

SPA-LEED Untersuchung von Eisenoxidschichten auf
Ag(001)

29. September 2010

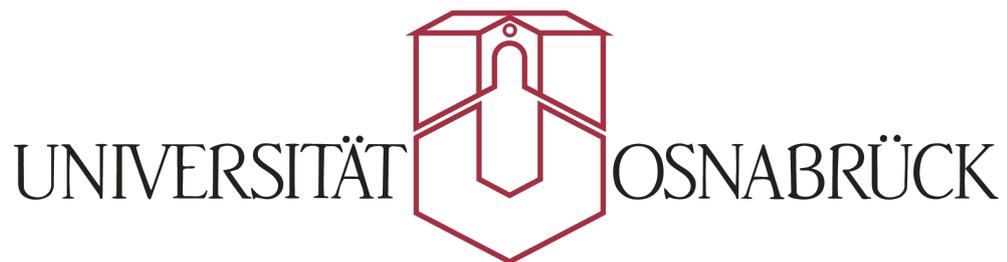
Masterarbeit vorgelegt im Rahmen der Master-Prüfung für den Studiengang Master
Materialwissenschaften

von

Irena Kiesel

Matrikelnummer: 936633

An der Universität Osnabrück



1. Gutachter: Prof. Wollschläger (FB 4, Physik)
2. Gutachter: Prof. Reichling (FB 4, Physik)

"Das Volumen des Festkörpers wurde von Gott geschaffen,
seine Oberfläche aber wurde vom Teufel gemacht."

W. Pauli, Nobelpreisträger

Inhaltsverzeichnis

Abstract	3
1 Einleitung	5
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Verwendete Messmethoden	7
2.1.1 AUGER-Elektronen-Spektroskopie (AES)	7
2.1.2 Beugung langsamer Elektronen (LEED)	9
2.1.3 Analyse des Spotprofiles bei Beugung langsamer Elektronen (SPA-LEED)	13
2.2 Materialsystem	19
2.2.1 Silber	19
2.2.2 Eisen	20
2.2.3 Eisenoxide	20
2.2.4 Gitterfehlانpassung der Eisenoxide zu $Ag(001)$	22
3 Präparation und Untersuchung der Eisenoxidschichten	25
3.1 Verwendete Präparations- und Untersuchungsmethoden	25
3.1.1 UHV-Kammer	25
3.1.2 Sputterkanone	27
3.1.3 Eisenverdampfer	27
3.1.4 AUGER-Elektronen-Spektroskopie (AES)	28
3.1.5 SPA-LEED	29
3.2 Probenpräparation	31
3.2.1 Vorbereitung des Silber-Substrates	31
3.2.2 Aufdampfen einer Eisenschicht und Nachbehandlung in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre	31
3.2.3 Reaktives Aufdampfen einer Eisenschicht und Nachbehandlung in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre	32
4 Messergebnisse und Auswertung	33
4.1 Untersuchung des Silbersubstrates	33
4.2 Aufdampfen von Eisen und Nachbehandlung in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen	36
4.3 Reaktives Aufdampfen von Eisen und Nachbehandlung in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen	44
4.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse bei der Herstellung der Eisenoxidschichten	68
5 Zusammenfassung und Ausblick	71

Abstract

For many decades the properties of iron oxides are explored [1]. There are many applications with iron oxides already in use such as colour pigments, catalysts or magnetic datastorages [2]. But the interest in nanoscaled iron oxide structures and thin films is still increasing. Their properties gain in importance and are often not well-understood. For example storage media shall become smaller and capacity shall increase at the same time. One way to realise this is to use spintronics. In spintronic applications the polarisation of the electron spin is used to store single bits. For this purpose you need materials which are fully polarised at the fermi-level. Theoretical calculations have shown magnetite (Fe_3O_4) as a suitable candidate [3]. Before we can use magnetite for spintronic applications, we have to understand the growth and the properties of thin iron oxide films much better. Many publications already exist for systems as $\alpha - Fe_2O_3(0001)$ and $Fe_3O_4(001)$ on $Al_2O_3(0001)$ and $MgO(001)$ [4], $FeO(111)$ on $Pt(111)$ [5, 6] or Fe_3O_4 on $Cu(001)$ [7]. Due to the multiplicity of iron oxide phases, it is difficult to get selective iron oxide films. Parameters such as the temperature, the oxygen pressure and the lattice mismatch between substrate and film have an influence on the generated iron oxide phase.

In this work I will produce and analyse thin iron oxide films on top of $Ag(001)$. On the one hand Silver is suitable as a substrate because it possesses the highest conductivity of all elements. Therefore it is warranted to provide conductive contacts in spintronic applications. On the other hand the lattice mismatch of $Ag(001)$ to $FeO(001)$, Fe_3O_4 and $\gamma - Fe_2O_3$ is small within 2% and 5.5%. The iron oxide films are grown by two different methods. In the first method an iron film is vapour-deposited at room temperature. After this, the substrate is heated up to different temperatures in a rare oxygen atmosphere. In the second method the iron oxide film is reactively vapour-deposited on to the heated silver-substrate in a rare oxygen atmosphere. After determining the properties of these iron oxide films, they are annealed to the same temperature as during the evaporation process while embedding them for one hour in the rare oxygen atmosphere. The chemical composition of the iron oxide film is identified by **AUGER-Electron-Spectroscopy** (AES). **Low Energy Electron Diffraction** (LEED) is used to study the morphology of the surface. In this work especially the **spot-profile-analyse** (SPA-LEED) is used to examine the diffraction spot.

The preliminary examination with AES and SPA-LEED has shown $Ag(001)$ to be a convenient substrate. It also was demonstrated by AES that it is possible to produce thin iron oxide films on the top of $Ag(001)$ by oxidising thin iron films at different temperatures. The diffraction pattern of the thin iron oxides films proves the thesis that the crystallinity is better for higher substrate temperature i.e. the diffraction-spots of the film that was oxidised at 400° C are sharper and stronger than the diffraction-spots of the film that was oxidised at 200° C. No spot was found in the diffraction pattern of the film oxidised at room-temperature. For the two higher temperatures (200° C and 400° C) two 2x1 superstructures rotated by 90° against each other were observed.

The second method, the reactive vapour-deposition, also produces iron oxide films on top of $Ag(001)$, but the AUGER-spectra shows that the iron-oxide-film does not cover

the silver substrate completely. The diffraction patterns of the reactive vapour-deposited iron oxide films for substrate temperatures of 300°C and 400°C show two hexagonal structures which are rotated by 90° against each other. All spots belonging to one hexagon are splitted in one direction. This splitting can be explained by a weak periodic height undulation which acts as a phase grating for the diffracted electrons. The theoretical distance of the satellites to the central spot is calculated by the distance of the rows of $Ag(001)$ and $FeO(111)$. The theoretical distance and the measured distance fit well, so, together with the results of the AUGER-spectra, the reactive vapour-deposited iron oxide film on $Ag(001)$ is presumably $FeO(111)$. It is not yet understood why FeO grows in the hexagonal (111)-orientation, especially because the surface of $FeO(111)$ holds only negative charged oxygen ions or only positive charged iron ions and is therefore polar.

After annealing the reactive vapour-deposited iron oxide film was wetting the substrate better. But the diffraction patterns of SPA-LEED show that the system is more disordered in comparison to the reactive vapour-deposited film before the annealing. The effect of the annealing on the surface structure is higher for lower temperatures within the temperature range of 200°C up to 400°C.

Considering this, two different methods to grow iron oxide films at $Ag(001)$ were established. For both methods there is still the need to do a lot of research in order to understanding the growth process and the effects during annealing better.

1 Einleitung

Bereits seit Jahrzehnten werden die Eigenschaften von Eisenoxiden untersucht [1]. Dabei gibt es für Eisenoxide zahlreiche Anwendungen wie die Verwendung als Farbpigmente, als Katalysatoren oder als magnetische Datenspeicher [2]. Zunehmend werden hierbei immer kleinere Strukturen und dünne Filme interessant. Die Eigenschaften von nanoskaligen Eisenoxidstrukturen gewinnen an Bedeutung und sind vielfach noch nicht vollständig verstanden. In der heutigen Zeit müssen Speichermedien kleiner und gleichzeitig leistungsfähiger werden. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, liegt in der Verwendung von Materialien, die für Spintronik verwendbar sind. Hierbei wird die Ausrichtung des Spins der Elektronen als Speicher einzelner Bits verwendet. Voraussetzung für die Verwendung eines Materials in der Spintronik ist die hundertprozentige Spinpolarisation an der Fermikante. Theoretische Berechnungen haben gezeigt, dass Magnetit (Fe_3O_4) die Bedingung erfüllt und somit für Anwendungen in der Spintronik geeignet ist [3]. Dafür muss jedoch das Aufwuchsverhalten von Eisenoxiden und die Eigenschaften der dünnen Eisenoxidschichten untersucht werden. In der Vergangenheit wurden bereits zahlreiche wissenschaftliche Publikationen wie zum Beispiel über $\alpha-Fe_2O_3(0001)$ und $Fe_3O_4(001)$ auf $Al_2O_3(0001)$ und $MgO(001)$ [4], $FeO(111)$ auf $Pt(111)$ [5, 6] oder Fe_3O_4 auf $Cu(001)$ [7] veröffentlicht. Ein Problem bei der Herstellung von Eisenoxidschichten besteht darin, dass es eine Vielzahl von Eisenoxidphasen gibt. Mögliche Einflüsse auf die Entstehung der verschiedenen Eisenoxidphasen sind Temperatur, Sauerstoffdruck und Gitterfehlanpassung zwischen Substrat und Eisenoxidschicht [5]. In dieser Arbeit sollen Eisenoxidschichten auf $Ag(001)$ hergestellt und untersucht werden. Silber eignet sich gut als Substrat, da es zum einen das leitfähigste Element ist und damit eine leitfähige Kontaktierung bei Anwendungen in der Spintronik gewährleistet. Zum anderen ist die Gitterfehlanpassung zu vielen Eisenoxiden ($FeO(001)$, $\gamma-Fe_2O_3(001)$ und $Fe_3O_4(001)$) mit 2 % bis 5.5 % recht gering. Die Eisenoxidschichten werden mittels zweier verschiedener Methoden durch Molekularstrahlepitaxie hergestellt. Bei der ersten Methode wird zunächst eine dünne Eisenschicht bei Raumtemperatur auf $Ag(001)$ aufgedampft. Diese wird bei verschiedenen Temperaturen für eine Stunde in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre gelagert. Bei der zweiten Herstellungsmethode wird Eisen direkt reaktiv in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre auf das geheizte Silbersubstrat aufgedampft. Nach der Untersuchung der reaktiv aufgedampften Eisenoxidschichten werden diese für eine Stunde bei der gleichen Temperatur wie beim Aufdampfprozess in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre gelagert. Untersucht werden die Eisenoxidschichten zum einen mit **AUGER-Elektronen-Spektroskopie** (AES) um Informationen über die chemische Zusammensetzung der Eisenoxidschichten zu ermitteln, und zum anderen mit **SPA-LEED** (engl. **Spot-Profil-Analyse-Low-Energy-Electron-Diffraction**, Reflex-Profil-Analyse bei der Beugung langsamer Elektronen) zur Analyse der Oberflächenmorphologie.

In Kapitel 2 werden zunächst die in dieser Arbeit benötigten theoretischen Grundlagen erläutert. Dazu wird der AUGER-Effekt, die Beugung von langsamen Elektronen an Oberflächen und der Einfluss der Oberflächenmorphologie auf das Reflexprofil dargestellt. Des Weiteren wird in diesem Kapitel das Materialsystem und die Gitterfehlanpassung betrachtet. In dem darauf folgenden Kapitel werden die verwendeten Geräte in der

Ultra-Hoch-Vakuum-Kammer zur Untersuchung und Herstellung der Eisenoxidschichten erklärt und das experimentelle Vorgehen erläutert. In Kapitel 4 werden die Messergebnisse der hergestellten Eisenoxidschichten dargestellt und diskutiert. Abschließend enthält Kapitel 5 eine Zusammenfassung dieser Arbeit und einen Ausblick bezüglich sinnvoller Verbesserungen und weitergehenderen Analysen.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen dargelegt. Diese beschreiben die verwendeten Messmethoden und das Materialsystem. Als Messmethoden werden die AUGER-Elektronen-Spektroskopie (AES) und die Spot-Profil-Analyse aus dem Beugungsbild langsamer Elektronen (SPA-LEED) verwendet. Das Materialsystem besteht aus einem $Ag(001)$ -Kristall als Substrat, auf das eine Eisenoxidschicht aufgedampft wird. In Abschnitt 2.2.3 wird auf verschiedene, in dieser Arbeit relevante, Eisenoxidphasen eingegangen.

2.1 Verwendete Messmethoden

Im Rahmen dieser Masterarbeit werden zwei Messmethoden eingesetzt. Für die chemische Zusammensetzung der dünnen Eisenoxidschichten und die Überprüfung der Sauberkeit des Substrates wird AUGER-Elektronen-Spektroskopie benutzt. Um die Topographie und die Oberflächenmorphologie zu untersuchen, wird die Beugung langsamer Elektronen (LEED) bzw. die Spot-Profil-Analyse der Beugungsreflexe (SPA-LEED) verwendet. Der theoretische Hintergrund zu diesen beiden Messmethoden wird in den nächsten beiden Abschnitten erläutert.

2.1.1 AUGER-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Der AUGER-Effekt, auch AUGER-MEITNER-Effekt genannt, beruht auf einem strahlungslosen Energieübertrag der Elektronen in der Atomhülle. Ein Elektron wird z.B. durch ein Primärelektron aus der inneren Schale herausgelöst. Ein Elektron aus einer energetisch höheren Schale kann in die entstandene Lücke hinunterfallen (d.h. energetisch abgeregt werden). Die dabei frei werdende Energie wird entweder als Photon (Röntgenstrahlung) oder strahlungsfrei an ein weiteres Elektron abgegeben. Im zweiten Fall wird das Elektron als AUGER-Elektron emittiert (Abbildung 2.1). Aus diesem Grund nennt man den AUGER-Effekt auch inneren Photoeffekt. Die Signale der AUGER-Elektronen werden nach den beteiligten Energieniveaus benannt.

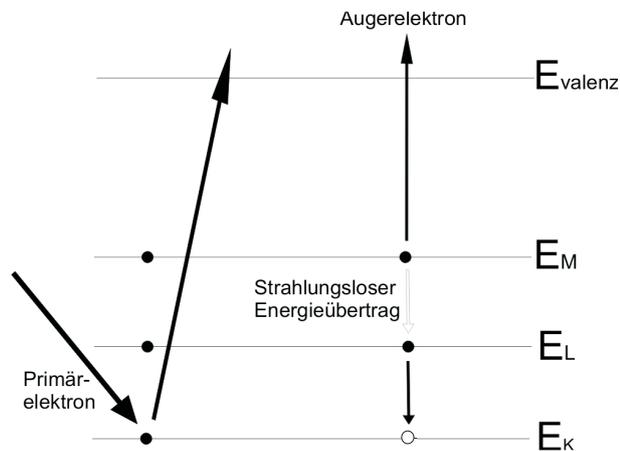


Abbildung 2.1: AUGER-Effekt

Die kinetische Energie der AUGER-Elektronen hängt dabei, im Gegensatz zu XPS (engl.

X-Ray Photoelectron Spectroscopy), nicht von der Anregungsenergie sondern nur von den beteiligten Energieniveaus ab (Gleichung 1).

$$E_{\text{kin}}^{\text{Auger}} = E_K - E_L - E_M - \phi \quad (1)$$

$E_{\text{kin}}^{\text{Auger}}$	kinetische Energie des AUGER-Elektrons
E_K	Energieniveau des herausgeschlagenen Elektrons
E_L	Energieniveau des abzuregenden Elektrons
E_M	Energieniveau des AUGER-Elektrons
ϕ	Austrittsarbeit

Die in dieser Arbeit relevanten Energieübergänge (bei einer Primärenergie von 3 keV) sind $E(\text{Ag}_{MNN}) = 351 \text{ eV}$, $E(\text{O}_{KLL}) = 503 \text{ eV}$ und $E(\text{Fe}_{LMM}) = 703 \text{ eV}$ [8].

Da die mittlere freie Weglänge von Elektronen in einem Festkörper bei dieser Energie nur wenige Ångström beträgt, ist die Oberflächensensitivität gewährleistet.

Um eine quantitative Auswertung der Peakverhältnisse durchzuführen, wird die Ableitung der am Detektor gemessenen Anzahl an Elektronen nach der Energie $I = \frac{dN(E)}{dE}$ gebildet [8]. Somit wird die mit der Energie konstant ansteigende Anzahl an Primärelektronen aus dem Spektrumuntergrund entfernt. In Abbildung 2.2 ist ein AUGER-Spektrum des sauberen Silbersubstrates zu sehen.

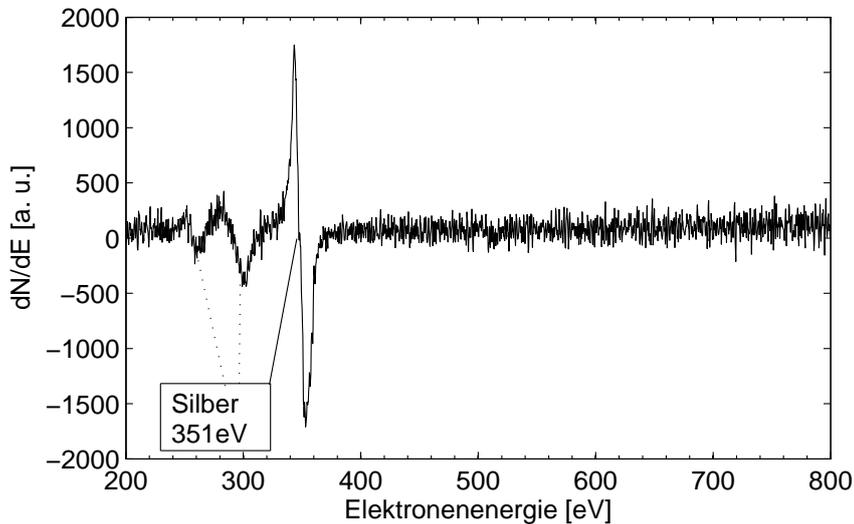


Abbildung 2.2: AUGER-Spektrum des sauberen Silbersubstrates

Für eine Analyse der stöchiometrischen Zusammensetzung der Eisenoxidschicht wird das Peak-to-Peak-Verhältnis gebildet. Dazu wird das Untergrundrauschen von der Signalintensität abgezogen. Da die Intensität bei der AUGER-Elektronen-Spektroskopie elementabhängig ist, muss bei der Verhältnisbildung noch ein Sensitivitätsfaktor S berücksichtigt werden. Beispielhaft ist dies für das Verhältnis Stoffmengen von Eisen zu Sauerstoff in Gleichung 2 ausgeführt.

$$\frac{n(Fe)}{n(O)} = \frac{I(Fe) \cdot S(O)}{I(O) \cdot S(Fe)} \quad (2)$$

Der Sensitivitätsfaktor S der Elemente lässt sich in Abbildung 2.3 ablesen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Elemente sind die Sensitivitätsfaktoren $S(O) = 0.5$, $S(Fe) = 0.2$ und $S(Ag) = 1.0$. Über die so gebildeten Verhältnisse lässt sich abschätzen, welches Eisenoxid (s. Abschnitt 2.2.3) auf dem Silbersubstrat entstanden ist.

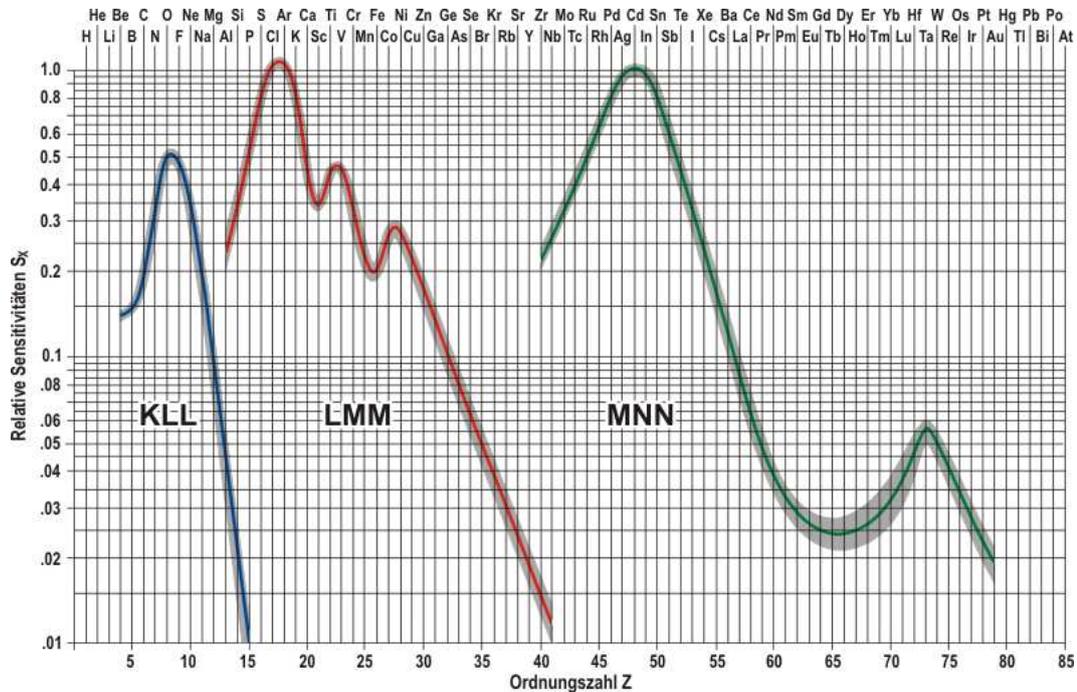


Abbildung 2.3: Elementabhängige Sensitivitätsfaktoren bei der AUGER-Elektronen-Spektroskopie. Entnommen aus [8]; Bearbeitet in [9].

2.1.2 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Bei der Beugung langsamer Elektronen an einer Kristalloberfläche werden Energien im Bereich von 10 eV bis 500 eV verwendet, was Wellenlängen von 2.74 Å bis 0.55 Å entspricht. Da diese Wellenlängen in der Größenordnung des Kristallgitters liegen, können die Elektronen an dem Kristallgitter gebeugt werden. Das Beugungsbild liefert hierbei statistische Informationen über die Kristallinität und Oberflächenmorphologie wie z.B. Stufenkanten und Terrassenbreiten. Dagegen sind direkt abbildende Methoden wie STM (Scanning-Tunneling-Microscopy) besser geeignet um lokale Defekte in der Oberfläche zu detektieren. Die niedrige Energie der Elektronen erhöht die Oberflächensensitivität, da Elektronen mit dieser Energie in Festkörpern nur eine geringe freie Weglänge von 1 Å bis 10 Å aufweisen.

Beugungsbedingung

Für die Beugung an den Kristallebenen werden die Elektronen als parallele, ebene Welle angenommen. Die Atome des Gitters befinden sich dabei in Kristallebenen im Abstand d . Wird nun ein Teil der Welle an der ersten Ebene gebrochen und ein anderer Teil der

Welle an der zweiten Ebene, so haben diese beiden Teile der Welle einen Gangunterschied Δ (Gleichung 3).

$$\Delta = 2d \cdot \sin(\Theta) \quad (3)$$

Anschaulich ist dies in Abbildung 2.4 dargestellt.

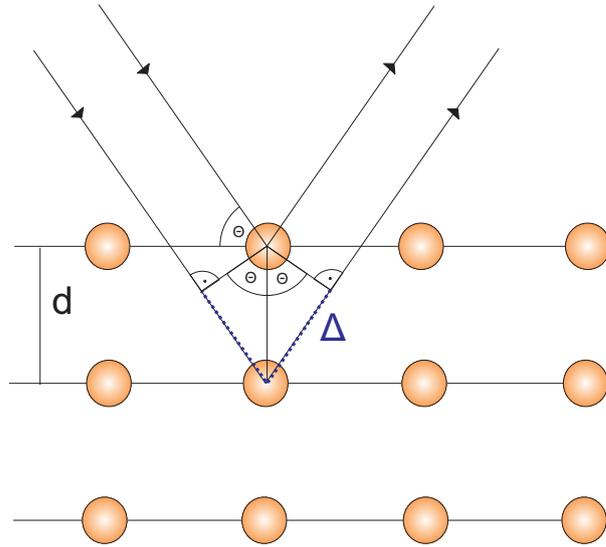


Abbildung 2.4: Beugung am Kristall

Dabei ist Θ der Einfallswinkel, Δ der Gangunterschied und d der Lagenabstand

Für konstruktive Interferenz muss der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ sein. Die BRAGG-Bedingung ist in Gleichung 4 angegeben.

$$\Delta = S \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\Theta) \quad (4)$$

S ist eine dimensionslose Größe und wird *Streuphase* genannt. Da sie direkt erkennen lässt, ob destruktive oder konstruktive Interferenz vorliegt, wird sie häufig an Stelle der Energie angegeben. Dabei wird der Zusammenhang der DE-BROGLIE-Wellenlänge λ mit der Energie E über den Impuls p verwendet (Gleichung 5). m_e ist die Ruhemasse des Elektrons.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2m_e E}} \quad (5)$$

Eingesetzt in Gleichung 4 ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der Streuphase S , dem Lagenabstand d und der Energie E :

$$S = \frac{d \cdot \sin(\Theta) \sqrt{2m_e E}}{\pi\hbar} \quad (6)$$

Bei senkrechtem Einfall ($\Theta = 90^\circ$) ergibt sich somit Gleichung 7 bzw. 9.

$$S = 0.1628 \frac{1}{\text{\AA} \sqrt{\text{eV}}} d \cdot \sqrt{E} \quad (7)$$

$$\Updownarrow \quad (8)$$

$$E[\text{eV}] = 37.6 \text{\AA}^2 \left(\frac{S}{d} \right)^2 \quad (9)$$

Wenn die Streuphase S ganzzahlig ist, tritt konstruktive Interferenz auf. Dies nennt man *In-Phase*. Bei halbzahligen Streuphasen erhält man destruktive Interferenz, d.h. die Reflexe verschwinden. Das ist die *Out-Phase*.

EWALD-Kugel

Für konstruktive Interferenz muss die LAUE-Bedingung (Gleichung 10) erfüllt sein.

$$\vec{G} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (10)$$

Dabei ist \vec{k}_i der Wellenvektor der einfallenden Welle und \vec{k}_f der Wellenvektor der ausfallenden Welle. \vec{G} ist der reziproke Gittervektor, der sich aus den MILLERSCHEN Indizes h , k und l und den reziproken Basisvektoren \vec{a}^* , \vec{b}^* und \vec{c}^* wie folgt zusammensetzt.

$$\vec{G} = h \cdot \vec{a}^* + k \cdot \vec{b}^* + l \cdot \vec{c}^* \quad (11)$$

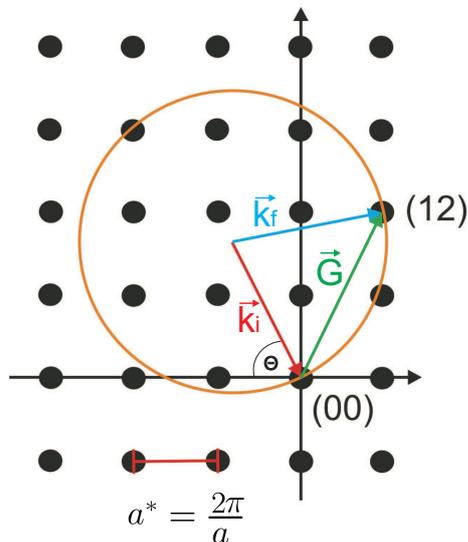


Abbildung 2.5: EWALD-Kugel zur Überprüfung der LAUE-Bedingung: \vec{k}_i ist der einfallende Wellenvektor, \vec{k}_f der ausfallende Wellenvektor, \vec{G} der Gittervektor, Θ der Einfallswinkel und a^* die Länge des reziproken Basisvektors. Wenn $\vec{G} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ erfüllt wird, d.h. der ausfallende Wellenvektor \vec{k}_f auf dem Kreis auf einen reziproken Gitterpunkt zeigt, ist dieser Reflex vorhanden. Grafik aus [10].

Um die Abstände der Reflexe im Beugungsbild zu erklären wird die LAUE-Bedingung mit Hilfe der EWALD-Konstruktion verdeutlicht. Zur besseren Veranschaulichung wird das reziproke Gitter eines kubisch primitiven Kristallgitters im Zweidimensionalen betrachtet (Abbildung 2.5). Mit Hilfe des Gittervektors \vec{G} ist vom Ursprung (00) jeder

Punkt im reziproken Gitter erreichbar. Um mit der LAUE-Bedingung (Gleichung 10) zu prüfen, ob ein Reflex im Beugungsbild vorhanden ist, wird die EWALD-Kugel konstruiert. Dazu wird ein Kreis mit dem Radius der Länge des einfallenden Wellenvektors \vec{k}_i so gezeichnet, dass der Anfang des einfallenden Wellenvektors \vec{k}_i mit dem Mittelpunkt des Kreises übereinstimmt und die Spitze des einfallenden Wellenvektors \vec{k}_i auf den Ursprung (00) zeigt. Da der ausfallende Wellenvektor \vec{k}_f auf Grund der Impulserhaltung die gleiche Länge wie der einfallende Wellenvektor \vec{k}_i haben muss, liegt die Spitze des ausfallenden Wellenvektors \vec{k}_f auf jeden Fall auf dem Kreis. Ist diese Position auf dem Kreis mit dem Gittervektor \vec{G} erreichbar, tritt konstruktive Interferenz auf.

Der Radius der EWALD-Kugel hängt dabei von der Länge des einfallenden Wellenvektors \vec{k}_i und damit von der Energie der Elektronen ab.

An einer Oberfläche befinden sich in Richtung Vakuum die nächsten Gitterpunkte weiter entfernt als die Kohärenzlänge der Elektronen beträgt (s. Gleichung 21). Die Kohärenzlänge gibt an, in welchem Bereich die Elektronen als kohärente Welle betrachtet werden können und somit die Beugungstheorie dieser Welle gilt. Die Gitterpunkte sind damit für die Elektronen unendlich weit entfernt. Reziprok gesehen bedeutet dies, dass die reziproken Gitterpunkte unendlich dicht beieinander liegen. Somit bekommt man für das reziproke Gitter einer Oberfläche Beugungsstangen (s. Abbildung 2.6). Hierbei treten überall dort Reflexe auf, wo die EWALD-Kugel die Beugungsstangen schneidet. Für höhere Energien wird die EWALD-Kugel größer. Da die größere EWALD-Kugel mehr Stangen schneidet, treten für höhere Energien mehr Reflexe im Beugungsbild auf.

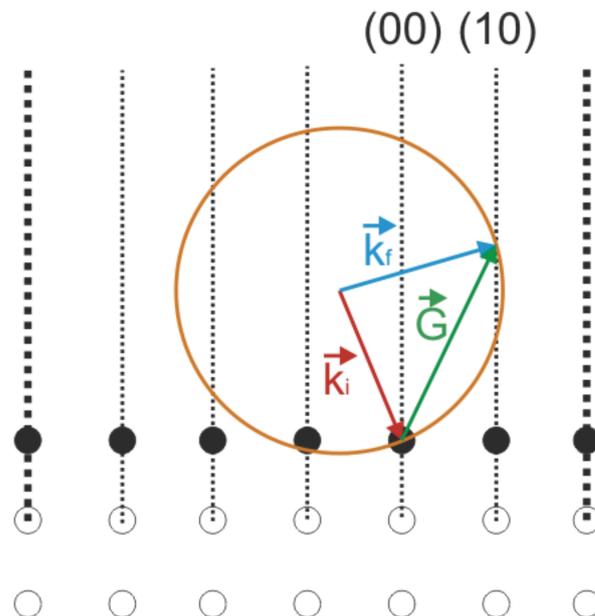


Abbildung 2.6: EWALD-Kugel für eine Oberfläche: Die reziproken Gitterpunkte werden durch Beugungsstangen ersetzt, so dass an allen Schnittpunkten zwischen der EWALD-Kugel und den Beugungsstangen Reflexe auftreten. Grafik aus [10].

Überstrukturen

In der Oberflächenphysik treten häufig Überstrukturen auf. Dabei entstehen periodische Strukturen mit einem ganzzahligen Vielfachen der Oberflächeneinheit zelle. Beispielhaft

ist in Abbildung 2.7 eine 2x3 Überstruktur dargestellt. Die Gittervektoren \vec{a} und \vec{b} sind zwei- bzw. dreimal so lang wie die Gittervektoren der darunterliegenden Oberflächeneinheitszelle. Im reziproken Raum ist der reziproke Gittervektor \vec{a}^* senkrecht zu \vec{b} und der reziproke Gittervektor \vec{b}^* senkrecht zu \vec{a} . D.h. in einem rechtwinkligen 2D-System ist die Richtung des realen Gittervektors und des reziproken Gittervektors gleich. Die Länge des reziproken Gittervektors ist in einem rechtwinkligen System $|\vec{a}^*| = \frac{2\cdot\pi}{|\vec{a}|}$. Dementsprechend sind in dem Beugungsbild einer Überstruktur mehr Reflexe zu finden als bei dem Beugungsbild der zugrunde liegenden Kristalloberfläche.

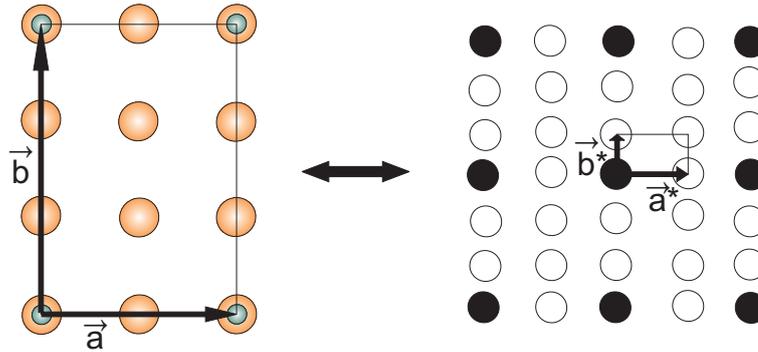


Abbildung 2.7: 2x3 Überstruktur auf einer kubisch primitiven Oberfläche. Links ist der reale Raum dargestellt, wobei die großen Punkte das Grundgitter darstellen und die kleinen Punkte die Überstruktur. Rechts sind die Reflexe im reziproken Raum gezeichnet. Die ausgefüllten Punkte sind das Beugungsbild der kubisch-primitiven Oberfläche, die weißen Kreise entsprechen den Überstrukturreflexen.

2.1.3 Analyse des Spotprofiles bei Beugung langsamer Elektronen (SPA-LEED)

Um genauere Aussagen über ein Beugungsbild treffen zu können, wird in diesem Abschnitt die Beugung der Materiewellen eines Elektrons an dem Atomgitter betrachtet. Dazu wird die kinematische Näherung verwendet, die die Mehrfachstreuung der Elektronen vernachlässigt und von einer schwachen Wechselwirkung der Elektronen mit dem Festkörper ausgeht. Um exaktere Ergebnisse zu erhalten, müsste die dynamische Beugungstheorie verwendet werden, was aber einen deutlich höheren Rechenaufwand bedeutet [11].

Für die Streuung von Materiewellen an einem Atom gilt.

$$\psi_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{r}) = f_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \cdot e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \quad (12)$$

Mit

\vec{k}_i Wellenvektor der einfallenden Welle

\vec{k}_f Wellenvektor der gestreuten Welle

\vec{r} Position des streuenden Atoms

f_0 atomarer Formfaktor

Der atomare Formfaktor hängt von der Elektronendichte ab und ist für Atome des selben Elementes identisch. Da der Beitrag eines Atoms zum Formfaktor in einer Einheitszelle von der Position abhängt, hat jedes Atom in einer Einheitszelle seinen eigenen Formfaktor f_n . Bei der Beugung am n-ten Atom im zweidimensionalen Kristallgitter an der Position \vec{r}_n kommt es außerdem zu einer Phasenverschiebung von $\phi = \vec{K} \cdot \vec{r}_n$ mit dem Streuvektor $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ ¹. Die gebeugte Welle am n-ten Atom hat die Form.

$$\psi_n(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{r}_n) = f_n(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \cdot e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} \quad (13)$$

Da im Beugungsbild die Intensität I aller gebeugten Wellen zusammen gemessen wird, müssen die einzelnen gebeugten Wellenfunktionen aufsummiert werden.

$$I = \left| \sum \psi_n \right|^2 = I_o \cdot \underbrace{\left| e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \right|^2}_{=1} \cdot \frac{1}{N} \left| \sum_n f_n(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} \right|^2 \quad (14)$$

Durch das Betragsquadrat geht an dieser Stelle die Phaseninformation verloren, so dass es nicht mehr möglich ist, von der Intensität auf die Position der einzelnen Atome an der Oberfläche zurückzuschließen.

In der kinematischen Näherung wird die Oberfläche in Oberflächeneinheitenzellen mit unendlicher Tiefe aufgeteilt (Abbildung 2.8). Auf diese Weise kann der veränderte Formfaktor von z.B. Stufenkanten berücksichtigt werden.

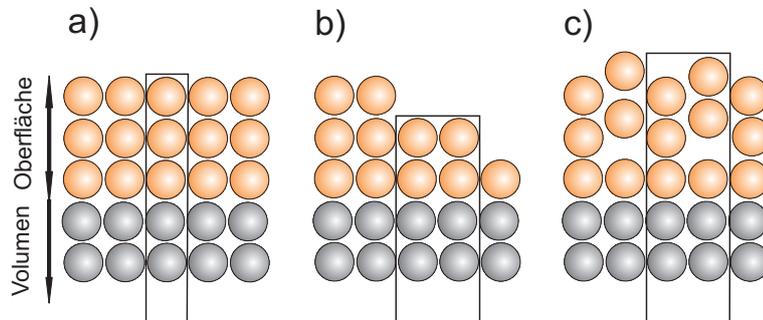


Abbildung 2.8: Oberflächeneinheitenzellen in der kinematischen Näherung a) idealer Kristall b) Stufenkanten c) Überstruktur

Die Position des n-ten Atoms lässt sich dann über den Ortsvektor der Einheitszelle \vec{R}_l und der Position des Atoms innerhalb der Einheitszelle \vec{u}_m beschreiben.

$$\vec{r}_n = \vec{R}_l + \vec{u}_m \quad (15)$$

Der Formfaktor f_m ist dabei für ein Atom an der Position \vec{u}_m in allen Einheitszellen l gleich, daher wird für die Indizierung des Formfaktors nur m benötigt. Eingesetzt in die Intensität aus Gleichung 14 ergibt sich hiermit

¹Ist die LAUE-Bedingung aus Gleichung 10 erfüllt, so ist der Gittervektor \vec{G} gleich dem Streuvektor \vec{K}

$$I = I_0 \cdot \frac{1}{N} \left| \sum_{l,m} f_m(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \cdot e^{i\vec{K} \cdot (\vec{K}_l + \vec{u}_m)} \right|^2 \quad (16)$$

$$= I_0 \cdot \underbrace{\frac{1}{N} \left| \sum_l e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_l} \right|^2}_G \cdot \underbrace{\left| \sum_m f_m(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{u}_m} \right|^2}_F. \quad (17)$$

In Gleichung 17 lässt sich der erste Term zu G , dem Gitterfaktor, und der zweite Term zu F , dem Strukturfaktor, zusammenfassen. Der Gitterfaktor beschreibt die Form und die Position der Reflexe in lateraler Richtung und ist somit bei der Profilanalyse der entscheidendere Teil. Die Änderung von der kinematischen Näherung zu der dynamischen Beugungstheorie ist in dem Strukturfaktor enthalten. In der kinematischen Näherung enthält der Strukturfaktor Informationen über die Superposition der (Einzel-)Streuung der Welle an den Atomen in den Einheitszellen und berücksichtigt dabei den Streufaktor der einzelnen Atome und die Phasenverschiebung auf Grund der Positionen der Atome. Die dynamische Beugungstheorie berücksichtigt darüber hinaus auch Mehrfachstreuung und inelastische Stöße.

Verbreiterung des Reflexprofils

Für einen idealen zweidimensionalen Kristall kann der Gitterfaktor G umgeschrieben werden zu

$$G_{ideal}(\vec{K}_{\parallel}) = \sum_n e^{i\vec{K}_{\parallel} \cdot (\vec{a}_x n_x + \vec{a}_y n_y)} \quad (18)$$

$$= \sum_{\vec{K}_{\parallel}} \delta(\vec{K}_{\parallel} - \vec{G}_{\parallel}). \quad (19)$$

Dabei sind \vec{a}_x und \vec{a}_y die Basisvektoren des zweidimensionalen Gitters, $n_x, n_y \in \mathbb{N}$ und \vec{G}_{\parallel} der laterale reziproke Gittervektor.

Anschaulich ist diese Darstellung eine andere Beschreibung der LAUE-Bedingung (Gleichung 10). Ist der Gittervektor \vec{G}_{\parallel} gleich dem Streuvektor \vec{K}_{\parallel} , so tritt konstruktive Interferenz auf.

Eine ideale Oberfläche weist eine sich perfekt wiederholende Struktur auf. Im reziproken Raum (durch Anwendung der Fouriertransformation) entstehen, wie bereits in Gleichung 19 beschrieben, unendlich scharfe Reflexe. Diese sich perfekt wiederholende Struktur wird jedoch zum Einen durch temperaturbedingte Schwingungen der Atome, zum Anderen aber vor allem durch Defekte auf der Oberfläche unterbrochen und die langreichweitige Ordnung geht verloren. Anschaulich lässt sich der Verlust der langreichweitigen Ordnung als gedämpfte Schwingung im realen Raum auffassen. Im reziproken Raum entspricht eine gedämpfte Schwingung einer LORENTZ-Funktion. Je kurzreichweitiger die Ordnung durch Defekte wird (also je gedämpfter die Schwingung ist), desto

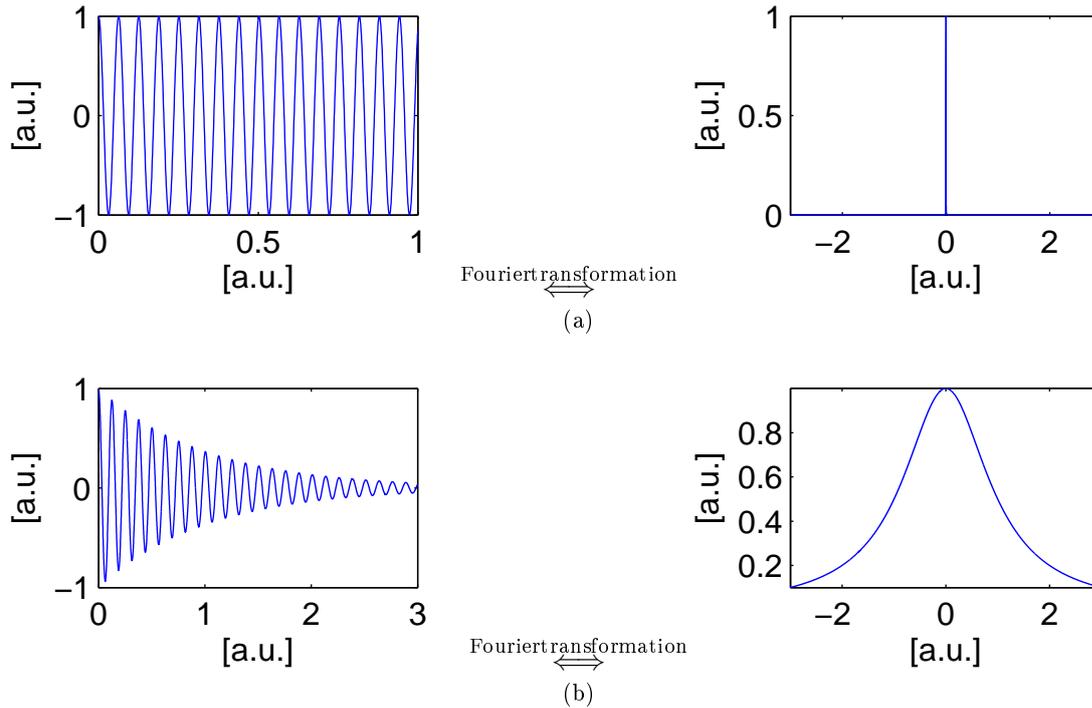


Abbildung 2.9: Verbreiterung des Reflexprofils durch Oberflächendefekte und thermische Bewegung. a) Der Reflex einer perfekten periodischen Struktur ist sehr schmal. b) Durch Defekte und thermische Bewegung wird die Periodizität der Oberfläche gestört. Dadurch wird das Reflexprofil durch Fouriertransformation (im reziproken Raum) zu einem breiten LORENTZ-Profil

breiter wird die LORENTZ-Funktion im reziproken Raum (Abbildung 2.9) [12].

Bei einem idealen Kristall entspricht die Verbreiterung nur der instrumentellen Verbreiterung. Die instrumentelle Verbreiterung entsteht durch die Energieverteilung der Elektronen, der Verbreiterung des Elektronenstrahls, der räumlichen Ausdehnung der Elektronenquelle und dem Strahldurchmesser. Da diese Verbreiterungen alle einem gaußförmigen Verlauf folgen, lässt sich die gesamte instrumentelle Verbreiterung auch durch eine GAUSS-Funktion beschreiben [13]. Für die reale Intensität I_{real} muss die Intensitätsfunktion eines idealen Kristalls I_{ideal} mit der gaußförmigen Instrumentfunktion $T(\vec{K})$ gefaltet werden.

$$I_{real} = I_{ideal} \otimes T(\vec{K}) \quad (20)$$

Das maximale Auflösungsvermögen der SPA-LEED-Optik kann aus der Halbwertsbreite des Reflexes eines nahezu idealen Kristalles in der *InPhase* bestimmt werden, da hier näherungsweise nur die instrumentelle Verbreiterung zu der Ausdehnung des Reflexes beiträgt. Experimentell ist die Bestimmung der Kohärenzlänge (auch Transferweite t genannt) an einem gut präparierten $Si(111)$ Kristall möglich (Gleichung 21). Die Kohärenzlänge gibt an, in welchem Bereich der Elektronenstrahl kohärent ist und die Struktur des Kristalles auflösen kann.

$$t = a_0 \frac{k_{10}}{\Delta k_x} \quad (21)$$

Dabei ist k_{10} der Abstand zwischen zwei Beugungsreflexen nullter und erster Ordnung, Δk_x die Halbwertsbreite des (00)-Reflexes und a_0 der dazugehörige nächste-Nachbar-Abstand zweier Atome an der Oberfläche [12].

Da $Ag(001)$ auch nach der Präparation keine näherungsweise perfekte Oberfläche aufweist, kann die Kohärenzlänge in dieser Arbeit nicht experimentell bestimmt werden. Typischerweise liegt die Transferweite der LEED-Optik bei 100 Å [14].

Reflex-Profil-Analyse und Einflüsse der Oberflächenmorphologie auf das Reflex-Profil

Für die Reflex-Profil-Analyse wird das Spot-Profil des (00)-Reflexes für variierende Energien der Elektronen aufgenommen und mit der Analysesoftware *ReflexFit* angepasst. Die Energie lässt sich mittels Gleichung 7 in die Streuphase S umrechnen. Mit der Analyse der Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Streuphase (H(S)-Analyse) lassen sich weitere Informationen über die laterale Oberflächenstruktur gewinnen. Sind auf der Oberfläche Terrassen vorhanden, so treten weitere Interferenzbedingungen in Abhängigkeit der mittleren Terrassenbreite Γ auf. Im einfachsten Fall, einer Oberfläche, die nur monoatomare Stufen aufweist, sollte die Halbwertsbreite der Reflexe mit der Streuphase S oszillieren.

Des Weiteren kann die Oberfläche Mosaike aufweisen. Durch die Verkippung der Oberfläche werden die Reflexe für höhere Energien bzw. höhere Streuphasen breiter. Bei einer gestuften Oberfläche bestehen die Beugungsstangen aus Strichabschnitten, die senkrecht zur Oberflächennormale sind. Bei einer *In-Phase*-Bedingung tritt nur der zentrale Peak auf, bei einer *Out-Phase*-Bedingung spaltet sich der Reflex auf. Zusammengefasst werden die Einflüsse ausgewählter Oberflächendefekte in Abbildung 2.10 dargestellt.

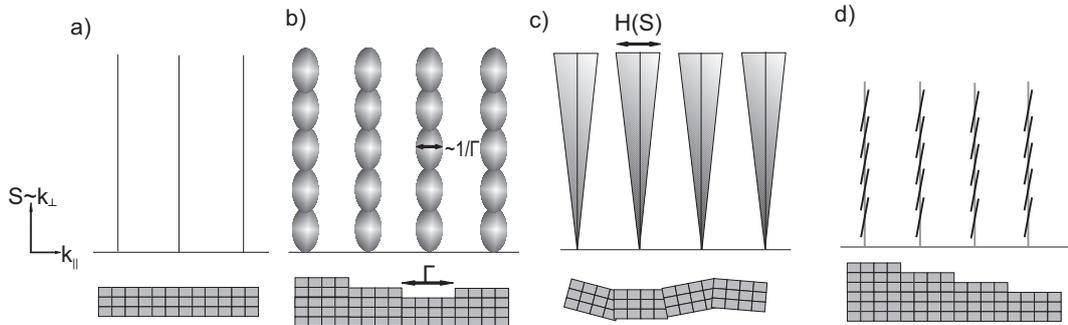


Abbildung 2.10: Einfluss der lateralen Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit der Streuphase. Unten ist jeweils das reale Gitter, oben sind die Beugungsstangen im reziproken Raum gezeigt. a) Idealer Kristall, b) Terrassen mit mittlerer Terrassenbreite Γ , c) Mosaike und d) gestufte Oberfläche

Mathematisch lassen sich die Einflüsse der lateralen Oberflächenmorphologie auf die Halbwertsbreite in Gleichung 22 darstellen.

$$H(S) = 100 \% BZ \left[\frac{1}{\pi} \cdot \frac{1 - \cos(2\pi \cdot S)}{\Gamma} + \sqrt{2} \cdot \Delta\nu \cdot S + i \right] \quad (22)$$

Mit

H Halbwertsbreite der angepassten Funktion

S	Streuphase
BZ	BRILLOUIN-Zone
Γ	mittlere Terrassenbreite
$\Delta\nu$	Varianz des Mosaikwinkels
i	Instrumentelle Verbreiterung

Durch Anpassung der Funktion an die Variation der Halbwertsbreite lässt sich aus der Steigung die Varianz des Mosaikwinkels $\Delta\nu$, aus der Periode der Oszillation über die Streuphase S (s. Gleichung 7) der Lagenabstand d , aus der Amplitude der Oszillation die mittlere Terrassenbreite Γ und aus dem Achsenabschnitt die instrumentelle Verbreiterung i bestimmen.

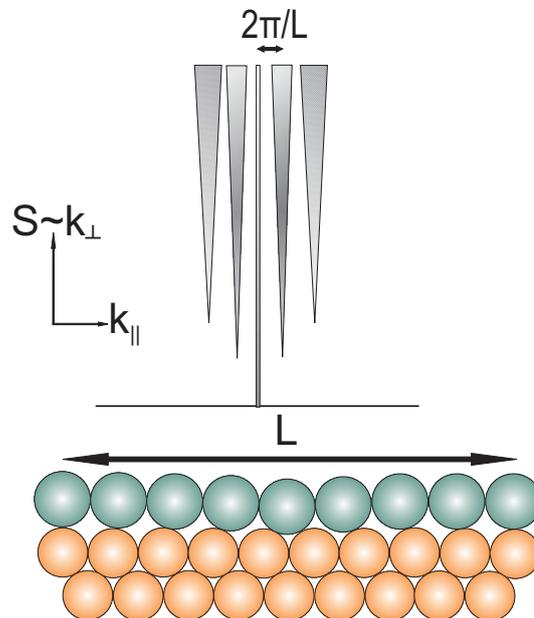


Abbildung 2.11: Aufspaltung der Beugungsstange bei Auftreten von Moiré-Mustern

Neben den in Abbildung 2.10 dargestellten Oberflächeneffekten können bei dünnen Schichten auch so genannte Moiré-Muster auftreten. Dabei sind die Gitterkonstanten zwischen Substrat und Schicht leicht unterschiedlich, so dass die Anzahl der Substratome nicht mit der Anzahl der Adsorbatome übereinstimmt. Im Beispiel in Abbildung 2.11 kommen neun Adsorbatome auf zehn Substratome. Die Adsorbatome nehmen bei solch einer Struktur mal Top-Plätze und mal Mulden-Plätze ein. Diese Höhenmodulation wirkt auf die gebeugten Elektronen wie ein Phasengitter. Im Beugungsbild führt dies zu einer Aufspaltung der Reflexe. Die Position der Satelliten ist antiproportional zu der Domainengröße L . Die Halbwertsbreite der Satelliten nimmt mit abnehmender Ordnung des Versetzungsnetzwerkes zu. Die Intensität des (schmalen) zentralen Reflexes wird mit steigender Elektronenenergie schwächer, während die Intensität der Nebenreflexe stärker wird [15, 16].

Des Weiteren können auf der Oberfläche noch Mosaik mit Vorzugsrichtung oder Facetten auftreten. Diese sind im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter relevant.

2.2 Materialsystem

Das verwendete Materialsystem besteht aus einem $Ag(001)$ -Kristall als Substrat, auf das eine Eisenoxidschicht aufgebracht wird. Auf einige für diese Arbeit relevanten Eisenoxidphasen wird im Abschnitt 2.2.3 eingegangen.

2.2.1 Silber

Silber gehört mit der Ordnungszahl 47 zu den Übergangsmetallen und weist mit $\sigma = 62 \cdot 10^6 \frac{A}{V \cdot m}$ die höchste elektrische Leitfähigkeit aller Elemente auf. Die Schmelztemperatur liegt bei $T_{SP} = 1234.93 \text{ K}$. Silber kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten Struktur (fcc) mit einer Volumengitterkonstanten von $a_0 = 4.09 \text{ \AA}$ aus (Abbildung 2.12).

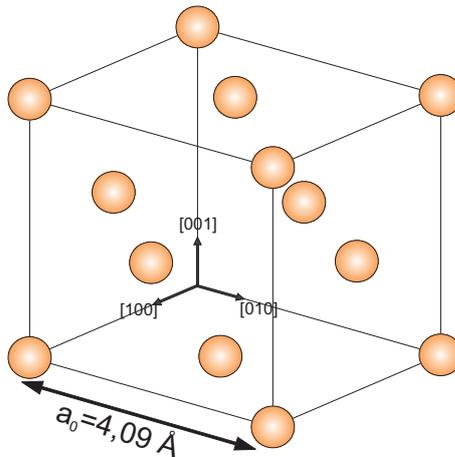


Abbildung 2.12: Volumeneinheit zelle eines Silberkristalles (fcc)

Als Substrat dient in dieser Arbeit ein Silbereinkristall mit (001)-Orientierung. In Abbildung 2.13 sind zwei verschiedene Ebenen des (001)-Silberkristalles dargestellt. In Abb. 2.13 a) ist die Oberfläche zu sehen. In der Oberflächenphysik wird statt der Volumeneinheit zelle die Oberflächeneinheit zelle betrachtet. Im Falle von $Ag(001)$ ergibt sich dadurch eine kubisch primitive Einheitszelle. Die Gitterkonstante der kubisch primitiven Einheitszelle ist um den Faktor $\sqrt{2}$ kleiner als die kubisch-flächenzentrierte Volumeneinheit zelle. Somit ist der Abstand zum nächsten Nachbarn auf der Oberfläche $a_{N.N.} = 2.89 \text{ \AA}$. Der Querschnitt in Abbildung 2.13 b) zeigt die Lagenabstände in dem Silbereinkristall. Damit ergibt sich eine Stufenhöhe von $d = 2.05 \text{ \AA}$.

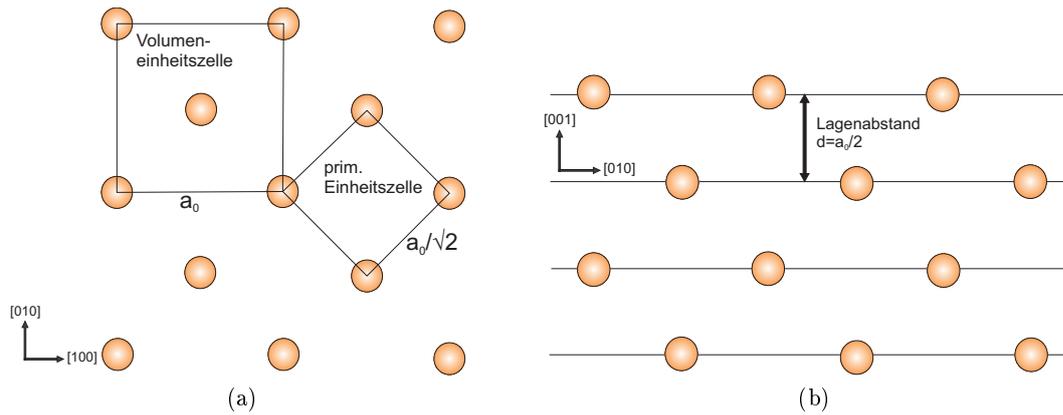


Abbildung 2.13: Ebenen im (001)-Silbereinkristall a) Oberfläche und b) Querschnitt. Die kubisch primitive Oberflächeneinheitszelle ist um den Faktor $\sqrt{2}$ kleiner als die kubisch-flächenzentrierte Volumeneinheitszelle.

2.2.2 Eisen

Eisen wächst bei Raumtemperatur in einer kubisch-raumzentrierten Kristallstruktur (bcc) auf $Ag(001)$ auf. Die Gitterkonstante beträgt $a_0 = 2.87 \text{ \AA}$. Die Beugungsbilder von $Fe(001)$ und $Ag(001)$ sehen ähnlich aus, da beide eine kubische Struktur aufweisen und die Beugungsbilder um 90° zueinander verdreht sind. Die Verdrehung der Beugungsbilder um 90° zueinander setzt sich aus zwei 45° Drehungen zusammen. Da die Gitterkonstante von Eisen besser mit der Gitterkonstante der primitiven Einheitszelle von $Ag(001)$ übereinstimmt, wächst Eisen mit einer um 45° verdrehten Einheitszelle auf $Ag(001)$ auf. Im Beugungsbild besteht der Unterschied zwischen einem fcc-Gitter zu einem bcc-Gitter darin, dass die Beugungsbilder um 45° zueinander gedreht sind. Somit ist das Beugungsbild der Eisenschicht insgesamt um 90° zu dem Beugungsbild des Silbersubstrates gedreht.

2.2.3 Eisenoxide

In dieser Arbeit werden in zwei verschiedenen Verfahren (näher erläutert in Abschnitt 3.2.2 und Abschnitt 3.2.3) dünne Eisenoxidschichten hergestellt. Dabei können verschiedenen Eisenoxidphasen entstehen. Welches Eisenoxid entsteht, hängt von vielen Faktoren ab. Dazu gehören unter anderem Temperatur, Aufdampftrate, Sauerstoffdruck und die Kristallstruktur des Substrates. Das wesentliche Unterscheidungsmerkmal der Eisenoxidphasen liegt in der Oxidationsstufe des Eisens. Eisen tritt im Eisenoxid in den Oxidationsstufen *II* oder *III* bzw. in beiden Oxidationsstufen auf. In den nächsten Unterabschnitten werden die jeweiligen Eigenschaften der in dieser Arbeit relevanten Eisenoxidphasen erläutert.

FeO - Wüstit

Im Wüstit liegt das Eisen in Oxidationsstufe *II* vor. Das zweiwertige Eisenoxid kristallisiert in der kubischen Steinsalzstruktur (fcc) aus. Es hat eine Gitterkonstante von $a_0 = 4.33 \text{ \AA}$ und einen Lagenabstand $d = 2.17 \text{ \AA}$. Bei Raumtemperatur ist *FeO* im Vo-

lumen metastabil und zerfällt zu $4 FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe$ [17]. Neben den kubischen Beugungsbildern der (001)-Eisenoxidoberflächen, konnten im Rahmen dieser Arbeit auch hexagonale Beugungsbilder beobachtet werden. Betrachtet man die Raumdiagonale der Eisenoxidstruktur als Oberfläche ($FeO(111)$), so weist diese eine hexagonale Einheitszelle auf. Die $FeO(111)$ -Oberfläche hat eine Gitterkonstante von $a_{111} = 3.04 \text{ \AA}$ bis $3,1 \text{ \AA}$ [6],[18].

Fe_3O_4 - Magnetit

Magnetit ist ein Eisen(II, III)-Oxid. Die Kristallstruktur ist eine inverse Spinellstruktur. Die Sauerstoffatome bilden hierbei ein kubisch-flächenzentriertes Grundgitter. Die Spinellstruktur besteht aus 8 Sauerstoffgrundgittern, die zu einem kubischen Gesamtgitter zusammengesetzt werden. Die Spinellstruktur ist also in jede Richtung doppelt so groß wie das Grundgitter. Die tetraedrischen Plätze (A-Plätze) werden zu einem Achtel von $Fe(III)$ besetzt, wohingegen die Hälfte der oktaedrischen Plätze (B-Plätze) zu gleichen Teilen mit zwei- und dreiwertigen Eisenionen besetzt sind. Die restlichen Oktaeder- und Tetraederlücken sind unbesetzt. In Abbildung 2.14 ist sowohl das Sauerstoffgrundgitter als auch die inverse Spinellstruktur von Magnetit zu sehen. Fe_3O_4 hat eine Gitterkonstante von $a_0 = 8.396 \text{ \AA}$ und einen Lagenabstand von $d = \frac{a_0}{4} = 2.1 \text{ \AA}$ [19]. Auf Grund der inversen Spinellstruktur ist Magnetit ein Antiferrimagnet und potentiell geeignet für Anwendungen in der Spintronik.

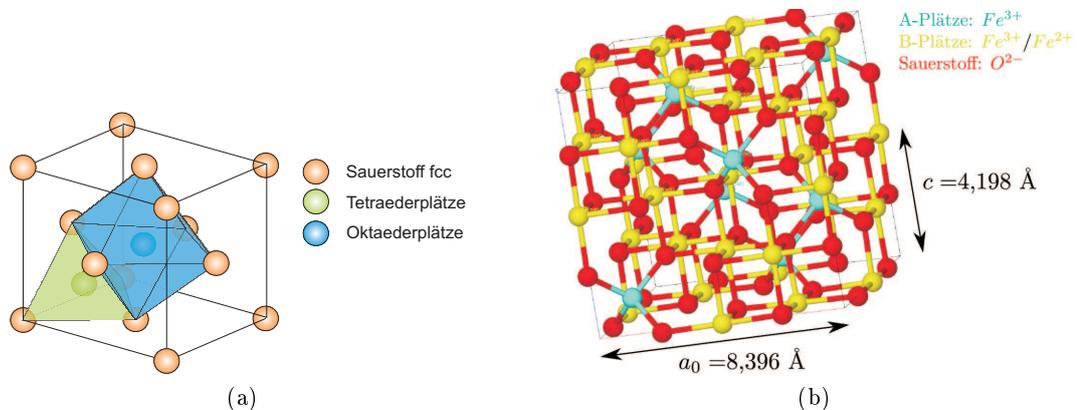


Abbildung 2.14: Struktur von Magnetit a) Sauerstoff bildet ein fcc Grundgitter. Ein Achtel der Tetraederlücken werden von $Fe(III)$ besetzt. Die Hälfte der Oktaederlücken werden zu gleichen Teilen mit $Fe(II)$ und $Fe(III)$ gefüllt. Die Gesamteinheitszelle von Magnetit besteht aus acht Sauerstoffeinheitszellen. b) Inverse Spinellstruktur. Grafik entnommen aus [20] .

$\gamma - Fe_2O_3$ - Maghemit

Maghemit ist ein reines $Fe(III)$ -Oxid und die Struktur ähnelt der des Magnetits, nur dass Oktaederlücken, die beim Magnetit mit zweiwertigen Eisenionen besetzt waren, unbesetzt sind. Die Gitterkonstante ist mit $a_0 = 8.33 \text{ \AA}$ bis 8.35 \AA [21] etwas kleiner als die des Magnetits. Der Lagenabstand beträgt $d = \frac{a_0}{4} = 2.08 \text{ \AA}$ bis 2.09 \AA .

2.2.4 Gitterfehlpassung der Eisenoxide zu $Ag(001)$

Beim epitaktischen Wachstum von Eisenoxidschichten auf $Ag(001)$ besteht ein möglicher Parameter für die Entstehung einer der Eisenoxidphasen darin, wie gut die Gitterparameter zwischen dem Substrat und der Schicht übereinstimmen. Dabei wird jeweils der Abstand zum nächsten Nachbarn in der Ebene $a_{N.N.}$ berücksichtigt. Die Gitterfehlpassung lässt sich mit Gleichung 23 bestimmen.

$$\text{Gitterfehlpassung} = \frac{|a_{N.N.}(\text{Schicht}) - a_{N.N.}(\text{Substrat})|}{a_{N.N.}(\text{Schicht})} \quad (23)$$

In Tabelle 2.1 sind die geometrischen Eigenschaften der Materialsysteme mit der jeweiligen Gitterfehlpassung zum $Ag(001)$ Substrat zusammengefasst. Auffällig ist hierbei, dass $FeO(001)$ die größte Gitterfehlpassung von den kubischen Adsorbaten hat. Die kubischen Eisenoxidoberflächen wie $Fe_3O_4(001)$ und $\gamma - Fe_2O_3(001)$ passen mit einer Gitterfehlpassung von 2-3% recht gut auf das $Ag(001)$ Substrat.

	a_0 [Å]	$a_{N.N.}$ [Å]	GFA	d [Å]
$Ag(001)$	4.09	2.89	-	2.05
$Fe(001)$	2.87	2.87	0.7 %	1.44
$FeO(001)$	4.33	3.06	5.5 %	2.17
$Fe_3O_4(001)$	8.40	2.97	2.7 %	2.10
$\gamma - Fe_2O_3(001)$	8.33	2.95	2.0 %	2.08

Tabelle 2.1: Bestimmung der Gitterfehlpassung (GFA) von (001)-Eisenoxidschichten auf $Ag(001)$ mit a_0 Gitterkonstante, $a_{N.N.}$ Abstand zum nächsten Nachbarn auf der Oberfläche und d Lagenabstand

Da im experimentellen Teil auch hexagonale Strukturen beobachtet wurden, soll an dieser Stelle auf die Gitterfehlpassung der Eisenoxide mit (111)-Orientierung auf $Ag(001)$ eingegangen werden. Dazu soll zunächst betrachtet werden, wie die Gitterfehlpassung zwischen einem kubischen Substrat und einer hexagonalen Schicht bestimmt werden kann, da hierbei nicht einfach der Abstand zum nächsten Nachbarn verwendet werden kann. In Abbildung 2.15 a) ist die (111)-Ebene eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls (das Grundgitter der hier betrachteten Eisenoxide) eingezeichnet. In Abbildung 2.15 b) ist die (111)-Ebene planar dargestellt. Die hexagonale Oberflächeneinheitszelle ergibt sich, wenn zu dem Dreieck eine weitere Reihe Atome hinzugefügt wird. Für die Gitterfehlpassung wird nun betrachtet, wie gut die Geometrie des Hexagons mit der Geometrie der kubisch-primitiven Oberflächeneinheitszelle von $Ag(001)$ übereinstimmt. Dazu wird ein gestauchtes Hexagon in das kubisch-primitive Gitter gezeichnet (Abbildung 2.15 c)). Die Geometrie dieser beiden Hexagone lässt sich durch zwei Parameter beschreiben. Dazu wird zum einen der Abstand der Atome in x-Richtung und zum anderen der Reihenabstand in y-Richtung betrachtet. Diese Abstände können durch geometrische Überlegungen bestimmt werden.

Die Gitterfehlpassung lässt sich dann, aufgeteilt in x- und y-Richtung, analog zu Gleichung 2.1 bestimmen. Die geometrischen Parameter der Eisenoxide mit (111)-Orientierung sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Da die Gitterkonstante von Fe_3O_4 und $\gamma - Fe_2O_3$ ähnlich groß ist, wird die Gitterfehlpassung für diese beiden Eisenoxide gemeinsam

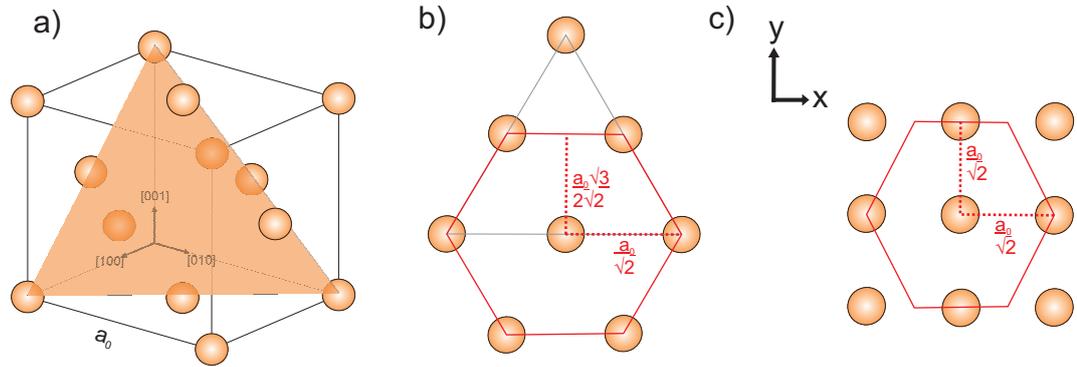


Abbildung 2.15: Gitterfehlanpassung von hexagonalen (111)-Eisenoxiden auf kubischem $Ag(001)$ a) (111)-Ebene im fcc-Gitter b) hexagonale (111)-Oberfläche c) Gestauchtes Hexagon auf der (001)-Oberfläche mit kubisch-primitiver Oberflächeneinheitszelle

betrachtet. Bei der Bestimmung der geometrischen Parameter muss für Fe_3O_4 und $\gamma-Fe_2O_3$ die Gitterkonstante durch den Faktor 2 geteilt werden, da bei der Überlegung zur Ermittlung der Gitterfehlanpassung nur das (halb so große) Sauerstoffgrundgitter betrachtet wurde.

	Richtung	$a_{N.N.,Ag}$ [Å]	$a_{(111)}$ [Å]	GFA
$FeO(111)$ $a_{FeO} = 4.33 \text{ Å}$	x	$\frac{a_{Ag}}{\sqrt{2}} = 2.89$	$\frac{a_{FeO}}{\sqrt{2}} = 3.06$	5.5 %
	y	$\frac{a_{Ag}}{\sqrt{2}} = 2.89$	$\frac{a_{FeO} \cdot \sqrt{3}}{2 \cdot \sqrt{2}} = 2.65$	8.3 %
$Fe_3O_4/\gamma-Fe_2O_3(111)$ $a_{Fe_3O_4} = 8.4 \text{ Å}$	x	$\frac{a_{Ag}}{\sqrt{2}} = 2.89$	$\frac{a_{Fe_3O_4}}{2 \cdot \sqrt{2}} = 2.97$	2.7 %
	y	$\frac{a_{Ag}}{\sqrt{2}} = 2.89$	$\frac{a_{Fe_3O_4} \cdot \sqrt{3}}{4 \cdot \sqrt{2}} = 2.57$	11 %

Tabelle 2.2: Bestimmung der Gitterfehlanpassung (GFA) von (111)-Eisenoxidschichten auf $Ag(001)$

Die Gitterfehlanpassung ist mit bis zu 11 % recht groß. Eine hohe Gitterfehlanpassung führt zu einer höheren Oberflächenenergie. Die hexagonale Orientierung der Eisenoxide auf dem $Ag(001)$ -Substrat ist somit energetisch ungünstig. Dennoch ist es möglich, dass Eisenoxide unter bestimmten energetischen Voraussetzungen (zum Beispiel durch Erwärmung) in einer hexagonalen Orientierung aufwachsen.

3 Präparation und Untersuchung der Eisenoxidschichten

In diesem Kapitel werden die experimentellen Grundlagen dieser Arbeit dargestellt. Im ersten Unterabschnitt werden die Funktionsweise und der Aufbau der verwendeten Präparations- und Untersuchungsmethoden in der **Ultra-Hoch-Vakuum-Kammer** (UHV) erläutert. Im zweiten Unterabschnitt gehe ich auf die Vorbereitung des Silbersubstrates und die beiden verwendeten Verfahren zur Herstellung der Eisenoxidschichten ein.

3.1 Verwendete Präparations- und Untersuchungsmethoden

In diesem Unterabschnitt werden die verwendeten Geräte in der Ultra-Hoch-Vakuum-Kammer beschrieben. Dazu wird zunächst der Aufbau der verwendeten UHV-Kammer dargestellt. Des Weiteren werden die verwendeten Geräte zur Herstellung und Charakterisierung der Eisenoxidschichten erläutert. Dabei dient die Sputterkanone zur Reinigung des Substrates. Der Eisenverdampfer wird für die Herstellung der Eisenoxidschichten verwendet. Ein AUGER-Elektronen-Spektroskopie und eine SPA-LEED-Optik werden zur Charakterisierung der Eisenoxidschichten genutzt.

3.1.1 UHV-Kammer

- 1) Ionengetter-Pumpe
- 2) Titan-Sublimator
- 3) Drehschieberpumpe
- 4) Turbomolekularpumpe
- 5) Plattenventil
- 6) Druckmessröhre Vorkammer
- 7) Druckmessröhre Hauptkammer
- 8) Manipulator
- 9) Elektrische Durchführung
- 10) SPA-LEED Optik
- 11) Auger-Optik
- 12) Eisenverdampfer
- 13) Sputterkanone
- 14) Gaseinlass (Ar und O₂)
- 15) Fenster

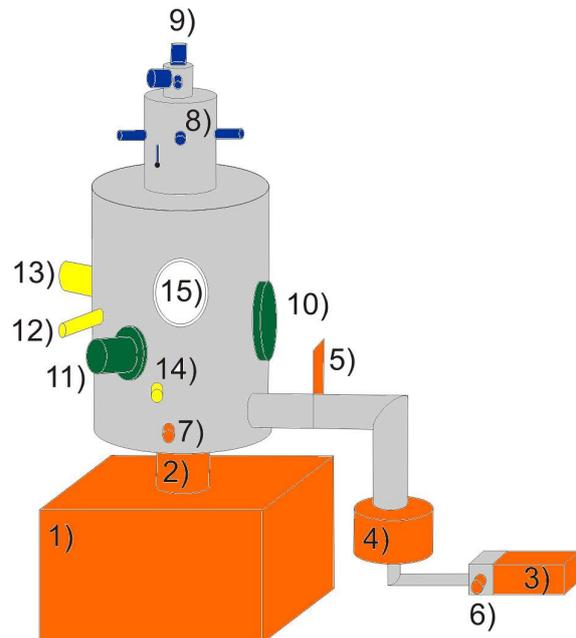


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der UHV-Kammer.

Orange sind alle Bauteile, die zur Vakuumerzeugung bzw. zum Druckmessen verwendet werden. Die blau eingefärbten Bauteile gehören zum Manipulator der Probe. Die Messinstrumente sind grün koloriert. Die verwendeten Apparaturen zur Probenpräparation sind gelb dargestellt.

Das Aufwachsen und Untersuchen der Eisenoxidschichten auf Silber findet im **Ultra-Hoch-Vakuum** (UHV) statt. Ultra-Hoch-Vakuum bedeutet, dass in der Kammer ein Druck von $p < 1 \cdot 10^{-9}$ mbar herrscht. Im Wesentlichen gibt es zwei Gründe, warum das Experiment im UHV durchgeführt werden muss. Zum einen sollte die Verunreinigung

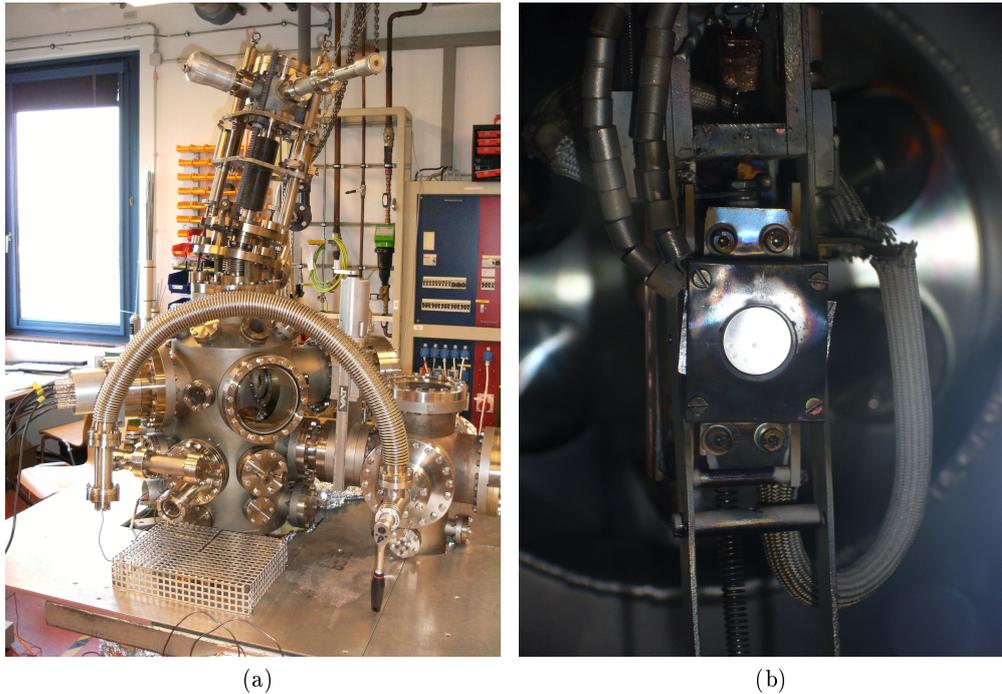


Abbildung 3.2: Fotos von der UHV-Kammer a) Gesamte UHV-Kammer mit Manipulator b) Substrat auf dem Probenhalter

der Oberfläche durch Fremdatome vermieden werden. In diesem Druckbereich dauert es mehrere Stunden, bis sich eine Atomlage Fremdatome auf der Oberfläche angelagert hat. Im Gegensatz dazu ist bei Atmosphärendruck die Probenoberfläche in der Zeit von wenigen Nanosekunden mit einer Atomlage Fremdatome bedeckt. Zum anderen werden bei den verwendeten Messmethoden Elektronen auf die Probe beschleunigt. Bei Atmosphärendruck ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen kleiner als der Abstand zwischen Elektronenemission und Probe und eine Messung wäre somit unmöglich.

Erreicht wird dieser Druck durch Kombination mehrerer Vakuumpumpen. Zunächst wird mit einer Drehschieberpumpe ein Vorvakuum erzeugt. Dieses wird benötigt, da die Turbomolekularpumpe erst ab einem Druck kleiner als $p \leq 10^{-2}$ mbar eingesetzt werden kann. Zusätzlich ist noch eine Ionengetter-Pumpe an die UHV-Kammer angeschlossen. Bereits mit diesen Pumpen kann ein Druck von $p < 1 \cdot 10^{-9}$ mbar realisiert werden. Des Weiteren befindet sich in der Kammer noch ein Titan-Sublimator mit dem bei Bedarf weitere Restgasionen gegettert werden können. Der Aufbau der Kammer ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Die verwendeten Pumpen sind orange dargestellt. Zusätzlich zu den Pumpen befindet sich noch sowohl zwischen der Turbomolekularpumpe und der Drehschieberpumpe als auch in der Hauptkammer je eine Druckmessröhre. Die Turbomolekularpumpe kann mit Hilfe eines Plattenventils von der Hauptkammer getrennt werden.

In Abbildung 3.1 blau eingezeichnet sind alle Komponenten, die zur Manipulation der Probe verwendet werden. Damit ist es möglich, die Probe in der Kammer in alle Raumrichtungen zu bewegen und zu verkippen. Das Silbersubstrat ist auf einer festen Halterung spannungsfrei montiert und elektrisch zum Rest der Kammer isoliert. Auf dem Manipulator ist noch eine elektrische Durchführung zur Probe zu finden. Mit dieser

lässt sich die Probe erden oder auf ein Potential legen. Auch die Anschlüsse für ein Thermoelement und ein Heizfilament werden an dieser Stelle nach außen geführt.

Die gelb eingefärbten Bauteile in Abbildung 3.1 werden zur Probenpräparation verwendet. Die Funktionsweise des Verdampfers und der Sputterkanone werden in den Unterabschnitten 3.1.2 und 3.1.3 erläutert. Zur Untersuchung der Probe werden AES und SPA-LEED verwendet. Diese Bauteile sind in Abbildung 3.1 grün koloriert. Die Funktionsweisen werden in den Unterabschnitten 3.1.4 und 3.1.5 erklärt.

3.1.2 Sputterkanone

Die Sputterkanone wird verwendet, um Fremdatome von der Oberfläche zu entfernen. Dazu wird in die Kammer Argongas bis zu einem Druck von $p(\text{Ar}) \approx 5 \cdot 10^{-5}$ mbar eingelassen. An der Sputterkanone wird das Argon durch Elektronenstöße ionisiert. Dazu werden in der Sputterkanone die durch Glühemission erzeugten Elektronen beschleunigt und ionisieren durch Stöße die Argon-Atome. Die Argon-Ionen werden durch ein angelegtes elektrisches Feld in Richtung Probenoberfläche beschleunigt. Durch Stoßkaskaden werden die Fremdatome von der Oberfläche abgelöst. Schematisch ist dieser Vorgang in Abbildung 3.3 dargestellt. Um die gesamte Oberfläche zu reinigen, wird der Ionenstrahl mittels Ablenkplatten rasterförmig über die Probe geführt. Um zu überprüfen, ob genügend Argongas eingelassen wurde und die Probe getroffen wird, kann der Strom an der geerdeten Probe gemessen werden. Dieser sollte im Bereich von $I_{P,Sputt} = 2 - 3 \mu\text{A}$ liegen.

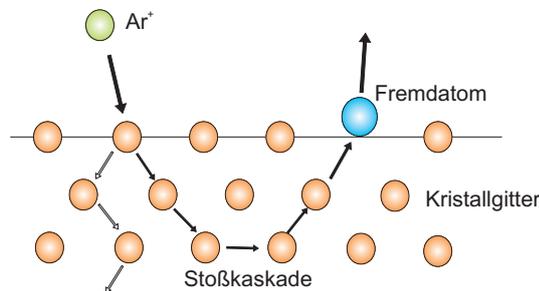


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung einer Stoßkaskade beim Sputtern

3.1.3 Eisenverdampfer

Für die Herstellung der Eisen- bzw. Eisenoxidschichten wird Molekularstrahlepitaxie (MBE, engl. **M**olecular **B**eam **E**pitaxy) verwendet. Dazu wird ein Verdampfer, wie er schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt ist, verwendet. Als Verdampfergut dient eine Eisenpatrone. An die Eisenpatrone kann eine positive Hochspannung angelegt werden. Um die Eisenpatrone herum befindet sich ein Wolframdraht als Filament. Wird eine positive Hochspannung an die Eisenpatrone angelegt, so werden die aus dem Filament ausgelösten Elektronen auf die Eisenpatrone beschleunigt. Diese wird durch die Elektronenstöße erhitzt und Eisenatome sublimieren. Mit dem gemessenen Strom an der Eisenpatrone I_{Fe} lässt sich die Leistung an der Patrone berechnen. In unserem Fall wurde eine Leistung von $P_{Fe} = 25 \text{ W}$ verwendet. Bei dieser Leistung ist die Sublimationsrate konstant bei $\sim 1 \frac{\text{Hz}}{\text{Sek.}}$. Mit einem drehbaren Shutter lässt sich die Öffnung

des Verdampfers verschließen, so dass eine definierte Menge Eisen verdampft werden kann. Zur Überprüfung der verdampften Eisenmenge befindet sich ein Schwingquarz vor dem Shutter. Die Grundeigenfrequenz des Schwingquarzes liegt bei $f_0 = 10$ MHz. Die Frequenzänderung des Schwingquarzes ist proportional zur aufgedampften Masse Δm .

$$\Delta f = \frac{f_0^2 \cdot \Delta m}{\rho_{Qu} \cdot N \cdot A} \quad (24)$$

Dabei ist ρ_{Qu} die Dichte des Quarzes, $N = 1.67 \cdot 10^6$ Hz·mm und A die bedampfte Quarzfläche.

Der äußere Teil des Verdampfers besteht aus einem wassergekühlten Kupferkörper.

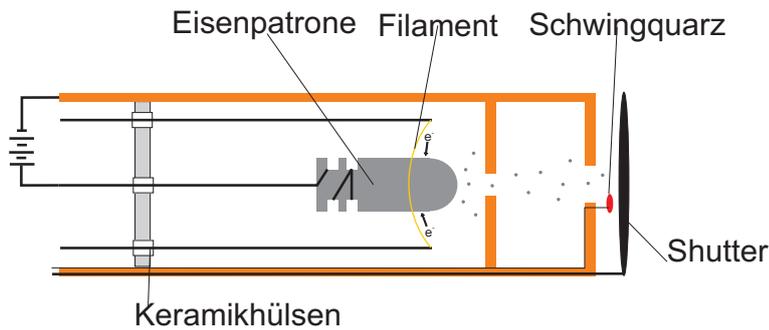


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des Eisenverdampfers

3.1.4 AUGER-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Die **AUGER-Elektronen-Spektroskopie** (AES) wird verwendet, um die chemische Zusammensetzung der Probe zu untersuchen. Die Optik der AES besteht im Wesentlichen aus drei Teilen: Der Elektronenquelle, dem Analysator und dem Detektor. In der Elektronenquelle werden die Elektronen durch Glühemission am Filament freigesetzt. Diese werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt und durch elektrische Linsen fokussiert (Abbildung 3.5 rechts). Als Beschleunigungsspannung wurde $U_{\text{Fil,Auger}} = 2$ kV verwendet.

Wie in Abschnitt 2.1.1 bereits erläutert wurde, hängt die kinetische Energie der AUGER-Elektronen nicht von der Energie der Primärelektronen ab. Den Analysator (CMA, engl. **cylindrical mirror analysator**) können nur die Elektronen passieren, deren kinetische Energie zu den Einstellungen des Analysators passt. Der Analysator besteht aus zwei Zylindern, wobei der äußere Zylinder auf einem negativen Potential liegt. Die Elektronen werden im resultierenden elektrischen Feld abgelenkt. In Abbildung 3.5 sind die möglichen Wege der Elektronen im Analysator skizziert. Im Fall a) haben die Elektronen eine zu hohe kinetische Energie und werden nicht genügend abgelenkt. Im Fall b) weisen die Elektronen genau die kinetische Energie auf, um den Analysator zu passieren. Im Fall c) ist die kinetische Energie der Elektronen zu klein und die Elektronen werden zu stark abgelenkt. In Abhängigkeit vom angelegten Potential am Zylinder kann die kinetische Energie der Elektronen bestimmt werden.

Hinter dem Analysator werden die Elektronen mit einer Hochspannung auf den Elek-

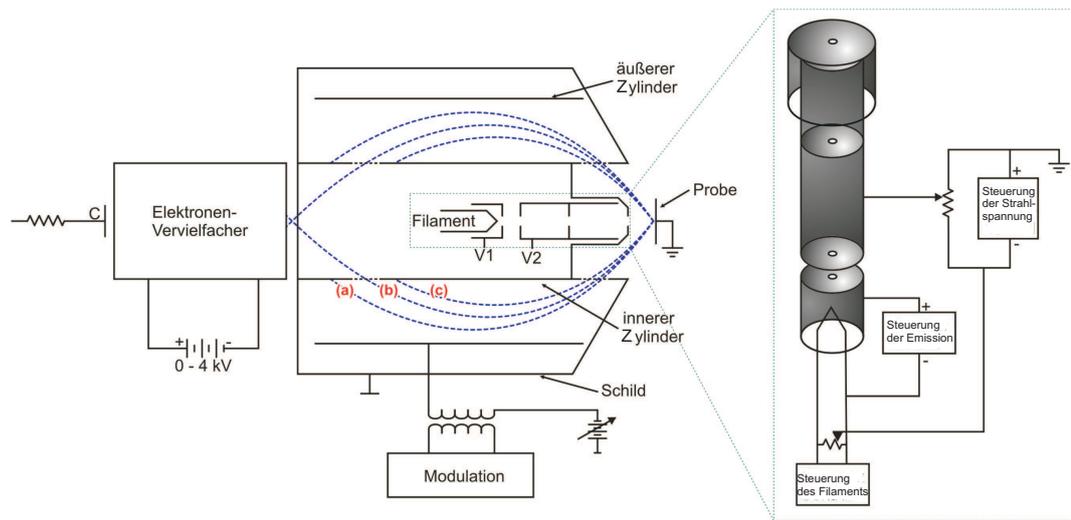


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau einer AES-Optik nach [22]. Gezeigt ist auf der linken Seite die Elektronenkanone im Zentrum der Optik, der Analysator mit innerem und äußerem Zylinder und der Elektronenvervielfacher. Im Analysator sind die drei möglichen Fälle für die Bahn der Elektronen in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen dargestellt: a) zu hohe kinetische Energie b) zu dem Analysatorparametern passende kinetische Energie und c) zu geringe kinetische Energie. Im rechten Teil der Grafik ist die Fokussier- und Beschleunigungseinheit der Elektronenkanone zu sehen. Grafik entnommen aus [9]

tronenvervielfacher beschleunigt. Im Channeltron findet eine weitere Vervielfachung der Elektronen statt, wobei die Anzahl der Elektronen immer noch proportional zur Anzahl der an der Probe emittierten Elektronen ist, so dass ein messbarer Strom detektiert werden kann.

Zum Justieren der Entfernung der Probe vor der AUGER-Optik wird das Signal der elastisch zurückgestreuten Elektronen verwendet.

Die Qualität des Spektrums (Signal zu Rausch Verhältnis) hängt stark von der Emissionsrate der Elektronenkanone und der Rauigkeit der Probe ab.

3.1.5 SPA-LEED

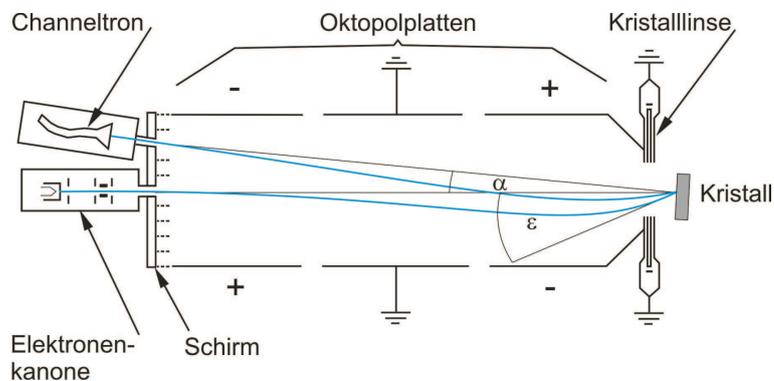


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau der SPA-LEED-Optik. Grafik entnommen aus [23].

Bei der verwendeten SPA-LEED Optik handelt es sich um eine Modifikation der LEED-Optik nach Henzler et al. [24]. In der konventionellen LEED-Optik wird das Beugungs-

bild auf einem Fluoreszenzschirm erzeugt. Dabei verdeckt die Elektronenkanone die Mitte des Beugungsbildes.

Beim SPA-LEED werden die gebeugten Elektronen mit einem Channeltron detektiert. Um das gesamte Beugungsbild aufnehmen zu können, werden die Elektronen in einem von Oktopolplatten erzeugten elektrischen Feld abgelenkt. Auf diese Weise ist es auch möglich, die Elektronenkanone und den Detektor im Experiment nebeneinander zu positionieren, so dass alle Reflexe aufgenommen werden können.

In Abbildung 3.6 wird der Strahlengang in der SPA-LEED-Optik schematisch dargestellt.

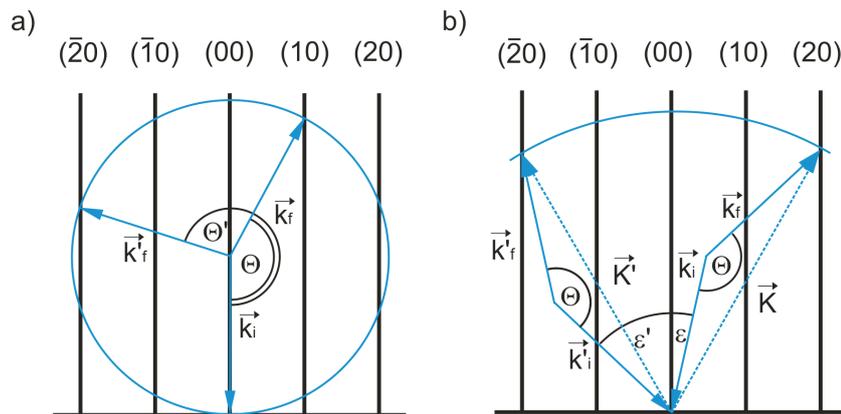


Abbildung 3.7: EWALD-Kugel für a) konventionelle LEED-Optik und b) SPA-LEED-Optik. Durch Variation des Einfallswinkels ϵ wird die EWALD-Kugel größer. Θ ist der Winkel zwischen einfallendem Wellenvektor \vec{k}_i und ausfallendem Wellenvektor \vec{k}_f . Grafik entnommen aus [23]

In der Elektronenkanone werden die thermisch angeregten Elektronen durch ein Triodensystem aus Kathode, WEHNELT-Zylinder und Anode beschleunigt. Das an der Anode angelegte Potential bestimmt die kinetische Energie der Elektronen und damit die Größe der EWALD-Kugel. Der Elektronenstrahl wird durch elektrische Linsen fokussiert. Im weiteren Strahlengang werden die Elektronen durch das elektrische Feld von drei Oktopolplatten abgelenkt. Durch das angelegte Potential an den Oktopolplatten wird der Einfallswinkel ϵ variiert. Bevor der Elektronenstrahl am Kristall gebeugt wird, wird er nochmals durch eine Kristalllinse fokussiert. Die gebeugten Elektronen werden wieder von der Kristalllinse fokussiert und im elektrischen Feld der Oktopolplatten abgelenkt. Um ein höheres Signal zu Rausch Verhältnis zu erhalten, werden Elektronen mit einer geringeren Energie an einem Suppressor herausgefiltert. Die Elektronen erzeugen im Channeltron Messimpulse, die mit der Software SPA4 ausgelesen werden. Durch Variation der Ablenkspannung an den Oktopolplatten wird der Einfallswinkel ϵ variiert und der laterale \vec{k} -Raum abgescannt. Durch Variation des Einfallswinkels wird die EWALD-Kugel im reziproken Raum gedreht. Dadurch entsteht eine EWALD-Kugel mit einem größeren Radius. Der Winkel Θ zwischen dem einfallenden Wellenvektor \vec{k}_i und dem ausfallenden Wellenvektor \vec{k}_f bleibt dabei konstant. Schematisch ist der Unterschied zwischen der EWALD-Kugel der konventionellen LEED Optik und der EWALD-Kugel der SPA-LEED Optik in Abbildung 3.7 dargestellt.

3.2 Probenpräparation

In diesem Abschnitt wird zunächst die Vorbereitung des Silber-Substrates und anschließend das experimentelle Vorgehen bei den beiden verschiedenen verwendeten Methoden zur Herstellung der Eisenoxidschichten auf $Ag(001)$ erläutert.

3.2.1 Vorbereitung des Silber-Substrates

Das Silbersubstrat wird zur Vorbereitung in mehreren Sputter-Heiz-Zyklen gereinigt. Zum Sputtern wird das Substrat mit einem Heizfilament auf etwa 200°C geheizt. Dazu wird ein Filamentstrom von $I_{Fil} \approx 3.2\text{ A}$ benötigt. In die UHV-Kammer wird Argon bis zu einem Druck $p(Ar) \approx 5 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ eingelassen. Die Sputterkanone wird mit einer Beschleunigungsspannung $U_{Beam} = 2\text{ kV}$ und einem Emissionsstrom $I_{Emiss} = 18\text{ mA}$ betrieben. Der Argondruck wird so eingestellt, dass an der geerdeten Probe ein Strom $I_p = 2 - 3\ \mu\text{A}$ gemessen werden kann. Die Sputterzeit variiert je nach Verunreinigung zwischen 30 Minuten und einer Stunde. Da beim Sputtern die Oberfläche aufgeraut wird, muss nach jedem Sputterzyklus die Probe für eine Stunde auf 600°C geheizt werden. Durch das Heizen können Oberflächendefekte ausgeheilt werden. Zum Heizen wird an die Probe eine positive Spannung von $U_P = 700\text{ V}$ angelegt und das Heizfilament mit einem Strom von $I_{Fil} \approx 6.2\text{ A}$ betrieben. Die zusätzliche Spannung sorgt dafür, dass die Elektronen aus dem Heizfilament auf das Substrat beschleunigt werden und es, zusätzlich zur Strahlungswärme des Filaments, durch Stöße erwärmen. Gemessen wird die Temperatur mit einem Thermoelement. Nach einer Heizdauer von einer Stunde wird das Substrat mit einer Rate von $20\ \frac{^\circ\text{C}}{\text{Min}}$ abgekühlt. Abschließend wird jeweils mit AES und SPA-LEED kontrolliert, ob die Oberfläche des Silbersubstrates sauber und kristallin ist.

3.2.2 Aufdampfen einer Eisenschicht und Nachbehandlung in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Verfahren zur Herstellung von Eisenoxidschichten verwendet. Da in Voruntersuchungen nur reines Eisen auf $Ag(001)$ aufgedampft wurde [25], wird im ersten Verfahren zunächst eine Eisenschicht bei Raumtemperatur aufgedampft und erst dann bei verschiedenen Temperaturen in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre nachoxidiert. Der Filamentstrom wird so eingestellt, dass durch die Eisenpatrone ein Strom von $I_{Fe} = 25\text{ mA}$ fließt. Der Verdampfer wird mit einem Filamentstrom $I_{Fil,Fe} \approx 2.18\text{ A}$ und einer Spannung an der Eisenpatrone $U_{Fe} = 1000\text{ V}$ betrieben. Somit liegt an der Eisenpatrone eine Leistung $P_{Fe} = 25\text{ W}$ an. Bei dieser Leistung verdampft das Eisen mit einer konstanten Rate von ca. $1\ \frac{\text{Hz}}{\text{Sek.}}$. Die Menge des sublimierten Eisens wird mit einer Quarzwaage gemessen. In dieser Arbeit wurden für jede Probe 600 Hz Eisen aufgedampft. In vorherigen Arbeiten [25] entsprach bei dem selben Verdampfer 600 Hz einer Eisenschichtdicke von 8 bis 9 Monolagen. Die so aufgebraute Eisenschicht wurde mit AES und SPA-LEED untersucht.

Zum nachoxidieren wird in die UHV-Kammer Sauerstoff mit einem Druck von $p(O_2) = 3.0 - 3.5 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ eingelassen. Die Zeit zum Nachoxidieren beträgt eine

Stunde. Beim Nachoxidieren bei 200° C bzw. 400° C wird die Probe mit dem Heizfilament ($I_{Fil,200^{\circ}C} = 2.8 \text{ A}$, $I_{Fil,400^{\circ}C} = 5 \text{ A}$) und einer angelegten Spannung ($U_{P,200^{\circ}C} = 500 \text{ V}$, $U_{P,400^{\circ}C} = 600 \text{ V}$) geheizt. Dabei wird zunächst die Probe in wenigen Minuten auf die gewünschte Temperatur gebracht und erst dann der Sauerstoff eingelassen. Nach Abkühlen der Probe wurde die Eisenoxidschicht ebenfalls mit AES und SPA-LEED untersucht.

3.2.3 Reaktives Aufdampfen einer Eisenschicht und Nachbehandlung in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre

In dem zweiten Verfahren zur Herstellung von Eisenoxidschichten wird das Eisen direkt in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre ($p(O_2) = 3.4 - 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$) reaktiv aufgedampft. Dazu wird das Substrat mit Hilfe des Heizfilaments ($I_{Fil,200^{\circ}C} = 3.4 \text{ A}$, $I_{Fil,300^{\circ}C} = 4.2 \text{ A}$, $I_{Fil,400^{\circ}C} = 5.2 \text{ A}$) auf die gewünschte Temperatur (200° C, 300° C und 400° C) gebracht. Bei den ersten beiden reaktiv aufgedampften Eisenoxidschichten (200° C und 400° C) wird zuerst die Verschlussblende des Eisenverdampfers geöffnet und dann der Sauerstoff in die Kammer eingelassen. Bei den weiteren Proben (Wiederholung 400° C und 300° C) wird zuerst Sauerstoff eingelassen und dann mit dem Verdampfen begonnen. Der Eisenverdampfer wird mit den gleichen Parametern wie in der ersten Methode betrieben. Ebenso werden bei jeder Probe 600 Hz Eisen aufgedampft. Nach Abkühlen der Probe wird diese mit AES und SPA-LEED analysiert.

Um zu untersuchen, ob ein weiteres Lagern der Probe in Sauerstoffatmosphäre bei der jeweiligen Temperatur einen Einfluss hat, wurde die Probe bei der jeweiligen Aufdampf-temperatur für eine Stunde in der dünnen Sauerstoffatmosphäre gelagert. Auch nach diesem Schritt wurde die Schicht nach Abkühlen mit AES und SPA-LEED untersucht.

4 Messergebnisse und Auswertung

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse der Arbeit dargestellt und diskutiert. In dem ersten Unterabschnitt werden die Messergebnisse des verwendeten Silbersubstrates betrachtet. Dazu gehört das AUGER-Spektrum, das mit SPA-LEED aufgenommene Beugungsbild und die H(S)-Analyse. Aus den Messergebnissen können Rückschlüsse auf die Qualität des Substrates geschlossen werden. In den darauf folgenden Unterabschnitten werden die Messergebnisse der beiden Methode der Eisenoxidschichtherstellung präsentiert. Die Unterteilung besteht dabei zum einen in der Herstellungsmethode, zum anderen in der Herstellungstemperatur. Als Ergebnisse werden sowohl die zur Analyse der chemischen Zusammensetzung verwendeten AUGER-Spektren dargestellt als auch die zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie mit SPA-LEED aufgenommenen Beugungsbilder. Wo es möglich ist, wird auch eine Reflex-Profil-Analyse vorgenommen. Im letzten Unterabschnitt werden die ermittelten Ergebnisse und Auswertungen zusammengefasst.

4.1 Untersuchung des Silbersubstrates

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für alle hergestellten Eisenoxidschichten dasselbe Silbersubstrat verwendet. Nach der Untersuchung der Eisenoxidschicht wird die Schicht durch Sputter/Heizzyklen entfernt und das Substrat ausgeheilt. Um zu gewährleisten, dass die Substratoberfläche für alle hergestellten Eisenoxidschichten vergleichbar ist, wird vor jedem Aufdampfen das Silbersubstrat mittels AES und SPA-LEED untersucht. Exemplarisch werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der Untersuchung des Silbersubstrates dargelegt.

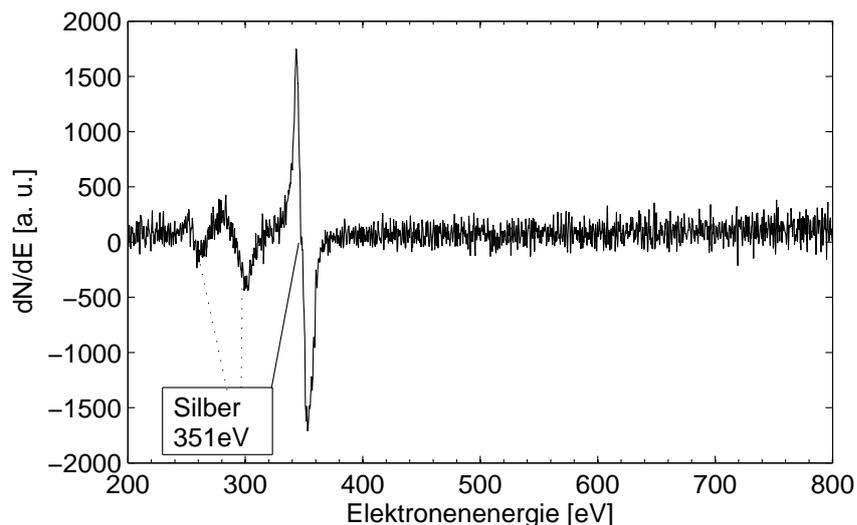


Abbildung 4.1: AUGER-Spektrum des sauberen Silbersubstrates

Zur Überprüfung, ob sich noch Fremdatome auf der Oberfläche befinden, wird ein AUGER-Spektrum des Silbersubstrates aufgenommen. Beispielhaft ist ein solches Spektrum in Abbildung 4.1 zu sehen. Gut zu erkennen sind die charakteristischen Peaks für den MNN -Übergang von Silber. Dabei liegt das Hauptsignal bei 351 eV. Des Weiteren

sind keine Verunreinigungen durch Kohlenstoff (bei 271 eV), Sauerstoff (bei 503 eV) oder Eisen (bei 703 eV) zu finden.

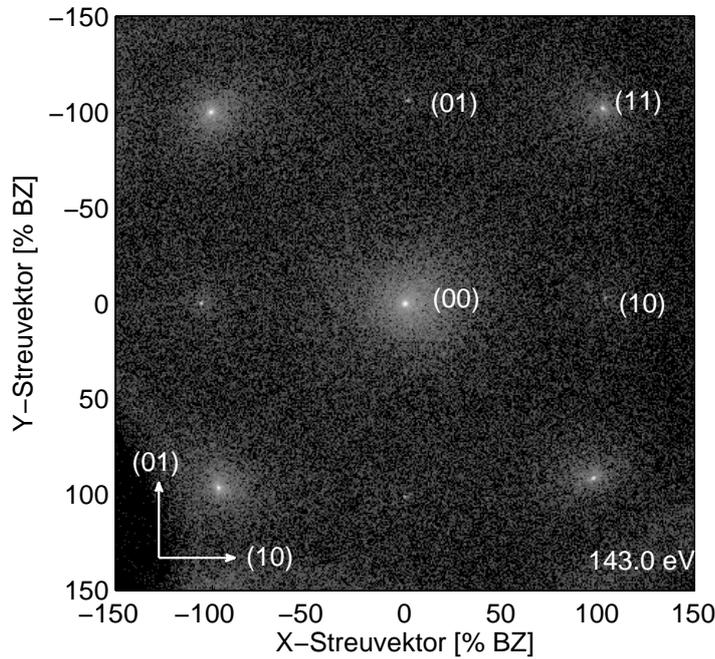


Abbildung 4.2: Beugungsbild des gereinigten Silbersubstrates bei einer Energie $E=143.0$ eV, welche einer Streuphase $S=4.0$ von $Ag(001)$ entspricht

Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie wird sowohl das zweidimensionale Beugungsbild als auch das Spotprofil des (00)-Reflexes betrachtet. In der SPA-LEED Software wird der Ausschnitt auf %BZ skaliert, wobei BZ für BRILLOUIN-Zone (die FOURIER-Transformierte der WIGNER-SEITZ-Zelle im reziproken Raum) steht. Somit bleiben die Abstände der Reflexe im Beugungsbild erhalten. In Abbildung 4.2 ist das zweidimensionale Beugungsbild des gereinigten Silbersubstrates zu sehen. Die verwendete Elektronenenergie ist bei diesem Beugungsbild 143.0 eV, welche bei $Ag(001)$ der Streuphase $S=4.0$ entspricht. Im Beugungsbild findet sich die kubische Struktur der $Ag(001)$ Oberfläche wieder. Gut zu erkennen ist in dieser Abbildung, dass die Beugungsreflexe erster Ordnung $\{10\} = ((01), (\bar{1}0), (0\bar{1}), (10))$ in dieser Phase schwächer als die Beugungsreflexe der nullten Ordnung (00) und der $\sqrt{2}$ ten-Ordnung $\{11\} = ((11), (1\bar{1}), (\bar{1}1), (\bar{1}\bar{1}))$ sind. Allgemein sind die Reflexe schmal und rund, was auf eine gute Kristallinität hinweist.

Um genauere Aussagen über die Qualität der Silbersubstratoberfläche machen zu können, wird das Spot-Profil des (00)-Reflexes in (01)-Richtung des Streuvektors für variierende Energie aufgenommen. Exemplarisch ist in Abbildung 4.3 ein aufgenommenes Reflexprofil bei der Energie $E = 80.5$ eV dargestellt. Skaliert auf die Oberflächeneinheit von Silber entspricht das einer Streuphase von $S=3$. Die Intensität wird in "counts-per-second" (CPS) angegeben. Die Messdaten lassen sich gut mit einer schmalen GAUSS-Funktion und einer breiten LORENTZ-Funktion anpassen.

Die Halbwertsbreite der GAUSS-Funktion ist konstant 1.2 ± 0.5 % BZ. Die gaussförmige

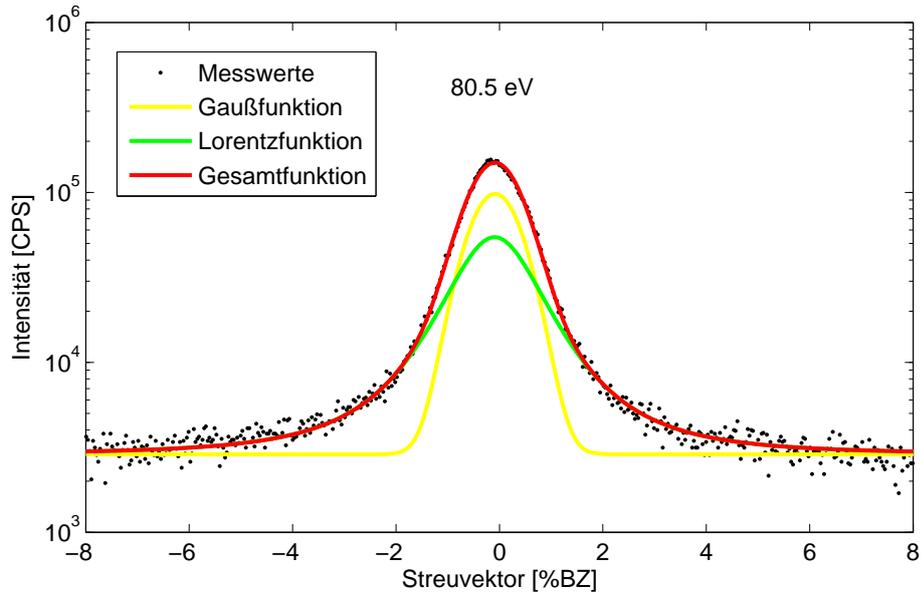


Abbildung 4.3: Exemplarisches Reflexprofil des (00)-Reflexes des Silbersubstrates bei einer Energie von 80.5 eV. Diese Energie entspricht bei $Ag(001)$ einer Streuphase $S=3$.

Verbreiterung wird, wie in Abschnitt 2.1.3 erläutert, durch die instrumentelle Verbreiterung der SPA-LEED Optik verursacht. Die Halbwertsbreite der LORENTZ-Funktion oszilliert mit der Streuphase S . In Abbildung 4.4 ist die Halbwertsbreite der LORENTZ-Funktion gegen die Streuphase S , skaliert auf die Oberflächeneinheit zelle von $Ag(001)$, aufgetragen. Durch Anpassung von Gleichung 22 an diese Oszillation liefert der Fit den Lagenabstand $d = 2.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$, die mittlere Terrassenbreite $\Gamma = 180 \pm 20 \text{ \AA}$, die Varianz des Mosaikwinkels $\Delta\nu = 0.01^\circ$ und die instrumentelle Verbreiterung $i = 1.6 \% BZ$. Die Größe der Fehler wird durch Variation der Parameter und dem Übereinstimmen der Werte zwischen der Funktion und den Messwerten abgeschätzt. Die untere Grenze der Fehler ist durch das maximale Auflösungsvermögen der SPA-LEED Optik von etwa 0.5 \AA gegeben.

Der Lagenabstand d liegt innerhalb des Fehlerbereiches bei dem Literaturwert des Lagenabstandes $d_{Ag(001)} = 2.05 \text{ \AA}$. Die für Silber große mittlere Terrassenbreite weist darauf hin, dass die Substratoberfläche gut ausgeheilt ist. Die Varianz des Mosaikwinkels um 0° ist vernachlässigbar klein. Da die Verbreiterung durch die SPA-LEED-Optik bereits in der Anpassung der GAUSS-Funktion an das Reflexprofil berücksichtigt wurde, kann die hier bestimmte instrumentelle Verbreiterung auf Defekte der Substratoberfläche wie Fehlstellen, Zwischengitteratome oder Stufenversetzungen zurückgeführt werden.

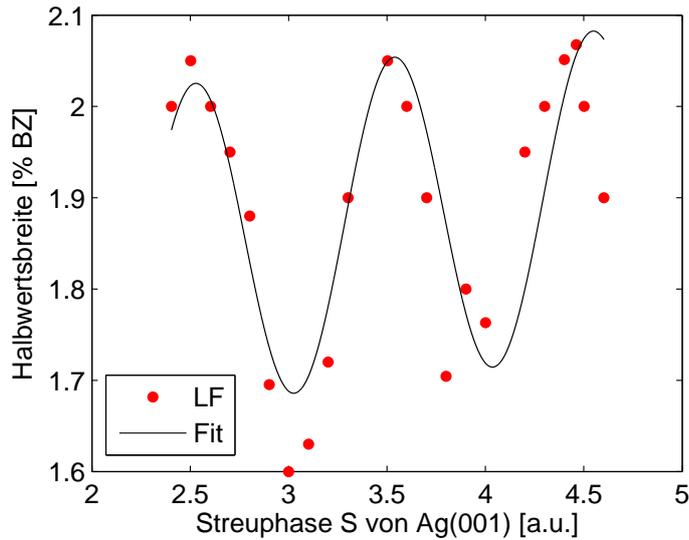


Abbildung 4.4: Halbwertsbreitenanalyse der LORENTZ-Funktion (LF). Durch Anpassung der Werte nach Gleichung 22 lassen sich die Parameter Lagenabstand $d = 2.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$, mittlere Terrassenbreite $\Gamma = 180 \pm 20 \text{ \AA}$, Varianz des Mosaikwinkels $\Delta\nu = 0.01^\circ$ und instrumentelle Verbreiterung $i = 1.6 \%BZ$ bestimmen.

4.2 Aufdampfen von Eisen und Nachbehandlung in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen

Bei der ersten Herstellungsmethode der Eisenoxidschichten wird zunächst eine Eisenschicht aufgedampft, die anschließend in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen nachbehandelt wird. In diesem Abschnitt sollen die Messergebnisse dieser Herstellungsmethode bei den verschiedenen Temperaturen dargestellt werden.

Herstellung der Eisenoxidschicht bei Raumtemperatur

In Übereinstimmung mit vorangegangenen Arbeiten [25], wurde auch in dieser Arbeit im SPA-LEED kein Reflex bei der bei Raumtemperatur aufgedampften Eisenschicht gefunden. Im AUGER-Spektrum in Abbildung 4.5 können jedoch deutlich die charakteristischen Signale von Eisen im Bereich von 600 eV bis 700 eV beobachtet werden. Bei 351 eV ist das Silber-Signal des Substrats zu sehen. Dies kann entweder an der dünnen Eisenschicht oder an Inselwachstum liegen. Des Weiteren sind noch Verunreinigungen von Kohlenstoff (bei 271 eV) und Sauerstoff (bei 503 eV) zu finden. Die Kohlenstoffverunreinigungen können zum einen aus dem Verdampfer auf die Oberflächen gelangen, z.B. durch das Heizfilament oder durch Ablagerung von Kohlenstoff auf der Eisenpatrone bei Belüftung der UHV-Kammer, oder zum anderen aus dem Filament der AUGER-Optik. In beiden Fällen könnte ein längeres Vorheizen der Filamente die Kohlenstoffverunreinigung minimieren. Die Sauerstoffverunreinigung wurde bereits in vorherigen Arbeiten [25] beobachtet und entsteht vermutlich durch eine Oxidation der Eisenpatrone beim Belüften der UHV-Kammer. Die Sauerstoffverunreinigung wurde in allen hergestellten Eisenschichten festgestellt. Das Peak-to-Peak Verhältnis liefert nach Gleichung 2 ein Verhältnis Eisen zu Sauerstoff von 6 zu 1 und ein Verhältnis Eisen zu Silber von 15 zu

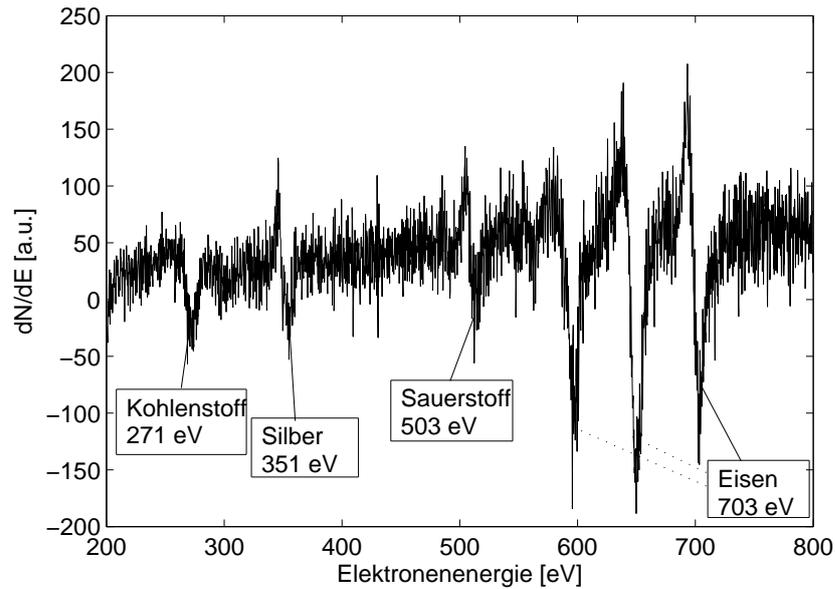


Abbildung 4.5: AUGER-Spektrum der bei Raumtemperatur hergestellten Eisenschicht

1.

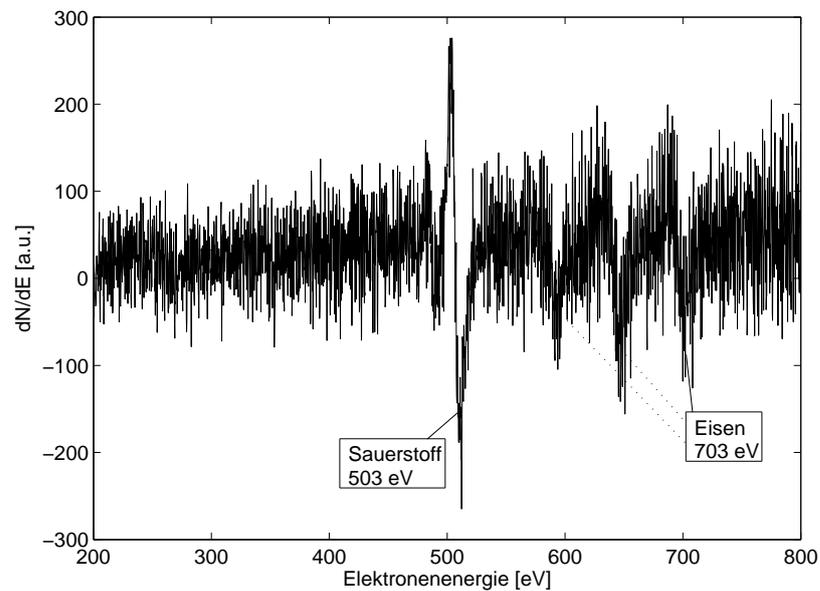


Abbildung 4.6: AUGER-Spektrum der bei Raumtemperatur hergestellten Eisenoxid-schicht

Auch nach der Sauerstoffbehandlung wurden keine Beugungsreflexe im SPA-LEED beobachtet. Das AUGER-Spektrum in Abbildung 4.6 hat ein deutlich schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis, was wahrscheinlich durch eine rauere Oberfläche zustande kommt. Deutlich zu erkennen ist das intensive Sauerstoffsignal bei 503 eV. Die Signale von Kohlenstoff und Silber lassen sich nicht mehr vom Rauschen trennen. Das Eisen-zu-Sauerstoff-Verhältnis liegt bei 1 zu 1. Dieses Verhältnis ist jedoch aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses mit einem relativ großen Fehler behaftet.

Herstellung der Eisenoxidschicht bei 200° C

Das AUGER-Spektrum der bei 200° C hergestellten Eisenoxidschicht ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Trotz eines niedrigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses sind die Signale von Sauerstoff und Eisen zu erkennen. Das Verhältnis von Eisen zu Sauerstoff lässt sich mit 7 zu 5 bestimmen. Das Silber-Signal bei 351 eV lässt sich zwar erahnen, eine quantitative Aussage ist aber aufgrund des hohen Hintergrundrauschens nicht möglich.

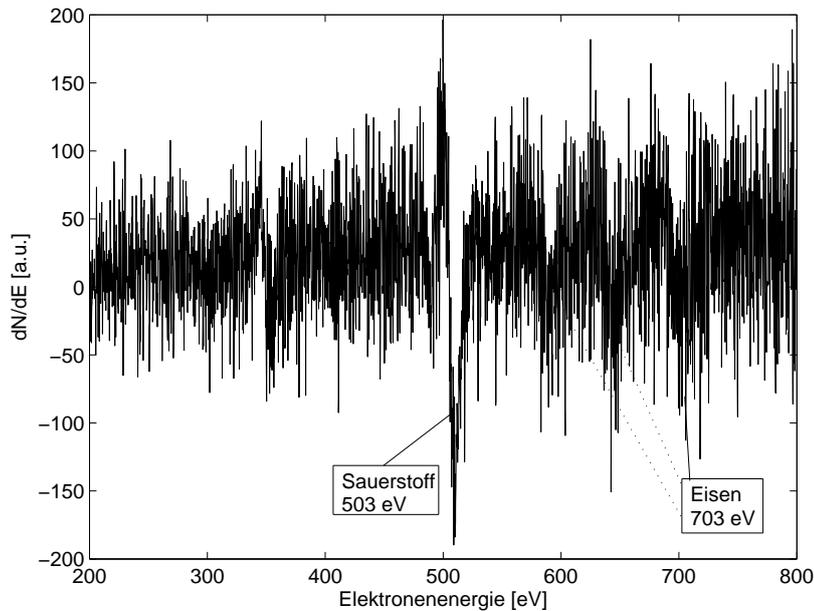


Abbildung 4.7: AUGER-Spektrum der bei 200° C hergestellten Eisenoxidschicht

In Abbildung 4.8 ist das Beugungsbild der bei 200° C hergestellten Eisenoxidschicht zu sehen. Dieses Beugungsbild wurde bei einer Energie $E = 80.5$ eV, welche einer Streuphase $S=3$ für $Ag(001)$ entspricht, aufgenommen. Zu erkennen sind zwei zueinander um 90° verdrehte 2×1 -Überstrukturen. Da die Oberflächeneinheitenzellen von Maghemit und Magnetit jeweils doppelt so groß sind wie die der $Ag(001)$ Oberflächeneinheitenzellen, würde man eine 2×2 -Überstruktur erwarten. Hierbei müsste ein weiterer Reflex in (11)-Richtung zu finden sein. Die Oberflächeneinheitenzelle von Wüstit ist in etwa genauso groß wie die des Silbersubstrates, so dass sich bei einer Wüstit-Schicht eine 1×1 -Überstruktur bilden würde. Ein schlüssiges Modell für eine 2×1 -Überstruktur wurde bisher nicht gefunden.

Allgemein sind die Reflexe mit einer Halbwertsbreite von 15 % BZ sehr breit, was auf eine schlechte Kristallinität hinweist. Aus diesem Grund konnte auch keine genauere Reflex-Profil-Analyse durchgeführt werden.

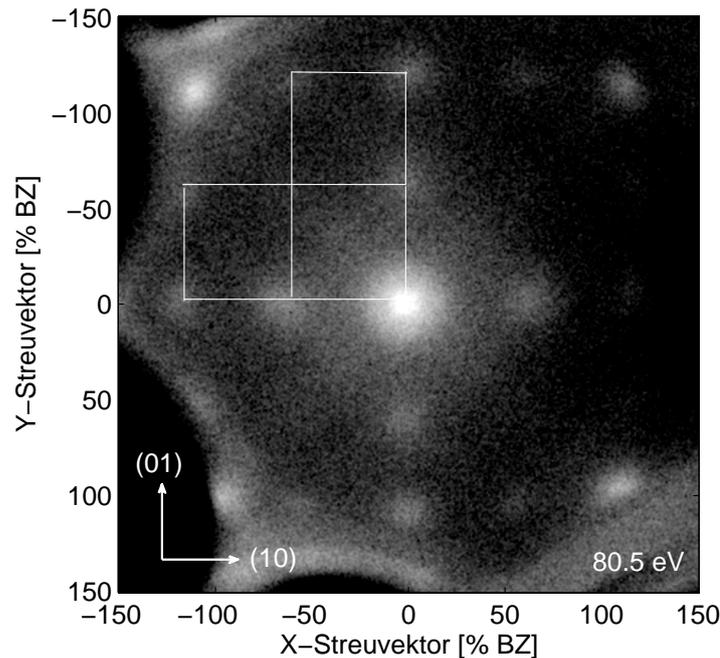


Abbildung 4.8: Beugungsbild der bei 200° C hergestellten Eisenoxidschicht bei einer Energie $E=80.5$ eV, die bei $Ag(001)$ der Streuphase $S=3.0$ entspricht. Eingezeichnet ist die Einheitszelle der beiden zueinander um 90° verdrehten 2x1 Überstrukturen

Herstellung der Eisenoxidschicht bei 400° C

In Abbildung 4.9 ist das AUGER-Spektrum der bei 400° C hergestellten Eisenoxidschicht zu sehen. Das Eisen-zu-Sauerstoff-Verhältnis ist bei Berücksichtigung der Sensitivitätsfaktoren 2 zu 1, wobei auch bei diesem Spektrum ein hohes Hintergrundrauschen das Signal überlagert. Der hohe Eisenanteil lässt darauf schließen, dass das vorhandene Eisen nicht vollständig mit dem Sauerstoff reagiert hat. Das Silbersubstrat ist im AUGER-Spektrum nicht zu erkennen.

Das 2D-Beugungsbild der bei 400° C hergestellten Eisenoxidschicht ist in Abbildung 4.10 zu sehen. Wie bei der 200° C Probe sind auch hier im Beugungsbild Überstrukturreflexe einer 2x1 Struktur schwach zu erkennen. Allerdings sind die Reflexe der 400° C Probe deutlich schmaler als die Reflexe der 200° C Probe. Somit ist bei der bei 400° C hergestellten Eisenoxidschicht eine höhere kristalline Ordnung vorhanden.

Beispielhaft ist in Abbildung 4.11 das Reflexprofil des (00)-Reflexes in (01)-Richtung bei einer Energie $E = 120.5$ eV dargestellt. Diese Energie entspricht einer Streuphase $S = 3.7$ für $Ag(001)$. Die Messwerte lassen sich mit zwei LORENTZ-Funktionen gut anpassen. Im Folgenden werden diese beiden Funktionen diskutiert.

Die Variation der Halbwertsbreite mit der Streuphase S für $Ag(001)$ ist für die erste LORENTZ-Funktion in Abbildung 4.12 und für die zweite LORENTZ-Funktion in Abbildung 4.13 dargestellt. Bei beiden $H(S)$ -Analysen ist eine Oszillation der Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Streuphase festzustellen. Durch Anpassung von Gleichung 22 an die Halbwertsbreiten ergibt sich für die erste LORENTZ-Funktion ein Lagenabstand $d = 2.6 \pm 0.5$ Å, eine mittlere Terrassenlänge $\Gamma = 50 \pm 10$ Å, eine Varianz des Mosaikwinkels

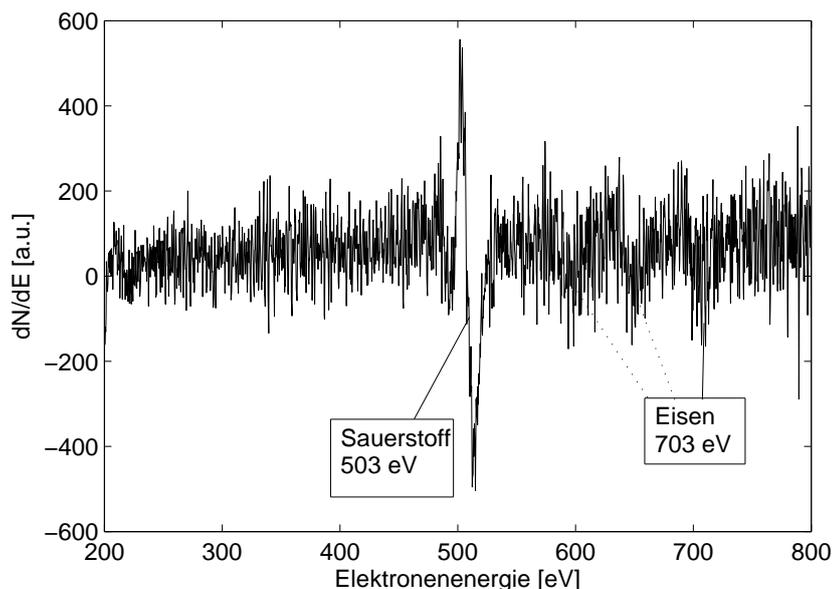


Abbildung 4.9: AUGER-Spektrum der bei 400° C hergestellten Eisenoxidschicht

$\Delta\nu = 0.04^\circ$ und eine instrumentelle Verbreiterung von $i = 1.6$ %BZ. Der Lagenabstand liegt innerhalb des Fehlers an den Lagenabständen der (001)-Eisenoxidoberflächen, die im Bereich von $d = 2.1 \text{ \AA}$ bis $d = 2.2 \text{ \AA}$ liegen (s. Tabelle 2.1). Die mittlere Terrassenlänge ist mit $\Gamma = 50 \text{ \AA}$ im Vergleich zu der Terrassenlänge des Silbersubstrates ($\Gamma_{Ag(001)} = 180 \text{ \AA}$) klein. Die Varianz des Mosaikwinkels um 0° ist vernachlässigbar klein. Es sind somit keine Mosaikvorhanden.

Für die zweite LORENTZ-Funktion ist der bestimmte Lagenabstand mit $d = 4.2 \pm 0.5 \text{ \AA}$ größer als bei der ersten LORENTZ-Funktion und liegt nicht bei den Abständen einer Monolage in den Eisenoxiden. Da der hier ermittelte Lagenabstand genau dem doppelten Lagenabstand der Eisenoxid-(001)-Oberflächen entspricht, könnte es sich um Doppelstufen handeln.

Bisher noch nicht behandelt wurde, wie das Aufspalten des Reflexprofils in zwei LORENTZ-Funktionen erklärt werden kann. Aus den beiden Spot-Profil-Analysen ließe sich vermuten, dass sich die Oberfläche aus zwei verschiedenen Strukturbereichen zusammensetzt, wobei manche Bereiche monoatomare Stufen aufweisen und andere Bereiche zweiatomige Stufen haben. Dagegen spricht allerdings, dass auch bei zwei verschiedenen Strukturen das Maximum der beiden LORENTZ-Funktionen im (00)-Reflex an der selben Position liegen müsste. Eine andere Möglichkeit für die Aufspaltung des Reflexprofils sind regelmäßige, monotone Stufenbereiche. Wie in Abbildung 2.10 d) dargestellt, sind die Beugungsstangen bei gestuften Oberflächen in Strichabschnitte senkrecht zur Oberflächennormalen aufgeteilt. Bei einer *Out-Phase*-Bedingung ist der Reflex, wie hier beobachtet, aufgespalten. Allerdings sollte bei einer *In-Phase*-Bedingung nur ein Reflex beobachtbar sein. Theoretisch könnte man bei regelmäßigen, monotonen Stufenbereichen auch eine Verschiebung der Reflexe mit der Energie beobachten. Da der Reflex jedoch für jede Energie mit Hilfe der Oktopolplatten auf den Nullpunkt verschoben wurde, ist eine Verschiebung nicht mehr feststellbar. In Abbildung 4.14 ist der Abstand der beiden angepassten LORENTZ-Funktionen gegen die Streuphase S von Silber auf-

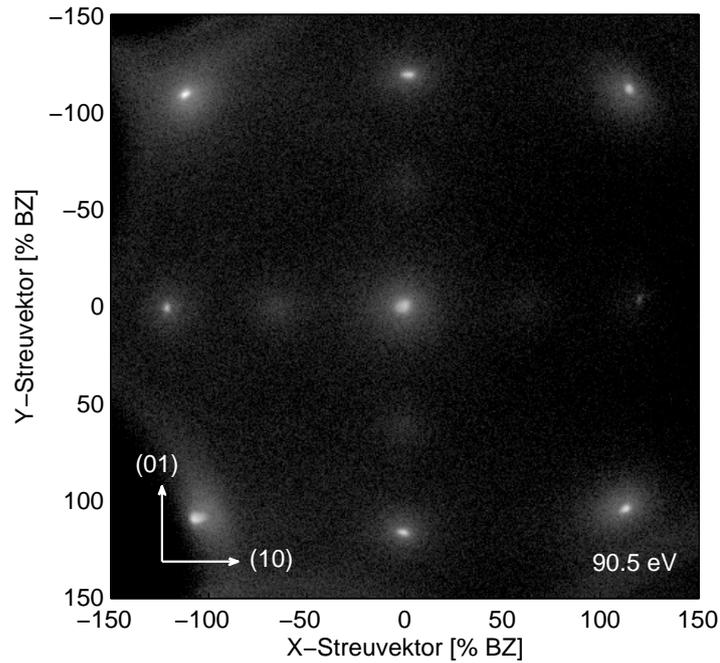


Abbildung 4.10: Beugungsbild der bei 400° C hergestellten Eisenoxidschicht bei einer Energie $E=90.5$ eV, welcher der Silberstreuphase $S=3.2$ entspricht.

getragen. Für eine gestufte Oberfläche sollte der Abstand der beiden Reflexe konstant bleiben. Hier variiert der Abstand im Bereich von 1 bis 2 % BZ.

Eine andere Ursache der Aufspaltung könnte in der SPA-LEED-Optik zu finden sein. So wäre es möglich, dass durch eine Fehleinstellung der Linsen ein systematischer Fehler auftritt. Da die Halbwertsbreite der zweiten LORENTZ-Funktion nur zwischen 2.1 % BZ und 2.8 % BZ variiert, kann die Halbwertsbreite auch als nahezu konstant betrachtet werden. Wenn die Aufspaltung des (00)-Reflexes an einer fehlerhaften Einstellung der Linsen liegt, so ist kein direkter Rückschluss der Halbwertsbreitenanalysen auf die Oberflächenmorphologie möglich.

Dennoch ist anhand der 2D-Beugungsbilder eindeutig zu erkennen, dass bei einer Reaktionstemperatur von 400° C eine deutlich kristallinere Eisenoxidschicht entsteht als bei einer Reaktionstemperatur von 200° C.

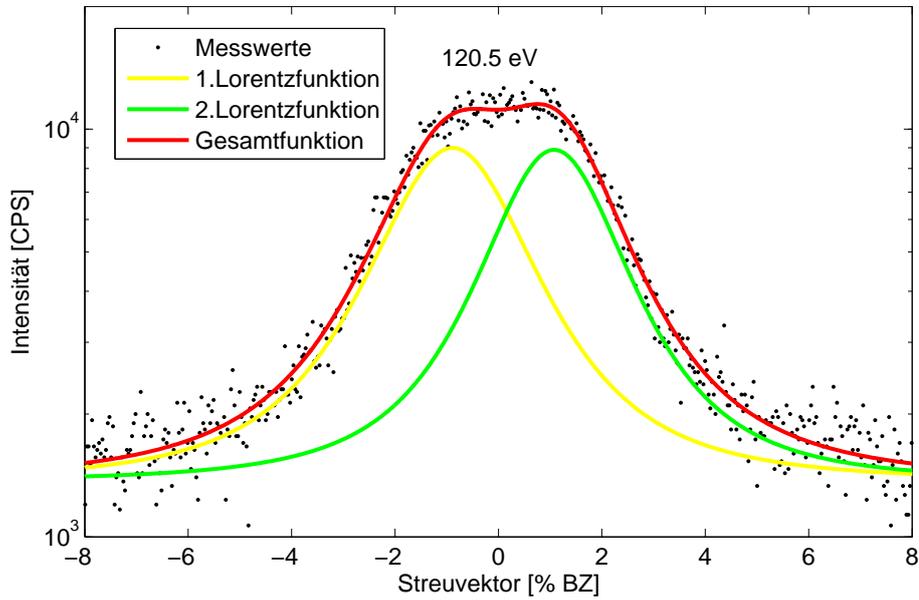


Abbildung 4.11: Exemplarisches Reflexprofil des (00)-Reflexes der bei 400° C hergestellten Eisenoxidschicht bei einer Energie von 120.5 eV, welche der Streuphase $S=3.7$ von Silber entspricht

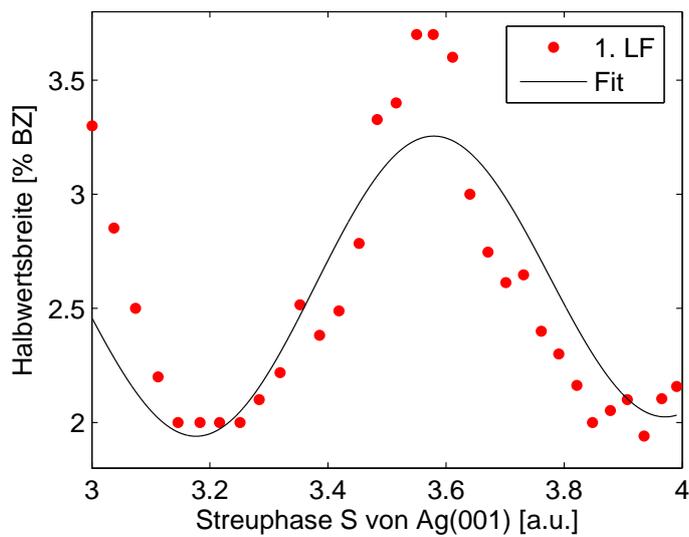


Abbildung 4.12: Halbwertsbreitenanalyse der ersten LORENTZ-Funktion

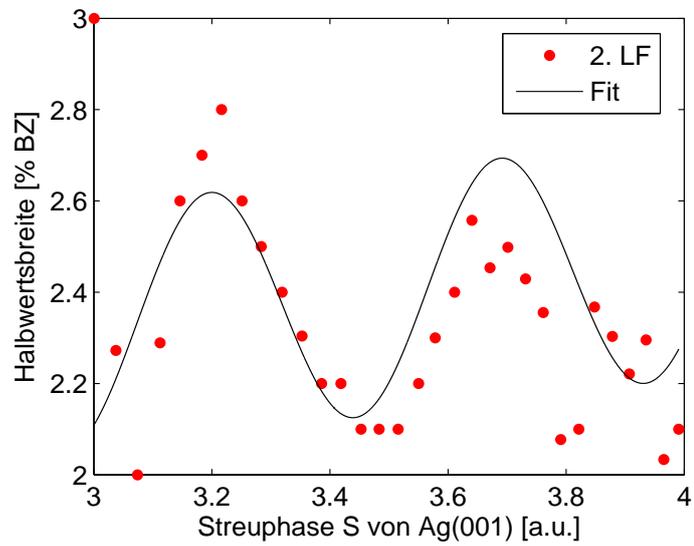


Abbildung 4.13: Halbwertsbreitenanalyse der zweiten LORENTZ-Funktion

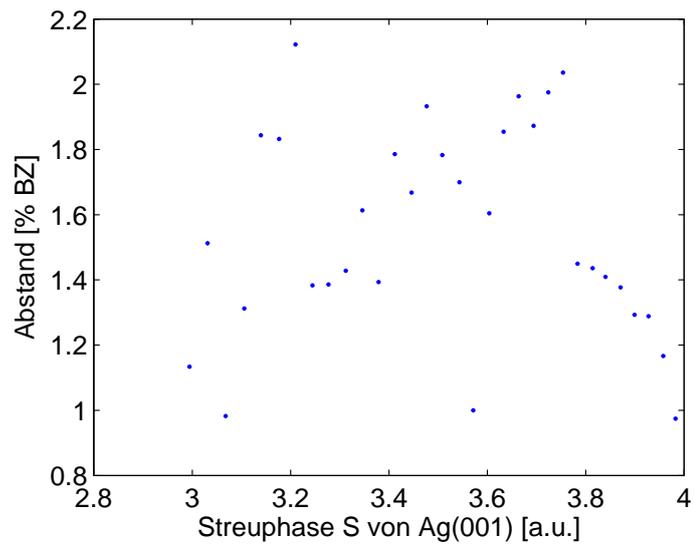


Abbildung 4.14: Abstand der beiden LORENTZ-Funktionen in dem (00)-Reflex der bei 400°C hergestellten Eisenoxidschicht

4.3 Reaktives Aufdampfen von Eisen und Nachbehandlung in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen

Bei der zweiten Herstellungsmethode wird Eisen direkt in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre auf ein geheiztes Substrat aufgedampft. Anschließend wird die Eisenoxidschicht nochmal bei der selben Temperatur wie bei dem Aufdampfen für eine Stunde in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre gelagert. Die Messergebnisse dieser Herstellungsmethode und der Einfluss der Aufdampftemperatur und der Nachbehandlung werden in diesem Abschnitt präsentiert und diskutiert.

Reaktives Aufdampfen der Eisenoxidschicht bei 200° C

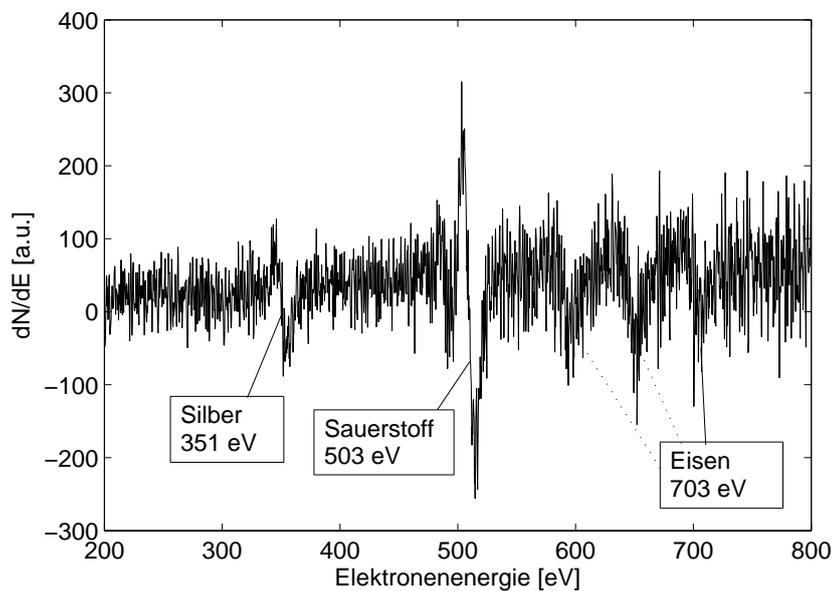


Abbildung 4.15: AUGER-Spektrum der bei 200° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht

Die chemische Zusammensetzung der bei 200° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht lässt sich aus dem AUGER-Spektrum in Abbildung 4.15 ermitteln. Das Stoffmengenverhältnis von Eisen zu Sauerstoff beträgt 1 zu 1, was der stöchiometrischen Zusammensetzung von FeO (Wüstit) entspricht. Des Weiteren ist in dem Spektrum das Signal von Silber zu finden. Zum einen könnte die Eisenoxidschicht das Substrat nicht vollständig bedecken, zum anderen könnte auch Silber durch die Eisenschicht segregiert sein. Das Verhältnis von Eisen zu Silber beträgt 9 zu 1.

Im zweidimensionalen Beugungsbild bei einer Energie von $E=135.9$ eV ($S=3.9$) (Abbildung 4.16) ist nur der (00)-Reflex zu sehen. Auch bei anderen Energien konnten keine weiteren Reflexe gefunden werden. Das bedeutet, dass in dieser Eisenoxidschicht keine langreichweitige Kristallstruktur vorhanden ist. Aus diesem Grund wurde auch keine Reflex-Profil-Analyse durchgeführt.

Da die reaktiv aufgedampfte Eisenoxidschicht bei 200° C noch nicht kristallin war, wurde diese Probe für eine Stunde bei 200° C in der gleichen dünnen Sauerstoffatmosphäre wie beim Aufdampfprozess gelagert. In dem AUGER-Spektrum in Abbildung 4.17 ist

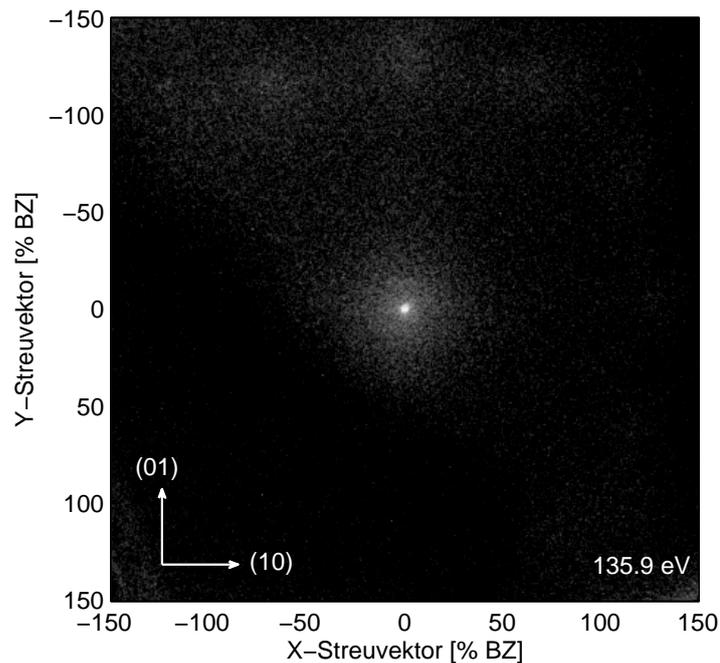


Abbildung 4.16: Beugungsbild bei einer Energie von $E=135.9$ eV, welche der Streuphase $S=3.9$ von Silber entspricht, von der bei 200°C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht

das Signal des Silbersubstrates nicht mehr zu sehen. Das lässt darauf schließen, dass sich die Eisenoxidschicht durch das Nachheilen geschlossen hat. Der Sauerstoffanteil ist etwas gestiegen, so dass in der ausgeheilten Eisenoxidschicht ein Verhältnis von Eisen zu Sauerstoff von 2 zu 3 vorliegt.

Obwohl im AUGER-Spektrum sowohl eine Erhöhung des Sauerstoffanteils im Vergleich zum Eisenanteil als auch das Verschwinden des Silbersignales festgestellt werden kann, ist im Beugungsbild (Abbildung 4.18) nur der (00)-Reflex zu finden. Somit ist beim reaktiven Aufdampfen von Eisen in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre bei 200°C kein kristalliner Eisenoxidfilm auf $Ag(001)$ entstanden.

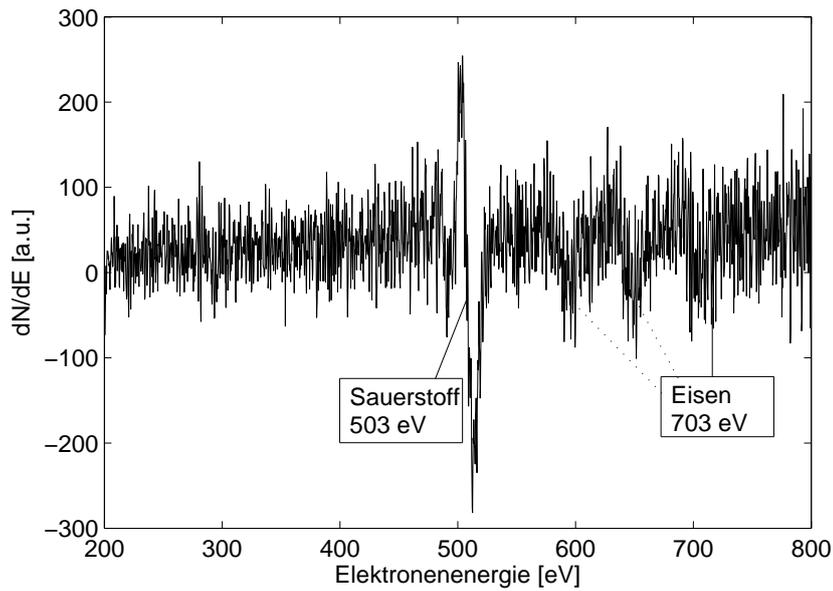


Abbildung 4.17: AUGER-Spektrum der bei 200°C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing

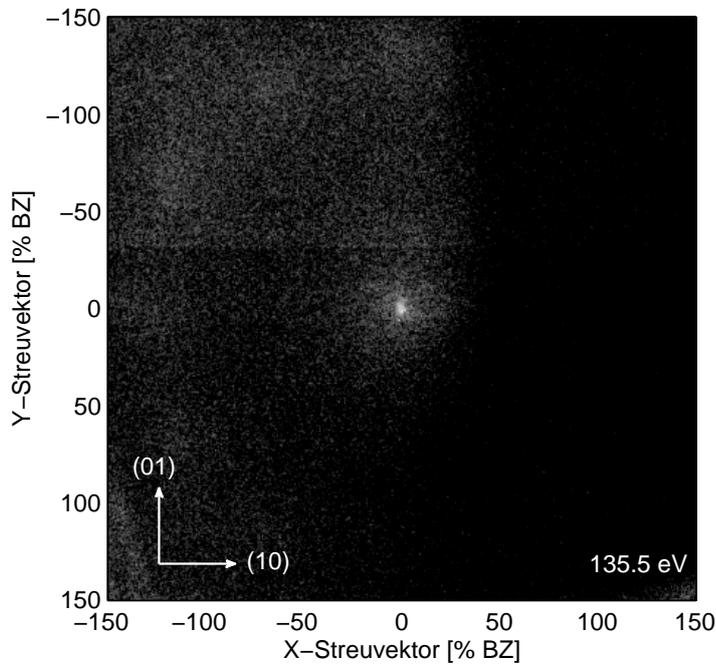


Abbildung 4.18: Beugungsbild der bei 200°C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing bei der Energie $E=135.5$ eV, welcher der Streuphase von Silber $S=3.9$ entspricht

Reaktives Aufdampfen der Eisenoxidschicht bei 300° C

Das AUGER-Spektrum der bei 300° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht (Abbildung 4.19) zeigt ein deutlich besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als die Spektren der bisherigen Eisenoxidschichten. Das kann zum einen an einer glatteren Oberfläche liegen oder an einer besseren Einstellung der AUGER-Optik bzw. einem höheren Emissionsstrom. Im Spektrum sind sowohl Eisen und Sauerstoff der Eisenoxidschicht zu erkennen, als auch Silber vom Substrat. Das Verhältnis von Eisen zu Sauerstoff ist 1 zu 1. Diese stöchiometrische Zusammensetzung entspricht damit der des Wüstits. Das Verhältnis von Eisen zu Silber ist 2 zu 3, der Anteil des Silbers ist somit sehr hoch. Dabei kann es sein, dass durch Inselbildung der Eisenoxidschicht das Substrat nicht vollständig bedeckt ist. Eine andere Möglichkeit für den hohen Silberanteil ist eine Legierungsbildung des Substrates mit der Eisenschicht oder Segregierung von Silberatomen durch die Eisenoxidschicht. Die Mischbarkeit von Eisen und Silber im Kristall ist insbesondere bei den hier verwendeten Temperaturen sehr gering. Die Gewichtsanteile von Eisen in Silber liegen bei einer Temperatur von 1000° C bis 1600° C bei 4 bis 6 ppm. Bei Anwesenheit von Sauerstoff erhöht sich bereits bei einer Temperatur von 650° C bis 912° C der Gewichtsanteil von Eisen in Silber auf bis zu 80 ppm [26]. Damit ist die Mischbarkeit noch immer sehr gering und erklärt nicht den hohen Silberanteil der im AUGER-Spektrum beobachtet wurde. Es ist dennoch nicht vollständig auszuschließen, dass eine Legierungsbildung zwischen Silber und Eisen stattgefunden hat.

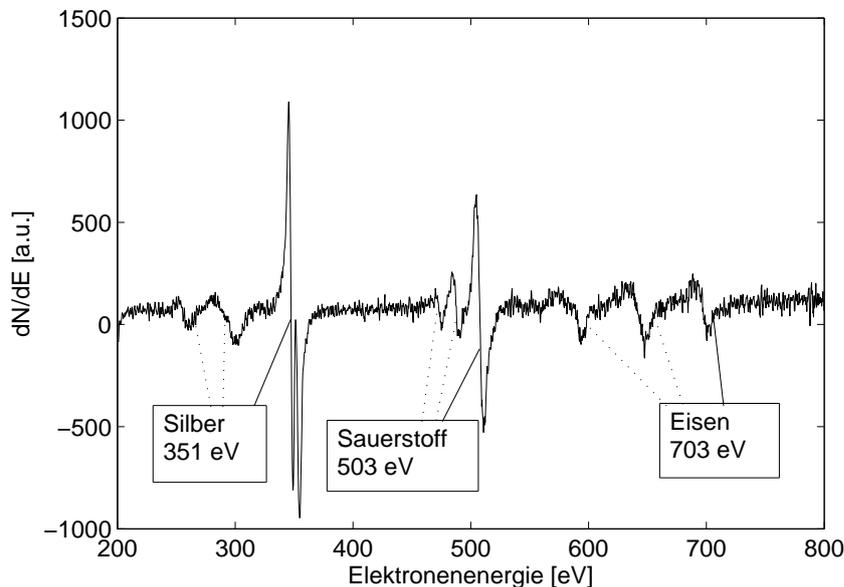


Abbildung 4.19: AUGER-Spektrum der bei 300° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht

Das Beugungsbild bei einer Energie $E=104.3$ eV, entspricht der Streuphase $S=3.4$ von Silber, aus Abbildung 4.20 zeigt eine interessante, in dieser Arbeit bisher unbeobachtete Struktur. Der (00)-Reflex und die äußeren Reflexe sind in fünf Unterreflexe aufgespalten. Dabei ist der (00)-Reflex sowohl in (10)-Richtung als auch in (01)-Richtung aufgespalten. Die {11}-Reflexe in den Ecken des Beugungsbildes sind jedoch nicht aufgespalten. Hierbei könnte es sich um Reflexe vom Substrat handeln. Des Weiteren ist im Inneren

des Beugungsbild noch ein weiterer Ring aus 12 schwachen, unaufgespaltenen Reflexen zu erkennen.

Eine ähnliches Beugungsbild wie hier wurde bereits von Jnawali et al. [27–29] beobachtet. Hierbei handelt es sich um Bi(111) auf Si(001). Bei Schmidt [30] wurde bei dem System von Silber(111) auf Silizium(100) eine ähnliche Struktur im Beugungsbild beobachtet.

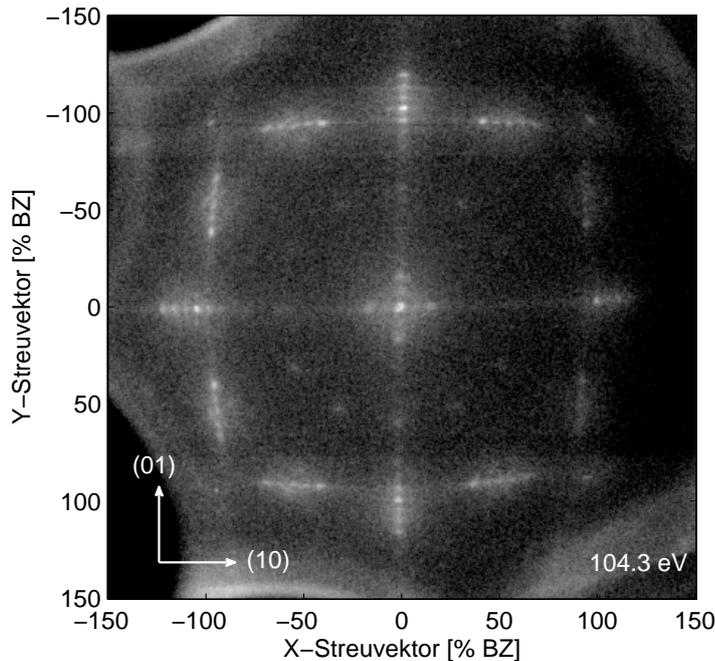


Abbildung 4.20: Beugungsbild der bei 300°C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht bei einer Energie $E=104.3$ eV, die der Streuphase $S=3.4$ entspricht

Schematisch ist das Beugungsbild in Abbildung 4.21 dargestellt. Verbindet man in dem schematischen Beugungsbild die Beugungsreflexe, die in eine gemeinsame Richtung (in Richtung des (01)- oder (10)-Reflexes) aufgespalten sind, so sind zwei um 90° verdrehte hexagonale Strukturen (blaue und rote Linien) zu erkennen. Ebenso lassen sich die Beugungsreflexe im inneren Kreis zu zwei Hexagonen zusammenfügen. Der Abstand der inneren Reflexe vom (00)-Reflex unterscheidet sich um den Faktor $\sqrt{3}$ von dem Abstand der (zentrierten) äußeren Reflexe zum (00)-Reflex. Dieser Faktor lässt sich erklären, wenn man den (00)-Reflex mit zwei nebeneinander liegenden Reflexen des inneren Kreises und dem dazugehörigen Reflex auf dem äußeren Ring zu einer Raute verbindet. Bei einer Raute mit einem Winkel von 60° unterscheidet sich die Länge der Rautenseite und die Länge der (langen) Rautendiagonale genau um den Faktor $\sqrt{3}$. Die {11}-Reflexe können den Hexagonen nicht zugeordnet werden, was ein weiterer Hinweis darauf ist, dass es sich hierbei um Reflexe des $Ag(001)$ Substrates handelt.

Die Rücktransformation einer hexagonalen Struktur im reziproken Raum in den realen Raum ergibt wiederum eine (um 90° verdrehte) hexagonale Struktur. Dass eine hexagonale Struktur im Beugungsbild neben den Reflexen des kubischen $Ag(001)$ -Substrates zu erkennen ist, weist darauf hin, dass ein Eisenoxid mit hexagonaler Orientierung auf-

gewachsen ist. Da die (10)-Richtung und die (01)-Richtung auf dem $Ag(001)$ -Substrat energetisch gleichwertig sind, kann eine hexagonale Struktur in beide Richtungen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit aufwachsen. Da jedoch eine hexagonale Struktur kein Vielfaches einer vierzähligen Symmetrie sondern eine sechszählige Symmetrie aufweist, sind, wie im Beugungsbild zu sehen, zwei um 90° verdrehte hexagonale Strukturen zu erkennen. Somit handelt es sich bei der reaktiv bei 300°C aufgedampften Eisenoxidschicht um zwei zueinander um 90° verdrehte hexagonale Strukturen.

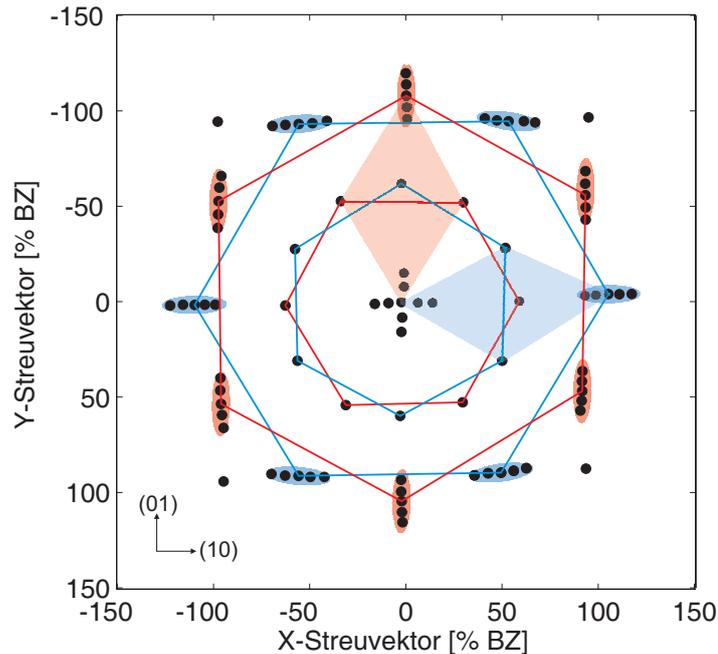


Abbildung 4.21: Schematische Darstellung des Beugungsbildes der bei 300°C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht

Des Weiteren soll die Aufspaltung der Reflexe untersucht werden. Wie bereits oben erwähnt, ist die Richtung der Aufspaltung jeweils für ein Hexagon gleich. Der (00)-Reflex gehört zu beiden Hexagonen und weist somit sowohl in die (10)-Richtung als auch in die (01)-Richtung eine Aufspaltung auf. In Abbildung 4.22 ist die Aufspaltung des (00)-Reflexes in (01)-Richtung bei einer Energie von 39.8 eV dargestellt. Diese Energie entspricht bei Silber einer Streuphase $S=2.1$. Das Reflexprofil lässt sich gut mit fünf LORENTZ-Funktionen anpassen. Da die Halbwertsbreite der GAUSS-Funktion durch die instrumentelle Verbreiterung mit $1.6\% \text{ BZ}$ im Vergleich zu Halbwertsbreite dieser LORENTZ-Funktionen mit etwa $8\% \text{ BZ}$ sehr klein ist, genügt eine Anpassung mit LORENTZ-Funktionen.

Im Weiteren werden die 2. und 4. LORENTZ-Funktion als LORENTZ-Funktion erster Ordnung und die 1. und 5. LORENTZ-Funktion als LORENTZ-Funktion zweiter Ordnung bezeichnet. In der Abbildung 4.23 sind die Abstände der LORENTZ-Funktionen erster und zweiter Ordnung zur zentralen LORENTZ-Funktion grafisch dargestellt. Der Abstand der Nebenreflexe erster Ordnung zur zentralen LORENTZ-Funktion variiert in einem Bereich von $6.5\% \text{ BZ}$ bis $8.5\% \text{ BZ}$. Dabei entsprechen $100\% \text{ BZ}$ dem Abstand des (10)-Reflexes

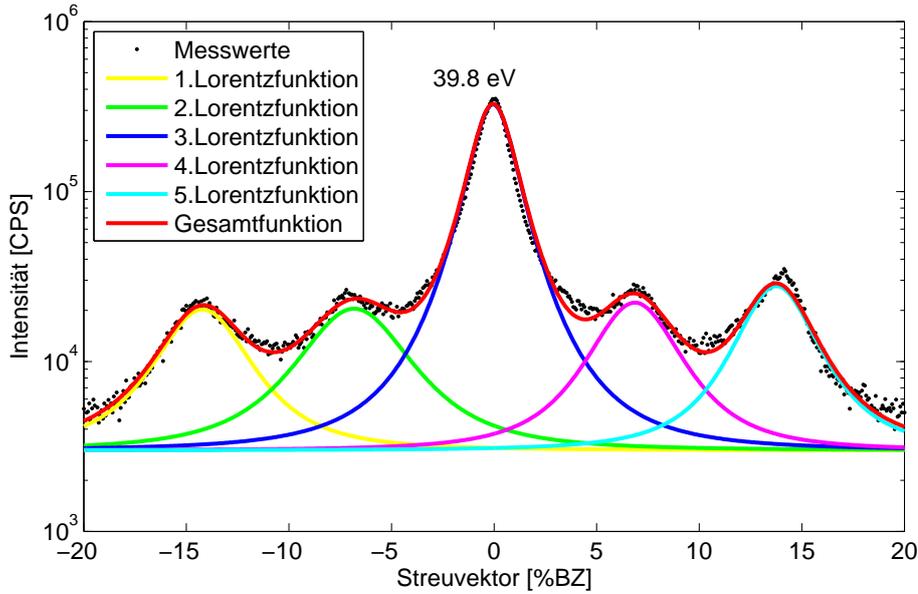


Abbildung 4.22: Exemplarisches Reflexprofil des (00)-Reflexes der bei 300°C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht bei einer Energie von 39.8 eV. Diese Energie entspricht der Streuphase $S=2.1$ von $Ag(001)$.

zum (00)-Reflex des Substrates. Der Abstand der beiden Reflexe lässt sich bestimmen mit $100\% \text{ BZ} \simeq \frac{2\pi}{a_{N.N.,Ag}}$. Die Positionen der Nebenreflexe erster Ordnung lassen hiermit auf eine periodische Struktur im Bereich von 34 bis 44 Å schließen. Dies entspricht in etwa 11 bis 15 mal der Gitterkonstante der $Ag(001)$ -Oberflächeneinheitszelle $a_{N.N.,Ag}$. Die Abstände der Nebenreflexe zweiter Ordnung sind mit 14% BZ bis 16.5% BZ etwa doppelt so groß wie die Abstände der Nebenreflexe erster Ordnung. Im realen Raum entspricht dieser Abstand 17 bis 22 Å.

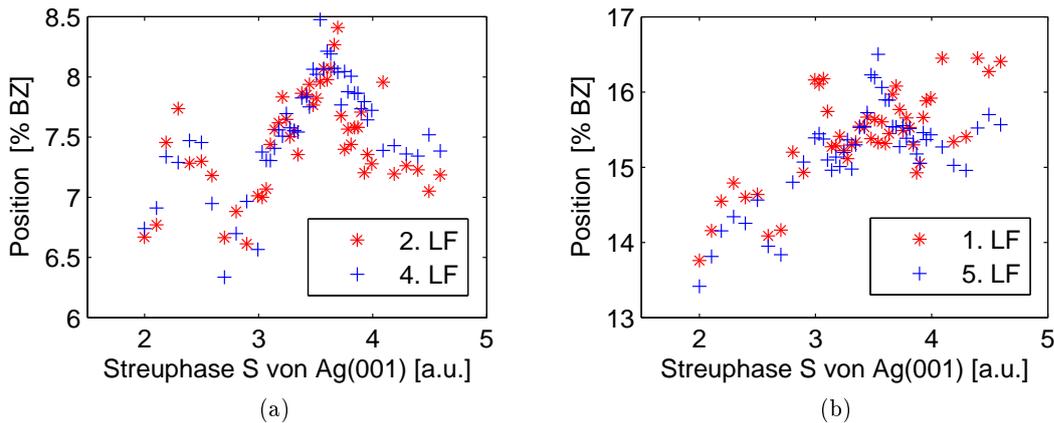


Abbildung 4.23: Abstand der Nebenreflexe erster Ordnung (a) und der Nebenreflexe zweiter (b) zur zentralen LORENTZ-Funktion

Da sich die Orientierung der aufgewachsenen Schicht aus der Orientierung der beiden Hexagone im Beugungsbild ergibt, hängt vermutlich auch die Aufspaltung der Reflexe mit der Orientierung der aufgewachsenen Schicht zusammen. Betrachtet man die Gitterfehlanspassung der hexagonalen Eisenoxidoberflächen auf $Ag(001)$ in Tabelle 2.2, so ist die Gitterfehlanspassung in die beiden unterschiedlichen Richtungen verschieden

groß. Insgesamt ist die Gitterfehlpassung jedoch so groß, dass es unwahrscheinlich ist, dass die hexagonale Einheitszelle so gestaucht wird, dass sie mit der kubischen Oberflächeneinheitszelle des Substrates übereinstimmt. Wie bereits im Abschnitt 2.1.2 erläutert wurde, treten in der Oberflächenphysik häufig Überstrukturen auf. Bei Überstrukturen entsteht auf der Oberfläche eine vergrößerte Oberflächeneinheitszelle, so dass Substrat und Schicht gut zueinander passen. Dabei spiegeln die Abstände der Überstruktureflexe im Beugungsbild die Größe der Oberflächeneinheitszelle wider. Je größer die Oberflächeneinheitszelle der Überstruktur ist, desto kleiner sind die Abstände der Überstruktureflexe im Beugungsbild. Liegt z. B. eine rechteckige Überstruktur vor, müssen Überstruktureflexe auch bei den Reflexen höherer Ordnung ($\{10\}$, $\{11\}$) in (10)-Richtung und in (01)-Richtung zu sehen sein.

Da die Aufspaltung der Reflexe jeweils nur in eine Richtung vorliegt, kann es sich nur um eine Periodizität in eine Richtung handeln. Zur näheren Betrachtung des Systems eines kubischen Substrates mit einer hexagonalen Schicht dient Abbildung 4.24. Um vom Beugungsbild des Substrates zur Kristallstruktur zu gelangen, wird die Struktur um 90° gedreht. Da es sich jedoch um eine kubische Oberflächeneinheitszelle handelt, verändert sich die Orientierung nicht. Anders verhält es sich bei der hexagonalen Struktur. Die reale Kristallstruktur ist zwar auch hexagonal, aber vom reziproken in den Realraum muss das Hexagon um 30° gedreht werden. Die Richtung der Aufspaltung der Reflexe bleibt jedoch erhalten, und spiegelt eine Periodizität in dieser Richtung wider. Um eine Periodizität in die Richtung der Aufspaltung zu erklären, muss der eingezeichnete Reihenabstand der hexagonalen Struktur mit dem Reihenabstand des kubischen Substrates in dieselbe Richtung verglichen werden. Bei Jnawali et al. [27–29] wird die Aufspaltung der Reflexe in eine Richtung durch eine leichte Höhenmodulation ($\Delta h = 0.66 \text{ \AA}$) in eine Richtung erklärt. Diese Höhenmodulation wirkt bei der Beugung der Elektronen wie ein Phasengitter. Ein Phasengitter verschiebt bei der Beugung die Phase der gebeugten Welle. Werden die gebeugten Wellen mit unterschiedlicher Phase übereinander gelegt, kommt es zur Interferenz, welche sich im Beugungsbild als Aufspaltung zeigt. Hiermit lässt sich auch erklären, warum nur ein Teil der Beugungsreflexe aufgespalten ist: Nur in der Nähe der Beugungsreflexe des Silbersubstrates können die Beugungsreflexe des Phasengitters mit den Beugungsreflexen des Substrates interferieren. Die Beugungsreflexe des inneren Ringes sind zu weit entfernt von den Reflexen der $Ag(001)$ -Oberfläche, als dass diese miteinander interferieren können.

Des Weiteren soll zur Untersuchung des Phasengitters der Reihenabstand der hexagonalen Struktur mit dem Reihenabstand des kubischen $Ag(001)$ -Substrates verglichen werden. Dazu wird angenommen, dass es sich bei der hexagonalen Oberfläche um $FeO(111)$ mit einer Gitterkonstanten $a_{FeO} = 4.33 \text{ \AA}$ handelt. Der Reihenabstand k der hexagonalen Struktur in (01)-Richtung beträgt dann $k = \frac{a_{FeO} \cdot \sqrt{3}}{2 \cdot \sqrt{2}} = 2.65 \text{ \AA}$. Die Gitterfehlpassung zum Reihenabstand der kubisch-primitiven Einheitszelle mit $a_{N.N.,Ag} = 2.89 \text{ \AA}$ beträgt somit 8.3% BZ. Bei dieser Gitterfehlpassung passen die Reihenabstände dann übereinander, wenn 12 Reihen der Silbersubstrates und 13 Reihen $FeO(111)$ vorliegen. Die periodische Struktur wiederholt sich dementsprechend bei 34.7 \AA . Durch den leicht unterschiedlichen Reihenabstand entstehen, wie bereits in Abschnitt 2.1.3 erläutert wurde, Moiré-Muster. Im reziproken Raum finden sich die 8.3% BZ Gitterfehlpassung

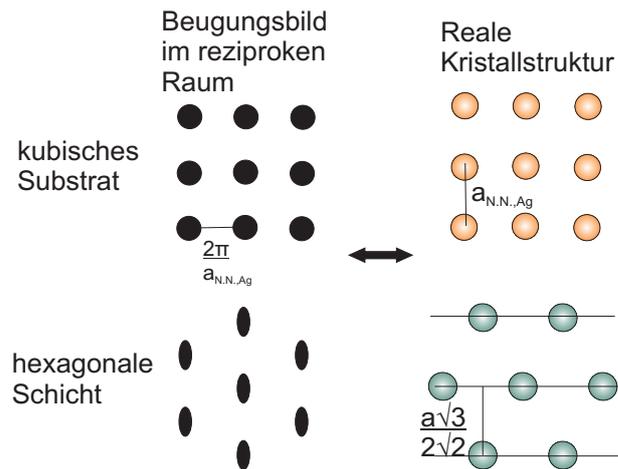


Abbildung 4.24: Vergleich des Beugungsbildes im reziproken Raum mit der realen Kristallstruktur für ein kubisches Substrat und eine hexagonale Schicht

direkt im Abstand der ersten Nebenreflexe zum (00)-Reflex mit 8.3 % BZ wieder. Tatsächlich beobachtet wurden auch etwas kleinere Abstände im Bereich von 6.5 % BZ bis 8.5 % BZ. Die periodische Struktur im realen Raum kann dementsprechend auch etwas größer sein. Da für die Berechnung jedoch die Gitterkonstante von $FeO(111)$ im Festkörper verwendet wurde, kann es sein, dass die Gitterkonstante in einer dünnen Schicht etwas abweicht. Der Reihenabstand der Eisenoxide mit inverser Spinellstruktur (Fe_3O_4 und $\gamma-Fe_2O_3$) ist noch kleiner, so dass die Annahme, dass $FeO(111)$ vorliegt, realistisch erscheint.

Analog soll nun der Reihenabstand in (10)-Richtung untersucht werden. Hierbei wird der Abstand l zweier Atome in einer Reihe betrachtet. Wie bereits in Abbildung 2.15 b) dargestellt, beträgt dieser Abstand $l = \frac{a_{FeO}}{\sqrt{2}} = 3.06 \text{ \AA}$. Die Gitterfehlانpassung beträgt somit in (10)-Richtung 5.6 %. Bei dieser Gitterfehlانpassung gilt $18 \cdot a_{N.N.,Ag} = 17 \cdot l_{FeO}$. Es wäre dementsprechend eine periodische Anordnung mit einem Abstand von 52.0 \AA zu erwarten. In diese Richtung wird jedoch keine weitere Aufspaltung beobachtet. Möglicherweise ist die Höhenmodulation in dieser Richtung nicht stetig, so dass sie nicht als Phasengitter für die Elektronen wirken kann. Ein Unterscheidungsmerkmal zwischen der Periodizität in die (10)-Richtung und in die (01)-Richtung liegt darin, dass der Abstand der sich wiederholenden Struktur in (10)-Richtung etwa um ein Drittel größer als in (01)-Richtung ist. Dieser Größenunterschied kann einen Einfluss auf die Beobachtbarkeit der Periodizität haben. So wurde bereits festgestellt, dass es auf der Oberfläche zwei verschiedene Bereiche gibt, die eine zueinander um 90° verdrehte Struktur aufweisen. Über die Größe der Bereiche liegen keine Informationen vor. Somit ist es möglich, dass die Strukturbereiche so klein sind, dass die Periodizität von 52.0 \AA nicht beobachtet werden kann. Alternativ kann es sein, dass die Transferweite der Elektronen nicht ausreicht, um die Struktur darzustellen.

Das Verhalten der Nebenreflexe in Abhängigkeit von der Streuphase kann nun weiter untersucht werden. Dazu wird zunächst die Halbwertsbreite der Nebenreflexe erster und zweiter Ordnung in Abhängigkeit von der Streuphase S von $Ag(001)$ betrachtet (Abbildung 4.25). Sowohl bei den Nebenreflexen erster Ordnung als auch bei den Nebenreflexen zweiter Ordnung wird die Halbwertsbreite im Trend mit wachsender Streuphase

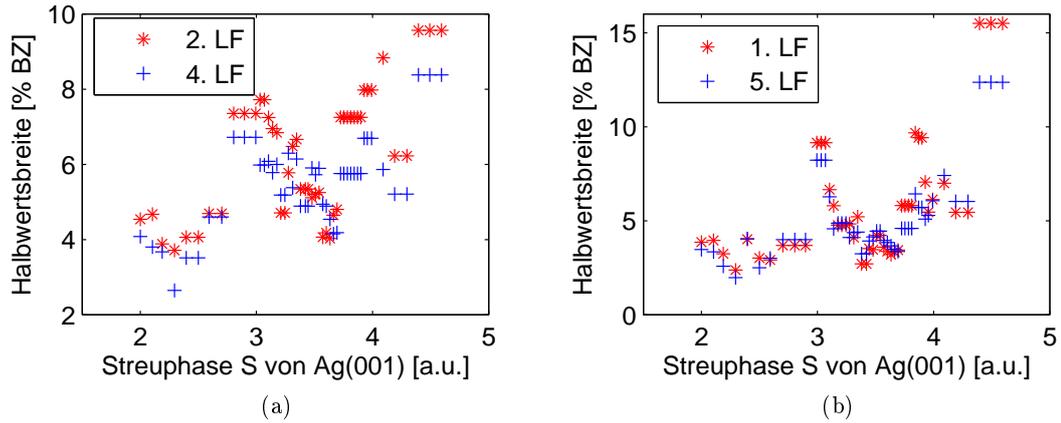


Abbildung 4.25: Halbwertsbreite der Nebenreflexe a) erster Ordnung und b) zweiter Ordnung

etwas größer. Eine größer werdende Halbwertsbreite mit der Streuphase lässt auf eine mosaikartige Oberfläche schließen. So ist es möglich, dass die Periodizität der Höhenmodulation geringe Abweichungen aufweist. Dadurch variiert auch die Verkipfung der Eisenoxidoberfläche, was zu einer mosaikartigen Struktur führt. Da der Anteil des parallelen Streuvektors k_{\parallel} mit der Entfernung zum (00)-Reflex zunimmt, nimmt auch der Einfluss einer Winkelvarianz mit dem Abstand zum (00)-Reflex zu. Damit lässt sich auch erklären, dass die Halbwertsbreite der Nebenreflexe zweiter Ordnung tendenziell leicht höher als die Halbwertsbreite der Nebenreflexe erster Ordnung ist.

Für eine Untersuchung der Oberflächenstruktur in vertikaler Richtung wird eine G(S)-Analyse durchgeführt. Dabei wird die integrale Intensität der Reflexe einer Ordnung mit der Gesamtintensität des Reflexes verglichen. Näherungsweise lässt sich die integrale Intensität bestimmen, indem die maximale Intensität I^{max} eines Reflexes mit der Halbwertsbreite (HWB) multipliziert wird. Wie in Abbildung 4.22 erkennbar ist, setzt sich die Gesamtintensität des (00)-Reflexes hier aus der integralen Intensität der zentralen LORENTZ-Funktion, der ersten Ordnung und der zweiten Ordnung zusammen. Die integralen Intensitäten der Nebenreflexe müssen hierbei mit dem Faktor 4 multipliziert werden, da sie jeweils in (10)-, (01)-, ($\bar{1}0$)- und ($0\bar{1}$)-Richtung auftreten.

$$I_{Ges} = HWB_{ZLF} \cdot I_{ZLF}^{max} + 4 \cdot (HWB_{1.Ord.} \cdot I_{1.Ord.}^{max}) + 4 \cdot (HWB_{2.Ord.} \cdot I_{2.Ord.}^{max}) \quad (25)$$

In Abbildung 4.26 sind die Intensitätsverhältnisse für a) die zentrale LORENTZ-Funktion, b) die Nebenreflexe erster Ordnung und c) die Nebenreflexe zweiter Ordnung gegen die Streuphase von Silber aufgetragen. Der Anteil der Intensität der zentralen LORENTZ-Funktion nimmt mit steigender Streuphase etwas ab. Der Intensitätsanteil der Nebenreflexe nimmt hingegen zu. Tendenziell ist auch eine Oszillation der Intensitätsverhältnisse mit der Streuphase zu erkennen. Bei der G(S)-Analyse können weitere Informationen über Standardabweichung der Höhenverteilung gewonnen werden [15, 23, 28, 30]. In dieser Arbeit wird jedoch keine weitere quantitative Untersuchung der Intensitätsverhältnisse vorgenommen.

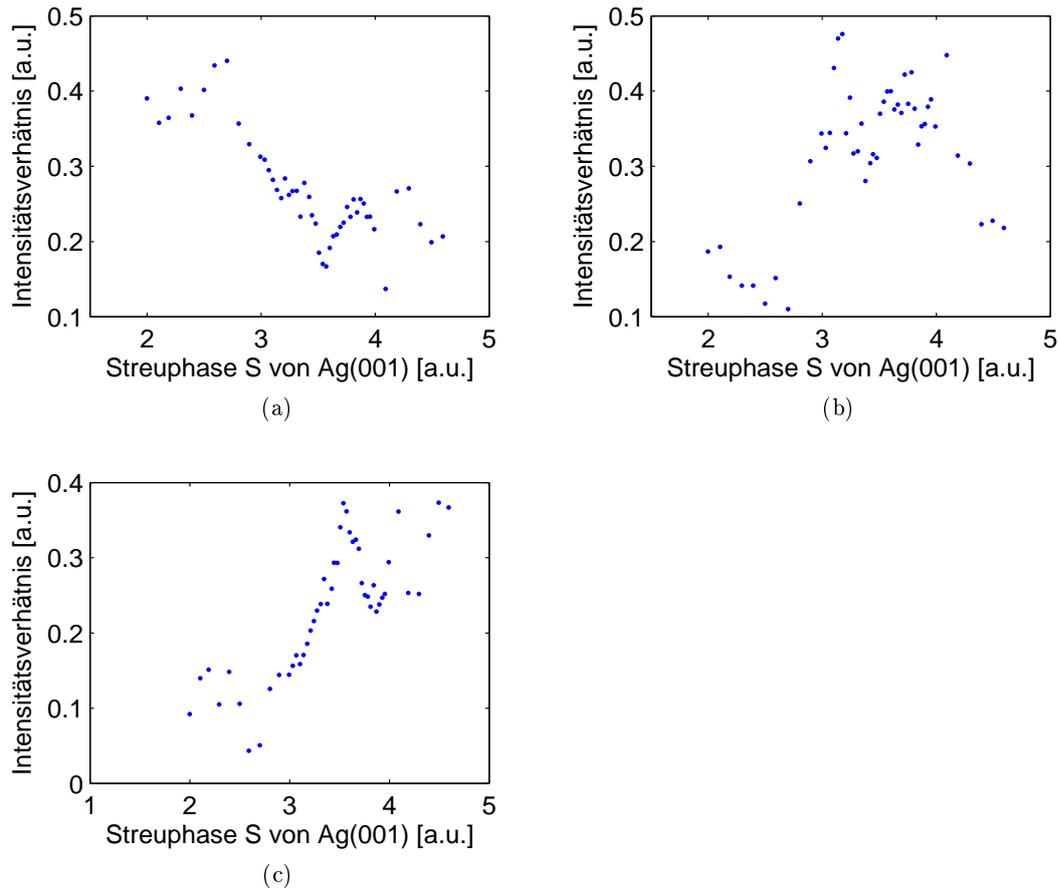


Abbildung 4.26: Untersuchung der integralen Intensität der Reflexe im Verhältnis zur Gesamtintensität mit a) der integralen Intensität der zentralen LORENTZ-Funktion, b) der integralen Intensität der Summe der Nebenreflexe erster Ordnung und c) der integrale Intensität der Summe der Nebenreflexe zweiter Ordnung

Ebenso wie bei der 200° C Probe, wurde auch die bei 300° C reaktiv aufgedampfte Eisenoxidschicht eine Stunde in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre bei 300° C gelagert. Im AUGER-Spektrum in Abbildung 4.27 lässt sich das Stoffmengenverhältnis von Eisen zu Sauerstoff mit 1 zu 1 ablesen. Innerhalb der Ablesegenauigkeit ist dementsprechend bei der Nachbehandlung das Stoffmengenverhältnis von Eisen und Sauerstoff konstant geblieben. Das Verhältnis von Eisen zu Silber ist mit 1 zu 1 kleiner als vor dem Annealing, wo ein Verhältnis von 3 zu 2 vorlag. Der geringere Silberanteil weist darauf hin, dass die Eisenoxidschicht durch das Ausheilen das Substrat besser bedeckt. Damit liegt auch die Vermutung nahe, dass es zu keiner Legierungsbildung zwischen dem Eisen und dem Silber gekommen ist. Auch scheint während des Ausheilens kein Silber durch die Eisenoxidschicht an die Oberfläche segregiert zu sein.

In Abbildung 4.28 ist das Beugungsbild der bei 300° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing bei der Energie $E = 70.6 \text{ eV}$ zu sehen. Diese Energie entspricht der Streuphase $S=2.8$ von Silber. Auch in diesem Beugungsbild ist die hexagonale Struktur wiederzufinden. Allerdings ist die Aufspaltung der Reflexe in eine Richtung nicht mehr so deutlich zu erkennen, wie in dem Beugungsbild vor dem Ausheilen (Abbildung 4.20). Allgemein sind die Reflexe, die der hexagonalen Struktur zuzuordnen sind, verbreitert. Nur der $(\bar{1}1)$ -Reflex des $\text{Ag}(001)$ -Substrates (links oben in der Ecke)

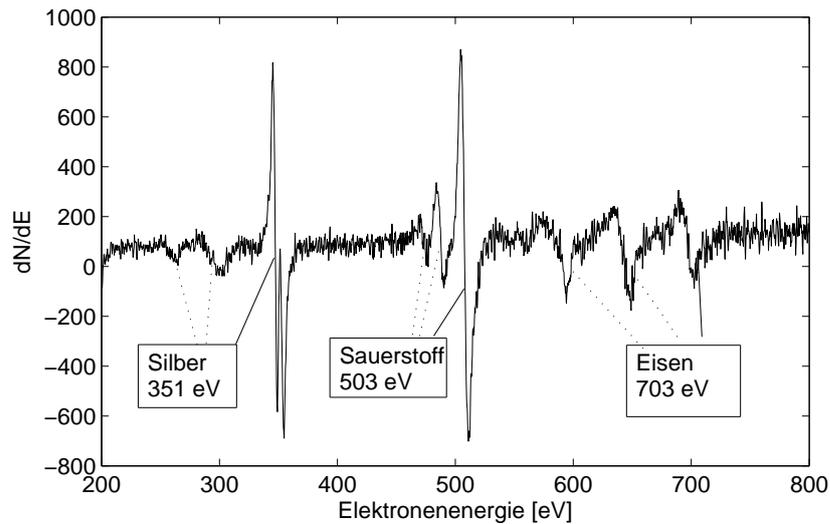


Abbildung 4.27: AUGER-Spektrum der bei 300°C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Anheilen

ist sehr scharf abgegrenzt. Der innere Ring der hexagonalen Struktur ist nicht mehr zu erkennen.

Das beispielhafte Reflexprofil des (00)-Reflexes in Abbildung 4.29 lässt sich gut mit einer LORENTZ-Funktion anpassen. Es ist keine Aufspaltung mehr erkennbar. Die Nebenreflexe erster Ordnung lagen vor dem Ausheilen bei etwa 8.3% BZ. An den eingezeichneten Positionen könnten eventuell im Rauschen noch Nebenreflexe zu erkennen sein. Sie sind jedoch bei weitem nicht mehr so deutlich zu erkennen wie vor dem Ausheilen.

Insgesamt deuten die intensitätsschwächeren und verbreitern Reflexe darauf hin, dass die Ordnung der Oberfläche abgenommen hat. Auch, dass der innere Ring nicht mehr beobachtet wird, ist ein Hinweis darauf, dass keine perfekte hexagonale Struktur vorliegt. Bisher ist noch kein konsistentes Modell gefunden worden, welches den Prozess beim Anheilen erklärt. Jedoch lässt sich zusammenfassen, dass die Eisenoxidschicht das Silbersubstrat nach dem Ausheilen besser bedeckt und eine hexagonale Struktur zwar noch vorhanden ist, die Ordnung der hexagonalen Oberfläche und des Phasengitters jedoch gestört ist.

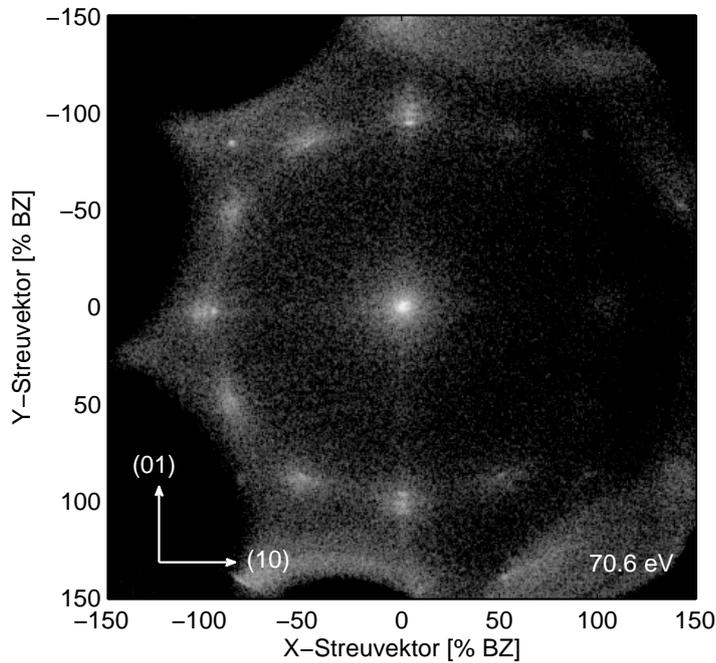


Abbildung 4.28: Beugungsbild der bei 300°C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing bei einer Energie $E=70.6$ eV, welche einer Streuphase von Silber $S=2.8$ entspricht.

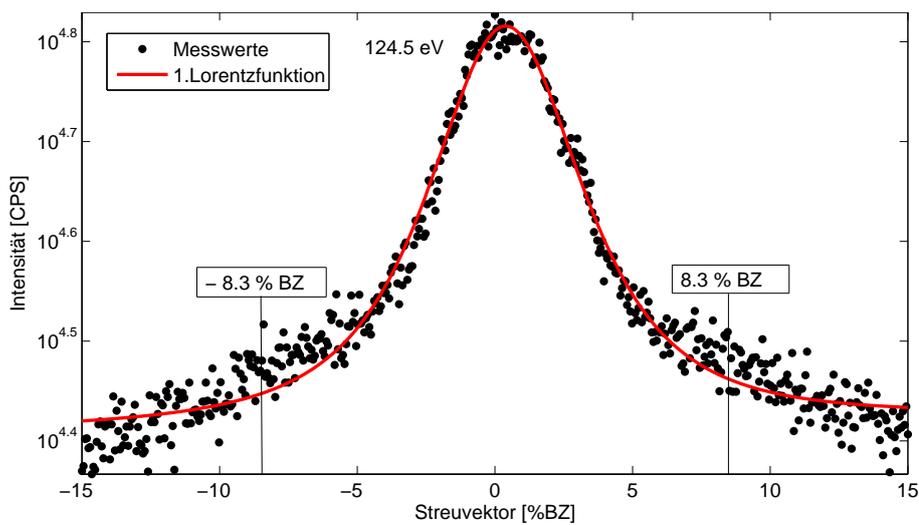


Abbildung 4.29: Exemplarisches Reflexprofil des (00)-Reflexes bei einer Energie von 124.5 eV, welche der Streuphase von Silber $S=3.7$ entspricht, der bei 300°C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing

Reaktives Aufdampfen der Eisenoxidschicht bei 400 °C

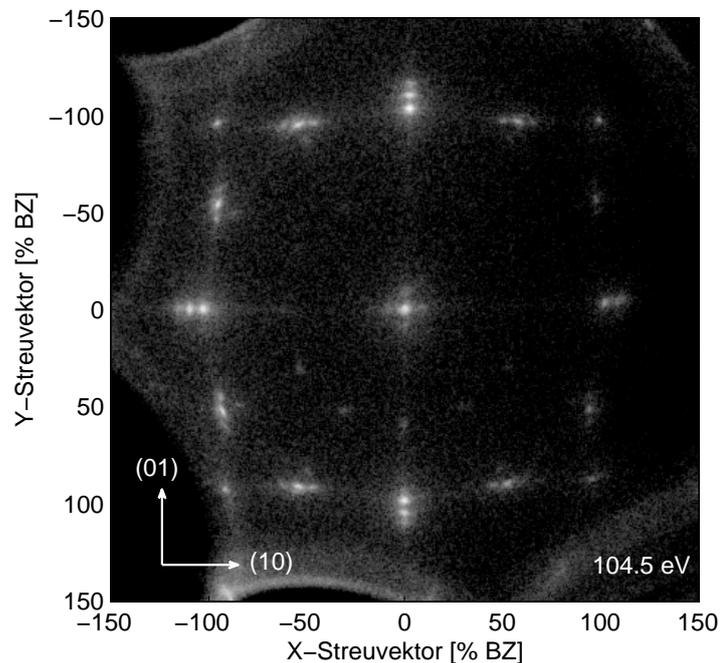


Abbildung 4.30: Beugungsbild der bei 400 °C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht bei einer Energie von $E=104.5$ eV, welche der Streuphase $S=3.4$ von Silber entspricht

Bei der bei 400 °C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht konnte kein AUGER-Spektrum aufgenommen werden, da zu diesem Zeitpunkt das AUGER-Spektrometer defekt war. Das Beugungsbild in Abbildung 4.30 weist jedoch ebenso wie das Beugungsbild der bei 300 °C hergestellten Eisenoxidschicht (Abbildung 4.20) eine hexagonale Struktur auf. Auch der innere Kreis ist in dem Beugungsbild zu erkennen, ebenso wie die Aufspaltung des (00)-Reflexes und der äußeren Reflexe. Allerdings ist hier die Anzahl der Aufspaltungen geringer als bei der 300 °C Eisenoxidschicht, so dass bei der Anpassung des Reflexprofils (Abbildung 4.31) drei LORENTZ-Funktionen genügen. Die Beschriftung der LORENTZ-Funktionen erfolgt analog zu der Beschriftung des Reflexprofils bei der 300 °C Probe. Da bei der 300 °C eine Aufspaltung in fünf Reflexe vorlag, bei dieser Probe jedoch die Nebenreflexe zweiter Ordnung nicht sichtbar sind, fehlen dementsprechend auch die 1. und die 5. LORENTZ-Funktion.

Der Abstand der Nebenreflexe (erster Ordnung) zur zentralen LORENTZ-Funktion ist in Abbildung 4.32 a) gegen die Streuphase S von Silber aufgetragen. Wie auch bei der bei 300 °C reaktiv aufgedampften Schicht, variiert der Abstand zum (00)-Reflex im Bereich von 6.5 % BZ bis 9 % BZ. Insbesondere bei höherer Streuphase liegt der Abstand der Nebenreflexe in der Nähe des durch die Fehlanpassung der Reihen berechneten Abstandes von 8.3 %. Die Halbwertsbreite der Nebenreflexe (Abbildung 4.32 b) zeigt keinen eindeutigen Trend mit steigender Streuphase. Die Halbwertsbreite der Nebenreflexe der 400 °C Probe streut in einem Kernbereich von 4 % BZ bis 8 % BZ.

Wie auch bei der 300 °C Probe kann für die Untersuchung der vertikalen Rauigkeit der Probenoberfläche eine $G(S)$ -Analyse durchgeführt werden. In Abbildung 4.33 ist da-

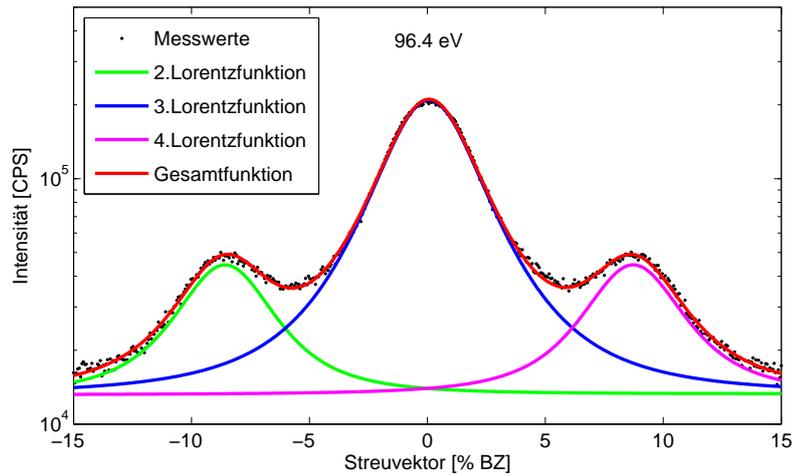


Abbildung 4.31: Exemplarisches Reflexprofil des (00)-Reflexes der bei 400°C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht bei einer Energie von 96.4 eV, die der Streuphase von Silber $S=3.3$ entspricht

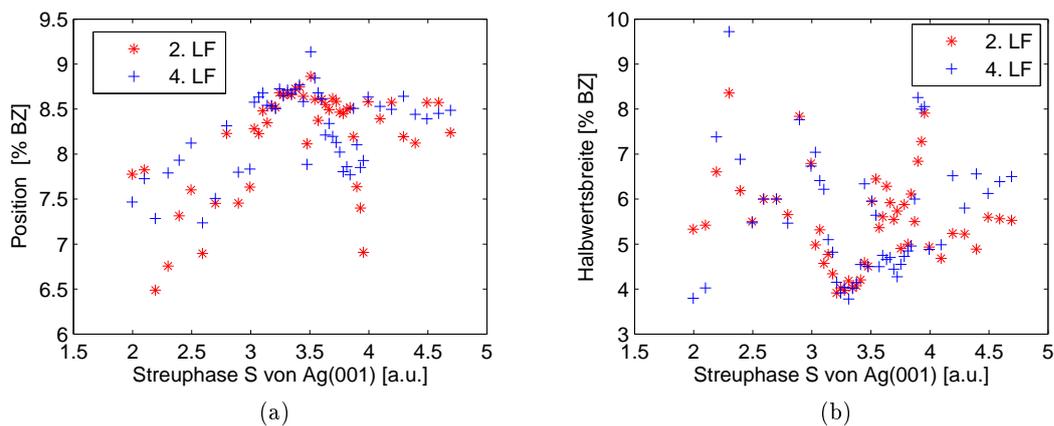


Abbildung 4.32: Untersuchung der Abhängigkeit a) des Abstandes der Nebenreflexe zum (00)-Reflex und b) der Halbwertsbreite der Nebenreflexe von der Streuphase S bei der bei 400°C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht

für das Intensitätsverhältnis der integralen Intensität der zentralen LORENTZ-Funktion (a) bzw. der integralen Intensität der Nebenreflexe (b) zur Gesamtintensität gegen die Streuphase von Silber aufgetragen. Deutlich ist zu erkennen, dass die relative Intensität der zentralen LORENTZ-Funktion mit steigender Streuphase abnimmt, während die relative Intensität der Nebenreflexe erster Ordnung zunimmt.

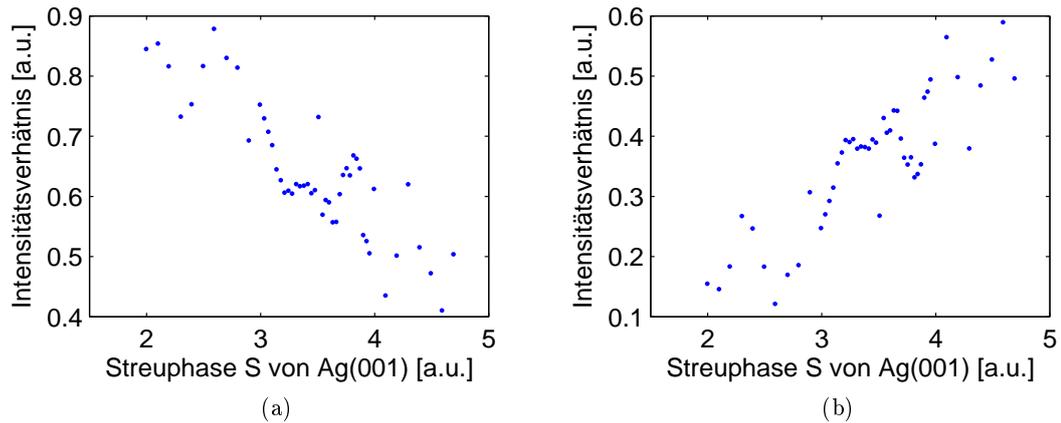


Abbildung 4.33: Untersuchung der integralen Intensität der Reflexe im Verhältnis zur Gesamtintensität mit a) der integralen Intensität der zentralen LORENTZ-Funktion und b) der integralen Intensität der Summe der Nebenreflexe erster Ordnung der bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht

Ebenso wie bei den niedrigeren Temperaturen wurde auch die 400° C Probe für eine Stunde in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre ($p(O_2) = 3.4 \cdot 10^{-5}$ mbar) bei der Aufdampftemperatur von 400° C gelagert. Wie auch bereits bei dem Annealing der 300° C Probe beobachtet wurde, verschwindet der innere Ring der Beugungsreflexe (Abbildung 4.34). Auch die Aufspaltung ist etwas schlechter erkennbar, wobei der Unterschied zwischen dem Beugungsbild vor und nach dem Ausheilen nicht so groß ist wie bei der 300° C Probe. Das bedeutet, dass bei 400° C der Ausheilungsprozess einen kleineren Einfluss auf die Oberflächenmorphologie hat als bei 300° C.

Das Reflexprofil des (00)-Reflexes lässt sich wie vor dem Annealing mit drei LORENTZ-Funktionen anpassen (Abbildung 4.35). Der Abstand der Nebenreflexe zur zentralen LORENTZ-Funktion bleibt bei steigender Streuphase, abgesehen von den Bereichen bei sehr hoher und sehr niedriger Streuphase, nahezu konstant um 9 % BZ (Abbildung 4.36). Vor dem Annealing variierte der Abstand deutlich stärker. Ein konstanterer Abstand würde für eine gleichmäßigere Periodizität des Phasengitters sprechen. Allerdings ist es dann erstaunlich, dass nur eine Aufspaltung in drei Reflexe auftritt. Ebenso ist es interessant, dass bei der 300° C Probe durch das Annealing die Ordnung des Phasengitters scheinbar mehr zerstört wurde.

Die Halbwertsbreite der Nebenreflexe ist in Abbildung 4.36 b) gegen die Streuphase von Silber aufgetragen. Da bei niedrigen Streuphasen die Intensität der Nebenreflexe relativ zur Gesamtintensität gering war, wurde hier die Halbwertsbreite konstant gehalten. Tendenziell sind für höhere Streuphasen wieder höhere Halbwertsbreiten zu finden. Ein eindeutiger Trend kann jedoch nicht festgestellt werden.

In Abbildung 4.37 ist das Verhältnis der integralen Intensität der zentralen LORENTZ-Funktion (a) bzw. der Nebenreflexe (b) zur Gesamtintensität gegen die Streuphase von Silber aufgetragen. Wie auch bei den vorherigen Proben nimmt die Intensität der zentralen LORENTZ-Funktion ab, während die Intensität der Nebenreflexe zunimmt.

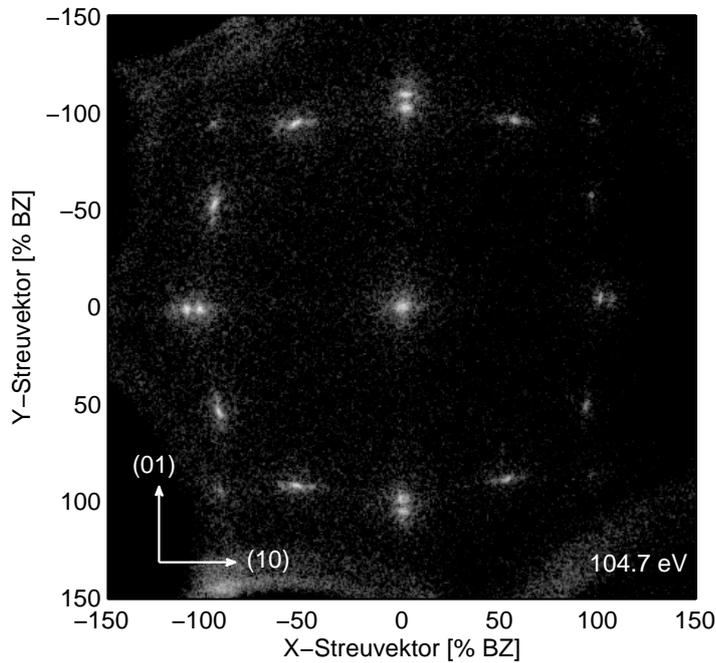


Abbildung 4.34: Beugungsbild der bei 400°C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing bei einer Energie von 104.7 eV, welche der Streuphase von Silber $S=3.4$ entspricht

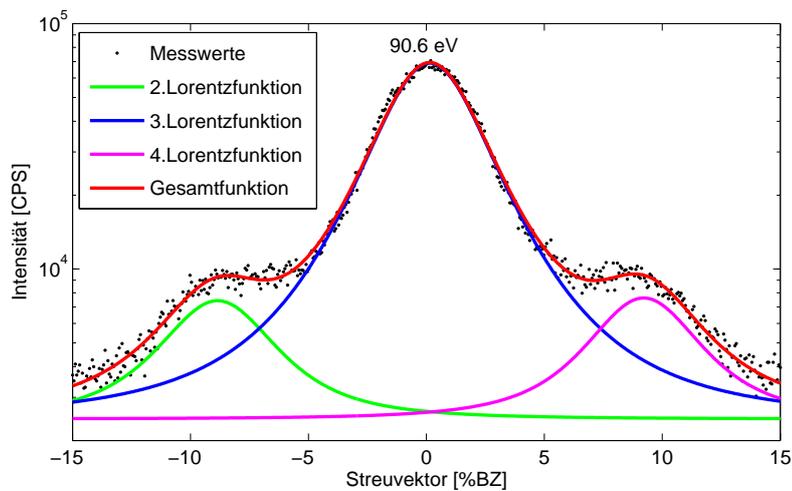


Abbildung 4.35: Exemplarisches Reflexprofil des (00)-Reflexes der bei 400°C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing bei einer Energie von 90.6 eV, welche der Streuphase von Silber $S=3.2$ entspricht

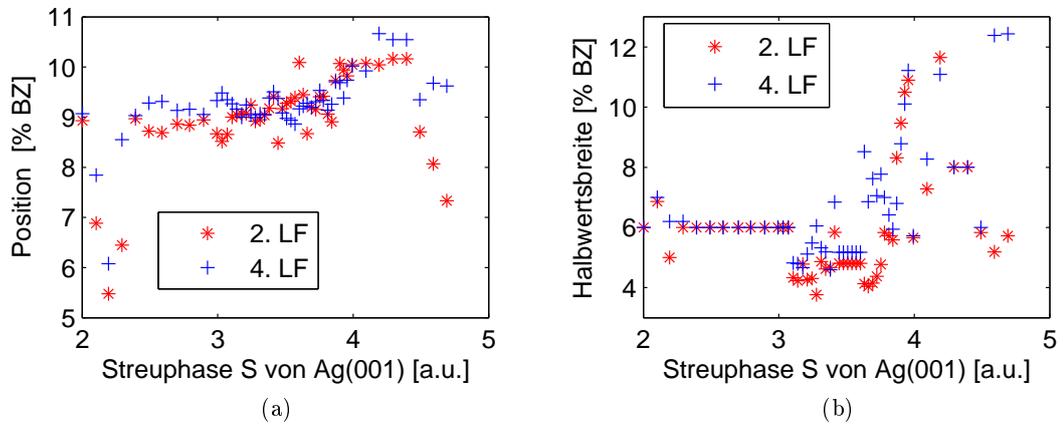


Abbildung 4.36: Untersuchung der Abhängigkeit a) des Abstandes der Nebenreflexe zum (00)-Reflex und b) der Halbwertsbreite der Nebenreflexe mit der Streuphase S bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing

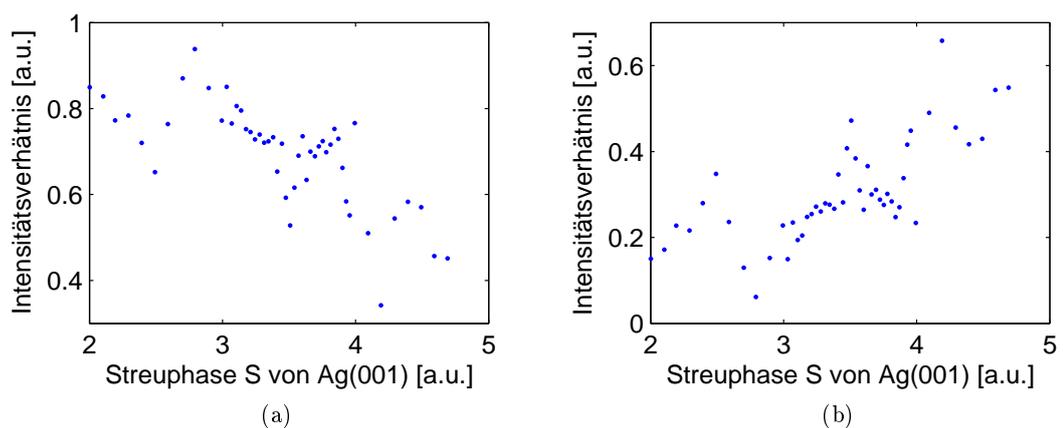


Abbildung 4.37: Untersuchung der integralen Intensität der Reflexe im Verhältnis zur Gesamtintensität mit a) der integralen Intensität der zentralen LORENTZ-Funktion und b) der integralen Intensität der Summe der Nebenreflexe erster Ordnung der bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing

Wiederholung des reaktiven Aufdampfens der Eisenoxidschicht bei 400° C

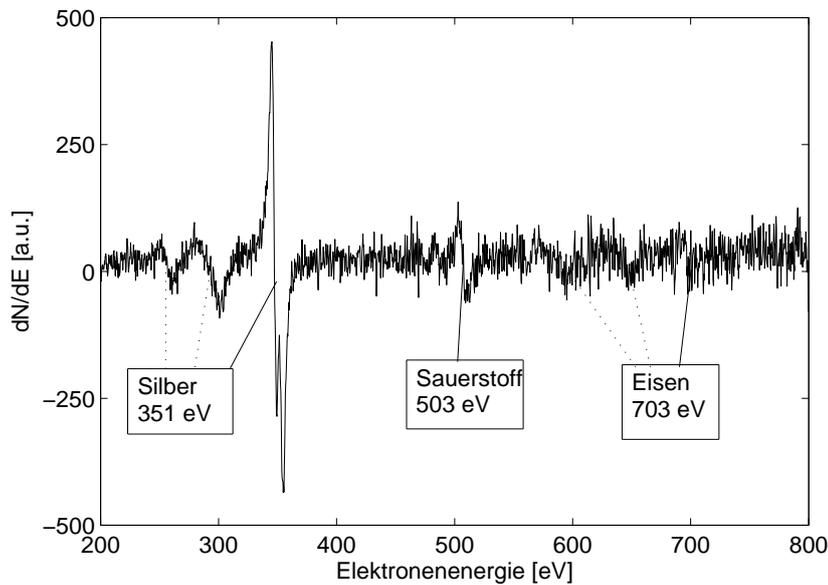


Abbildung 4.38: AUGER-Spektrum der zweiten bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht

Da bei dem reaktiven Aufdampfen der Eisenoxidschicht bei 400° C das AUGER-Spektrometer defekt war, wurde das reaktive Aufdampfen einer Eisenoxidschicht bei 400° C wiederholt. In dem AUGER-Spektrum in Abbildung 4.38 ist ein hohes Signal vom Silber zu erkennen, wohingegen die Signale von Eisen und Sauerstoff nur gering sind. Bei Einbeziehung der Sensitivitätsfaktoren ergibt sich das Stoffmengenverhältnis von Eisen zu Silber mit 1 zu 3. Der Silberanteil ist damit im Vergleich zu den bisherigen Proben sehr hoch, obwohl laut der Quarzwaage wieder 600 Hz Eisen aufgedampft wurde. Dennoch ist es möglich, dass z.B. die Probe nicht optimal vor dem Verdampfer positioniert war, so dass nur eine geringe Menge Eisen auf die Probe gelangt ist. Da jedoch die Signale von Eisen und Sauerstoff im AUGER-Spektrum zu finden sind, soll auch diese Eisenoxidschicht untersucht werden. Bei den weiteren Untersuchungen muss beachtet werden, dass es sich vermutlich um eine sehr dünne Eisenoxidschicht handelt. Das Eisen-zu-Sauerstoff-Verhältnis ergibt 6 zu 5, wobei eine quantitative Aussage bei diesen im Vergleich zum Rauschen kleinen Signalen schwierig ist.

In Abbildung 4.39 ist das im SPA-LEED aufgenommene Beugungsbild der zweiten bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht bei einer Energie $E=104.5$ eV, welche der Streuphase $S=3.4$ von Silber entspricht, zu sehen. Im Beugungsbild sind sowohl eine kubische Struktur als auch die beiden bisher beobachteten zueinander verdrehten hexagonalen Strukturen zu finden. Wie in der Diskussion zum AUGER-Spektrum bereits festgestellt wurde, ist nur wenig Eisenoxid auf dem Substrat zu beobachten, so dass es sich bei der kubischen Struktur vermutlich um die Beugungsreflexe des $Ag(001)$ -Substrates handelt. Dennoch scheint auch bei einer sehr geringen Bedeckung das Eisenoxid in einer hexagonalen Struktur aufzuwachsen. Eine Aufspaltung der Reflexe ist trotz des geringen Bedeckungsgrades schwach zu erkennen. Der innere Ring der hexagonalen Struktur ist nicht zu sehen.

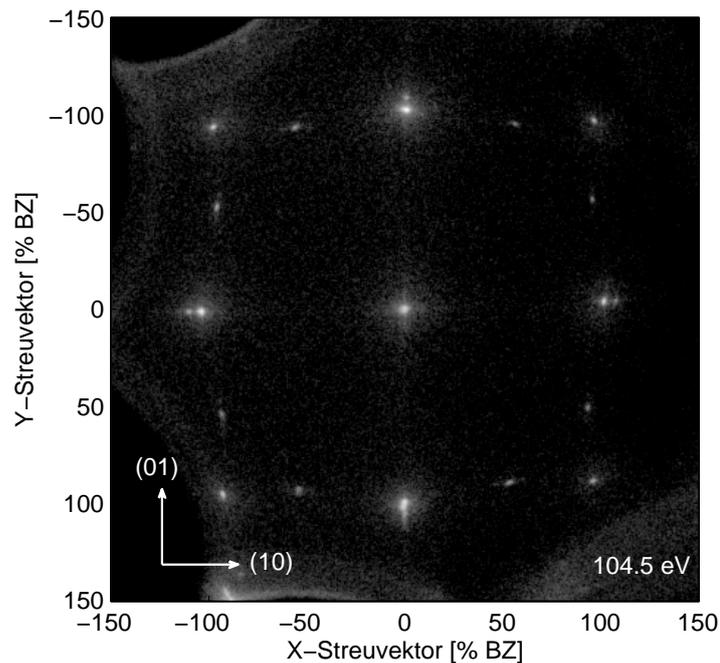


Abbildung 4.39: Beugungsbild der zweiten bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht bei Energie von $E=104.5$ eV aufgenommen, welche der Streuphase $S=3.4$ von Silber entspricht

Die Aufspaltung der Reflexe ist in dem beispielhaften Reflexprofil des (00)-Reflexes in Abbildung 4.40 gut zu erkennen. Das Reflexprofil wurde bei einer Energie $E = 128.5$ eV aufgenommen, welche einer Streuphase von Silber $S=3.8$ entspricht. Wie auch bei der ersten bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht lässt sich das Reflexprofil mit drei LORENTZ-Funktionen anpassen. Die Beschriftung der LORENTZ-Funktionen wurde analog zu der Beschriftung des Reflexprofils der 300° C Probe (Abbildung 4.22) gewählt. Da hier die Nebenreflexe zweiter Ordnung nicht zu beobachten sind, gibt es nur die 2., 3. und 4. LORENTZ-Funktion.

In Abbildung 4.41 ist sowohl (a) der Abstand der Nebenreflexe zum (00)-Reflex als auch (b) die Halbwertsbreite der Nebenreflexe gegen die Streuphase von Silber aufgetragen. Der Abstand der Nebenreflexe liegt überwiegend im Bereich von 6 % BZ bis 8 % BZ. Dieser Abstand ist etwas kleiner als bei den bisherigen reaktiv aufgedampften Eisenoxidschichten, was auf leicht größere Abstände beim Phasengitter hinweist. Auffällig ist hierbei, dass ab einer Streuphase $S=3$ der Abstand zunächst größer wird, um dann bei $S=3.7$ bis $S=4$ wieder kleiner zu werden. Dieser Bereich fällt auch bei den Halbwertsbreiten auf. Hier nimmt die Halbwertsbreite bei einer Streuphase $S=3$ zunächst ab um dann im Bereich von $S=3.7$ bis $S=4$ wieder zuzunehmen. Dieser Anstieg der Halbwertsbreiten im Bereich von $S=3.7$ bis $S=4$ kann auch bei der ersten 400° C Probe beobachtet werden. Möglicherweise könnte hier ein Zusammenhang mit der *In-* und *Out-Phase* des Silbersubstrates bestehen.

In Abbildung 4.42 wird der Zusammenhang zwischen dem Intensitätsverhältnis der zentralen LORENTZ-Funktion (a) bzw. der Nebenreflexe (b) zur Gesamtintensität mit

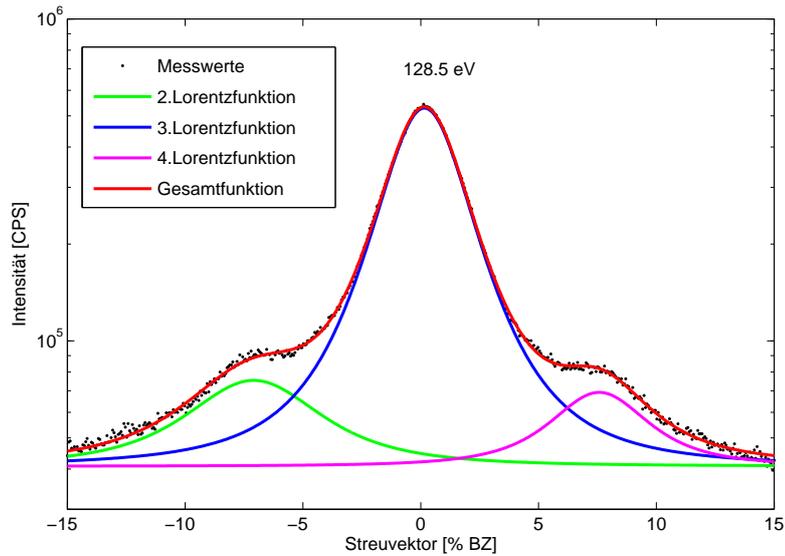


Abbildung 4.40: Beispielhaftes Reflexprofil des (00)-Reflexes der zweiten bei 400°C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht bei der Energie 128.5 eV, welche einer Streuphase von Silber $S=3.8$ entspricht

der Streuphase von Silber dargestellt. Wie auch bei den vorherigen Eisenoxidschichten nimmt das Intensitätsverhältnis der zentralen LORENTZ-Funktion mit der Streuphase ab, während das Verhältnis der integralen Intensität der Nebenreflexe zur Gesamtintensität zunimmt. Des Weiteren lässt sich sowohl für das Intensitätsverhältnis der zentralen LORENTZ-Funktion als auch für das Intensitätsverhältnis der Nebenreflexe eine Oszillation mit der Streuphase erkennen.

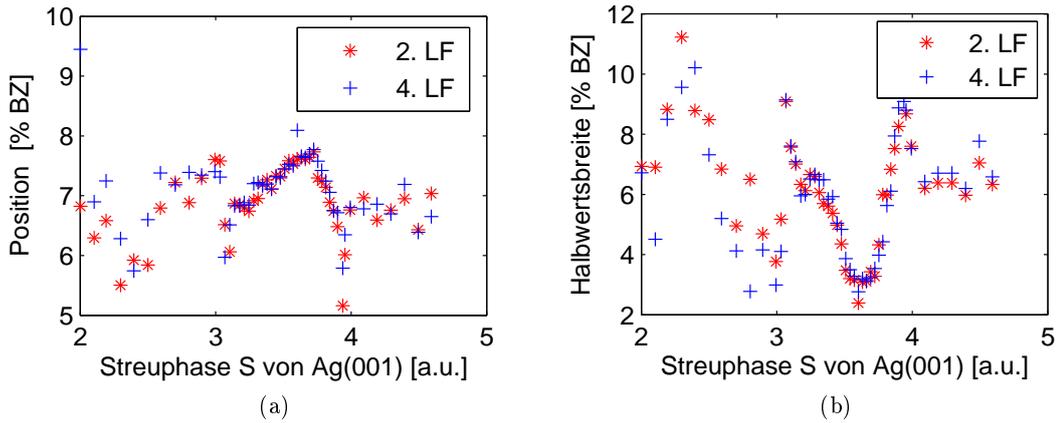


Abbildung 4.41: Untersuchung der Abhängigkeit a) des Abstandes der Nebenreflexe zum (00)-Reflex und b) der Halbwertsbreite der Nebenreflexe mit der Streuphase S bei der zweiten bei 400°C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht

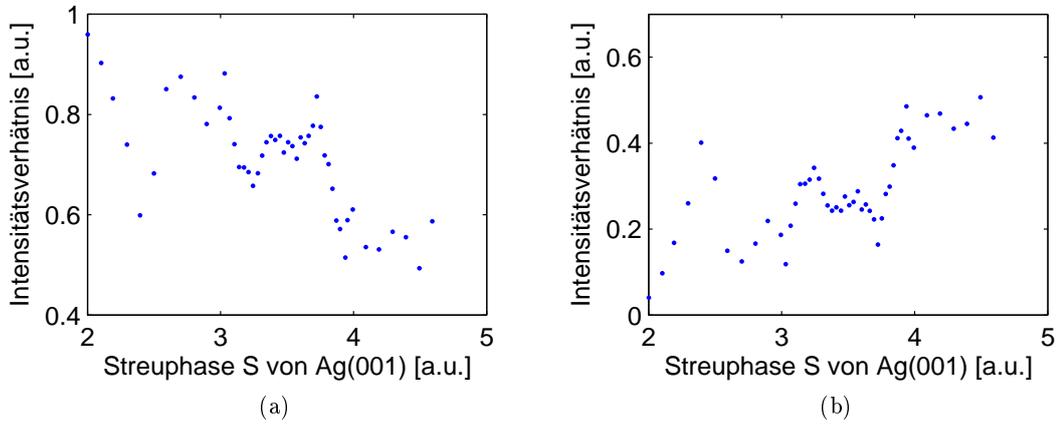


Abbildung 4.42: Untersuchung der integralen Intensität der Reflexe im Verhältnis zur Gesamtintensität mit a) der integralen Intensität der zentralen LORENTZ-Funktion und b) der integralen Intensität der Summe der Nebenreflexe erster Ordnung der zweiten bei 400°C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing

Auch die zweite bei 400°C reaktiv aufgedampfte Eisenoxidschicht wurde eine Stunde bei 400°C in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre ($p(\text{O}_2) = 4 \cdot 10^{-5}$ mbar) gelagert. Das AUGER-Spektrum der nachbehandelten 400°C Probe ist in Abbildung 4.43 dargestellt. Das Spektrum zeigt die gleichen Charakteristika wie vor dem Ausheilen, nämlich ein großes Signal vom Silber und jeweils nur kleine Signale von Eisen und Sauerstoff. In den Stoffmengen liegt Eisen zu Sauerstoff im Verhältnis von 2 zu 3 und Eisen zu Silber im Verhältnis von 1 zu 3 vor. Der Eisenanteil wäre somit etwas geringer als vor dem Ausheilen, wobei aufgrund der schwachen Signale eine quantitative Aussage schwierig ist. Das Eisen-zu-Silber-Verhältnis ist vor und nach dem Annealing gleich.

Das Beugungsbild der zweiten bei 400°C aufgedampften Eisenoxidschicht wurde bei einer Energie von 108.5 eV , welche einer Streuphase $S=3.5$ von Silber entspricht, aufgenommen (Abbildung 4.44). In dem Beugungsbild sind im Wesentlichen nur die Beugungsreflexe des Silbersubstrates zu erkennen. Ganz schwach können noch hellere Bereiche zwischen den Beugungsreflexen der kubischen Struktur erahnt werden. Dass eine

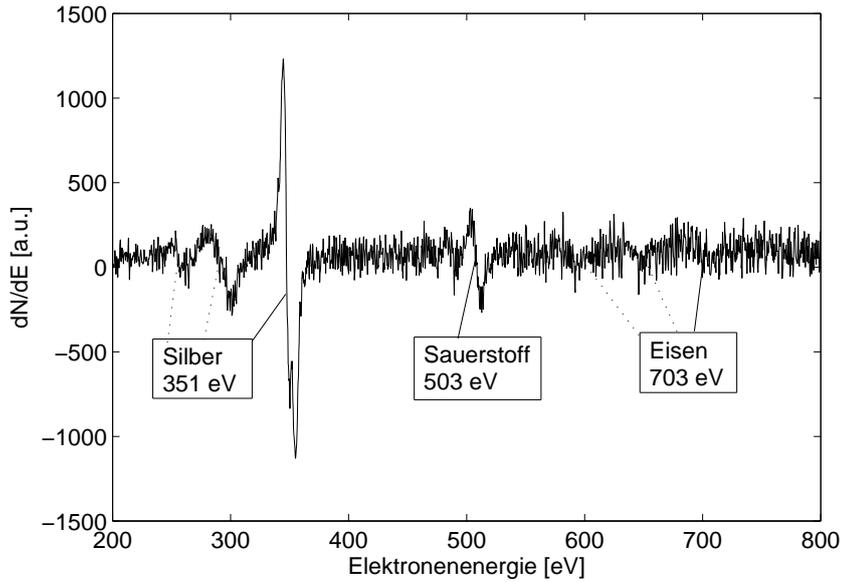


Abbildung 4.43: AUGER-Spektrum der zweiten bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing

Aufspaltung der Reflexe hier nicht mehr beobachtet werden kann, wird auch im Reflexprofil des (00)-Reflexes in Abbildung 4.45 bestätigt. Die verwendete Energie beträgt $E=56.1\text{ eV}$, welche der Streuphase $S=2.5$ von Silber entspricht. Das Reflexprofil lässt sich mit einer einzigen LORENTZ-Funktion anpassen.

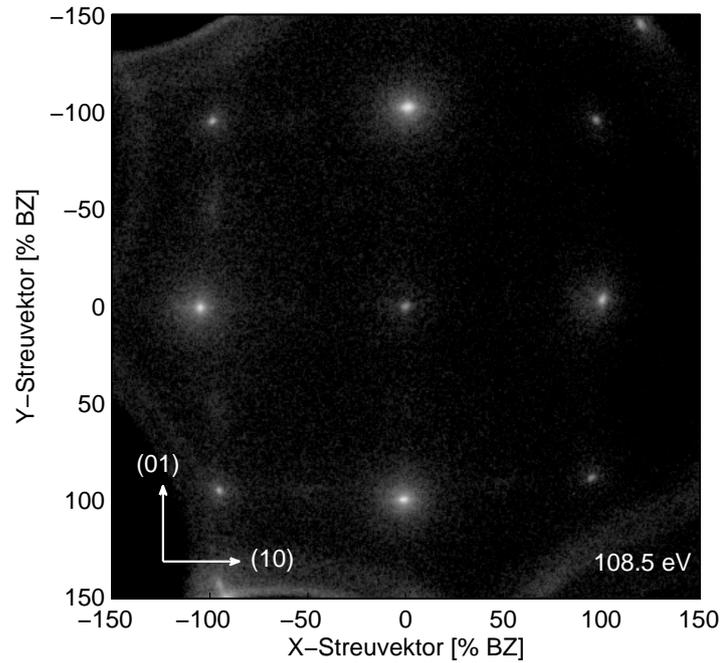


Abbildung 4.44: Beugungsbild der zweiten bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Ausheilen bei einer Energie von 108.5 eV aufgenommen, welche der Streuphase $S=3.5$ von Silber entspricht

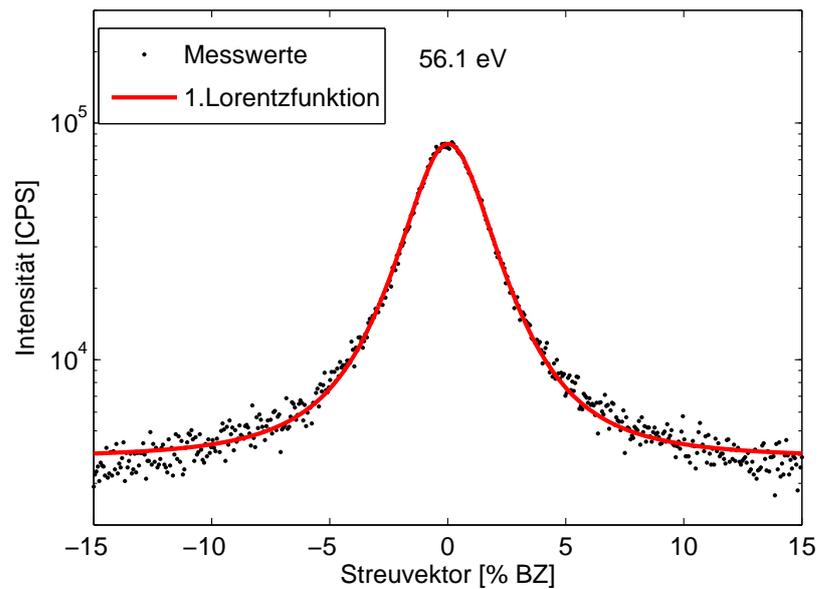


Abbildung 4.45: Exemplarisches Reflexprofil des (00)-Reflexes der zweiten bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht bei einer Energie von 56.1 eV, die der Streuphase von Eisen $S=2.5$ entspricht.

4.4 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse bei der Herstellung der Eisenoxidschichten

Zunächst wurde in dieser Arbeit das verwendete $Ag(001)$ -Substrat untersucht. Im AUGER-Spektrum konnten keine Verunreinigungen gefunden werden. In dem mit SPA-LEED aufgenommenen Beugungsbild des Substrates konnten die Beugungsreflexe gut der kubischen $Ag(001)$ -Struktur zugeordnet werden. Die Reflexe sind dabei schmal und rund, was auf eine geordnete Struktur hinweist. Mit Hilfe der Reflex-Profil-Analyse konnte ein Lagenabstand $d = 2.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$, eine mittlere Terrassenbreite $\Gamma = 180 \pm 20 \text{ \AA}$ und eine Varianz des Mosaikwinkels $\Delta\nu = 0.01^\circ$ bestimmt werden. Der $Ag(001)$ -Kristall ist dementsprechend gut ausgeheilt und als Substrat geeignet.

In der ersten Herstellungsmethode, bei der zunächst eine Eisenschicht hergestellt wird die anschließend bei verschiedenen Temperaturen mit Sauerstoff nachbehandelt wird, konnten bei allen verwendeten Temperaturen im AUGER-Spektrum sowohl Sauerstoff- als auch Einzelsignale gemessen werden. Dementsprechend ist es möglich, durch Nachbehandlung einer Eisenschicht in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre eine Eisenoxidschicht herzustellen. Allerdings weisen die AUGER-Spektren bei dieser Herstellungsmethode ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf, was daran liegen kann, dass die bei Raumtemperatur aufgedampfte Eisenschicht eine hohe Rauigkeit aufweist. Vergleicht man die Beugungsbilder der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Eisenoxidschichten miteinander, so stellt man fest, dass die Reflexe mit steigender Temperatur schmaler werden. So ist bei Raumtemperatur noch kein Reflex zu sehen, wohingegen bei der bei 200° C nachbehandelten Probe breite Reflexe mit einer Halbwertsbreite von 15 % BZ in zwei zueinander um 90° gedrehten 2×1 Strukturen zu finden sind. Bei der bei 400° C nachbehandelten Probe sind ebenfalls zwei zueinander um 90° gedrehte 2×1 Strukturen zu erkennen, wobei die Reflexe sehr viel schmaler als bei der bei 200° C nachbehandelten Probe sind. Die Kristallinität der Eisenoxidschicht nimmt dementsprechend mit steigender Temperatur von Raumtemperatur bis 400° C während der Behandlung mit Sauerstoff zu. Der Ursprung der zueinander verdrehten 2×1 Struktur konnte bisher nicht geklärt werden. Bei der bei 400° C nachbehandelten Probe wurde eine Reflex-Profil-Analyse des (00)-Reflexes durchgeführt. Da dieser jedoch in zwei LORENTZ-Funktionen aufgespalten ist, ist eine tiefergehende Auswertung nicht möglich. Insgesamt lässt sich für die erste Eisenoxidherstellungsmethode, bei der eine bei Raumtemperatur aufgedampfte Eisenschicht bei verschiedenen Temperaturen mit Sauerstoff nachbehandelt wird, zusammenfassen, dass es möglich ist, auf diese Weise Eisenoxidschichten auf $Ag(001)$ herzustellen und dass die Kristallinität der Schichten mit steigender Reaktionstemperatur zunimmt. Untersucht wurde hierbei der Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 400° C .

Bei der zweiten Herstellungsmethode wird Eisen reaktiv in einer Sauerstoffatmosphäre auf das vorgeheizte Substrat aufgedampft. Das Eisen-zu-Sauerstoff-Verhältnis, das sich aus den AUGER-Spektren ergibt, ist für alle hergestellten Schichten 1 zu 1. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die AUGER-Elektronen-Spektroskopie keine zuverlässige quantitative Aussage über die chemische Zusammensetzung zulässt. Als Anhaltspunkt kann sie jedoch verwendet werden. Eine Verhältnis von 1 zu 1 würde der stöchiometrischen Zusammensetzung von Wüstit entsprechen. Neben den Signalen von Eisen und

Sauerstoff wurde bei allen Temperaturen auch ein Signal von Silber gemessen. Das lässt darauf schließen, dass keine geschlossene Eisenoxidschicht vorliegt. Im Beugungsbild der bei 200° C reaktiv bedampften Probe ist nur der (00)-Reflex vorhanden. Dementsprechend ist bei dieser Temperatur kein kristalliner Eisenoxidfilm entstanden. Ab einer Substrattemperatur von 300° C treten in den Beugungsbildern der reaktiv aufgedampften Eisenoxidschichten zwei zueinander um 90° verdrehte hexagonale Strukturen auf. Die Beugungsreflexe, die jeweils zu einem Hexagon gehören weisen eine Aufspaltung in eine gemeinsame Richtung auf. Sowohl bei 300° C als auch bei 400° C Substrattemperatur konnte zusätzlich ein innerer Ring aus zwei zueinander verdrehten Hexagonen beobachtet werden. Die Reflexe des inneren Ringes spalten nicht auf. Die Aufspaltung der Reflexe lässt sich durch eine Höhenmodulation einer hexagonalen Schicht auf einem kubischen Substrat erklären. Diese Höhenmodulation wirkt bei der Beugung der Elektronen wie eine Phasengitter. Der Abstand der Nebenreflexe vom zentralen Reflex stimmt mit der theoretischen Überlegung zum Reihenabstand im hexagonalen Gitter im Vergleich zum Reihenabstand der kubisch-primitiven Einheitszelle von $Ag(001)$ überein. Dazu wurde angenommen, dass es sich bei der hexagonalen Eisenoxidstruktur um $FeO(111)$ handelt. Bei der bei 300° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht spaltet der Reflexe in fünf Reflexe auf, wohingegen bei den 400° C Proben nur eine Aufspaltung in drei Reflexen beobachtet werden konnte. Dementsprechend ist bei der Herstellung der Eisenoxidschicht bei 400° C die Ordnung des Phasengitters geringer als bei der 300° C Probe. Ab 300° C konnte auch bei allen reaktiv hergestellten Eisenoxidschichten eine Reflexprofil-Analyse des (00)-Reflexes durchgeführt werden. Dabei wurde das Verhalten der Nebenreflexe mit der Streuphase von Silber analysiert. Insbesondere wurde der Abstand der Nebenreflexe zum zentralen Reflex und die Halbwertsbreite der Nebenreflexe in Abhängigkeit von der Streuphase untersucht. Der Abstand der Nebenreflexe lag überwiegend im Bereich von 6 % BZ bis 9 % BZ. Dieser Abstand stimmt gut mit dem theoretisch berechneten Wert von 8.3 % BZ überein. Bei der bei 300° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht steigt die Halbwertsbreite mit der Streuphase leicht an, was sich durch Winkelvariationen bei der Höhenmodulation erklären lässt. Dieser Trend konnte bei den bei 400° C reaktiv bedampften Proben nicht beobachtet werden. Des Weiteren wurde bei der Reflexprofil-Analyse die Abhängigkeit des Verhältnisses von integraler Intensität der zentralen LORENTZ-Funktion bzw. der Nebenreflexe zur Gesamtintensität mit der Streuphase untersucht. Hierbei ließ sich für alle Proben feststellen, dass mit steigender Streuphase die relative Intensität der zentralen Spitze abnimmt, während die relative Intensität der Reflexe ansteigt. Dieses Verhalten ist typisch für Moiré-Muster. Mit einer genaueren Analyse der Intensitätsverhältnisse könnten wahrscheinlich noch weitere Informationen über die Größe der Höhenmodulation gewonnen werden. Diese Analyse wurde jedoch in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass mit der Methode des reaktiven Aufdampfens Eisenoxidschichten auf $Ag(001)$ herstellbar sind. Bei Temperaturen ab 300° C konnte dabei eine hexagonale Struktur mit aufgespaltenen Reflexen, die vermutlich auf eine Höhenmodulation der Oberfläche zurückzuführen ist, beobachtet werden. Bei der Eisenoxidschicht handelt es sich wahrscheinlich um eine $FeO(111)$ -Schicht.

Nachdem die reaktiv aufgedampften Eisenoxidschichten in einer Sauerstoffatmosphäre

geheizt wurden, wurde bei allen Proben im AUGER-Spektrum weniger Silber als vorher gefunden. Dementsprechend hat die Nachbehandlung bewirkt, dass die Eisenoxidschicht das Substrat besser bedeckt. Dieser Effekt ist bei niedrigeren Substrattemperaturen stärker ausgeprägt als bei höheren Substrattemperaturen. An dem Verhältnis von Eisen zu Sauerstoff hat sich durch den Ausheilprozess nichts verändert. Trotz der besseren Bedeckung nach dem Annealing konnte in den Beugungsbildern eine geringere Ordnung der Oberfläche festgestellt werden. So konnte bei der bei 200° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht auch nach dem Ausheilen nur der (00)-Reflex beobachtet werden. Bei der bei 300° C bzw. der bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht wurden die Reflexe nach dem Ausheilen breiter und die Aufspaltung undeutlicher. Auch der innere Ring der Beugungsreflexe konnte nach der Sauerstoffnachbehandlung nicht mehr beobachtet werden. Bei höheren Substrattemperaturen ist der Einfluss der Sauerstoffnachbehandlung kleiner. Warum die Ordnung der Oberfläche durch das Annealing geringer wird, konnte bisher noch nicht geklärt werden. Bei der sehr dünnen Eisenoxidschicht hat die Nachbehandlung sogar dazu geführt, dass nur noch die Beugungsreflexe des $Ag(001)$ -Substrates zu erkennen sind. Somit wird durch das Ausheilen die hexagonale Ordnung der dünnen Eisenoxidschicht zerstört. Dies könnte z.B. dadurch zustande kommen, dass sich die dünne Eisenoxidschicht dem Silbersubstrat besser anpasst. Entweder wird dabei die hexagonale Struktur lokal so verändert, dass sie nicht mehr im Beugungsbild zu erkennen ist, oder es findet eine Umorientierung zu einer kubischen Struktur statt. Des Weiteren könnte das Eisen auch in das Silbersubstrat diffundiert sein, so dass auch dann keine hexagonale Ordnung mehr im Beugungsbild zu finden ist. Zusammenfassend lässt sich für das Nachbehandeln der reaktiv aufgedampften Eisenoxidschichten sagen, dass eine bessere Bedeckung des Silber-Substrates vorliegt, die Ordnung der Oberfläche dabei jedoch insgesamt abnimmt. Der Einfluss der Nachbehandlung ist bei höheren Reaktionstemperaturen wie 400° C geringer als bei niedrigeren Reaktionstemperaturen wie Raumtemperatur und 200° C.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Methoden verwendet, um Eisenoxidschichten auf $Ag(001)$ aufzudampfen. Bei der ersten Methode wurde zunächst eine Eisenschicht mittels Molekularstrahlepitaxie (engl. MBE, **M**olecular **B**eam **E**pitaxy) bei Raumtemperatur hergestellt. Anschließend wurde die Eisenschicht bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur, 200°C und 400°C) für eine Stunde in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre ($p(\text{O}_2) = 4 \cdot 10^{-5}$ mbar) gelagert. Bei der zweiten Methode wurde Eisen direkt reaktiv in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre auf das geheizte Substrat aufgedampft. Die verwendeten Substrattemperaturen waren 200°C , 300°C und 400°C .

Als Charakterisierungsmethoden der so hergestellten Eisenoxidschichten wurden **AUGER-Elektronen-Spektroskopie** (AES) für die chemische Zusammensetzung der Eisenoxidschichten und die Beugung langsamer Elektronen (LEED, engl. **L**ow-**E**nergy-**E**lectron-**D**iffraction) zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie verwendet. In dieser Arbeit wurde eine Modifikation der herkömmlichen LEED-Optik verwendet, die die **Spot-Profil-Analyse** (SPA-LEED) der Beugungsreflexe ermöglicht. Dabei werden die gebeugten Elektronen durch Oktopolplatten abgelenkt und mit einem Channeltron detektiert.

In Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass der $Ag(001)$ -Kristall als Substrat geeignet ist. Bei der ersten Herstellungsmethode konnte mittels der AUGER-Spektren gezeigt werden, dass es möglich ist, durch Nachoxidieren einer Eisenschicht Eisenoxidschichten auf $Ag(001)$ herzustellen. Mit Hilfe der Beugungsbilder konnte festgestellt werden, dass die Kristallinität der Eisenoxidschichten mit der Substrattemperatur von Raumtemperatur bis hin zu 400°C zunimmt. Bei 200°C und 400°C wurden zwei um 90° zueinander verdrehte 2×1 Strukturen gefunden. Hier besteht noch Forschungsbedarf, wie die beobachteten 2×1 Strukturen zustande kommen. Des Weiteren könnte diese Herstellungsmethode noch verbessert werden, indem die Eisenschicht nicht bei Raumtemperatur sondern bei höheren Temperaturen aufgedampft wird oder thermisch nachbehandelt wird, so dass vor der Oxidation eine besser ausgeheilte Eisenschicht vorliegt. Außerdem könnten die Parameter des Sauerstoffdruckes und die Dauer der Behandlung mit Sauerstoff noch variiert werden.

Mit der zweiten Herstellungsmethode können, wie mittels der AUGER-Spektren belegt wurde, Eisenoxidschichten auf $Ag(001)$ reaktiv aufgedampft werden. Die Eisenoxidschicht scheint dabei das Silbersubstrat nicht vollständig zu benetzen. Ab einer Substrattemperatur von 300°C wurde im mit SPA-LEED aufgenommenen Beugungsbild bei dieser Herstellungsmethode zwei zueinander um 90° verdrehte hexagonale Strukturen beobachtet. Die zu einem Hexagon gehörenden Reflexe weisen dabei eine Aufspaltung in die jeweils gleiche Richtung auf. Die Aufspaltung lässt sich mit einer Höhenmodulation der Oberfläche erklären. Diese Höhenmodulation wirkt dabei auf die Elektronen wie ein Phasengitter. Um diese Höhenmodulation weiter zu analysieren, kann die Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse der aufgespaltenen Reflexe zur Gesamtintensität mit der Streuphase S ($G(S)$ -Analyse) tiefergehend betrachtet werden. Vermutlich handelt es sich bei der Eisenoxidschicht um $FeO(111)$. Interessant wäre noch zu untersuchen, warum das Eisenoxid in hexagonaler Orientierung auf das kubische Silbersubstrat aufwächst, obwohl die Gitterfehlpassung zwischen der kubischen Orientierung des Eisenoxides

und dem Silbersubstrat relativ gering ist. Zusätzlich ist die Oberfläche von $FeO(111)$ polar, da entweder nur positiv geladene Eisenionen oder negativ geladene Sauerstoffionen an der Oberfläche liegen. Eine polare Oberfläche erscheint dabei zunächst energetisch ungünstig.

Die Nachbehandlung der reaktiv aufgedampften Eisenoxidschichten durch Heizen in einer dünnen Sauerstoffatmosphäre führt dazu, dass die Eisenoxidschicht das Silbersubstrat besser bedeckt. Die Ordnung der Oberfläche nimmt dabei insgesamt ab, so dass die Beugungsreflexe nach der Sauerstoffbehandlung breiter sind und die Aufspaltung der Reflexe undeutlicher wird. Der Einfluss der Sauerstoffbehandlung ist bei der niedrigeren Substrattemperatur höher als bei der höheren Temperatur. Um den Vorgang bei der Sauerstoffbehandlung besser zu verstehen, müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Insgesamt konnten mit zwei verschiedenen Methoden Eisenoxidschichten auf $Ag(001)$ hergestellt werden und mittels AUGER-Elektronen-Spektroskopie und SPA-LEED charakterisiert werden. Insbesondere bei den reaktiv aufgedampften Eisenoxidschichten sind noch tiefergehende Analysen mit SPA-LEED möglich. Des Weiteren könnten weitere Methoden die Charakterisierung der Eisenoxidschichten noch verbessern. Für die Identifizierung der Eisenoxidphasen wäre hierbei XPS (engl. **X**Ray-**P**hotoelectron-**S**pectroscopy) sinnvoll, da zum einen die quantitative Auswertung der chemischen Zusammensetzung bei XPS im Vergleich zur **AUGER-Elektronen-Spektroskopie** (AES) deutlich genauer ist und zum anderen durch die Position der Signale im XPS-Spektrum die Eisenoxidphasen besser bestimmt werden können. Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie sind Untersuchungen mittels Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM, engl. **S**canning-**T**unneling-**M**icroscopy) sinnvoll. Hiermit ließe sich auch die Höhenmodulation der reaktiv aufgedampften Eisenoxidschichten verifizieren.

Abbildungsverzeichnis

2.1	AUGER-Effekt	7
2.2	AUGER-Spektrum des sauberen Silbersubstrates	8
2.3	Elementabhängige Sensitivitäten bei der AUGER-Elektronen-Spektroskopie	9
2.4	Beugung am Kristall	10
2.5	EWALD-Kugel	11
2.6	EWALD-Kugel für eine Oberfläche	12
2.7	2x3 Überstruktur auf einer kubisch primitiven Oberfläche	13
2.8	Oberflächeneinheitszellen in der kinematischen Näherung	14
2.9	Verbreiterung des Reflexprofils durch Oberflächendefekte und thermische Bewegung.	16
2.10	Einfluss der lateralen Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit der Streuphase	17
2.11	Aufspaltung der Beugungsstange bei Auftreten von Moiré-Mustern	18
2.12	Volumeneinheitszelle eines Silberkristalles (fcc)	19
2.13	Ebenen im (001)-Silbereinkristall a) Oberfläche und b) Querschnitt.	20
2.14	Struktur von Magnetit	21
2.15	Gitterfehlانpassung von hexagonalen (111)-Eisenoxiden auf kubischem Ag(001)	23
3.1	Schematische Darstellung der UHV-Kammer	25
3.2	Fotos von der UHV-Kammer	26
3.3	Schematische Darstellung einer Stoßkaskade beim Sputtern	27
3.4	Schematischer Aufbau des Eisenverdampfers	28
3.5	Schematischer Aufbau einer AES-Optik	29
3.6	Schematischer Aufbau der SPA-LEED Optik	29
3.7	Unterschied zwischen der EWALD-Kugel für konventionelle LEED-Optik und SPA-LEED-Optik	30
4.1	AUGER-Spektrum des sauberen Silbersubstrates	33
4.2	Beugungsbild des gereinigten Silbersubstrates bei einer Energie $E=143.0$ eV, welche einer Streuphase $S=4.0$ von Ag(001) entspricht	34
4.3	Exemplarisches Reflexprofil des (00)-Reflexes des Silbersubstrates	35
4.4	Halbwertsbreitenanalyse der LORENTZ-Funktion des Silbersubstrates	36
4.5	AUGER-Spektrum der bei Raumtemperatur hergestellten Eisenschicht	37
4.6	AUGER-Spektrum der bei Raumtemperatur hergestellten Eisenoxidschicht	37
4.7	AUGER-Spektrum der bei 200° C hergestellten Eisenoxidschicht	38
4.8	Beugungsbild der bei 200° C hergestellten Eisenoxidschicht	39
4.9	AUGER-Spektrum der bei 400° C hergestellten Eisenoxidschicht	40

4.10	Beugungsbild der bei 400° C hergestellten Eisenoxidschicht	41
4.11	Exemplarisches Reflexprofil des (00)-Reflexes der bei 400° C hergestellten Eisenoxidschicht	42
4.12	H(S) Analyse der ersten LORENTZ-Funktion bei der bei 400° C hergestellten Eisenoxidschicht	42
4.13	H(S) Analyse der zweiten LORENTZ-Funktion bei der bei 400° C hergestellten Eisenoxidschicht	43
4.14	Abstand der beiden LORENTZ-Funktionen in dem (00)-Reflex der bei 400° C hergestellten Eisenoxidschicht	43
4.15	AUGER-Spektrum der bei 200° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht	44
4.16	Beugungsbild der bei 200° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht . .	45
4.17	AUGER-Spektrum der bei 200° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing	46
4.18	Beugungsbild der bei 200° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing	46
4.19	AUGER-Spektrum der bei 300° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht	47
4.20	Beugungsbild der bei 300° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht . .	48
4.21	Schematische Darstellung des Beugungsbildes der bei 300° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht	49
4.22	Exemplarisches Reflexprofil des (00)-Reflexes der bei 300° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht	50
4.23	Abstand der Nebenreflexe erster Ordnung (a) und der Nebenreflexe zweiter (b) zur zentralen LORENTZ-Funktion	50
4.24	Vergleich des Beugungsbildes im reziproken Raum mit der realen Kristallstruktur für ein kubisches Substrat und eine hexagonale Schicht . . .	52
4.25	Halbwertsbreite der Nebenreflexe a) erster Ordnung und b) zweiter Ordnung	53
4.26	G(S)-Analyse bei der bei 300° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht	54
4.27	AUGER-Spektrum der bei 300° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing	55
4.28	Beugungsbild der bei 300° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing	56
4.29	Reflexprofil des (00)-Reflexes der bei 300° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing	56
4.30	Beugungsbild der bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht . .	57
4.31	Exemplarisches Reflexprofil des (00)-Reflexes der bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht	58
4.32	Untersuchung der Abhängigkeit der Nebenreflexe von der Streuphase S bei der bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht	58
4.33	G(S)-Analyse bei der bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht	59

4.34	Beugungsbild der bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing	60
4.35	Exemplarisches Reflexprofil des (00)-Reflexes der bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing	60
4.36	Abstand und Halbwertsbreite der Nebenreflexe bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxid	61
4.37	G(S)-Analyse bei der bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing	61
4.38	AUGER-Spektrum der zweiten bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht	62
4.39	Beugungsbild der zweiten bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht	63
4.40	Beispielhaftes Reflexprofil des (00)-Reflexes der zweiten bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht	64
4.41	Untersuchung der Abhängigkeit der Nebenreflexe von der Streuphase bei der zweiten bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht	65
4.42	G(S)-Analyse bei der zweiten bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing	65
4.43	AUGER-Spektrum der zweiten bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Annealing	66
4.44	Beugungsbild der zweiten bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht nach dem Ausheilen	67
4.45	Exemplarisches Reflexprofil des (00)-Reflexes der zweiten bei 400° C reaktiv aufgedampften Eisenoxidschicht	67

Tabellenverzeichnis

2.1	Bestimmung der Gitterfehlانpassung von (001)-Eisenoxiden auf <i>Ag</i> (001)	22
2.2	Bestimmung der Gitterfehlانpassung von (111)-Eisenoxidschichten auf <i>Ag</i> (001)	23

Literatur

- [1] M. Seo et al. (1975) *An AES analysis of oxide films on iron*. Surface Science, 50(2) pp. 541–552. doi:10.1016/0039-6028(75)90043-6
- [2] R. M. Cornell et al. (2003) *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. Wiley-VCH
- [3] A. M. Haghiri-Gosnet et al. (2004) *Spintronics: perspectives for the half-metallic oxides*. physica status solidi (a), 201(7) pp. 1392–1397. doi:10.1002/pssa.200304403
- [4] Y. J. Kim et al. (1997) *Selective growth and characterization of pure, epitaxial [alpha]-Fe₂O₃(0001) and Fe₃O₄(001) films by plasma-assisted molecular beam epitaxy*. Surface Science, 371(2-3) pp. 358–370. doi:10.1016/S0039-6028(96)00999-5
- [5] W. Weiss et al. (2002) *Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers*. Progress in Surface Science, 70(1-3) pp. 1–151. doi:10.1016/S0079-6816(01)00056-9
- [6] J. Knudsen et al. (2010) *Reduction of FeO/Pt(111) thin films by exposure to atomic hydrogen*. Surface Science, 604(1) pp. 11–20. doi:10.1016/j.susc.2009.10.008
- [7] R. L. Kurtz et al. (1999) *Synthesis of epitaxial Fe₃O₄ films on Cu(001)*. Physical Review B, 60(24) p. R16 342. doi:10.1103/PhysRevB.60.R16342
- [8] L. E. Davis et al. (1978) *Handbook of Auger Electron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data*. Physical Electronics, 2nd edition
- [9] T. Langer (2008) *Untersuchung ultradünnere Schichten mit AUGER-Spektroskopie*. Diplomarbeit Universitaet Osnabrueck
- [10] D. Bruns (2008) *SPA-LEED-Untersuchungen zur Epitaxie von Praseodymoxid-schichten auf Si(111)*. Diplomarbeit Universitaet Osnabrueck
- [11] G. Ertl et al. (1986) *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2nd edition
- [12] M. Henzler et al. (1994) *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Verlag, 2nd edition
- [13] M. A. van Hove et al. (1986) *Low- Energy Electron Diffraction. Experiment, Theory and Surface Structure Determination*. Springer-Verlag GmbH
- [14] K. Oura et al. (2003) *Surface Science: An Introduction*. Springer, Berlin, 1st edition
- [15] M. Hoegen et al. (1993) *Formation of interfacial dislocation network in surfactant mediated growth of Ge on Si(111) investigated by Spa-Leed: Part I*. Surface Science, 298(1) pp. 29–42. doi:10.1016/0039-6028(93)90077-W
- [16] J. Wollschlaeger (1998) *Morphology and Defect Characterization of Epitaxial Oxide Films*. Defect and Diffusion Forum, 164 pp. 37–56. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.164.37

- [17] G. Brauer (1994) *Handbuch der praeparativen anorganischen Chemie. Bd. III.* Enke Ferdinand, 3rd edition
- [18] W. Ranke et al. (1999) *Crystal structures and growth mechanism for ultrathin films of ionic compound materials: FeO(111) on Pt(111).* Physical Review B, 60(3) p. 1527. doi:10.1103/PhysRevB.60.1527
- [19] N. Kim-Ngan et al. (2008) *Structure, composition and crystallinity of epitaxial magnetite thin films.* Surface Science, 602(14) pp. 2358–2362. doi:10.1016/j.susc.2008.04.036
- [20] B. Zimmermann (2010) *Epitaktisches Wachstum und Charakterisierung ultradünnener Eisenoxidschichten auf Magnesiumoxid(001).* Dissertation Universitaet Osnabrueck
- [21] C. Pecharroman et al. (1995) *The infrared dielectric properties of maghemite, gamma-Fe₂O₃, from reflectance measurement on pressed powders.* Physics and Chemistry of Minerals, 22(1). doi:10.1007/BF00202677
- [22] P. E. Division *Technical Manual Model 10-155 Cylindrical Auger Electron Optics.* Perkin-Elmer Corporation, Technischer Bericht(6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, MN 55344)
- [23] S. Gevers (2007) *SPA-LEED-Untersuchungen von Praseodymoxidschichten auf Si(111)-Substraten.* Diplomarbeit Universitaet Osnabrueck
- [24] U. Scheithauer et al. (1986) *A new LEED instrument for quantitative spot profile analysis.* Surface Science, 178(1-3) pp. 441–451. doi:10.1016/0039-6028(86)90321-3
- [25] S. Jentsch (2010) *Epitaktische Eisenschichten auf Ag(001).* Bachelorarbeit Universitaet Osnabrueck
- [26] L. J. Swartzendruber (1984) *The Ag Fe (Silver Iron) system.* Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 5(6) pp. 560–564. doi:10.1007/BF02868316
- [27] G. Jnawali et al. (2007) *Nanopattern Formation by Periodic Array of Interfacial Misfit Dislocations in Bi(111)/Si(001) Heteroepitaxy.* Materials Research Society Symposium Proceedins, (1059-KK07-07)
- [28] G. Jnawali et al. (2007) *Lattice-matching periodic array of misfit dislocations: Heteroepitaxy of Bi(111) on Si(001).* Physical Review B, 76(3) p. 035337. doi:10.1103/PhysRevB.76.035337
- [29] G. Jnawali et al. (2009) *Epitaxial Growth of Bi(111) on Si(001).* e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 7 pp. 441–447. doi:10.1380/ejsnt.2009.441
- [30] T. Schmidt (1994) *Epitaxie von Silber(111) auf Silizium(001).* Diplomarbeit Universitaet Hannover

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei meiner Masterarbeit fachlich und seelisch unterstützt haben.

Insbesondere danke ich Herrn Prof. Wollschläger, der es mir ermöglicht hat in der AG "Filme und dünne Schichten" meine Masterarbeit anzufertigen. So danke ich ihm dafür, dass ich ihn jederzeit, auch zwischen Tür und Angel, mit Fragen löchern konnte und stets einen guten Rat bekommen habe. Auch die gute Stimmung in der Arbeitsgruppe verdanken wir ihm sicherlich zum großen Teil. Desweiteren möchte ich mich herzlich bei meinem Betreuer Daniel bedanken, der meine endlosen Fragen ertragen musste. Seine Hilfe sowohl bei praktischen wie auch theoretischen Fragen war unersetzlich. Vor allem das Durchhaltevermögen bei der Korrektur der Arbeit ist beeindruckend. Auch Martin möchte ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit danken. Des Weiteren danke ich allen Arbeitsgruppenmitgliedern für fachliche wie zwischenmenschliche Kompetenz.

Des Weiteren möchte ich meiner Familie danken, denn ohne sie würde es diese Seiten nicht geben. Herzlich möchte ich meinem Freund Sven danken, der sich stets meine Sorgen und Nöte während der Masterarbeit angehört hat. Ich danke ihm dafür, dass er mich stets aufgebaut hat, wenn es Probleme gab und sich mit mir gefreut hat, wenn etwas funktioniert hat. Ganz besonders danke ich ihm für das sorgfältige Korrekturlesen meiner Arbeit, aber natürlich auch für die Momente der Ablenkung. Auch der Familie meines Freundes möchte ich von Herzen danken, dass sie mich an den Wochenenden herzlich aufgenommen und versorgt haben. Meiner Freundin und Mitbewohnerin Anna möchte ich danken, dass sie mit mir die Zeit in Osnabrück verbracht hat. Ich danke für viele Gespräche, sei es über fachliches oder außerfachliches. Und natürlich für die gute Atmosphäre in unserer Wohngemeinschaft, die so sicherlich auch nicht selbstverständlich ist.

Abschließend danke ich noch der Feinmechanischen Werkstatt und der Elektronik-Werkstatt der Universität Osnabrück dafür, dass sie mir stets hilfsbereit und schnell bei technischen Problemen zur Seite gestanden haben.

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

Osnabrück, den 29. September 2010

Irena Kiesel