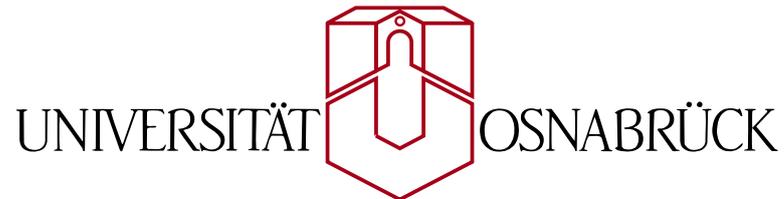

Oxidation von Eischichten auf MgO(001)-Substraten



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

von

Tobias Schemme

Matrikelnummer: 924995

vorgelegt am 02.02.11

Erstgutachter: Prof. Dr. Joachim Wollschläger

Zweitgutachter: Prof. Dr. Manfred Neumann

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	2
2.1	Photoelektronenspektroskopie	2
2.1.1	Effekte in der Photoelektronenspektroskopie	5
2.1.1.1	Chemische Verschiebung	5
2.1.1.2	Spin-Bahn-Kopplung	6
2.1.1.3	Satelliten	7
2.1.1.4	AUGER-Effekt	7
2.1.1.5	Linienbreite	8
2.1.2	Streuprozesse der Photoelektronen	9
2.1.2.1	Inelastische Streuung	9
2.1.2.2	Elastische Streuung	11
2.1.3	Stöchiometrische Analyse	11
2.2	LEED	12
3	Materialsystem	15
3.1	Magnesiumoxid MgO(001)	15
3.2	Eisen	16
3.3	Eisenoxyde	17
3.3.1	FeO (Wüstit)	17
3.3.2	Fe ₃ O ₄ (Magnetit)	17
3.3.3	Fe ₂ O ₃ (Maghemit und Hämatit)	18
4	Experimentelle Grundlagen	19
4.1	Veruschsaufbauten	19
4.1.1	Ultrahochvakuumkammer	19
4.1.2	XPS-Messanlage	20
4.1.3	LEED-Messanlage	21
4.2	Probenpräparation	22
4.2.1	Substratpräparation	22
4.2.2	Herstellung von Eisenschichten	22
4.2.3	Oxidation von Eisenschichten	24
4.2.4	Aufdampfen von Eisen in einer Sauerstoffatmosphäre	24
5	Experimentelle Ergebnisse	25
5.1	Quantitative Analyse der XPS-Spektren	25
5.1.1	Rekonstruktion des Fe 3p- und des O 1s-Peaks	26
5.1.2	Rekonstruktion des Fe 2p-Peaks	29
5.2	Oxydierte Eisenschichten	31
5.2.1	Oxidation bei Raumtemperatur	31

5.2.2	Oxidation bei 373 K	38
5.2.2.1	Tempern der bei 373 K oxidierten Eisenschicht	43
5.2.3	Oxidation bei 473 K	48
5.2.4	Oxidation bei 573 K	52
5.3	Reaktiv hergestelltes Eisenoxid	56
6	Diskussion der Ergebnisse	60
7	Zusammenfassung und Ausblick	64
8	Summary	67
9	Anhang	69
9.1	Danksagung	75

1 Einleitung

Eisenoxide sind gewöhnliche Verbindungen, die in der Natur weit verbreitet sind und bereits im Labor synthetisiert werden können [1]. Sie sind eine der wichtigsten Quellen für die Gewinnung von Roheisen, dienen als Farbpigmente und werden als Magnetpigment beim Bau von Kompassen und zur Datenspeicherung verwendet. Theoretische Berechnungen haben ergeben, dass bei dem Eisenoxid Magnetit eine einhundertprozentige Spinpolarisation der Ladungsträger am Fermilevel möglich ist [2, 3]. Dadurch ist Magnetit besonders interessant für sogenannte Spinventile [4] in der Spintronik [5]. Außerdem können durch die Ausrichtung des Spins der Elektronen Daten in einzelne Bits gespeichert werden. Die große Nachfrage nach immer kleineren Datenträgern mit einer gleichzeitig immer höheren Speicherkapazität machen die Herstellung immer kleinerer Strukturen und dünnerer Schichten auf Oberflächen erforderlich. Deshalb ist die Entwicklung von Herstellungsverfahren für ultradünne Eisenoxidschichten und die Untersuchung ihrer Eigenschaften von großer Bedeutung. Ein Problem bei der Herstellung von Eisenoxid ist die Vielzahl von Eisenoxidphasen, deren Entstehung abhängig vom Sauerstoffdruck, von der Temperatur und der Gitterfehlanpassung zwischen Substrat und der Eisenoxidschicht sein kann [6]. Ein bekanntes Problem bei der Herstellung von Magnetit auf Magnesiumoxid ist, dass Magnesiumionen bei hohen Temperaturen in die Magnetitschicht diffundieren und eine vollständige Spinpolarisation unmöglich machen [7]. Die Diffusion der Magnesiumionen soll durch das Aufdampfen einer Eisenpufferschicht gestoppt werden [8]. Magnesiumoxid ist als Substrat interessant, da es eine sehr geringe Gitterfehlanpassung zu Eisen und den wichtigsten Eisenoxiden besitzt. Außerdem ist Magnesiumoxid als Isolator für elektrische Anwendungen von Bedeutung.

Im Rahmen dieser Arbeit wird Eisenoxid auf zwei verschiedene Arten auf Magnesiumoxid(001)-Substraten hergestellt. Bei der ersten Methode wird eine zuvor mit Molekularstrahlepitaxie bei Raumtemperatur hergestellten Eisenschicht bei verschiedenen Temperaturen mehrmals für eine Stunde einer dünnen Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Die Schicht wird nach jedem Schritt untersucht, um den Einfluss der Temperatur auf den Oxidationsprozess zu untersuchen. Bei der zweiten Methode zur Erzeugung von Eisenoxid wird Eisen mittels Molekularstrahlepitaxie reaktiv in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre auf das Substrat aufgedampft. Als Untersuchungsmethoden werden die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und LEED (engl.: Low Energy Electron Diffraction dt.: Beugung niederenergetischer Elektronen) verwendet. Die qualitative und quantitative Auswertung der XPS-Daten soll Auskunft über die stöchiometrische Zusammensetzung der Eisenoxidschichten geben, während die LEED-Messungen Informationen über die Oberflächenmorphologie liefern sollen.

Die theoretischen Grundlagen der Untersuchungsmethoden sind in Kapitel 2 dargelegt, während die Informationen zum verwendeten Materialsystem in Kapitel 3 zusammengefasst sind. In Kapitel 4 werden experimentellen Grundlagen wie Versuchsaufbauten und Probenpräparation beschrieben. Die experimentellen Ergebnisse werden in Kapitel 5 vorgestellt und in Kapitel 6 diskutiert. Schließlich folgt in Kapitel 7 eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick auf mögliche Verbesserungen und weitergehende Untersuchungen.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird die Theorie der verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Dazu zählen die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und die Elektronenbeugung.

2.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung, der Bindungsverhältnisse und der elektronischen Struktur von Grenz- und Oberflächen. Je nach Anregungsenergie $h\nu$ der Lichtquelle wird zwischen UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) $h\nu \approx 5 - 41$ eV und XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) $h\nu \approx 100 - 1500$ eV unterschieden. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Proben mit Hilfe der XPS untersucht.

Grundlage der Photoelektronenspektroskopie ist der photoelektrische Effekt. Dieser wurde 1887 von H. HERTZ entdeckt. Während eines Experiments bemerkt er, dass eine Metallplatte sich schneller entlädt, wenn sie mit Licht bestrahlt wird. Im darauf folgenden Jahr fand sein Assistent W. HALLWACHS heraus, dass die Geschwindigkeit der Entladung vom verwendeten Material, der Wellenlänge und der Intensität des Lichts abhängt. Eine Erklärung für dieses Phänomen wurde 1905 von ALBERT EINSTEIN gegeben, als er seine Quantenhypothese für elektromagnetische Strahlung veröffentlichte. Dies gilt als der Beginn der theoretischen Entwicklung der PES [9].

Der grundlegende Aufbau der PES ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Eine Röntgenquelle emittiert Röntgenstrahlung auf die Probe. Die Elektronen der Probe absorbieren die Energie der Photonen. Wenn die absorbierte Energie ausreicht um die Austrittsarbeit ϕ_s zu überwinden, können die Elektronen den Festkörper verlassen. Ist die absorbierte Energie größer als die Austrittsarbeit, besitzen die Elektronen nach dem Verlassen des Festkörpers im Vakuum eine kinetische Energie. Die kinetische Energie E_{kin} des sogenannten Photoelektrons wird detektiert und erlaubt Rückschlüsse auf die Bindungsenergie des Elektrons zum Herkunftsatom. Die Lichtquantenhypothese führt zu

$$E_{kin} = h\nu - \phi_s. \quad (2.1)$$

Dabei ist h das plancksche Wirkungsquantum, ν die Frequenz des eingestrahnten Röntgenlichts, und ϕ_s beschreibt die Austrittsarbeit, die vom Elektron geleistet werden muss, um den Festkörper zu verlassen. Gleichung 2.1 gilt allerdings nur für Elektronen auf dem Fermilevel. Für Elektronen nahe des Atomkerns muss die Gleichung 2.1 um die effektive Bindungsenergie $E_{B,eff}$ erweitert werden. Das ist die Energie, die nötig ist, um ein kernnahes Elektron auf das Fermilevel zu bringen. Das Koopmans-Theorem sagt aus, dass sich die

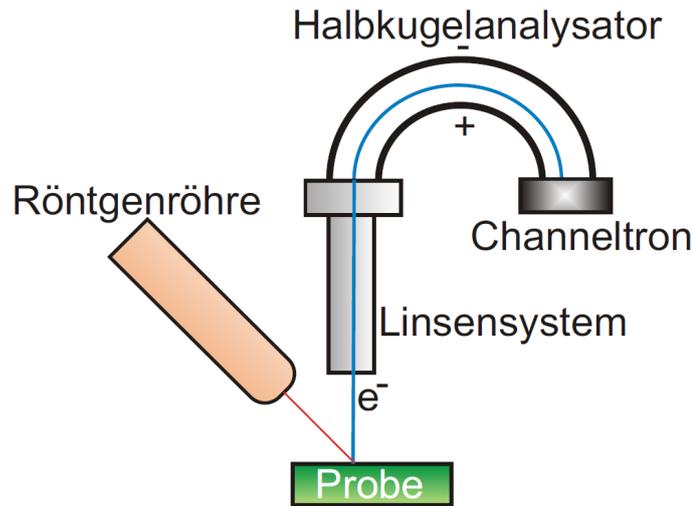


Abbildung 2.1: XPS: Die Elektronen im Probenmaterial absorbieren das Röntgenlicht der Röntgenröhre. Sie verlassen mit der aufgenommenen Energie das Probenmaterial, wenn sie die materialspezifische Austrittsarbeit überwinden können. Die Energie, die nach dem Aufbringen der Austrittsarbeit noch vorhanden ist, haben die Elektronen als kinetische Energie. Die herausgelösten Elektronen werden dann durch ein Linsensystem in einen Halbkugelanalysator geleitet. Mit einem durchstimmbaren elektrischem Feld werden sie hier auf eine Kreisbahn gelenkt. Erreichen die Elektronen das Ende der Kreisbahn, werden sie vom Channeltron detektiert. Ist das elektrische Feld und die Geometrie des Analysators bekannt, kann die kinetische Energie der detektierten Elektronen bestimmt werden. Entnommen aus [10].

Orbitalstruktur nicht durch das Entfernen eines Elektrons ändert. Durch diese Vereinfachung kann die Bindungsenergie als Differenz zwischen Fermi-Energie und Energie des Orbitals, aus dem das Elektron herausgelöst wurde, berechnet werden. Die Erweiterung führt uns zu

$$E_{kin} = h\nu - E_{B,eff} - \phi_s. \quad (2.2)$$

Wir interessieren uns für $E_{B,eff}$, die effektive Bindungsenergie des herausgelösten Elektrons. Sie ist die wichtigste Kenngröße der Photoelektronenspektroskopie. Deshalb wird Gleichung 2.2 zu

$$E_{B,eff} = h\nu - E_{kin} - \phi_s \quad (2.3)$$

umgeformt.

In Abbildung 2.2 ist das Energieniveaudiagramm für einen XPS-Versuch an Aluminium dargestellt. Die gemessene kinetische Energie des herausgelösten Elektrons ist E'_{kin} und nicht E_{kin} . Es ist daher notwendig, einen Zusammenhang zwischen der gemessenen kinetischen Energie E'_{kin} und der theoretischen kinetischen Energie E_{kin} herzustellen, um die Bindungsenergie $E_{B,eff}$ zu bestimmen. Die Beziehung zwischen E'_{kin} und E_{kin} ist mit

$$\begin{aligned} E'_{kin} &= E_{kin} - (\phi_{Spek} - \phi_s) \\ &= h\nu - E_{B,eff} - \phi_{Spek} \end{aligned}$$

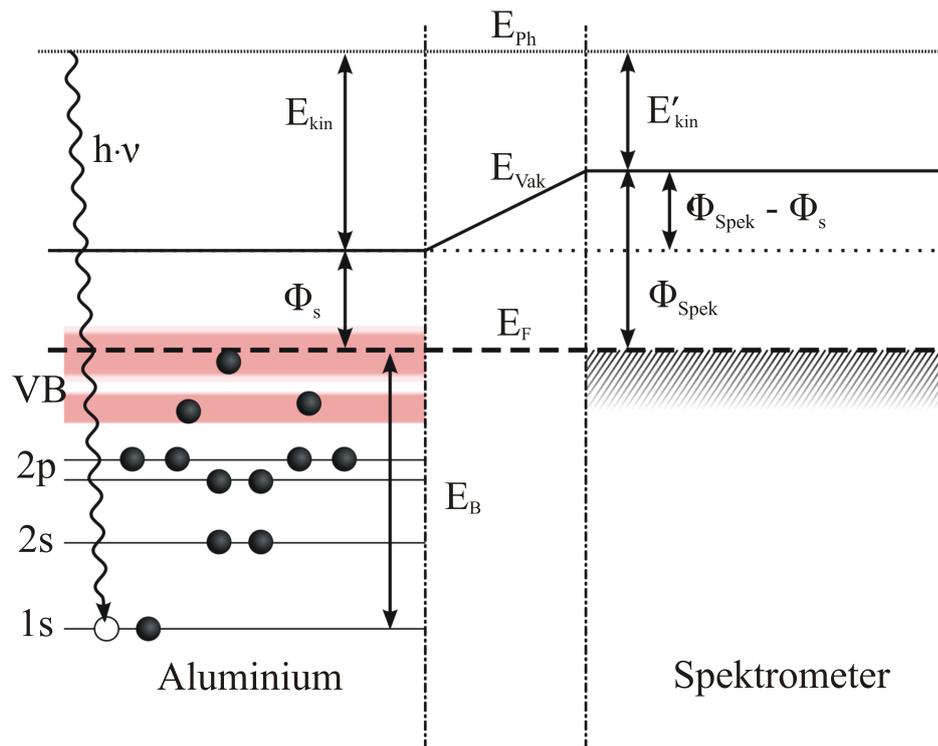


Abbildung 2.2: Energieniveaudiagramm für ein XPS Experiment an Aluminium. Ein Röntgenphoton mit der Energie $h\nu$ wird eingestrahlt und gibt seine Energie an ein Elektron im $1s$ Orbital des Aluminiums ab. Ist die absorbierte Energie ausreichend groß, kann das Elektron die Bindungsenergie E_B überwinden und die Austrittsarbeit ϕ_s leisten um den Festkörper zu verlassen. Im Vakuum besitzen die Elektronen die restliche Energie als kinetische Energie E_{kin} . Die Elektronen können dann das Spektrometer (Analytator) erreichen. Das Spektrometer hat die Austrittsarbeit ϕ_{Spek} . Entnommen aus [11].

gegeben.

Dabei ist ϕ_{Spek} die Austrittsarbeit des Spektrometers, die im Gegensatz zur Austrittsarbeit ϕ_s des Festkörpers bekannt ist. Damit ist es möglich, die Bindungsenergie des Elektrons zu bestimmen. Die Bindungsenergie eines Elektrons ist abhängig vom elektrischen Potential eines Atoms. Daher ist die Bindungsenergie eines Elektrons wie ein Fingerabdruck. Es ist also möglich zu berechnen, aus welchem Element und aus welchem Orbital das Elektron kommt. Die Wertigkeit oder Valenz eines Atoms führt zu einer chemischen Verschiebung, sodass die Valenz ebenfalls bestimmt werden kann.

Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in eine feste Probe liegt in der Größenordnung von $1-10 \mu\text{m}$. Dennoch ist XPS eine oberflächensensitive Methode, da die Ausdringtiefe der Elektronen aus der Probe bei etwa 10 \AA liegt.

Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge λ der Elektronen müssen XPS-Messungen im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt werden. Die mittlere freie Weglänge ist die durchschnittliche Weglänge, die ein Teilchen ohne Wechselwirkung mit anderen Teilchen zurücklegt. Eine Wechselwirkung ist dabei jede Art von Energie- bzw. Impulsänderung des Teilchens. Die Wahrscheinlichkeit für eine Energie- bzw. Impulsänderung steigt mit größer werdender Teilchendichte. Wenn eine XPS-Messung nicht im UHV stattfindet, dann verlieren die Elektronen ihre gesamte kinetische Energie durch die Wechselwirkung mit anderen Teilchen. Die Photoelektronen können den Analysator dann nicht mehr erreichen. Außerdem wird die Probe im UHV nicht so schnell durch adsorbierte Teilchen verschmutzt und die XPS-Messung nicht durch die Adsorbate verfälscht. Weitere Informationen über die genutzten UHV-Techniken

und den Analysator sind in Abschnitt 4.1 zusammengefasst.

2.1.1 Effekte in der Photoelektronenspektroskopie

Während einer XPS-Messung können einige Effekte auftreten, die man berücksichtigen muss, um die Messergebnisse korrekt auszuwerten. In diesem Abschnitt werden die typischen Effekte während einer XPS-Messung vorgestellt und ihr Ursprung erläutert.

2.1.1.1 Chemische Verschiebung

Wenn Atome durch die Wechselwirkung ihrer Valenzelektronen eine Verbindung eingehen, führt das zu einer Änderung in der chemischen Umgebung der Atome und es ändert sich das elektrische Potential. Das hat zur Folge, dass sich die Bindungsenergie $E_{B,eff}$ der Elektronen ändert. Dies gilt nicht nur für die Valenzelektronen, sondern auch für die kernnahen Elektronen. $E_{B,eff}$ ändert sich auch bei der Ionisation eines Atoms bzw. der Erhöhung seiner Valenz. Deshalb erhält man für das gleiche Element abhängig von seiner chemischen Umgebung unterschiedliche Bindungsenergien. Die Änderung der Bindungsenergie kann gemessen werden und liefert Information über die chemische Bindung eines Atoms. Um die Änderung der Bindungsenergie zu bestimmen, werden Bindungsenergien $E_{B,ref}$ aus Referenzmessungen von bekannten Verbindungen verwendet. Die Differenz aus den gemessenen Werten von $E_{B,eff}$ und den zugehörigen Referenzwerten $E_{B,ref}$ ergibt den Wert für die chemische Verschiebung ΔE_{Shift} . Die chemische Verschiebung wird gemäß der englischen Übersetzung auch als Chemical Shift bezeichnet.

Eine Möglichkeit, die chemische Verschiebung theoretisch zu beschreiben ist das Charge-Potential-Model. Dieses Model nimmt an, dass die effektive Bindungsenergie $E_{B,eff}$ von Potentialen abhängt, die von den Valenzelektronen des betrachteten Atoms und den umgebenden Elektronen erzeugt werden. Demnach gilt für $E_{B,eff}$

$$E_{B,eff} = E_B + \Delta(E_{chem} + E_{Mad}). \quad (2.4)$$

Dabei stellt ΔE_{chem} den Einfluss der Valenzelektronen des Atoms auf die Bindungsenergien der Rumpfelektronen mit $E_{chem} = Kq_A$ dar. K gibt die Wechselwirkung zwischen Valenzelektronen und kernnahen Elektronen an. Die Verschiebung bezüglich eines Referenzzustandes wird als q_A bezeichnet. E_{Mad} steht für den MADLUNG-Term. Dieser summiert den Einfluss aller Potentiale der umgebenen Atome im Volumenkristall wie folgt auf

$$\Delta E_{Mad} = \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{R_{AB}}. \quad (2.5)$$

Die chemische Verschiebung lässt sich berechnen zu:

$$E_{B,eff} = E_{B,Atom} + Kq_A + \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{R_{AB}}. \quad (2.6)$$

Anhand des Moleküls Trifluoressigsäureethylester in Abbildung 2.3 kann der Effekt der chemischen Verschiebung gut veranschaulicht werden. Es ist zu erkennen, dass dieses Molekül vier Kohlenstoffatome enthält, deren Elektronen des 1s Niveaus unterschiedliche Bindungsenergien aufweisen.

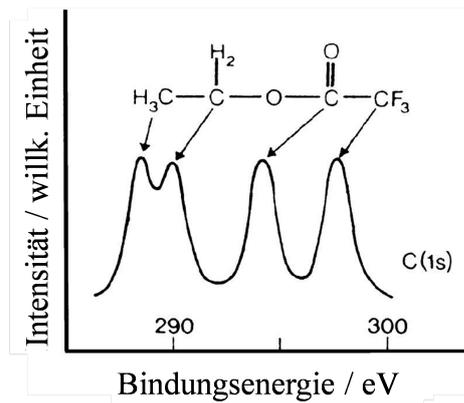


Abbildung 2.3: Veranschaulichung der chemischen Verschiebung anhand eines Ausschnitts des XPS-Spektrums von Trifluoressigsäureethylester. Es enthält vier Kohlenstoffatome, dessen Elektronen im 1s-Niveaus jeweils unterschiedliche Bindungsenergien aufweisen. Der Unterschied wird durch die unterschiedlichen Substituenten an den Kohlenstoffatomen verursacht. Entnommen aus [12].

2.1.1.2 Spin-Bahn-Kopplung

Im Orbitalmodell werden die Eigenzustände eines Elektrons durch vier Quantenzahlen beschrieben. Die erste Quantenzahl ist die Hauptquantenzahl n , die beliebige natürliche Zahlen größer 0 annehmen kann [$n = 1, 2, \dots$]. n gibt an, in welcher Schale sich das Elektron befindet und welches grundlegende Energieniveau das Elektron besitzt. Je größer n , desto weiter weg befindet sich das Elektron vom Atomkern und desto mehr potentielle Energie besitzt es. Die zweite Quantenzahl ist die Bahndrehimpulsquantenzahl l . Sie kennzeichnet die Form des Orbitals in einem Atom. Sie kann 0 sowie beliebige natürliche Zahlen annehmen, ist aber immer um 1 kleiner als n [$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$]. l wird oft mit entsprechenden Buchstaben bezeichnet [$0 \hat{=} s, 1 \hat{=} p, 2 \hat{=} d, 3 \hat{=} f, \dots$]. m ist die magnetische Quantenzahl des Drehimpuls und beschreibt die räumliche Orientierung des Elektronen-Bahndrehimpuls. Sie darf betragsmäßig nicht größer als l sein, kann allerdings auch negative Werte annehmen [$m = -l, -(l-1) \dots (l-1), l$]. m wird für die Bezeichnung des Ursprungorbitals nicht benötigt. Die letzte Quantenzahl ist die Spinquantenzahl s , welche den Eigendrehimpuls (Spin) des Elektrons wiedergibt. Der Betrag des Spins ist $|\vec{s}| = 1/2$. Die Projektion des Spins \vec{s} besitzt in z -Richtung nur zwei Möglichkeiten [$s_z = -1/2, 1/2$]. Alle Elektronen eines Atoms müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden.

Zwischen den Bahndrehimpulsen \vec{l}_i und den Eigendrehimpulsen der Elektronen \vec{s}_i kommt es zur Spin-Bahn-Kopplung. Dabei muss zwischen zwei Kopplungsmechanismen unterschieden werden.

Der erste Kopplungsmechanismus ist die LS-Kopplung, auch RUSSEL-SAUNDERS-Kopplung genannt. Bei diesem Mechanismus koppeln zunächst alle Bahndrehimpulse \vec{l}_i zu einem gemeinsamen Bahndrehimpuls $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$ und die Eigendrehimpulse \vec{s}_i zu einem gemeinsamen Eigendrehimpuls $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$. Danach koppeln der gemeinsame Bahndrehimpuls \vec{L} und der gemeinsame Eigendrehimpuls \vec{S} zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Beim zweiten Mechanismus, der jj-Kopplung, koppelt zunächst der Bahndrehimpuls \vec{l}_i des Elektrons mit seinem Eigendrehimpuls \vec{s}_i zu einem Drehimpuls $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$. Anschließend koppeln die Drehimpulse \vec{j}_i zum Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \sum \vec{j}_i$.

Welcher Mechanismus vorliegt hängt von der Masse des Atoms ab. Bei leichteren Elementen bis zum Kohlenstoff kommt es zur LS-Kopplung, während schwerere Elemente wie Uran zur jj-Kopplung neigen. Bei den Elementen dazwischen liegen Mischformen vor.

Die Spin-Bahn-Kopplung ist dafür verantwortlich, dass jeder Elektronenzustand mit $l > 0$ in einem XPS-Spektrum als Dublett auftritt, da j sowohl den Wert $j = l + s$ als auch den Wert $j = l - s$ annehmen kann.

Die offizielle Nomenklatur für die Zustände eines Atoms ist nl_j . Beispielsweise wird ein Zustand mit den Quantenzahlen $n = 2$, $l = 1$, $s = 1/2$ und dem daraus folgendem $j = 1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$ mit $2p_{\frac{3}{2}}$ bezeichnet. Dieses Beispiel zeigt auch die Aufspaltung in ein Dublett, da ebenfalls $j = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ gilt und deshalb auch ein Zustand mit der Bezeichnung $2p_{\frac{1}{2}}$ existiert [13].

Die relative Intensität der Zustände eines Dubletts ist gegeben durch

$$\frac{I_{j=l+s}}{I_{j=l-s}} = \frac{l+1}{l} \quad (2.7)$$

2.1.1.3 Satelliten

Beim einem perfekten Ablauf eines Photoemissionsprozess absorbiert ein Elektron die Energie des Röntgenphotons. Das Elektron verliert einen Teil der Energie durch das Aufbringen der Austrittsarbeit beim verlassen des Atoms und behält die restliche Energie in Form von kinetischer Energie. Diese Elektronen erzeugen die Hauptpeaks im XPS-Spektrum. Bei einer XPS-Messung treten allerdings weitere Effekte auf, die dazu führen, dass weitere Signale im Spektrum auftauchen. Diese zusätzlichen Signale werden als Satelliten bezeichnet. Dazu zählen die sogenannten Shake-up- und Shake-off-Satelliten. Diese besitzen immer eine geringere kinetische Energie als die Elektronen, welche die Hauptpeaks erzeugen. Sie werden durch Zweielektronenprozesse erzeugt, bei denen während des Photoemissionsprozesses noch ein weiteres Elektron definiert angeregt wird. Dem Photoelektron fehlt diese Energie und wird mit entsprechend geringerer kinetischer Energie emittiert. Wenn das zweite angeregte Elektron gebunden bleibt, dann spricht man von Shake-up-, wird es ebenfalls emittiert von Shake-off-Prozessen.

Die Oxide der Übergangsmetalle wie zum Beispiel FeO weisen zusätzliche Satelliten in ihren Spektren auf. Diese werden durch den sogenannten Charge Transfer („Ladungsverschiebung“) verursacht. So kann zum Beispiel bei FeO ein Elektron vom 2p Orbital des Sauerstoffs (Ligand L) in das 3d-Orbital von Eisen ($n = 6$) übertragen: $3d^n L \rightarrow 3d^{n+1} L^{-1}$. Bei diesem Vorgang wird die Energie

$$\Delta = E(3d^{n+1} L^{-1}) - E(3d^n L) \quad (2.8)$$

frei. Weitere Satelliten können durch die Anregung von Plasmonenschwingungen während des Photoemissionsprozesses in definiertem Abstand zum Hauptsignal auftreten. Plasmonen sind kollektive Elektronenschwingungen die durch Störung des Elektronenkollektivs entstehen und sich im Festkörper verbreiten.

Bei Verwendung einer nicht monochromatischen Röntgenquelle werden zusätzliche Satelliten durch die unterschiedlichen Anregungsenergien erzeugt.

2.1.1.4 Auger-Effekt

In Abbildung 2.4 ist ein Beispiel für den AUGER-Effekt schematisch dargestellt und wird im Folgenden beschrieben. Ein herausgelöstes Photoelektron oder ein durch Elektronenstoßionisation herausgeschlagenes Elektron hinterlässt ein Loch in der Elektronenhülle des Atoms. Beim Relaxationsprozess des Atoms wird das fehlende sogenannte Primärelektron durch ein Elektron einer energetisch höheren Schale ersetzt. Die bei diesem Vorgang frei werdende Energie kann auf ein weiteres Elektron übertragen werden. Das Elektron kann mit der aufgenommenen Energie das Atom verlassen. Die bei diesem sekundären Prozess emittierten

Elektronen werden als AUGER-Elektronen bezeichnet. Ein AUGER-Elektron wird mit drei Buchstaben bezeichnet (ABC). Das A steht für die Schale, aus dem das Photoelektron herausgelöst wurde, das B für die Schale, aus dem das nachrückende Elektron kommt, und C für die Schale, aus der das AUGER-Elektron stammt. Wenn ein Photoelektron aus der K-Schale angeregt wird, anschließend ein Elektron aus der L-Schale mit dem entstandenen Loch rekombiniert und das dabei entstehende Photon ein weiteres Elektron aus der L-Schale entfernt, dann handelt es sich um ein KLL-AUGER-Elektron.

Die kinetische Energie der AUGER-Elektronen ist unabhängig von der Anregungsenergie mit der das Primärelektron entfernt wurde. Aus diesem Grund lassen sich Augerpeaks in XPS-Spektren dadurch identifizieren, dass sich ihre kinetische Energie bei zwei unterschiedlichen Röntgenquellen nicht ändert. Die kinetische Energie eines AUGERElektrons lässt sich demnach unabhängig von der Anregungsenergie mit

$$E_{kin,Auger} = E_{B,Primärel.(A)} - E'_{B,relax.Elektron(B)} - E'_{B,Augerel.(C)} \quad (2.9)$$

berechnen. Durch das Entfernen des Primärelektrons aus der Elektronenhülle des Atoms ändert sich das Potential für die restlichen Elektronen und ihre Bindungsenergie wird größer. Daher entsprechen die Bindungsenergien $E'_{B,relaxiertesElektron}$ und $E'_{B,Augerelektron}$ nicht den ursprünglichen Werten der entsprechenden Schalen.

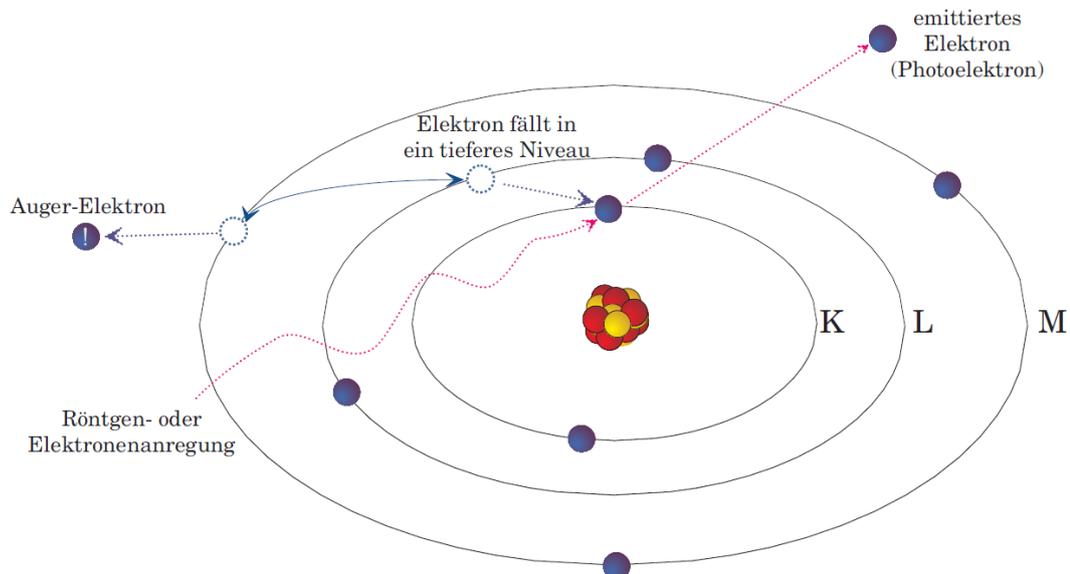


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des AUGER-Effekts. Ein Röntgenphoton schlägt ein Elektron aus der K-Schale eines Atoms. Das fehlende Elektron wird durch ein energetisch höher liegendes Elektron aus der L-Schale ersetzt. Beim Übergang von der L-Schale zur K-Schale gibt das Elektron Energie ab. Die frei werdende Energie löst ein Elektron aus der M-Schale heraus. Das herausgelöste Elektron wird als KLM-AUGER-Elektron bezeichnet. Entnommen aus [12].

2.1.1.5 Linienbreite

Sind in der untersuchten Probe die gleichen Atome in verschiedenen chemischen Zuständen vorhanden, dann sind die Unterschiede in den Bindungsenergien der Elektronen der verschiedenen Zustände teilweise sehr gering. Um zu wissen, welche Linien im Spektrum noch getrennt dargestellt werden können, sind Informationen zur Linienbreite nötig. Diese ist im wesentlichen abhängig von den folgenden Faktoren:

- Die natürliche Linienbreite der Röntgenquelle ΔE_p : Sie wird mit steigender Ordnungszahl Z des Anodenmaterials größer. Al- K_α und Mg- K_α zeichnen sich durch ihre geringe natürliche Lineinbreite aus. Sie sind deshalb die wichtigsten Röntgenquellen für die XPS. Die Linienbreite beträgt für Al- K_α 0,9 eV und für Mg- K_α 0,8 eV.
- Die natürliche Linienbreite der untersuchten Energieniveaus ΔE_n : Diese ist abhängig von der Lebensdauer des Endzustands und wird beschrieben durch die HEISENBERGSCHE Unschärferelation $\Delta E \geq \hbar/2\pi\Delta t$. Die Lebensdauer der Elektronenlöcher verringert sich durch die Zunahme der Bindungsenergie und wird bei kernnahen Orbitalen hauptsächlich durch die AUGER-Übergangsrate bestimmt. Die natürliche Linienbreite liegt meistens im Bereich von einigen zehntel eV und wird durch Phononenanregung zusätzlich verbreitert.
- Das Auflösungsvermögen des Analysators ΔE_d : Der Analysator kann die kinetische Energie der detektierten Elektronen nur begrenzt genau bestimmen.

Diese Beiträge sind linear unabhängig und ergeben die Gesamtlinienbreite mit

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_p^2 + \Delta E_n^2 + \Delta E_d^2} \quad [14]. \quad (2.10)$$

2.1.2 Streuprozesse der Photoelektronen

Nachdem ein Photoelektron angeregt wurde, besitzt es eine definierte kinetische Energie. Mit dieser Energie bewegt sich das Elektron durch den Festkörper. Bei der Bewegung durch den Festkörper kann das Photoelektron an anderen Elektronen, Fehlstellen, oder Atomkernen gestreut werden. Die Häufigkeit mit der das Elektron im Festkörper wechselwirkt ist dabei abhängig von der mittleren freien Weglänge λ des Elektrons. Das Elektron kann durch die Wechselwirkung Energie verlieren und so inelastisch gestreut werden. Es kann aber auch durch die Potentiale der einzelnen Atomkerne angezogen und so von seiner ursprünglichen Bahn abgelenkt werden. Durch diese attraktive Wechselwirkung, wird das Elektron elastisch gestreut. Womit die Elektronen bei der Bewegung durch den Festkörper in Wechselwirkung treten, ist abhängig von ihrer kinetischen Energie. Besitzen sie eine kleine kinetische Energie, wechselwirken sie hauptsächlich mit den Atomkernen, haben sie eine große kinetische Energie, finden Wechselwirkungen mit den Elektronen statt.

2.1.2.1 Inelastische Streuung

Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in einen Festkörper liegt bei einigen μm . Es werden also auch Elektronen in dieser Tiefe angeregt. Die angeregten Elektronen müssen jedoch noch den Festkörper verlassen, um detektiert zu werden. Sie verlieren durch die inelastische Streuung bei der Bewegung durch den Festkörper Energie. Der Energieverlust durch Stoßprozesse wird für Elektronen aus tieferen Ebenen zunehmend größer. Die verursachten Energieverluste können dazu führen, dass die Elektronen das Vakuum gar nicht oder nur mit stark verringerter kinetischer Energie erreichen. Deshalb können nur die Elektronen der obersten Atomlagen verlustfrei und mit voller kinetischer Energie den Detektor erreichen. In Abbildung 2.5 ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen in einzelnen Materialien in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie graphisch dargestellt.

Die Anzahl der Elektronen, welche die Oberfläche der Probe ohne Energieverlust erreichen, kann mit dem exponentiellen Verhalten $e^{-z/\lambda}$ beschrieben werden. Diese Elektronen bilden das

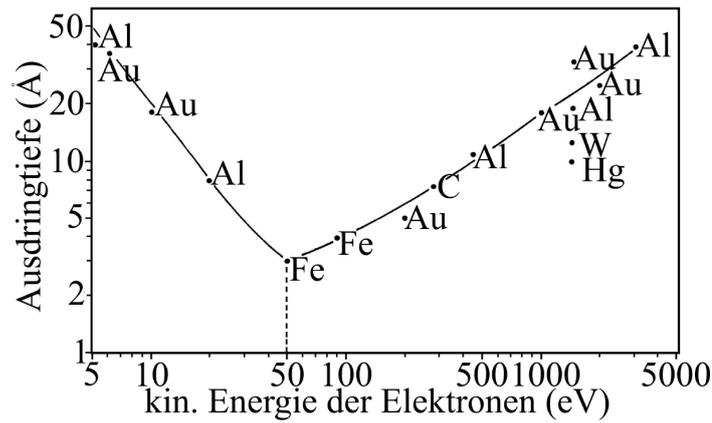


Abbildung 2.5: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie. Entnommen aus [15].

Primärspektrum. Dabei ist z die Tiefe, aus der die Elektronen stammen. Für die Gesamtintensität I des Primärspektrums muss noch berücksichtigt werden, dass sich die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung bei flacher werdendem Einfallswinkel verringert. Die Intensität des Primärspektrums ist proportional zu

$$I \propto \int_a^b dz I_0 e^{-\frac{z}{\lambda \cos \phi}} = \lambda \cos \phi \left(1 - e^{-\frac{z}{\lambda \cos \phi}}\right). \quad (2.11)$$

z_0 ist die Dicke der Probe und I_0 ist die Intensität am Anregungsort. I_0 ist über die gesamte Probe konstant. Für einen homogenen Kristall mit einer Dicke von $z_0 \rightarrow \infty$ gilt dann

$$I \propto \lambda \cos \phi \quad (2.12)$$

Das gemessene Spektrum hat eine höhere Intensität als das Primärspektrum, da inelastisch gestreute Photoelektronen, die ihre kinetische Energie teilweise verloren haben, ebenfalls detektiert werden. Die inelastisch gestreuten Elektronen erscheinen durch die verringerte kinetische Energie zu höheren Bindungsenergien verschoben. Diese Elektronen besitzen keine diskrete Energieverteilung und tragen gleichmäßig zum Anwachsen des inelastischen Untergrunds in einem XPS-Spektrum bei. Der Untergrund bzw die Menge der inelastisch gestreuten Elektronen nimmt mit der Unordnung in der gemessenen Schicht zu.

Der Untergrund muss bei der späteren Auswertung des Spektrums von diesem abgezogen werden, um das Primärspektrum zu erhalten. Erst anschließend können die Flächen unterhalb der Peaks aussagekräftig rekonstruiert werden. Es gibt verschiedene Methoden den Untergrund zu berechnen. Die Methode nach Tougaard basiert auf empirischen Messungen mit der Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS), um eine Verlustfunktion zu bestimmen. Für ein homogenes Probenmaterial gilt nach Tougaard [16]

$$F(E) = j(E) - \lambda(E) \int_E^\infty K(E' - E) j(E') dE'. \quad (2.13)$$

Dabei ist F die Intensität des Primärspektrums, j die Intensität des gemessenen Spektrums und λ die mittlere freie Weglänge der Elektronen. $K(E' - E)$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass

die Elektronen pro Einheit Energie und zurückgelegtem Weg die Energie ($E' - E$) verlieren. Der Untergrund nach Shirley [17] wird mit

$$I'_S(E) = I_S(E) - I'_S(E_0) \frac{\sum_{E' > E} I'_S(E')}{\sum_{E' > E_0} I'_S(E')} \quad (2.14)$$

berechnet. $I'_S(E)$ ist die Intensität des Primärspektrums und $I_S(E)$ die Intensität des gemessenen Spektrums. E_0 ist die größte gemessene Bindungsenergie. Bei diesem Verfahren wird angenommen, dass der Untergrund bei jeder Bindungsenergie der Elektronen proportional zu der aufsummierten Intensität bei höheren kinetischen Energien ist.

2.1.2.2 Elastische Streuung

Elektronen können bei ihrer Trajektorie durch einen geordneten Festkörper ohne Verlust ihrer kinetischen Energie elastisch an den Atomkernen gestreut werden. Diese Streuung der Photoelektronen hat eine geringe Bedeutung für die PSE. Das am Atomkern gestreute Elektron kann als ebene Materiewelle betrachtet werden, dessen De-Broglie-Wellenlänge $\lambda = h/p_{\text{Photon}}$ meistens kleiner ist als die Gitterkonstante eines Kristalls. Bei der elastischen Streuung wechselwirkt das Elektron nicht mit der Elektronenhülle des Atoms, sodass nur das Potenzial des Atomkerns eine Rolle spielt. Die elastisch gestreuten Elektronen verlassen die Probe unter bestimmten Winkeln und werden nur bei diesen Winkeln vom Analysator erfasst. Da unter einem festen Winkel gemessen wird, werden die meisten elastisch gestreuten Elektronen nicht erfasst. Die elastische Streuung führt deshalb zu einer geringeren Intensität des gemessenen Spektrums. Werden die gebeugten Elektronen systematisch gemessen, erhält man die Struktur der untersuchten Probe, da bei kristallinen Proben die Intensität eine ortsabhängige Funktion ist. Diese Messmethode wird als Photoelektronenbeugung (XPD: X-Ray-Photoelectron-Diffraction) bezeichnet.

2.1.3 Stöchiometrische Analyse

Mit den aufgenommenen XPS-Spektren kann eine Oberfläche nicht nur qualitativ charakterisiert, sondern ihre Zusammensetzung auch quantitativ bestimmt werden. Die Intensität einer Photoelektronenlinie eines Elements A ohne Untergrund ist durch

$$I_A = \sigma_A D(E_A) \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} L_A(\gamma) \int_x \int_y J_0(x, y) T(x, y, \gamma, \phi, E_A) \quad (2.15)$$

$$\times \int_y N_A(x, y, z) \exp\left[\frac{-z}{\lambda_M(E_A \cdot \cos \theta)}\right] dz dy dx d\phi d\gamma \quad (2.16)$$

gegeben [14]. Dabei ist σ_A der Photoionisations-Wirkungsquerschnitt, der die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der unter dem gegebenen Photonenfluss pro Einheitsfläche in einer bestimmten Zeit ein Übergang im Element A angeregt wird. $D(E_A)$ ist die Detektionseffizienz des Spektrometers und ist abhängig von der kinetischen Energie E_A der Photoelektronen. $L_A(\gamma)$ ist die Winkelabhängigkeit der Emission von Photoelektronen. γ ist der Winkel zwischen einfallendem Röntgenstrahl und der Analysatoröffnung. ϕ ist der Drehwinkel zwischen Einfallrichtung des Strahls und der Abnahmerichtung des Analysators in der Ebene

der Probenoberfläche. $J_0(x, y)$ ist der Fluss von Primärphotonen auf die Probenoberfläche. $T(x, y, \gamma, \phi, E_A)$ ist die Transmission des Analysators. $N_A(x, y, z)$ ist die Dichte von Atomen des Elements A an der Position x, y, z . $\lambda_M(E_A)$ ist die mittlere Ausdringtiefe der Photoelektronen und θ der Winkel zwischen der Normalen der Oberfläche und dem Analysator. Die Geometrie des Aufbaus bei einer XPS-Messung ist in Abbildung 2.6 veranschaulicht.

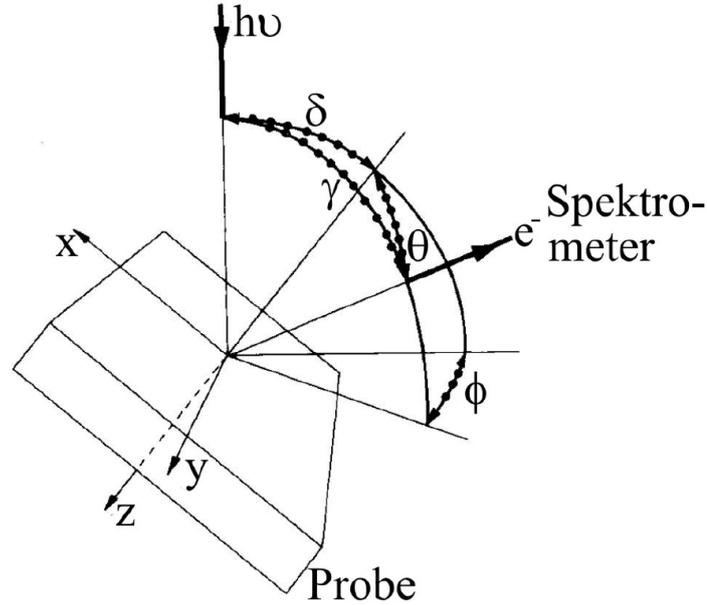


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Geometrie bei einer XPS-Messung. Entnommen aus [18].

$D(E_A)$ ist konstant, wenn das Spektrometer mit einer konstanten Passierenergie betrieben wird und der Photonenfluss $J_0(x, y)$ ist konstant über den analysierten Bereich [14]. Um die Zusammensetzung der Probe im untersuchten Messbereich zu bestimmen, werden die Flächen unter den einzelnen Peaks des Primärspektrums miteinander verglichen. Die mit Gleichung 2.16 beschriebene Intensität der einzelnen Peaks ist vergleichbar, wenn sie mit der gleichen XPS-Anlage gemessen wird. Die Gleichungen für die jeweilige Peakintensität unterscheiden sich dann lediglich im atomspezifischen Wirkungsquerschnitt σ_i und der mittleren freien Weglänge λ_i . Die Flächen A_i unter den Peaks können dann ebenfalls verglichen werden. Um den Stoffmengenanteil χ_i einer bestimmten Komponente i in der Probe zu bestimmen, wird dann die Gleichung

$$\chi_i = \frac{\frac{A_i}{\sigma_i \lambda_i}}{\left(\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{\sigma_i \lambda_i} \right)} \quad (2.17)$$

verwendet [19]. Quantitative Analysen können unabhängig von Gleichung 2.16 auch unter Verwendung von Referenzspektren durchgeführt werden. Dazu müssen die Referenzproben und hergestellten Proben mit der gleichen XPS-Anlage gemessen werden.

2.2 LEED

LEED (engl.: Low Energy Electron Diffraction dt.: Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen) ist eine der am häufigsten verwendeten Methoden, um die Struktur periodischer Kristalloberflächen zu untersuchen. Bei dieser Methode werden Elektronen mit einer

bestimmten möglichst monochromatischen Energie auf die Probe gestrahlt. Damit die Elektronen an der Probenoberfläche gebeugt werden können, muss die DeBroglie-Wellenlänge $\lambda_{DeBroglie}$ der Elektronen in der gleichen Größenordnung liegen wie die Gitterkonstante der untersuchten Kristalloberfläche. Die DeBroglie Wellenlänge wird mit

$$\lambda_{DeBroglie} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} \quad (2.18)$$

beschrieben. Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum, m_e die Masse eines Elektrons und E die Energie der Elektronen. Die Gitterkonstante von Magnesiumoxid liegt bei $a_{MgO} = 4,2117 \text{ \AA}$. Um eine Wellenlänge von $\approx 1 \text{ \AA}$ zu erhalten, müssen die Elektronen eine Energie $E \approx 100 \text{ eV}$ aufweisen.

Die an der Oberfläche gebeugten Elektronenwellen interferieren konstruktiv miteinander, wenn die BRAGG-Bedingung $n\lambda = 2d \cdot \sin\alpha$ erfüllt ist. In Worten, der Gangunterschied zwischen zwei Strahlen $2d\sin\alpha$ muss ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge sein. d ist der Abstand zwischen zwei parallelen Gitterebenen und α der Winkel zwischen Elektronenstrahl und Gitterebene. Der Winkel α wird auch als BRAGG-Winkel bezeichnet. Das entstehende Beugungsbild bzw. Reflexmuster ist ein lineares Abbild eines Schnittes durch den reziproken Raum der untersuchten Oberfläche. Die reziproken Gittervektoren \vec{a}^* , \vec{b}^* und \vec{c}^* können über die Zusammenhänge

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V} (\vec{b} \times \vec{c}), \vec{b}^* = \frac{2\pi}{V} (\vec{c} \times \vec{a}) \quad \text{und} \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{V} (\vec{a} \times \vec{b}) \quad (2.19)$$

aus den realen Gittervektoren \vec{a} , \vec{b} und \vec{c} berechnet werden. Um das Auftreten von konstruktiver Interferenz bei elastischer Elektronenstreuung im reziproken Raum zu zeigen, kann die LAUE-Bedingung $\Delta\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_0 = \vec{G}$ verwendet werden. \vec{k}_0 ist der Wellenvektor der eingestrahlten Welle und \vec{k}_f der Wellenvektor der gestreuten Welle. Der Betrag $|\vec{k}|$ eines Wellenvektors kann mit $\frac{2\pi}{\lambda}$ berechnet werden. Bei elastischer Elektronenstreuung gilt $|\vec{k}_f| = |\vec{k}_0|$. Die eingestrahlten Elektronen haben aufgrund ihrer geringen Energie (20 - 500 eV) eine geringe Eindringtiefe in die Probe. Aufgrund der geringen Eindringtiefe betrachten wir zur Vereinfachung nicht den kompletten Kristall (Bulk), sondern nur die Oberfläche. Eine Oberfläche hat nur zwei Dimensionen. Die nächsten Gitterpunkte sind im realen Raum von der Oberfläche unendlich weit entfernt. Im reziproken Raum gilt demzufolge, dass die nächsten Gitterpunkte unendlich nah sind. Es ergeben sich Stangen, die senkrecht auf der Oberfläche stehen. Beugungsmaxima bzw. Reflexe entstehen immer dann, wenn der Differenz- oder Streuvektor \vec{G} auf einer der Stangen liegt und auf einer endet. Um die Beugungsmaxima geometrisch zu bestimmen, wurde eine EWALD-Kugel in Abbildung 2.7 eingezeichnet. Die EWALD-Kugel ist eine Kugel mit dem Radius $|\vec{k}_0|$ um den Anfangspunkt des Vektors \vec{k}_0 . Der Anfangspunkt liegt in der untersuchten Probe. Man erhält immer einen Beugungsreflex, wenn die Kugeloberfläche eine Stange schneidet.

Die LEED-Apparatur in Abbildung 2.7 besteht im wesentlichen aus einer Elektronenkanone, einem Leuchtschirm und einem Gittersystem.

Die Elektronenkanone erzeugt einen Elektronenstrahl mit konstanter Energie, der senkrecht auf die Probe geschossen wird. Die Elektronen werden an der Oberfläche der Probe elastisch gestreut. Die gestreuten Elektronen interferieren miteinander und werden anschließend in dem Gittersystem nachbeschleunigt und so auf dem Leuchtschirm sichtbar gemacht. Die Apparatur ist so angeordnet, dass die Krümmung der EWALD-Kugel durch die Krümmung des Leuchtschirms aufgehoben wird. Das Beugungsbild wird mit einer Kamera aufgenommen und die Bilder können auf dem Computer untersucht werden.

In Abbildung 2.7 sind die Streuvektoren k_{00} bis k_{40} in die EWALD-Kugel eingetragen. Diese

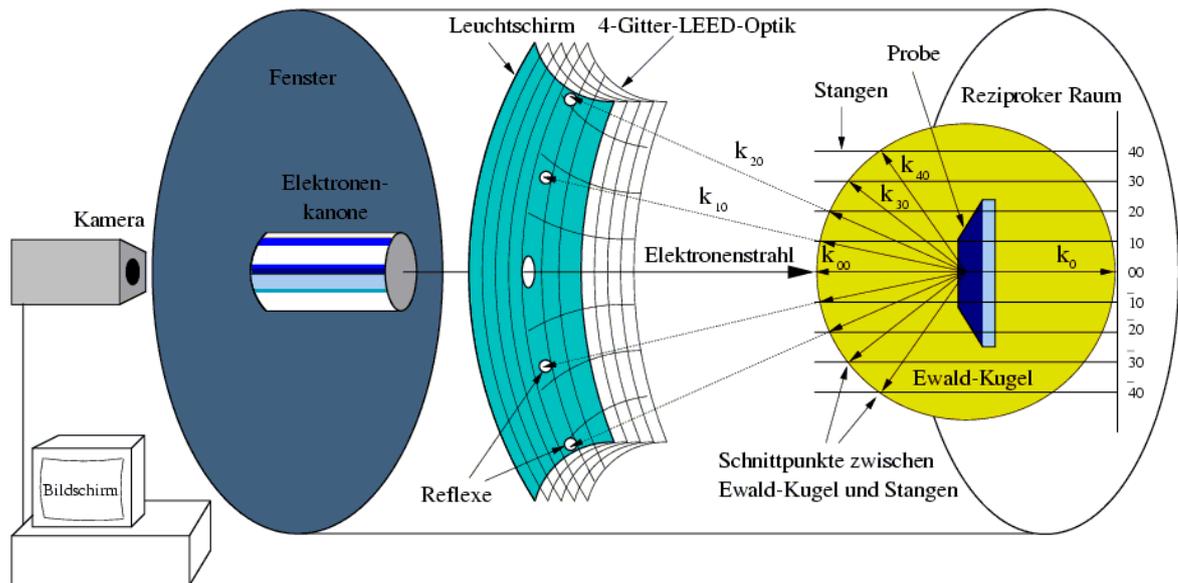


Abbildung 2.7: Aufbau einer LEED-Apparatur. Die Elektronenkanone emittiert einen Elektronenstrahl senkrecht auf die Probe. Der Elektronenstrahl kann als Welle mit dem Wellenvektor k_0 aufgefasst werden. Der Elektronenstrahl wird an der Probe elastisch gestreut und für die Streuvektoren gilt daher $k_{hk} = k_0$. h und k sind Milersche Indizes. Bei einer zwei-dimensionalen Oberfläche im reziproken Raum liegen keine diskreten Gitterpunkte, sondern sogenannte Stangen vor. Eine EWALD-Kugel mit dem Radius k_0 wurde eingezeichnet. An den Schnittpunkten zwischen EWALD-Kugel und Stangen interferieren die gestreuten Elektronen konstruktiv miteinander. Die Elektronenwellen mit konstruktiver Interferenz werden durch die Gitter-LEED-Optik nachbeschleunigt und das entstandene Beugungsbild auf dem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht. Entnommen aus [20]

werden durch gestrichelte Linien auf den Leuchtschirm übertragen und ergeben so die entsprechenden Reflexe. Wenn die Energie der Elektronen vergrößert wird, dann verringert sich die Wellenlänge der Elektronen und der Radius der EWALD-Kugel wird größer. Das hat zur Folge, dass sich das LEED-Bild verkleinert und Reflexe höherer Ordnung beobachtet werden können.

Auf dem Leuchtschirm ist ein lineares Abbild eines Schnittes durch den reziproken Raum der Oberfläche zu sehen. Anhand dieses Abbilds können die reziproken Gittervektoren bestimmt werden. Von größerer Bedeutung ist jedoch, dass die Kristallstruktur und eine eventuelle Überstruktur anhand des Reflexmusters bestimmt werden kann [20–22].

3 Materialsystem

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften der verwendeten und der möglicherweise entstehenden Materialien vorgestellt. Zu dem untersuchten Materialsystem gehört Magnesiumoxid, das als Substrat verwendet wurde, und Eisen, das mittels Molecular Beam Epitaxy auf das Substrat aufgedampft wird. Da im Rahmen dieser Arbeit Eisenoxid hergestellt wurde, werden auch die möglichen Eisenoxid-Klassen vorgestellt.

3.1 Magnesiumoxid MgO(001)

Magnesiumoxid ist ein Salz. Es besitzt die Formel MgO und besteht im Verhältnis 1:1 aus Magnesiumionen Mg^{2+} und Sauerstoffionen O^{2-} . Es kristallisiert im Natriumchloridstrukturtyp mit der Gitterkonstanten $a_{MgO}=4,2117 \text{ \AA}$. Dabei bilden sowohl die Magnesiumionen als auch die Sauerstoffionen ein kubisch flächenzentriertes Kristallgitter (fcc = face-centered cubic). Die beiden Kristallgitter sind um eine halbe Gitterkonstante gegeneinander verschoben, sodass die Mg^{2+} -Ionen in den Oktaederlücken des O^{2-} -Gitters liegen. Ein Magnesiumion ist also oktaedrisch von sechs Sauerstoffionen umgeben und umgekehrt (siehe Abbildung 3.1). Der Begriff Oktaederlücke soll mit Abbildung 3.2 verdeutlicht werden.

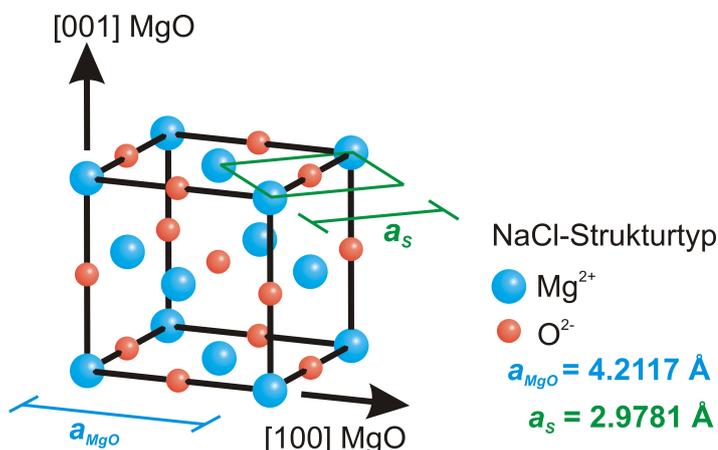


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Magnesiumoxid-Kristallgitters. Zu sehen ist das MgO Bulk-Gitter mit der Gitterkonstante $a_{MgO}=4,2117 \text{ \AA}$ und die Flächeneinheitszelle der (001)-Oberfläche.

Für die Flächeneinheitszelle kann eine einfach kubische Einheitszelle in der (x,y)-Ebene mit der Gitterkonstanten $a_s=a_{MgO}/\sqrt{2}$ gewählt werden. Die nächste parallele Kristallebene in z-Richtung ist $c_s=\frac{a_{MgO}}{2}$ weit entfernt. Magnesium ist ein Isolator mit einer Bandlücke von 7,8 eV. Es ist außerdem nicht magnetisch und für sichtbares Licht transparent. Der Schmelzpunkt von Magnesiumoxid liegt bei 2852 °C.

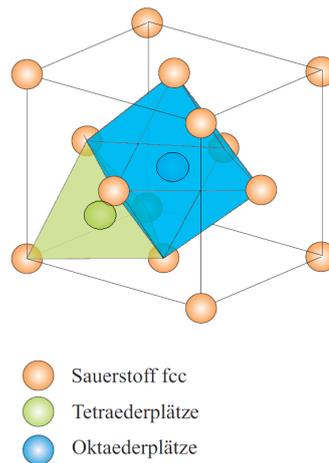


Abbildung 3.2: Ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit eingezeichneter Tetraeder- und Oktaederlücke. Die Oktaederlücken befinden sich zudem noch auf den Kantenmitten des Gitters. Entnommen aus [11].

3.2 Eisen

Eisen ist ein Übergangsmetall und steht mit der Ordnungszahl 26 in der achten Nebengruppe des Periodensystems. Es besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^64s^2$. Reines Eisen kommt in drei unterschiedlichen Modifikationen vor. Sie heißen α -, γ - und δ -Eisen. Welche Modifikation vorliegt, hängt von der Temperatur ab. Bis zu einer Temperatur von $T_\alpha = 1184$ K ist α -Fe die thermodynamisch stabilste Modifikation. Das α -Eisen kristallisiert im kubisch raumzentrierten Kristallgitter (bcc = body-centered cubic). Es ist bis zu seiner CURIE-Temperatur $T_c = 1041$ K ferromagnetisch und darüber hinaus paramagnetisch. Die Eisenatome bilden ein kubisch innenzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstanten $a_{\text{Fe}} = 2,87$ Å. Der Lagenabstand beträgt $d = 1,44$ Å (siehe Abbildung 3.3).

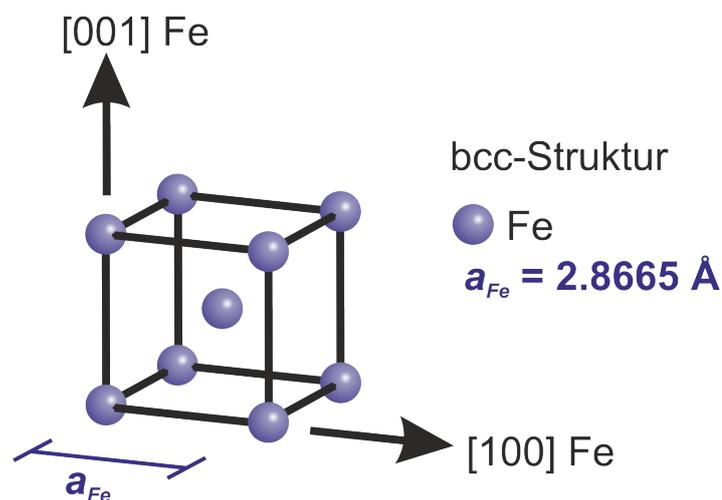


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Eisenkristallgitters

3.3 Eisenoxide

Es gibt drei verschiedene Klassen von Eisenoxiden: Eisen(II)-Oxid, Eisen(II,III)-Oxid und Eisen(III)-Oxid. Die Unterschiede bestehen in der stöchiometrischen Zusammensetzung, der Wertigkeit der Eisenionen und der kristallographischen Struktur. Die Wertigkeit des Sauerstoffions ist bei allen Klassen zweifach negativ (O_{2-}).

3.3.1 FeO (Wüstit)

Wüstit ist eine nichtstöchiometrische Eisenverbindung, die mit der Summenformel $Fe_{1-\delta}O$ beschrieben wird. Es kristallisiert genau wie MgO in der NaCl-Struktur mit einer Gitterkonstanten von $a_{FeO} = 4,332 \text{ \AA}$. Die Einheitszelle der Oberfläche kann analog zu der von Magnesiumoxid definiert werden. Bei $\delta > 0$ fehlen Fe^{2+} -Ionen im Fe^{2+} -Ionengitter und es liegt ein Sauerstoffionenüberschuss vor. Das dadurch verursachte Defizit an positiver Ladung wird durch Fe^{3+} -Ionen ausgeglichen. Wüstit ist unterhalb einer Temperatur von $T = 833 \text{ K}$ an Luft metastabil und disproportioniert in α -Fe und Fe_3O_4 (Magnetit). Es ist bei Raumtemperatur paramagnetisch und wird unterhalb von 210 K antiferromagnetisch. Die Fe^{2+} -Ionen weisen eine Elektronenkonfiguration von $[Ar]3d^6$ auf.

3.3.2 Fe_3O_4 (Magnetit)

Magnetit hat die Summenformel Fe_3O_4 und gehört zur Klasse der Eisen(II,III)-Oxide. Es ist ein ferrimagnetisches Material mit einer CURIE-Temperatur von 858 K . Magnetit kristallisiert in der so genannten inversen Spinell-Struktur und kann nach der allgemeinen Formel für Spinelle AB_2O_4 als $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$ geschrieben werden. Spinellstrukturen bestehen allgemein aus einem kubisch flächenzentrierten Oxidionengitter, bei dem die Hälfte der Oktaeder- und ein Achtel der Tetraederlücken durch Metallkationen besetzt sind. Bei einer normalen Spinellstruktur AB_2O_4 befinden sich alle A-Kationen in Tetraederlücken und alle B-Kationen in Oktaederlücken. Die Bezeichnung inverse Spinell-Struktur wird verwendet, da sich die Fe^{3+} -Ionen (B) zur Hälfte auf Tetraederlücken und Oktaederlücken verteilen. Die Fe^{2+} -Ionen (A) befinden sich in den restlichen Oktaederlücken (siehe Abbildung 3.4).

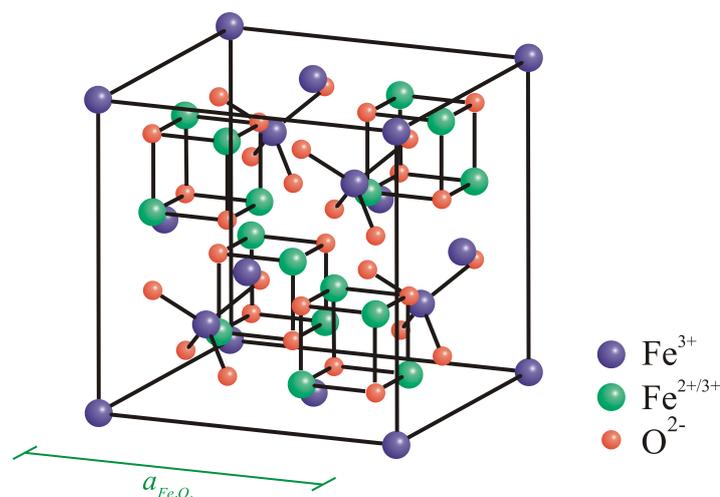


Abbildung 3.4: Magnetit-Bulk-Einheitszelle. Entnommen aus [23]

Magnetit ist wie Wüstit oft nicht stöchiometrisch mit Kationenfehlstellen im Fe^{3+} -Untergitter. Die Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen sind bei Raumtemperatur zufällig auf die Oktaederlücken verteilt. Die Gitterkonstante von Magnetit beträgt $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8,3963 \text{ \AA}$. Magnetit hat demnach auf Magnesium eine Gitterfehlpassung von ca. 0,3 %

3.3.3 Fe_2O_3 (Maghemit und Hämatit)

Fe_2O_3 kann in verschiedenen Kristallstrukturen kristallisieren. Alle Modifikationen von Fe_2O_3 enthalten nur dreifach positiv geladene Eisenionen. Die zwei wichtigsten Modifikationen sind Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Hämatit kristallisiert in einem trigonalen Gitter mit den Gitterkonstanten $a = b = 5,112 \text{ \AA}$ und $c = 13,82 \text{ \AA}$. Die Winkel zwischen den Einheitsvektoren sind $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$. Die Gitterfehlpassung zwischen Magnesiumoxid und Hämatit ist aufgrund ihrer stark unterschiedlichen Gitterkonstanten recht hoch, so dass davon ausgegangen werden kann, dass Hämatit nicht kristallin auf Magnesiumoxid aufwächst. Es wird daher davon ausgegangen, dass Fe_2O_3 immer in Form von Maghemit vorliegt.

Maghemit ist ferrimagnetisch und kristallisiert ähnlich wie Fe_3O_4 in der Spinellstruktur. Auch hier bilden die O^{2-} -Ionen ein kubisch flächenzentriertes Gitter, in dem ein Achtel der Tetraederlücken mit Fe^{3+} -Ionen besetzt sind. Allerdings besetzen die restlichen Fe^{3+} -Ionen nur 41,6 % der Oktaederlücken statt 50%. Daher wird diese Struktur auch als defekt-Spinellstruktur bezeichnet. Die Gitterkonstante von Maghemit liegt bei $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 8,3515 \text{ \AA}$.

4 Experimentelle Grundlagen

4.1 Veruschaufbauten

4.1.1 Ultrahochvakuumkammer

Die Präparation der Proben und die an den Proben durchgeführten XPS- und LEED-Untersuchungen werden in einer Ultrahochvakuumkammer (UHV-Kammer) durchgeführt. Es muss im Ultrahochvakuum (UHV) gearbeitet werden, um die mittlere freie Weglänge von Elektronen zu erhöhen und um reine wohldefinierte Oberflächen zu erhalten. Die mittlere freie Weglänge ist erst ab Drücken $< 10^{-3}$ mbar größer als 10 cm. Eine reine Oberfläche ist bei einem Druck von 10^{-6} mbar nach wenigen Sekunden wieder mit adsorbierten Gasteilchen bedeckt. Der Aufbau der Kammer ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Die Ultrahochvakuumkam-

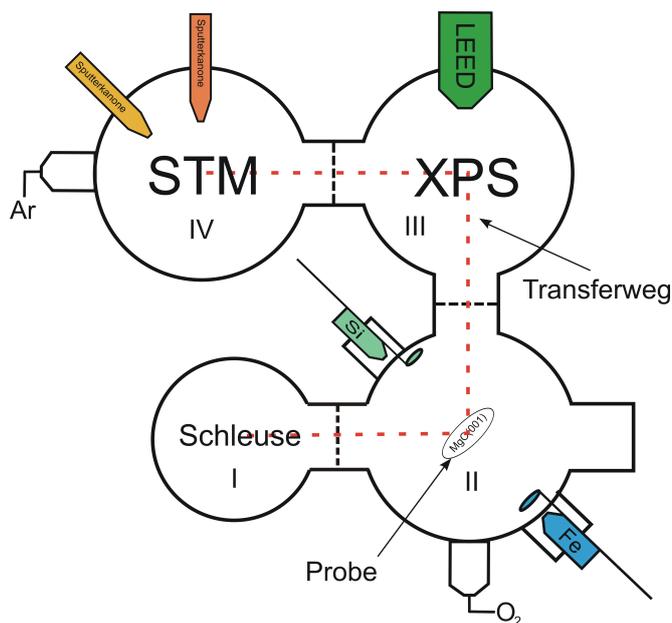


Abbildung 4.1: Aufbau der Ultrahochvakuumkammer. Sie ist aus vier einzelnen Kammern zusammengesetzt, die durch Ventile voneinander getrennt sind. Die Proben können durch ein Transfersystem von einer Kammer in die nächste befördert werden. Entnommen aus [11]

mer besteht aus insgesamt vier einzelnen Kammern, die über ein Transfersystem miteinander verbunden sind. Die erste Kammer ist die Schleuse (I). Über diese Kammer werden die Substrate in die UHV-Kammer eingeschleust und die fertigen Proben ausgeschleust. In der Präparationskammer (II) werden die Substrate gereinigt und die Eisen- und Eisenoxidschichten hergestellt. Die Kammer verfügt dazu über einen Eisenverdampfer und ein

Dosierventil, über das Sauerstoff eingelassen werden kann. In der Mitte der Kammer befindet sich ein um 360° drehbarer Probenhalter (Manipulator) mit einer Probenheizung. Dadurch ist es möglich, die Proben zu heizen und so Schichten bei unterschiedlichen Temperaturen herzustellen. Außerdem kann zum Schutz der hergestellten Schichten mit einem Siliziumverdampfer eine Siliziumschicht auf die Proben aufgedampft werden.

In der Hauptkammer (III) befinden sich die XPS- und LEED-Messanlagen. In der STM-Kammer (IV) befindet sich ein Rastertunnelmikroskop (STM), zwei Argon-Sputterkanonen und eine Garage, um die Proben zu lagern. Die STM-Kammer wird im Rahmen dieser Arbeit nur für Lagerung der Proben verwendet. Es wird daher nicht näher auf die darin enthaltenen Geräte eingegangen.

Um Ultrahochvakuum zu erzeugen, ist an alle Kammern jeweils eine Reihenschaltung aus einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe angeschlossen. Die Drehschieberpumpe dient als Vorpumpe für die Turbomolekularpumpe. Der Transport des Gases wird durch einen Rotor, in den bewegliche Schieber eingelassen sind, realisiert. Der Rotor ist exzentrisch in der Pumpe eingebaut und berührt die Innenwand der Pumpe. Durch die Bewegung des Rotors wird zunächst Luft in den Schöpfraum der Pumpe gesaugt. Anschließend wird die Luft im Schöpfraum komprimiert und bei ausreichendem Überdruck über ein Ventil ausgelassen. Die Drehschieberpumpe stellt zunächst einen Druck von $p \approx 10^{-3}$ her. Ab diesem Druck kann die Turbomolekularpumpe zugeschaltet werden und den Druck weiter auf $p \approx 10^{-9}$ senken. Die Turbomolekularpumpe gehört zu den mechanisch kinetischen Vakuumpumpen. Um Gasteilchen zu transportieren erhalten diese von einem Rotor einen Impuls in Förderrichtung. Der Impuls wird durch die sich schnell bewegenden Flächen des Rotors an die Teilchen übertragen. An die Haupt- und an die STM-Kammer ist zusätzlich noch eine Ionengetterpumpe angeschlossen. Bei der Ionengetterpumpe werden mit Hilfe eines elektrischen Feldes die Gasteilchen ionisiert und auf Platten eines Fängermaterials, welches meistens aus Titan besteht, beschleunigt. Die Gasteilchen reagieren dann entweder mit dem Titan oder werden in den Titanplatten vergraben. Die Hauptkammer verfügt noch über einen Titansublimator. Der Titansublimator sublimiert über einen geheizten Draht in regelmäßigen Abständen Titan, welches sich an den kühleren Wänden der Kammer niederschlägt. Auf diese Weise wird eine hochreaktive Oberfläche geschaffen, auf der auftreffende Gasteilchen durch reine Chemisorption gebunden werden. Außerdem wird das Fängermaterial der Ionengetterpumpe erneuert. In der Hauptkammer wird so ein Vakuum mit einem Druck von $p \approx 10^{-10}$ erreicht.

4.1.2 XPS-Messanlage

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete XPS-Messanlage besteht aus einer Röntgenkanone vom Typ SPECS XR 50 und einem Elektronenanalysator PHOIBOS 150, ebenfalls von der Firma SPECS. Die Messanlage ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Die Röntgenkanone ist mit einer Aluminiumanode und mit einer Magnesiumanode ausgestattet. Sie verfügt allerdings über keinen Monochromator, sodass die intensitätsstärkste Linie im erzeugten Röntgenspektrum die Photoemission in der untersuchten Probe dominiert. Jedoch regen auch intensitätsschwächere Linien Photoelektronen an. Bei Al und Mg ist die intensitätsstärkste Strahlung die $K_{\alpha 1/\alpha 2}$ -Strahlung, die folgende Energien besitzt

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

Als Anodenmaterial wurde in dieser Arbeit Aluminium verwendet. Magnesium als Anode einzusetzen ist nicht sinnvoll, da das Substrat bei den Proben Magnesiumoxid ist. Durch

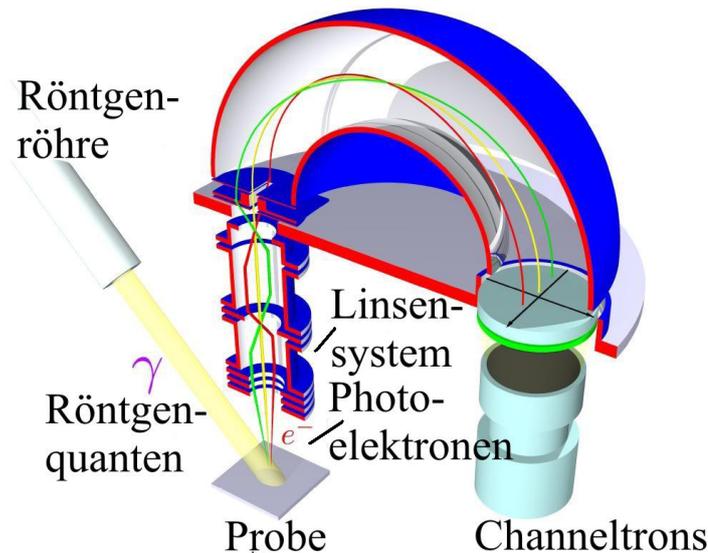


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der XPS-Messanlage. Die Röntgenquelle emittiert Röntgenstrahlung auf die Probe. Die Röntgenstrahlung regt Elektronen in der Probe an. Die Photoelektronen verlassen die Probe und werden von dem Linsensystem auf den Eingang des Halbkugelanalysators fokussiert. Nur Elektronen mit einer passenden kinetischen Energie können den Analysator durchqueren und von den Channeltrons detektiert werden. Entnommen aus [11]

die Wahl von Aluminium ist sichergestellt, dass die Elektronen aus allen Orbitalen des MgO angeregt werden können.

Der Eingang des Analysators befindet sich oberhalb vom Probenhalter in der Hauptkammer. Ein vorgeschaltetes Linsensystem fokussiert die angeregten Photoelektronen aus einem bestimmten Raumwinkelbereich auf den Eingang des Analysators. Die Größe des Raumwinkelbereichs, aus dem die Elektronen fokussiert werden sollen, kann durch die Öffnungsweite einer Iris am Eingang des Analysators eingestellt werden. Das Linsensystem verringert die kinetische Energie der Elektronen zur Passierenergie E_{Pass} . Der Halbkugelanalysator besteht aus zwei konzentrischen Halbkugeln, zwischen denen ein elektrisches Potential aufgebaut ist. Wenn die Elektronen in den Analysator gelangen, werden sie auf eine Kreisbahn gezwungen, deren Radius von ihrer kinetischen Energie abhängig ist. Nur Elektronen deren kinetische Energie E_{kin} in einem kleinen Energieintervall um die sogenannte Passierenergie E_{Pass} liegt, können den Analysator durchqueren. Sie werden auf der anderen Seite durch die Channeltrons detektiert.

Um alle Elektronen mit ihren unterschiedlichen kinetischen Energien messen zu können, wird das elektrische Feld des Halbkugelanalysators geändert. Das komplette Spektrum aller Elektronenenergien wird so durchgefahren. Schließlich erhält man ein Spektrum der gezählten Elektronen pro Sekunde (CPS = Counts Per Seconds) als Funktion ihrer kinetischen Energie.

4.1.3 LEED-Messanlage

Die verwendete LEED-Anlage ist ein ErLEED 150 der Firma SPECS. Die Anlage wird von einer analogen Kontrolleinheit vom Typ ErLEED 1000A gesteuert. Mit dieser Kontrolleinheit ist es möglich eine Elektronenenergien von 0-1000 eV einzustellen. Die Hochspannung der 3-Gitter-LEED-Optik kann von 0 - 7,5 kV variiert werden. Gearbeitet wurde bei jeder Messung mit einer Spannung von 6 kV. Das Filament der Elektronenkanone wurde mit einer

Stromstärke von 2,25 A betrieben. Die erzeugten Beugungsmuster werden mit einer Webcam der Firma Logitech vom Typ Quick Cam Pro 9000 aufgezeichnet. Die Elektronenenergie wird schrittweise geändert und vor jedem neuen Schritt ein Bild des Beugungsmusters aufgenommen. Man erhält die Beugungsmuster als Funktion der Elektronenenergie [24].

4.2 Probenpräparation

In diesem Unterabschnitt wird beschrieben, wie die Substrate gereinigt und die Eisen- und Eisenoxidschichten hergestellt wurden. Die Eisenoxidschichten wurden auf zwei Arten hergestellt. Zum einen wurden reine Eisenschichten einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt und zum anderen Eisen in einer Sauerstoffatmosphäre aufgedampft.

4.2.1 Substratpräparation

Als Substrat wird MgO(001) verwendet. Das MgO(001) wird von der Firma Matek hergestellt. Es wird in Form von 1 mm dicken und $1 \times 1 \text{ cm}^2$ großen Plättchen geliefert, die unter Argonatmosphäre in kleine Tütchen eingeschweißt wurden. Das MgO-Plättchen ist auf einer Seite poliert. Das Substrat muss nach dem Herausnehmen aus der Verpackung noch gereinigt werden, da sich auf der Oberfläche noch unerwünschte Adsorbate befinden. Ein Teil dieser Adsorbate sind Kohlenstoffatome. Kohlenstoffverbindungen aus der Luft lagern sich vor dem Einschleusen ins Vakuum auf das Substrat. Um das Substrat zu reinigen, wird es in die Präparationskammer der Vakuumanlage geschleust. Dort wird es 60 Minuten lang bei einer Temperatur von $\approx 673 \text{ K}$ und einem Sauerstoffdruck von $p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ ausgeheilt. Nach diesen 60 Minuten lässt man das Substrat mit einer Rate von $R = 5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf unter 350 K abgekühlen. Anschließend folgen sowohl eine LEED als auch eine XPS-Messung, um festzustellen, ob die Reinigung des Substrates gelungen ist. Wenn das Substrat erfolgreich gereinigt wurde, kann mit dem Aufdampfen begonnen werden. Sind noch größere Mengen der Adsorbate vorhanden muss, der Prozess wiederholt werden. Das XPS-Spektrum eines gereinigten MgO-Substrats ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Es zeigt neben den Reflexen für Magnesium und Sauerstoff noch die Reflexe für Argon, Molybdän und Kohlenstoff. Allerdings liegt der prozentuale Anteil dieser Elemente bei wenigen Prozent, sodass sie vernachlässigt werden können.

4.2.2 Herstellung von Eisenschichten

Die Eisenschichten werden mit Hilfe der Molecular Beam Epitaxy (MBE, dt.: Molekularstrahlepitaxie) hergestellt. Bei diesem Verfahren emittiert ein Verdampfer einen Molekularstrahl aus Eisen auf das Substrat. Der Verdampfer ist schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt. Um einen Molekularstrahl zu erzeugen, wird bei diesem Verdampfer zwischen einem Filament und dem Projektil (Eisenpatrone) eine Hochspannung von $U_{HV} \approx 1250 \text{ V}$ angelegt. Durch das Filament wird ein Strom von $I_F \approx 3 \text{ A}$ geleitet, wodurch es erhitzt und zum Glühen gebracht wird. Auf diese Weise werden Elektronen aus dem Filament freigesetzt und durch die angelegte Hochspannung auf das Projektil geschossen. Die Elektronen geben beim Aufprall auf die Eisenpatrone ihre kinetische Energie an diese ab. Dadurch wird die Eisenpatrone stark genug erhitzt, um das Eisen zu sublimieren. Zwei Blenden erzeugen aus dem sublimierten Eisen einen Molekularstrahl, der auf das Substrat gerichtet ist. Um abschätzen zu können, wieviel Eisen auf das Substrat gedampft wurde, ist neben der zweiten Blende ein Schwingquarz befestigt. Er wird durch eine zweite Öffnung parallel zum Substrat mit

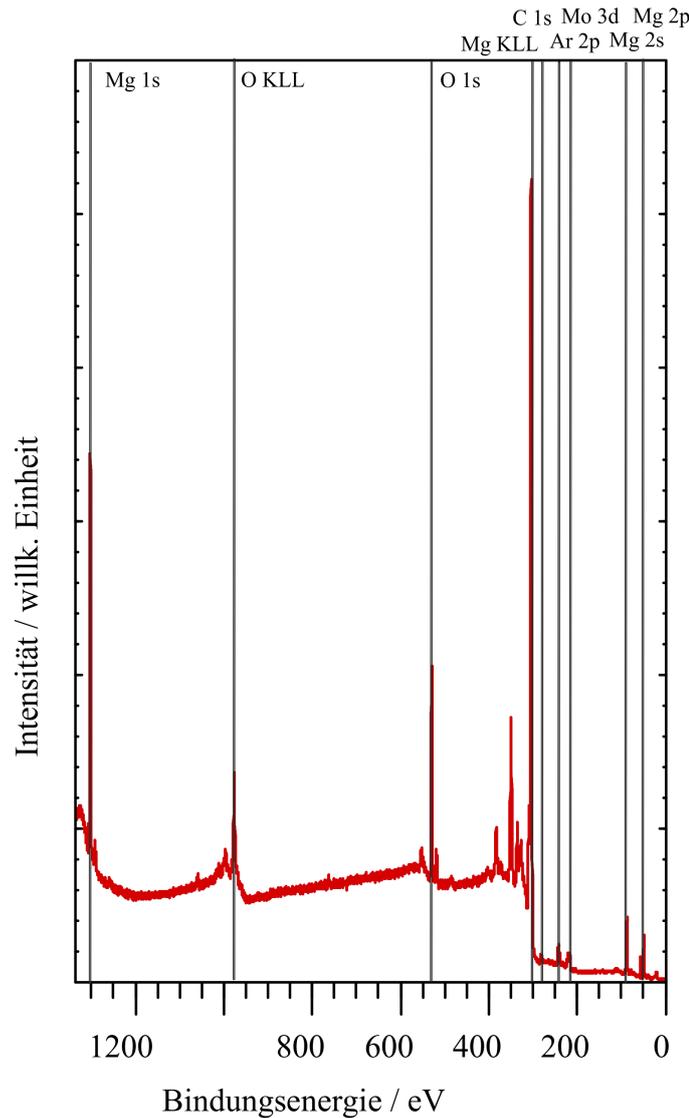


Abbildung 4.3: XPS-Übersichtsspektrum eines gereinigten MgO-Substrats. Neben dem Peak für Kohlenstoff sind noch die Signale für Argon und Molybdän zu erkennen. Das Argon stammt aus der Schutzatmosphäre, in der das MgO geliefert wurde. Das Molybdän-Signal wird durch Anregung von Photoelektronen aus dem Probenhalter verursacht.

Eisen bedampft. Der Quarz schwingt unbedampft mit einer Grundfrequenz ν_0 . Wird Eisen auf den Quarz aufgedampft, dann wird seine Masse um die Masse des aufgedampften Eisens Δm vergrößert und seine Schwingfrequenz ν wird kleiner. Wenn die Frequenzänderung des Quarzes $\Delta\nu$ klein im Vergleich zur Frequenz ν ist, dann ist die Frequenzänderung $\Delta\nu$ proportional Δm . Also kann bei bekannter Änderung der Schwingfrequenz $\Delta\nu$ auf die aufgedampfte Eisenmenge und folglich die Schichtdicke des Eisen abgeschätzt werden. Der Zusammenhang zwischen Frequenzänderung $\Delta\nu$ und Massenzunahme Δm ist mit

$$\Delta = \frac{\nu_0^2 \cdot \Delta m}{\rho_Q \cdot N \cdot A} \quad (4.1)$$

gegeben. Dabei ist ρ_Q die Dichte des Quarzes, A die bedampfte Quarzfläche, $\nu_0 = 10$ MHz die Grundfrequenz des Schwingquarzes und N eine Frequenzkonstante $N = 1,67 \cdot 10^6$ Hz \cdot mm.

Damit der Molekularstrahl, der auf das Substrat trifft unterbrochen werden kann, ist an dem

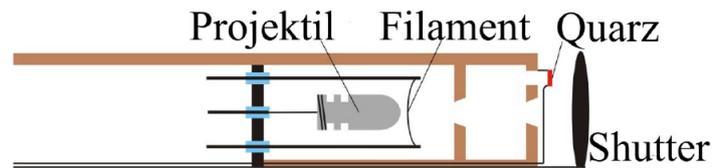


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung eines Molekularstrahl Verdampfers. Entnommen aus [15]

Verdampfer ein Shutter montiert. Der Shutter kann vor die Öffnung der zweiten Blende geschoben werden und so den Molekularstrahl unterbrechen, wenn die gewünschte Schichtdicke erreicht wurde. Alle Eisenschichten wurden bei Raumtemperatur hergestellt.

4.2.3 Oxidation von Eisenschichten

Um die Eisenschichten zu oxidieren, werden sie in der Präparationskammer einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Dazu wird durch ein Ventil Sauerstoff in die Präparationskammer eingelassen, bis der gewünschte Druck erreicht ist. Die Eisenschichten wurden im Rahmen dieser Arbeit bei einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar oxidiert. Um den Einfluss der Temperatur auf die Oxidation der Schichten zu untersuchen, wurden die Eisenschichten bei verschiedenen Temperaturen Sauerstoff ausgesetzt. Die Eisenschichten wurden bei Raumtemperatur, 373 K, 473 K und bei 573 K oxidiert. Die Temperatur wurde mit der am Manipulator vorhandenen Probenheizung und der dazugehörigen Steuereinheit eingestellt. Die Eisenschichten wurden nicht in einem Schritt, sondern in mehreren Schritten oxidiert. Ein Schritt dauerte 1 Stunde. Nach jedem Schritt folgte eine LEED- und eine XPS-Messung.

4.2.4 Aufdampfen von Eisen in einer Sauerstoffatmosphäre

Das Aufdampfen von Eisen in einer Sauerstoffatmosphäre ist vom Ablauf her identisch mit der Herstellung einer Eisenschicht. Der einzige Unterschied besteht darin, dass das Eisen bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar aufdampft wird. Auf diese Weise wird reaktiv eine Eisenoxidschicht auf das Substrat aufgetragen.

Auch bei dieser Methode wurde der Einfluss der Temperatur auf die Schichtherstellung untersucht. Um diese Methode mit der ersten vergleichen zu können, wurden Schichten bei Raumtemperatur, 373 K, 473 K und bei 573 K hergestellt.

5 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt. Die Eisenoxidschichten wurden mit zwei Methoden, die in den Abschnitten 4.2.3 und 4.2.4 beschrieben wurden, hergestellt. Bei der einen Methode wird zunächst eine Eisenschicht auf MgO hergestellt, die anschließend in einer Sauerstoffatmosphäre oxidiert wird. Die zweite Methode ist das reaktive Aufdampfen einer Eisenoxidschicht. Um die beiden Methoden zu vergleichen, wurden mit ihnen jeweils eine Probe bei Raumtemperatur, bei 373 K, bei 473 K und bei 573 K präpariert. Damit wurden im Rahmen dieser Arbeit acht Proben hergestellt. Die Nachbehandlung der Eisenschichten mit Sauerstoff wurde schrittweise durchgeführt. Dabei dauerte ein Schritt immer 1 h. Die reaktiv aufgedampften Eisenoxidschichten waren in wenigen Minuten fertig. Als Sauerstoffpartialdruck wurde immer $1 \cdot 10^{-6}$ mbar verwendet. Die Aufdampftrate betrug immer 5 Hz/s. Bei der XPS-Untersuchung wurde zunächst ein Übersichtspektrum über den Energiebereich von $E_B = 1350$ eV bis $E_B = 0$ eV aufgenommen. Anschließend wurden die für Eisenoxid interessanten Peaks Fe 2p, Fe 3s, Fe 3p und O 1s detaillierter untersucht. Aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses des Fe 3s-Peaks wurden nur der Fe 2p-, der Fe 3p- und der O 1s-Peak genauer analysiert.

XPS-Messungen an isolierenden Materialien wie MgO führen häufig zu Aufladungseffekten in der Probe. Dabei entsteht ein zusätzliches Potential im Festkörper, durch das sich die Bindungsenergie der Orbitale verschiebt. Die Aufladungseffekte sind dadurch zu erklären, dass die entstehenden Löcher in den Orbitalen nicht durch andere Elektronen der Probe ausgeglichen werden können. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Bindungsenergie aller Orbitale um den gleichen Wert verschiebt. Um den Aufladungseffekt auszugleichen muss das aufgenommene Spektrum kalibriert werden. Dazu wird die gemessene Bindungsenergie eines Orbitals seinem Literaturwert zugeordnet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der O 1s-Peak als Referenz gewählt, da Sauerstoff sowohl in MgO als auch in den Eisenoxiden als O^{2-} -Ion vorkommt. Daher ist die Bindungsenergie der O 1s-Elektronen in diesen beiden Materialien als annähernd konstant. In der Literatur ist für die Elektronen im O 1s-Orbital der Sauerstoffionen in Eisenoxid eine Bindungsenergie von $E_{B,Lit} = 529,9$ eV [10, 25–27] gegeben. Die Verschiebung betrug bei den meisten Proben etwa 10 eV.

5.1 Quantitative Analyse der XPS-Spektren

Die quantitative Auswertung erfolgte sowohl am Fe 3p- als auch am Fe 2p-Peak. Der Fe 3p-Peak wurde mit der Software CasaXPS der Firma Casa Software Ltd. ausgewertet. Der Fe 2p-Peak wurde mit einem selbst geschriebenen Matlab-Skript rekonstruiert. Bei beiden Verfahren wird zunächst der inelastische Untergrund vom gemessenen Spektrum entfernt, um das Primärspektrum zu erhalten. Dazu wird manuell ein Energieintervall im XPS-Spektrum gewählt, in dem der Untergrund abgezogen werden soll. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Shirley-Algorithmus (siehe Gleichung 2.14) verwendet, um den inelastischen Untergrund zu berechnen. Die Grenzen des Energieintervalls müssen dabei so gewählt werden, dass das

Intervall ein wenig größer ist als der zu untersuchende Peak. Die Wahl des Intervalls ist subjektiv und daher nicht eindeutig. Das Energieintervall hat einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die darauffolgende Rekonstruktion der Peaks. Um den Fehler klein zu halten und die Rekonstruktion vergleichbar zu machen, muss das Intervall immer auf die gleiche Weise gewählt werden.

5.1.1 Rekonstruktion des Fe 3p- und des O 1s-Peaks

Nach Abzug des Untergrunds werden die Peaks mit Pseudo-VOIGT-Funktionen angefitet, um ihre Fläche zu bestimmen. Die Pseudo-VOIGT-Funktionen sind mit

$$GL(E_0, E_B, m, w) = \frac{\exp\left((-4 \ln 2)(1 - m) \frac{(E_B - E_0)^2}{w^2}\right)}{1 + 4m \frac{(E_B - E_0)^2}{w^2}} \quad (5.1)$$

gegeben. Dabei ist E_0 die Energie, bei der die Funktion maximal ist. E_B ist die Bindungsenergie und w ist die Hälfte der Halbwertsbreite (FWHM). Der Faktor m ist ein Gewichtungsfaktor für den $0 \leq m \leq 1$ gilt. Gilt $m = 0$, handelt es sich um eine reine GAUSS-Funktion, ist $m = 1$ liegt eine reine LORENTZ-Funktion vor. Die Anzahl der Funktionen, mit der der Fe 3p-Peak rekonstruiert wird, hängt von der Anzahl der Signale ab, die den Fe 3p-Peak erzeugen. Die mit Gleichung 5.1 gegebene Funktion ist symmetrisch. Die Peaks eines XPS-Spektrums bestehen jedoch aufgrund von Shake-up- und Shake-off-Effekten (siehe 2.1.1.3) selten aus symmetrischen Funktionen. Ein weiterer Grund für die Asymmetrie eines Peaks kann auch die fehlende Auflösung von zwei nebeneinanderliegenden Peaks sein. Die Asymmetrie tritt dabei nur im Bereich $E_B \geq E_0$ des Peaks auf. Um die Asymmetrie zu berücksichtigen wird die symmetrische VOIGT-Funktion um einen Term erweitert. Für die asymmetrische Funktion gilt dann

$$\begin{aligned} A(E_0, E_B, m, w) &= GL(E_0, E_B, m, w) & (5.2) \\ &+ g(a, b)[f(E_0, E_B, m, w) - G(w, E_0)] \\ \text{mit } g(a, b) &= b \left[0,7 + \frac{0,3}{a + 0,01} \right] \\ \text{und } f(E_0, E_B, m, w) &= \exp \left[- \left(\frac{E_B - E_0}{w + a(E_B - E_0)} \right) \right]. \end{aligned}$$

Die Parameter a und b bestimmen die Stärke der Asymmetrie. Sind a und b gleich 0 ergibt sich die symmetrische VOIGT-Funktion. Der Parameter a beeinflusst den Wert, der asymptotisch erreicht wird. Der Parameter b wirkt sich auf die Breite aus. Um die Größe der Asymmetrie angeben zu können, wird ein Asymmetrieindex ζ mit

$$\zeta = \frac{FWHM_l}{FWHM_r} \quad (5.3)$$

definiert. Dabei ist $FWHM_l$ der Anteil der Halbwertsbreite linksseitig und $FWHM_r$ der Anteil der Halbwertsbreite rechtsseitig des Maximums E_0 der Funktion $A(E_0, E_B, m, w)$ [19] [12]. Ist die Rekonstruktion des Fe 3p-Peaks abgeschlossen, berechnet die Software die Bestandteile der Schicht und gibt sie in % an

Dieses Auswertungsverfahren ist sehr ungenau, da sehr viele Variablen zum Anfiten der Funktion an den Peak zur Verfügung stehen. Werden mehrere Funktionen eingesetzt, um den Peak zu rekonstruieren, wird das Ergebnis nahezu beliebig. Mehrere Funktionen sind beispielsweise dann erforderlich, wenn Eisen als Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} vorliegt. Um dieses Problem teilweise zu beheben, werden einige der einstellbaren Parameter fixiert oder Änderungen

nur in einem bestimmten Intervall zugelassen. Um die Parameter einzelner Ionen herauszufinden oder einzugrenzen, werden Referenzproben verwendet. Beispielsweise wird der Fe 3p-Peak einer reinen Eisenprobe dazu genutzt, die Parameter der Funktion, die den Eisenanteil wiedergeben soll, zu bestimmen. Man lässt dann nur kleine Änderungen der Parameter zu. Lediglich die Flächen unter den Funktionen können vom Programm frei gewählt werden. Die ermittelten Intervalle und die eingestellten Parameter aller verwendeten Funktionen sind in den Tabellen 5.1 und 5.2 zusammengefasst. Mit diesen Einstellungen wurden alle Fe 3p-Spektren ausgewertet. Obwohl der Fe 3p-Zustand in ein Dublett aufgespalten ist, kann der Fe 3p-Peak mit einer Funktion rekonstruiert werden, da der Fe 3p_{1/2} und der Fe 3p_{3/2} aufgrund ihres geringen Unterschieds in der Bindungsenergie vom Analysator nicht getrennt dargestellt werden können. Der O 1s-Peak links in der Abbildung 5.1 wird mit einer lilafarbenen Funktion rekonstruiert. Der Mg²⁺-Anteil wird mit einer dunkelblauen, der Fe⁰-Anteil mit einer magentafarbenen, der Fe²⁺-Anteil mit einer hellblauen, der Fe³⁺-Anteil mit einer roten und der Satellit mit einer schwarzen Funktion angefügt. Mit den Flächen A_i unter den Funktionen und den dazugehörigen Sensitivitätsfaktoren (Relative Sensitivity Factor, R.S.F. = $\sigma_i \lambda_i$) können mit der Gleichung 2.17 die Konzentrationsverhältnisse von Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ und O²⁻ in untersuchten Schicht bestimmt werden. Dabei werden die Konzentrationsverhältnisse des Fe 3p-Peaks zunächst alleine betrachtet und anschließend mit dem O 1s-Peaks ins Verhältnis gesetzt, um den Sauerstoffanteil zu bestimmen. Für alle bestimmten Konzentrationsverhältnisse wurde der Fehler auf 5%-Punkte geschätzt.

Param.	Fe ⁰ -Fkt.	Fe ²⁺ -Fkt.	Fe ³⁺ -Fkt.	Mg ²⁺ -Fkt.
a ; b	0,2 ; 0,5	0,2 ; 0,5	0,2 ; 0,5	0 ; 0
FWHM	2,5 - 2,7	2,9 - 3,0	2,9 - 3,0	1,8 - 2,1
Peak-Pos. / eV	51,5 - 52,5	53,5 - 54,5	55,5 - 57,0	48,5 - 49,5
R.S.F.	1,67	1,67	1,67	0,334

Tabelle 5.1: Werte der Parameter für die verwendeten Voigt-Funktionen und Sensitivitätsfaktoren (R.S.F).

Param.	Sat.-Fkt.	O ²⁻ -Fkt.
a ; b	0 ; 0	0 ; 0
FWHM	3,0 - 4,5	1,8 - 2,2
Peak-Pos. / eV	41,5 - 46,5	529,9
R.S.F.	0	2,93

Tabelle 5.2: Werte der Parameter für die verwendeten Voigt-Funktionen und Sensitivitätsfaktoren (R.S.F).

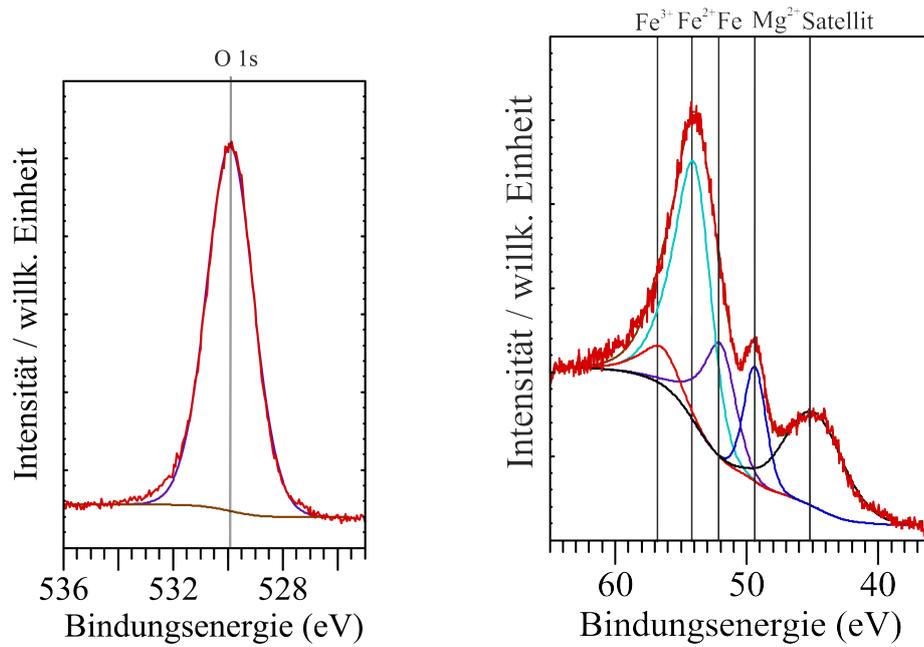


Abbildung 5.1: Links: XPS-Spektrum vom O 1s-Peak, der mit einer lilafarbenen Funktion rekonstruiert wurde. Die senkrechte Linie markiert die Peakposition bei $E_B \approx 529,9$ eV. Rechts: XPS-Spektrum vom Fe 3p-Peak. Die Positionen der Funktionen, die für die Rekonstruktion verwendet wurden, sind mit senkrechten Linien markiert. Der Mg²⁺-Anteil ist dunkelblau, der Fe⁰-Anteil magentafarben, der Fe²⁺-Anteil hellblau und der Fe³⁺-Anteil rot dargestellt. Der Satellit wurde mit einer schwarzen Funktion angefitet.

5.1.2 Rekonstruktion des Fe 2p-Peaks

Die Rekonstruktion von XPS-Spektren mit Referenzspektren wurde bereits von S.J.Roosendaal [28] erfolgreich an Eisenoxidschichten auf Eiseneinkristallen angewendet. S.J.Roosendaal verwendete eine von Peter C.J. Graat vorgestellte Methode [29]. Der Fe 2p-Peak wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einem Matlab-Programm rekonstruiert. Dieses Programm wurde speziell für die hergestellten Eisenoxidproben geschrieben. Dabei wird angenommen, dass der gemessene Fe 2p-Peak eine Linearkombination aus den Fe 2p-Peaks von Fe^0 , Fe^{2+} oder Fe^{3+} ist. Als Referenzspektren dienen Fe 2p-Peaks von Proben, in denen jeweils nur Fe^0 , Fe^{2+} oder Fe^{3+} vorkommt. Das Matlab-Programm liest ein gemessenes Spektrum ein und erstellt aus den Referenzspektren von Fe^0 , Fe^{2+} oder Fe^{3+} Spektren jeder möglichen Zusammensetzung. Die erstellten Spektren werden vom gemessenen Spektrum abgezogen und das erstellte Spektrum, welches insgesamt die kleinste Differenz der Intensität zum gemessenen Spektrum hat, angezeigt. Zusätzlich dazu werden die Gewichtungsfaktoren angegeben. Diese geben an, wie hoch der Anteil der jeweiligen Referenzspektren ist. Für die Aufnahme der Referenzspektren standen keine Referenzproben zur Verfügung. Aus diesem Grund wurden alle im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Fe 2p-Spektren mit denen aus der Literatur [30] verglichen und die Fe 2p-Spektren mit der größten Übereinstimmung als Referenzspektren ausgewählt. Als Referenzspektrum für Eisen wird die Fe 2p-Signatur einer 5000 Hz dicken Eisenschicht verwendet, die bei Raumtemperatur mit einer Rate von $R \approx 5 \text{ Hz/s}$ aufgedampft wurde (siehe Abbildung 5.2). Der Vergleich zwischen den gewählten Referenzspektren für Fe^{2+} und Fe^{3+} und denen aus der Literatur [30] ist in den Abbildungen 5.3 und 5.4 zu sehen. Auch bei dieser Auswertungsmethode wurde der Fehler auf 5%-Punkte geschätzt

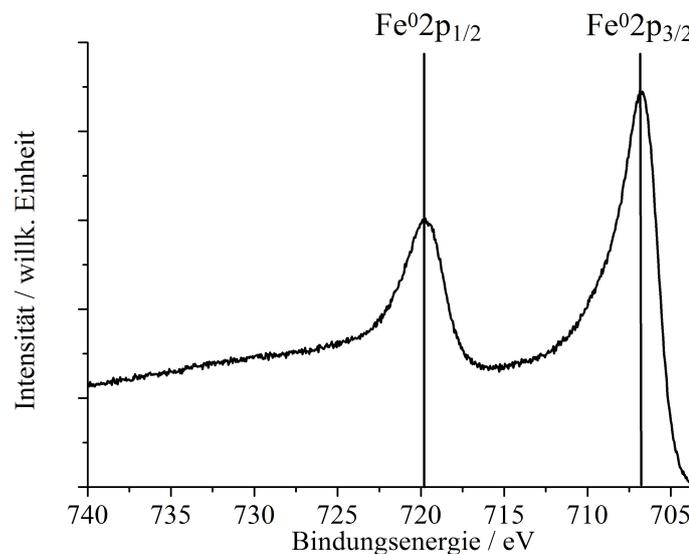


Abbildung 5.2: Als Referenz für Fe^0 gewähltes XPS-Spektrum vom Fe 2p-Peak. Das Fe $2p_{3/2}$ -Signal liegt bei 706,7 eV und das Fe $2p_{1/2}$ -Signal bei 719,5 eV.

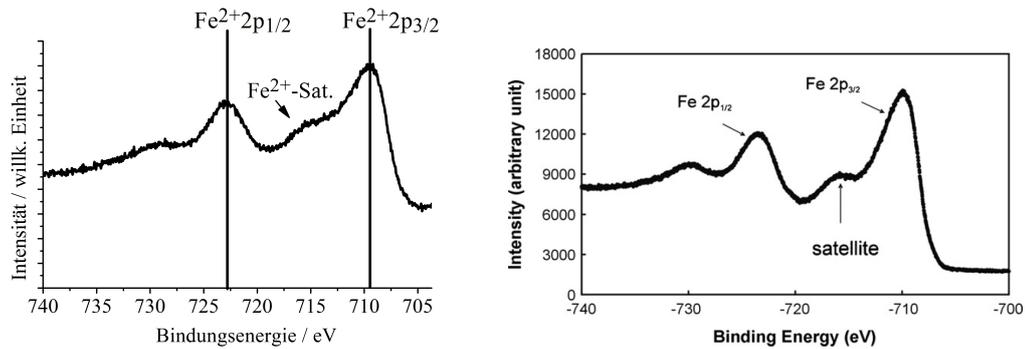


Abbildung 5.3: Links: Als Referenz für Fe²⁺ gewähltes XPS-Spektrum vom Fe 2p-Peak. Zwischen dem Fe 2p_{3/2}-Signal bei 709,5 eV und dem Fe 2p_{1/2} bei 723 eV ist ein Satellit bei 715,5 eV. Rechts: XPS-Spektrum vom Fe 2p-Peak von der gebrochenen Oberfläche einer Fe₂SiO₄ Referenzprobe. Zwischen dem Fe 2p_{3/2}-Signal bei 709,5 eV und dem Fe 2p_{1/2} bei 723,0 eV ist ein Satellit bei 715,5 eV [30].

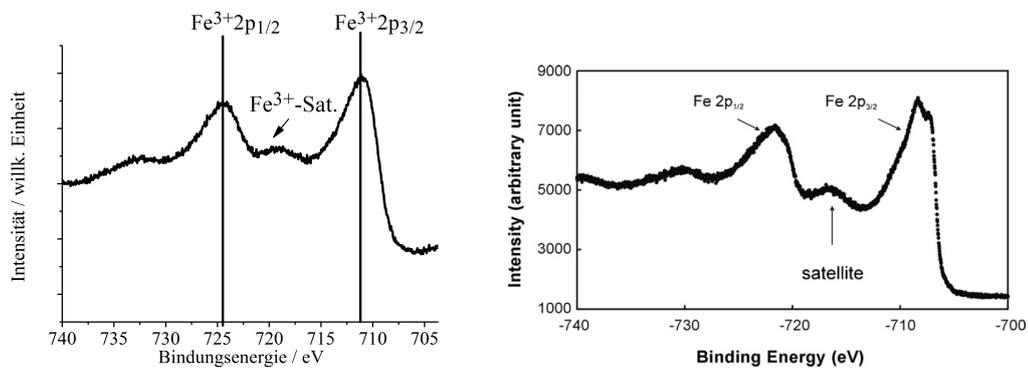


Abbildung 5.4: Links: Als Referenz für Fe³⁺ gewähltes XPS-Spektrum vom Fe 2p-Peak. Zwischen dem Fe 2p_{3/2}-Signal bei 711,1 eV und dem Fe 2p_{1/2} bei 724,5 eV ist ein Satellit bei 718,8 eV. Rechts: XPS-Spektrum vom Fe 2p-Peak von der gebrochenen Oberfläche einer Fe₂O₃ Referenzprobe. Zwischen dem Fe 2p_{3/2}-Signal bei 711,0 eV und dem Fe 2p_{1/2} bei 724,5 eV ist ein Satellit bei 718,8 eV [30].

5.2 Oxidierte Eisenschichten

In diesem Abschnitt werden die Eisenoxid-Proben vorgestellt, die durch das Nachbehandeln einer Eisenschicht mit Sauerstoff präpariert wurden.

5.2.1 Oxidation bei Raumtemperatur

Bei der Probe OxRT wurde die Oxidation der Eisenschicht bei Raumtemperatur (RT) durchgeführt. Die Eisenschicht wurde bei RT in sieben Schritten hergestellt. Bei jedem Schritt wurden jeweils 250 Hz Eisen mit einer Aufdampftrate von 2-3 Hz/s aufgedampft. Die Herstellung der Eisenschicht wurde im Rahmen der Bachelorarbeit [12] von Frederic Timmer näher untersucht.

Das LEED-Beugungsbild einer 250 Hz dicken Eisenschicht (links) und einer 1750 Hz dicken Eisenschicht (rechts) ist in Abbildung 5.5 zu sehen. Das Bild links zeigt noch deutlich die 1×1 -Struktur des Substrats, während das rechte Bild die um 45° verdrehte 1×1 -Struktur der Eisenoberfläche zeigt. MgO und FeO/Fe haben unterschiedliche vertikale Gitterkonstanten, deshalb treten bei gleichen Elektronenenergien nicht die gleichen Streuphasen auf.

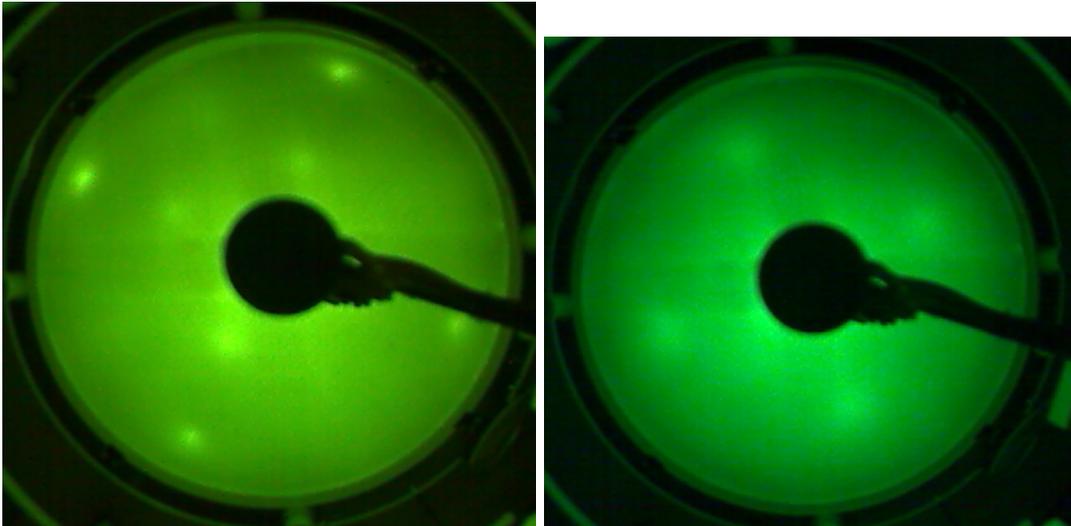


Abbildung 5.5: Links: Beugungsbild der (001)-Oberfläche eines MgO-Substrats, das mit 250 Hz Eisen bedampft wurde. Die Elektronenenergie beträgt 170 eV. Es ist wie theoretisch gefordert eine (1×1) -Struktur zu sehen. Rechts: Beugungsbild der (001)-Oberfläche des MgO-Substrats mit einer 1750 Hz dicken Eisenschicht. Die Elektronenenergie beträgt 170 eV. Es ist ansatzweise die (1×1) -Struktur der Eisenoberfläche zu sehen, die um 45° zu der des Substrats verdreht ist.

Das in Abbildung 5.6 dargestellte XPS-Spektrum zeigt den Mg 1s Peak der unbehandelten 1750 Hz dicken Eisenschicht bei $E_B \approx 1303$ eV.

Die 1750 Hz dicke Eisenschicht wurde vier mal eine Stunde lang bei RT mit einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar nachbehandelt. Anschließend wurde die Probe einmal bei 473 K und zweimal bei 573 K ohne Sauerstoff für eine Stunde geheizt. Nach jedem Schritt wurde die Probe mit LEED und XPS untersucht. Bei jeder XPS-Messung wurde ein Übersichtsspektrum, ein sogenanntes Survey, aufgenommen und die Fe 2p-, Fe 3p- und die O 1s-Peaks genauer untersucht. In der Abbildung 5.7 sind die Daten des Fe 3p-Peaks dargestellt. Die Anzahl der herausgelösten Photoelektronen pro Sekunde ist gegen die Bindungsenergie E_B aufgetragen. Bei neutralem Eisen haben die Elektronen des 3p-Zustands

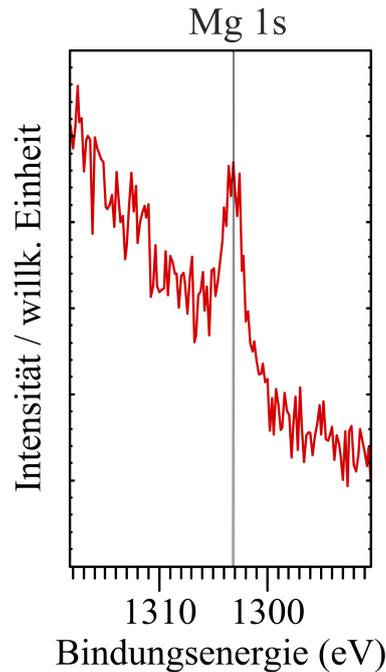


Abbildung 5.6: Ausschnitt des XPS-Spektrums der unbehandelten 1750 Hz dicken Eisenschicht. Es ist deutlich der Mg 1s-Peak bei $E_B \approx 1303,3$ eV zu sehen.

eine Bindungsenergie von $E_B \approx 52,5$ eV. Die experimentellen Ergebnisse sind als Kurven in unterschiedlichen Farben dargestellt. Die nacheinander durchgeführten Schritte werden in der Abbildung von unten nach oben mit a bis h bezeichnet. Das Spektrum a zeigt den 3p-Peak der unbehandelten 1750 Hz dicken Eisenschicht. Neben dem Fe 3p-Signal ist deshalb auch ein Mg 2p-Signal bei $E_B \approx 49$ eV zu sehen. Zusätzlich zu diesen Peaks ist noch ein Satellit bei $E_B \approx 42,5$ eV zu erkennen. Der Satellit ist dadurch zu erklären, dass nicht-monochromatische Röntgenstrahlung zur Anregung der Photoelektronen verwendet wird. Das führt dazu, dass die Probe nicht nur von $\text{Al-K}_{\alpha 1/\alpha 2}$ -Strahlung getroffen wird, sondern auch von Strahlung mit höherer Energie. In diesem Fall ist ein Teil des Eisen- und Mg-Signals durch die $\text{Al-K}_{\alpha 3/\alpha 4}$ -Strahlung zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Spektrum a wird mit vier Funktionen rekonstruiert. Hierbei repräsentiert die magentafarbende Funktion den Anteil an Fe^0 -Atomen, die hellblaue Funktion den Anteil an Fe^{2+} -Ionen, die rote Funktion den Anteil an Fe^{3+} -Ionen und die dunkelblaue Funktion den Anteil an Mg^{2+} -Ionen. Der Satellit überlappt nicht mit dem Mg 2p-Peak und muss bei der Rekonstruktion nicht berücksichtigt werden. Die Summe der Funktionen ist braun dargestellt und stimmt gut mit den experimentellen Daten überein. Spektrum b wurde nach der ersten Behandlung mit einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgenommen. Der Fe 3p-Peak ist zu höheren Bindungsenergien verschoben. Dies gilt dementsprechend auch für den dazugehörigen Satelliten, der dadurch mit dem Mg 2p-Peak überlappt. Der Satellit muss daher für Spektrum b und alle folgenden Spektren dieser Probe mitberücksichtigt werden, um einen korrekten Wert für den Anteil an Mg^{2+} -Ionen zu erhalten. Die Satellit wird daher mit der schwarzen Funktion angefitet. Der Wirkungsquerschnitt für den Satelliten wird gleich null gesetzt, sodass der Satellit nicht als Element bei der Berechnung der Anteile der anderen Komponenten berücksichtigt wird. Für alle folgenden Proben gilt dies auch und es wurde auf die gleiche Weise Verfahren.

Die aus dem Fe 3p-Peak berechneten Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} und Mg^{2+} sind in Abhängigkeit der Behandlungsschritte in Abbildung 5.8 graphisch dargestellt. Für jeden berechneten Anteil wird ein Fehler von 5%-Punkten angenommen. Die Prozentangaben gelten für das gemessene Volumen der Probe. Die Größe des gemessenen Volumens ist

abhängig von der Ausdringtiefe der Elektronen. Der Anteil der Mg^{2+} -Ionen bleibt im Rahmen des Fehlers nach jedem Behandlungsschritt nahezu gleich. Er liegt bei der unbehandelten Eisenschicht bei 62 % und nach dem letzten Schritt bei 56 %. Nach der ersten Behandlung mit Sauerstoff verringert sich der Anteil an metallischem Eisen von 32% auf 8%. Der Fe^0 -Anteil bleibt unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen während der nächsten drei Behandlungen mit Sauerstoff nahezu gleich zwischen 8% und 12 %. Die Anteile von Fe^{2+} -Ionen und Fe^{3+} -Ionen sind in der vorgelegten Eisenschicht mit 5% und 2% relativ gering, steigen aber nach der ersten Behandlung mit Sauerstoff auf 18% und 16% an. Während den folgenden drei Behandlungen mit Sauerstoff bleibt der Anteil an Fe^{2+} -Ionen nahezu konstant und der Anteil an Fe^{3+} -Ionen verringert sich von 16% auf etwa 11%.

Nachdem die Schicht dreimal geheizt wurde, hat sich der Fe^{2+} -Ionen-Anteil von 19% auf 30% erhöht, während sich der Anteil von metallischem Eisen verringert und der Anteil der Fe^{3+} -Ionen nahezu gleich bleibt.

Um den Sauerstoffanteil in der Probe zu bestimmen, wurde der O 1s-Peak mit einer Funktion angefitet und mit den Anteilen der anderen Komponenten ins Verhältnis gesetzt. Die Eisenschicht hat vor dem ersten Oxidationsschritt einen Sauerstoffanteil von 27 %. Die restlichen 73 % verteilen sich auf Mg^{2+} , Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} im gleichen Verhältnis wie beim Fe 3p-Peak ohne Sauerstoff. Nach der ersten Behandlung mit Sauerstoff hat sich der Sauerstoffanteil auf 47% erhöht. Der Sauerstoffanteil bleibt dann für die restlichen Behandlungsschritte nahezu konstant zwischen 47% und 51 %.

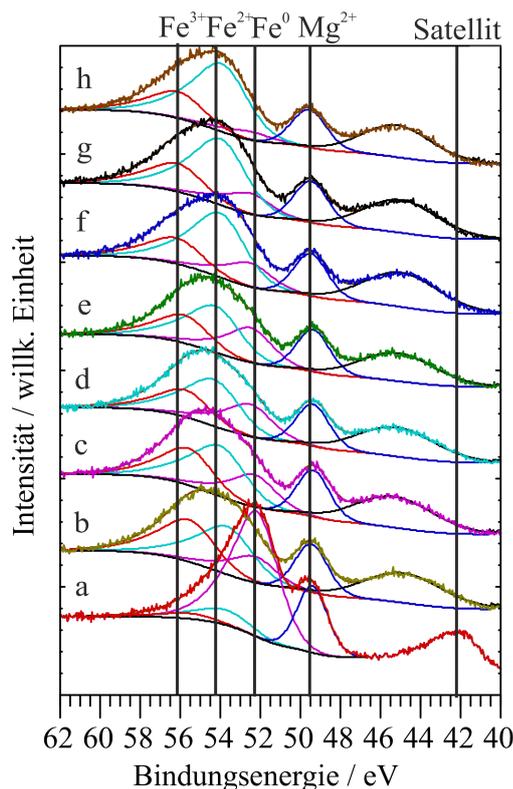


Abbildung 5.7: Rekonstruktion des Mg 2p- und des Fe 3p-Peaks der Eisenschicht, die viermal bei RT oxidiert und anschließend dreimal getempert wurde. Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Spektren sind von a nach h nach Behandlungsschritten sortiert. Die Positionen der Funktionen, die für die Rekonstruktion verwendet wurden, sind mit senkrechten Linien markiert. Der Mg^{2+} -Anteil ist dunkelblau, der Fe^0 -Anteil magentafarben, der Fe^{2+} -Anteil hellblau und der Fe^{3+} -Anteil rot dargestellt. Der Satellit wurde mit einer schwarzen Funktion angefitet.

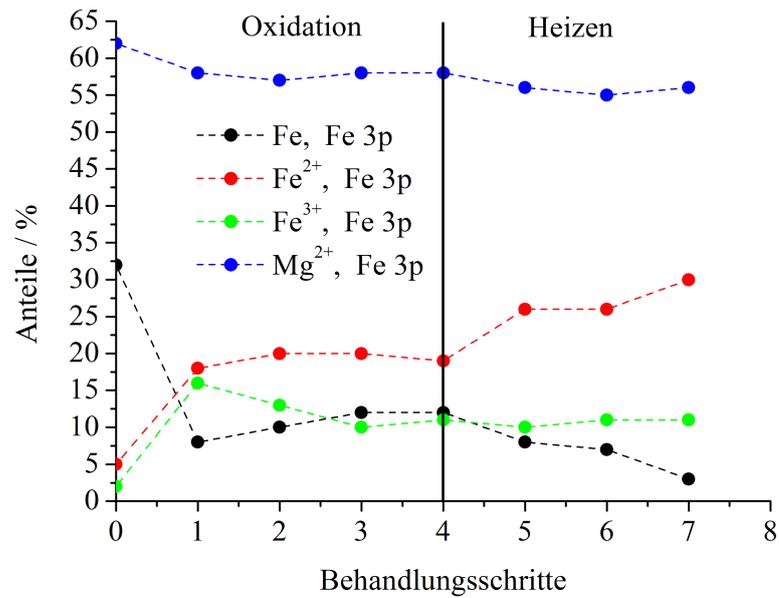


Abbildung 5.8: Aus den Fe 3p- und den Mg 2p-Peaks bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺ und Mg²⁺ in Abhängigkeit der durchgeführten Behandlungsschritte. Die Eisenschicht wurde viermal bei RT oxidiert und anschließend dreimal getempert.

In Abbildung 5.9 sind die Fe 2p-Spektren derselben Probe nach jedem Behandlungsschritt dargestellt. Die Spektren wurden von unten nach oben nach steigender Behandlungsdauer sortiert und mit Buchstaben a bis h bezeichnet. Die Fe 2p-Peaks wurden wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben mit Referenzspektren für Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} rekonstruiert. Die Peakpositionen des Fe $2p_{3/2}$ - und des Fe $2p_{1/2}$ -Peaks jedes Referenzspektrums wurden mit senkrechten Linien markiert. Der Fe $2p_{3/2}$ -Peak für Fe^0 befindet sich bei $E_B \approx 706,6$ eV und der Fe $2p_{1/2}$ -Peak bei $E_B \approx 719,5$ eV. Bei Fe^{2+} liegen der Fe $2p_{3/2}$ -Peak bei $E_B \approx 709,5$ eV und der Fe $2p_{1/2}$ -Peak bei $E_B \approx 723,0$ eV. Für Fe^{3+} ist eine Linie für die Position des Fe $2p_{3/2}$ -Peak bei $E_B \approx 711,1$ eV und des Fe $2p_{1/2}$ -Peak bei $E_B \approx 724,5$ eV eingetragen.

Die Ergebnisse der Rekonstruktion der Fe 2p-Spektren sind graphisch in Abbildung 5.10 zusammengefasst. Anhand des Fe 2p-Peaks kann nur der Anteil von Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} bestimmt werden. Die unbehandelte Eisenschicht enthält im gemessenen Volumen 92% Fe^0 , 8% Fe^{2+} - und 0% Fe^{3+} -Ionen. Nach der ersten Behandlung mit Sauerstoff verringert sich der Fe^0 -Anteil deutlich auf etwa 29%, während der Fe^{2+} -Anteil auf 32% und der Fe^{3+} -Anteil auf 39% ansteigt. Die nächsten drei Behandlungsschritte mit Sauerstoff haben nur noch wenig Einfluss auf die Probe, so dass alle Werte relativ konstant bleiben. Nach der vierten Behandlung mit Sauerstoff liegt der Fe^0 -Anteil bei 25%, der Fe^{2+} -Anteil bei 32% und der Fe^{3+} -Anteil bei 43%. Durch das dreimalige Heizen der Probe wird der Fe^0 -Anteil auf 15% und der Fe^{3+} -Anteil auf 31% reduziert, während der Fe^{2+} -Anteil auf 54% ansteigt.

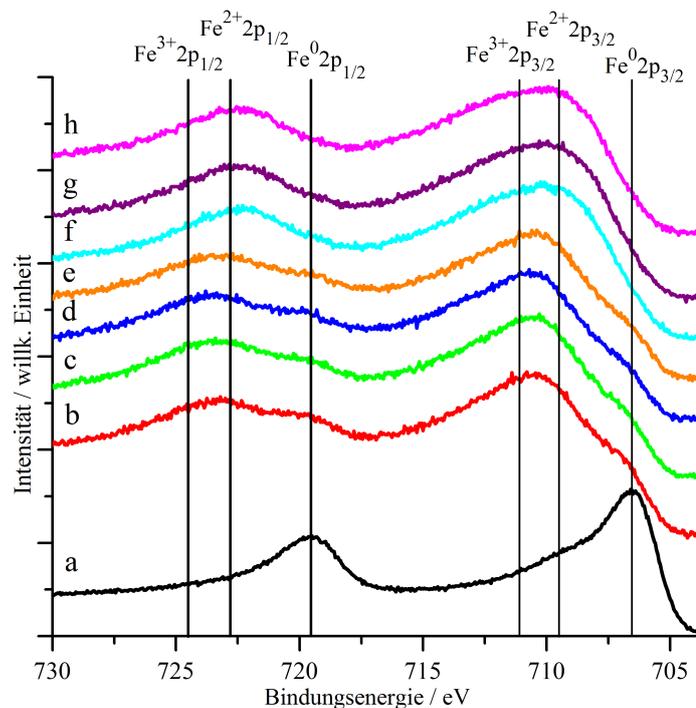


Abbildung 5.9: Fe 2p-Spektren der Eisenschicht, die viermal bei RT oxidiert und anschließend dreimal getempert wurde. Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Spektren sind von a nach h nach Behandlungsschritten sortiert. Die Positionen der Fe $2p_{3/2}$ - und der Fe $2p_{1/2}$ -Peaks der Referenzspektren sind mit senkrechten Linien markiert.

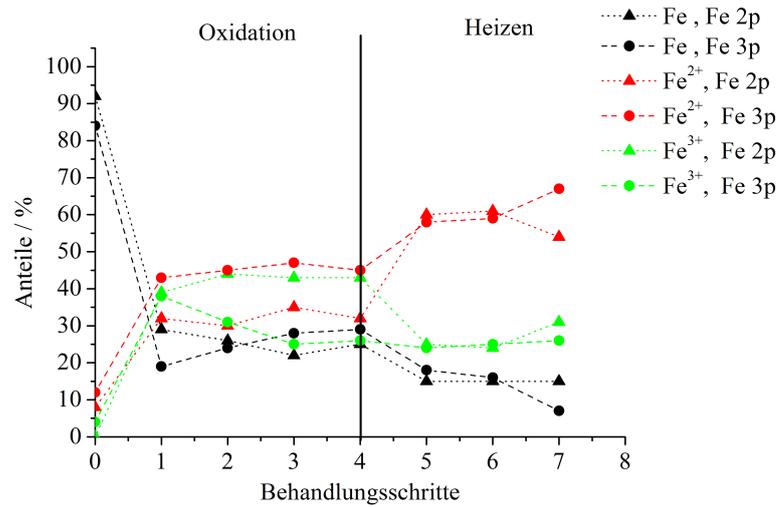


Abbildung 5.10: Aus den Fe 2p-Spektren bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe⁰, Fe²⁺ und Fe³⁺ der Eisenschicht, die viermal bei RT oxidiert und anschließend dreimal getempert wurde in Abhängigkeit der Behandlungsschritte. Zum Vergleich sind die Konzentrationsverhältnisse von Fe⁰, Fe²⁺ und Fe³⁺, die aus dem Fe 3p-Peaks bestimmt wurden ebenfalls graphisch dargestellt.

Das LEED-Beugungsbild links in Abbildung 5.11 zeigt die Oberfläche der Probe, nachdem sie dreimal oxidiert wurde. Die zuvor im rechten Bild der Abbildung 5.5 beobachtete (1×1) -Struktur ist verschwunden und es sind keine Reflexe mehr zu erkennen. Die Oberfläche hat keine geordnete Struktur. Rechts in Abbildung 5.11 ist das LEED-Beugungsbild nach dreimaligem Tempern der viermal oxidierten 1750 Hz dicken Eisenschicht dargestellt. Es ist eine (1×1) -Struktur zu sehen und ansatzweise eine (2×2) -Struktur zu erkennen.

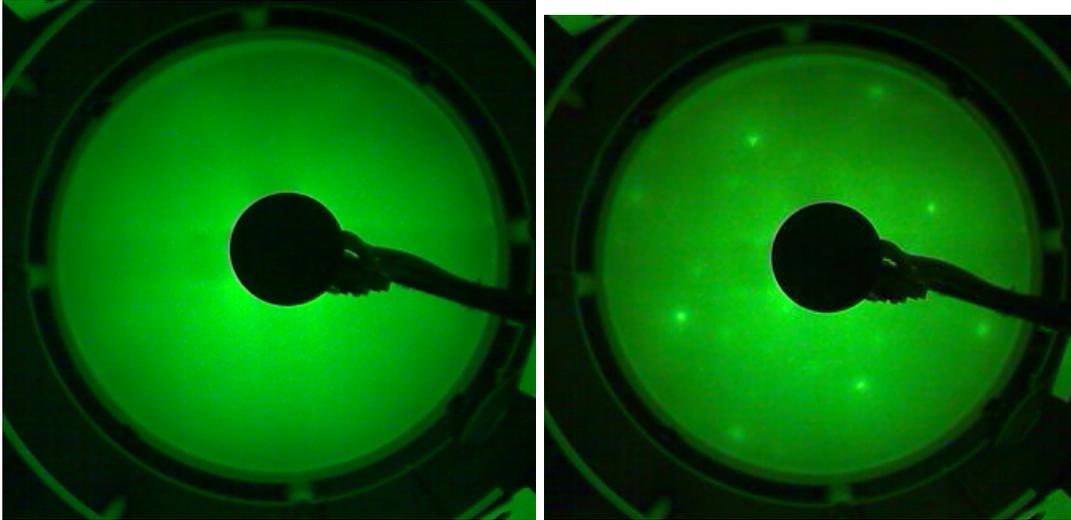


Abbildung 5.11: Links: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 1750 Hz dicken Eisenschicht, die dreimal mit Sauerstoff nachbehandelt wurde. Es sind keine Reflexe zu sehen. Rechts: Beugungsbild der gleichen Probe, nachdem sie zusätzlich noch dreimal getempert wurde. Es ist deutlich eine (1×1) -Struktur zu sehen. Die Elektronenenergie beträgt bei beiden Bildern 170 eV.

5.2.2 Oxidation bei 373 K

Die Oxidation bei dieser Eisenschicht wurde bei 373 K durchgeführt. Dazu wurde zunächst eine 5000 Hz dicke Eisenschicht mit einer Aufdampftrate von 5 Hz/s bei RT hergestellt und mit XPS und LEED untersucht. Das LEED-Beugungsbild rechts in Abbildung 5.12 zeigt die (1×1) -Struktur der Eisenoberfläche. Zum Vergleich ist rechts in der Abbildung die (1×1) -Struktur des Substrats zu sehen. Die Eisenschicht wurde fünfmal eine Stunde lang bei 373 K einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar ausgesetzt. Nach jedem Schritt wurde die Probe mit einer Rate von $R \approx 5$ K/min abgekühlt und eine LEED und eine XPS-Messung durchgeführt.

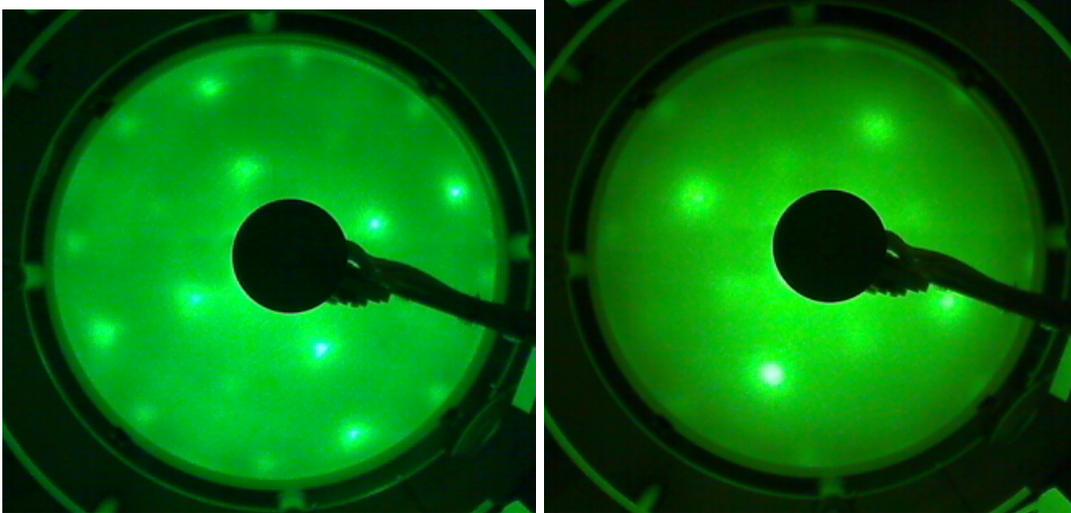


Abbildung 5.12: Links: Beugungsbild der (001)-Oberfläche eines MgO-Substrats. Es ist wie theoretisch gefordert eine (1×1) -Struktur zu sehen. Rechts: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 5000 Hz dicken Eisenschicht. Es ist wie theoretisch gefordert eine um 45° zum Substrat verdrehte (1×1) -Struktur von Eisen zu sehen. Die Elektronenenergie beträgt bei beiden Bildern 170 eV.

Die XPS-Spektren des Fe 3p-Peaks sind in Abbildung 5.13 zu sehen. Die Schritte sind wieder von a nach f nach Behandlungsschritten sortiert. Spektrum a zeigt den Fe 3p-Peak der reinen 5 kHz dicken Eisenschicht. Es ist zu erkennen ist, dass kein Mg 2p-Signal bei $E_B \approx 49$ eV vorliegt. Der Fe 3p-Peak wurde mit drei Funktionen rekonstruiert. Die magentafarbene Funktion entspricht dem Fe^0 -Anteil, die hellblaue Funktion dem Fe^{2+} -Anteil und die rote Funktion dem Fe^{3+} -Anteil. Die Summe der Funktionen wird durch die braune Kurve wiedergegeben und ist mit den experimentellen Daten nahezu identisch. Die Konzentrationsverhältnisse der bei 373 K oxidierten Eisenschicht sind in Abbildung 5.14 in Abhängigkeit der durchgeführten Behandlungsschritte graphisch dargestellt. Der aus Spektrum a bestimmte Fe^0 -Anteil liegt bei 97 %. Die restlichen 3 % sind Fe^{3+} -Ionen. Nach der ersten Behandlung mit Sauerstoff bei 373 K sinkt der Anteil an Fe^0 auf 35%. Der Anteil an Fe^{2+} -Ionen steigt von 0 % auf 35 % und der Fe^{3+} -Anteil von 3 % auf 27 %. Während der nächsten vier Behandlungen mit Sauerstoff sinkt der Fe^0 -Anteil auf 15 % und der Fe^{2+} -Anteil steigt auf 56 %. Der Anteil an Fe^{3+} -Ionen bleibt relativ konstant und schwankt zwischen 26 und 31 %. Nach keinem der fünf Behandlungsschritte mit Sauerstoff ist ein Mg^{2+} -Signal zu erkennen. Der Sauerstoffanteil in der Probe wurde mit Hilfe des O 1s-Peaks bestimmt. Die hergestellte Eisenschicht enthält etwa 8 % Sauerstoff. Nach dem ersten Oxidationsschritt liegt der Sauerstoffanteil bei 64 % und nach dem letzten nahezu unverändert bei 66 %.

Auch bei dieser Probe wurde zum Vergleich die Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+}

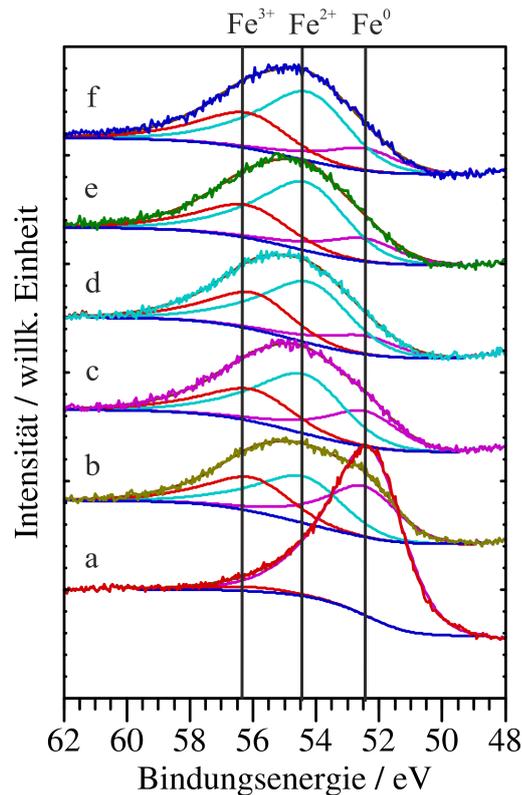


Abbildung 5.13: Rekonstruktion des Mg 2p- und des Fe 3p-Peaks der Eisenschicht, die fünfmal bei 373 K mit Sauerstoff nachbehandelt wurde. Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Spektren sind von a nach f nach Behandlungsschritten sortiert. Die Positionen der Funktionen, die für die Rekonstruktion verwendet wurden, sind mit senkrechten Linien markiert. Der Fe^0 -Anteil magentafarben, der Fe^{2+} -Anteil hellblau und der Fe^{3+} -Anteil rot dargestellt.

und Fe^{3+} aus den in Abbildung 5.15 dargestellten Fe 2p-Spektren bestimmt. Die Spektren wurden von unten nach oben nach steigender Behandlungsdauer sortiert und mit Buchstaben a bis f bezeichnet.

Die Ergebnisse Rekonstruktion des Fe 2p-Peaks sind in Abbildung 5.16 graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Fe^0 -Anteil der Eisenschicht zunächst bei 100 % liegt und bereits nach der ersten Behandlung mit Sauerstoff auf 18 % fällt. Der Anteil an Fe^{2+} -Ionen im gemessenen Volumen ist nach der ersten Behandlung bei 39 % und der Fe^{3+} -Anteil bei 43 %. Nach der fünften Behandlung mit Sauerstoff sind noch 7 % Fe^0 vorhanden. Der Anteil an Fe^{2+} -Ionen ist nach insgesamt fünf Stunden in der dünnen Sauerstoffatmosphäre auf 51 % angestiegen, während der Fe^{3+} -Anteil zwischen 42 und 43 % schwankt. Allerdings stimmen die Werte für den Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Anteil immer überein, wenn man den Fehler von 5 %-Punkten berücksichtigt. Dies erklärt auch den kaum auffallenden Unterschied zwischen den Spektren c bis f in Abbildung 5.15.

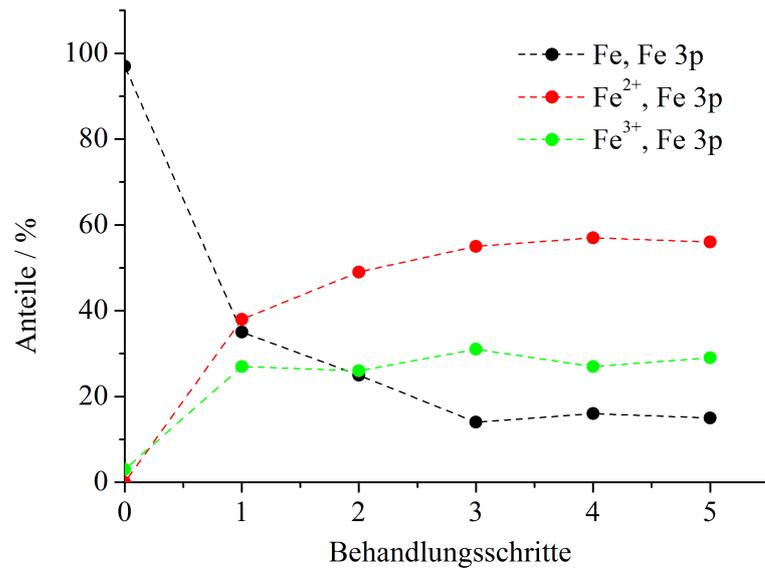


Abbildung 5.14: Aus den Fe 3p-Peaks bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe⁰, Fe²⁺ und Fe³⁺ in Abhängigkeit der Behandlungsschritte. Die Eisenschicht wurde fünfmal bei 373 K mit Sauerstoff nachbehandelt.

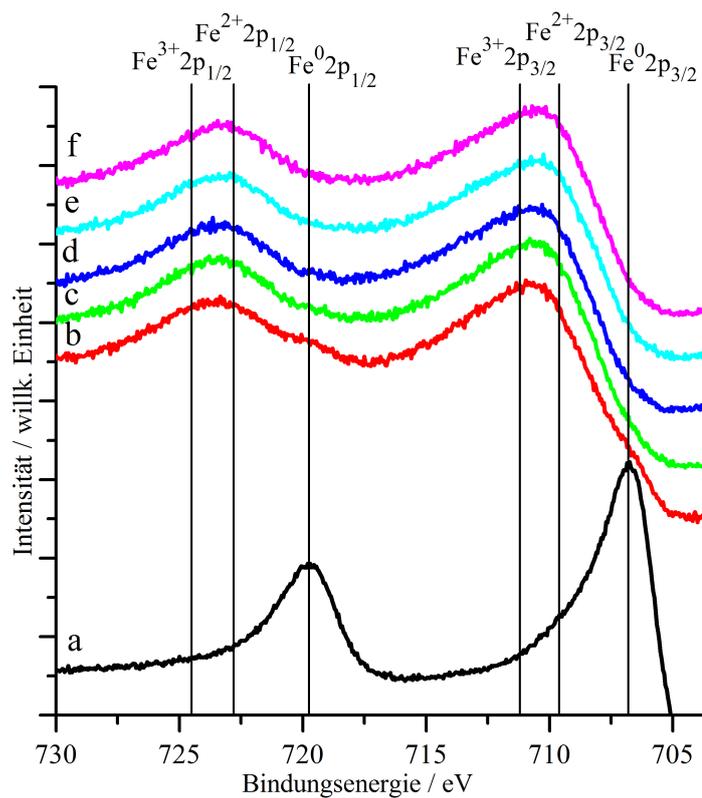


Abbildung 5.15: Fe 2p-Spektren der Eisenschicht, die fünfmal bei 373 K mit Sauerstoff nachbehandelt wurde. Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Spektren sind von a nach f nach Behandlungsschritten sortiert. Die Positionen der Fe 2p_{3/2}- und der Fe 2p_{1/2}-Peaks der Referenzspektren sind mit senkrechten Linien markiert.

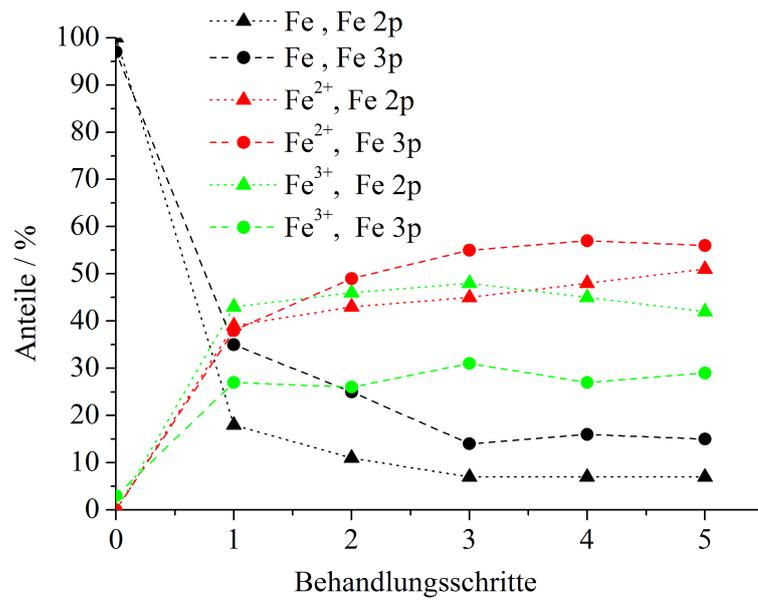


Abbildung 5.16: Aus den Fe 2p-Spektren bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe⁰, Fe²⁺ und Fe³⁺ in Abhängigkeit der Behandlungsschritte. Die Eisenschicht wurde fünfmal bei 373 K mit Sauerstoff nachbehandelt. Zum Vergleich sind die Konzentrationsverhältnisse von Fe⁰, Fe²⁺ und Fe³⁺, die aus dem Fe 3p-Peaks bestimmt wurden ebenfalls graphisch dargestellt.

Das LEED-Beugungsbild der bei 373 K fünfmal oxidierten Eisenoberfläche ist in [Abbildung 5.17](#) zu sehen. Es zeigt ein undeutliches Reflexmuster, dem keine Struktur zugeordnet werden kann.

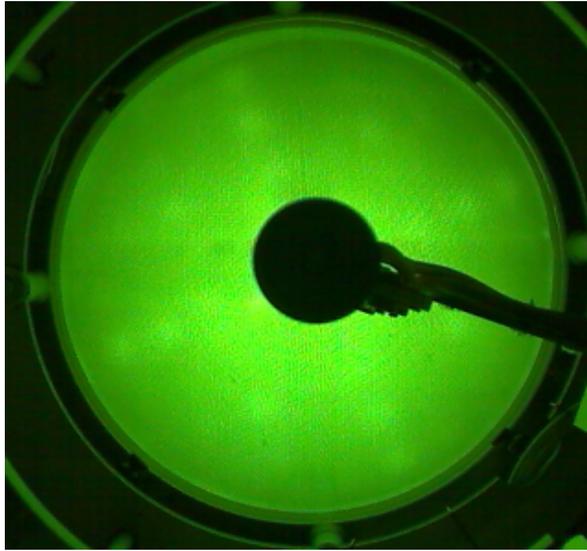


Abbildung 5.17: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 5000 Hz dicken Eisenschicht, die fünfmal mit Sauerstoff bei 373 K nachbehandelt wurde. Die Elektronenenergie beträgt 170 eV.

5.2.2.1 Tempern der bei 373 K oxidierten Eisenschicht

Die zuvor fünfmal bei 373 K oxidierte Eisenschicht wurde anschließend mehrere Male ohne Sauerstoff erhitzt. Dabei wurde die Probe einmal eine Stunde lang bei 473 K und sechsmal bei 573 K getempert. Nach jedem Tempervorgang wurden wieder LEED- und XPS-Messungen durchgeführt, um eventuelle Veränderungen zu beobachten.

Der Fe 3p-Peak ist in Abhängigkeit der durchgeführten Behandlungsschritte a bis g in Abbildung 5.18 zu sehen. Spektrum a zeigt den Fe 3p-Peak nach dem Tempern mit 473 K. Dieser Fe 3p-Peak konnte mit drei Funktionen rekonstruiert werden, da kein Mg^{2+} -Signal bei $E_B \approx 49$ eV vorhanden ist. Für die restlichen Spektren b bis g werden fünf Funktionen benötigt, da eine Überlappung mit dem Mg^{2+} -Peak und dem Satelliten vorliegt.

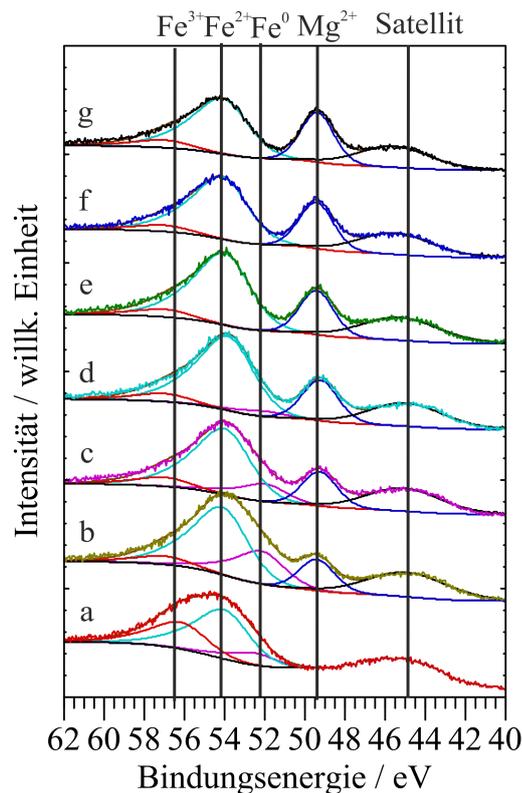


Abbildung 5.18: Rekonstruktion des Mg 2p- und des Fe 3p-Peaks der bei 373 K oxidierte Eisenschicht, die anschließend siebenmal getempert wurde. Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Spektren sind von a nach g nach Behandlungsschritten sortiert. Die Positionen der Funktionen, die für die Rekonstruktion verwendet wurden, sind mit senkrechten Linien markiert. Der Mg^{2+} -Anteil ist dunkelblau, der Fe^0 -Anteil magentafarben, der Fe^{2+} -Anteil hellblau und der Fe^{3+} -Anteil rot dargestellt. Der Satellit wurde mit einer schwarzen Funktion angefitet.

Die Ergebnisse der Peakrekonstruktion in Abhängigkeit der durchgeführten Tempervorgänge sind in Abbildung 5.19 zu sehen. Der Tempervorgang bei 473 K hat nahezu keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der Probe. Alle Änderungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Der Fe^0 -Anteil sinkt leicht von 15 % auf 12 %, der Fe^{2+} -Anteil steigt von 56 % auf 57 % und der Fe^{3+} -Anteil steigt von 29 % auf 31 %. Nach dem ersten Tempervorgang bei 573 K ist ein deutliches Mg^{2+} -Signal im Spektrum zu sehen. Der Mg^{2+} -Anteil steigt demzufolge von 0 % auf 51 % an. Der Anteil an metallischem Eisen erhöht sich von 12 % auf 14 %, der Fe^{2+} -Anteil fällt von 57 % auf 32 % und der Fe^{3+} -Anteil von 31 % auf 4 %. Während der folgenden Behandlungen fällt der Fe^0 -Anteil auf 0 % und der Mg^{2+} -Anteil steigt auf 72 %. Die Anteile an Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen ändern sich kaum noch und liegen nach dem letzten Mal Tempern bei 25 % für Fe^{2+} und 3 % für Fe^{3+} . Allerdings bedeutet der steigende Mg^{2+} -Anteil, dass sich immer weniger Eisenatome in dem gemessenen Volumen befinden. Der Großteil dieser Eisenatome liegt in Form von Fe^{2+} -Ionen vor. Daher eignet sich der Fe 2p-Peak dieser Probe als Referenzspektrum für Fe^{2+} . Es wurde der Fe 2p-Peak nach dem fünften Tempersschritt als Referenzspektrum für Fe^{2+} gewählt, da sich ab diesem Schritt kein metallisches Eisen

mehr in der Probe befindet. Außerdem ist der Fe^{2+} -Anteil hier mit am größten und in den darauffolgenden Schritten nimmt der Anteil an Eisenatomen immer weiter ab, während der Mg^{2+} -Anteil immer weiter zunimmt.

Der gemessene Sauerstoffanteil liegt nach dem letzten Oxidationsschritt bei 66 %. Nach dem Tempern bei 473 K hat sich der Anteil an Sauerstoff kaum geändert und liegt bei 67 %. Er fällt auf 43 % nach der ersten Stunde und liegt bei 44 % nach der letzten Stunde Tempern bei 573 K.

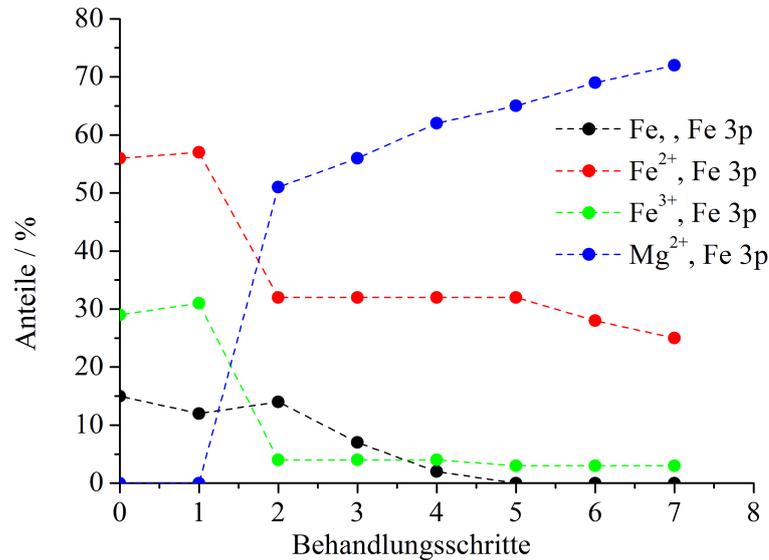


Abbildung 5.19: Aus den Fe 3p- und den Mg 2p-Peaks bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} und Mg^{2+} in Abhängigkeit der Behandlungsschritte. Die bei 373 K oxidierte Eisenschicht wurde einmal für eine Stunde bei 473 K und sechsmal für eine Stunde bei 573 K getempert.

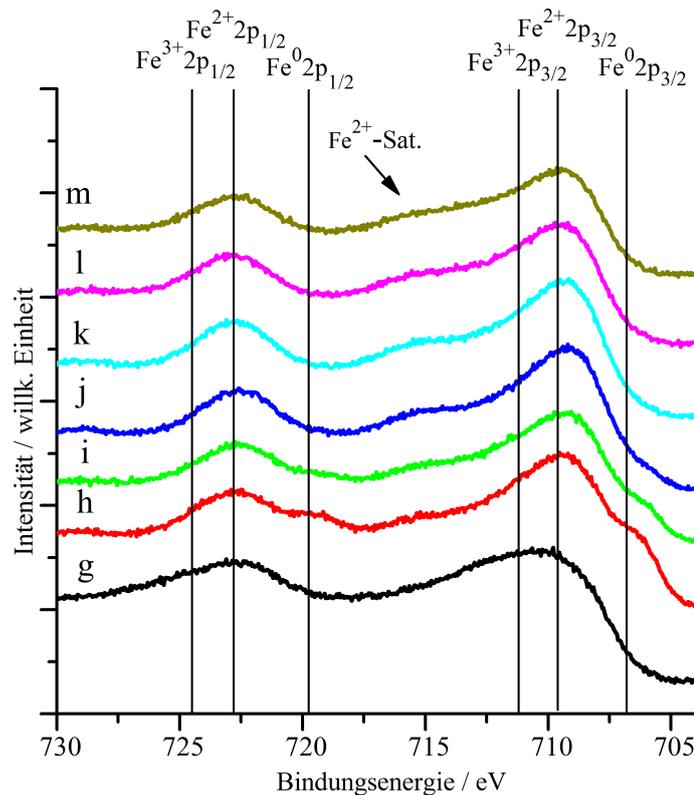


Abbildung 5.20: Fe 2p-Spektren der bei 373 K oxidierten und anschließend siebenmal getemperten Probe. Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Spektren sind von a nach h nach Behandlungsschritten sortiert. Die Positionen der Fe $2p_{3/2}$ - und der Fe $2p_{1/2}$ -Peaks der Referenzspektren sind mit senkrechten Linien markiert.

Die Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} nach jedem Tempersschritt wurde ebenfalls wieder am Fe 2p-Peak bestimmt. An den graphisch dargestellten Ergebnissen in [Abbildung 5.21](#) ist zu erkennen, dass der Fe^0 -Anteil nach dem Tempern bei 473 K von 7 % auf 10 % ansteigt. Der Anteil an Fe^{2+} -Ionen steigt ebenfalls von 51 % auf 59 % an, während der Fe^{3+} -Ionenanteil von 42 % auf 31 % sinkt. Zwischen den Fe 2p-Peaks in [Spektrum h](#) in [Abbildung 5.19](#) ist bei $E_B \approx 715,5$ eV ansatzweise ein Satellit zu erkennen, der für Fe^{2+} typisch ist. Nach dem ersten Tempervorgang bei 573 K steigt der Fe^0 -Anteil auf 26 % und der Fe^{2+} -Anteil auf 69 %. Der Fe^{3+} -Anteil ist nahezu verschwunden und liegt nur noch bei 5 %. Das Fe 2p-Spektrum k nach dem fünften Behandlungsschritt wurde, wie bereits erwähnt, als Referenzspektrum für Fe^{2+} gewählt. Der Anteil an Fe^{2+} -Ionen liegt nach diesem Schritt folglich bei 100 %. Dieses Spektrum hat einen deutlichen Satelliten bei $E_B \approx 715,5$ eV. Nach dem letzten Mal Tempern mit 573 K sind neben 92 % Fe^{2+} noch 8 % Fe^{3+} im gemessenen Volumen. Bei den Spektren m und l fällt auf, dass die Intensität gegenüber der Fe 2p-Peaks des Spektrums k abgenommen hat.

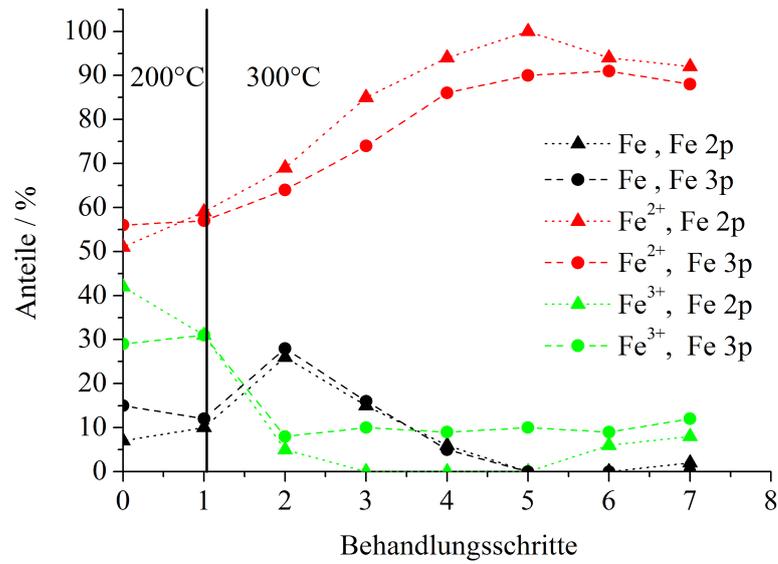


Abbildung 5.21: Aus den Fe 2p-Spektren bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} der bei 373 K oxidierten und anschließend siebenmal getemperten Eisenschicht in Abhängigkeit der Behandlungsschritte. Zum Vergleich sind die Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} , die aus dem Fe 3p-Peaks bestimmt wurden ebenfalls graphisch dargestellt.

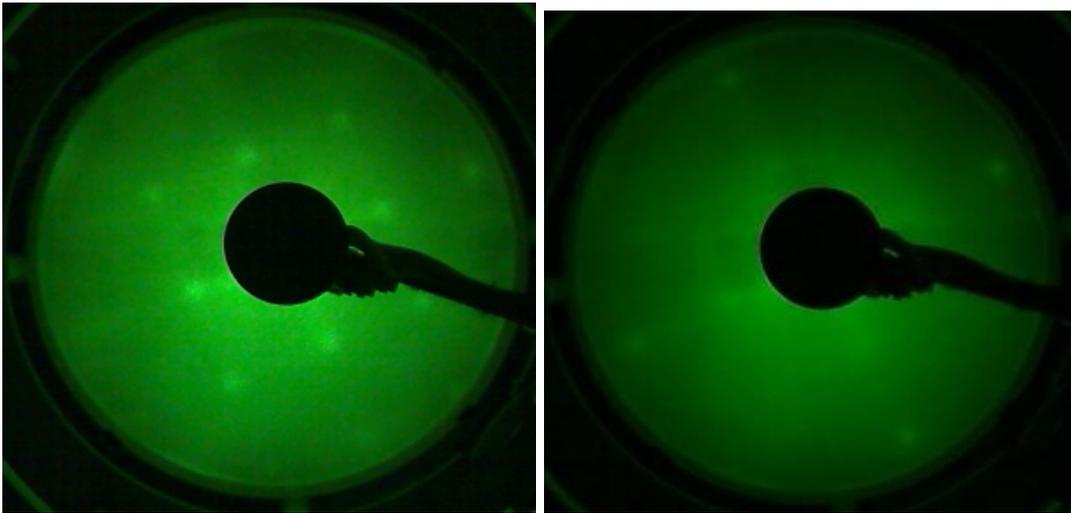


Abbildung 5.22: Links: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 5000 Hz dicken Eisenschicht, die fünfmal mit Sauerstoff bei 373 K nachbehandelt worden ist und anschließend einmal bei 473 K und viermal bei 573 K getempert wurde. Rechts: Beugungsbild der (001)-Oberfläche der gleichen Probe. Sie wurde zwei weitere Male bei 573 K getempert. Die Elektronenenergie beträgt bei beiden Bildern 170 eV.

Die LEED-Beugungsbilder bei 170 eV nach dem fünften (links) und nach dem siebten Mal (rechts) Tempern sind in [Abbildung 5.22](#) zu sehen. Auf dem linken Bild ist die oxidierte Eisenschicht nach fünf und im rechten nach sieben Tempervorgängen zu sehen. In der linken Abbildung ist eine (1×1)-Struktur zu erkennen, in der rechten Abbildung sind nur noch am äußeren Rand Reflexe zu sehen, die auf eine (1×1)-Struktur hindeuten.

5.2.3 Oxidation bei 473 K

Um die Oxidation bei 473 K zu untersuchen, wurde wieder eine 5000 Hz dicke Eisenschicht bei RT hergestellt und anschließend sechsmal bei 473 K einer dünnen Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Nach jedem Schritt folgten wieder LEED- und XPS-Messungen. Das LEED-Beugungsbild der (001)-Eisenoberfläche weist eine (1×1)-Struktur auf, wie sie rechts in Abbildung 5.12 zu sehen ist.

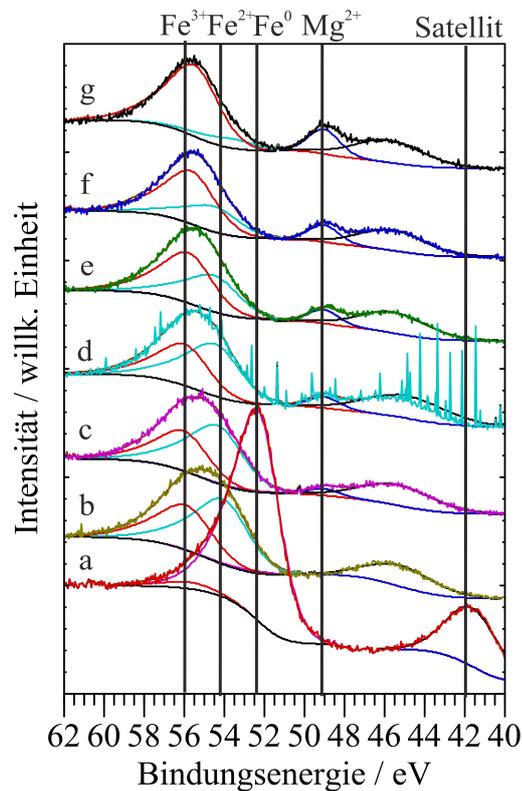


Abbildung 5.23: Rekonstruktion des Mg 2p- und des Fe 3p-Peaks der Eisenschicht, die sechsmal bei 473 K oxidiert wurde. Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Spektren sind von a nach g nach Behandlungsschritten sortiert. Die Positionen der Funktionen, die für die Rekonstruktion verwendet wurden, sind mit senkrechten Linien markiert. Der Mg^{2+} -Anteil ist dunkelblau, der Fe^0 -Anteil magentafarben, der Fe^{2+} -Anteil hellblau und der Fe^{3+} -Anteil rot dargestellt. Der Satellit wurde mit einer schwarzen Funktion angefitet.

Die aufgenommenen Fe 3p-Spektren in Abbildung 5.23 wurden wieder mit Funktionen rekonstruiert, um die Konzentrationsverhältnisse der Probe in Abhängigkeit der durchgeführten Behandlungsschritte in Abbildung 5.24 zu erhalten. Die Spektren sind wieder von a nach g nach Behandlungsschritten sortiert. Spektrum a zeigt den Fe 3p-Peak der hergestellten Eisenschicht und den dazugehörigen Satelliten. Die Rekonstruktion von Spektrum a ergibt einen Fe^0 -Anteil von 97 %, einen Fe^{2+} -Anteil von 0 % und einen Fe^{3+} -Anteil von 3 %. Nach der ersten Behandlung mit Sauerstoff bei 473 K wurde Spektrum b aufgenommen. Die Auswertung dieses Spektrums zeigt, dass der Fe^0 -Anteil bereits nach einer Behandlung auf 2 % gesunken ist, während der Fe^{2+} -Anteil auf 58 % und der Fe^{3+} -Anteil auf 40 % angestiegen ist. Nach der zweiten Behandlung (Spektrum c) gibt es ein Mg^{2+} -Signal bei $E_B \approx 49$ eV, das mit dem Satelliten des Fe 3p-Peaks überlappt. Dies muss beim Anfitzen des Spektrums berücksichtigt werden. Nach der zweiten Behandlung liegt ein Fe^0 -Anteil von 1 %, ein Fe^{2+} -Anteil von 50 %, ein Fe^{3+} -Anteil von 32 % und ein Mg^{2+} -Anteil von 17 % vor. Im Laufe der nächsten vier Oxidationsschritte fällt der Anteil an Fe^0 auf 0 % und der Anteil an Fe^{2+} auf 6 %. Der Anteil an Fe^{3+} -Ionen hingegen steigt auf 44 % und der Anteil an Mg^{2+} -Ionen auf 50 %. Der Sauerstoffgehalt in der Schicht wurde wieder anhand des O 1s-Peaks bestimmt. In der unbehandelten Eisenschicht liegt der Sauerstoffanteil bei 9 %. Nach der ersten Behandlung mit Sauerstoff steigt der Anteil auf 68 %. Der berechnete Sauerstoffanteil nach der letzten Behandlung ist 59 %.

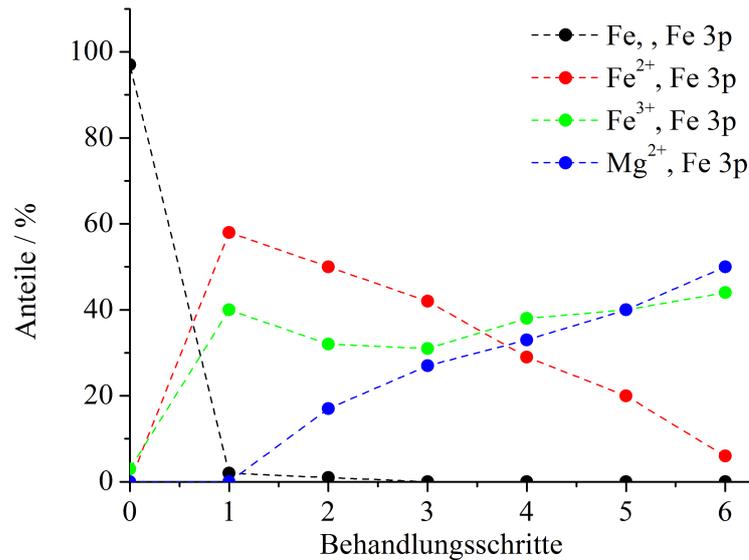


Abbildung 5.24: Aus den Fe 3p- und den Mg 2p-Peaks bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺ und Mg²⁺ in Abhängigkeit der Behandlungsschritte. Die Eisenschicht wurde sechsmal bei 473 K oxidiert.

Die gemessenen Fe 2p-Spektren sind in Abbildung 5.25 zu sehen. Sie sind von a bis g nach der Reihenfolge der durchgeführten Behandlungsschritte sortiert. Die daraus bestimmten Konzentrationsverhältnisse sind in Abbildung 5.26 graphisch dargestellt. Die hergestellte Eisenschicht wurde als Referenzspektrum für die Rekonstruktion der Fe 2p-Peaks verwendet. Der Fe⁰-Anteil der unbehandelten Eisenschicht ist demzufolge bei 100%. Nach der ersten Behandlung mit Sauerstoff ist der Fe⁰-Anteil der Schicht auf 0 % gesunken, während der Anteil an Fe²⁺-Ionen auf 55 % und der Anteil an Fe³⁺-Ionen auf 45 % gestiegen ist. Durch die nächsten fünf Oxidationsschritte fällt der Fe²⁺-Anteil stetig auf 13 % und der Fe³⁺-Anteil steigt folglich auf 87 %. In Spektrum g ist ansatzweise der für Fe³⁺ signifikante Satellit zu erkennen.

Links in Abbildung 5.27 ist das Beugungsbild der Eisenschicht zu sehen, nachdem sie dreimal mit einer dünnen Sauerstoffatmosphäre bei 473 K nachbehandelt worden ist. Es sind breite Reflexe in einer (2 × 2)-Struktur mit einer (√2 × √2)R45°-Überstruktur zu erkennen. Links daneben ist das LEED-Beugungsbild der selben Probe zu sehen, allerdings nach sechs Behandlungen mit Sauerstoff bei 473 K. Es ist (2 × 1)-Struktur in zwei Domänen zu erkennen.

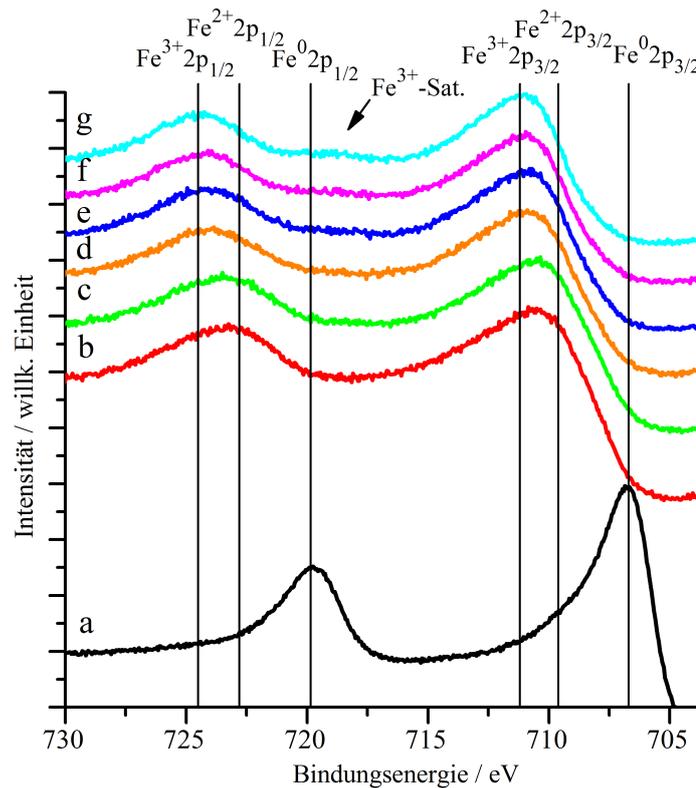


Abbildung 5.25: Fe 2p-Spektren der Eisenschicht, die sechsmal bei 473 K oxidiert wurde. Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Spektren sind von a nach g nach Behandlungsschritten sortiert. Die Positionen der Fe $2p_{3/2}$ - und der Fe $2p_{1/2}$ -Peaks der Referenzspektren sind mit senkrechten Linien markiert. In Spektrum g ist ansatzweise der für Fe^{3+} typische Satellit zu erkennen.

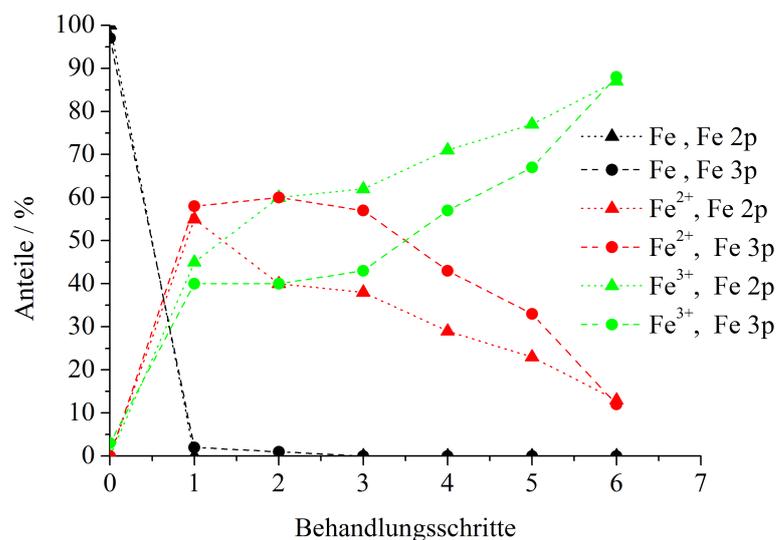


Abbildung 5.26: Aus den Fe 2p-Spektren bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} in Abhängigkeit der Behandlungsschritte. Die Eisenschicht wurde sechsmal bei 473 K oxidiert. Zum Vergleich sind die Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} , die aus dem Fe 3p-Peaks bestimmt wurden ebenfalls graphisch dargestellt.

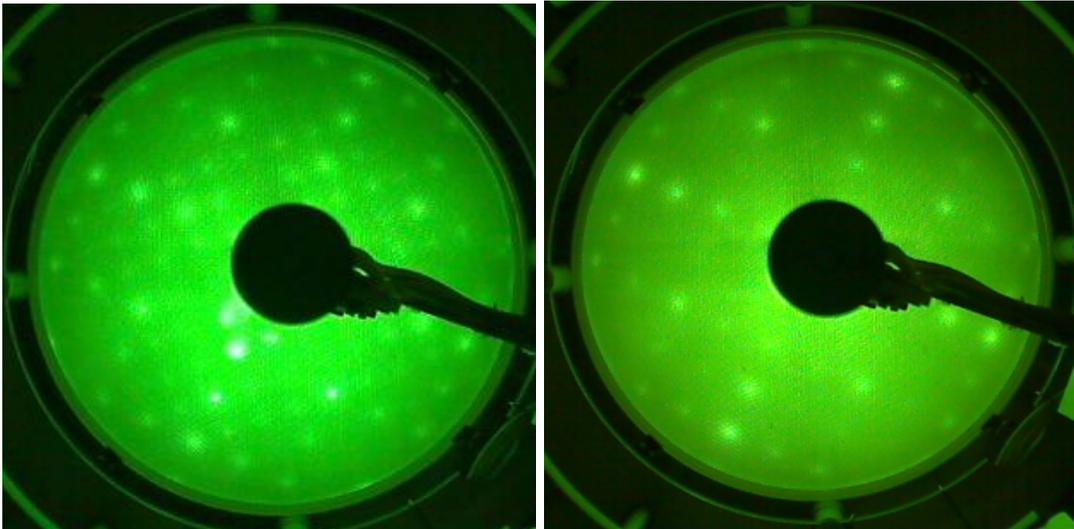


Abbildung 5.27: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 5000 Hz dicken Eisenschicht, die dreimal mit Sauerstoff bei 473 K nachbehandelt worden ist. Es sind breite Reflexe in einer (2×2) -Struktur mit einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur zu erkennen. Rechts: Beugungsbild der (001)-Oberfläche der gleichen Probe nach insgesamt sechsmaliger Behandlung mit Sauerstoff bei 473 K. Es ist (2×1) -Struktur in zwei Domänen zu erkennen. Die Elektronenenergie beträgt bei beiden Bildern 170 eV.

5.2.4 Oxidation bei 573 K

Eine weitere bei RT hergestellte 5000 Hz dicke Eisenschicht wurde sechsmal einer dünnen Sauerstoffatmosphäre bei 573 K ausgesetzt. Nach jedem Schritt wurden wieder LEED- und XPS-Messungen durchgeführt. Die unbehandelten (001)-Eisenoberfläche weist eine (1×1) Struktur auf, wie sie in Abbildung 5.12 zu sehen ist.

Die aufgenommenen Fe 3p-Spektren in Abbildung 5.28 wurden wieder mit Voigt-Funktionen rekonstruiert, um die Konzentrationsverhältnisse zu bestimmen. Die Ergebnisse der Rekonstruktion des Fe 3p-Peaks sind in Abbildung 5.29 graphisch dargestellt. Die Spektren sind nach Behandlungsschritten von a nach f sortiert. Der Anteil an metallischem Eisen liegt in der unbehandelten Eisenschicht (Spektrum a) bei 94 %. Außerdem liegen noch 1 % Fe^{3+} und 5 % Mg^{2+} vor. Bereits nach der ersten Behandlung mit Sauerstoff befindet sich kein Fe^0 mehr im gemessenen Bereich. Der Mg^{2+} -Anteil steigt von 5 % auf 45 %, der Fe^{2+} -Anteil von 0 % auf 8 % und der Fe^{3+} -Anteil von 1 % auf 47 %. Nach der zweiten Behandlung mit Sauerstoff setzt sich das gemessene Volumen aus 46 % Fe^{3+} und 54 % Mg^{2+} zusammen. Im Laufe der nächsten drei Behandlungen verändert sich die Zusammensetzung der Schicht kaum noch. Nachdem die Schicht das fünfte Mal bei 573 K der Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt wurde ist der Fe^{3+} -Anteil bei 45 % und der Mg^{2+} -Anteil 55 %. Da diese Probe nach der Oxidation ausschließlich Fe^{3+} -Ionen enthält, wurde der Fe 2p-Peak der fünfmal oxidierten Probe als Referenzspektrum für Fe^{3+} ausgewählt.

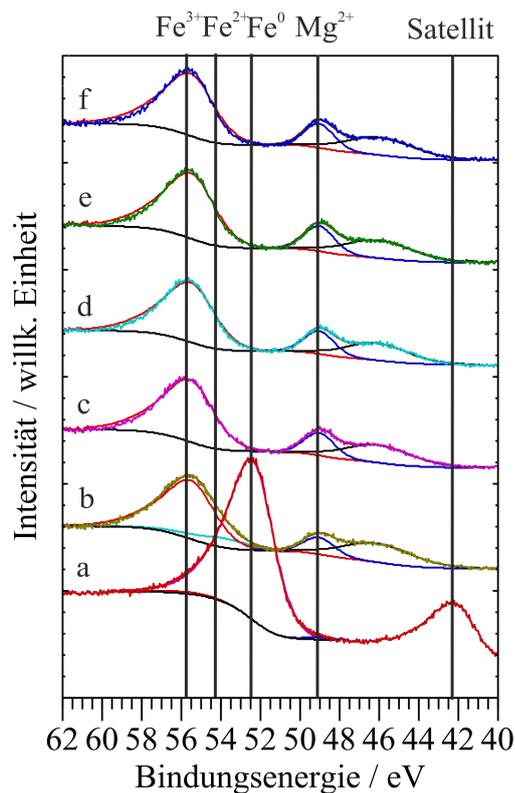


Abbildung 5.28: Rekonstruktion des Mg 2p- und des Fe 3p-Peaks der Eisenschicht, die fünfmal bei 573 K oxidiert wurde. Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Spektren sind von a nach f nach Behandlungsschritten sortiert. Die Positionen der Funktionen, die für die Rekonstruktion verwendet wurden, sind mit senkrechten Linien markiert. Der Mg^{2+} -Anteil ist dunkelblau, der Fe^0 -Anteil magentafarben, der Fe^{2+} -Anteil hellblau und der Fe^{3+} -Anteil rot dargestellt. Der Satellit wurde mit einer schwarzen Funktion angefitet.

Der berechnete Sauerstoffanteil in der hergestellten 5000 Hz dicken Eisenschicht liegt bei 10 %. Nach der ersten Behandlung mit Sauerstoff steigt der Anteil auf 61 % an. Er bleibt in den folgenden Behandlungen relativ konstant und liegt nach der letzten Behandlung bei 59 %.

Die Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} der Eisenschicht, die fünfmal bei 573 K oxidiert wurde, ist ebenfalls durch die Rekonstruktion des Fe 2p-Peaks bestimmt worden. Die Fe 2p-Spektren sind in Abbildung 5.30 zu sehen und die daraus bestimmten

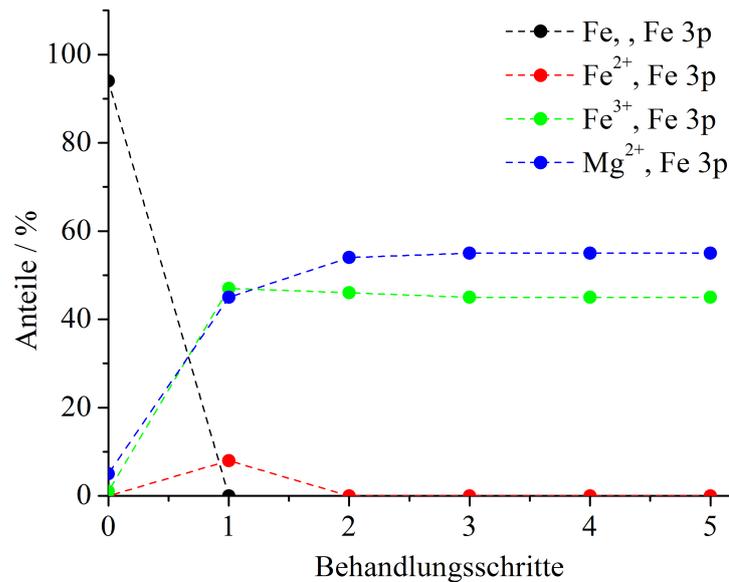


Abbildung 5.29: Aus den Fe 3p- und den Mg 2p-Peaks bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺ und Mg²⁺ in Abhängigkeit der Behandlungsschritte. Die Eisenschicht wurde fünfmal bei 573 K oxidiert.

Konzentrationsverhältnisse sind in Abbildung 5.31 graphisch dargestellt. Die Spektren sind nach Behandlungsschritten von a nach f sortiert. Das Spektrum a ist das Fe 2p-Spektrum der hergestellten Eisenschicht. Die Rekonstruktion dieses Spektrums ergibt einen Fe⁰-Anteil von 95 % und einen Fe²⁺-Anteil von 5 %. Nach dem ersten Oxidationsschritt ist Fe⁰-Anteil auf 0% gesunken. Der Anteil der Fe²⁺-Ionen liegt bei 19 % und der Anteil der Fe³⁺-Ionen bei 81 %. Die zweite Behandlung mit Sauerstoff steigert den Anteil der Fe³⁺-Ionen weiter auf 96 %, während 4 % Fe²⁺-Ionen verbleiben. Der dritte Oxidationsschritt erhöht den Fe³⁺-Ionenanteil auf 99 %, während der vierte keinerlei Auswirkungen auf die Zusammensetzung der Schicht hat. Nach der fünften Behandlung mit Sauerstoff ergibt sich das Referenzspektrum für Fe³⁺ mit dem festgelegten Fe³⁺-Ionenanteil von 100%. Bei den Spektren c bis f ist deutlich der für Fe³⁺ typische Satellit zu erkennen.

Das LEED-Beugungsbild der fünfmal oxidierten Probe ist in Abbildung 5.32 zu sehen und zeigt eine (2 × 2)-Struktur mit einer ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Überstruktur.

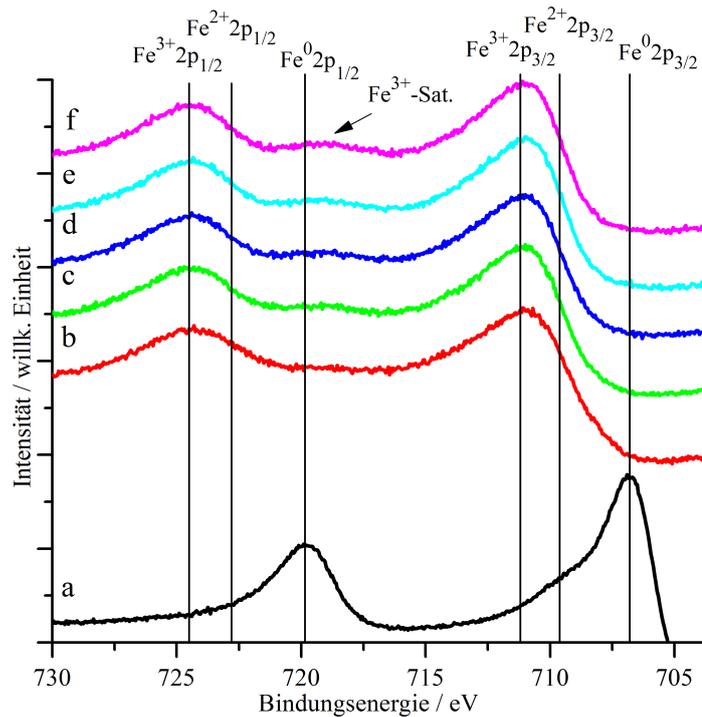


Abbildung 5.30: Fe 2p-Spektren der Eisenschicht, die fünfmal bei 573 K oxidiert wurde. Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Spektren sind von a nach h nach Behandlungsschritten sortiert. Die Positionen der Fe 2p_{3/2}- und der Fe 2p_{1/2}-Peaks der Referenzspektren sind mit senkrechten Linien markiert.

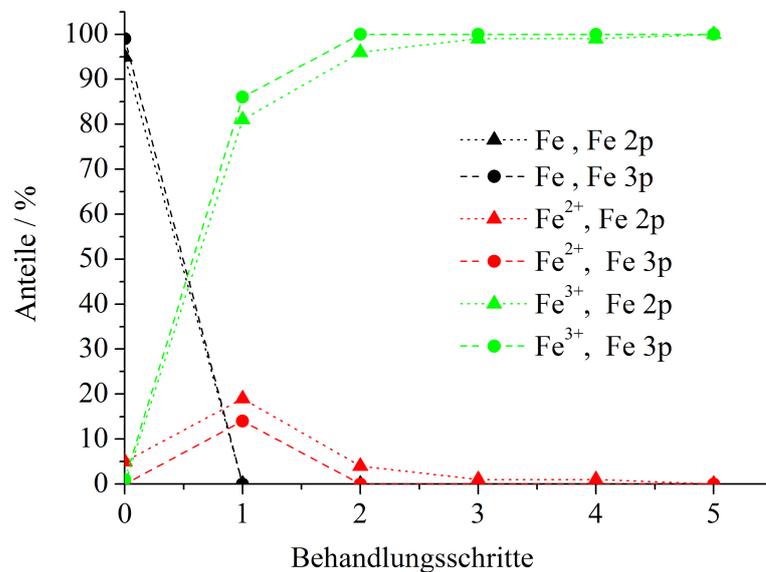


Abbildung 5.31: Aus den Fe 2p-Spektren bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe⁰, Fe²⁺ und Fe³⁺ in Abhängigkeit der Behandlungsschritte. Die Eisenschicht wurde fünfmal bei 573 K oxidiert. Zum Vergleich sind die Konzentrationsverhältnisse von Fe⁰, Fe²⁺ und Fe³⁺, die aus dem Fe 3p-Peaks bestimmt wurden ebenfalls graphisch dargestellt.

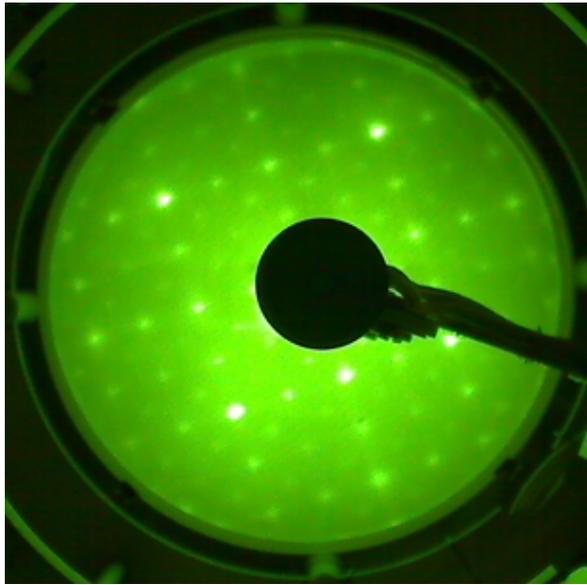


Abbildung 5.32: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 5000 Hz dicken Eisenschicht, die fünfmal mit Sauerstoff bei 573 K nachbehandelt wurde. Die Elektronenenergie beträgt 170 eV.

5.3 Reaktiv hergestelltes Eisenoxid

In diesem Abschnitt werden die Eisenoxid-Proben vorgestellt, die durch Aufdampfen von Eisen in einer Sauerstoffatmosphäre hergestellt wurden. Es wurde je eine 2500 Hz dicke Eisenoxidschicht bei RT, bei 373 K, bei 473 K und bei 573 K reaktiv hergestellt. Auch diese Proben wurden mit LEED und XPS analysiert.

Die gemessenen Fe 3p-Peaks der vier Eisenoxidschichten sind in Abbildung 5.33 zu sehen. Dabei wurden die Spektren nach steigender Temperatur mit a bis d bezeichnet. Spektrum a zeigt dementsprechend den Fe 3p-Peak der bei RT hergestellten Eisenoxidschicht und Spektrum d den Fe 3p-Peak der bei 573 K hergestellten Eisenoxidschicht. Die Fe 3p-Peaks wurden wie alle Proben zuvor mit VOIGT-Funktionen rekonstruiert. Es wurden fünf Funktionen verwendet. Drei für den Fe 3p-Peak, eine für den Mg 2p-Peak und eine für den Satelliten.

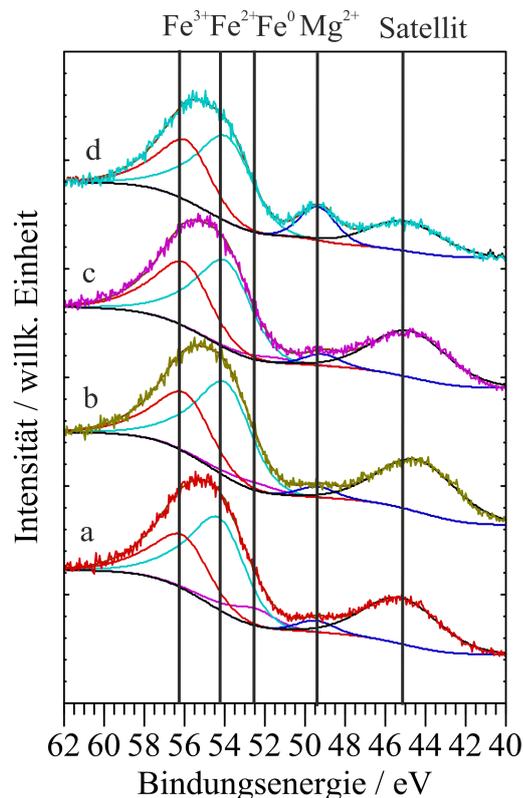


Abbildung 5.33: Rekonstruktion des Mg 2p- und des Fe 3p-Peaks für die reaktiv hergestellten Proben. Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Spektren sind von a nach d nach ansteigender Temperatur sortiert. Die Positionen der Funktionen, die für die Rekonstruktion verwendet wurden, sind mit senkrechten Linien markiert. Der Mg²⁺-Anteil ist dunkelblau, der Fe⁰-Anteil magentafarbig, der Fe²⁺-Anteil hellblau und der Fe³⁺-Anteil rot dargestellt. Der Satellit wurde mit einer schwarzen Funktion angefitet.

Die aus den Fe 3p-Peaks bestimmten Konzentrationsverhältnisse sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass die Zusammensetzung der von RT bis 473 K hergestellten Proben sehr ähnlich ist und im Rahmen der Fehler übereinstimmt. Der Mg²⁺-Anteil der bei 573 K hergestellten Probe ist doppelt so groß wie bei den anderen reaktiv hergestellten Schichten. Bei allen Proben ist mehr Fe²⁺ in Schicht als Fe³⁺ und wenig bis gar kein Fe⁰. Der Sauerstoffgehalt liegt bei allen Proben zwischen 59 und 63 %.

Die aufgenommenen Fe 2p-Spektren der einzelnen Proben sind in Abbildung 5.34 zu sehen und die daraus rekonstruierten Konzentrationsverhältnisse in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Die Ergebnisse in Tabelle 5.4 zeigen, dass die Zusammensetzungen der von RT bis 573 K aufgedampften Eisenoxidschichten nahezu gleich sind. Die Proben haben deutlich mehr Fe²⁺ als Fe³⁺ in der Eisenoxidschicht. Bei allen Probe ist der Fe⁰-Anteil bei 0 %.

Die LEED-Beugungsbilder der reaktiv hergestellten Eisenoxidschichten sind in den Abbildungen 5.35 und Abbildung 5.36 sehen. Das Reflexmuster links in Abbildung 5.35 der bei

Temperatur / K	Fe ⁰ / %	Fe ²⁺ / %	Fe ³⁺ / %	Mg ²⁺ / %
RT	7	46	27	20
373	4	48	30	19
473	2	45	33	21
573	0	33	22	45

Tabelle 5.3: Aus den Fe 3p- und dem Mg 2p-Peaks rekonstruierte Konzentrationsverhältnisse der reaktiv hergestellten Eisenoxidschichten.

Temperatur / K	Fe ⁰ / %	Fe ²⁺ / %	Fe ³⁺ / %
RT	0 (9)	59 (58)	41 (33)
373	0 (4)	61 (59)	39 (37)
473	0 (0)	60 (61)	40 (39)
573	0 (0)	64 (61)	36 (39)

Tabelle 5.4: Aus den Fe 2p-Peaks der reaktiv hergestellten Eisenoxidschichten rekonstruierte Konzentrationsverhältnisse von Fe⁰, Fe²⁺ und Fe³⁺. In Klammern stehen zum Vergleich die Konzentrationsverhältnisse, die aus den Fe 3p-Peaks rekonstruiert wurden.

RT aufgedampften Eisenoxidschicht zeigt ansatzweise eine (2×1)-Struktur in zwei Domänen. Das LEED-Bild der bei 373 K präparierten Schicht zeigt ebenfalls etwas deutlicher eine (2 × 1)-Struktur in zwei Domänen. Die bei 473 K hergestellte Probe hat eine (2 × 2)-Struktur mit einer ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45-Überstruktur (Abbildung 5.36, links). Das Reflexmuster der bei 573 K aufgedampften Eisenoxidschicht zeigt eine (2 × 2)-Struktur (Abbildung 5.36, rechts).

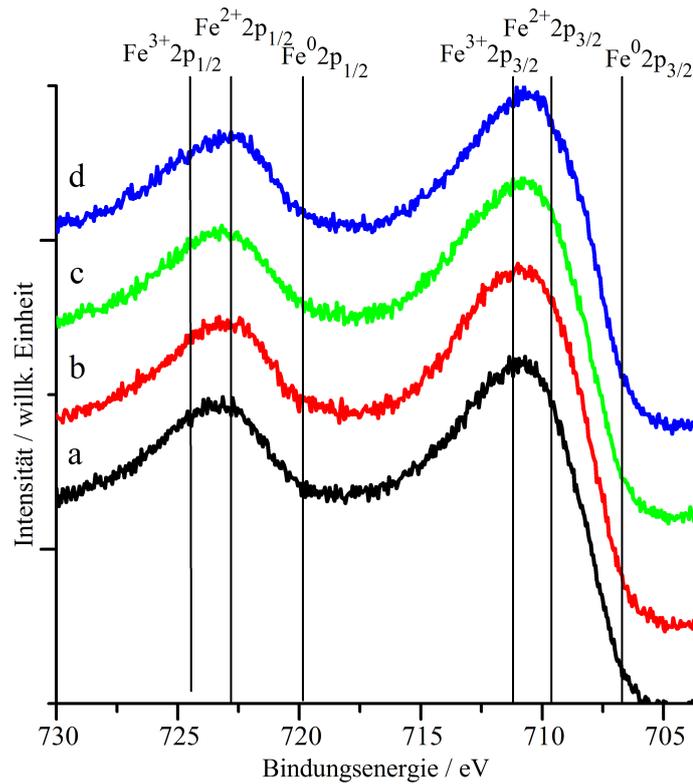


Abbildung 5.34: Fe 2p-Spektren der reaktiv hergestellten Eisenoxidschichten. Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Spektren sind von a nach d nach steigender Herstellungstemperatur sortiert. Dabei ist Spektrum a von der bei RT hergestellten Schicht und Spektrum d von der bei 573 K hergestellten Schicht. Die Positionen der Fe 2p_{3/2}- und der Fe 2p_{1/2}-Peaks der Referenzspektren sind mit senkrechten Linien markiert.

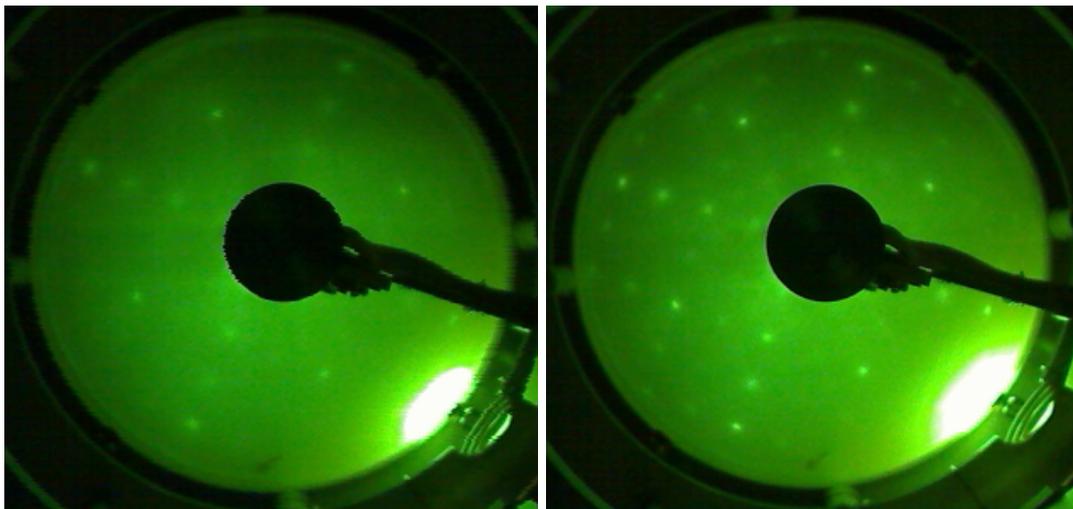


Abbildung 5.35: Links: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 2500 Å dicken Eisenoxidschicht die bei RT aufgedampft wurde. Rechts: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 2500 Å dicken Eisenoxidschicht die bei 373 K aufgedampft wurde. Der helle Fleck unten rechts ist auf einen Fehler in der LEED-Optik zurückzuführen. Die Elektronenenergie beträgt bei beiden Bildern 170 eV

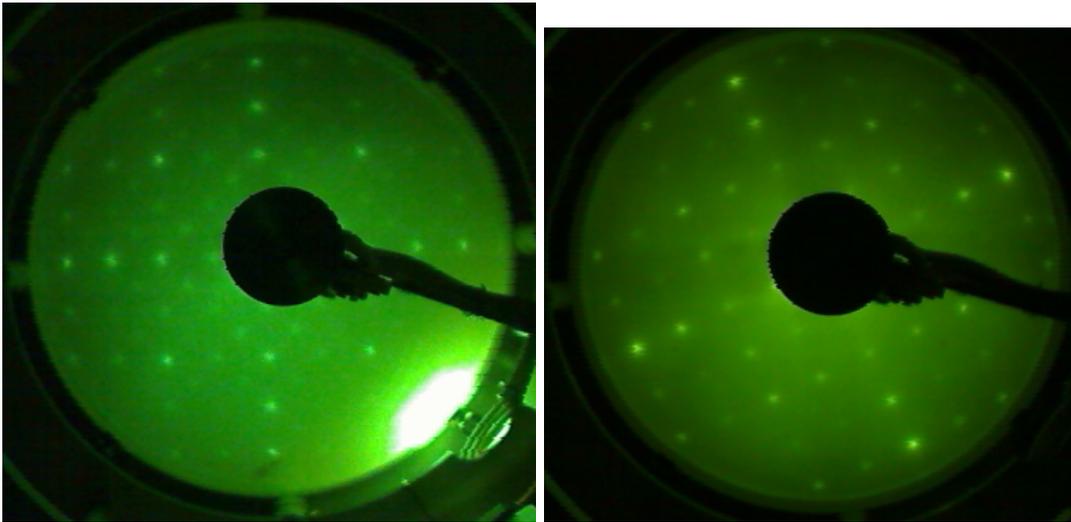


Abbildung 5.36: Links: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 2500 Hz dicken Eisenoxidschicht die bei 473 K aufgedampft wurde. Rechts: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 2500 Hz dicken Eisenoxidschicht die bei 573 K aufgedampft wurde. Die Elektronenenergie beträgt bei beiden Bildern 170 eV

6 Diskussion der Ergebnisse

Die Rekonstruktion des Fe 2p- und des Fe 3p-Peaks liefert nicht immer die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung, obwohl sie theoretisch gleich sein müsste. Diese Abweichungen sind auf die Fehler der beiden Auswertungsmethoden zurückzuführen. Der Fehler bei der Rekonstruktion des Fe 3p-Peaks liegt neben der nicht eindeutigen Wahl des Untergrunds bei der Vielzahl von einstellbaren Parametern. Je mehr Funktionen benötigt werden, um den Fe 3p-Peak anzufitten, desto mehr Parameter stehen zur Verfügung und damit auch mehr Lösungsmöglichkeiten für die Rekonstruktion. Dies führt dazu, dass man bei mehrmaliger Auswertung des gleichen Fe 3p-Peaks immer ein anderes Ergebnis erhält. Dieses Problem tritt besonders dann auf, wenn die Signale für Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} gleichmäßig auftreten und der Fe 3p-Peak dadurch eine sehr große Halbwertsbreite hat. Ist eines der drei Signale deutlich größer als die beiden anderen, stimmen die Ergebnisse von der Fe 2p- und der Fe 3p-Peakrekonstruktion im Rahmen des Fehlers geschätzten Fehlers von 5%-Punkten überein. Die Rekonstruktion des Fe 2p-Peaks ist nur von den drei gewählten Referenzspektren abhängig. Im Rahmen dieser Arbeit standen allerdings keine Referenzproben zur Verfügung und die Referenzspektren mussten aus den experimentellen Daten gewählt werden. Der Vergleich in den Abbildungen 5.3 und 5.4 hat gezeigt, dass die gewählten Referenzspektren denen in der Literatur [30] sehr nahe kommen. Jedoch ist beim Referenzspektrum für Fe^{2+} zu erkennen, dass das Signal-Rausch-Verhältnis kleiner ist als bei dem in der Literatur. Daher sollten für zukünftige Auswertungen Referenzspektren von Referenzproben verwendet werden. Die Genauigkeit, mit der das geschriebene Matlab-Programm arbeitet, wurde ebenfalls noch nicht überprüft. Damit die Qualität des verwendeten Matlab-Algorithmus überprüft werden kann, muss ein Fe 2p-Spektrum von einer Probe mit bekannter Zusammensetzung aufgenommen und rekonstruiert werden. Dennoch erscheinen die Ergebnisse aus der Rekonstruktion des Fe 2p-Peaks zuverlässiger, da bei mehrmaliger Analyse des gleichen Fe 2p-Peaks immer das gleiche Ergebnis erzielt wird. Die Ergebnisse, aus der Rekonstruktion des Fe 3p-Peaks werden daher nur dazu verwendet um den Mg-Anteil in der Probe zu beobachten.

Bei der ersten Herstellungsmethode wird eine zuvor präparierte Eisenschicht bei vier verschiedenen Temperaturen mit einer dünnen Sauerstoffatmosphäre nachbehandelt. Es konnte unabhängig von der Temperatur nach der ersten Behandlung mit Sauerstoff am O 1s-Peak eine deutliche Zunahme des Sauerstoffanteils festgestellt werden. Außerdem zeigt die Verschiebung des Fe 2p- und Fe 3p-Peaks bis zu 3 eV zu höheren Bindungsenergien, dass Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen entstehen. Es wird durch die Nachbehandlung der Eisenschichten mit Sauerstoff also unabhängig von der Temperatur immer Eisenoxid gebildet. Vergleicht man die Konzentrationsverhältnisse der bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellten Eisenoxidschichten, so stellt man fest, dass das Eisen mit steigender Temperatur stärker und schneller oxidiert wird. So bleibt bei RT und 373 K der Eisenanteil nach zwei Oxidationsschritten konstant, während in den bei 473 K und 573 K oxidierten Eisenschichten bereits nach einer Behandlung mit Sauerstoff kaum noch metallisches Eisen vorhanden ist. Durch die weiteren Oxidationsschritte ändert sich zudem bei RT und bei 373 K kaum noch etwas am Verhältnis der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen. Bei der Nachbehandlung mit Sauerstoff bei 473 K und 573 K wird jedoch durch die weiteren Oxidationsschritte der Fe^{3+} -Anteil immer weiter erhöht, während

Fe²⁺-Anteil reduziert wird. Dabei steigt der Fe³⁺-Anteil bei 573 K deutlich schneller als bei 473 K. Sowohl die mit 473 K als auch die mit 573 K behandelte Probe weisen im Fe 2p-Spektrum den für Fe³⁺ typischen Satelliten bei $E_B \approx 718,8$ eV auf. Dies bestätigt, dass das entstandene Eisenoxid hauptsächlich Fe³⁺-Ionen beinhaltet, und deutet darauf hin, dass es sich um Maghemit handelt. Bei allen Proben bleibt der Sauerstoffanteil zwischen den Behandlungsschritten im Rahmen des Fehler konstant. Es kann daher kein Zusammenhang zwischen Sauerstoffanteil und Oxidationsgrad der Probe hergestellt werden.

Die bei RT oxidierte Eisenschicht war nur 1750 Hz dick, während die anderen Eisenschichten, die bei höheren Temperaturen oxidiert wurden, 5000 Hz dick waren. Der deutliche Mg 2p-Peak im Fe 3p-Spektrum kann also dadurch erklärt werden, dass die 1750 Hz dicke Eisenschicht nicht ausreicht, um zu verhindern, dass Photoelektronen aus dem MgO-Substrat angeregt werden. Da Eisen zum Volmer-Weber-Wachstum neigt, bilden sich beim Aufdampfen auf dem Substrat Inseln aus Eisen, die das Substrat nicht vollständig bedecken, obwohl die aufgedampfte Menge an Eisen für eine geschlossene Schicht ausreichen würde. Abbildung 5.6 zeigt den Mg 1s-Peak der unbehandelten 1750 Hz dicken Eisenschicht bei $E_B \approx 1303,3$ eV. Ein Mg 1s-Signal ist nur dann zu erkennen, wenn sich Mg in der Nähe der Oberfläche befindet, da die Ausdringtiefe der angeregten Mg 1s-Elektronen aufgrund ihrer geringen kinetischen Energie sehr klein ist. Mit der Anregungsenergie von 1486,6 eV der Al-K _{α 1/ α 2}-Strahlung haben die Mg 1s Elektronen nach der Anregung eine kinetische Energie von $E_{kin,Mg1s} = 1486,6$ eV - 1303,3 eV = 183,3 eV und damit eine Ausdringtiefe von etwa 5 Å (siehe Abbildung 2.5). Allerdings zeigen die LEED-Beugungsbilder in Abbildung 5.5, dass 1750 Hz Eisen ausreichen, um eine schwache (1 × 1)-Struktur zu bilden und die (1 × 1)-Struktur des Substrats zu verdecken. Die LEED-Beugungsbilder der 5000 Hz dicken Schichten zeigen die gleiche Struktur, allerdings mit wesentlich stärkeren Reflexen. Sie weisen zudem nur ein sehr kleines Mg 2p- und kein Mg 1s-Signal auf.

Die Auswertung des Fe 3p-Peaks hat bei den mit 473 K und 573 K hergestellten Eisenoxidschichten gezeigt, dass im Laufe der Behandlung mit Sauerstoff das Mg 2p-Signal größer wird und ein Mg 1s-Signal zu sehen ist. Bei der mit 373 K hergestellten Eisenoxidschicht ist dies nicht zu beobachten. Das bedeutet, dass durch das Erhitzen der Eisenschicht auf über 473 K Mg²⁺-Ionen in die Nähe der Oberfläche diffundieren. Dies wurde bereits in der Literatur [7] beschrieben. Der Mg²⁺-Anteil liegt bei dem mit 473 K und bei dem mit 573 K hergestellten Eisenoxid bei rund 50 %. Das entstandene Eisenoxid ist demnach stark mit Mg²⁺-Ionen verunreinigt.

Vergleicht man die Beugungsbilder der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Eisenoxidschichten, so stellt man fest, dass die Reflexe mit steigender Temperatur deutlicher werden. So sind bei der Oxidation bei RT keine Reflexe zu sehen. Die bei 373 K nachbehandelte Schicht weist undeutliche nicht zuzuordnende Reflexe auf, während bei der bei 473 K nachbehandelten Schicht eine (2×1)-Struktur mit zwei Domänen zu erkennen ist. Das Beugungsbild der bei 573 K oxidierten Schicht zeigt die deutlichsten Reflexe. Sie bilden eine (2×2)-Struktur, die eine ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Überstruktur hat. Die Kristallinität des Eisenoxids nimmt dementsprechend mit steigender Temperatur von RT bis 573 K während der Behandlung mit Sauerstoff zu. Die (2×2)-Struktur des bei 573 K hergestellten Eisenoxids deutet, genau wie der hohe Fe³⁺-Anteil, auf die Entstehung von Maghemit hin. Da Maghemit eine doppelt so große Einheitszelle wie MgO besitzt, ist der Abstand der Reflexe nur halb so groß wie beim MgO. Das Auftreten einer ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°-Überstruktur wird für Maghemit in der Literatur [31] ausgeschlossen, daher kann es bei sich der Probe nicht um reines Maghemit handeln. Die Überstruktur kann demnach auf die Verunreinigung mit Mg zurückgeführt werden. Es könnte zu der Bildung einer Magnesium-Eisen-Sauerstoffverbindung gekommen sein, wie es bereits in der Literatur beobachtet wurde [32].

Die bei 473 K mit Sauerstoff nachbehandelte Eisenschicht hat nach dem dritten Behandlungsschritt das Ionenverhältnis von Fe²⁺/Fe³⁺ = 1:2. Dies entspricht dem Ionenverhältnis

von Magnetit. Das LEED-Beugungsbild der Eisenschicht nach drei Behandlungen links in Abbildung reflLEED0901 zeigt außerdem die für Magnetit geforderte (2×2) -Struktur mit einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur. Das deutet darauf hin, dass sich auf der Eisenschicht nach insgesamt drei Stunden Behandlung mit Sauerstoff bei 473 K Magnetit gebildet hat. Die Eisenoxidschichten, die bei RT und bei 373 K präpariert wurden, wurden anschließend noch mehrere Male ohne Sauerstoff getempert. Das erste Mal Tempern bei 473 K des bei RT hergestellten Eisenoxids ändert die Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} . Durch die zugeführte Wärme steigt der Fe^{2+} -Anteil in der Probe deutlich an, während der Fe^0 -Anteil und der Fe^{3+} -Anteil abfällt. Da sich der Sauerstoffanteil durch das Erhitzen nicht ändert, kann die Zunahme von Fe^{2+} darauf zurückzuführen sein, dass ein Teil der Fe^{3+} -Ionen durch das metallische Eisen reduziert wird. Während der weiteren Temperschnitte ändert sich die Konzentrationsverhältnisse im Rahmen der Fehler nicht mehr, obwohl sich noch metallisches Eisen in Schicht befindet. Das LEED-Beugungsbild zeigt, dass die Oberfläche der Schicht durch das Tempern kristallin wird.

Die Zusammensetzung des bei 373 K hergestellten Eisenoxids wird ebenfalls durch das Tempern geändert. Auch bei dieser Probe wird durch die Zufuhr von Wärme der Fe^0 - und der Fe^{3+} -Anteil reduziert, während der Fe^{2+} -Anteil zunimmt. Der zunächst ansteigende Fe^0 -Anteil während der ersten beiden Temperschnitte zeigt, dass die Schicht durch das Erhitzen durchmischt wird. Dies zeigt auch die Rekonstruktion des Fe 3p-Peaks. Die Auswertung des Fe 3p-Peaks zeigt zudem, dass der Mg^{2+} -Anteil immer stärker zunimmt und die Schicht durch Mg^{2+} -Ionen verunreinigt wird. Das deutliche Mg 1s-Signal deutet außerdem darauf hin, dass sich viele Mg^{2+} -Ionen an der Oberfläche befinden. Der Sauerstoffanteil in der Schicht fällt nach dem zweiten Mal Tempern um 24 %-Punkte von 67% auf 43 % und bleibt während der weiteren Temperschnitte konstant. Nach dem fünften Temperschnitt liegen nahezu nur noch Fe^{2+} und Mg^{2+} -Ionen vor. Das Verhältnis von Anionen (O^{2-}) zu Kationen (Fe^{2+} , Mg^{2+}) liegt mit einem Sauerstoffanteil von 43 % bei nahezu 1:1. Die unscharfe (1×1) -Struktur nach dem fünften Temperschnitt links in Abbildung 5.22 zeigt, dass die Schicht durch das Tempern kristallin wird. Es könnte sich also eine Magnesium-Eisen-Sauerstoffverbindung mit der Summenformel $\text{Fe}_{1-\delta}\text{Mg}_\delta\text{O}$ gebildet haben. Das LEED-Beugungsbild nach dem letzten Temperschnitt zeigt, dass die Struktur durch die weiteren Temperschnitte zerstört wurde.

Bei der zweiten Herstellungsmethode werden 2500 Hz Eisen reaktiv in einer Sauerstoffatmosphäre auf das unterschiedlich temperierte MgO-Substrat aufgedampft. Um einen Vergleich anstellen zu können, wurden dieselben vier Temperaturen gewählt, wie schon zuvor bei den durch Nachbehandlung hergestellten Eisenoxidschichten. Die Rekonstruktion der Fe 2p-Spektren zeigt dass alle vier hergestellten Eisenoxidschichten im Rahmen des Fehlers die gleiche Zusammensetzung aufweisen. Der geringe Unterschied der Zusammensetzungen der einzelnen Proben ist bereits durch den Vergleich ihrer Fe 2p- und Fe 3p-Spektren ersichtlich. Alle reaktiv hergestellten Eisenoxidschichten enthalten die Eisenionen Fe^{2+} und Fe^{3+} ungefähr im Verhältnis 3 : 2. Der bestimmte Sauerstoffanteil ist ebenfalls bei allen Proben fast identisch. Bei der reaktiven Herstellung von Eisenoxid kann demnach kein Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung festgestellt werden, wie es bei dem durch Nachbehandlung hergestellten Eisenoxid der Fall ist. Durch die Auswertung der Fe 3p-Spektren stellt man fest, dass das Mg 2p-Signal bei der mit 573 K hergestellten Probe deutlich größer ist als bei denen, die mit geringerer Temperatur aufgedampft wurden. Außerdem ist ein Mg 1s-Signal bei der mit 573 K hergestellten Probe zu sehen, das bei den anderen Proben nicht auftaucht. Das bedeutet, dass entweder Mg^{2+} -Ionen aufgrund der hohen Temperatur durch die Schicht an die Oberfläche diffundiert sind oder keine geschlossene Eisenoxidschicht aufgedampft wurde. Dies kann mit den verwendeten Untersuchungsmethoden nicht unterschieden werden. Eine Rastertunnelmikroskopmessung der Oberfläche wäre in diesem Fall hilfreich, um die Eigenschaften der Schicht genauer zu untersuchen.

Die LEED-Beugungsbilder der hergestellten Schichten zeigen, dass unabhängig von der Temperatur kristalline Eisenoxidschichten entstanden sind. Es ist zu ersehen, dass die Reflexe mit steigender Herstellungstemperatur schärfer werden. Das LEED-Beugungsbild der bei RT aufgedampften Eisenoxidschicht zeigt ansatzweise eine (2×1) -Struktur in zwei Domänen. Bei 373 K hat die hergestellte Probe auch eine (2×1) -Struktur in zwei Domänen, jedoch mit deutlicheren Reflexen. Diese Strukturen können keiner Eisenoxidphase zugeordnet werden. Dies deutet auf ein fehlerhaftes Wachstum der Schicht hin. Die Oberfläche der bei 473 K hergestellten Eisenoxidschicht weist eine (2×2) -Struktur auf, die eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur hat. Diese Struktur wird in der Literatur [31] für Magnetit gefordert. Allerdings stimmt die Zusammensetzung dieser Schicht mit einem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis von etwa 3:2 nicht mit der von Magnetit überein. Für Magnetit müsste ein Ionenverhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1:2$ vorliegen. Die Tatsache, dass dennoch eine für Magnetit typische Struktur vorliegt, könnte dadurch erklärt werden, dass beim Aufdampfen der Schicht zunächst eine Wüstit-Schicht entsteht auf der anschließend eine Magnetit-Schicht aufwächst. Aufgrund der unterschiedlichen Oberflächensensitivität von XPS und LEED würde die XPS-Messung die Zusammensetzung des Schichtsystems wiedergeben, während das LEED-Beugungsbild die Struktur der oberen Schicht zeigt. Die bei 573 K reaktiv hergestellte Eisenoxidschicht hat eine (2×2) -Struktur. Diese Struktur wird für das Eisenoxid Maghemit [31] gefordert. Allerdings stimmt auch hier das bestimmte Ionenverhältnis von $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ nicht mit dem von Maghemit überein. Auch in diesem Fall kann durch die Annahme eines Schichtsystems ein Zusammenhang zwischen XPS- und LEED-Ergebnissen hergestellt werden. In diesem Fall würde beim Aufdampfen zunächst eine Wüstit-Schicht entstehen, auf der eine Maghemit-Schicht aufwächst.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit zwei verschiedenen Methoden Eisenoxid hergestellt. Bei der einen Methode wurde die Oxidation von Eisenschichten auf MgO(001)-Substraten untersucht. Dafür wurde zunächst eine Eisenschicht mittels Molekularstrahlepitaxie bei Raumtemperatur (RT) auf das Substrat aufgedampft und anschließend mehrere Male eine Stunde lang in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre ($p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$) nachbehandelt. Um den Einfluss der Temperatur auf die Oxidation zu untersuchen, wurde dieser Vorgang bei verschiedenen Temperaturen (RT, 373 K, 473 K und 573 K) durchgeführt. Nach jedem Schritt wurde die Schicht untersucht.

Bei der zweiten Methode wurde Eisen in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre reaktiv auf das MgO(001)-Substrat gedampft. Dabei wurde der Einfluss der Temperatur auf das Wachstum untersucht, indem das Eisenoxid bei unterschiedlichen Substrattemperaturen (RT, 373 K, 473 K und 573 K) aufgedampft wird.

Die Eisenoxidschichten wurden mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht, um die stöchiometrische Zusammensetzung zu bestimmen. Außerdem wurden LEED-Messungen (engl. Low Energy Electron Diffraction) durchgeführt, um die Oberflächenmorphologie zu untersuchen.

Die Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} und O^{2-} der hergestellten Eisenoxide wurde durch die Rekonstruktion des Fe 2p- und des Fe 3p-Peaks bestimmt. Bei der ersten Herstellungsmethode wurde herausgefunden, dass die Oxidation der Eisenschichten in einer Sauerstoffatmosphäre unabhängig von der eingesetzten Temperatur zu der Entstehung von Eisenoxid führt. Dabei wurde festgestellt, dass Eisenschichten bei hohen Temperaturen stärker und schneller oxidieren als bei niedrigen Temperaturen. Während bei RT und 373 K die Oxidation der Eisenschicht bereits nach wenigen Behandlungsschritten stagniert, wird sie bei höheren Temperaturen (473 K, 573 K) unter der Bildung von Fe^{3+} -Ionen vollständig oxidiert. Die Fe 2p-Spektren der bei 473 K und 573 K oxidierten Eisenschichten weisen den für Fe^{3+} -Ionen typischen Satelliten auf. Die Bestimmung des Sauerstoffanteils nach jedem Behandlungsschritt hat ergeben, dass der Sauerstoffanteil nach der ersten Behandlung unabhängig von der Temperatur nahezu gleich bleibt. Es wurde festgestellt, dass der Fe^{2+} -Anteil in den Eisenschichten durch das Tempern ohne Sauerstoff bei 573 K stark ansteigt. In den dazugehörigen Fe 2p-Spektren konnte der für Fe^{2+} -Ionen typische Satellit beobachtet werden. Außerdem wurde bei Temperaturen ab 473 K eine Zunahme des Mg^{2+} -Anteils in den Eisenoxidschichten und das Auftreten eines Mg 1s-Signals beobachtet, was auf eine Diffusion von Mg^{2+} -Ionen aus dem Substrat an die Oberfläche hindeutet. Die schärfer werdenden Reflexe bei den LEED-Messungen haben zudem gezeigt, dass die Kristallinität der Schichten bei der Behandlung mit hoher Temperatur immer mehr zunimmt. Während bei der Eisenschicht, die bei RT oxidiert wurde, nach dem letzten Oxidationsschritt keine Reflexe auf dem Beugungsbild zu sehen sind, weist die Eisenschicht, die bei 373 K oxidiert wurde, undeutliche nicht zuzuordnende Reflexe auf. Die mit 473 K nachbehandelten Schicht hat nach dem letzten Behandlungsschritt eine (2×1) -Struktur in zwei Domänen. Diese Struktur kann keiner Eisenoxidphase zugeordnet werden. Das Beugungsbild der bei 573 K oxidierten Schicht zeigt die deutlichsten Reflexe. Sie bilden eine (2×2) -Struktur, die eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur

hat. Die (2×2) -Struktur des bei 573 K hergestellten Eisenoxids deutet, genau wie der hohe Fe^{3+} -Anteil, auf die Entstehung von Maghemit hin. Das Auftreten einer $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur wird für Maghemit in der Literatur [31] jedoch ausgeschlossen, daher kann es sich bei der Probe nicht um reines Maghemit handeln. Allerdings konnte durch die dreimalige Nachbehandlung einer Eisenschicht mit Sauerstoff bei 473 K eine Schicht erzeugt werden, die sowohl die Struktur als auch das Ionenverhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ von Magnetit hat. Die reaktive Herstellung von Eisenoxidschichten bei unterschiedlichen Temperaturen hat ergeben, dass diese unabhängig von der eingestellten Substrattemperatur ein nahezu gleiches Ionenverhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ haben. Auch bei diesen Proben wurde festgestellt, dass sich bei einer hohen Temperatur (573 K) Mg^{2+} -Ionen an der Oberfläche befinden. Die LEED-Beugungsbilder der hergestellten Schichten zeigen, dass unabhängig von der Temperatur kristalline Eisenoxidschichten entstanden sind. Außerdem wurde beobachtet, dass die Kristallinität der reaktiv hergestellten Eisenoxidschichten mit steigender Temperatur zunimmt. Das LEED-Beugungsbild der bei RT aufgedampften Eisenoxidschicht zeigt ansatzweise eine (2×1) -Struktur in zwei Domänen. Bei 373 K hat die hergestellte Probe auch eine (2×1) -Struktur in zwei Domänen, jedoch mit deutlicheren Reflexen. Diese Strukturen können keiner Eisenoxidphase zugeordnet werden. Die Oberfläche der bei 473 K hergestellten Eisenoxidschicht hat die für Magnetit in der Literatur [31] geforderte (2×2) -Struktur, die eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur aufweist. Allerdings stimmt die Zusammensetzung dieser Schicht nicht mit der von Magnetit überein. Die Tatsache, dass dennoch eine für Magnetit typische Struktur vorliegt, könnte dadurch erklärt werden, dass beim Aufdampfen der Schicht zunächst eine Wüstit-Schicht entsteht, auf der anschließend eine Magnetit-Schicht aufwächst. Die bei 573 K reaktiv hergestellte Eisenoxidschicht hat eine (2×2) -Struktur. Diese Struktur wird für das Eisenoxid Maghemit [31] gefordert. Allerdings stimmt auch hier das bestimmte Ionenverhältnis von $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ nicht mit dem von Maghemit überein. In diesem Fall kann ein Schichtsystem aus Wüstit und Maghemit angenommen werden, um einen Zusammenhang zwischen XPS- und LEED-Ergebnissen herzustellen.

Insgesamt konnte mit zwei verschiedenen Methoden erfolgreich kristallines Eisenoxid auf MgO hergestellt werden. Dabei hat sich herausgestellt, dass sich die Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} bei der reaktiven Herstellung von Eisenoxid nicht über die Temperatur steuern lassen. Dies hingegen kann bei der Eisenoxidherstellung, bei der eine Eisenschicht mit Sauerstoff nachbehandelt wird, erreicht werden. Es ergeben sich bei unterschiedlichen Temperaturen andere Konzentrationsverhältnisse für Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} . So konnte das Fe^{2+} zu Fe^{3+} -Verhältnis von Maghemit und Magnetit erzeugt werden. Die bestimmten Konzentrationsverhältnisse und LEED-Beugungsbilder der reaktiv hergestellten Schichten deuten hingegen auf die Bildung von Schichtsystemen hin. Allerdings dauert die Nachbehandlung einer Eisenschicht insgesamt länger als die reaktive Herstellung einer Eisenoxidschicht und bei beiden Herstellungsmethoden trat das Problem auf, dass sich bei hohen Temperaturen Magnesium in der Schicht befindet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde lediglich der Einfluss der Temperatur auf die Entstehung und das Wachstum der Eisenoxidschichten untersucht. Der Einfluss des Sauerstoffpartialdruck sollte ebenfalls näher untersucht werden, da dieser neben der Temperatur ebenfalls eine entscheidende Rolle für die Bildung von Eisenoxid spielt. Die Charakterisierung der hergestellten Eisenoxidschichten mit XPS und LEED war aufgrund der geringen Ausdringtiefe der Elektronen auf den oberen Bereich der Schicht beschränkt. Eine homogene Schicht kann mit diesen Methoden kaum von einem Schichtsystem unterschieden werden. Um eine Schicht mit XPS tiefenaufgelöst messen zu können, wäre das schrittweise Abtragen der Schicht mittels Sputtern nötig. Mit dieser sogenannten Sputter-XPS kann beispielsweise der Oxidationsprozess einer Eisenschicht näher untersucht werden. Es wäre außerdem sinnvoll mittels Röntgenbeugung (XRD) und Röntgenreflektometrie (XRR) die Schichtdicken der hergestellten Schichten zu bestimmen, da im Rahmen dieser Arbeit nur eine Abschätzung gemacht werden konnte. Zudem könnten noch STM-Messungen an den

elektrisch leitenden Schichten vorgenommen werden, um die Oberfläche genauer zu charakterisieren. Ausblick XRR XRD

8 Summary

In this work iron oxide was prepared with two different methods. In one method, the oxidation of iron films on top of MgO(001)-substrates were investigated. First a layer of iron was deposited on the substrate using molecular beam epitaxy (MBE) at room temperature (RT). Then the iron film was treated several times for an hour in a thin oxygen atmosphere ($p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-6}$). To investigate effects of the temperature on the oxidation, the iron film were heated to different temperatures (RT, 373 K, 473 K and 573 K) during oxygen treatment. After each step the film was investigated. In the second method iron oxide films were reactively vapour-deposited onto the MgO-substrate in a rare oxygen atmosphere. The effects of the temperature were investigated by heating the substrate to different temperatures (RT, 373 K, 473 K and 573 K).

The stoichiometric composition of the iron oxide films were identified by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). In addition LEED measurements (Low Energy Electron Diffraction) was performed to investigate the surface morphology.

The concentration ratios of Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} and O^{2-} of the prepared iron oxide films were determined by the reconstruction of the Fe 2p- and Fe 3p-peaks. In the first method it was found that the oxidation of the iron films in a rare oxygen atmosphere results in the formation of iron oxide regardless of the temperature used. It was found that the iron films oxidize stronger and faster at high temperatures than at low temperatures. While the oxidation of the iron films stops after a few treatments with oxygen at low temperatures (RT, 373 K), the iron films oxidized completely at higher temperatures (473 K, 573 K) with the formation of Fe^{3+} ions. The Fe 2p-spectra of the oxidized iron films at 473 K and 573 K both show the satellite typical for Fe^{3+} -ions. The determination of oxygen content after each treatment showed that the oxygen content after the first treatment almost remains the same regardless of the temperature. It was found that the number of Fe^{2+} -ions in the iron films increased significantly by annealing without oxygen at 573 K. The typical satellite for Fe^{2+} -ions could be observed in the corresponding Fe 2p-spectra. A growing number of Mg^{2+} -ions in the iron oxide films and the appearance of the Mg 1s signal suggested a diffusion of Mg^{2+} ions from the substrate to the surface at high temperatures. The sharp reflexes in the LEED measurements showed that the crystallinity of the films was increased by the treatment at high temperature. While the diffraction pattern of the iron film oxidized at RT showed no reflexes after the last oxidation step, the iron layer that was oxidized at 373 K had no attributable reflexes. The iron film, which was oxidized at 473 K, showed a (2×1) structure with two domains after the last treatment step. This structure can not be assigned to any iron oxide phase. The diffraction pattern of the film oxidized at 573 K showed the strongest reflexes. They formed a (2×2) structure with a $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ superstructure. The (2×2) structure of the iron oxide produced at 573 K indicated the formation of maghemite, which can be confirmed by the high Fe^{3+} -content. However, the occurrence of a $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ superstructure was excluded for maghemite in the literature [31], so this film can not be pure maghemite. However, the iron film which was heated to 473 K three times for an hour in oxygen had the structure and the ion ratio of $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ of magnetite.

The reactive preparation of iron oxide films at different temperatures showed that the ion

ratio of $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ is almost the same regardless of the substrate temperature. It was also discovered that there are Mg^{2+} -ions on the surface of these samples at a high temperature (573 K). The LEED diffraction patterns of the reactively deposited films showed that crystalline iron oxide layers were formed independently of the temperature. It could also be observed that the crystallinity of the deposited iron oxide films increased with increasing temperature. The LEED diffraction pattern of the iron oxide film deposited at RT showed a (2×1) structure with two domains. At 373 K, the prepared sample had a (2×1) structure with two domains but with smaller reflexes. These structures can not be assigned to an iron oxide phase. The surface of the iron oxide film deposited at 473 K showed a (2×2) structure with a $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ superstructure. This is the structure of magnetite described in the literature [31]. However, the composition of this film did not match the one for magnetite. An explanation for this contradicting results may be that during film deposition wustite is formed initially followed by a magnetite film on top. The iron oxide film reactively prepared at 573 K showed a (2×2) structure. This structure is required for maghemite [31]. However, the particular ion ratio of $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ did not correspond to maghemite. In this case, a layer system of wustite and maghemite can be assumed to establish a link between XPS and LEED results.

9 Anhang

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau XPS.	3
2.2	Energieniveaudiagramm.	4
2.3	Chemischen Verschiebung.	6
2.4	Auger-Effekt.	8
2.5	Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie. Entnommen aus [15].	10
2.6	Schematische Darstellung der Geometrie bei einer XPS-Messung. Entnommen aus [18].	12
2.7	Aufbau einer LEED-Apparatur.	14
3.1	Schematische Darstellung des Magnesiumoxid-Kristallgitters. Zu sehen ist das MgO Bulk-Gitter mit der Gitterkonstante $a_{MgO}=4,2117 \text{ \AA}$ und die flächeneinheitliche Zelle der (001)-Oberfläche.	15
3.2	Ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit eingezeichneter Tetraeder- und Oktaederlücke. Die Oktaederlücken befinden sich zudem noch auf den Kantenmitten des Gitters. Entnommen aus [11].	16
3.3	Schematische Darstellung des Eisenkristallgitters	16
3.4	Magnetit-Bulk-Einheitliche Zelle. Entnommen aus [23]	17
4.1	Aufbau der Ultrahochvakuumkammer. Sie ist aus vier einzelnen Kammern zusammengesetzt, die durch Ventile voneinander getrennt sind. Die Proben können durch ein Transfersystem von einer Kammer in die nächste befördert werden. Entnommen aus [11]	19
4.2	Schematische Darstellung der XPS-Messanlage. Die Röntgenquelle emittiert Röntgenstrahlung auf die Probe. Die Röntgenstrahlung regt Elektronen in der Probe an. Die Photoelektronen verlassen die Probe und werden von dem Linsensystem auf den Eingang des Halbkugelanalysators fokussiert. Nur Elektronen mit einer passenden kinetischen Energie können den Analysator durchqueren und von den Channeltrons detektiert werden. Entnommen aus [11]	21
4.3	XPS-Übersichtsspektrum eines gereinigten MgO-Substrats. Neben dem Peak für Kohlenstoff sind noch die Signale für Argon und Molybdän zu erkennen. Das Argon stammt aus der Schutzatmosphäre, in der das MgO geliefert wurde. Das Molybdän-Signal wird durch Anregung von Photoelektronen aus dem Probenhalter verursacht.	23
4.4	Schematische Darstellung eines Molekularstrahl Verdampfers. Entnommen aus [15]	24
5.1	Beispiel für die Rekonstruktion des O 1s- und Fe 3p-Peak.	28
5.2	Als Referenz für Fe ⁰ gewähltes XPS-Spektrum vom Fe 2p-Peak.	29
5.3	Referenz Fe ²⁺	30
5.4	Referenz Fe ³⁺	30

5.5	Links: Beugungsbild der (001)-Oberfläche eines MgO-Substrats, dass mit 250 Hz Eisen bedampft wurde. Die Elektronenenergie beträgt 170 eV. Es ist wie theoretisch gefordert eine (1 × 1)-Struktur zu sehen. Rechts: Beugungsbild der (001)-Oberfläche des MgO-Substrats mit einer 1750 Hz dicken Eisenschicht. Die Elektronenenergie beträgt 170 eV. Es ist ansatzweise die (1 × 1)-Struktur der Eisenoberfläche zu sehen, die um 45° zu der des Substrats verdreht ist.	31
5.6	Ausschnitt des XPS-Spektrums der unbehandelten 1750 Hz dicken Eisenschicht. Es ist deutlich der Mg 1s-Peak bei $E_B \approx 1303,3$ eV zu sehen.	32
5.7	Rekonstruktion des Mg 2p- und des Fe 3p-Peaks der Eisenschicht, die viermal bei RT oxidiert und anschließend dreimal getempert wurde.	33
5.8	Aus den Fe 3p- und den Mg 2p-Peaks bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} und Mg^{2+} in Abhängigkeit der durchgeführten Behandlungsschritte. Die Eisenschicht wurde viermal bei RT oxidiert und anschließend dreimal getempert.	34
5.9	Fe 2p-Spektren der Eisenschicht, die viermal bei RT oxidiert und anschließend dreimal getempert wurde. Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Spektren sind von a nach h nach Behandlungsschritten sortiert. Die Positionen der Fe 2p _{3/2} - und der Fe 2p _{1/2} -Peaks der Referenzspektren sind mit senkrechten Linien markiert.	35
5.10	Aus den Fe 2p-Spektren bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} der Eisenschicht, die viermal bei RT oxidiert und anschließend dreimal getempert wurde in Abhängigkeit der Behandlungsschritte. Zum Vergleich sind die Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} , die aus dem Fe 3p-Peaks bestimmt wurden ebenfalls graphisch dargestellt.	36
5.11	Links: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 1750 Hz dicken Eisenschicht, die dreimal mit Sauerstoff nachbehandelt wurde. Es sind keine Reflexe zu sehen. Rechts: Beugungsbild der gleichen Probe, nachdem sie zusätzlich noch dreimal getempert wurde. Es ist deutlich eine (1 × 1)-Struktur zu sehen. Die Elektronenenergie beträgt bei beiden Bildern 170 eV.	37
5.12	Links: Beugungsbild der (001)-Oberfläche eines MgO-Substrats. Es ist wie theoretisch gefordert eine (1 × 1)-Struktur zu sehen. Rechts: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 5000 Hz dicken Eisenschicht. Es ist wie theoretisch gefordert eine um 45° zum Substrat verdrehte (1 × 1)-Struktur von Eisen zu sehen. Die Elektronenenergie beträgt bei beiden Bildern 170 eV.	38
5.13	Rekonstruktion des Mg 2p- und des Fe 3p-Peaks der Eisenschicht, die fünfmal bei 373 K mit Sauerstoff nachbehandelt wurde.	39
5.14	Aus den Fe 3p-Peaks bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} in Abhängigkeit der Behandlungsschritte. Die Eisenschicht wurde fünfmal bei 373 K mit Sauerstoff nachbehandelt.	40
5.15	Fe 2p-Spektren der Eisenschicht, die fünfmal bei 373 K mit Sauerstoff nachbehandelt wurde. Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Spektren sind von a nach f nach Behandlungsschritten sortiert. Die Positionen der Fe 2p _{3/2} - und der Fe 2p _{1/2} -Peaks der Referenzspektren sind mit senkrechten Linien markiert.	40
5.16	Aus den Fe 2p-Spektren bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} in Abhängigkeit der Behandlungsschritte. Die Eisenschicht wurde fünfmal bei 373 K mit Sauerstoff nachbehandelt. Zum Vergleich sind die Konzentrationsverhältnisse von Fe^0 , Fe^{2+} und Fe^{3+} , die aus dem Fe 3p-Peaks bestimmt wurden ebenfalls graphisch dargestellt.	41

5.17	Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 5000 Hz dicken Eisenschicht, die fünfmal mit Sauerstoff bei 373 K nachbehandelt wurde. Die Elektronenenergie beträgt 170 eV.	42
5.18	Rekonstruktion des Mg 2p- und des Fe 3p-Peaks der bei 373 K oxidierte Eisenschicht, die anschließend siebenmal getempert wurde.	43
5.19	Aus den Fe 3p- und den Mg 2p-Peaks bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe ⁰ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ und Mg ²⁺ in Abhängigkeit der Behandlungsschritte. Die bei 373 K oxidierte Eisenschicht wurde einmal für eine Stunde bei 473 K und sechsmal für eine Stunde bei 573 K getempert.	44
5.20	Fe 2p-Spektren der bei 373 K oxidierten und anschließend siebenmal getemperten Probe. Die experimentellen Daten sind jeweils in verschiedenen Farben dargestellt. Die Spektren sind von a nach h nach Behandlungsschritten sortiert. Die Positionen der Fe 2p _{3/2} - und der Fe 2p _{1/2} -Peaks der Referenzspektren sind mit senkrechten Linien markiert.	45
5.21	Aus den Fe 2p-Spektren bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe ⁰ , Fe ²⁺ und Fe ³⁺ der bei 373 K oxidierten und anschließend siebenmal getemperten Eisenschicht in Abhängigkeit der Behandlungsschritte. Zum Vergleich sind die Konzentrationsverhältnisse von Fe ⁰ , Fe ²⁺ und Fe ³⁺ , die aus dem Fe 3p-Peaks bestimmt wurden ebenfalls graphisch dargestellt.	46
5.22	Links: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 5000 Hz dicken Eisenschicht, die fünfmal mit Sauerstoff bei 373 K nachbehandelt worden ist und anschließend einmal bei 473 K und viermal bei 573 K getempert wurde. Rechts: Beugungsbild der (001)-Oberfläche der gleichen Probe. Sie wurde zwei weitere Male bei 573 K getempert. Die Elektronenenergie beträgt bei beiden Bildern 170 eV.	47
5.23	Rekonstruktion des Mg 2p- und des Fe 3p-Peaks der Eisenschicht, die sechsmal bei 473 K oxidiert wurde.	48
5.24	Aus den Fe 3p- und den Mg 2p-Peaks bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe ⁰ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ und Mg ²⁺ in Abhängigkeit der Behandlungsschritte. Die Eisenschicht wurde sechsmal bei 473 K oxidiert.	49
5.25	Fe 2p-Spektren der Eisenschicht, die sechsmal bei 473 K oxidiert wurde.	50
5.26	Aus den Fe 2p-Spektren bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe ⁰ , Fe ²⁺ und Fe ³⁺ in Abhängigkeit der Behandlungsschritte.	50
5.27	Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 5000 Hz dicken Eisenschicht, die dreimal mit Sauerstoff bei 473 K nachbehandelt worden ist.	51
5.28	Rekonstruktion des Mg 2p- und des Fe 3p-Peaks der Eisenschicht, die fünfmal bei 573 K oxidiert wurde.	52
5.29	Aus den Fe 3p und den Mg 2p-Peaks bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe ⁰ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ und Mg ²⁺ in Abhängigkeit der Behandlungsschritte.	53
5.30	Fe 2p-Spektren der Eisenschicht, die fünfmal bei 573 K oxidiert wurde.	54
5.31	Aus den Fe 2p-Spektren bestimmte Konzentrationsverhältnisse von Fe ⁰ , Fe ²⁺ und Fe ³⁺ in Abhängigkeit der Behandlungsschritte.	54
5.32	Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 5000 Hz dicken Eisenschicht, die fünfmal mit Sauerstoff bei 573 K nachbehandelt wurde. Die Elektronenenergie beträgt 170 eV.	55
5.33	Rekonstruktion des Mg 2p- und des Fe 3p-Peaks für die reaktiv hergestellten Proben.	56
5.34	Fe 2p-Spektren der reaktiv hergestellten Eisenoxidschichten.	58

- 5.35 Links: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 2500 Hz dicken Eisenoxidschicht die bei RT aufgedampft wurde. Rechts: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 2500 Hz dicken Eisenoxidschicht die bei 373 K aufgedampft wurde. Der helle Fleck unten rechts ist auf einen Fehler in der LEED-Optik zurückzuführen. Die Elektronenenergie beträgt bei beiden Bildern 170 eV 58
- 5.36 Links: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 2500 Hz dicken Eisenoxidschicht die bei 473 K aufgedampft wurde. Rechts: Beugungsbild der (001)-Oberfläche einer 2500 Hz dicken Eisenoxidschicht die bei 573 K aufgedampft wurde. Die Elektronenenergie beträgt bei beiden Bildern 170 eV 59

Tabellenverzeichnis

5.1	Werte der Parameter für die verwendeten Voigt-Funktionen und Sensitivitätsfaktoren (R.S.F).	27
5.2	Werte der Parameter für die verwendeten Voigt-Funktionen und Sensitivitätsfaktoren (R.S.F).	27
5.3	Aus den Fe 3p- und dem Mg 2p-Peaks rekonstruierte Konzentrationsverhältnisse der reaktiv hergestellten Eisenoxidschichten.	57
5.4	Aus den Fe 2p-Peaks der reaktiv hergestellten Eisenoxidschichten rekonstruierte Konzentrationsverhältnisse von Fe ⁰ , Fe ²⁺ und Fe ³⁺	57

9.1 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Wollschläger bedanken, dass er es mir ermöglicht hat in seiner Arbeitsgruppe „Grenzflächen und Dünne Schichten“ eine Masterarbeit zu schreiben.

Ich danke vor allem Martin Suendorf für die tolle Betreuung, das Korrekturlesen meiner Arbeit und dass er immer für Fragen zur Verfügung stand. Ich bedanke ich bei Daniel Bruns ebenfalls für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Weiterer Dank gebührt Matthias Sandbrink für die Hilfe bei der Programmierung des Auswertungsprogramms für die XPS-Spektren. Außerdem danke ich der gesamten Arbeitsgruppe für die freundliche Aufnahme, das nette Arbeitsklima, die netten Verdauungsrunden zwischendurch und sonstige außeruniversitäre Aktivitäten. Ich hatte sehr viel Spaß. Vielen Dank.

Literaturverzeichnis

- [1] R. M. Cornell et al. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. Wiley-VCH, 2003.
- [2] K. Siratori A. Yanase. Band structure in the high temperature phase of Fe_3O_4 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 53,1:312 – 317, 1984.
- [3] Y.N. Han X. Y. Xie C. B. Shen J. ; Rong S.L. He Y. Z. Chen, J. R. Sun and Shen B.G. Microstructure and magnetic properties of strained Fe_3O_4 films. *J. Appl. Phys.*, 103::07D703, 2008.
- [4] S. S. Saxena T. Hibma W. Eerenstein, T. T. M. Palstra. Spin-polarized transport across sharp antiferromagnetic boundaries. *Physical review letters*, 88:24, 2002.
- [5] R. Soulimane M. Koubaa J. P. Renard A. M. Haghiri-Gosnet, T. Arnal. Spintronics, perspectives for the half-metallic oxides. *Physica status solidi. A: Applications and materials science*, 201, 7:1392 – 1397, 2004.
- [6] W. Weiss et al. Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers. *Progress in Surface Science*, 70 (1 - 3):1 – 151, 2002.
- [7] N.-T.H. Kim-Ngan. Thermal and irradiation induced interdiffusion in $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$ thin film. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 267:1484 – 1488, 2009.
- [8] N.-T.H. Kim-Ngan. Thermal and irradiation induced interdiffusion in magnetite thin films grown on magnesium oxide (001) substrates. *Surface Science*, 603:1175 – 1181, 2009.
- [9] Stefan Hüfner. *Photoelectron spectroscopy : principles and applications*. Springer, 1995.
- [10] Oliver Höfert. Herstellung und charakterisierung von eisenoxidschichten. Master's thesis, Universität Osnabrück, 2009.
- [11] Bernd Zimmermann. *Epitaktisches Wachstum und Charakterisierung ultradünner Eisenoxidschichten auf Magnesiumoxid(001)*. PhD thesis, Universität Osnabrück, 2010.
- [12] Frederic Timmer. Xps-untersuchungen von epitaktischen eisenschichten auf $\text{MgO}(001)$, 2010.
- [13] H. C. Wolf H. Haken. *Atom- und Quantenphysik*. Springer Science & Business Media, 2004.
- [14] Dr. Andreas Thißen Yvonne Gassenbauer. Grundlagen der röntgenphotoelektronenspektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy „xps“). Technical report, Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und Geowissenschaften, Fachgebiet Oberflächenforschung, 2004 / 2005.

- [15] Holger Torbergte. Photoelektronenspektroskopie an praseodymiumoxidschichten auf si(111). Master's thesis, Universität Osnabrück, 2007.
- [16] Sven Tougaard. Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy. *Surface and Interface Analysis*, 11:453–472, 1988.
- [17] D. A. Shirley. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Physical Review B*, 5:4709 – 4714, 1972.
- [18] M.P. Seah. The quantitative analysis of surfaces by xps: A review. *Surface and Interface Analysis*, 2(6):No.6, 1980.
- [19] Casa Software Ltd. *Casa XPS User's Manual*.
- [20] Prof. R.L. Johnson. Prinzipieller aufbau eines leed-systems. Hasylab.
- [21] Othmar Marti und Alfred Plettl. Vorlesungsskript physikalische elektronik und messtechnik. www, Institut für Experimentelle Physik Universität Ulm, 8 2007.
- [22] <http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/mcrfilenodeservlet/fudiss> Beugung von niederenergetischen Elektronen (Low Energy Electron Diffraction).
- [23] Florian Bertram. Röntgenstrukturanalyse von oxidschichten. Master's thesis, Universität Osnabrück, 2009.
- [24] *SPECS: Manual for Specs ErLeed 1000. Handbook*.
- [25] E. Paparazzo. Xps analysis of iron aluminum oxide systems. *Applied Surface Science*, 25:1, 1986.
- [26] E. Paparazzo. *. Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena*, 43:97, 1987.
- [27] Anna Kraut-Vass Juanita W. Allison Cedric J. Powell Charles D. Wagner, Alexander V. Naumkin and Jr. John R. Rumble. Nist x-ray photoelectron spectroscopy database. www, 8 2007.
- [28] S.J. Roosendaal. The oxidation state of Fe(100) after initial oxidation in o₂. *Surface Science*, 442:329–337, 1999.
- [29] Peter C.J. Graat. Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from xps fe 2p spectra. *Applied Surface Science*, 100/101:36–40, 1996.
- [30] Toru Yamashita. Analysis of xps spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. *Applied Surface Science*, 254:2441–2449, 2008.
- [31] S.A. Chambers. Surface termination, composition and reconstruction of Fe₃O₄(001) and c-Fe₂O₃(001). *Surface Science*, 420:111 – 122, 1999.
- [32] U. Diebold K. Shaw-P. Stoyanov J.F. Anderson, M. Kuhn and D. Lind. Surface structure and morphology of Mg-segregated epitaxial Fe₃O₄(001) thin films on MgO(001). *PHYSICAL REVIEW B*, 56 (15):9902 – 9909, 1997.

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.

Westerkappeln, den 02.02.2011

Tobias Schemme