfe des Programms CasaXPS an den Fe3P-Peak an (siehe Abbildung 6.10 und Tabelle 6.1) so ergibt sich das erwartete stöchiometrische Verhältnis zwischen  $Fe^{2+}$ und  $Fe^{3+}$  von 1:2. Auch diese Betrachtung wurde von Toru Yamashita et al durchgeführt. Der Bindungsenergieunterschied der beiden Eisenpeaks lag, wie in der Literatur, hier bei 1, 8eV [12].

## 6.2.1.3 Veränderung des Fe3p-Peaks duch die Schichtdicke des Films

Betrachtet man die Peak-Positionen in Abhängigkeit von der Schichtdicke (siehe Tabelle 6.1) so erkennt man eine Verschiebung in der Bindungsenergie gegenüber den Eisenoxid-Volumenkristall-Messungen in [12]. Man erkennt auch eine veränderte Umgebung des Sauerstoffpeaks in den Spektren. Erst bei der dicksten Probe ist ein deutlicher Unterschied im Bindungsenergiebereich zwischen 530 eV und 300 eV zu erkennen: es ist keine breite Schulter mehr



Abbildung 6.6 Gesamtes Photoelektronenspektrum der Probe FeO5nm(RT)



Abbildung 6.7 Gesamtes Photoelektronenspektrum der Probe Fe10nm(RT)



Abbildung 6.8 Gesamtes Photoelektronenspektrum der Probe Fe20nm(RT)



Abbildung 6.9 Vergleich des Fe2p-Signals bei einem Eisenfilm und bei einem Eisenoxidfilms. Hierbei tritt eine Verschiebung von 3 eV auf, die auch aus der Literatur [3] bekannt ist.



Abbildung 6.10 Simulation des Eisen 3p-Peaks mit zwei Lorenzfunktionen. Die pinke Kurve ist die Intensität des  $Fe^{3+}$ -Signals und das  $Fe^{2+}$ -Signal wird durch die blaue Kurve dargestellt. Der Untergrund wurde durch den Shirley-Algorithmus ermittelt (braune Kurve).

Probenname	Pos. $Fe^{2+}$	Pos. $Fe^{3+}$	Abstand [eV]	Verhältnis
				$Fe^{3+}: Fe^{2+}$
FeO05nm(RT)	54,5  eV	$56,3~{\rm eV}$	1,8  eV	69:31
FeO10nm(RT)	54,4  eV	56,2  eV	1,8  eV	70:30
FeO20nm(RT)	54,0  eV	56,0  eV	1,8 eV	64:36

**Tabelle 6.1** Abstände und Positionen der Peaks und Verhältnisse der Flächen unter den Peaks zueinander, aus denen der Fe3p-Peak besteht. Die Peakflächen korrelieren direkt mit der Menge der Atome in der Probe. Die Abstände und Verhältnisse der Peaks wurden schon bei anderen  $Fe_3O_4$ -Proben beobachtet [12]



Abbildung 6.11 Verschiebung des  $Fe^{3+}3p$ -Peaks in Abhängigkeit der Schichtdicke.

vorhanden. Setzt man die Verschiebung des  $Fe^{3+}$ -Peaks mit der Schichtdicke in Relation erhält man Abbildung 6.11. Die chemische Umgebung wird hier klar verändert.

#### 6.2.2 Röntgenreflektometrie

Um die Messungen der Röntgenreflektometrie auszuwerten, wurde ein Modell für den Aufbau des Schichtsystems angenommen. Der theoretische Verlauf der Reflektometriekurve wurde berechnet und die Parameter des Systems mit dem Programm *iXRR* [9] so angepasst, dass der Unterschied zur gemessenen Kurve minimal wird.

Die Kennzahlen der XRR-Auswertungen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Das Model für die Simulation besteht aus einem Dreischicht-Modell mit den Schichten Magnesiumoxid als Substrat, Eisenoxid als zweite Schichte und einer abschließenden Schicht Silizium. Als erstes kann festgehalten werden, dass die Schichtdicke der Eisenoxidfilme mit den Frequenzänderungen des Verdampferquarzes korrelieren (siehe Tabelle 5.1).

Auf die Rauigkeiten wird in Abschnitt 6.4.1 noch genauer eingegangen. In Abbildung 6.12, 6.13 und 6.14 sind die Messwerte und die simulierten Kurven dargestellt. Die XRR-Simulation der Probe FeO5nm(RT) fällt von der Qualität der Simulationen her aus dem Rahmen. Dies liegt an der dünnen Schicht Eisenoxid, bei der man davon ausgehen kann, dass sich die Schichten stärker untereinander durchmischen und die Simulation ein deutlich komplexeres Modell für die Anpassung benötigt. Zu den Simulationen trägt die Absorption der Filme kaum bei und ist deswegen auch nicht in Tabelle 5.1 aufgeführt. Für Magnesiumoxid beträgt die Absorption  $5.2 \cdot 10^{-8}$ , für Eisenoxid  $6.4 \cdot 10^{-7}$  und für Silizium  $7.4 \cdot 10^{-8}$  [24]. Die Dispersion für das Substrat wurde auf den angegebenen Wert [24] von  $7.4 \cdot 10^{-6}$  festgelegt.

Probenname	Schicht	Dicke [Å]	Rauigkeit [Å]	Dispersion
FeO5nm(RT)	Si 48		3, 2	$4,00 \cdot 10^{-6}$
	$Fe_3O4$	61	2,0	$1,46 \cdot 10^{-5}$
	MgO	$\infty$	2, 1	$7,40\cdot 10^{-6}$
FeO10nm(RT)	Si	30	4, 3	$4,00 \cdot 10^{-6}$
	$Fe_3O4$	113	1, 6	$1,33 \cdot 10^{-5}$
	MgO	$\infty$	2, 1	$7,40\cdot 10^{-6}$
FeO20nm(RT)	Si	27	15	$2,39 \cdot 10^{-6}$
	$Fe_3O4$	216	3,9	$1,08 \cdot 10^{-5}$
	MgO	$\infty$	4, 3	$7,40 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 6.2 Übersicht XRR-Fitparameter der Raumtemperatur-Proben.



Abbildung 6.12 XRR-Messung (rote Punkte) und simulierte Reflektometriekurve (blaue Linie) der Probe FeO5nm(RT). Die Qualität dieser angepassten Funktion fällt gegenüber den anderen Fits zurück. Dies liegt an der sehr dünnen Schicht und der dadurch starken Beeinflussung der Filme untereinander. Trotzdem passt die errechnete Schichtdicke gut zu den anderen Messungen.



**Abbildung 6.13** XRR-Messung (rote Punkte) und simulierte Reflektometriekurve (blaue Linie) der Probe Fe10nm(RT).



**Abbildung 6.14** XRR-Messung (rote Punkte) und simulierte Reflektometriekurve (blaue Linie) der Probe Fe20nm(RT)



Abbildung 6.15 Abhängigkeit der Dispersion von der Schichtdicke. Als gestrichelte Linien ist die Dispersion von Eisen und Magnetit im Volumen eingetragen.

#### 6.2.2.1 Veränderung der Dispersion durch die Schichtdicke des Films

Schaut man sich die Dispersion der einzelnen Filme an, so nimmt diese mit dickerer Schicht ab und läuft auf die errechnete Dispersion von  $Fe_3O_4([24])$ von 1,026 · 10<sup>-5</sup> zu (siehe Abbildung 6.15), die man für entsprechende Volumenkristalle erwartet. Diese Beobachtung kann in dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden, jedoch kann man von einem systematischen Fehler absehen, da auch das XPS eine Verschiebung der Bindungsenergie abhängig von der Schichtdicke zeigt. Es wird anscheinend die elektronische Struktur der Filme verändert ohne das Kristallgitter zu verändern, da XRD-Messungen eine passende Gitterkonstante bestätigen [14]. Da dieser Effekt auch schon im XPS durch die Verschiebung des Eisenpeaks zu beobachten ist, kann man davon ausgehen, dass das aufgebrachte Silizium nichts damit zu tun hat. Ein möglicher Erklärungsansatz könnte eine Raumladungszone aufgrund der ionischen Struktur des Substrates im Bereich der Grenzschicht zum Eisenoxidfilm sein. Eine solche Zone könnte die elektronische Struktur des Films bis in höhere Lagen maßgeblich beeinflussen.



Abbildung 6.16 Gesamtes Photoelektronenspektrum der Probe Fe20nm( $300^{\circ}$ C). Obwohl die Probe nicht getempert wurde, sieht man die  $Fe_3O_4$ -Charakteristika beim Fe2p-Signal (oben rechts). Man sieht bei 1313eV ein geringes Magnesiumsignal.

### 6.3 Geheizte und getemperte Eisenoxid-Proben

#### 6.3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Ahnlich den ungeheizten Proben kann man auch hier von Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) ausgehen, da ähnliche Spektren beobachtet werden wie bei den bei Raumtemperatur erstellten Proben. Wieder ist das typische "*Eisengebirge*" zu erkennen. Ebenso ist eindeutig ein Sauerstoff-Peak vorhanden und es findet sich kein Satellit zwischen den beiden Fe2p-Peaks (710 eV). Es ist ein leichtes Magnesiumsignal bei 1313eV erkennbar, das entweder auf eine sehr raue Schicht oder auf eine Diffusion von Magnesium durch das Filmmaterial Eisenoxid hindeutet.

Vergleicht man den Fe3p-Peak bei den Proben untereinander, so erkennt man einen wachsenden Mg2p-Peak bei 49,3 eV (siehe Abbildung. 6.19). Dies führt zu der Annahme, dass das Magnesium durch die Eisenschicht diffundiert oder sogar an der Oberfläche segregiert (vgl. [16]). Da in dieser Arbeit keine Messungen während des Wachstums oder tiefenauflösende chemischen Untersuchungen (Sputter-XPS oder winkelaufgelöstes XPS, etc) gemacht wurden, kann zwischen einer Durchmischung mit Magnesium und der Segregation an der Oberfläche nicht unterschieden werden. Jedoch ist es von der chemischen Seite nicht unwahrscheinlich, dass Magnesium durch einen  $Fe_3O_4$ -Film diffundiert, da das Magnesium das  $Fe^{2+}$  ersetzt und so die sta-



Abbildung 6.17 Gesamtes Photoelektronenspektrum der Probe Fe10nm(an)-45min. Im oberen Bereich der Grafik sind die relevanten Signale vergrößert dargestellt. Ganz rechts kann man das Mg2s- neben den Fe3p-Signal sehen.



Abbildung 6.18 Gesamtes Photoelektronenspektrum der Probe Fe10nm(an)-10min. Im oberen Bereich der Grafik sind die relevanten Signale vergrößert dargestellt. Ganz rechts kann man das Mg2s- neben den Fe3p-Signal sehen.



**Abbildung 6.19** Abbildung des Eisen 3p-Signals. Bei 49,5 eV Bindungsenergie wächst ein Peak. Dies ist Magnesium in einer oxidischen Umgebung. Ein Teil des Films ist daher wahrscheinlich  $MgFe_2O_4$ 

bile Verbindung  $MgFe_2O_4$  entsteht. Betrachtet man bei der für 10min getemperten Probe den Magnesium 2p-Peak (49,3 eV) so hat dieser einen Anteil von 2% an der Menge der Kationen (siehe Abbildung 6.20). Diese Menge reicht nicht aus, um eine stöchiometrisches Verhältnis einer stabilen Verbindung für eine ganze Schicht zu erhalten. Dafür müssten 33% der Kationen Magnesiumatome sein. Es ist daher davon auszugehen, dass lokale Regionen des Films eine  $MgFe_2O_4$  Stöchiometrie aufweisen können.

#### 6.3.2 Röntgenreflektometrie

In Tabelle 6.3 sind die Ergebnisse der mit XRR untersuchten Proben dargestellt. Lässt man zunächst die Probe FeO20nm(300°C) aus der Betrachtung heraus stellt man fest, dass die Schichtdicke annähernd den Proben mit den ungeheitzten Substraten entspricht. Daraus kann man schliessen, dass die Menge an Eisen auf beiden Proben (geheizte und ungeheizte), ähnlich ist. Jedoch nimmt die Rauigkeit der Grenzschicht zwischen Eisenoxid und Substrat beträchtlich zu. Diese Beobachtung kann dadurch erklärt werden, dass sich das Eisenoxid beim Wachstum auf einem warmen Magnesiumoxidsubstrat durch die höhere Energie des Substrats viel besser mischt. Weiterhin ist aber die Rauigkeit der Grenzfläche zwischen Mischschicht und Eisenoxidschicht annähernd wie bei einem Eisenoxidfilm auf einem ungeheizten Substrat.

Die Einführung einer Mischschicht wird durch andere Arbeiten ([16]) favorisiert. Diese haben eine Segregation von Magnesium an der Eisenoxidoberfläche beim gleichen Materialsystem wie in dieser Arbeit beobachtet. Jedoch hat sich gezeigt, dass die Dispersion von  $MgFe_2O_4$  oder  $Fe_2SiO_4$  kaum un-



**Abbildung 6.20** Vergleich zwischen  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  und Mg. Hier ist der Magnesiumanteil an den Kationen 2%,  $Fe^{2+}$  31% und  $Fe^{3+}$  67%.

tereinander und von  $Fe_3O_4$  zu unterscheiden ist. Daher kann man mit XRR nicht aufklären, welches Material in der Grenzschicht vorliegt. Bei der Probe FeO10nm(an) kann man aufgrund der geringen Dispersion der Grenzschicht von einer Mischung aus Eisenoxid und Silizium ausgehen. Ein Vorkommen von Magnesium kann weder ausgeschlossen noch bestätigt werden, ist aber aufgrund der XPS-Ergebnisse sehr wahrscheinlich.

Bei der Herstellung der Probe FeO20nm( $300^{\circ}$ C) ist noch kein Temperschritt nach dem Aufbringen des Eisenoxids durchgeführt worden. Man erkennt deutlich, dass die Magnetitschicht sehr viel dünner ist als die Eisenoxidschicht bei der vergleichbaren Probe FeO20nm(RT). Da bei dieser Probe kein Beugungsbild im LEED auftrat, kann davon ausgegangen werden, dass der Film polykristallin oder sogar amorph ist. Erst durch Tempern der Proben bei 300°C in einer Sauerstoffumgebung mit einem Druck von  $10^{-5}mbar$ bildet sich der einkristalline Film aus.

Probenname	Schicht	Dicke [Å]	Rauigkeit [Å]	Dispersion
$FeO20nm(300^{\circ}C)$	Si	103	4, 3	$4, 4 \cdot 10^{-6}$
	$Fe_3O_4$	140	0, 1	$1,63 \cdot 10^{-5}$
	MgO	$\infty$	17	$7,40\cdot 10^{-6}$
FeO10nm(an)-10min	Si	47	7, 4	$4,01 \cdot 10^{-6}$
	Interface	2, 8	2,9	$7,09 \cdot 10^{-6}$
	$Fe_3O4$	97	1, 4	$1,01 \cdot 10^{-5}$
	$M\overline{gO}$	$\infty$	4, 6	$7,40 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 6.3Übersicht XRR-Parameter der geheizten Proben.



Abbildung 6.21 XRR-Messung (rote Punkte) und simulierte Reflektometriekurve (blaue Linie) der Probe Fe10nm(an)-10min.



**Abbildung 6.22** XRR-Messung (rote Punkte) und simulierte Reflektometriekurve (blaue Linie) der Probe Fe20nm(300°C).

## 6.4 Vergleich der Proben untereinander

#### 6.4.1 Rauigkeiten

Abbildung 6.23 zeigt die Abhängigkeit der Rauigkeit von der Schichtdicke. Hierbei wird sofort klar das die RMS-Rauigkeit zwischen Substrat und Eisenoxidfilm bei dickeren Schichten steigt. Auch das Erhitzen und Tempern vergrößert die Rauigkeit der Grenzschicht zwischen MgO und  $Fe_3O_4$ . Im Gegensatz zu den MgO-Grenzflächen kann man bei den Eisenoxidschichten von einer geringeren Rauigkeit sprechen. Diese liegt bei der mittleren Schichtdicke unter signifikant denen des Substrats. Daher kann man annehmen, dass dessen Rauigkeit durch den Eisenoxidfilm teilweise ausgeglichen wird. Der ultradünne Filme hingegen passt sich sehr gut an das Substrat an, so dass seine Rauigkeit der des darunterliegenden Substrats entspricht. Sobald die Filme dicker werden, nimmt auch hier die Rauigkeit der Eisenoxidschicht stark zu.

Weiterhin sieht man die geringe Abweichung zwischen den Ergebnissen der Charakterisierung durch das SPA-LEED. Beim SPA-LEED wurde eine RMS-Rauhigkeit des Substrats von 1,98 Å festgestellt und somit liefern SPA-LEED- und XRR-Messungen (2,1 Å) ähnliche Ergebnisse.

#### 6.4.2 Vergleich zwischen den Ergebnissen der XRRund XRD-Messungen

Am Hasylab wurden nicht nur Röntgenreflektometriemessungen sondern auch Röntgenbeugungsmessungen gemacht. Bei der Röntgenbeugung sind nur kristalline Anteile des untersuchten Materials sichtbar, weil die Röntgenwellen



Abbildung 6.23 Vergleich der RMS-Rauhigkeiten unter den einzelnen Proben und dem Substrat. Das Ergebnis vom Substrat ohne Schicht wurde mit dem SPA-LEED gemessen und ist hier als schwarze Linie eingetragen. Die dunkelblauen Messpunkte ist die Rauhigkeit zwischen Substrat und Eisenoxidfilm bei den Raumtemperaturproben.



Abbildung 6.24 XRD-Messungen an verschieden dicken Eisenoxidschichten.

nur am Atomgitter gebeugt werden. Mit dieser Messmethode lässt sich der Ebenenabstand und die Ebenenanzahl und darüber hinaus die Schichtdicke bestimmen.

Die Daten der XRD-Experimente wurden im Rahmen der Masterarbeit von Florian Bertram zeitgleich ausgewertet. Die Schichtdicken aus den XRD-Messungen stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit den XRR-Messungen überein. Die tendenziell kleineren Werte können daher rühren, dass die Beugung nur den kristallinen Anteil erfasst und ein Teil der mittels XRR bestimmten Schichtdicke auf polykristalline oder amorphe Anteile zurückzuführen ist (siehe Abbildung 6.25).

Diese Annahme wird durch Messungen gestützt, die Reflexe von polykristallinen Anteilen zeigen (Abbildung 6.24). Diese könnten durch die Entstehung von Sauerstofffehlstellen während des Temperns verursacht werden. Ebenso erwärmt sich der Eisenoxidfilm beim Aufbringen der Siliziumschicht durch die IR-Strahlung aus dem heißen Verdampfer, was die Erzeugung von Sauerstofffehlstellen begünstigen kann.

#### 6.4.3 Siliziumschicht

Die Aufgabe der Deckschicht ist es, die darunterliegenden Filme gegen Umwelteinflüsse zu schützen. Hierfür ist es notwendig, dass diese Schicht amorph und damit unsichtbar für Beugungsexperimente ist. Weiterhin sollte sich die



Abbildung 6.25 Ergebnisse der Schichtdickenbestimmung mittels XRR und XRD bei in Abhängigkeit der Frequenzänderung des Verdampferquarzes. Es wurden die Werte der Raumtemperatur-Proben genommen, da da nur für diese die Ergebnisse aller Messmethoden vorliegen.

Schicht in ihrer Dispersion und damit in Reflektometriemessungen gut von den zu untersuchenden Filmen unterscheiden lassen. Man erkennt in der in Abbildung 6.26 dargestellten XPS-Messung neben den typischen Siliziumpeaks (Si2s 150,6 eV und Si2p 99,6 eV) auch Eisensignale (Fe2p 710 eV). Da der Siliziumpeak nicht verschoben ist, kann man davon ausgehen, dass das Silizium noch nicht oxidiert ist. Aufgrund der geringen Ausdringteife der Photoelektronen und der Existenz von Eisen-, Silizium- und Sauerstoffsignalen (530,5 eV) kann man von einer Vermischung dieser drei Atomsorten ausgehen.



**Abbildung 6.26** Komplettes Röntgenphotoelektronenspektrum. Neben den Siliziumpeaks bei Si2s 150,6 eV und Si2p 99,6 eV erkennt man auch einen Eisenpeak bei 710 eV. Der Siliziumpeak ist nicht verschoben und so kann eine Oxidation ausgeschlossen werden.

# Kapitel 7 Zusammenfassung

Im Zuge dieser sechsmonatigen Arbeit ist es gelungen den Präparationsprozess von epitaktisch einkristallin gewachsenen ultradünnen Eisenoxidfilmen in der Arbeitsgruppe Wollschläger zu etablieren. Darüber hinaus wurden die dabei entstandenen Filme weiter charakterisiert.

Als Substrat für die Eisenoxidschichten wurde ein Magnesiumoxidkristall mit einer (001)-Oberfläche gewählt, weil die Gitterfehlanpassung zu Magnetit und Hämatit besonders gering ist und unter 1% liegt. Um die Oberfläche eines gespaltenen Magnesiumoxidkristalls nicht zu zerstören wurde erstmals in dieser Arbeitsgruppe im Gegensatz zu vorherigen Versuchen auf einen Sputterzyklus zum Reinigen der Probe verzichtet. Stattdessen wurde das Substrat ausschließlich auf 750°C erhitzt um Adsorbate zu entfernen und um eine sehr viel geringere Rauigkeit zu erlangen. Anschließend wurden Eisenoxidfilme bei Raumtemperatur und bei 300°C geheiztem Substrat aufgewachsen. Die Filme zeigten in Röntgenreflektometrie-Experimenten Rauigkeiten in der Größe des Lagenabstands von Magnesiumoxid. Durch die Charakterisierung der Substratoberfläche mittels SPA-LEED wurde gezeigt, dass eine vergleichbar hohe Rauigkeit bereits auf dem Substrat ohne Film vorhanden ist. Filme, die bei geheiztem Substrat wuchsen, waren anfänglich nicht einkristallin und erst ein anschließender Tempervorgang bei  $300^{\circ}$ C unter  $10^{-5}mbar$  Sauerstoffpartialdruck heilte den Film zu einer einkristallinen Schicht aus.

Die Eisenoxidspezies der Filme konnte anhand von XPS-Messungen und "Fingerprints" aus der Literatur als Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) identifiziert werden. Hier wurden die erstmals von Toru Yamashita et al.[12] vorgeschlagenen Methoden zur Kalibrierung und Bestimmung von Eisenoxidspezies erfolgreich eingesetzt. Es konnte anhand des  $Fe^{3+}3p$ -Peaks eine Verschiebung der Bindungsenergien hin zu geringeren Energien bei höheren Schichtdicken beobachtet werden.
# Kapitel 8 Ausblick

Da in dieser Arbeit der Präparationsprozess für Eisenoxidfilme in der Arbeitsgruppe Wollschläger etabliert wurde, kann jetzt auf die Frage der Phasenumwandlung genauer eingegangen werden. Hierbei ist es notwendig die Prozessparameter zu variieren. Es stehen die Temperatur, Depositionsgeschwindigkeit und der Sauerstoffpartialdruck als die einflussreichsten Parameter zur Verfügung. Zusätzlich können nach dem Filmwachstum Phasenumwandlungen bei höheren Temperaturen durchgeführt werden.

Für die weitere Betrachtung des Systems ist es notwendig auch den Wachstumsprozess genau zu verstehen. In-Situ Untersuchungen mittels SPA-LEED können hier entsprechende Ergebnisse liefern. In diesem Zusammenhang ist auch von Interesse, wie sich Eisenoxidfilme im Submonolagenbereich verhalten. Auch dies kann mithilfe von SPA-LEED geklärt werden.

Eine genaue Auflösung der chemischen Verhältnisse in den Filmen ist für das Verständnis dieses Materialsystems sehr wichtig. Hierbei wäre als erstes zu klären, ob sich das beobachtete Magnesium gleichmäßig über den Eisenoxidfilm verteilt oder, ob es sich an der Oberfläche anlagert. Aufklärung könnten tiefen- und elementsensitive Methoden wie Sputter-XPS oder winkelaufgelöstes XPS geben.

Alterungsprozesse spielen gerade bei Oxidfilmen eine wichtige Rolle, da hier durch die Lagerung an Luft Sauerstoff nachgeführt werden kann. Es gilt also mehr über den Sauerstofftransport innerhalb dieser Filme herauszufinden. Gerade für katalytische Prozesse ist die Haltbarkeit des Katalysators von großer Wichtigkeit. In-Situ XRR- und XRD-Experimente sind am Desy möglich und könnten für die Untersuchung dieser Prozesse von großem Nutzen sein.

## Kapitel 9

### Abstract

The procedure for epitaxically grown, ultra-thin single-crystalline iron oxide films was successfully established to the workgroup of Prof. Wollschläger in this six-month work. Furthermore, these films were characterized. Magnesia crystals with a (001)-surface were chosen as substrate due to the extremely small lattice mismatch of less than one percent with respect to the iron oxide.

In order to avoid the surface destruction of the cleaved magnesia crystals, the sample was cleaned *without* sputter process for the first time in this workgroup contrary to former attempts. Instead of this, the substrate was exclusively heated up to 750°C in order to remove adsorbates and to achieve a much lower surface roughness, compared to the cleaning procedure *with* sputter process. Afterwards, iron oxide films were grown at roomtemperature and on substrates heated to 300°C. In X-ray reflectometry experiments the films grown at room temperature were single crystalline and showed a mean surface roughness of approximately half a lattice constant. SPA-LEED investigations revealed that this roughness was already present on the substrates of the samples before the growth of the iron oxide films.

Films grown on heated substrates, in contrast, were not single crystalline but could be healed out to single crystalline films during a post deposition annealing process at 300°C and  $10^{-5}$  mBar oxygen partial pressure. The iron oxide species was identified by XPS-fingerprints from the literature as Magnetite ( $Fe_3O_4$ ). The procedure for fast and reliable identification and calibration had been proposed by Toru Yamashita et al. [12] and was successfully used in this work. On the basis of the  $Fe^{3+}3p$ -peak a shift in the binding energy to smaller energies by thicker films was observed.

### Literaturverzeichnis

- GEVERS, Sebastian: SPA-LEED-Untersuchungen von Praseodymoxidschichten auf Si(111)-Substraten, Universität Osnabrück, Diplomarbeit, 2007
- [2] KOPITZKI, Konrad. ; HERZOG, Peter.: Einführung in die Festkörperphysik. Stuttgart : Teubner, 2002. – ISBN 3519330830 9783519330837
- [3] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx. http://srdata.nist. gov/xps/Default.aspx
- [4] K. OURA, A. A. Saranin A. V. Zotov M. K. V. G. Lifshits L. V. G. Lifshits: Surface Science. Springer, 2003
- [5] 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), Nr. 1, 2–11. http: //dx.doi.org/10.1002/sia.740010103
- [6] SHIRLEY, D. A.: High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. In: *Physical Review B* Volume 5, Number 12 (1971), S. 4709 – 4714
- [7] KÜPPER, Karsten: Electronic and magnetic properties of transition metal compounds: An x-ray spectroscopic study, Department of Physics University Osnabrück, Diss., 2005
- [8] KOOPMANS, T.: Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. In: *Physica* 1 (1934), Nr. 1-6, 104 113. http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0031-8914(34) 90011-2. DOI DOI: 10.1016/S0031-8914(34)90011-2. ISSN 0031-8914
- [9] BERTRAM, Florian: *Röntgenreflektometrie an ultradünnen Schichten*, Universität Osnabrück, Bachelorarbeit, 2007
- [10] PARRATT, L. G.: Surface Studies of Solids by Total Refelection of X-Rays. In: *Physical Review 95* Nr. 2 (1954), S. 359–369

- [11] NEVOT, P.: I. L.; Croce C. L.; Croce: Charactisation of surfaces by grazing x-ray reflection. Application to the study of polishing some silicate glasses. In: *Revue de Physique* Appliquee 15(3) (1980), S. S. 761–779
- [12] TORU YAMASHITA, Peter H.: Analysis of XPS spectra of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions in oxide materials. In: Applied Surface Science 254 (2008), S. 2441–2449
- [13] WYCKOFF, R.: Crystal Structure. Wiley, 1963
- [14] BERTRAM, Florian: Röntgenstrukturanalyse von Oxidschichten
- [15] SPECS: Manual for Specs ErLeed 1000. Handbook,
- [16] J.F. ANDERSON, Ulrike Diebold K. Shaw P. S. Markus Kuhn K. Markus Kuhn ; LIND, D.: Surface structure and morphology of Mg-segregated epitaxial  $Fe_3O_4(001)$  thin films on MgO(001). In: *Physical Review B* Volume 56, Number 15 (1997), S. 9902ff
- [17] G.C. ALLEN, R.K. W. P.M. Tucker T. P.M. Tucker: Characterization of iron/oxygen surface reactions by X-ray photoelectron spectroscopy. In: *Philosophical Magazin B* 46 (1982), S. 411
- [18] PAPARAZZO, E.: XPS analysis of iron aluminum oxide systems. In: Applied Surface Science 25 (1986), S. 1
- [19] PAPARAZZO, E.: In: Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena 43 (1987), 97 S.
- [20] C.R. BUNDLE, K. W. T.J. Chuang C. T.J. Chuang: In: Surface Science 68 (1977), 459 S.
- [21] R.J. LAD, V.E. H.: Structure of  $\alpha Fe_2O_3$  single crystal surfaces following  $Ar^+$  ion bombardment and annealing in  $O_2$ . In: Surface Science 193 (1988), S. 81
- [22] J. WOLLSCHLÄGER, J. F.; HENZLER, M.: Electron Diffraction at Stepped Homogeneous and Inhomogeneous Surfaces. In: Appl. Phys. A 50 (1990), S. 57–68
- [23] IMFP Grapher. http://www.lasurface.com. http://www.lasurface. com
- [24] X-Ray Interactions With Matter. http://henke.lbl.gov/opticalconstants/getdb2.html. http://henke.lbl.gov/opticalconstants/getdb2.html

#### Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. J. Wollschläger für die überaus freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe "Grenzflächen und Dünne Schichten", die interessante und fordernde Aufgabenstellung sowie die Betreuung und stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Prof. Dr. M. Neumann danke ich, dass er sich als Zweitgutachter dieser Arbeit zur Verfügung stellt.

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

Außerdem danke ich der gesamten Arbeitsgruppe "Grenzflächen und Dünne Schichten". Hierbei möchte ich besonders Thomas Weisemöller nennen, der immer super Ratschläge, aufmunternde Worte und gute Laune verbreitet hat. Hinzu kommt noch Gregor Steinhoff dessen Know-How oftmals unentbehrlich war. Bei dieser Aufzählung dürfen auch nicht Sebastian Gevers, Daniel Bruns und Martin Suendorf fehlen, deren UHV-Kammern ich kurzfristig okkupieren durfte. Last but not least gilt es hier Florian Bertram zu nennen, der immer wieder komplizierte und wichtige Sachverhalte einfach und klar dargestellt hat. Dafür und für die hervorragende Zusammenarbeit möchte ich mich in besonderem Maße bei ihm bedanken.

Auch meinen Eltern danke ich für ihre jahrelange Unterstützung. Sowie meinen Freunden die immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

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.

Oliver Höfert

Osnabrück, den 2. März 2009