

Ludwig-Maximilians-Universität München, Department für Geo- und
Umweltwissenschaften, Sektion Kristallographie

Präparation und magnetische Eigenschaften dünner Fe_2O_3 - und $\text{FeTi}_{1-x}\text{O}_3$ -Schichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$



Dissertation der Fakultät für Geowissenschaften der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt
am 04. Februar 2009
von Maike Lübke

1. Gutachter Prof. Dr. Wolfgang Moritz
2. Gutachter Dr. habil. Michael Winklhofer
Tag der Disputation 17. Juni 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Hämatit, Ilmenit und der lamellare Magnetismus	9
3	(0001)-Oberfläche von Metalloxiden mit Korund-Struktur	19
4	Experimentelle Methoden	23
4.1	Molekularstrahlepitaxie	23
4.2	Röntgenbeugung	24
4.3	Low Energy Electron Diffraction	27
4.4	Ramanspektroskopie	29
4.5	Augerspektroskopie	31
4.6	SQUID-Magnetometrie	32
4.7	Rasterkraftmikroskopie	33
5	Probenpräparation	35
5.1	Substrate	35
5.1.1	Al ₂ O ₃ (0001)	35
5.1.2	Ag(111)	36
5.2	Präparation der dünnen Schichten	37
5.2.1	Fe ₂ O ₃ auf Al ₂ O ₃ (0001)	37
5.2.2	Fe ₂ O ₃ auf Ag(111)	38
5.2.3	FeTiO ₃	39
5.2.4	Sandwichstrukturen	40
5.3	Präparation der α -Fe ₂ O ₃ - und α -Cr ₂ O ₃ -Kristalle	41
5.3.1	α -Fe ₂ O ₃	41
5.3.2	α -Cr ₂ O ₃	42
6	Experimentelle Ergebnisse	43
6.1	Wachstum von Fe ₂ O ₃ -Dünnschichten auf Al ₂ O ₃	43
6.2	Wachstum von FeTiO ₃ -Dünnschichten auf Al ₂ O ₃	60
6.3	Wachstum von Fe ₂ O ₃ -Dünnschichten auf Ag	64
6.4	Magnetische Eigenschaften der Dünnschichten und Sandwichstrukturen	66
6.5	Oberflächenstrukturen von α -Fe ₂ O ₃ und α -Cr ₂ O ₃	88
6.5.1	α -Fe ₂ O ₃	89
6.5.2	α -Cr ₂ O ₃	91

7 Diskussion	99
7.1 Schichtwachstum	99
7.2 Magnetismus	101
7.3 Oberflächenstrukturen	103
8 Zusammenfassung	107
Abbildungsverzeichnis	109
Tabellenverzeichnis	111
Literaturverzeichnis	113
Danksagung	119
Lebenslauf	121

1 Einleitung

Magnetische Anomalien sind regionale Abweichungen im globalen Magnetismus eines Planeten. Auf der Erde werden diese fast überall beobachtet, insbesondere im Zusammenhang mit größeren Intrusivkörpern oder vulkanischen Ablagerungen. In Europa können magnetische Anomalien in Schweden oder Norwegen als Beispiel dienen. [1, 2] Die Ursache solcher magnetischen Anomalien liegt in der induzierten und/oder remanenten Magnetisierung von magnetischen Mineralen wie Magnetit und Titano-Hämatit, die sich in der Kruste des Planeten befinden. [3] Der Magnetismus dieser Minerale wird ganz wesentlich von Phasenumwandlungen und daraus resultierenden Mikrostrukturen bestimmt. Mikrostrukturen in der Größenordnung von Nanometern kommen häufig in magnetischen Materialien vor und beeinflussen die Intensität sowie die Stabilität des makroskopischen Magnetismus massiv. So zeigen feinskalig entmischte Titano-Hämatite oder Hämo-Ilmenite (Minerale der Mischreihe $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$) sehr hohe natürliche Remanenzen, obwohl Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und Ilmenit (FeTiO_3) nur sehr schwache oder gar keine magnetischen Momente aufweisen. [4]

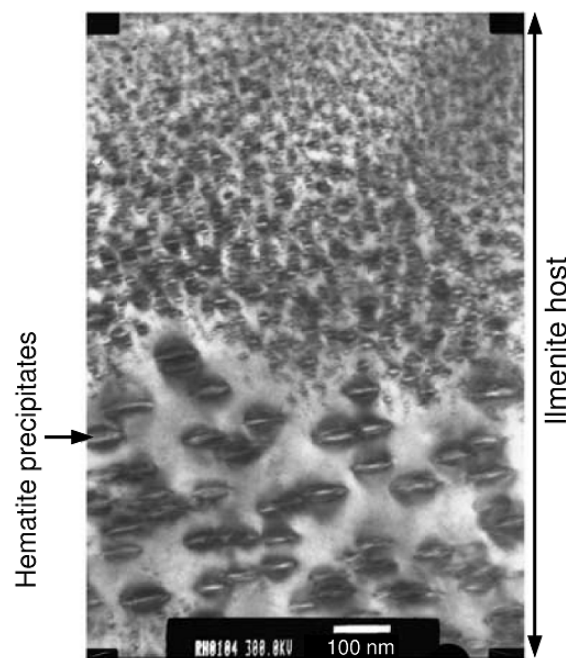


Abbildung 1.1: Hellfeld-TEM-Aufnahme eines Ilmenit-Wirtes mit feinen, lamellenartigen Hämatit-Ausfällungen aus [4].

Magnetische Mikrostrukturen sind nicht nur im Paläo- und Gesteinsmagnetismus wichtig. Sie spielen als Wegbereiter zukünftiger magnetischer Speichermedien mit hohen Speicherdichten auch in der technologischen Entwicklung eine große Rolle. [5] Die Möglichkeit, ein Bild davon zu bekommen, wie die Kombination zweier „unmagnetischer“ Materialien zu unerwartet stabilem und intensivem Magnetismus führt, übt in diesem Zusammenhang eine besondere Faszination aus und gibt den wissenschaftlichen Anreiz, sich mit derartigen Materialsystemen zu beschäftigen. Eines dieser Materialsysteme ist das bereits erwähnte Hämatit-Ilmenit-System, welches Gegenstand dieser experimentellen Arbeit ist.

Eingebettet in das Projekt „Magnetism and microstructure: from the nanometre to the planetary scale (MICROMAGN)“ der European Mineral Science Initiative (EuroMinSci) beschäftigt sich die vorliegende Arbeit hauptsächlich mit der Nanometer-Skala. Die kontrollierte Präparation synthetischer Strukturen, welche die natürlich vorkommenden Mikrostrukturen nachbilden, kann helfen, Struktureffekte von Verunreinigungseffekten (wie sie in natürlichen Mineralen immer auftreten) zu trennen, und so für ein besseres Verständnis des Einflusses der Mikrostruktur auf die magnetischen Eigenschaften sorgen. Das Wachstum von definierten Grenzflächen im Labor bietet ein kontrolliertes und im Allgemeinen leichter zu verstehendes Analogon zu Grenzflächen, die bei Phasenumwandlungen in natürlichen Mineralen entstehen. Die Analyse der Oberflächenstrukturen von Materialien, die an der Grenzflächenbildung beteiligt sind, erweitert die Fragestellung. Die Oberfläche repräsentiert die Grenzfläche zwischen Material und Umgebung. Die Aufklärung ihrer Struktur unter bestimmten Bedingungen kann zum Verständnis der Grenzflächenstrukturen in Materialsystemen beitragen. In Bezug auf Anwendungen und technologische Entwicklungen ist die Bestimmung der optimalen Parameter für das Wachstum der Schichten und Schichtsysteme von großer Bedeutung. Der Einfluss unterschiedlicher Präparationsbedingungen auf das Wachstum dünner α -Fe₂O₃-Schichten wurde daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenfalls untersucht.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Kapitel 2 leitet den lamellaren Magnetismus und die beteiligten Materialien Hämatit, α -Fe₂O₃, und Ilmenit, FeTiO₃, ein. Kapitel 3 gibt einen Überblick über die Terminierungen und Strukturen der (0001)-Oberflächen von Metalloxiden mit Korundstruktur (α -Al₂O₃, α -Fe₂O₃, α -Cr₂O₃, V₂O₃) aus Theorie und Experiment. Kapitel 4 beschreibt kurz die experimentellen Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz gekommen sind. Die Präparation der Substrate, Dünnschichten und Volumenkristalle wird in Kapitel 5 behandelt. Die experimentellen Ergebnisse zum Schichtwachstum, zu den magnetischen Eigenschaften der Dünnschichten sowie der Oberflächen-Strukturanalyse von α -Fe₂O₃ und α -Cr₂O₃ werden in Kapitel 6 vorgestellt und in Kapitel 7 diskutiert. In Kapitel 8 findet sich schließlich die Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit. Abbildungs-, Tabellen- und Literaturverzeichnis sowie die Danksagung finden sich am Ende der Arbeit.

2 Hämatit, Ilmenit und der lamellare Magnetismus

Hämatit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ist ein natürlich vorkommendes Mineral. Aufgrund seiner katalytischen Eigenschaften findet man Fe_2O_3 aber auch in Industrie und Technik. Er wird als Katalysator in oxidativen Reaktionen [6], unter anderem bei der Synthese von Styrol [7], eingesetzt. Fe_2O_3 kann aber auch als Material für Gassensoren verwendet werden. [8] Bei vielen Korrosionsprozessen, insbesondere als Endprodukt der Korrosion von Stählen, spielt Fe_2O_3 ebenfalls eine Rolle. [9]

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kristallisiert in der Korund-Struktur, Raumgruppe $R\bar{3}c$, mit den Gitterkonstanten $a = b = 5,04 \text{ \AA}$ und $c = 13,75 \text{ \AA}$. Die Sauerstoffatome bilden in $[0001]$ -Richtung Ebenen mit annähernd hexagonal dichtester Kugelpackung (ABAB...-Stapelfolge der Sauerstoffatome entlang $[0001]$). Die Eisenatome liegen zwischen diesen Sauerstoffebenen und besetzen $2/3$ der Oktaederlücken. [10] Daraus ergibt sich entlang der c -Achse die Folge ...-Fe-Fe- O_3 -Fe-Fe- O_3 ... Die Kristallstruktur ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

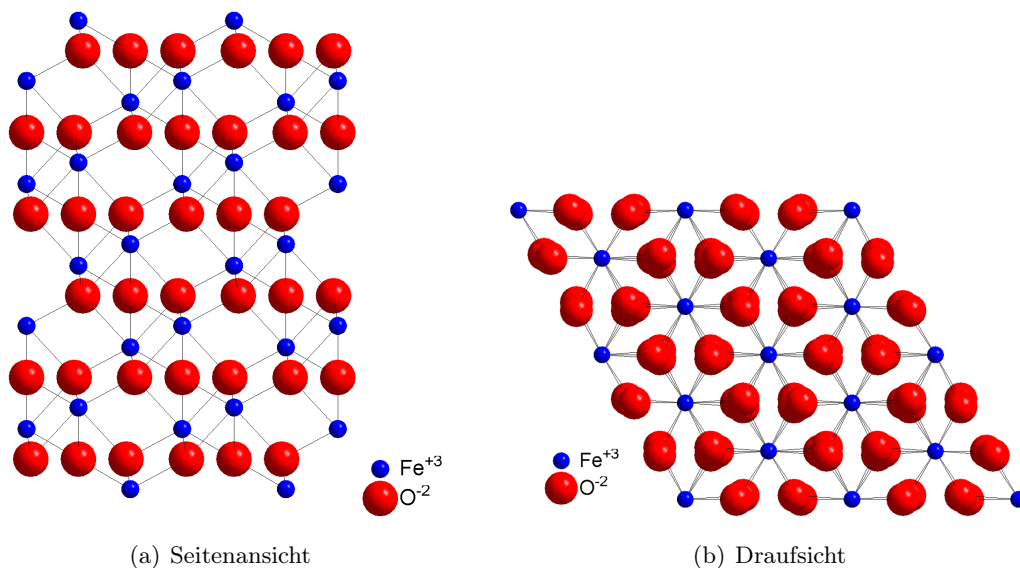


Abbildung 2.1: Kristallstruktur von Hämatit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, in (a) Seitenansicht entlang der b -Achse und (b) Draufsicht entlang der c -Achse. Eisen ist blau, Sauerstoff rot dargestellt.

In Hämatit, α - Fe_2O_3 , liegen die Eisenkationen in ihrer höchsten Oxidationsstufe vor (Fe^{3+}). Die α -Phase ist jedoch nur eine der bekannten Phasen von Fe_2O_3 neben γ - Fe_2O_3 (Maghemit) und ε - Fe_2O_3 . Maghemit besitzt eine Kationen-defizitäre Spinell-Struktur (kubisches System). Mit der Notation $^{\text{IV}}\text{Fe}_8 [^{\text{VI}}\text{Fe}_{13,3}\square_{2,67}] \text{O}_{32}$ (\square steht für eine Fe-Leerstelle) ergibt sich für Maghemit in Analogie zu anderen Spinellen die Raumgruppe $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Es gibt jedoch auch andere Möglichkeiten, die Fe-Leerstellen zu ordnen, was entsprechend zu anderen Raumgruppen, $\text{P}4_332$ (kubisch) oder $\text{P}4_12_12$ (tetragonal), führt. Diese werden insbesondere in synthetischem Maghemit beobachtet. [10] ε - Fe_2O_3 ist eine sehr seltene Phase, die nur im Labor synthetisiert wurde. ε - Fe_2O_3 besitzt eine orthorhombische Kristallstruktur und die Raumgruppe ist $\text{Pna}2_1$. [11] Die Reduktion von Hämatit führt zunächst zu Magnetit, Fe_3O_4 , der sowohl Fe^{3+} als auch Fe^{2+} enthält. Magnetit hat eine inverse Spinell-Struktur ($\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}] \text{O}_4$, kubisches System) und die Raumgruppe ist $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. [10] Bei weiterer Reduktion entsteht Wüstit, FeO , welcher unter normalen Bedingungen Kationen-defizitär ist (Fe_{1-x}O). Die Kristallstruktur ist eine (Kationen-defizitäre) NaCl -Struktur (kubisches System), die Raumgruppe ist $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. [10]

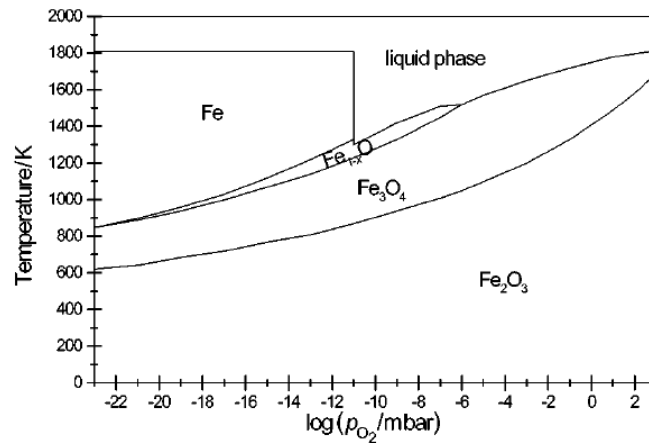


Abbildung 2.2: Berechnetes Temperatur-Druck-Phasendiagramm des Systems Eisen-Sauerstoff aus [12]. Dargestellt sind die Bereiche der stabilen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur T in K und dem Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks $\log(p_{\text{O}_2}/\text{mbar})$.

Abbildung 2.2 zeigt die stabilen Bereiche der verschiedenen Eisenoxide in Abhängigkeit von der Temperatur T und dem Sauerstoffpartialdruck $\log(p_{\text{O}_2}/\text{mbar})$. Das Diagramm weist Hämatit (Fe_2O_3 in Abbildung 2.2) als stabilste Phase bei tiefen Temperaturen aus. Oberhalb einer Kurve, die leicht gekrümmt von 640 K bei 10^{-23} mbar bis 1690 K bei 1 bar verläuft, bildet sich Magnetit (Fe_3O_4 in Abbildung 2.2) aus. In einem kleinen Bereich oberhalb des Bereiches, in dem Magnetit die stabilste Phase ist, entsteht Wüstit (Fe_{1-x}O in Abbildung 2.2), begrenzt durch eine Kurve von 854 K bei 10^{-23} mbar bis 1480 K bei 10^{-6} mbar. Bei Sauerstoffpartialdrücken von weniger als 10^{-11} mbar schmilzt Eisen bei 1804 K. Bei 10^{-11} mbar fällt der Schmelz-

punkt einer Eisen-Wüstit-Mischung aufgrund des niedrigeren Schmelzpunktes von reinem Wüstit sowie der Gefrierpunktsniedrigung der Mischung auf 1300 K. Mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck steigt die Schmelztemperatur wieder an und erreicht bei 1 bar 1813 K. Die Stabilität einer Eisenoxid-Phase hängt also sowohl vom Sauerstoffpartialdruck als auch von der Temperatur ab.

Magnetisch gesehen ist Hämatit ein verkanteter Antiferromagnet (CAFM – canted antiferromagnet) mit einer Néel-Temperatur von $T_N = 948$ K. Innerhalb einer Kationen-Doppellage sind die Momente parallel zueinander. Zwei benachbarte Kationen-Doppellagen haben jedoch eine antiparallele Ausrichtung zueinander. Bei Raumtemperatur liegen die magnetischen Momente in der (a,b) -Ebene und sind in dieser Ebene leicht gegeneinander verkippt. Daraus resultiert – anders als bei einem „echten“ Antiferromagneten – ein kleines, messbares magnetisches Moment (spontane Magnetisierung). Dieses Moment liegt bei etwa $0,014 \mu_B$ pro Formeleinheit Fe_2O_3 und entspricht einer Magnetisierung von rund $2,5 \text{ kA/m}$. [13] Bei $T_M \approx 263$ K findet der sogenannte Morin-Übergang [14] statt, ein Spin-Flop-Übergang, bei dem die magnetischen Momente aus der Konfiguration senkrecht zur c -Achse in eine Stellung parallel zur c -Achse übergehen. [15, 16] Dies gilt für das Abkühlen. Beim Übergang $T < T_M$ nach $T > T_M$ kippen die Momente aus der parallelen in die senkrechte Stellung bezogen auf die c -Achse. Für $T < T_M$ ist Hämatit ein echter Antiferromagnet. Die Anordnung der magnetischen Momente ist idealisiert in Abbildung 2.3 skizziert.

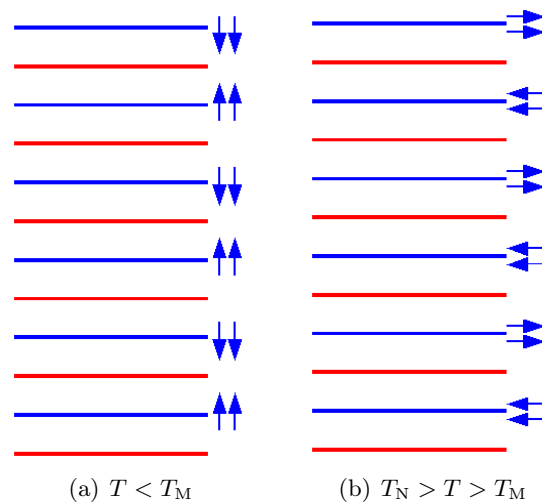


Abbildung 2.3: Schematische, idealisierte Darstellung der Anordnung der magnetischen Momente in Hämatit (a) unterhalb des Morin-Überganges und (b) oberhalb des Morin-Überganges, aber unterhalb der Néel-Temperatur. Die Eisen-Doppellagen sind blau skizziert, die Sauerstofflagen rot. Die Richtung der Pfeile symbolisiert die Richtung der magnetischen Momente, die Verkippung oberhalb des Morin-Überganges ist nicht dargestellt.

Ilmenit, FeTiO_3 , ist ebenso wie Hämatit ein natürlich vorkommendes Mineral. Es spielt eine wichtige Rolle bei der Gewinnung von TiO_2 [17], welches industriell in großem Maßstab verarbeitet wird, und von Titan [18].

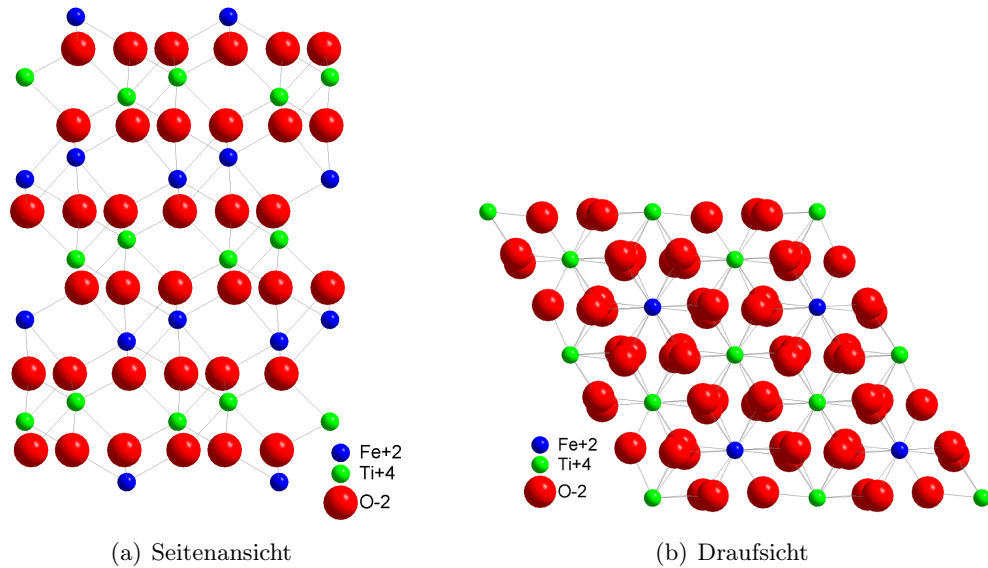


Abbildung 2.4: Kristallstruktur von Ilmenit, FeTiO_3 , in (a) Seitenansicht entlang der b -Achse und (b) Draufsicht entlang der c -Achse. Eisen ist blau, Titan grün, Sauerstoff rot dargestellt.

FeTiO_3 kristallisiert in einer der Korund-Struktur sehr ähnlichen Struktur (sogenannte Ilmenit-Struktur), Raumgruppe $R\bar{3}$, mit den Gitterkonstanten $a = b = 5,09 \text{ \AA}$ und $c = 14,09 \text{ \AA}$. Die unterschiedlichen Kationensorten (Fe und Ti) besetzen abwechselnd die Kationenschichten zwischen den Sauerstoffebenen, die in der Korund-Struktur alle von den gleichen Kationen besetzt sind (da es nur eine Sorte gibt). Das ergibt entlang der c -Achse die Folge $\dots\text{-Fe-Fe-O}_3\text{-Ti-Ti-O}_3\text{-Fe-Fe-O}_3\text{-Ti-Ti-O}_3\text{-}\dots$. Abbildung 2.4 zeigt die Ilmenitstruktur. Es wird allgemein angenommen, dass in FeTiO_3 das Eisen als Fe^{2+} und das Titan als Ti^{4+} vorliegt. Dennoch ist nicht ausgeschlossen, dass wenigstens teilweise ein Ladungstransfer $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ stattfindet. [19–21]

Ilmenit ist ein Antiferromagnet (AFM) mit einer Néel-Temperatur von $T_N = 58 \text{ K}$, das heißt, dass Ilmenit bei Raumtemperatur (300 K) paramagnetische Eigenschaften zeigt. Im antiferromagnetischen Zustand sind die magnetischen Momente der Fe-Atome in derselben Kationenschicht zwar parallel zueinander ausgerichtet, zwei benachbarte Fe-Schichten allerdings haben antiparallele magnetische Momente. Die Orientierung der magnetischen Momente ist parallel zur c -Achse. Die Ti-Kationenschichten tragen kein magnetisches Moment. [22] Die Anordnung der magnetischen Momente ist in Abbildung 2.5 skizziert. Im Vergleich zu Hämatit ist die Néel-Temperatur in Ilmenit deutlich niedriger, da die Kopplung der magnetischen Momente zwischen zwei Fe-Doppellagen über eine Ti-Doppellage erfolgt (Kopplung übernächster Nachbarlagen).

Das ergibt aufgrund der größeren Distanz eine geringere Austauschkopplung und damit eine niedrigere Néel-Temperatur.

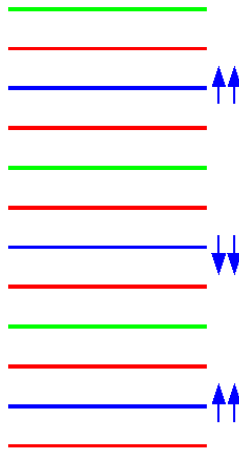


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Anordnung der magnetischen Momente in Ilmenit unterhalb der Néel-Temperatur. Die Eisen-Doppellagen sind blau skizziert, die Titan-Doppellagen grün, die Sauerstofflagen rot. Die Richtung der Pfeile symbolisiert die Richtung der magnetischen Momente.

Minerale entlang der Mischreihe Hämatit-Ilmenit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$, können durch die Formel $x\text{FeTiO}_3(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ beschrieben werden (Hämo-Ilmenite). Sowohl die Mischbarkeit als auch der Magnetismus sind stark von der Temperatur und von der Konzentration x abhängig, wie die Phasendiagramme in Abbildung 2.6 zeigen.

Bereits unterhalb von etwa 700°C entmischen Hämo-Ilmenite mit x um 0,55 in Hämatit ($R\bar{3}c$) und Ilmenit ($R\bar{3}$). Unterhalb von circa 450°C findet die Entmischung über einen sehr weiten Bereich der Konzentration x statt. Es entstehen sowohl die antiferromagnetisch geordnete Phase von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (CAF oder AF) als auch die magnetisch ungeordnete (paramagnetische) Phase von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PM oder $R\bar{3}c$). Oberhalb von -215°C , der Néel-Temperatur von FeTiO_3 , ist Ilmenit stets paramagnetisch (PM oder $R\bar{3}$). Bei tieferen Temperaturen spielen dann Spinglas-Zustände (SG) eine Rolle. Unterhalb von etwa 0°C treten für Konzentrationen x um 0,9 zusätzlich superparamagnetische Zustände (SP) auf.

Bei der Entmischung entstehen Lamellen sowohl von Ilmenit in Hämatit als auch umgekehrt von Hämatit in Ilmenit. Gesteine, die viele dieser Entmischungslamellen enthalten, zeigen ungewöhnlich hohe magnetische Remanenzen, die durch die magnetischen Eigenschaften von Hämatit und Ilmenit alleine nicht zu erklären sind. [1, 4] Dabei variiert die Dicke der einzelnen Lamellen stark. Sie reicht von $\approx 100\ \mu\text{m}$ bis zum Bereich einer Einheitszelle Ilmenit beziehungsweise Hämatit ($\approx 10\ \text{\AA}$).

Die experimentellen Beobachtungen der hohen Remanenzen, der hohen Koerzitivkräfte insbesondere in Hämatit-reichen Zusammensetzungen und der Ähnlichkeiten im Verhalten der Hämatit- und Ilmenit-reichen Gesteine sowie Experimente mit mag-

netischen Kolloiden, die gezeigt haben, dass die Kolloidpartikel am stärksten an den Kontaktstellen zwischen den Lamellen und dem Wirtsmaterial haften [1], haben zu der Annahme geführt, dass die Lamellen selbst beziehungsweise die Kontaktstellen zwischen den Lamellen und dem Wirtsmaterial für den ungewöhnlichen Magnetismus der entmischten Hämo-Ilmenite verantwortlich sind. Monte-Carlo-Simulationen haben die Ausbildung von sogenannten „Kontaktschichten“ zwischen antiferromagnetischem Hämatit als Wirt und (paramagnetischem) Ilmenit als Lamelle gezeigt, in denen Fe^{2+} und Fe^{3+} mischen und die chemisch sowohl von den Fe-Kationenschichten des Hämatits (nur Fe^{3+}) als auch des Ilmenits (nur Fe^{2+}) verschieden sind. [24]

Die Gesamtheit der Ergebnisse hat zur Formulierung der „Hypothese des lamellaren Magnetismus“ geführt. [26] An der Grenzfläche zwischen Hämatit (Fe^{3+} und O^{2-}) und Ilmenit ($\text{Fe}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ und O^{2-}) kann es bei unveränderten Valenzen der beteiligten Kationen keine Ladungsneutralität geben. Die Hypothese schlägt daher vor, dass durch die Disproportionierung der Ladung in den Eisenschichten dieser Grenzfläche sogenannte „Kontaktschichten“ entstehen, in denen sowohl zweiwertiges als auch dreiwertiges Eisen vorkommen. Diese Kontaktschichten tragen ein magnetisches Moment, welches in der Orientierung den alternierenden magnetischen Momenten in Hämatit entspricht aber einen anderen Betrag hat. Enthält die anschließende Lamelle nun eine ungerade Anzahl an Eisen-Kationenlagen, trägt die darüberliegende zweite Kontaktschicht das gleiche Moment in der gleichen Orientierung wie die darunterliegende erste Kontaktschicht. Die Momente werden also nicht kompensiert, sie addieren sich vielmehr zu einem Netto-Moment, das sich messen lässt. Abbildung 2.7 zeigt einen Ausschnitt aus einer Monte-Carlo-Simulation, der das Entstehen der Netto-Momente illustriert.

Lamellen, wie sie in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt sind, können theoretisch Sättigungsmagnetisierungsdichten zwischen 84 kA/m und 250 kA/m erreichen [25], etwa 40 bis 120 mal mehr als reiner Hämatit. Am stärksten ausgeprägt ist der lamellare Magnetismus für eine hohe Dichte kleiner Lamellen und phasengleiche Magnetisierung dieser Lamellen. Phasengleich bedeutet, dass sich die Netto-Momente addieren und nicht gegenseitig kompensieren.

Ob sich die Netto-Momente einzelner Lamellen addieren oder kompensieren hängt wiederum von ihrem Abstand ab. Eine ungerade Anzahl von Eisen-Kationenlagen im Wirtsmaterial führt zu Addition, eine gerade zur Kompensation. Dieser Mechanismus gilt sowohl für Ilmenit-Lamellen in Hämatit als auch für Hämatit-Lamellen in Ilmenit. Die Kristallstruktur kann die Phasengleichheit verschiedener Lamellen nicht vorgeben. Ein externes Magnetfeld ist jedoch dazu in der Lage. Für Ilmenit-Lamellen in Hämatit kann das externe Feld während der Entmischung sowohl die phasengleiche Magnetisierung als auch die Position der Lamellen vorgeben. Diese Lamellen sind dann sowohl von ihrer (chemischen) Position als auch von ihrer Magnetisierung her sehr stabil. Für Hämatit-Lamellen in Ilmenit kann ein externes Feld nur die phasengleiche Ausrichtung der Momente diktieren, die Position wird durch den Ilmenit festgelegt. Besonders effektiv sind Felder, die parallel zur (0001)-Ebene verlaufen, da die magnetischen Momente in der Kontaktschicht den größten Beitrag zum lamellaren Magnetismus leisten, wenn diese in der (0001)-Ebene eingefroren werden. [25]

Die Hypothese des lamellaren Magnetismus wurde vor kurzem durch eine theoretische Arbeit auf der Grundlage von DFT-Berechnungen (DFT – Density Functional Theory) unterstützt. [27]

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, experimentelle Untersuchungen an synthetischen Hämatit-Ilmenit-Strukturen durchzuführen, um die Hypothese des lamellaren Magnetismus zu testen. Um zum Verständnis des Grenzflächeneffektes beizutragen, wurden auch Grenzflächen in Hämatit untersucht, die nur wenig Titan enthalten.

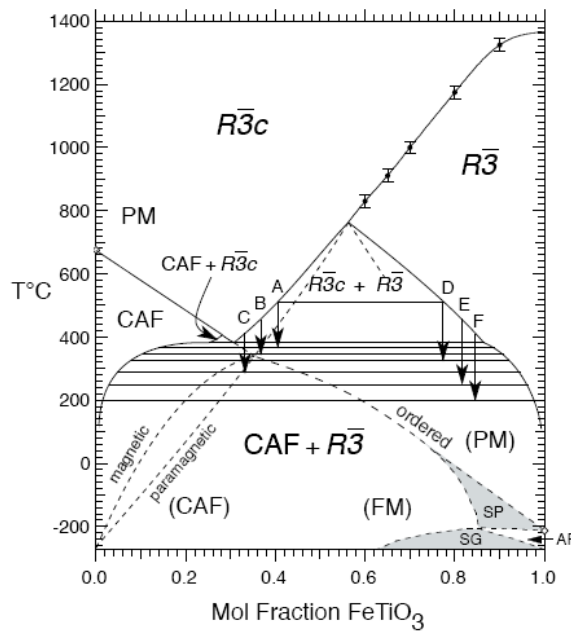
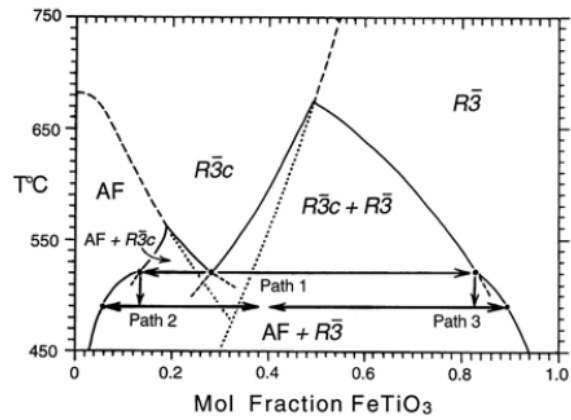


Abbildung 2.6: Phasendiagramm der Hämatit-Ilmenit-Mischreihe in zwei verschiedenen Versionen. Die eingezeichneten Pfade sind Entmischungswege. Das obere Diagramm stammt aus [23], das untere ist eine modifizierte Version aus [24]. Die zusammengesetzte Abbildung wurde aus [25] entnommen.

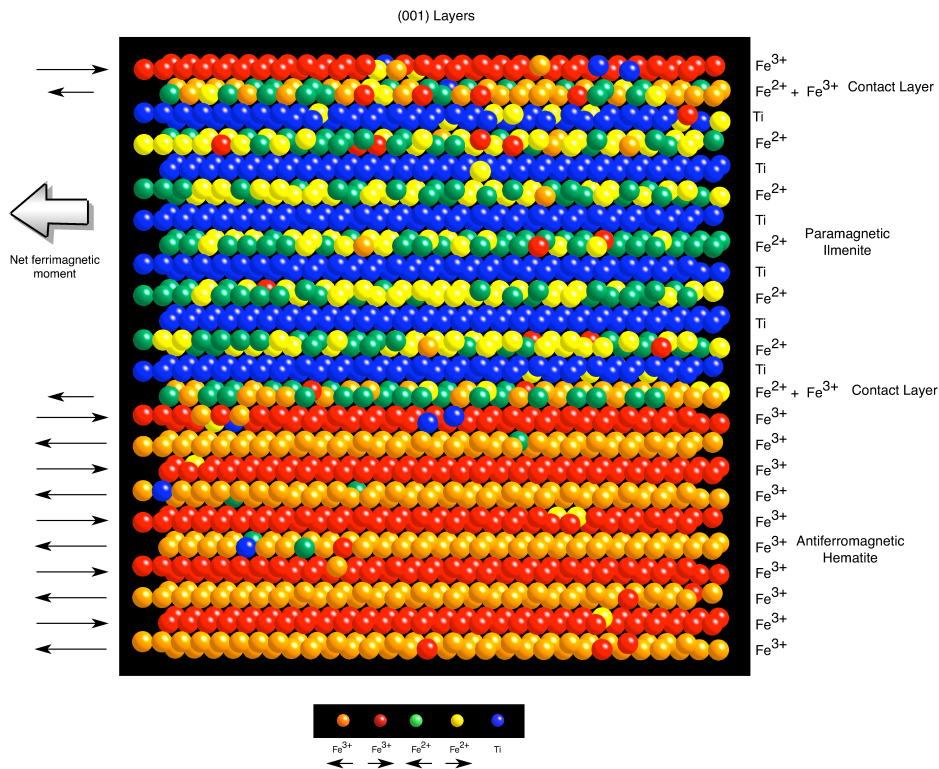


Abbildung 2.7: Teilergebnis der Monte-Carlo-Simulation einer Ilmenit-Lamelle in Hämatit aus [25]. Rote und orange Kugeln symbolisieren Fe^{3+} in Hämatit mit unterschiedlicher Orientierung der magnetischen Momente, grüne und gelbe Kugeln symbolisieren Fe^{2+} in Ilmenit mit unterschiedlicher Orientierung der magnetischen Momente, blaue Kugeln symbolisieren Ti^{4+} . Sauerstoff ist nicht gezeigt.

3 (0001)-Oberfläche von Metalloxiden mit Korund-Struktur

Metalloxide sind von großem technologischen und wissenschaftlichem Interesse, zum einen aufgrund der katalytischen Eigenschaften vieler Metalloxid-Oberflächen, zum anderen aufgrund ihres Potentials in der Entwicklung neuer elektronischer Bauteile. Obwohl die Oberfläche eine zentrale Rolle bei allen Prozessen spielt, die sich an oder nahe dieser natürlichen Begrenzung des Materials abspielen, wurde die Struktur vieler Metalloxid-Oberflächen bisher noch nicht eindeutig geklärt. Das gilt auch für Hämatit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, und Eskolait, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Beide Verbindungen haben eine Korund-Struktur und waren ebenso wie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und V_2O_3 bereits Gegenstand sowohl experimenteller als auch theoretischer Untersuchungen. Im folgenden Kapitel soll ein Überblick über die Ergebnisse in Bezug auf die (0001)-Oberflächen dieser Materialien gegeben werden.

Namensgeber für die Korund-Struktur ist $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, unter anderem Korund oder (weißer) Saphir genannt. Neben $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kristallisieren auch $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit), $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (Eskolait) und V_2O_3 (Karelianit) in dieser Struktur, die in Abbildung 2.1, Kapitel 2 exemplarisch für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gezeigt ist. Die Raumgruppe der Korund-Struktur ist $R\bar{3}c$. Entlang der [0001]-Richtung bilden die Sauerstoffatome Ebenen mit annähernd hexagonal dichtester Kugelpackung. Die Kationen (Al, Fe, Cr, V) liegen zwischen diesen Sauerstoffebenen und besetzen $2/3$ der Oktaederlücken. Die Gitterkonstanten a , b , c sowie das Volumen der Einheitszelle V_{EZ} für die einzelnen Verbindungen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	V_2O_3
a [Å]	4,76	5,04	4,95	4,95
b [Å]	4,76	5,04	4,95	4,95
c [Å]	12,99	13,75	13,58	14,0
V_{EZ} [Å ³]	254,79	301,88	288,16	297,08

Tabelle 3.1: Gitterkonstanten für Korund, Hämatit, Eskolait und Karelianit.

Die (0001)-Oberfläche der Korund-Struktur kann eine von drei verschiedenen Terminierungen haben, solange sie einer (0001)-Fläche im Volumenkristall ähnelt: Terminierung mit einer Kationen-Drittellage (Al-, Fe-, Cr- oder V-terminiert), Terminierung mit einer Kationen-Zweidrittellage (Al-Al-, Fe-Fe-, Cr-Cr- oder V-V-terminiert) oder Terminierung mit einer Sauerstofflage (O_3 -terminiert). Diese Terminierungen sind in Abbildung 3.1 skizziert. Sie führen alle zu (1×1) -Strukturen der Oberfläche, das heißt zu rekonstruktionsfreien Strukturen. Darüber hinaus kann die Anlagerung

von Sauerstoff oder Hydroxylgruppen an die obersten Kationen zu weiteren (1×1) -Oberflächenstrukturen führen. In Abbildung 3.2 sind mögliche Terminierungen skizziert, die sich aus der Anlagerung von Sauerstoff an die obersten Kationen ergeben können.

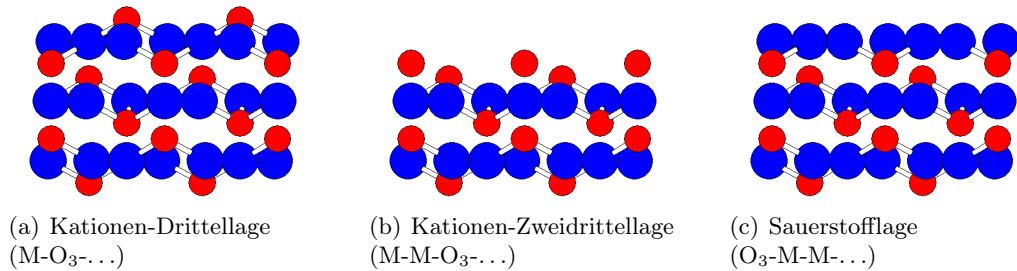


Abbildung 3.1: Volumenähnliche Terminierungen der (1×1) -(0001)-Oberfläche einer Korund-Struktur in Seitenansicht. Kationen (M) sind rot, Sauerstoff (O) ist blau dargestellt.

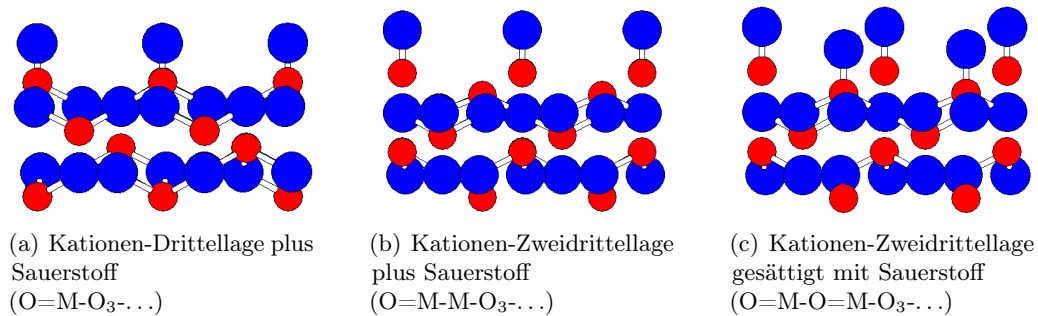


Abbildung 3.2: Weitere mögliche Terminierungen der (1×1) -(0001)-Oberfläche einer Korund-Struktur in Seitenansicht. Kationen (M) sind rot, Sauerstoff (O) ist blau dargestellt.

Für α -Al₂O₃, Korund, haben theoretische Untersuchungen ergeben, dass eine Terminierung mit einem Al-Kation (Al-O₃-Al₂-...) über einen sehr weiten Bereich experimentell zugänglicher Sauerstoffpartialdrücke die stabilste Konfiguration ist, sofern bei den Berechnungen nur Aluminium- und Sauerstoff-Atome berücksichtigt werden. Die Aluminium-Drittellage bewegt sich stark auf die darunterliegende Sauerstoffschicht zu. [28, 29] Wird zusätzlich Wasserstoff einbezogen, wird eine Terminierung mit Hydroxylgruppen (H₃-O₃-Al₂-...) zur stabilsten Konfiguration. Die mit Wasserstoff bedeckte Sauerstofflage relaxiert anders als die Al-terminierte Fläche nach außen, das heißt, der Abstand der obersten Sauerstofflage zur darunterliegenden Al-Schicht ist größer als im Volumen. [30] Eine Kombination aus *ab-initio* Berechnungen und STM-Untersuchungen an einem dünnen Aluminiumoxid-Film auf einer NiAl(110)-Oberfläche führte im Ergebnis zu einer Sauerstoff-defizitären Struktur mit einer Stöchiometrie von Al₁₀O₁₃. Diese Struktur wurde gleichzeitig für reduzierte

(0001)-Oberflächen von α - Al_2O_3 vorgeschlagen. [31] Die experimentellen Ergebnisse zeigen bei verschiedenen Präparationsbedingungen sowohl eine Al-Terminierung mit signifikanter Relaxation nach innen [32, 33] als auch gleichzeitig auftretende Domänen mit Al- und O_3 -Terminierung, die beide nach außen relaxieren [34]. Auf einer im UHV präparierten und Al-terminierten Oberfläche wurde statistisch verteilt Wasserstoff gefunden, der bis zu einer Temperatur von 1100°C stabil auf der Oberfläche blieb. [35] Auch unter stark oxidierenden Verhältnissen, die eine Sauerstoff-Terminierung sehr wahrscheinlich machen, wurde eine (1×1) -Struktur der Oberfläche gefunden. [36]

Für Hämatit, α - Fe_2O_3 , sagt die Theorie für niedrige und mittlere Sauerstoffpartialdrücke eine Terminierung mit einem Fe-Kation ($\text{Fe-O}_3\text{-Fe}_2\text{-}\dots$) als stabilste Konfiguration voraus. Die oberste Fe-Drittellage relaxiert stark in Richtung der darunterliegenden Sauerstoffschicht und der Abstand der beiden Fe-Atome in der ersten Kationendoppel­lage nimmt ebenfalls deutlich ab. [37, 38] In der obersten Fe-Drittellage sollen zudem Fe-Fehlstellen in der Größenordnung von 50 % vorliegen. [39] Für höhere Sauerstoffpartialdrücke wird erst eine Ferryl-artige Terminierung ($\text{O=Fe-O}_3\text{-Fe}_2\text{-}\dots$) und dann eine Sauerstoff-Terminierung ($\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{-}\dots$) zur stabilsten Konfiguration. [38, 39] Eine kombinierte DFT/CTR-XRD-Untersuchung führte zu dem Vorschlag, dass die hydratisierte (0001)-Oberfläche eine Terminierung mit verschiedenen Domänen sowohl der hydroxilierten Fe-Drittellage ($(\text{HO})_3\text{-Fe-H}_3\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{-}\dots$) als auch der hydroxilierten Sauerstofflage ($(\text{HO})_3\text{-Fe}_2\text{-}\dots$) besitzt. [40] Die Ergebnisse der verschiedenen Experimente sind teils widersprüchlich. Eine Terminierung mit einer Fe-Drittellage ($\text{Fe-O}_3\text{-Fe}_2\text{-}\dots$) wurde sowohl trotz stark oxidierender Verhältnisse [41, 42] als auch nur für niedrige Sauerstoffpartialdrücke als Vorläufer für eine Sauerstoff-terminierte Oberfläche bei höheren Drücken gefunden [43]. Es wird außerdem über die Koexistenz von Domänen verschiedener Terminierung berichtet. Nach der Oxidation bei 1100 K und 10^{-3} mbar Sauerstoffpartialdruck traten Fe-terminierte und O_3 -terminierte Domänen nebeneinander auf. [37] Nach der Präparation bei 1050 K und einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-3} mbar bis 1 mbar wurden Fe-terminierte und Ferryl-terminierte Domänen beobachtet. [44] Sauerstoff-Terminierungen und eine Ferryl-Terminierung wurden für Oxidations-/Reduktions-Zyklen in einem Temperaturbereich zwischen 300 K und 823 K bei Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-7} mbar bis 1 bar gefunden. [45] Tempern bei 1100 K mit einem Sauerstoffpartialdruck von 1 mbar führte ebenfalls zu einer Sauerstoff-Terminierung, während Tempern bei der gleichen Temperatur aber einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-5} mbar in einer Sauerstoff-defizitären hydroxilierten Oberflächenterminierung resultierte. [46]

Die Situation stellt sich für α - Cr_2O_3 sehr ähnlich dar. Die Theorie bevorzugt bei niedrigen und mittleren Sauerstoffpartialdrücken eindeutig eine Cr-Terminierung ($\text{Cr-O}_3\text{-Cr}_2\text{-}\dots$) und sagt nur für höhere Sauerstoffpartialdrücke eine Chromyl- oder Sauerstoff-Terminierung ($\text{O=Cr-O}_3\text{-Cr}_2\text{-}\dots$ beziehungsweise $\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{-}\dots$) voraus. Die oberste Cr-Drittellage relaxiert nach innen und verringert damit den Abstand zwischen der obersten Cr-Lage und der darunter liegenden Sauerstofflage im Vergleich zu den Abständen im Volumen. [39, 47] In realen Systemen könnten Oberflächendefekte die Mobilität der Oberflächenatome steigern. Für diesen Fall wird vorausgesagt, dass eine O_3 -Terminierung mit derselben Wahrscheinlichkeit auftritt wie eine Cr-

Terminierung. [48] Abhängig von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck wurde die Stabilität verschiedener Konfigurationen vorhergesagt, beginnend bei einer (1×1) -Cr-Terminierung, über rekonstruierte und unrekonstruierte Chromyl-Terminierungen bis zur (1×1) -O₃-Terminierung. [49] Experimentell wurde die Cr-Terminierung in Verbindung mit starken Relaxationen in den Schichtabständen nach Sputtern im UHV und Tempern in einer O₂-Atmosphäre gefunden, wobei die Probe kurzzeitig auf 1000 K aufgeheizt wurde. [50, 51] Eine ungeordnete Cr-Terminierung zusammen mit der Besetzung eines Zwischengitterplatzes durch Chrom zwischen der ersten und der zweiten Sauerstofflage wurde nach langem Sputtern und kurzzeitigem Tempern im UHV bei 1200 K beobachtet. [52] Präparation bei 240 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-5} mbar führte ebenfalls zu einer Cr-Terminierung. [53] Die Beobachtung einer Sauerstoff-terminierten Cr₂O₃(0001)-Fläche wurde meines Wissens nach bisher nicht veröffentlicht.

Anders als für Korund, Hämatit und Eskolait wird für Karelinit, V₂O₃, die Vanadyl-Terminierung (O=V-O₃-V₂-...) als stabilste Konfiguration über einen weiten Bereich experimentell zugänglicher Sauerstoffpartialdrücke vorhergesagt. Nur unter sehr reduzierenden Bedingungen wird die Terminierung mit einer Vanadium-Drittellage (V-O₃-V₂-...) stabil. Bei sehr hohen Sauerstoffpartialdrücken wird die Oberfläche von einer rekonstruierten Sauerstofflage (O₃-V₃-O₃-V-O₃-V₂-...) terminiert. [54] Experimentell wurde die Koexistenz einer Vanadyl-Terminierung und einer volumenähnlichen Sauerstoff-Terminierung beobachtet. [55] Über eine unrekonstruierte aber defektreiche V-Terminierung wurde ebenfalls berichtet. [56]

Experimente, die leitfähige Proben voraussetzen, beispielsweise LEED (Low Energy Electron Diffraction) und STM (Scanning Tunneling Microscopy), sind an isolierenden Volumenkristallen schwer bis gar nicht durchzuführen. Zur Klärung der Oberflächenstrukturen der meisten Oxide werden also entweder andere Methoden wie Röntgenbeugung oder dünne Schichten auf leitenden (metallischen) Substraten herangezogen. So wurde auch der überwiegende Teil der oben erwähnten Experimente an dünnen Schichten durchgeführt, während sich die theoretischen Arbeiten auf die Oberflächen von Volumenkristallen beziehen. Oxid-Schichten, die auf „artfremden“ Substraten gewachsen werden, entsprechen jedoch nicht zu 100 % den Oberflächen der Volumenkristalle. Verspannungen und Domänenbildung führen zu Defekten, durch das Substrat können auch Strukturen stabilisiert werden, die ein Volumenkristall des gleichen Materials nicht aufweisen würde. Die teils widersprüchlichen Ergebnisse, wie sie oben dargestellt sind, liefern einen guten Hinweis darauf, dass die Oberflächenterminierungen stark mit den exakten Präparationsbedingungen der dünnen Schichten und den Substraten, auf denen sie gewachsen wurden, verknüpft sind. Wenn man also wissen möchte, wie das Volumenmaterial eines Oxids unter bestimmten Bedingungen terminiert ist, sollte man die Untersuchung auch an einem Volumenkristall durchführen. Der Vergleich mit den theoretischen Berechnungen sollte für Volumenkristalle ebenfalls leichter sein. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher die Oberfläche eines α -Fe₂O₃- und eines α -Cr₂O₃-Volumenkristalls untersucht.

4 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden vorgestellt. Für ausführliche Erläuterungen der theoretischen Grundlagen wird auf die Literatur verwiesen, Besonderheiten im tatsächlichen Versuchsaufbau werden an dieser Stelle erläutert.

4.1 Molekularstrahlepitaxie

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten dünnen Schichten wurden mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE – Molecular Beam Epitaxy) im Labormaßstab hergestellt. Es kamen Elektronenstrahlverdampfer der Firmen Omicron (Quellentyp EFM3 mit Elektronik EVC300) und Tectra (e^- -flux E-Beam Evaporator und Flux Controller) zum Einsatz, deren schematischer Aufbau in Abbildung 4.1 skizziert ist.

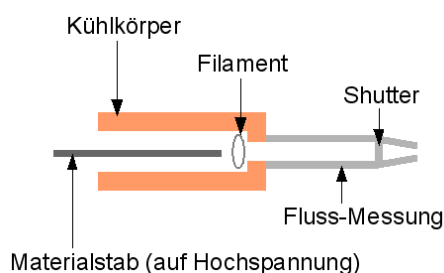


Abbildung 4.1: Prinzipieller Aufbau der Verdampferquellen

Der Stab aus dem zu verdampfenden Material (für diese Arbeit Fe, 99,995 % Reinheit, der Firma Alfa Aesar und Ti, 99,99 % Reinheit, ebenfalls der Firma Alfa Aesar) hat einen Durchmesser von 2 mm. Er wird auf Hochspannung (circa 650 V bis 850 V) gelegt, so dass die vom Filament emittierten Elektronen den Stab aufheizen. Der gemessene Emissionsstrom hängt neben dieser Leistung vom Abstand der Stabspitze zum Filament ab. Die Menge des verdampften Materials soll über eine automatische Flussregelung konstant gehalten werden.

Um einem bestimmten Fluss eine Schichtdicke zuzuordnen zu können, wurde mit einem Quarzoszillatorkopf (Quarzhalter QSK 135, Quarzschichtdickenmessgerät QSG 301) der Firma Balzers die Schichtdicke in Abhängigkeit vom geregelten Fluss über einen gewissen Zeitraum verfolgt. Daraus ergibt sich eine Wachstumsrate ($\text{Schichtdicke}/\text{Zeiteinheit}$), die über die während des Experiments zugängliche Flussrate eingestellt werden kann. In den Abbildungen 4.2 (a) und (b) sind exemplarisch die Wachstumsraten von Eisen

beziehungsweise Titan in Abhängigkeit vom Fluss dargestellt. Es stellte sich heraus, dass der Zusammenhang zwischen Flussrate und Wachstumsrate stark von der genauen aktuellen Geometrie abhängt. Die Messungen wurden daher nach jedem Ausbau der Aufdampfquellen wiederholt. Da der Materialstab während der Nutzung der Aufdampfquellen aber kontinuierlich nach vorne verschoben und damit die Geometrie verändert wird, ist nicht auszuschließen, dass die tatsächliche Wachstumsrate von der gemessenen Wachstumsrate abweicht. Daraus ergibt sich zwangsläufig eine Ungenauigkeit in der errechneten Schichtdicke der dünnen Schichten.

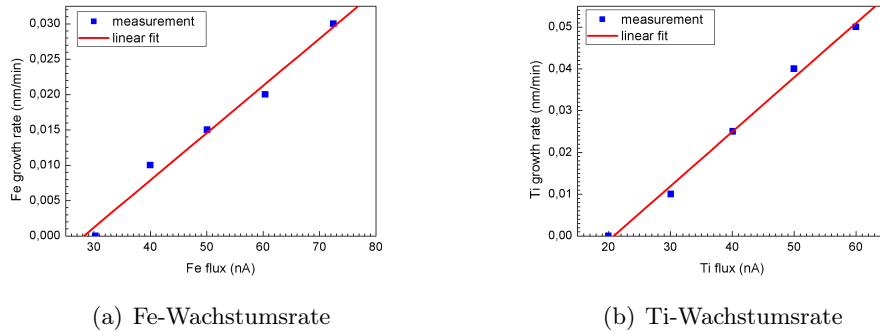


Abbildung 4.2: (a) Eisen-Wachstumsrate in Abhängigkeit von Eisen-Fluss, (b) Titan-Wachstumsrate in Abhängigkeit vom Titan-Fluss

Eine Monolage des reinen 3d-Übergangsmetalls mit zwei Atomen pro Einheitszelle ergibt oxidiert $2,29 \text{ \AA} \text{ Fe}_2\text{O}_3$ beziehungsweise FeTiO_3 . Das entspricht einer Grundeinheit des Hämatits beziehungsweise Ilmenits: eine Schicht Kationen, die versetzt zueinander zwei Drittel der Sauerstoff-Oktaederlücken besetzen, plus eine Lage Sauerstoff. Bei einer Fe-Wachstumsrate von $0,02 \text{ nm/min}$ ergibt sich eine Fe_2O_3 -Wachstumsrate von $0,27 \text{ \AA/min}$ (51 Minuten pro Einheitszelle Fe_2O_3). Diese Rate wurde für das Schichtwachstum gewählt, um eine ausreichende Oxidation in einer reinen O_2 -Atmosphäre, $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-6} \text{ mbar}$, zu erreichen. Sofern atomarer Sauerstoff zum Einsatz kommt, beispielsweise bei der Verwendung von NO_2 oder einer Mischung aus O^+ und O_2 als Atmosphäre, liegen die Fe_2O_3 -Wachstumsraten bei vergleichbarem Druck in der UHV-Kammer etwa eine Größenordnung darüber. [57–59] Ebenso ist es natürlich möglich, in einer Atmosphäre, die atomaren Sauerstoff enthält, bei gleichbleibender Aufdampfrate den Kammerdruck um etwa eine Größenordnung zu senken.

Eine Diskussion der MBE-Methode im Zusammenhang mit dem epitaktischen Wachstum dünner Oxidschichten findet sich in [60].

4.2 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung (XRD – X-Ray Diffraction) ist eine Methode zur Strukturbestimmung von sowohl Volumenkristallen als auch Oberflächen. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegt im Bereich von etwa 10^{-8} m (weiche Röntgenstrahlung) bis

10^{-12} m (harte Röntgenstrahlung). Damit liefern Kristallgitter mit atomaren Abständen im Bereich von 10^{-10} m geeignete Beugungsgitter für Röntgenstrahlen.

Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen hängt sowohl vom Absorptionskoeffizienten des untersuchten Materials als auch vom Einfallswinkel θ ab. Während für Einfallswinkel, die viel größer als der kritische Winkel θ_c der Totalreflexion sind, Eindringtiefen in der Größenordnung von Mikro- oder Millimetern zu erwarten sind, nimmt die Eindringtiefe für Einfallswinkel nahe des kritischen Winkels θ_c um mehrere Größenordnungen ab und liegt im Bereich von einigen Nanometern.

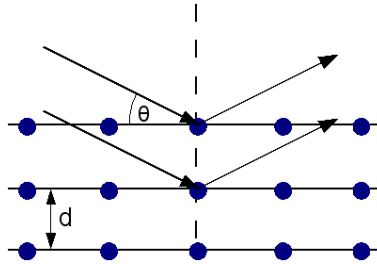


Abbildung 4.3: Skizze zur Bragg-Beugung. θ ist der Einfallswinkel, d der Netzebenenabstand. Für die erste Ordnung gilt $\theta = \theta_{hkl}$ (Einfallswinkel gleich Beugungswinkel).

Anschaulich erhält man die Beugungswinkel θ_{hkl} , unter denen für ideale Volumen kristalle konstruktive Interferenz (also Beugungsreflexe) zu erwarten sind, aus der Bragg-Gleichung

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (4.1)$$

mit dem Abstand der beugenden Ebenen d_{hkl} im direkten Raum, der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung λ und $n \in \mathbb{N}$. Für $n = 1, 2, 3, \dots$ spricht man von der ersten, zweiten, dritten, \dots Ordnung der Beugungsreflexe. Die Punkte (h, k, l) im reziproken Raum, die der Bragg-Gleichung genügen, nennt man Bragg-Punkte. Die zugrundeliegende Geometrie, aus der sich Gleichung 4.1 ableiten lässt, ist in Abbildung 4.3 skizziert.

Der Ebenenabstand im direkten Raum d_{hkl} lässt sich für ein bekanntes Kristallsystem aus den Gitterkonstanten (Längen der Gittervektoren: $|\vec{a}| = a$, $|\vec{b}| = b$, $|\vec{c}| = c$), den Winkel zwischen den Gittervektoren (α, β, γ) und den Indizes (h, k, l) des Reflexes im reziproken Raum berechnen. Für ein hexagonales Kristallsystem (Abbildung 4.4), wie es beispielsweise bei der Korund-Struktur vorliegt, gilt

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}. \quad (4.2)$$

Äquivalent zur geometrisch anschaulichen Gleichung 4.1 erhält man für ideale Volumen kristalle aus der Betrachtung des Phasenunterschiedes δ einer parallelen Wellenfront, die an zwei Punktstreuern in die gleiche Richtung gebeugt wird, und

der Bedingung, dass die Intensität nicht verschwindet (konstruktive Interferenz) die sogenannten Laue-Gleichungen

$$\vec{a} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = h\lambda, \vec{b} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = k\lambda, \vec{c} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = l\lambda \quad (4.3)$$

mit den Gittervektoren \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , der Richtung der einfallenden Welle \vec{s}_0 , der Richtung der gebeugten Welle \vec{s} und $h, k, l \in \mathbb{N}$. Man erhält Beugungsreflexe in allen Richtungen \vec{s} , die die Gleichungen 4.3 erfüllen.

Die mathematischen Herleitungen sind im Detail beispielsweise in [61] erklärt.

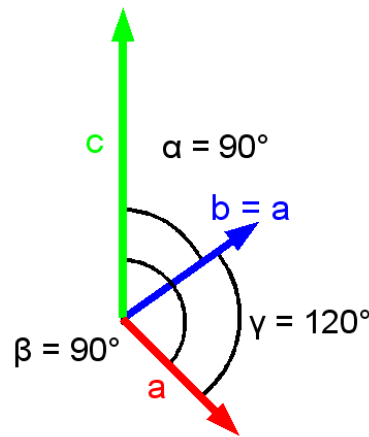


Abbildung 4.4: Skizze zu einem hexagonalen Kristallsystem. Es gilt $a = b$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$.

Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Röntgenmessungen wurden mit einem 6-Kreis-Diffraktometer in z -Achsen-Geometrie [62, 63] und einer Laborquelle (Kupfer-Drehanode) durchgeführt.

Der Röntgendetektor des Diffraktometers befindet sich im Vakuum und bewegt sich auf den Kreisen δ („Breitenkreise“ der Ewaldkugel) und γ („Längenkreise“ der Ewaldkugel). Die Drehung des Kristalls um seine Flächennormale erfolgt auf dem θ -Kreis, der Einfallswinkel (μ) wird über die Drehung der gesamten UHV-Kammer eingestellt. Die Oberflächennormale lässt sich über die zwei aufeinander senkrecht stehenden Kreise χ_x und χ_y ausrichten. Zusätzlich stehen zur Ausrichtung der Probe die Koordinaten z (parallel zur ausgerichteten Oberflächennormalen) sowie x und y (zwei Richtungen senkrecht zu z ; „kartesisches Koordinatensystem“) zur Verfügung.

Die Drehanode wurde mit 11 kW bis 13 kW (50 kV Beschleunigungsspannung und 220 mA bis 260 mA Emissionsstrom) betrieben. Die Kupferanode liefert Röntgenstrahlung einer Wellenlänge von $\lambda = 1,54 \text{ \AA} = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

4.3 Low Energy Electron Diffraction

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED – Low Energy Electron Diffraction) ist eine Methode zur Bestimmung von Oberflächenstrukturen. Bei kinetischen Energien E_{kin} von typischerweise 16 eV bis 500 eV ergeben sich mit der Planck-Konstanten $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js und der Masse der Elektronen $m = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg aus der Gleichung von de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m \cdot E_{\text{kin}}}} \quad (4.4)$$

Wellenlängen λ von etwa 0,5 Å bis 3 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$). Diese liegen im Bereich der interatomaren Abstände, so dass bei der Beugung an geordneten Oberflächen Interferenzen auftreten. Gleichzeitig begrenzen die niedrigen kinetischen Energien die mittlere freie Weglänge der Elektronen auf maximal 10 Å, siehe Abbildung 4.5. Diese Tatsache macht LEED zu einer sehr oberflächensensitiven Methode und erklärt ihre Einschränkung auf die Bestimmung von Oberflächenstrukturen.

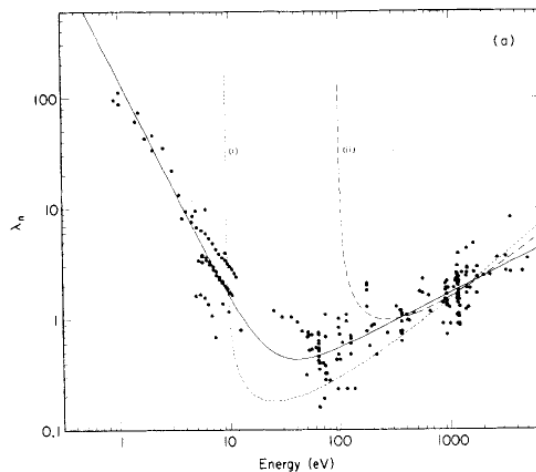


Abbildung 4.5: Mittlere freie Weglänge (λ_n in nm) von Elektronen in Festkörpern abhängig von ihrer kinetischen Energie (in eV), aus [64].

Die Summe der Interferenzen ergibt das Beugungsbild der Oberfläche, ihr Abbild im reziproken Raum. Qualitativ lassen sich am Beugungsbild die Symmetrie, mögliche Überstrukturen und die „Güte“ der untersuchten Fläche ablesen. Eine quantitative Auswertung der einzelnen Reflexintensitäten in Abhängigkeit von der Energie erlaubt eine genaue Strukturbestimmung der untersuchten Oberfläche (siehe beispielsweise [65]).

Da der Oberfläche die dritte Dimension (z) fehlt, erhält man im reziproken Raum statt der Bragg-Punkte (h, k, l) einer dreidimensionalen, in (x, y, z) periodischen Struktur sogenannte Gitterstäbe, die an den Punkten (h, k) auftreten und für eine ideale, periodische 2D-Fläche in l -Richtung unendlich ausgedehnt sind. Dies ist in Abbildung 4.6 verdeutlicht. Mit der Beugung niederenergetischer Elektronen beobachtet

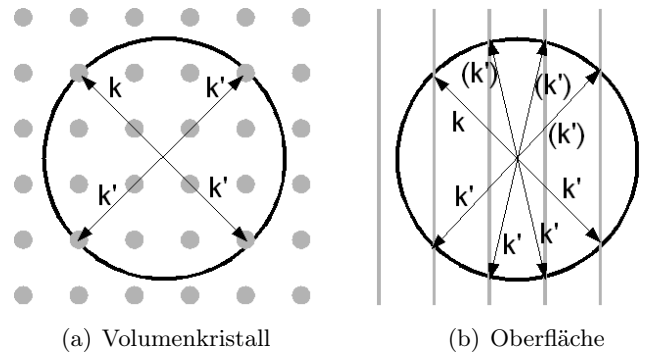


Abbildung 4.6: (a) Ewald-Konstruktion für einen Volumenkristall mit Bragg-Punkten (grau) und möglichen Streuvektoren k' (b) Ewald-Konstruktion für eine Oberfläche mit Gitterstäben (grau) und möglichen Streuvektoren k' . Die gestreuten Vektoren (k') sind nicht beobachtbar, da sie sich in den Kristall ausbreiten. Zur Ewald-Konstruktion siehe beispielsweise [66].

man einen Schnitt durch diese Gitterstäbe des reziproken Raumes, üblicherweise projiziert auf einen Leuchtschirm.

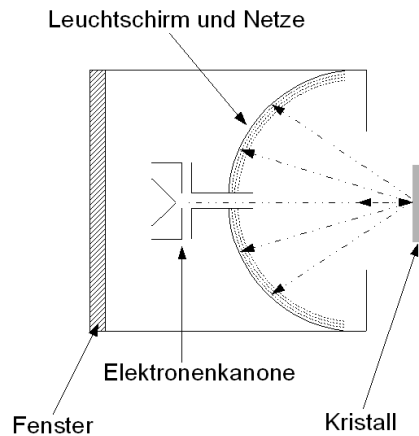


Abbildung 4.7: Prinzipieller Aufbau des verwendeten LEED-Systems

Die für diese Arbeit verwendete Anordnung ist in Abbildung 4.7 schematisch dargestellt. Die Elektronenkanone schirmt den $(0,0)$ -Reflex ab und macht seine Beobachtung auf dem Fluoreszenzschirm unmöglich. Der Kristall kann durch zwei unabhängige Tilt-Bewegungen justiert werden, um einen exakt senkrechten Einfall des Elektronenstrahls zu erreichen. Das Beugungsbild auf dem Leuchtschirm kann durch ein Fenster beobachtet werden. Mittels einer CCD-Kamera wird es auf den Computer übertragen und dort gespeichert, so dass eine nachträgliche Analyse der Reflexintensitäten in

Abhängigkeit von der Energie – die Aufzeichnung sogenannter $I(V)$ -Kurven – möglich ist. Hierzu wurde die Software EE2000 von M. F. Opheys [67] verwendet.

Die Modellrechnungen für die LEED-Analyse wurden nach der Methode von Over *et al.* [68] durchgeführt. Das Gesamtpotential wurde als Überlagerung der Atom-Potentiale berechnet, wobei optimierte *muffin-tin*-Radien verwendet wurden. [69] Diese Methode hat sich in früheren LEED-Analysen als sehr geeignet erwiesen. [70–72] Es wurden bis zu 12 Phasenverschiebungen berücksichtigt. Der Realteil des inneren Potentials wurde in Abhängigkeit von der Energie E als $V_0 = A+B/\sqrt{E+C}$ angenommen.

4.4 Ramanspektroskopie

Mit Hilfe der Ramanspektroskopie können Schwingungs- und Rotationszustände von Verbindungen in Festkörpern, Molekülen, Flüssigkeiten und Gasen untersucht werden. Da die anregbaren Zustände charakteristisch für eine Verbindung sind, lässt sich aus dem Ramanspektrum (Gesamtheit der anregbaren Schwingungen und Rotationen) unter Umständen das untersuchte Material bestimmen. Der Vergleich mit anderen Ramanspektren ist hierbei sehr hilfreich.

Der Ramanprozess wird durch intensive monochromatische Laserstrahlung ange-regt. Allerdings streut nur ein kleiner Teil der Strahlung inelastisch und trägt als Ramanstreuung Informationen über die Probe. Zusätzlich spielen elastische Streu-prozesse (Rayleigh-Streuung), Absorption und/oder Durchstrahlung der Probe eine Rolle. Die inelastische Streuung beruht auf der Polarisierbarkeit der Elektronenhül-le. Die periodische Verschiebung der Bindungselektronen benötigt Energie, die der anregenden Laserstrahlung „entzogen“ wird (Stokes-Streuung). Sind beispielsweise durch thermische Energie bereits Schwingungs- oder Rotationszustände angeregt, kann das System von diesem Zustand aus weiter angeregt werden. Beim Übergang in den Grundzustand haben die abgestrahlten Photonen dann eine höhere Energie als die eingestrahnten (Anti-Stokes-Streuung). Die verschiedenen Streuvorgänge sind in Abbildung 4.8 skizziert.

Gemessen wird in der Ramanspektroskopie die gestreute Intensität in Abhängigkeit von der Differenz der Wellenzahlen $1/\lambda$ der eingestrahnten und der gestreuten Photonen (sogenannter Raman-Shift). Entsprechend der in Abbildung 4.8 skizzierten Energien tritt bei der elastischen Rayleigh-Streuung kein Raman-Shift auf:

$$E_i - E_R = \frac{hc}{\lambda_i} - \frac{hc}{\lambda_R} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_R} = 0, \quad (4.5)$$

$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js ist die Planck-Konstante, $c = 2,998 \cdot 10^8$ m/s die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit. Für Messungen in dichteren Medien muss die Vakuum-Lichtge-schwindigkeit natürlich durch die Lichtgeschwindigkeit im entsprechenden Medium ersetzt werden. Das Prinzip bleibt aber das gleiche.

Aus dem Vergleich der Energien ergibt sich bei der Stokes-Streuung ein positiver Raman-Shift:

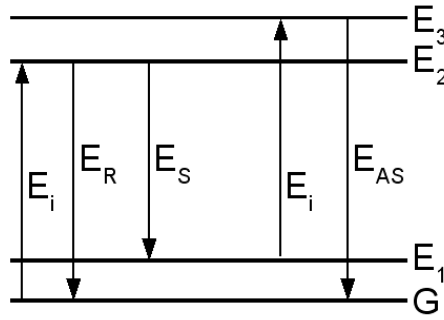


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung. Vom Grundzustand (G) wird die Probe durch Photonen der Energie E_i in einen angeregten Zustand (E_2) gebracht. $E_R = E_i$ ist die Energie der Rayleigh-gestreuten Photonen, die beim direkten Übergang zurück in den Grundzustand abgestrahlt werden. E_S ist die Energie der Stokes-gestreuten Photonen, die beim Übergang in den Zustand E_1 entstehen; die Energiedifferenz $E_i - E_S$ steckt in der Schwingung/Rotation. $E_{AS} = E_R + (E_i - E_S)$ ist die Energie der Anti-Stokes-gestreuten Photonen, die beim Übergang von E_3 nach G abgestrahlt werden.

$$E_i - E_S = \frac{hc}{\lambda_i} - \frac{hc}{\lambda_S} > 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_S} > 0 \quad (4.6)$$

Entsprechend führt die Anti-Stokes-Streuung zu einem negativen Raman-Shift:

$$E_i - E_{AS} = \frac{hc}{\lambda_i} - \frac{hc}{\lambda_{AS}} < 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_{AS}} < 0 \quad (4.7)$$

Der gemessene Raman-Shift ist unabhängig von der Energie E_i der anregenden Strahlung. Entscheidend sind die Energiedifferenzen, die durch die Anregung von Schwingungen und/oder Rotationen entstehen.

Eine gut verständliche Einführung in das grundlegende Prinzip sowie die Theorie der Ramanstreuung findet sich in [73], weiterführende Literatur bieten die darin enthaltenen Referenzen.

Für die vorliegende Arbeit wurde ein konfokales Raman-Mikroskop (alpha300 R der Firma WITec GmbH) verwendet. Das Mikroskopobjektiv (100fache Vergrößerung) fokussiert den einfallenden Laserstrahl auf die Oberfläche. So wurde eine laterale Auflösung von etwa 400 nm erreicht, die Fokus-Tiefe beträgt rund $1 \mu\text{m}$. Die Raman-Spektroskopie ist daher mäßig oberflächensensitiv und mittelt bezogen auf dünne Schichten mit einer Dicke im Bereich von 100 \AA über sehr große Tiefen. Eigene Tests haben ergeben, dass bei Schichtdicken im Bereich von 10 \AA das Raman-Signal sehr stark vom Substrat dominiert wird. Eine zuverlässige Messung derart dünner Schichten war mit dem vorliegenden Aufbau nicht möglich.

Die Anregung erfolgte über einen 2ω -Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm (grün) bei einer Laserleistung von etwa 0,544 mW. Elastisch gestreute Photonen (Rayleigh-Streuung und Reflexionen) wurden durch einen Langpass-Kantenfilter herausgefiltert. Das verwendete Beugungsgitter (500-nm-blazed) besitzt 600 Linien pro Millimeter. Die Aufnahme der Spektren erfolgt über ein Linsen-basiertes Spektrometer, wobei die Intensitäten mit einer Peltier-gekühlten CCD-Kamera (-62°C , 1024×128 pixel) aufgezeichnet wurden. Die Auflösung beträgt bei Verwendung des 600 mm^{-1} -Gitters $3,7\text{ cm}^{-1}$ pro Pixel des Detektors. Ein lateraler Scan über die Probe führt damit zu einer Matrix von Spektren in jedem Pixel des Bildes. Dadurch ist es anhand der Analyse einzelner Peaks möglich, die laterale Verteilung des Materials oder verschiedener Materialien auf der Probe zu untersuchen und darzustellen.

4.5 Augerspektroskopie

Im Augerprozess wird die frei werdende Energie eines Elektrons, welches ein Loch in einer kernnahen Schale auffüllt, auf ein zweites, weniger stark gebundenes Elektron übertragen, das den Kristall mit einer kinetischen Energie E_{kin} verlässt, Abbildung 4.9. Dieses zweite Elektron nennt man Augerelektron. Für die kinetische Energie gilt in erster Näherung

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{Relaxation}} - E_{\text{Übertrag}} - E_{\text{Bindung}} \quad (4.8)$$

wobei $E_{\text{Relaxation}}$ die Energie ist, die durch das Auffüllen des Loches frei wird, $E_{\text{Übertrag}}$ die Energie, die beim Übertragen auf das zweite Elektron verloren geht (beispielsweise, weil es sich in einer energetisch höher liegenden Schale befindet), und E_{Bindung} die Bindungsenergie des Elektrons welches des Kristall verlässt.

Die kinetische Energie ist also unabhängig von der Energie E_i , mit der das Loch in die kernnahe Schale geschlagen wurde. Allein die relative Lage der beteiligten Energieniveaus zueinander sowie gegenüber dem Vakuumniveau bestimmen die kinetische Energie des Augerelektrons. Das macht die Methode elementspezifisch. Die kinetischen Energien sind meistens kleiner als 1500 eV, die mittlere freie Weglänge der Elektronen beträgt also maximal 5 nm, siehe Abbildung 4.5. Damit ist die Augerspektroskopie eine oberflächensensitive Methode. Sie erlaubt folglich durch die Analyse der Elektronenausbeute in Abhängigkeit von der kinetischen Energie die Bestimmung der Elemente, die sich an der Oberfläche eines Kristalls befinden. Das Loch in der kernnahen Schale kann sowohl durch Photonen als auch Elektronen entstehen.

Für die vorliegende Arbeit wurde der Augerprozess mit Elektronen einer Energie von 4,5 keV bei einem Filamentstrom von 1,45 A angeregt. Es kam ein Elektronen-Spektrometer (DESA 100 Analyzer System) von Staib Instrumente kombiniert mit einer integrierten Elektronenkanone (EK-5-IK, Staib Instrumente) zum Einsatz. Das verwendete Elektronen-Spektrometer ist ein zweistufiges System, wobei beide Stufen auf der Methode eines CMA (Cylindrical Mirror Analyser) basieren. Die von den Oberflächenatomen emittierten Elektronen werden hinsichtlich ihrer kinetischen Energie analysiert.

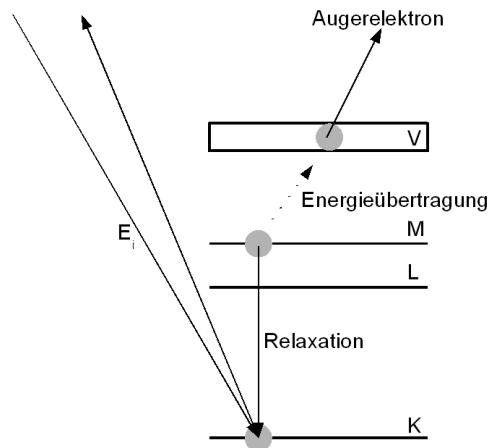


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des Augerprozesses, hier KMV-Emission: Das Loch in der K-Schale (K) wird von einem Elektron aus der M-Schale (M) aufgefüllt, die Energie wird auf ein Elektron im Valenzband (V) übertragen, welches den Kristall als Augerelektron verlässt.

Die Grundlagen der Augerspektroskopie und mögliche technische Umsetzungen in einen Messaufbau werden zum Beispiel in [65] oder [74] erklärt.

4.6 SQUID-Magnetometrie

Die SQUID-Magnetometrie (SQUID – Superconducting QUantum Interference Device) bedient sich eines supraleitenden Tunnelkontaktes, um sehr empfindlich Magnetfelder beziehungsweise dazugehörige Magnetisierungen zu bestimmen. Hierzu wird der Einfluss eines externen Magnetfeldes auf den magnetischen Fluss durch einen supraleitenden Ring genutzt. Man verwendet hierbei das instabile Verhalten des Tunnelkontaktes bei großen kritischen Strömen, siehe beispielsweise [75].

Da der Probenraum des verwendeten Gerätes beschränkt ist, mussten die $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ großen Al_2O_3 -Substrate samt der darauf aufgewachsenen dünnen Schichten für die SQUID-Mesungen in etwa $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ große Stücke zersägt werden. Dies erfolgte mittels einer Diamantdrahtsäge. Alle Probenstücke, die für die magnetischen Messungen benötigt wurden, sind anschließend gründlich in Aceton gereinigt worden, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von kurzen Ultraschallpulsen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein SQUID-Magnetometer (MPMS XL7) von Quantum Design verwendet. Die Probe wird mit einem diamagnetischen Kleber (Fixogum[®] der Firma Marabu) in einen Kunststoffhalm geklebt und auf den Probenhalter-Stab aufgesteckt. Der Transportmechanismus am oberen Ende dieses Stabes bewegt die Probe zwischen den insgesamt vier Windungen eines Gradiometers zweiter Ordnung, siehe Abbildung 4.10, auf und ab. Senkrecht zu den Windungen des Gradiometers steht das Magnetfeld eines supraleitenden Magneten, welcher Felder zwischen $\mu_0 H = +7\text{ T}$

und $\mu_0 H = -7 \text{ T}$ erzeugen kann. Die magnetischen Momente von Probe, Kleber und allem, was sich sonst zwischen den Windungen bewegt, induzieren einen Strom in dem aus supraleitendem Draht hergestellten Windungen, welcher durch ein RF-SQUID verstärkt und in eine zum aufgenommenen magnetischen Moment m proportionale Spannung umgewandelt wird. Auf diese Weise lassen sich magnetische Momente bis zu $m = 10^{-6} \text{ emu} = 1,08 \cdot 10^{14} \mu_B$ detektieren, wobei $\mu_B = 9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ das bohrsche Magneton bezeichnet. Der Strohhalm liefert keinen Beitrag zum gemessenen Signal, da er sich stets zwischen allen vier Windungen befindet, so dass sich die von ihm induzierten Ströme aufheben.

Mit dem verwendeten Gerät kann man in einem Temperaturbereich von 1,8 K bis 400 K die Abhängigkeit der Magnetisierung von einem externen Magnetfeld und der Temperatur bestimmen.

Die Messungen zum Magnetismus wurden in Kooperation mit dem Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung in Garching durchgeführt.

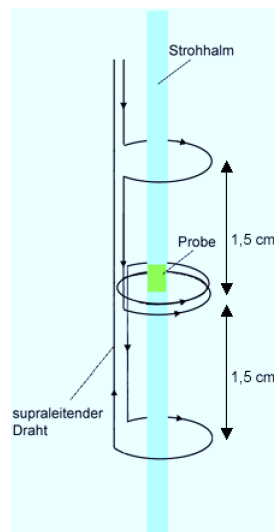


Abbildung 4.10: Gradientenmeter zweiter Ordnung wie es im verwendeten SQUID-Magnetometer zum Einsatz kommt.

4.7 Rasterkraftmikroskopie

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM – Atomic Force Microscopy) lässt sich die Topographie einer Oberfläche mit hoher Auflösung (bis hin zu atomarer Auflösung) darstellen. Man nutzt hierbei die Wechselwirkung zwischen einer sehr feinen Spitze, deren „Ende“ im Idealfall nur aus einem einzigen Atom besteht, und den Atomen der Oberfläche, siehe Abbildung 4.11. Im Gegensatz zur Tunnelmikroskopie ist die Kraftmikroskopie auch auf Oberflächen isolierender Proben anwendbar.

Die in dieser Arbeit gezeigten AFM-Bilder wurden mittels eines Dimension 3100 mit Nanoscope IV Controller (Veeco Metrology Inc., Santa Barbara (CA), USA) im sogenannten „Tapping Mode“ aufgenommen. Dabei wird der Cantilever mit der Spitze so angetrieben, dass er mit seiner Resonanzfrequenz oszilliert. Beim Annähern der Spitze an die Probenoberfläche kommt es zu kurzzeitigen Kontakten, die die Amplitude der Schwingung senken. Die Abnahme der Schwingungsamplitude kann als Feedback-Parameter verwendet werden. Die Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Probenoberfläche beeinflussen neben der Amplitude auch die Frequenz und Phase der Schwingung. In Abhängigkeit von der lateralen Position (x, y) über der Probenoberfläche lassen sich im Tapping Mode also sowohl die Änderung der Höhe (Δz) als auch die Verschiebungen in der Amplitude (ΔA), Phase ($\Delta\varphi$) oder Frequenz (Δf) bildlich darstellen.

Details zur Rasterkraftmikroskopie sowie zu den Wechselwirkungen finden sich zum Beispiel in [76] und den darin enthaltenen Referenzen.

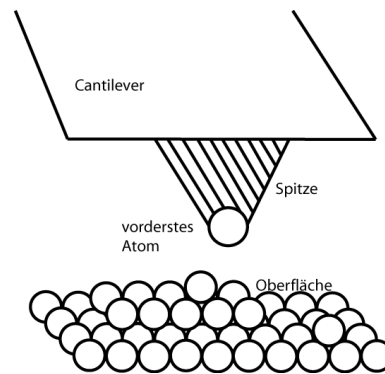


Abbildung 4.11: Skizze zum Funktionsprinzip eines Rasterkraftmikroskops (AFM).

5 Probenpräparation

In diesem Kapitel werden die Präparation sowohl der Substrate $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ und $\text{Ag}(111)$ als auch der dünnen Schichten (Fe_2O_3 , FeTiO_3 und Sandwichstrukturen) beschrieben und die Parameter für das Schichtwachstum zusammenfassend dargestellt. Ferner finden sich in Abschnitt 5.3 die Präparationsschritte für die (0001)-Oberfläche des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - beziehungsweise $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Volumenkristalls.

5.1 Substrate

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Korund, kristallisiert wie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in der Korund-Struktur, siehe Kapitel 2. Korund hat im Vergleich zu Hämatit kleinere Gitterkonstanten: $a = b = 4,76 \text{ \AA}$ und $c = 12,99 \text{ \AA}$. Bei epitaktischem Wachstum ist daher eine Stauchung ($a_{\text{Al}_2\text{O}_3} - a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} / a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) von rund 6 % zu erwarten.

Silber kristallisiert in einer kubisch flächenzentrierten Struktur (fcc – face-centred cubic) mit einer Gitterkonstante von $a = 4,09 \text{ \AA}$. $\text{Ag}(111)$ lässt sich durch ein hexagonales Gitter beschreiben. Die Transformation der Basisvektoren ergibt $a' = a/\sqrt{2} = 2,89 \text{ \AA}$ und $c' = \sqrt{3}a = 7,08 \text{ \AA}$. Der Sauerstoff-Sauerstoff-Abstand in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beträgt $d_{\text{O-O}} = 2,88 \text{ \AA}$. Geht man also davon aus, dass sich das Sauerstoff-Untergitter von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ an den Ag-Atomen der (111)-Fläche ausrichtet, ist bei epitaktischem Wachstum nur eine sehr kleine Aufweitung ($a'_{\text{Ag}} - d_{\text{O-O}} / a'_{\text{Ag}}$) von 0,3 % zu erwarten.

5.1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$

Der Großteil der Fe_2O_3 -Dünnschichten wurden auf quadratischen $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substraten mit einer Kantenlänge von 10 mm gewachsen. Es wurden sowohl Substrate mit einer Dicke von 1 mm (der Firma MaTek) als auch Substrate mit einer Dicke von 2 mm (der Firmen CrysTec und MaTek) verwendet.

Bevor die Substrate in die UHV-Kammer eingeschleust wurden, sind diese nachpoliert und anschließend bei 1400°C über 12 Stunden an Luft getempert worden. Diese Behandlung hat zu einer glatten Oberfläche mit großen, nahezu parallelen Terrassen geführt, wie die AFM-Aufnahme in Abbildung 5.1 zeigt. Die Flächen auf den Terrassen waren atomar glatt. Auffällig sind die großen Stufenhöhen Δh mit $1,6 \text{ nm} \leq \Delta h \leq 3,8 \text{ nm}$. Die c -Gitterkonstante von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hat eine Länge von $12,99 \text{ \AA} \approx 1,3 \text{ nm}$ und ist damit kleiner als die beobachteten Stufenhöhen. Jede Einheitszelle setzt sich aus 6 Al-Al-O₃ Einheiten zusammen, die entlang der c -Achse jede eine Höhe von $2,17 \text{ \AA}$ haben. Die beobachteten Stufenhöhen entsprechen jedoch nicht exakt ganzzahligen Vielfachen von $2,17 \text{ \AA}$. Die großen Stufenhöhen sind durch das lange Tempern zu erklären, die die Ausbildung größerer stabiler Flächen an den Stufenseiten begünstigt.

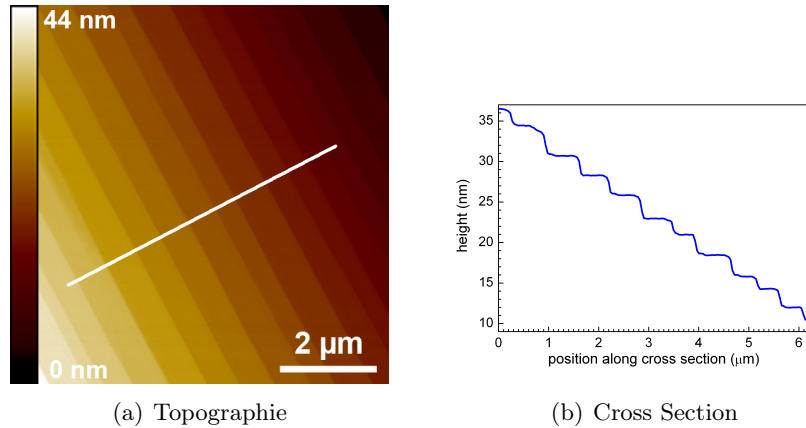


Abbildung 5.1: (a) $7,8 \mu\text{m} \times 7,8 \mu\text{m}$ AFM-Aufnahme der Topographie eines Al_2O_3 -Substrates mit eingezeichneter Cross Section (weiße Linie), (b) Höhe entlang der in (a) eingezeichneten Linie in nm.

Nach dem Einbringen der Al_2O_3 -Substrate in die UHV-Kammer wurden diese zunächst im UHV für mindestens 12 Stunden bei etwa 300°C ausgegast. Anschließend wurden sie bei circa 600°C für 90 Minuten in einer O_2 -Atmosphäre, $p_{\text{O}_2} \approx 2 \cdot 10^{-8}$ mbar, getempert. Nach dem Abkühlen zeigten sich deutliche LEED-Reflexe und im Augerspektrum waren keinen nennenswerten Verunreinigungen zu erkennen. Erstaunlicherweise ließen sich die Augerspektren der Al_2O_3 -Substrate problemlos aufnehmen, obwohl Al_2O_3 eine sehr große Bandlücke von $E_g = 9,9$ eV besitzt und damit zu den Isolatoren zählt.

Die verwendeten Al_2O_3 -Substrate wurden nicht mit Argon-Ionen beschossen, um die Oberfläche zu reinigen, da sich in Vorexperimenten herausgestellt hatte, dass sich das Argon selbst bei Tempern mit sehr hohen Temperaturen ($T \approx 1000^\circ\text{C}$) nicht wieder von der Oberfläche entfernen ließ.

5.1.2 Ag(111)

Es wurden Versuche unternommen, Fe_2O_3 -Dünnschichten auf runden Ag(111)-Substraten mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von etwa 2 mm zu wachsen. Die Ag-Substrate wurden aus einem Rundstab desselben Durchmessers gesägt, planparallel geschliffen und poliert.

Nach dem Einbringen der Ag(111)-Substrate in die UHV-Kammer wurden diese analog zu den Al_2O_3 -Substraten im UHV ausgegast. Zur Reinigung der Oberfläche wurden die Ag(111)-Substrate in mehreren Zyklen mit Argon-Ionen beschossen und anschließend im UHV getempert. Die Energie der Ar-Ionen lag typischerweise zwischen 500 eV und 1 keV, der Argon-Partialdruck betrug zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ mbar und 10^{-5} mbar, der Beschuss dauerte pro Durchgang etwa 30 bis 60 Minuten. Die Ag(111)-Substrate wurden bei circa 650°C für 30 Minuten getempert und anschließend langsam abgekühlt.

Nach mehreren Durchläufen führte dies zu gut geordneten, saubereren Oberflächen, wie durch LEED und Auger-Spektroskopie bestätigt wurde.

Abbildung 5.2 zeigt die Topographie eines Silber-Substrates nach Ionen-Beschuss und Tempern. Es bildeten sich große Terrassen aus, die allerdings nicht so regelmäßig verliefen wie auf Al_2O_3 , vergleiche Abbildung 5.1. Die Stufen sind insgesamt recht hoch und unregelmäßig. Die Flächen auf den Terrassen waren wiederum atomar glatt.

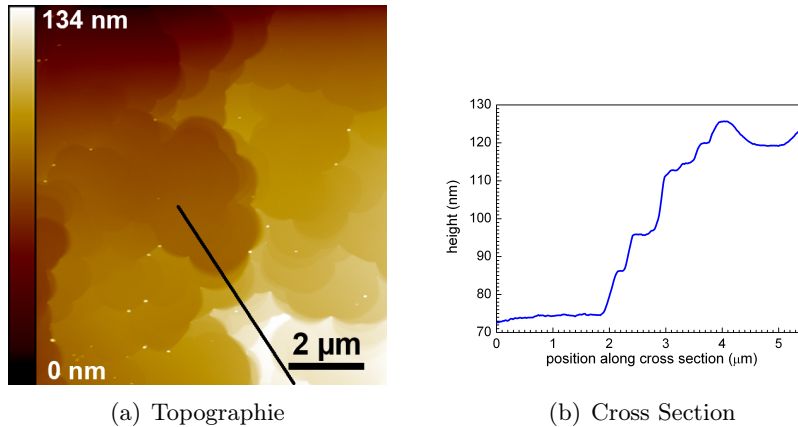


Abbildung 5.2: (a) $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ AFM-Aufnahme der Topographie eines Ag-Substrates mit eingezeichneter Cross Section (schwarze Linie), (b) Höhe entlang der in (a) eingezeichneten Linie in nm.

5.2 Präparation der dünnen Schichten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Fe_2O_3 -Schichten auf $\text{Al}_3\text{O}_3(0001)$ und $\text{Ag}(111)$, FeTiO_3 -Schichten auf $\text{Al}_3\text{O}_3(0001)$ sowie Sandwichstrukturen basierend auf Fe_2O_3 -Schichten präpariert.

5.2.1 Fe_2O_3 auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$

Die hier vorgestellten Fe_2O_3 -Dünnschichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substraten wurden in einer O_2 -Atmosphäre, $p_{\text{O}_2} \approx 2 \cdot 10^{-6}$ mbar, mit einer Rate von etwa $0,27\ \text{\AA}/\text{min}$ bezogen auf Fe_2O_3 (siehe Abschnitt 4.1) aufgewachsen. Dabei wurde das Substrat ständig um seine Achse senkrecht zur Oberfläche (θ -Winkel des Diffraktometers) gedreht, um eine gleichmäßige Bedeckung der Oberfläche zu gewährleisten.

Während diese Parameter konstant gehalten wurden, wurde die Temperatur des Substrates während des Aufdampfens (T_{sub}) von einem Experiment zum nächsten variiert, um die Abhängigkeit des Schichtwachstums von T_{sub} zu untersuchen. Als Substrattemperaturen wurden $T_{\text{sub}} = 300\ ^\circ\text{C}$, $400\ ^\circ\text{C}$, $500\ ^\circ\text{C}$ und $600\ ^\circ\text{C}$ gewählt. Außerdem wurde untersucht, welchen Einfluss nachträgliches Tempern bei $T_{\text{sub}} = 400\ ^\circ\text{C}$ in O_2 -Atmosphäre, $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-5}$ mbar, auf die dünnen Schichten hat.

Die Parameter für das Wachstum der Fe_2O_3 -Dünnschichten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

T_{sub}	p_{O_2}	Rate	Rotation
300 °C	$2 \cdot 10^{-6}$ mbar	0,27 Å/min	ja
400 °C			
500 °C			
600 °C			

Tabelle 5.1: Parameter für das Wachstum der Fe_2O_3 -Schichten auf Al_2O_3

5.2.2 Fe_2O_3 auf Ag(111)

Es wurden Versuche unternommen, Fe_2O_3 -Dünnschichten auf Ag(111) zu wachsen. Wie aus Abbildung 5.3 ersichtlich ist, muss für das Wachstum der dünnen Fe_2O_3 -Schichten eine Substrattemperatur kleiner oder höchstens gleich 100 °C gewählt werden, da andernfalls Inseln auf dem Silber-Substrat entstehen.

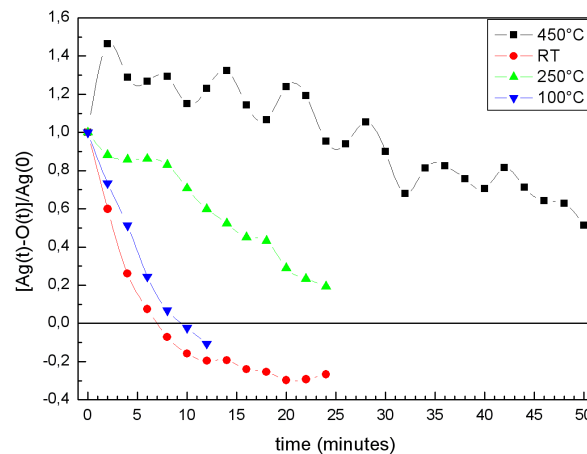


Abbildung 5.3: Differenz der Augerpeak-Höhen von Silber, $\text{Ag}(t)$, und Sauerstoff, $\text{O}(t)$, bezogen auf die anfängliche Augerpeak-Höhe von Silber, $\text{Ag}(0)$, für verschiedene Substrattemperaturen T_{sub} in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit t . Inselbildung ist für $T_{\text{sub}} = 250^\circ\text{C}$ und 400°C sehr wahrscheinlich, die Bildung geschlossener Filme für Raumtemperatur (RT) und $T_{\text{sub}} = 100^\circ\text{C}$.

Gezeigt ist in Abbildung 5.3 die Differenz der Augerpeak-Höhen von Silber, $\text{Ag}(t)$, und Sauerstoff, $\text{O}(t)$, bezogen auf die anfängliche Augerpeak-Höhe von Silber, $\text{Ag}(0)$, in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit t . Für $t = 0$ gilt $\text{Ag}(t) = \text{Ag}(0)$ und $\text{O}(t) = 0$,

also $\text{Ag}(t) - \text{O}(t) / \text{Ag}(0) = 1$. Mit zunehmender Bedeckung der Silberoberfläche durch Eisen und Sauerstoff beziehungsweise Fe_2O_3 sollte die Augerpeak-Höhe von Silber abnehmen und die Augerpeak-Höhe von Sauerstoff zunehmen. Man erwartet also eine Abnahme des Verhältnisses $\text{Ag}(t) - \text{O}(t) / \text{Ag}(0)$ mit der Zeit t . Ist die Silberoberfläche vollständig bedeckt und die Fe_2O_3 -Schicht so dick, dass das Auger-Signal von Ag unterdrückt wird ($\text{Ag}(t) = 0$), erreicht das Verhältnis $\text{Ag}(t) - \text{O}(t) / \text{Ag}(0)$ einen konstanten Wert, sobald die Sauerstoff-Peakhöhe ihren „Volumenwert“ erreicht. Dieser Wert ist aufgrund der Differenzbildung kleiner Null.

Nun ist in Abbildung 5.3 zu erkennen, dass solch ein konstanter Wert trotz gleichbleibender Aufdampfrate für das Eisen nur für $T_{\text{sub}} = 100^\circ\text{C}$ und $T_{\text{sub}} = \text{RT}$ erreicht wird. Für die höheren Substrattemperaturen, $T_{\text{sub}} = 250^\circ\text{C}$ und $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$, erreicht $\text{O}(t)$ nicht den Wert von $\text{Ag}(t)$, die Differenz bleibt größer Null. Dies führt zu der oben gemachten Annahme, dass für das Wachstum der dünnen Fe_2O_3 -Schichten eine Substrattemperatur kleiner oder höchstens gleich 100°C gewählt werden muss, da andernfalls Inseln auf dem Silber-Substrat entstehen.

Es wurde daher ein Verfahren probiert, bei dem in mehreren Zyklen Eisen bei Raumtemperatur aufgedampft, anschließend bei Raumtemperatur oxidiert und dann in der gleichen Sauerstoffatmosphäre getempert wurde. Als Atmosphäre wurde eine Mischung aus molekularem und atomarem Sauerstoff verwendet, wobei der Anteil des atomaren Sauerstoffs bei etwa 20 % lag, siehe Abbildung 5.4. Erzeugt wurde der atomare Sauerstoff mit Hilfe eines Mikrowellengenerators. Dieser ermöglicht die Erzeugung eines Sauerstoffplasmas im unteren Teil einer Glaskapillare. Das Gas (-gemisch) wird durch eine sehr feine Öffnung im mittleren Teil dieser Kapillare in die UHV-Kammer geleitet. Das Tempern erschien notwendig, um die Ordnung der Oxidschichten zu ermöglichen. In Tabelle 5.2 sind die Parameter für zwei verschiedene Schichten dargestellt.

Probe	Fe-Flux, Zeit	$p_{\text{O}+\text{O}_2}$, Zeit	T_{temp} , Zeit	Zyklen
1	200 nA, 10 min.	10^{-7} mbar, 10 min.	500°C , 10 min.	4
2	100 nA, 2 min.	10^{-7} mbar, 10 min.	500°C , 10 min.	4

Tabelle 5.2: Parameter für das Wachstum der Fe_2O_3 -Schichten auf Ag

5.2.3 FeTiO_3

Die FeTiO_3 -Dünnschichten wurden ähnlich der Fe_2O_3 -Schichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substraten hergestellt. Fe und Ti wurden gleichzeitig in einer O_2 -Atmosphäre, $p_{\text{O}_2} \approx 2 \cdot 10^{-6}$ mbar, verdampft. Die Wachstumsrate bezogen auf FeTiO_3 lag zwischen etwa $0,37 \text{ \AA}/\text{min}$ und circa $0,55 \text{ \AA}/\text{min}$. $0,55 \text{ \AA}/\text{min}$ ergab sich aus einer Fe-Aufdampfrate, die wie für das Wachstum der Fe_2O_3 -Dünnschichten gewählt wurde, und der gleichen Rate für das Aufdampfen von Ti, um das gewünschte 1:1-Verhältnis von Fe-Atomen zu Ti-Atomen zu erhalten. Eine niedrigere Wachstumsrate bezogen auf FeTiO_3 erhält man, wenn man das nominelle Verhältnis Fe:Ti ändert. $0,37 \text{ \AA}/\text{min}$ ergab sich für

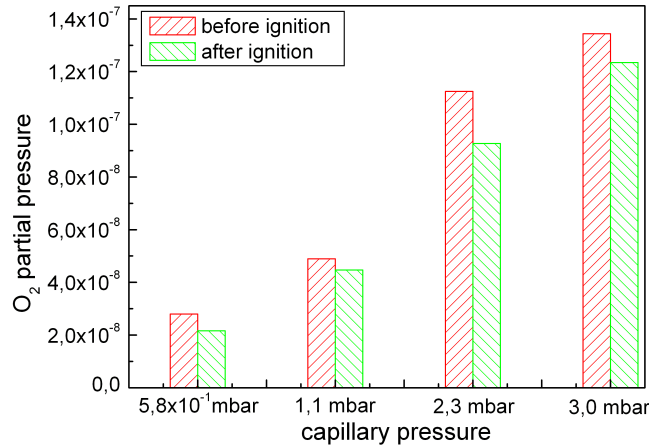


Abbildung 5.4: O₂-Partialdruck vor und nach dem Zünden des Sauerstoffplasmas zur Erzeugung von atomarem Sauerstoff. Die Druckdifferenz kann als Abschätzung für den Anteil des atomaren Sauerstoffs in der O+O₂-Atmosphäre dienen. Bei einem Kammerdruck von circa 10⁻⁷ mbar liegt dieser Anteil bei etwa 20%.

ein 3:1- beziehungsweise 1:3-Verhältnis. Das Substrat wurde für das Wachstum der FeTiO₃-Schichten ebenfalls um seine Achse senkrecht zur Oberfläche rotiert. Die Substrattemperatur wurde bei 400 °C gehalten, da sich dies beim Wachstum der Fe₂O₃-Schichten als geeignete Temperatur herausstellte (siehe Abschnitt 6.1).

Die Parameter für das Wachstum der FeTiO₃-Dünnschichten sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

T_{sub}	p_{O_2}	Rate	Rotation
400 °C	$2 \cdot 10^{-6}$ mbar	0,37 Å/min - 0,55 Å/min	ja

Tabelle 5.3: Parameter für das Wachstum der FeTiO₃-Schichten Al₂O₃

5.2.4 Sandwichstrukturen

Neben Fe₂O₃ und FeTiO₃ allein wurden auch Kombinationen beider Materialien in Form von „Sandwichstrukturen“ auf Al₂O₃(0001) gewachsen. Unter solchen Strukturen sollen im Zusammenhang mit dieser Arbeit Schichten beziehungsweise Schichtfolgen verstanden werden, wie sie in Abbildung 5.5 skizziert sind.

Auf dem Al₂O₃-Substrat wurde zunächst Fe₂O₃ aufgewachsen. Anschließend wurde eine Ti-haltige Grenzfläche kreiert, indem in O₂-Atmosphäre reines Titan oder Eisen und Titan verdampft wurde, was entweder zu einer Ti_{1-x}O- oder einer FeTiO₃-Schicht

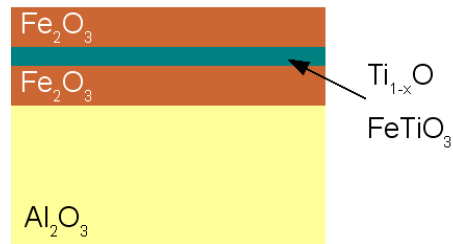


Abbildung 5.5: Skizze zum schematischen Aufbau einer Sandwichstruktur

auf dem Fe_2O_3 führte. Auf diese Schicht wurde dann wieder Fe_2O_3 aufgewachsen, so dass die Ti-haltige Grenzfläche zwischen zwei Fe_2O_3 -Schichten eingeschlossen ist.

Es wird auch von Sandwichstruktur gesprochen, wenn eine weitere Ti-haltige Grenzfläche auf der in Abbildung 5.5 obersten (zweiten) Fe_2O_3 -Schicht aufgedampft und diese wiederum mit einer dritten Fe_2O_3 -Schicht abgeschlossen wird.

Desweiteren sollte Abbildung 5.5 wirklich nur als Skizze verstanden werden, die keinesfalls die tatsächliche Morphologie der untersuchten Sandwichstrukturen wiedergibt. Die Morphologie ist vom Wachstum der Fe_2O_3 -Schichten abhängig. Die Ergebnisse hierzu werden in Abschnitt 6.1 vorgestellt.

Die Präparation der Sandwichstrukturen erfolgte stets analog zur Präparation der Fe_2O_3 -Dünnschichten. Das heißt, dass die Parameter während des Wachstums (Aufdampfrate, Sauerstoffpartialdruck, Substrattemperatur, Probenrotation) stets denen während des Wachstums einer reinen Fe_2O_3 -Schicht, siehe Tabelle 5.1, entsprachen. Dies sollte eine gute Vergleichbarkeit der Sandwichstrukturen mit den Fe_2O_3 -Dünnschichten ermöglichen. Für eine Grenzfläche mit FeTiO_3 wurden die Parameter während des Wachstums der FeTiO_3 -Schicht wie beim Aufdampfen einer reinen FeTiO_3 -Dünnschicht gewählt, siehe Tabelle 5.3.

5.3 Präparation der $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - und $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Kristalle

5.3.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Der synthetische Hämatit-Kristall wurde poliert und in einer UHV-Kammer mit einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar installiert. Im UHV wurde der Kristall für etwa 12 Stunden bei circa 150°C ausgegast und vor den LEED-Aufnahmen bei 500°C in einer Sauerstoffatmosphäre, $p_{\text{O}_2} \approx 3 \cdot 10^{-8}$ mbar, für einige Stunden getempert. Danach waren scharfe LEED-Reflexe erkennbar. Der diffuse Untergrund erschien dennoch leicht erhöht. Die Sauberkeit der Oberfläche wurde durch Augerspektroskopie kontrolliert und bestätigt.

Der Hämatit-Kristall wurde nicht mit Argon-Ionen beschossen, da vorausgehende Experimente gezeigt haben, dass das Argon nur durch Tempern bei sehr viel höheren Temperaturen wieder entfernt werden konnte. Tempern über etwa 600°C führt jedoch

zur Bildung von Magnetit an der Oberfläche des Hämatits. Dies sollte für die LEED-Analyse unbedingt vermieden werden.

5.3.2 α -Cr₂O₃

Der natürliche α -Cr₂O₃-Kristall wurde ebenfalls poliert, in einer UHV-Kammer mit einem Basisdruck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar installiert und im UVH für etwa 12 Stunden bei circa 150°C ausgegast. Vor den LEED-Aufnahmen wurde der Kristall in mehreren Zyklen für etwa 30 Minuten bis 60 Minuten mit Argon-Ionen beschossen, $E_{\text{kin}} = 500$ eV und $p_{\text{Ar}} \approx 2 \cdot 10^{-6}$ mbar, und anschließend unter UHV-Bedingungen für 5 Minuten bei 900°C getempert. Das Tempern bei hohen Temperaturen war notwendig, um einen ausreichend niedrigen Untergrund zu erhalten. Die Präparation ergab scharfe LEED-Reflexe. Das Augerspektrum zeigte keine Verunreinigungen der Oberfläche.

6 Experimentelle Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit generiert wurden. Dies sind im Einzelnen das Wachstum und die Charakterisierung dünner Fe_2O_3 -Schichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ (Abschnitt 6.1) und $\text{Ag}(111)$ (Abschnitt 6.3), das Wachstum dünner FeTiO_3 -Schichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ (Abschnitt 6.2), der Magnetismus der Fe_2O_3 -Dünnschichten im Vergleich zu $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ti}_{1-x}\text{O-Fe}_2\text{O}_3$ - und $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schichtstrukturen (Abschnitt 6.4) sowie die Strukturanalyse der (0001)-Oberflächen je eines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - und $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Volumeneinkristalls mittels LEED (Abschnitt 6.5).

6.1 Wachstum von Fe_2O_3 -Dünnschichten auf Al_2O_3

Die Herstellung dünner Schichten eines Materials bildet die Grundlage für die Untersuchung von Grenzflächen, die dieses Material beinhalten sollen. Um also Experimente mit Titan-haltigen Fe_2O_3 -Grenzflächen durchführen zu können, muss zunächst das Wachstum der Fe_2O_3 -Dünnschichten untersucht werden.

Wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, ist das Schichtwachstum von Fe_2O_3 auf Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_{sub} während der Präparation untersucht worden. Im Folgenden sind die verschiedenen Proben daher nach T_{sub} unterschieden und entsprechend gekennzeichnet. Bei Proben, die nachträglich getempert wurden (siehe ebenfalls Abschnitt 5.2.1), wird extra darauf hingewiesen. Das Zusammenspiel von Röntgen- und Raman-Messungen (Abschnitte 4.2 und 4.4) hat für die Charakterisierung der dünnen Fe_2O_3 -Schichten auf Al_2O_3 die entscheidenden Ergebnisse hervorgebracht. Der Fokus dieses Abschnitts wird daher auf den Ergebnissen liegen, die mit Hilfe dieser beiden Methoden gewonnen wurden.

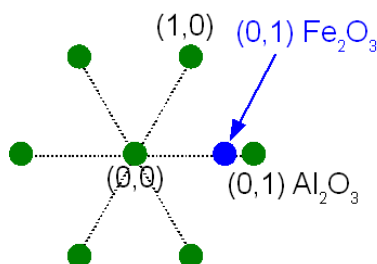


Abbildung 6.1: Skizze zur relativen Lage der Al_2O_3 - und Fe_2O_3 -Reflexe im reziproken Raum, siehe Text. Dargestellt ist die (h, k) -Ebene, l steht senkrecht auf dieser Ebene.

Abbildung 6.2 zeigt l -Scans entlang des $(0, 1, l)$ -Stabes von Al_2O_3 und des $(0, 1, l)$ -Stabes von Fe_2O_3 für $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$, 400°C , 500°C und 600°C . l ist für alle Scans bezogen auf die c -Gitterkonstante von Al_2O_3 . Unter der Annahme, dass das Wachstum von Fe_2O_3 auf Al_2O_3 epitaktisch stattfindet, gilt: h oder $k = 1$ für Fe_2O_3 bezogen auf die Fe_2O_3 -Gitterkonstanten entspricht h oder $k = 0,94$ bezogen auf die Al_2O_3 -Gitterkonstanten, da $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}/a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,94$. Entsprechend ist auch $l = 1$ für Fe_2O_3 bezogen auf die Fe_2O_3 -Gitterkonstanten $l = 0,94$ bezogen auf die Gitterkonstanten von Al_2O_3 , da $c_{\text{Al}_2\text{O}_3}/c_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,94$. Der $(0, 1, 2)$ -Reflex von Fe_2O_3 bezogen auf die Fe_2O_3 -Gitterkonstanten erscheint bei epitaktischem Wachstum auf Al_2O_3 also als $(0, 0,94, 1,88)$ -Reflex bezogen auf die Gitterkonstanten von Al_2O_3 (sofern die Schicht die Gitterkonstanten des Volumens annimmt). Dieses Beispiel ist in Abbildung 6.1 veranschaulicht. Entsprechend lassen sich die Positionen aller Fe_2O_3 -Reflexe bezogen auf die Al_2O_3 -Gitterkonstanten bestimmen.

Der $(0, 1, 2)$ -Bragg-Peak von Al_2O_3 ist natürlich in allen l -Scans entlang $(0, 1, l)$ bezogen auf die Al_2O_3 -Gitterkonstanten, die in Abbildung 6.2 gezeigt sind, gut zu erkennen. Ebenso finden sich in den l -Scans entlang $(1, 0, l)$, $(2, 0, l)$, $(0, 2, l)$ und $(1, 1, l)$ die entsprechenden Bragg-Peaks von α - Al_2O_3 : $(1, 0, 4)$, $(2, 0, 2)$, $(0, 2, 4)$, $(1, 1, 0)$ und $(1, 1, 3)$. Die Beugungswinkel 2θ von α - Al_2O_3 sind für $2\theta < 60^\circ$ in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Es fällt in Abbildung 6.2 für 400°C und 500°C beziehungsweise 300°C und 600°C die Ähnlichkeit zwischen den Scans entlang $(0, 1, l)$ sowohl bezogen auf die (a, b) -Gitterkonstanten von Al_2O_3 als auch bezogen auf die (a, b) -Gitterkonstanten von Fe_2O_3 auf. Bezogen auf die Al_2O_3 -Gitterkonstanten, tritt für 400°C und 500°C ein $(0, 1, 3,8)$ -Peak auf, der für 300°C und 600°C fehlt. Bezogen auf die Fe_2O_3 -Gitterkonstanten, sind für 400°C und 500°C sowohl der $(0, 1, 2)$ -Bragg-Peak ($(0, 1, 1,9)$ im Scan) als auch der $(0, 1, 4)$ -Bragg-Peak ($(0, 1, 3,8)$ im Scan) von Fe_2O_3 deutlich erkennbar. Beide fehlen in den Scans für 300°C und 600°C .

Der $(0, 1, 4)$ -Peak wird für Fe_2O_3 nicht erwartet, wohl aber der $(1, 0, 4)$ -Bragg-Peak. Dass dieser Bragg-Peak auf dem $(0, 1, l)$ -Stab in Erscheinung tritt, erlaubt den Rückschluss, dass Fe_2O_3 in Domänen mit zwei verschiedenen Orientierungen auf Al_2O_3 aufwächst. Die erste Domänensorte wächst epitaktisch mit $[1000]_{\text{Fe}_2\text{O}_3} || [1000]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ auf, die zweite Domänensorte ist um 60° rotiert, also $[0100]_{\text{Fe}_2\text{O}_3} || [1000]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Die Rotation um 60° ist gleichbedeutend mit einem Kationen-Stapelfehler in der Grenzfläche. Die Besetzungsfolge $\dots\text{abcabc}$ der Kationenpositionen in Al_2O_3 wird in Fe_2O_3 durch $\text{bcabcabc}\dots$ fortgesetzt, man erhält also $\dots\text{abcabc|bcabcabc}\dots$ ($|$ kennzeichnet die Grenzfläche). Ohne Stapelfehler in den Kationenpositionen setzt sich die Besetzungsfolge einfach fort: $\dots\text{abcabc|abcabc}\dots$ ($|$ kennzeichnet die Grenzfläche). Abbildung 6.3 zeigt solche Grenzflächen mit und ohne Stapelfehler.

In allen l -Scans ist unabhängig von der Temperatur der $(0, 1, 4,3)$ -Peak bezogen auf die (a, b) -Gitterkonstanten von Al_2O_3 vorhanden, ebenso wie der $(0, 1, 5,4)$ -Peak bezogen auf die (a, b) -Gitterkonstanten von Fe_2O_3 . Der $(0, 1, 4,9)$ -Peak bezogen auf die Al_2O_3 -Gitterkonstanten fehlt für 300°C , ist aber in den l -Scans für die übrigen Temperaturen zu sehen. Für 500°C und 600°C tritt zudem der $(0, 1, 5,4)$ -Peak bezogen auf die Al_2O_3 -Gitterkonstanten auf. Der kleine $(0, 1, 2)$ -Peak, den man in den Scans

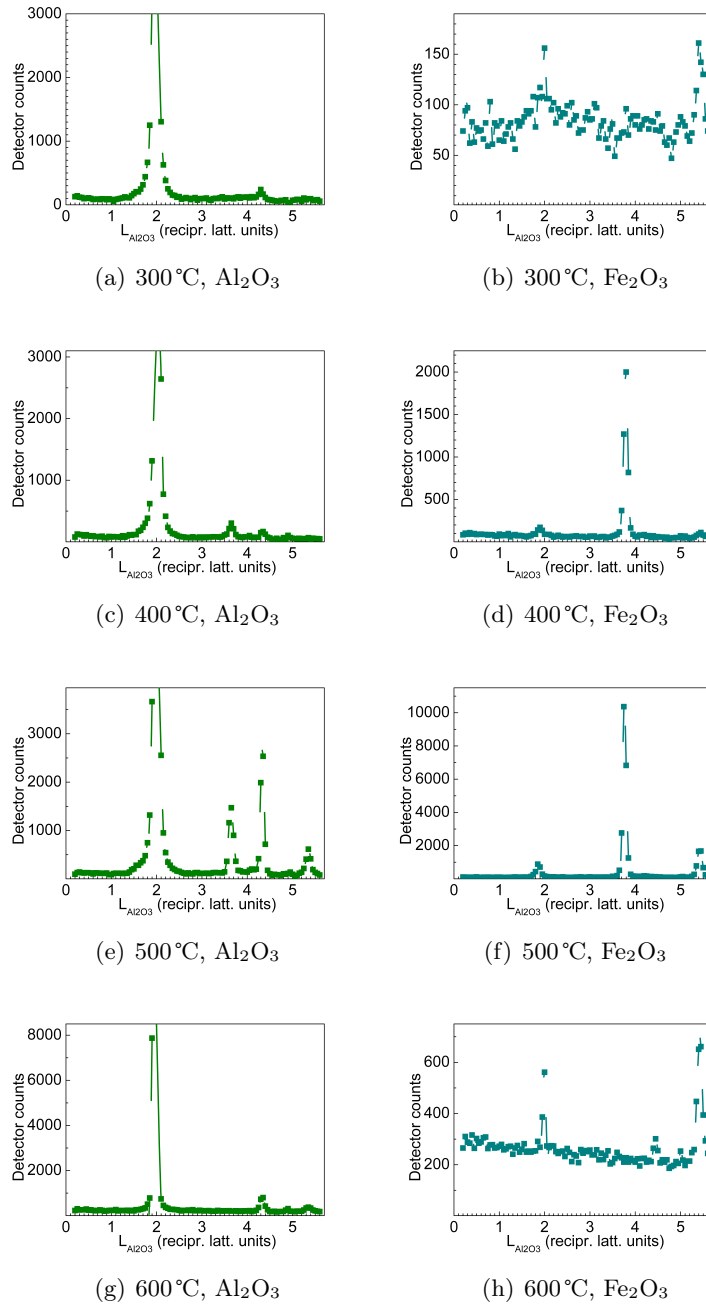


Abbildung 6.2: l -Scans entlang $(0, 1, l)$ bezogen auf die Al₂O₃-Gitterkonstanten (links, grün) und $(0, 1, l)$ bezogen auf die Fe₂O₃-Gitterkonstanten (rechts, türkis) für Proben mit (a),(b) $T_{\text{sub}} = 300\text{ °C}$, (c),(d) $T_{\text{sub}} = 400\text{ °C}$, (e),(f) $T_{\text{sub}} = 500\text{ °C}$ und (g),(h) $T_{\text{sub}} = 600\text{ °C}$. l ist für alle Scans auf die c -Gitterkonstante von Al₂O₃ bezogen.

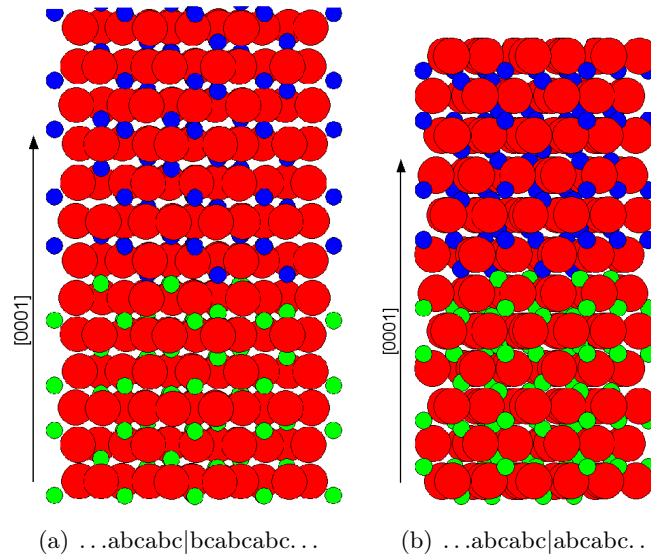


Abbildung 6.3: Illustration des Grenzflächen-Stapelfehlers in den Kationenpositionen für Fe₂O₃ auf Al₂O₃. (a) zeigt den Stapelfehler, (b) zeigt die Grenzfläche ohne Stapelfehler. Sauerstoffatome sind rot dargestellt, Aluminiumatome grün, Eisenatome blau.

entlang $(0, 1, l)$ bezogen auf die (a, b) -Gitterkonstanten von Fe₂O₃ für 300°C und 600°C erkennt, ist der Fuß des $(0, 1, 2)$ -Bragg-Peaks von Al₂O₃, den man mit dem l -Scan schneidet.

In den Tabellen 6.1 bis 6.4 sind für die verschiedenen Substrattemperaturen während der Präparation die in allen ausgeführten l -Scans beobachteten Reflexe mit den dazugehörigen Beugungswinkeln aufgeführt. Die möglichen Zuordnungen orientieren sich an den Beugungswinkeln. Bei Kontrollmessungen an einem sauberen Al₂O₃-Substrat wurden neben den oben bereits erwähnten Bragg-Peaks einige schwache Peaks gefunden, deren Beugungswinkel nicht zu Al₂O₃ gehören. Diese entstehen vermutlich dadurch, dass der Röntgenstrahl die (bedampften) Klammern trifft, mit denen der Kristall auf der Halterplatte befestigt ist, und dadurch ein Pulverreflex beobachtet wird. Schwache Peaks bei $2\theta = 24,6^\circ, 31,5^\circ, 34,4^\circ, 35,1^\circ, 40,4^\circ, 41,4^\circ, 44,1^\circ$ und $50,3^\circ$ können daher nicht auf die jeweils untersuchte Schicht zurückgeführt werden. In den Tabellen 6.1 bis 6.4 sind diese durch „Substrat“ gekennzeichnet. Zum Vergleich finden sich in Tabelle 6.5 die Beugungswinkel von Korund, Hämatit, Magnetit und Maghemit, wie sie für Volumenkristalle zu erwarten sind.

Die in den Tabellen 6.1 bis 6.4 zusammengefassten Röntgendaten machen deutlich, dass epitaktisches Wachstum von α -Fe₂O₃ nur für $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$ und 500°C beobachtet wird. Zusätzlich treten für beide Temperaturen deutliche Fe₃O₄-Reflexe auf. Allerdings werden neben Reflexen in den Richtungen, die für epitaktisches Wachstum von Fe₃O₄(111) zu erwarten sind, auch Reflexe in nicht-epitaktischen Richtungen beobachtet. Die Reflexpositionen, die mit dem Magnetit-Wachstum in [111]-Richtung verbunden

(h, k, l)	$2\theta [^\circ]$	mögliche Zuordnung
(0,9451, 0, 4)	34,38	„Substrat“
(0,9451, 0, 5)	40,35	„Substrat“
(0, 0,9451, 2)	24,55	„Substrat“
(0, 0,9451, 5,4)	42,88	Fe ₃ O ₄ (verzerrt)
(0,9451, 0,9451, 0,85)	36,11	γ-Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(0,9451, 0,9451, 2,8)	40,72	α-Fe ₂ O ₃ (sehr schwach)
(0,9451, 0,9451, 3,55)	43,58	α-Fe ₂ O ₃ (verzerrt), γ-Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(1, 0, 4,9)	40,40	„Substrat“
(1, 0, 5,4)	43,19	Fe ₃ O ₄ (verzerrt)
(0, 1, 4,3)	36,84	Fe ₃ O ₄ (verzerrt)
(1, -0,5, 5,15)	40,42	„Substrat“
(-1,5, 1,5, 2,15)	35,86	α-Fe ₂ O ₃ (verzerrt), γ-Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(-0,5, 0, 2,2)	18,46	γ-Fe ₂ O ₃ (verzerrt)

Tabelle 6.1: Peaks (h, k, l) bezogen auf α -Al₂O₃ mit Beugungswinkeln, die für $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ gemessen wurden, sowie mögliche Zuordnungen der Beugungswinkel. Die Al₂O₃-Substratpeaks werden nicht aufgeführt. „Substrat“ kennzeichnet schwache Peaks, die auch bei Kontrollmessungen eines sauberen Substrates gefunden wurden, siehe Text.

sind, zeigen bezogen auf diese Aufstellung eine Stauchung der a -Gitterkonstante und eine Aufweitung der c -Gitterkonstante in der Größenordnung von 1 bis 2%. Das bedeutet, dass Magnetit in verspannten Körnchen unterschiedlicher Orientierung wächst. Auch für α -Fe₂O₃ treten einige Reflexe in Richtungen auf, die nicht dem epitaktischen Wachstum entsprechen. Die Hämatit-Gitterkonstanten müssen zudem etwas verzerrt sein. Folglich muss es auch hier verspannte Körnchen geben, die in anderen Orientierungen wachsen. Zusätzlich entstehen scheinbar verzerrte γ -Fe₂O₃-Körnchen. Die stärksten Reflexe sind jedoch dem epitaktischem Hämatit zuzuordnen, danach folgen die Magnetit-Reflexe. Die verzerrten, nicht-epitaktischen α -Fe₂O₃- und γ -Fe₂O₃-Körnchen liefern nur sehr schwache Peaks.

Für $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ und 600°C können die stärksten Reflexe verzerrtem Magnetit zugeordnet werden, das neben dem Wachstum in (111)-Orientierung auch nicht-epitaktisch in unterschiedlich orientierten Körnchen aufwächst. Die anderen Phasen, α -Fe₂O₃- und γ -Fe₂O₃, spielen eine untergeordnete Rolle. Beide sind jedoch ebenfalls verzerrt und wachsen in Körnchen mit verschiedenen Orientierungen auf.

Werden α -Fe₂O₃-Peaks beobachtet, haben diese im Winkelscan (θ -Scan), siehe auch Abbildung 6.4 (a), eine Breite von etwa 2.5° . Abbildung 6.4 zeigt Beispiele für den (0, 1, 2)- und (0, 1, 4)-Reflex von Fe₂O₃ einer Dünnschicht, die bei $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$ gewachsen wurde. Die Dünnschichten wachsen folglich mit vernünftiger aber keineswegs perfekter Ordnung auf Al₂O₃ auf.

Die Röntgenmessungen legen den Schluss nahe, dass Fe₂O₃ nur zwischen 400°C und 500°C geordnet auf Al₂O₃(0001) aufwächst. Bei niedrigeren Temperaturen (300°C)

(h, k, l)	2θ [°]	mögliche Zuordnung
(0,9451, 0, 1,9)	24,18	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0,9451, 0, 3,8)	33,26	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0,9451, 0, 4,1)	34,96	
(1,8902, 0, 3,8)	49,52	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0, 0,9451, 1,9)	24,18	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0, 0,9451, 3,8)	33,26	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0, 0,9451, 5,45)	43,20	Fe ₃ O ₄ (verzerrt)
(0, 1,8902, 1,85)	43,51	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0, 1,8902, 3,8)	49,53	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0,9451, 0,9451, 0)	35,62	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0,9451, 0,9451, 0,9)	36,17	γ -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(0,9451, 0,9451, 1,35)	36,85	Fe ₃ O ₄ (verzerrt)
(0,9451, 0,9451, 2,8)	40,72	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0,9451, 0,9451, 3,55)	43,58	α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt), γ -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(0,9451, 0,9451, 5,65)	53,93	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(1, 0, 4,2)	36,26	γ -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(2, 0, 3,2)	49,54	α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(0, 1, 3,65)	33,21	α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(0, 1, 4,35)	37,13	Fe ₃ O ₄ (verzerrt)
(0, 1, 4,9)	40,40	„Substrat“
(1, 1, 5,4)	54,14	α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(-1,5, 1,5, 2,05)	35,57	Fe ₃ O ₄ (verzerrt), α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(-0,5, 0,5, 4,9)	35,52	Fe ₃ O ₄ (verzerrt), α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)

Tabelle 6.2: Peaks (h, k, l) bezogen auf α -Al₂O₃ mit Beugungswinkeln, die für $T_{\text{sub}} = 400$ °C gemessen wurden, sowie mögliche Zuordnungen der Beugungswinkel. Die Al₂O₃-Substratpeaks werden nicht aufgeführt. „Substrat“ kennzeichnet schwache Peaks, die auch bei Kontrollmessungen eines sauberen Substrates gefunden wurden, siehe Text.

(h, k, l)	2θ [°]	mögliche Zuordnung
(0,9451, 0, 1,9)	24,18	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0,9451, 0, 3,8)	33,26	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0,9451, 0, 5,05)	40,67	α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(1,8902, 0, 1,85)	43,40	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(1,8902, 0, 3,8)	49,52	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0, 0,9451, 1,9)	24,18	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0, 0,9451, 3,8)	33,26	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0, 0,9451, 5,4)	42,88	Fe ₃ O ₄ (verzerrt)
(0, 1,8902, 1,85)	43,51	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0, 1,8902, 3,75)	49,32	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0,9451, 0,9451, 0)	35,62	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0,9451, 0,9451, 0,9)	36,17	γ -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(0,9451, 0,9451, 1,7)	37,56	γ -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(0,9451, 0,9451, 2,8)	40,72	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(0,9451, 0,9451, 3,55)	43,58	α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt), γ -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(0,9451, 0,9451, 5,65)	53,93	α -Fe ₂ O ₃ (epitaktisch)
(1, 0, 1,55)	24,03	γ -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(1, 0, 3,7)	33,48	
(1, 0, 4,95)	40,70	α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(2, 0, 3,1)	49,21	α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(0, 1, 3,65)	33,21	α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(0, 1, 4,35)	37,13	Fe ₃ O ₄ (verzerrt)
(0, 1, 4,9)	40,40	„Substrat“
(0, 1, 5,35)	53,87	Fe ₃ O ₄ (verzerrt), α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(0, 2, 3,2)	49,54	α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(1, 1, 2,25)	40,97	α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(1, 1, 5,4)	54,14	α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(-1,5, 1,5, 2,15)	35,85	α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt), γ -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(-0,5, 0,5, 4,9)	35,52	Fe ₃ O ₄ (verzerrt), α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(-0,5, 0, 2,2)	18,46	γ -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(-0,5, 0, 4,55)	33,16	α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(-0,5, 0, 4,9)	35,52	Fe ₃ O ₄ (verzerrt), α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)

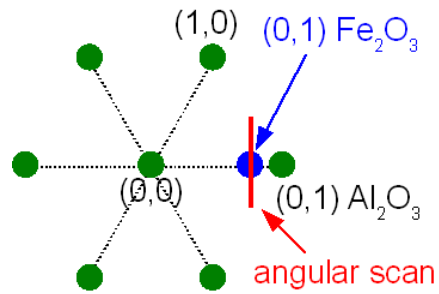
Tabelle 6.3: Peaks (h, k, l) bezogen auf α -Al₂O₃ mit Beugungswinkeln, die für $T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$ gemessen wurden, sowie mögliche Zuordnungen der Beugungswinkel. Die Al₂O₃-Substratpeaks werden nicht aufgeführt. „Substrat“ kennzeichnet schwache Peaks, die auch bei Kontrollmessungen eines sauberen Substrates gefunden wurden, siehe Text.

(h, k, l)	2θ [°]	mögliche Zuordnung
(0,9451, 0, 4)	34,38	„Substrat“
(0, 0,9451, 2)	24,55	„Substrat“
(0, 0,9451, 4,45)	37,01	Fe ₃ O ₄ (verzerrt)
(0, 0,9451, 5,4)	42,88	Fe ₃ O ₄ (verzerrt)
(1, 0, 4,9)	40,40	„Substrat“
(0, 1, 4,35)	37,13	Fe ₃ O ₄ (verzerrt)
(0, 1, 4,9)	40,40	„Substrat“
(0, 1, 5,35)	53,87	Fe ₃ O ₄ (verzerrt), α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(-1,5, 1,5, 2,1)	35,71	α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt), γ -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(-0,5, 0,5, 4,9)	35,52	Fe ₃ O ₄ (verzerrt), α -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)
(-0,5, 0, 2,1)	18,46	γ -Fe ₂ O ₃ (verzerrt)

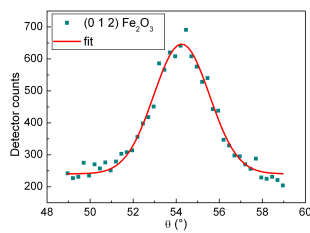
Tabelle 6.4: Peaks (h, k, l) bezogen auf α -Al₂O₃ mit Beugungswinkeln, die für $T_{\text{sub}} = 600^\circ\text{C}$ gemessen wurden, sowie mögliche Zuordnungen der Beugungswinkel. Die Al₂O₃-Substratpeaks werden nicht aufgeführt. „Substrat“ kennzeichnet schwache Peaks, die auch bei Kontrollmessungen eines sauberen Substrates gefunden wurden, siehe Text.

α -Al ₂ O ₃ 2θ [°]	α -Fe ₂ O ₃ 2θ [°]	Fe ₃ O ₄ 2θ [°]	γ -Fe ₂ O ₃ 2θ [°]
25,57	24,17	18,31	15,04
35,15	33,15	30,11	18,45
37,77	35,63	35,47	23,89
41,64	39,32	37,10	26,20
43,34	40,88	43,11	30,35
46,15	43,51	53,48	34,03
52,55	49,44	57,01	35,75
57,48	54,07		37,40
			38,99
			40,52
			43,45
			50,19
			53,92
			57,49

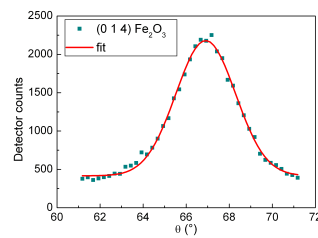
Tabelle 6.5: Beugungswinkel 2θ für Korund (α -Al₂O₃), Hämatit (α -Fe₂O₃), Magnetit (Fe₃O₄) und Maghemit (γ -Fe₂O₃) mit $2\theta < 60^\circ$



(a) Skizze zum θ -Scan



(b) (0, 1, 2) Fe_2O_3



(c) (0, 1, 4) Fe_2O_3

Abbildung 6.4: Beispiel für die Fe_2O_3 -Reflexbreite im Winkelscan für eine Probe mit $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$. (a) skizziert den θ -Scan. (b) zeigt den (0, 1, 2)-Reflex von Fe_2O_3 , die Breite (FWHM) beträgt $2,6^\circ$, (c) zeigt den (0, 1, 4)-Reflex von Fe_2O_3 , die Breite (FWHM) beträgt $2,8^\circ$.

oder höheren Temperaturen (600°C) finden sich in den Röntgendaten keine Hinweise auf eine geordnete Fe_2O_3 -Schicht. Zusätzlich treten unabhängig von der Substrattemperatur im Bereich $300^\circ\text{C} \leq T_{\text{sub}} \leq 600^\circ\text{C}$ Röntgenpeaks auf, die sich weder Fe_2O_3 noch dem Al_2O_3 -Substrat zuordnen lassen. Die stärksten dieser Reflexe lassen sich Magnetit, Fe_3O_4 zuordnen, das jedoch verzerrt und sowohl epitaktisch als auch nicht-epitaktisch aufwächst. Wenn Fe_2O_3 auf Al_2O_3 aufwächst, entstehen Domänen mit zwei verschiedenen Orientierungen.

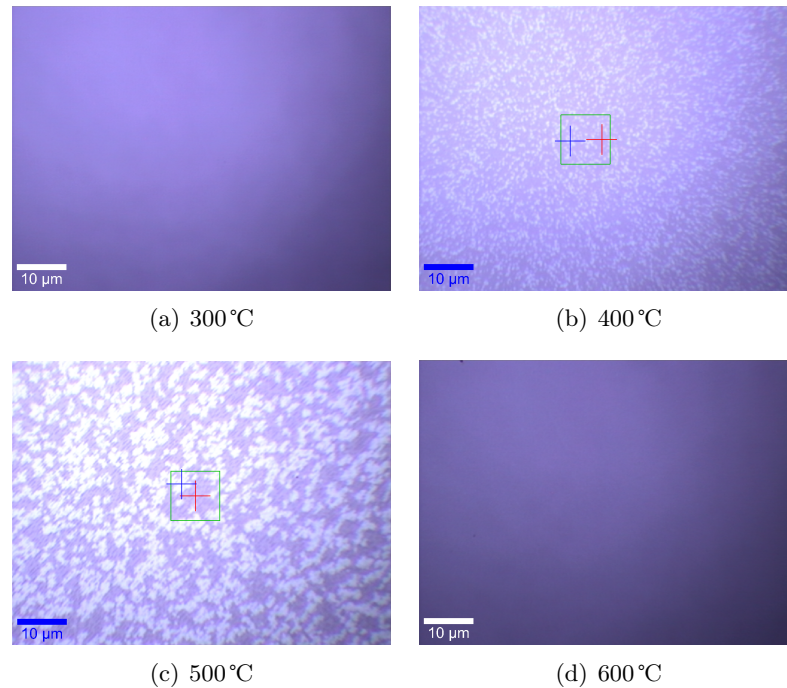


Abbildung 6.5: Optische Aufnahmen der Oberflächen für verschiedene Substrattemperaturen T_{sub} in 100-facher Vergrößerung. Die grünen Kästchen in (b) und (c) markieren den Scanbereich für Abbildung 6.8 (a) beziehungsweise 6.9 (a). Die blauen Kreuze befinden sich über einem hellen Bereich, die roten über einem dunklen. Sie entsprechen farblich den Kurven in Abbildung 6.8 (b) und (c) beziehungsweise 6.9 (b) und (c).

Die Annahme, dass beim Wachstum von Fe_2O_3 auf Al_2O_3 Magnetit, Fe_3O_4 , als zusätzliche Phase entsteht, wird von den Raman-Messungen unterstützt. In Abbildung 6.5 sind zunächst die optischen Aufnahmen der Oberflächen in 100-facher Vergrößerung für $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$, 400°C , 500°C und 600°C gezeigt. Auch in diesen Aufnahmen werden Unterschiede und Gemeinsamkeiten deutlich. Die Bilder, die für die Proben, welche bei 300°C und 600°C präpariert wurden, aufgenommen worden sind, zeigen beide keinen optischen Kontrast. Die Bilder, die für die Proben, welche bei 400°C und 500°C hergestellt wurden, aufgenommen worden sind, zeigen hingegen einen sehr deutlichen optischen Kontrast. Man gewinnt den Eindruck, helle Inseln vor einem dunkleren

Hintergrund zu sehen. Die Inseln der 500-°C-Probe sind vermutlich größer, weil insgesamt mehr Material aufgedampft wurde (nominelle Bedeckung 9 Einheitszellen statt 5 Einheitszellen).

Die optische Information spiegelt sich im Materialkontrast der Raman-Messungen wider. Für die Proben, die bei 300°C und 600°C gewachsen wurden, ergab sich auf der gesamten Oberfläche immer das gleiche Raman-Spektrum, siehe Abbildung 6.6. Es gibt also weder einen optischen noch einen Materialkontrast. Im Raman-Spektrum für die 300-°C-Probe wurden Peaks bei 157 cm⁻¹, 328 cm⁻¹, 425 cm⁻¹, 555 cm⁻¹ und 675 cm⁻¹ beobachtet, im Raman-Spektrum für die 600-°C-Probe bei 199 cm⁻¹, 324 cm⁻¹, 429 cm⁻¹, 550 cm⁻¹ und 675 cm⁻¹. Die Spektren sind also für beide Proben sehr ähnlich und entsprechen am besten dem Raman-Spektrum von Magnetit, wenn auch um ≈ 10 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben (vergleiche Tabelle 6.6). Beide Spektren enthalten keinerlei Hinweise auf α -Fe₂O₃ oder ein anderes Eisenoxid, beispielsweise γ -Fe₂O₃. Die sehr kleinen Peaks zwischen 400 cm⁻¹ und 500 cm⁻¹ lassen sich durch das „durchscheinende“ Al₂O₃-Substrat erklären.

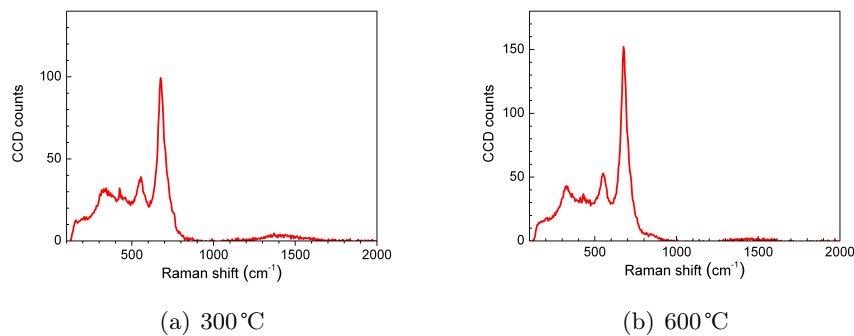


Abbildung 6.6: Raman-Spektren für (a) $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ und (b) $T_{\text{sub}} = 600^\circ\text{C}$. Die Spektren sind typisch für die zusätzliche Spinell-Phase (Magnetit), die beim Wachstum von Fe₂O₃ auf Al₂O₃ entsteht.

Das Spektrum von Magnetit ist zusammen mit den Vergleichsspektren für Hämatit, α -Fe₂O₃, Ilmenit, FeTiO₃, und Korund, α -Al₂O₃, in Abbildung 6.7 gezeigt. Die Vergleichsspektren stammen von Volumeneinkristallen und wurden mit demselben Gerät aufgenommen, mit dem auch die dünnen Schichten untersucht wurden. Die Lagen der Raman-Linien von Hämatit, Magnetit, Maghemit und Korund, wie sie in der Literatur zu finden sind, fasst Tabelle 6.6 zusammen.

Der optische Kontrast findet sich auch für die Proben, die bei 400°C und 500°C hergestellt wurden, als Materialkontrast in den Raman-Messungen wieder. In den Abbildungen 6.8 und 6.9 sind die lateralen Scans über $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ gefiltert nach dem für Hämatit charakteristischen Peak bei etwa 1315 cm⁻¹ sowie die dazugehörigen gemittelten Spektren, die die hellen beziehungsweise dunklen Bereiche repräsentieren, für 400°C und 500°C gezeigt. Um die gemittelten Spektren der hellen (hoher Hämatit-Anteil) und dunklen (geringer/kein Hämatit-Anteil) Bereiche zu erhalten,

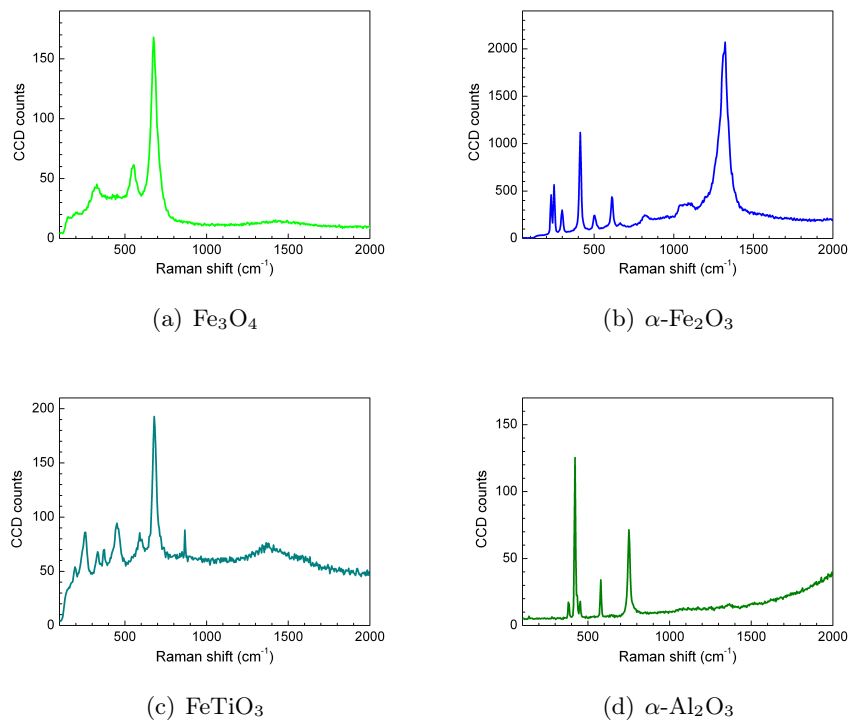


Abbildung 6.7: Raman-Spektren für (a) Magnetit (natürlich), (b) Hämatit (synthetisch), (c) Ilmenit (synthetisch) und (d) Korund (synthetisch).

wurden Schwellwerte verwendet, die die Intensitätskarten (Abbildung 6.8 (a), Abbildung 6.9 (a)) in zwei Bereiche teilt, so dass eine boolesche Maske entsteht. Diese Masken dienen dann als Einschluss-/Ausschluss-Kriterium für Bereiche, aus denen die Raman-Spektren, die in jedem Pixel des Bildes enthalten sind, zur Mittellung herangezogen wurden.

Im gemittelten Spektrum der hellen Bereiche finden sich für die 400-°C-Probe Peaks bei 237 cm^{-1} , 255 cm^{-1} , 306 cm^{-1} , 420 cm^{-1} , 506 cm^{-1} , 618 cm^{-1} , 671 cm^{-1} , 824 cm^{-1} , 1046 cm^{-1} - 1118 cm^{-1} und 1317 cm^{-1} . Dies entspricht sehr deutlich dem Spektrum von Hämatit (vergleiche Tabelle 6.6). Im gemittelten Spektrum der dunklen Bereiche wurden für die 400-°C-Probe Peaks bei 310 cm^{-1} , 551 cm^{-1} und 675 cm^{-1} gefunden. Es handelt sich hierbei um das Spektrum von Magnetit, siehe ebenfalls Tabelle 6.6.

Das gemittelte Spektrum der hellen Bereiche zeigt für die 500-°C-Probe ebenfalls Peaks bei 237 cm^{-1} , 255 cm^{-1} , 306 cm^{-1} , 420 cm^{-1} , 506 cm^{-1} , 618 cm^{-1} , 671 cm^{-1} , 824 cm^{-1} , 1046 cm^{-1} - 1118 cm^{-1} und 1317 cm^{-1} . Dies entspricht wieder dem Spektrum von Hämatit (vergleiche Tabelle 6.6). Im gemittelten Spektrum der dunklen Bereiche zeigen sich für die 500-°C-Probe Peaks bei 153 cm^{-1} , 320 cm^{-1} , 461 cm^{-1} , 555 cm^{-1} und 675 cm^{-1} . Das Spektrum von Magnetit passt wieder am besten zu diesen Daten.

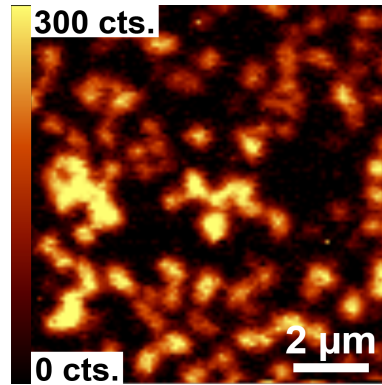
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [cm^{-1}]	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [cm^{-1}]	Fe_3O_4 [cm^{-1}]	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [cm^{-1}]
378	226	193	350
418	245	306	500
432	292	538	700
451	299	668	
578	411		
645	497		
751	612		
	659		
	817		
	1049		
	1103		
	1318		

Tabelle 6.6: Raman-Linien für Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [77], Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [78–84], Magnetit (Fe_3O_4) [82, 84–87] und Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [82, 84].

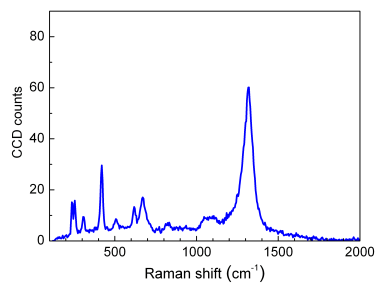
Der Vergleich mit den optischen Aufnahmen in Abbildung 6.5 und auch den Referenzspektren, Abbildung 6.7, macht deutlich, dass es sich bei den hellen Inseln aus Abbildung 6.5, die in den Abbildungen 6.8 (a) und 6.9 (a) ebenfalls als helle Bereiche erscheinen, um Hämatit-Inseln handelt. Das Spektrum der dunklen Bereiche hingegen entspricht den Spektren der Proben mit $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ und 600°C . Beim Wachstum mit $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$ und 500°C tritt neben Hämatit also eindeutig Magnetit als zusätzliche Phase auf. Beim Wachstum mit $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ und 600°C wurde in den Ramanmessungen ausschließlich Magnetit beobachtet. Dies stimmt gut mit den Ergebnissen der Röntgenanalyse überein. Zudem machen die Raman-Messungen deutlich, dass Fe_3O_4 die dominante Phase – für $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$ und 500°C neben Hämatit – ist und die ungeordnete α - beziehungsweise γ -Phase von Fe_2O_3 nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Da das Wachstum von Fe_2O_3 auf Al_2O_3 mit den in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Parametern *as grown* zur Bildung von Hämatit-Inseln und Magnetit als zusätzlicher Phase führt, stellt sich die Frage, ob weitere Oxidation dieser Filme in einer geschlossenen Hämatit-Schicht resultiert. Die Probe, die bei $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$ hergestellt wurde, ist daher unter den ebenfalls in Abschnitt 5.2.1 genannten Bedingungen nachträglich in einer Sauerstoffatmosphäre getempert worden. Anschließend wurden erneut Röntgen- und Raman-Messungen durchgeführt.

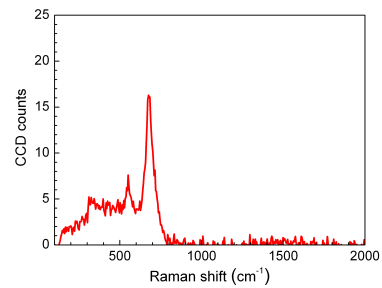
Der einzig feststellbare Unterschied in den Röntgendaten, die vor und nach dem Tempern der Probe mit $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$ aufgenommen wurden, ist die Zunahme der Intensität zwischen den Bragg-Punkten. In Abbildung 6.10 ist dies exemplarisch für die $(0, 1, l)$ -Scans bezogen auf die Gitterkonstanten von Al_2O_3 beziehungsweise Fe_2O_3 gezeigt. Es handelt sich bei den gezeigten Scans allerdings um Scans, die für eine Probe mit $T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$ durchgeführt wurden. Die Intensität zwischen den Bragg-Punkten nimmt in den gezeigten Scans etwa um einen Faktor 5 zu. Da keine Peaks verschwinden



(a) Lateral Scan

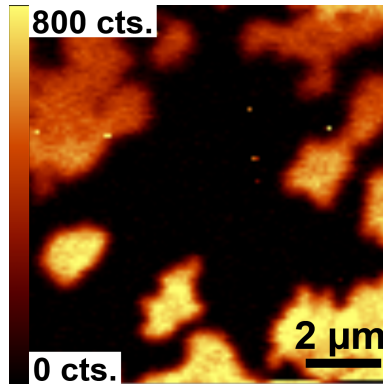


(b) Gemitteltetes Spektrum (hell)

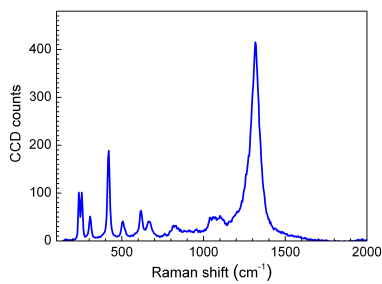


(c) Gemitteltetes Spektrum (dunkel)

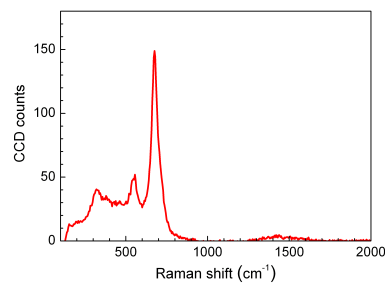
Abbildung 6.8: Raman-Messungen für eine Probe mit $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$. (a) zeigt den lateralen Scan über $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ gefiltert nach dem für Hämatit charakteristischen Peak bei etwa $1315\ \text{cm}^{-1}$. Helle Bereiche entsprechen hoher Intensität. (b) zeigt das gemittelte Spektrum der hellen Bereiche, (c) das gemittelte Spektrum der dunklen Bereiche. Die Spektren ergeben sich auch, wenn man über den mit einem blauen ((b)) beziehungsweise roten ((c)) Kreuz gekennzeichneten Punkten in Abbildung 6.5 (b) misst.



(a) Lateral Scan



(b) Gemittelttes Spektrum (hell)



(c) Gemittelttes Spektrum (dunkel)

Abbildung 6.9: Raman-Messungen für eine Probe mit $T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$. (a) zeigt den lateralen Scan über $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ gefiltert nach dem für Hämatit charakteristischen Peak bei etwa $1315\ \text{cm}^{-1}$. Helle Bereiche entsprechen hoher Intensität. (b) zeigt das gemittelte Spektrum der hellen Bereiche, (c) das gemittelte Spektrum der dunklen Bereiche. Die Spektren ergeben sich auch, wenn man über den mit einem blauen ((b)) beziehungsweise roten ((c)) Kreuz gekennzeichneten Punkten in Abbildung 6.5 (c) misst.

oder hinzukommen, sind vor und nach dem Tempern die gleichen Phasen vorhanden. Die Zunahme der Intensität lässt aber auf eine geringere Rauigkeit der getemperten Schicht im Vergleich zur *as grown* Schicht schließen. Die Ordnung der Schicht nimmt vermutlich zu.

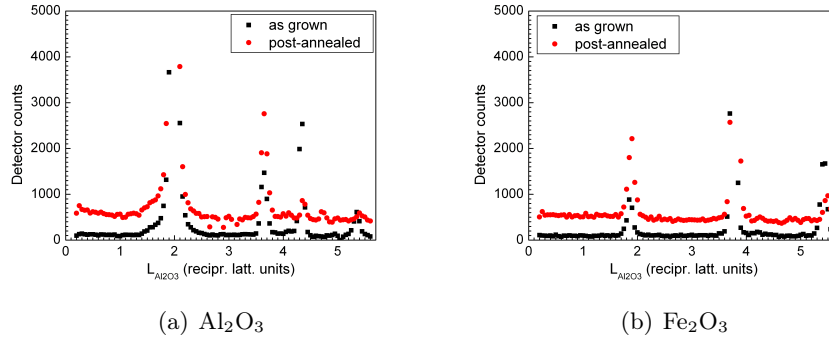


Abbildung 6.10: $(0, 1, l)$ -Scans bezogen auf die Gitterkonstanten von (a) Al₂O₃ beziehungsweise (b) Fe₂O₃ vor (schwarz, as grown) und nach (rot, post-annealed) dem Tempern in O₂-Atmosphäre.

Der Effekt des Temperns ist in den Raman-Daten deutlicher zu erkennen. Die optische Aufnahme in 100-facher Vergrößerung mit dem in grün markierten Scanbereich findet sich in Abbildung 6.11. Es ist sehr deutlich, dass der optische Kontrast im Vergleich zu Abbildung 6.5 (b) stark verringert ist. In Abbildung 6.12 ist ein lateraler Scan über $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ gefiltert nach dem für Hämatit charakteristischen Peak bei etwa 1315 cm^{-1} sowie die dazugehörigen gemittelten Spektren der helleren und dunkleren Bereiche gezeigt. In beiden Spektren wurden Peaks bei 229 cm^{-1} , 248 cm^{-1} , 294 cm^{-1} , 412 cm^{-1} , 498 cm^{-1} , 605 cm^{-1} , 658 cm^{-1} , 807 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} - 1093 cm^{-1} und 1308 cm^{-1} gefunden. Beide Spektren entsprechen also einem Hämatit-Spektrum, siehe Tabelle 6.6. Der Kontrast in Abbildung 6.12 (a) ist durch die leichten Intensitätsunterschiede des Peaks bei 1308 cm^{-1} zu erklären. Es tritt in den Raman-Messungen keine zweite Phase auf, was bedeutet, dass Hämatit die oberen Lagen der Schicht stark dominiert. Durch das Tempern entsteht eine geschlossene, aber vermutlich etwas ungleichmäßige Fe₂O₃-Schicht. Die Ungleichmäßigkeit kann sowohl in der Schichtdicke als auch in der Orientierung der Schicht liegen. Da aber die Röntgen-Messungen auch gezeigt haben, dass die Magnetit-Peaks nicht verschwinden, ist anzunehmen, dass sich diese Phase noch immer zwischen dem Al₂O₃-Substrat und der Hämatit-Schicht befindet.

Das in Kapitel 2 Abbildung 2.2 gezeigte Fe-O-Phasendiagramm favorisiert bei einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{\text{O}_2} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ für alle Temperaturen $T < 1000 \text{ K}$ die Bildung von Hämatit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Trotzdem wurde im Rahmen dieser Arbeit bei 300°C und 600°C allein das Wachstum von Magnetit, Fe₃O₄, beobachtet. Bei 400°C und 500°C entstand neben Hämatit auch Magnetit als zweite Phase.

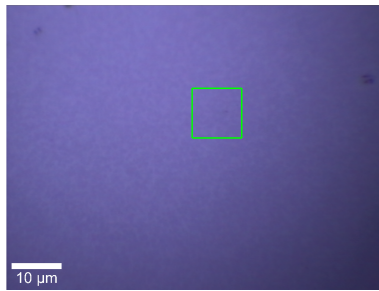
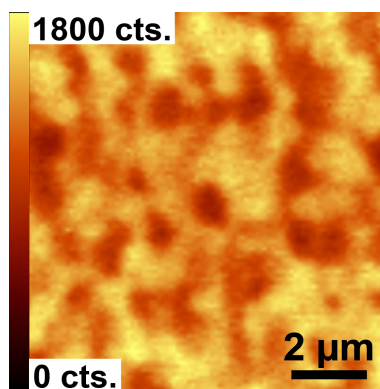
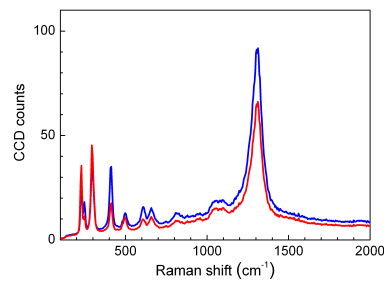


Abbildung 6.11: Optische Aufnahme der Oberfläche für eine nachträglich getemperte Probe mit $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$. Das grüne Kästchen markiert den Scanbereich für Abbildung 6.12 (a).



(a) Lateraler Scan



(b) Gemittelte Spektren

Abbildung 6.12: Raman-Messungen für eine nachträglich getemperte Probe mit $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$. (a) zeigt den lateralen Scan über $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ gefiltert nach dem für Hämatit charakteristischen Peak bei etwa $1315\ \text{cm}^{-1}$. Helle Bereiche entsprechen hoher Intensität. (b) zeigt die gemittelten Spektren der hellen (blau) und dunklen (rot) Bereiche, beide entsprechen einander und einem Hämatit-Spektrum.

Eine Erklärung hierfür könnten folgende Überlegungen liefern: Bei 300 °C wird auf der Oberfläche des Al₂O₃-Substrates offensichtlich nicht genug molekularer Sauerstoff kinetisch aktiviert, um die Oxidation des Eisens zu Fe₂O₃ zu ermöglichen. Es bildet sich Fe₃O₄. Bei 400 °C und 500 °C steht genug Sauerstoff für die Reaktion zur Verfügung und das Wachstum von Fe₂O₃ wird beobachtet. Dennoch entsteht lokal Fe₃O₄, möglicherweise aufgrund leichter Inhomogenitäten in der Eisenbedeckung oder von Defekten des Substrates, die die Fe₃O₄-Keimbildung begünstigen. Sind diese Fe₃O₄-Körnchen entstanden, wachsen diese weiter, da der Sauerstoffpartialdruck in der UHV-Kammer bei den gewählten Präparationsbedingungen ($p_{\text{O}_2} \approx 2 \cdot 10^{-6}$ mbar) nicht ausreicht, um Fe₃O₄ in Fe₂O₃ umzuwandeln. Erst höhere Sauerstoffpartialdrücke, wie sie beim nachträglichen Tempern gewählt wurden ($p_{\text{O}_2} \approx 1 \cdot 10^{-5}$ mbar), erlauben eine teilweise Oxidation von Fe₃O₄ zu Fe₂O₃. Das Wachstum von Magnetit bei 600 °C wurde auch von Ketteler *et al.* [12] beobachtet. Eine bei 600 °C erhöhte Fe- oder Al-Diffusion zwischen Eisenoxid-Schicht Al₂O₃-Substrat könnte zur Stabilisierung von Magnetit beitragen, ähnlich der Ausbildung einer Spinell-ähnlichen oberflächennahen Phase in Argon-gesputterten α -Fe₂O₃-Volumenkristallen [88]. Bereits Verunreinigungskonzentrationen von 0,2 at.% reichen aus, um diese Spinell-ähnliche Phase zu stabilisieren, unabhängig von der Art der Verunreinigung (hauptsächlich Mg, Al, Cr, Cd, Ti, Ca).

6.2 Wachstum von FeTiO₃-Dünnschichten auf Al₂O₃

Da eine der übergeordneten Zielsetzungen dieser Arbeit die Charakterisierung von synthetischen Hämatit-Ilmenit-Grenzflächen war, galt das Interesse neben dem Wachstum von Fe₂O₃-Dünnschichten auch dem Wachstum von dünnen FeTiO₃-Schichten. In Anlehnung an der Wachstum von Hämatit auf Al₂O₃(0001) wurden die Ilmenit-Wachstumsexperimente auf den gleichen Substraten durchgeführt, siehe Abschnitt 5.2.3. Im selben Abschnitt sind die Präparationsbedingungen dargestellt, eine Zusammenfassung bietet Tabelle 5.3.

FeTiO₃ besitzt etwas größere Gitterkonstanten als Hämatit, α -Fe₂O₃, siehe Kapitel 2. Bei epitaktischem Wachstum von FeTiO₃ auf Al₂O₃(0001) ist daher eine Stauchung um circa 7 % zu erwarten, rund ein Prozent mehr als im Fall von Fe₂O₃ auf Al₂O₃(0001).

Abbildung 6.13 zeigt die Raman-Spektren für drei verschiedene Proben, die sich im Verhältnis von Eisen zu Titan unterscheiden. Als Verhältnis wird hierbei das angestrebte, nominelle Verhältnis Fe:Ti angegeben, welches während des Aufdampfens erzielt werden sollte. Die drei Proben sind mit Verhältnissen Fe:Ti 1:1, 3:1 und 1:3 hergestellt worden.

Vergleicht man diese Spektren mit den in Abbildung 6.7 gezeigten Referenz-Spektren für Ilmenit und Hämatit, wird deutlich, dass die Spektren sowohl Hämatit-artige als auch Ilmenit-artige Peaks enthalten. Die exakte Stöchiometrie wird also auch in der 1:1-Dünnschicht nicht erreicht. Dennoch ist sehr deutlich, dass die dünnen Schichten nicht ausschließlich die lokale Symmetrie von α -Fe₂O₃ besitzen.

Die 1:1-Dünnschicht besitzt einen deutlichen Peak bei 665 cm⁻¹, der dem stärksten Peak von Ilmenit bei rund 680 cm⁻¹ entspricht. Auch der breite Peak bei 1560 cm⁻¹

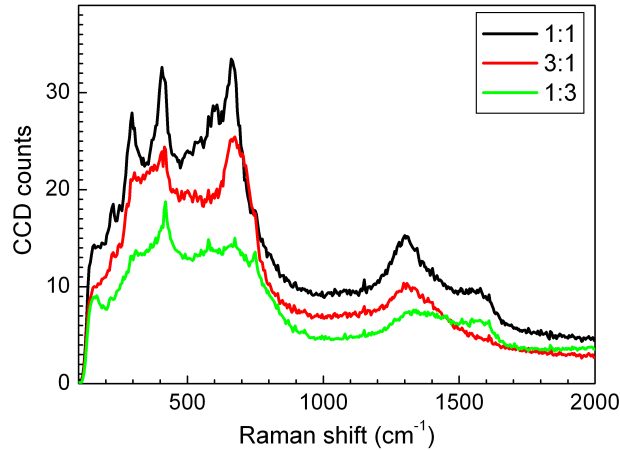


Abbildung 6.13: Raman-Spektren für verschiedene nominelle Fe:Ti-Verhältnisse von 1:1 (schwarz), 3:1 (rot) und 1:3 (grün).

deutet auf Ilmenit hin. Auf der anderen Seite passen die Peaks bei 300 cm^{-1} , 410 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} besser zu Hämatit. Die 3:1-Dünnschicht zeigt einen Ilmenit-artigen Peak bei 670 cm^{-1} , der breite Peak bei 1560 cm^{-1} fehlt jedoch. Die Hämatit-artigen Peaks bei 300 cm^{-1} , 410 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} sind etwas schwächer ausgeprägt als bei der 1:1-Schicht. Für die 1:3-Dünnschicht erscheint der Peak bei 665 cm^{-1} nur schwach, der breite Peak bei 1560 cm^{-1} ist hingegen gut zu erkennen (Ilmenit). Der Peak bei 410 cm^{-1} ist deutlich zu erkennen (Hämatit), während die Peaks bei 300 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} sehr schwach und insbesondere letzterer gegenüber den beiden anderen Dünnschichten verschoben erscheinen.

Um die Ähnlichkeiten etwas besser zu illustrieren, werden in Abbildung 6.14 einige Raman-Spektren miteinander verglichen. Abbildung 6.14 (a) zeigt den Vergleich der Raman-Spektren eines synthetischen Ilmenits mit idealer Stöchiometrie (türkisfarbene Kurve), eines natürlichen Ilmenits mit Eisenüberschuss (grüne Kurve) und eines synthetischen Hämatits mit idealer Stöchiometrie (blaue Kurve). Man erkennt, dass sich die beiden Ilmenit-Spektren, obwohl sie sich natürlich sehr ähnlich sind, doch in einigen Details unterscheiden. Der natürliche Ilmenit zeigt Merkmale, die das Spektrum näher an das Hämatit-Spektrum rücken, beispielsweise bei 220 cm^{-1} , 405 cm^{-1} , 610 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} . Ein Eisenüberschuss von weniger als 5% führt also bereits zu erkennbaren Veränderungen im Raman-Spektrum von Ilmenit.

In Abbildung 6.14 (b) ist das Raman-Spektrum des synthetischen Ilmenits (türkisfarbene Kurve) zusammen mit dem Raman-Spektrum der 1:3-Dünnschicht (rote Kurve, vergleiche Abbildung 6.13 grüne Kurve) gezeigt. Der hohe Hintergrund, der die Kurve der 1:3-Dünnschicht zwischen etwa 200 cm^{-1} und 850 cm^{-1} dominiert, lässt die beiden Kurven zunächst sehr unterschiedlich erscheinen. Die einzelnen Peaks von Ilmenit gehen in dieser breiten Struktur verloren. Sie sind aber vereinzelt wenn auch schwer

zu erkennen. Die Ähnlichkeit bei hohen Wellenzahlen ist dagegen nicht zu übersehen. Wählt man zur Aufnahme der Raman-Spektren von Ilmenit-Volumenkristallen eine zu kurze Integrationszeit und/oder zu hohe Laserleistung, sieht das Spektrum des Ilmenits aus wie das der Dünnschicht. Dies stützt die Annahme, dass es sich bei der Dünnschicht um eine Ilmenit-Schicht handelt, vermutlich jedoch mit Abweichung von der idealen Stöchiometrie. Das Signal der Dünnschicht ist zu schwach, um die Details bei kleineren Wellenzahlen aufzulösen. Eine Variation der Laserleistung und Integrationszeit hat das Ergebnis nicht verbessert.

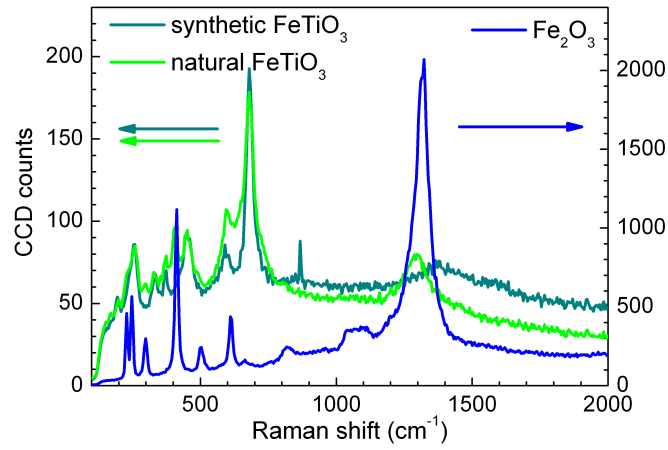
Die Raman-Spektren zeigen aber, dass es trotz der wahrscheinlichen Abweichung von der genauen Stöchiometrie möglich ist, mittels einer MBE-Technik Ilmenit-Dünnschichten auf Al_2O_3 zu wachsen, indem gleichzeitig Eisen und Titan in Sauerstoff-Atmosphäre verdampft wird. Ein solches Ergebnis ist meines Wissens nach bisher nicht veröffentlicht worden.

Das gleichzeitige Verdampfen der beiden Kationensorten ist möglicherweise der Schlüssel zum Erfolg. Abbildung 6.14 zeigt das Raman-Spektrum einer dünnen Schicht, die durch abwechselndes Aufdampfen jeweils einer Monolage (mit zwei Kationen) Eisen und Titan in Sauerstoff-Atmosphäre entstanden ist. Obwohl es logisch wäre, wenn dieses Verfahren zu einer Ilmenit-Schicht führte, zeigt das Ergebnis doch deutlich, dass das gemessene Spektrum einem Hämatit-Spektrum gleicht und keine Hinweise auf Ilmenit enthält. Einzig der Peak bei etwa 650 cm^{-1} könnte mit dem stärksten Ilmenit-Peak (670 cm^{-1}) zusammenhängen.

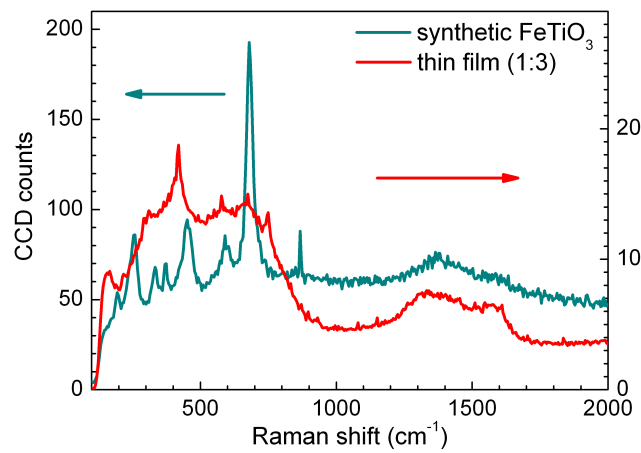
Der Vergleich der Spektren in Abbildung 6.13 untereinander sowie der Vergleich von Abbildung 6.13 und Abbildung 6.15 legt nahe, dass abhängig vom Titan-Gehalt und möglicherweise auch abhängig von der Art und Weise des Schichtwachstums, ein Übergang von der Hämatit-Raumgruppe ($R\bar{3}c$) zur Ilmenit-Raumgruppe ($R\bar{3}$) stattfindet. Die Raman-Spektroskopie ist sensitiv auf die lokale Ordnung, die in Abbildung 6.15 offensichtlich der Ordnung von Hämatit gleicht (Monolagen-weise gewachsene Schicht). Mit der Variation der Zusammensetzung in den Schichten, die durch gleichzeitiges Verdampfen hergestellt wurden, gehen Hämatit-Anteile verloren und die lokale Ordnung gleicht schließlich der des Ilmenits (Abbildung 6.13).

In den Röntgen-Messungen war leider kein Unterschied zwischen den Hämatit-Schichten und den Ilmenit-Schichten festzustellen. Die zusätzlichen Peaks, die für die Raumgruppe $R\bar{3}$ (Ilmenit) im Vergleich zur Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Hämatit) erlaubt sind (beispielsweise $(0, 0, 3)$ und $(1, 0, 1)$), sind sehr schwach und der Messung entweder gar nicht erst zugänglich oder nicht vom Untergrund unterscheidbar. Die Auflösung der verwendeten Apparatur reichte offensichtlich auch nicht aus, um die eigentlich größere c -Gitterkonstante von Ilmenit, FeTiO_3 , eindeutig zu identifizieren. Die Nicht-Unterscheidbarkeit der Röntgendaten kann jedoch als Hinweis gewertet werden, dass die Ilmenit-Schichten oder Ilmenit-ähnlichen Schichten ebenfalls epitaktisch auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ aufwachsen.

In den Auger-Spektren sehen alle Dünnschichten, die sowohl Eisen als auch Titan enthalten sehr ähnlich aus. Auffällig war, dass die Monolagen-weise gewachsene dünne Schicht deutlich weniger Aufladungseffekte gezeigt hat als die Schichten, die durch gleichzeitiges Aufdampfen entstanden sind. Die bessere Leitfähigkeit dieser



(a)



(b)

Abbildung 6.14: Vergleich von Raman-Spektren (a) für einen synthetischen Ilmenit, einen natürlichen Ilmenit (mit Eisenüberschuss) und einen Hämatit sowie (b) für einen synthetischen Ilmenit und und die 1:3-Dünnschicht.

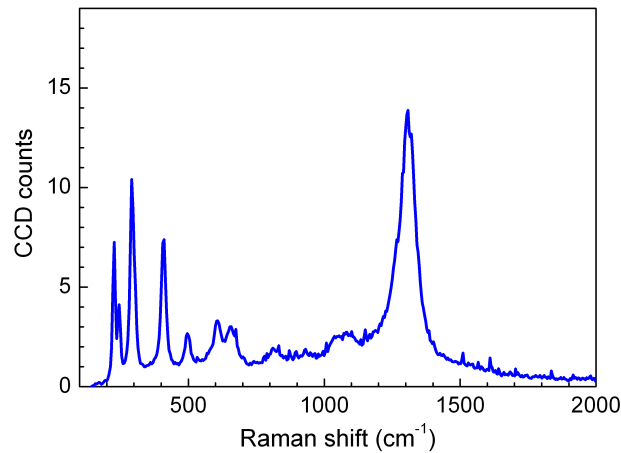


Abbildung 6.15: Raman-Spektrum für Monolagen-weises Wachstum von „Ilmenit“. Das Spektrum zeigt deutlich, dass ein Hämatit-ähnliches Material entstanden ist.

Schicht würde zum beobachteten Raman-Spektrum passen: Ti-dotiertes Hämatit ist ein Halbleiter mit deutlich kleinerer Bandlücke als Ilmenit ($E_{g,ilm} \approx 2,6 \text{ eV}$). Das Auger-Spektrum der Schicht ist in Abbildung 6.16 zusammen mit dem Auger-Spektrum eines natürlichen Ilmenit-Einkristalls gezeigt. Der natürliche Ilmenit-Einkristall hat laut Mikrosonden-Analyse einen leichten Eisen-Überschuss.

Obwohl es sehr schwierig ist, die genaue Stöchiometrie der dünnen Oxidschichten, die sowohl Eisen als auch Titan enthalten, zu kontrollieren, machen die hier gezeigten Ergebnisse doch deutlich, dass es bei gleichzeitiger Deposition von Fe und Ti möglich ist, Ilmenit-Schichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ zu wachsen.

6.3 Wachstum von Fe_2O_3 -Dünnschichten auf Ag

Für elektronenspektroskopische Untersuchungen von Oxidschichten bieten sich Metalle als leitfähige Substrate für das Wachstum der Dünnschichten an. Auf diese Weise lassen sich störende Aufladungseffekte vermeiden.

Eisenoxide, darunter auch Hämatit, wurden in diesem Zusammenhang bisher vor allem auf Platin-Substraten gewachsen und untersucht. [89] $\text{FeO}(111)$ sowie $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ wurden auch auf $\text{Ag}(111)$ -Substraten hergestellt und charakterisiert. [90] $\text{Pt}(111)$ hat in hexagonaler Aufstellung Gitterkonstanten von $a' = b' = 2,77 \text{ \AA}$ und $c' = 6,79 \text{ \AA}$. Im Vergleich zu $\text{Ag}(111)$ in hexagonaler Aufstellung sind diese Gitterkonstanten kleiner und die Gitterfehlpassung bei epitaktischem Wachstum von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wäre damit größer (Stauchung um rund 4%), siehe auch Abschnitt 5.1. Silber sollte daher besser

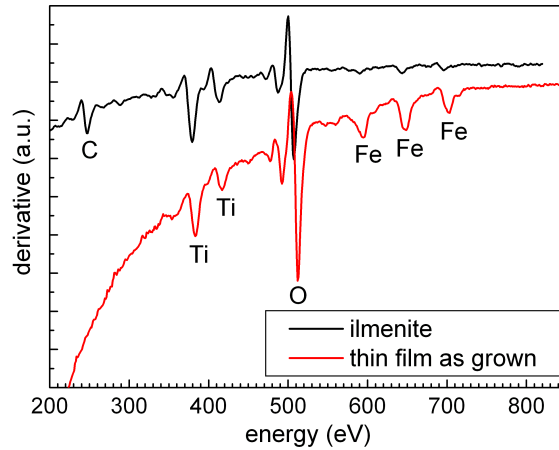


Abbildung 6.16: Auger-Spektrum der Monolagen-weise gewachsenen Schicht (rot) und zum Vergleich das Auger-Spektrum eines natürlichen Ilmenit-Einkristalls mit leichtem Eisen-Überschuss (schwarz).

als Substrat für das epitaktische Wachstum dünner Fe_2O_3 -Schichten geeignet sein als Platin.

Die Beschreibung der Präparation der dünnen Schichten auf $\text{Ag}(111)$, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, findet sich Abschnitt 5.2.2. Eine Zusammenfassung sowie die Zuordnung der Proben 1 und 2 zu den Präparationsbedingungen bietet Tabelle 5.2.

Für Probe 1 ist in Abbildung 6.17 die optische Aufnahme in 100-facher Vergrößerung gezeigt. Der rote Rahmen markiert den Scanbereich für den lateralen Scan, der in Abbildung 6.18 gezeigt ist, gefiltert sowohl nach dem für Hämatit charakteristischen Peak bei etwa 420 cm^{-1} als auch nach dem für Magnetit charakteristischen Peak bei circa 670 cm^{-1} .

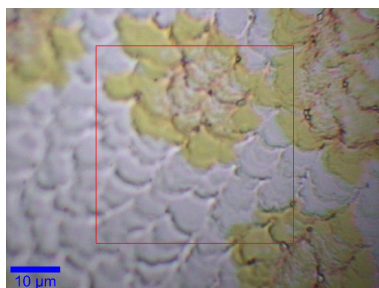


Abbildung 6.17: Optische Aufnahme der Oberfläche von Probe 1 in 100-facher Vergrößerung. Der rote Rahmen markiert den Scanbereich für Abbildung 6.18.

Schon in der optischen Aufnahme, Abbildung 6.17, fällt auf, dass es Bereiche gibt, deren goldene Färbung sich von silberfarbenen „Hintergrund“ unterscheidet. Dieser optische Kontrast findet sich als Materialkontrast in den Raman-Messungen wieder. Wie aus Abbildung 6.18 deutlich hervorgeht, entsprechen die in der optischen Aufnahme goldenen Bereiche Hämatit, während der silberfarbene „Hintergrund“ ein Magnetit-Spektrum zeigt. Die beiden Filter, die auf den lateralen Scan angewandt wurden, liefern zwei genau komplementäre Bilder. Es ist also anzunehmen, dass sich auf der Ag-Oberfläche zunächst Magnetit und dann in Inseln Hämatit gebildet hat. Silber selbst ist nicht Raman-aktiv und würde daher überhaupt kein Spektrum liefern, so dass ausgeschlossen werden kann, dass es sich beim silberfarbenen „Hintergrund“ um das Silber-Substrat handelt. LEED- und Röntgenmessungen an Probe 1 haben keine schönen Daten geliefert, tendenziell aber das Ergebnis der Raman-Messungen bestätigt. Das LEED-Bild enthielt einige Reflexe, die mit Fe_3O_4 (Magnetit) in Verbindung gebracht werden konnten, während mittels Röntgendiffraktometrie Fe_2O_3 -Peaks (Hämatit) gefunden wurden.

Die schuppenartige Struktur der Fläche, die in Abbildung 6.17 deutlich sichtbar ist, stammt von der Substrat-Oberfläche. Die gleiche Struktur ist auch in den AFM-Aufnahmen der sauberen Substrat-Oberfläche zu erkennen, siehe Abschnitt 5.1.2.

In Abbildung 6.19 ist die optische Aufnahme in 100facher Vergrößerung für Probe 2 gezeigt. Einen deutlichen Farbkontrast wie in Abbildung 6.17 gibt es nicht. Dennoch gewinnt man aus der Aufnahme den Eindruck, silberfarbene Inseln auf einem silberfarbenen, welligen Untergrund zu sehen.

Abbildung 6.20 (a) zeigt einen Ausschnitt aus dem lateralen Scan über $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ gefiltert nach dem für Magnetit charakteristischen Peak bei etwa $670\ \text{cm}^{-1}$. Es wird nicht der gesamte Scan gezeigt, da aufgrund von Drift nur der gezeigte Ausschnitt brauchbar ist. Er genügt aber, um zu illustrieren, dass die Inseln, die in Abbildung 6.19 erkennbar sind, Magnetit-Inseln sind. Das gemittelte Spektrum der hellen Bereiche, gezeigt in Abbildung 6.20 (b), ist das Spektrum von Magnetit. Der Hintergrund liefert kein Raman-Spektrum. Es ist also anzunehmen, dass es sich hierbei um das Silber-Substrat handelt.

Auch wenn die hier präsentierten Ergebnisse keine umfassenden Rückschlüsse auf das Wachstum von Hämatit und Magnetit auf Ag(111) zulassen, so machen sie doch deutlich, dass es in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen möglich ist, sowohl Fe_2O_3 als auch Fe_3O_4 auf Ag(111) zu wachsen. Ag(111) stellt also eine gute Alternative zu Pt(111) dar, wenn es um die Wahl eines metallischen Substrates für das Wachstum von Eisenoxidschichten geht. Christoph Schlueter beleuchtet das Wachstum dünner Eisenoxidschichten auf Ag(111) im Rahmen seiner Diplomarbeit genauer. [91]

6.4 Magnetische Eigenschaften der Dünnschichten und Sandwichstrukturen

Die magnetischen Eigenschaften wurden für verschiedene Dünnschichten (1 Einheitszelle (EZ) „ Fe_2O_3 “, 5 Einheitszellen Fe_2O_3 ungetempert (Inseln), 5 Einheitszellen Fe_2O_3

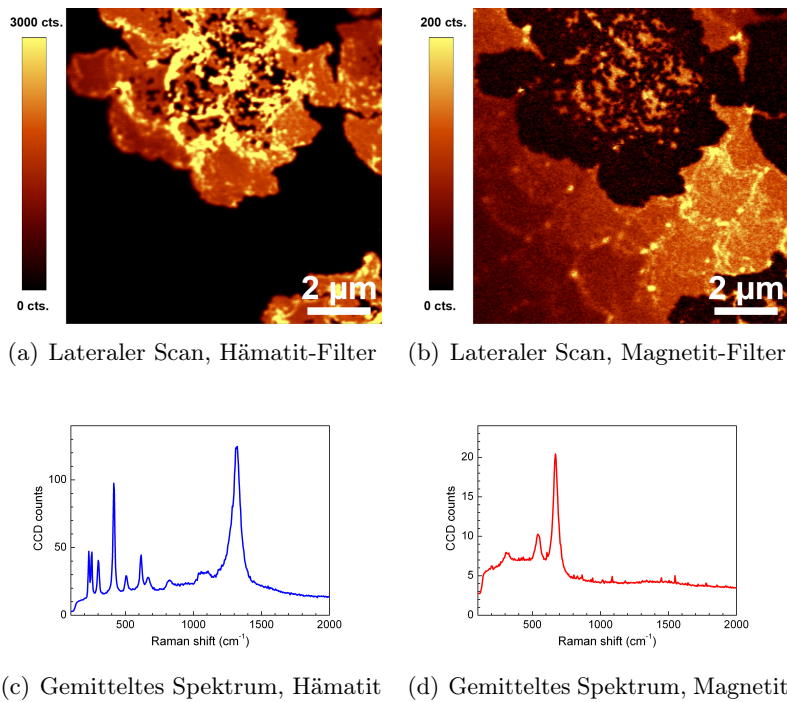


Abbildung 6.18: Lateraler Scan und dazugehörige Raman-Spektren für Probe 1. (a) zeigt den lateralen Scan über $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ gefiltert nach dem für Hämatit charakteristischen Peak bei etwa 420 cm^{-1} . Helle Bereiche entsprechen hoher Intensität. (b) zeigt den lateralen Scan über $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ gefiltert nach dem für Magnetit charakteristischen Peak bei etwa 670 cm^{-1} . Helle Bereiche entsprechen hoher Intensität. (c) zeigt das gemittelte Spektrum der hellen Bereiche aus (a). (d) zeigt das gemittelte Spektrum der hellen Bereiche aus (b).

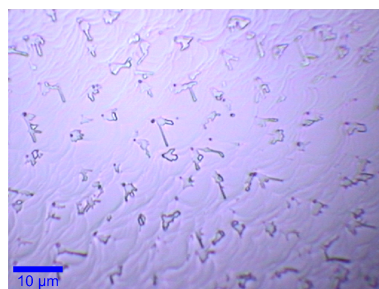
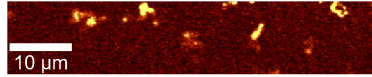
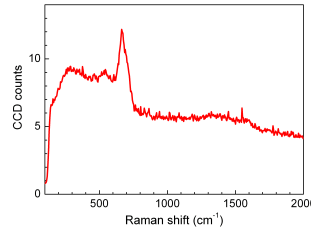


Abbildung 6.19: Optische Aufnahme der Oberfläche von Probe 2 in 100-facher Vergrößerung.



(a) Lateraler Scan, Magnetit-Filter



(b) Gemitteltetes Spektrum, Magnetit

Abbildung 6.20: Lateraler Scan und dazugehöriges Raman-Spektrum für Probe 2. (a) zeigt einen Ausschnitt aus dem lateralen Scan über $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ gefiltert nach dem für Magnetit charakteristischen Peak bei etwa $670\ \text{cm}^{-1}$. Helle Bereiche entsprechen hoher Intensität. (b) zeigt das gemittelte Spektrum der hellen Bereiche aus (a).

getempert) untersucht und mit den analog zu diesen Dünnschichten hergestellten Sandwichstrukturen (1 Einheitszelle „ Fe_2O_3 “ + 1 Monolage (ML) Ti_{1-x}O + 1 Einheitszelle Fe_2O_3 , 5 Einheitszellen Fe_2O_3 ungetempert (Inseln) + 1 Monolage Ti_{1-x}O + 1 Einheitszelle Fe_2O_3 , 5 Einheitszellen Fe_2O_3 getempert + 1 Monolage Ti_{1-x}O + 1 Einheitszelle Fe_2O_3) verglichen. Aus dem Vergleich der Messungen miteinander sollen Rückschlüsse auf den Einfluss des Titans in der Fe_2O_3 -Grenzfläche gezogen werden. In Abbildung 6.21 sind die verschiedenen Schichtstrukturen skizziert. Bei der $\approx 14\ \text{\AA}$ dicken Schicht, die nominell einer Einheitszelle Fe_2O_3 entsprechen sollte, handelt es sich vermutlich um eine sehr dünne Schicht Magnetit, siehe Abschnitt 6.1. Bei den ungetemperten Schichten kommt es zur Bildung von Fe_2O_3 -Inseln, die getemperten Schichten sind geschlossene Fe_2O_3 -Schichten, siehe ebenfalls Abschnitt 6.1. Wie in Abbildung 6.21 angedeutet und in Abschnitt 6.1 erläutert, ist Magnetit zusätzlich zu Hämatit vorhanden, egal ob dieses nun in Form von Inseln oder als geschlossene Schicht vorliegt. Die in Abschnitt 4.6 beschriebene SQUID-Messung mittelt über die gesamte Probe. Die dargestellten magnetischen Eigenschaften können sich daher nur auf die in Abbildung 6.21 skizzierten Systeme als Ganzes beziehen.

Zusätzlich wurden eine Hämatit-Ilmenit-Sandwichstruktur, siehe Abbildung 6.28, sowie eine Hämatit-Schichtstruktur mit zwei Monolagen Ti_{1-x}O , die durch eine Einheitszelle Fe_2O_3 voneinander getrennt sind (Abbildung 6.30), untersucht. Die Ergebnisse werden im Anschluss an die oben beschriebenen Vergleiche vorgestellt.

Neben den Schichten liefert auch das Al_2O_3 -Substrat einen Beitrag zu dem im SQUID gemessenen magnetischen Moment m . Da das Volumen des Substrates ($5\ \text{mm} \times 5\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$) das Volumen der Schichten ($5\ \text{mm} \times 5\ \text{mm} \times d$, $d \approx 14\ \text{\AA} \dots 84\ \text{\AA}$) um etwa

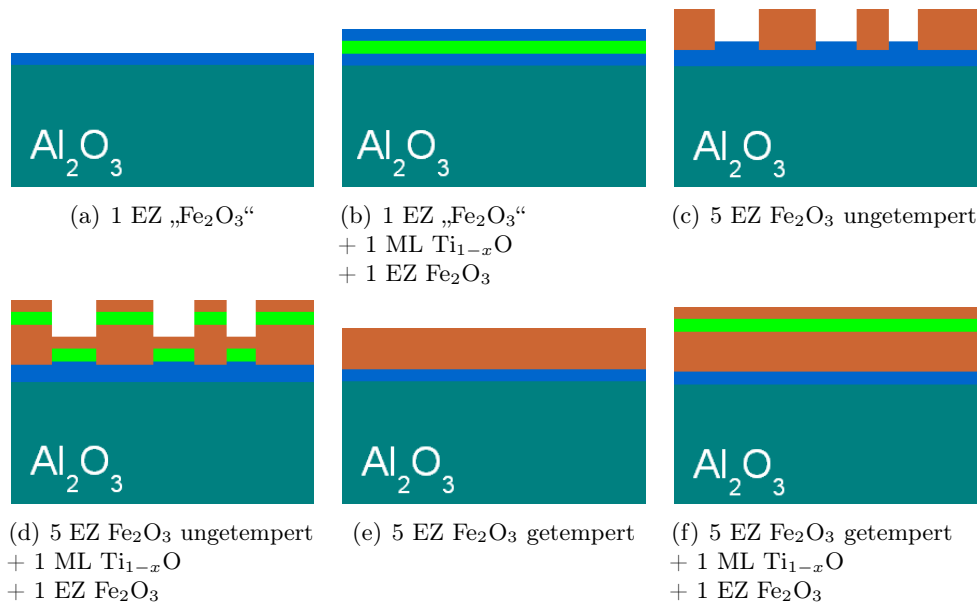


Abbildung 6.21: Verschiedene Schichtstrukturen für magnetische Messungen: (a) sehr dünne Schicht (1 Einheitszelle), vermutlich Spinell-ähnliche Phase ohne Ti, (b) sehr dünne Schicht, vermutlich Spinell-ähnliche Phase mit Ti und Kappe, (c) Inselbildung der ungetemperten Schicht (siehe Wachstum) ohne Ti (5 Einheitszellen), (d) Inselbildung mit Ti und Kappe, (e) geschlossene Fe₂O₃-Schicht ohne Ti (5 Einheitszellen), (f) geschlossene Fe₂O₃-Schicht mit Ti.

6 Größenordnungen übersteigt, dominiert das Substrat vor allem für große externe Feldstärken H sogar das Signal. Al_2O_3 ist jedoch diamagnetisch, so dass sich der Beitrag des Substrates einfach ermitteln lässt und die Daten entsprechend korrigiert werden können.

Für einen Diamagneten gilt in ausreichender Näherung

$$M = \chi \cdot \mu_0 H \quad (6.1)$$

mit konstanter, temperaturunabhängiger Suszeptibilität $\chi < 0$ und der Permeabilität des Vakuums $\mu_0 = 1,26 \text{ Vs/Am}$. Die Magnetisierung $M = m/V$, magnetisches Moment pro Volumen, hängt also linear vom externen Feld H ab. χ ist zudem unabhängig von der Temperatur T . Von allen gezeigten $m(H)$ -Kurven wurde daher ein linearer Beitrag der Form $m = \text{const.} \cdot \mu_0 H$ abgezogen. Für temperaturabhängige Messungen in einem konstanten externen Feld ist auch der Beitrag des diamagnetischen Substrates konstant. Von allen gezeigten $m(T)$ -Kurven wurde daher ein konstanter Betrag abgezogen. Die im Rahmen dieser gezeigten Daten geben also die magnetischen Eigenschaften der Schichtstrukturen ohne Beitrag des Al_2O_3 -Substrates wieder.

Es wurden für fast alle Proben die gleichen Messungen durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes $m(T)$ wurde sowohl für den feldfrei abgekühlten Fall (ZFC – zero field cooled) als auch für den Fall, dass in einem Feld von $\mu_0 H = 10 \text{ mT}$ abgekühlt wurde (FC – field cooled), bestimmt. Die entsprechenden $m(T)$ -Kurven sind im Folgenden durch ZFC beziehungsweise FC gekennzeichnet. Die Differenz zwischen der FC- $m(T)$ -Kurve und der ZFC- $m(T)$ -Kurve liefert die sogenannte Thermo-Remanenz (TRM – thermo-remanent magnetisation). Kurven, die durch TRM gekennzeichnet sind, geben diese Differenz wieder. Die Proben wurden für die $m(T)$ -Messungen in einem Feld von $\mu_0 H = 10 \text{ mT}$ beginnend bei 5 K auf $T \geq 300 \text{ K}$ aufgewärmt. Die Abhängigkeit des magnetischen Momentes von einem externen Feld $m(H)$ (Hysterese) ist für verschiedene Temperaturen aufgenommen worden. Die Kurven sind entsprechend dieser Temperatur gekennzeichnet. Für einige Temperaturen wurden die Hysteresen sowohl für den feldfrei abgekühlten Fall als auch für den Fall, dass in einem Feld von $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ abgekühlt wurde, gemessen. Die Kurven sind im Folgenden entsprechend mit ZFC beziehungsweise FC gekennzeichnet. Weichen die Details einer Messung für eine Probe von den hier genannten ab, wird im Text darauf hingewiesen.

Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes soll Aufschluss über mögliche Phasenübergänge liefern, wie beispielsweise den Morin-Übergang in Hämatit bei $T_M \approx 263 \text{ K}$ (siehe Abschnitt 2), den Verwey-Übergang in Magnetit bei $T_V \approx 120 \text{ K}$ [13] oder den Übergang zum Paramagnetismus bei der Curie-Temperatur T_C beziehungsweise der Néel-Temperatur T_N . Die Temperaturabhängigkeit der Thermo-Remanenz macht Unterschiede zwischen den ZFC- $m(T)$ - und FC- $m(T)$ -Kurven deutlich und hilft, mögliche Übergänge besser zu identifizieren. Aufgrund eines Lecks im Probenraum des SQUID-Magnetometers ist Umgebungsluft in diesen eingedrungen, was bei tiefen Temperaturen zum Ausfrieren von Sauerstoff führt. Sauerstoff verursacht bei $T = 50 \text{ K}$

einen charakteristischen Peak in den ZFC- und FC- $m(T)$ -Kurven. Die gezeigten Daten wurden entsprechend bereinigt.

Die Feldabhängigkeit des magnetischen Momentes erlaubt die Bestimmung des Sättigungsmomentes m_s und des Koerzitivfeldes H_c (sofern vorhanden) und gibt Aufschluss über die Art des Magnetismus (Ferro-, Ferri-, Superpara-, Para-, ... Magnetismus). Der Vergleich der ZFC-Hysterese mit der FC-Hysterese kann einen eventuell vorhandenen *exchange bias* aufdecken. Als *exchange bias* wird in dieser Arbeit der Betrag der Differenz zwischen $+H_c$ und $-H_c$ einer Probe bezeichnet. In Tabelle 6.7 sind für Vergleichszwecke die Sättigungsmomente von Hämatit (α -Fe₂O₃), Magnetit (Fe₃O₄) und Maghemit (γ -Fe₂O₃) bei Raumtemperatur zusammengefasst.

	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	γ -Fe ₂ O ₃
m_s [nAm ²] (◦)	0,41	78	62
m_s [nAm ² /f.u.]	$1,27 \cdot 10^{-16}$	$3,56 \cdot 10^{-14}$	$2,06 \cdot 10^{-14}$
m_s [μ_B /f.u.]	0,014	3,84	2,22

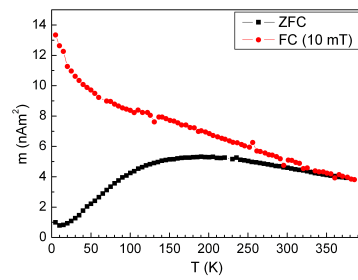
Tabelle 6.7: Sättigungsmomente m_s für Hämatit, Magnetit und Maghemit bei Raumtemperatur. [13]

(◦) bezogen auf ein typisches Volumen dünner Schichten von $V = 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 65 \text{ \AA} = 16,25 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3$

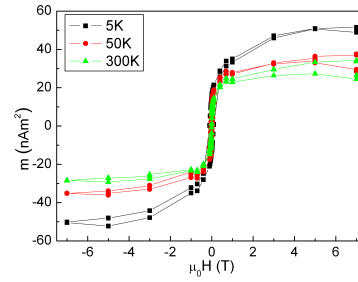
Aus Gründen der besseren Anschaulichkeit sind die externen Feldstärken H nicht in A/m angegeben, sondern mit Hilfe der Vakuum-Permeabilität $\mu_0 = 1,26 \text{ Vs/Am}$ in magnetische Induktionen $B = \mu_0 H$ (gültig im Vakuum) umgerechnet worden. Die Angabe erfolgt im Rahmen dieser Arbeit durchgehend in Tesla (T) beziehungsweise Milli-Tesla (mT). Die Umrechnung von Am² beziehungsweise nAm² in μ_B erfolgt über die Beziehung $1 \mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$.

Abbildung 6.22 zeigt die Ergebnisse der magnetischen Messungen für eine sehr dünne Schicht mit einer nominellen Dicke von circa einer Einheitszelle Fe₂O₃ ($d \approx 14 \text{ \AA}$), siehe Abbildung 6.21 (a). Es handelt sich hierbei vermutlich nicht um Hämatit, sondern vielmehr um Magnetit, der zusätzlich beim Wachstum von Fe₂O₃ auf Al₂O₃ entsteht. Es ist nicht vollständig auszuschließen, dass die Schicht auch andere Eisenoxid-Phasen (α - oder γ -Fe₂O₃) enthält, siehe Abschnitt 6.1.

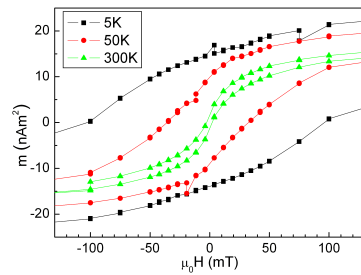
In Abbildung 6.22 (a) ist die Abhängigkeit des magnetischen Momentes m von der Temperatur T gezeigt (ZFC und FC). In den Rohdaten weist die FC-Kurve einen „Offset“ von etwa $1,9 \text{ nAm}^2$ gegenüber der ZFC-Kurve auf, der sehr wahrscheinlich auf den Gewinn einer viskos-remanenten Magnetisierung (VRM – viscous remanent magnetisation) zurückzuführen ist. Die gezeigten Daten sind um diese VRM korrigiert. Die ZFC- $m(T)$ -Kurve steigt zunächst an und erreicht bei $T \approx 190 \text{ K}$ ein breites Maximum, $m_{\text{max}} \approx 5,5 \text{ nAm}^2$, gefolgt von einem flachen, linearen Abfall bis $T = 380 \text{ K}$ ($m(380 \text{ K}) \approx 3,9 \text{ nAm}^2$). Da ohne externes Feld keine äußere Vorzugsrichtung für die Orientierung der magnetischen Momente vorgegeben wird, frieren diese beim Abkühlen in kleinen Domänen unterschiedlicher Orientierung ein, das magnetische Gesamtmoment der Probe ist daher verhältnismäßig klein. Mit steigender Temperatur



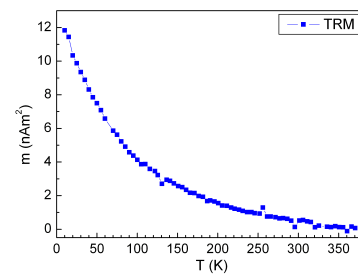
(a) $m(T)$



(b) $m(H)$



(c) $m(H)$, Ausschnitt aus (b)



(d) TRM

Abbildung 6.22: Magnetisches Moment m einer sehr dünnen „ Fe_2O_3 “-Schicht (a) in Abhängigkeit von der Temperatur T nach Abkühlen ohne externes Feld (ZFC) beziehungsweise im externen Feld von 10 mT (FC) (Aufwärmen in 10 mT), (b) in Abhängigkeit von einem externen Feld H für $T = 5 \text{ K}$, 50 K und 300 K . (c) zeigt einen Ausschnitt aus (b) um $\mu_0 H = 0 \text{ mT}$. (d) zeigt die Thermo-Remanenz in Abhängigkeit von der Temperatur T . Die Daten sind alle um den Beitrag des diamagnetischen Al_2O_3 -Substrates korrigiert.

steht zunehmende thermische Energie für die Verschiebung von Domänenwänden zur Verfügung. Einige Orientierungen gewinnen gegenüber anderen mehr Raum, das messbare magnetische Moment der Probe nimmt zu. Steigt die Temperatur weiter, konkurriert die thermische Energie mit der Energie, die in der Kopplung der magnetischen Momente steckt und für die Ausrichtung der Momente innerhalb der einzelnen Domänen sorgt. Die Kopplung wird schwächer, die Ausrichtung der Momente innerhalb der Domänen weicht einer statistischen Verteilung. Das messbare magnetische Moment der Probe nimmt ab. Bei der Übergangstemperatur (Curie-Temperatur T_C für Ferromagneten, Néel-Temperatur T_N für Antiferromagneten) geht der geordnete Zustand vollständig verloren, die Probe wird paramagnetisch und das magnetische Moment fällt mit dem Kehrwert der reduzierten Temperatur (Curie-Weiss-Gesetz, $m \propto 1/T-T_C$). Das Verhalten der ZFC- $m(T)$ -Kurve lässt sich so erklären, der paramagnetische Zustand wird offensichtlich bis $T = 380$ K nicht erreicht. Ebenso ist es möglich, dass die Probe kleine, ferromagnetische Ein-Domänen-Teilchen enthält. Oberhalb einer Blockungstemperatur zeigt die Probe superparamagnetisches Verhalten. In diesem Bereich ist das Moment größer als im Bereich unterhalb der Blockungstemperatur, in dem das Moment konstant ist. Die Blockungstemperatur läge in diesem Fall bei $T \approx 10$ K. Mit weiter steigender Temperatur zerfällt das magnetische Moment dann wieder mit $1/T$.

Die FC- $m(T)$ -Kurve in Abbildung 6.22 (a) fällt über den gesamten Temperaturbereich bis $T = 400$ K ab. Die Abnahme des magnetischen Momentes ist für $5 \text{ K} \leq T \leq 40 \text{ K}$ stärker, $m/T \approx -0,09 \text{ nAm}^2/\text{K}$, als für den restlichen Bereich bis 400 K , $m/T \approx -0,02 \text{ nAm}^2/\text{K}$. Im externen Feld werden die magnetischen Momente der Probe beim Abkühlen in einer Vorzugsrichtung eingefroren, das magnetische Gesamtmoment ist daher für den FC-Fall immer größer als für den ZFC-Fall. Mit zunehmender Temperatur nimmt das magnetische Moment aufgrund zunehmender Unordnung der einzelnen magnetischen Momente ab. Bei T_C beziehungsweise T_N findet der Übergang zum paramagnetischen Zustand statt, unabhängig davon, ob die Probe feldfrei oder im Feld abgekühlt wurde. T_C beziehungsweise T_N wird bis $T = 400 \text{ K}$ nicht erreicht.

In Abbildung 6.22 (b) ist das magnetische Moment m in Abhängigkeit vom externen Feld $\mu_0 H$ (Hysteresekurve) für verschiedene Temperaturen gezeigt. Abbildung 6.22 (c) ist eine Vergrößerung des Bereiches um $\mu_0 H = 0 \text{ T}$ aus (b). Die Sättigungsmomente m_s sind für 300 K und 50 K etwa gleich und liegen bei $m_s \approx 30 \text{ nAm}^2$. Bei 5 K nimmt das Sättigungsmoment deutlich zu und liegt bei $m_s \approx 50 \text{ nAm}^2$. Dies ist ein Hinweis auf eine Tieftemperaturphase, was in Übereinstimmung mit einer *blocking temperature* von etwa 10 K wäre. Die Remanenz ist hingegen schon für 50 K ($m_r \approx 9 \text{ nAm}^2$) deutlich höher als für 300 K ($m_r \approx 1 \text{ nAm}^2$). Bei 5 K beträgt die Remanenz m_r dann $\approx 15 \text{ nAm}^2$. Das Koerzitivfeld $\mu_0 H_c$ nimmt mit sinkender Temperatur ebenfalls deutlich zu: $\mu_0 H_c(300 \text{ K}) \approx 2,5 \text{ mT}$, $\mu_0 H_c(50 \text{ K}) \approx 35 \text{ mT}$ und $\mu_0 H_c(5 \text{ K}) \approx 100 \text{ mT}$. Während die Hysterese bei Raumtemperatur (300 K) also nur sehr schwach ausgeprägt ist, wird sie mit sinkender Temperatur zunehmend deutlicher. Bei 5 K ist die Hysteresekurve etwas bauchig. Dies deutet ebenfalls auf das Vorhandensein zweier magnetischer Komponenten hin.

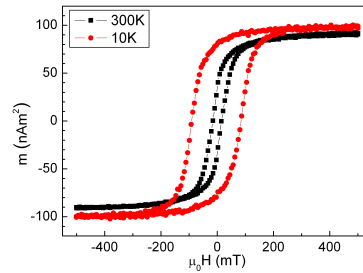


Abbildung 6.23: Magnetisches Moment m einer sehr dünnen „Fe₂O₃“-Schicht mit Ti in Abhängigkeit von einem externen Feld H für $T = 10\text{ K}$ und 300 K . Die Daten sind um den Beitrag des diamagnetischen Al₂O₃-Substrates korrigiert und wurden mit einem VSM (Vibrating Sample Magnetometer) aufgenommen.

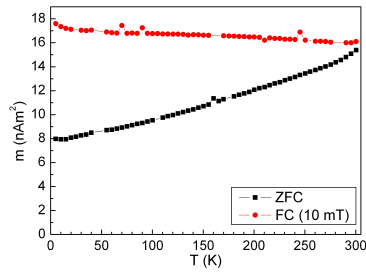
Abbildung 6.23 zeigt die Abhängigkeit des magnetischen Momentes m vom externen Feld $\mu_0 H$ für eine sehr dünne Schicht mit Titan, siehe Abbildung 6.21 (b). Die Hysteresekurven wurden für zwei verschiedene Temperaturen aufgenommen. Die Messungen sind an einem Vibrating Sample Magnetometer (VSM) aufgenommen worden, nicht wie die übrigen Daten an einem SQUID-Magnetometer. Es konnten am VSM keine $m(T)$ -Messung durchgeführt werden. Die Probe hat eine doppelt so große Fläche wie alle übrigen Proben, für die magnetische Messungen durchgeführt wurden ($5\text{ mm} \times 10\text{ mm}$). Um die Daten miteinander zu vergleichen, muss man das magnetische Moment dieser Probe also halbieren.

Das Sättigungsmoment m_s nimmt mit sinkender Temperatur zu: $m_s(300\text{ K}) \approx 90\text{ nAm}^2$ und $m_s(10\text{ K}) \approx 100\text{ nAm}^2$. Gleiches gilt für das Koerzitivfeld: $\mu_0 H_c(300\text{ K}) \approx 16\text{ mT}$ und $\mu_0 H_c(10\text{ K}) \approx 91\text{ mT}$. Auch die Remanenz nimmt mit sinkender Temperatur zu. Sie liegt für 300 K bei $m_r \approx 35\text{ nAm}^2$ und für 10 K bei $m_r \approx 80\text{ nAm}^2$.

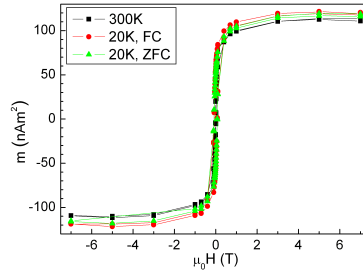
Bei 300 K liegt das halbierte magnetische Sättigungsmoment mit 45 nAm^2 etwa 15 nAm^2 über dem Sättigungsmoment der Probe ohne Titan (Abbildung 6.22), allerdings hat sich die Schichtdicke grob verdoppelt, da nominell zwei Einheitszellen Fe₂O₃ und eine Monolage Ti_{1-x}O aufgedampft wurden. Das magnetische Moment pro Formeleinheit Fe₂O₃, $m/\text{f.u.}$, ist – unter der Annahme das die nominelle Schichtdicke bezogen auf Fe₂O₃ tatsächlich durch Fe₂O₃ gegeben ist – mit $3,2 \cdot 10^{-14}\text{ nAm}^2/\text{f.u.} \approx 3,5\text{ }\mu\text{B}/\text{f.u.}$ für die Titan-haltige Probe kleiner als für die Probe ohne Titan mit $4,31 \cdot 10^{-14}\text{ nAm}^2/\text{f.u.} \approx 4,6\text{ }\mu\text{B}/\text{f.u.}$.

Bei tiefen Temperaturen sind die Sättigungsmomente quantitativ schwierig zu vergleichen, da die Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurden. Tendenziell nimmt sowohl für die Probe mit Ti als auch für die Probe ohne Ti das Sättigungsmoment mit sinkender Temperatur zu.

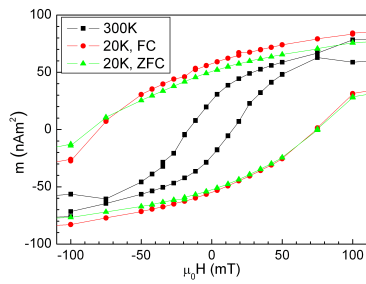
Abbildung 6.24 zeigt die Ergebnisse der magnetischen Messungen für eine dünne, ungetemperte Schicht mit einer nominellen Dicke von circa fünf Einheitszellen Fe₂O₃



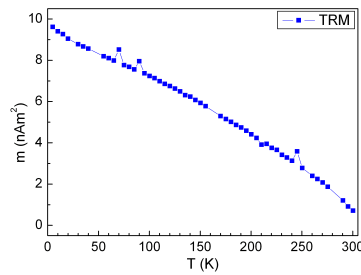
(a) $m(T)$



(b) $m(H)$



(c) $m(H)$, Ausschnitt aus (b)



(d) TRM

Abbildung 6.24: Magnetisches Moment m einer dünnen Fe_2O_3 -Schicht (Inseln) (a) in Abhängigkeit von der Temperatur T nach Abkühlen ohne externes Feld (ZFC) beziehungsweise im externen Feld von 10 mT (FC) (Aufwärmen in 10 mT), (b) in Abhängigkeit von einem externen Feld H für $T = 300\text{ K}$ und 20 K nach Abkühlen ohne externes Feld (ZFC) und in einem externen Feld von 7 T (FC). (c) zeigt einen Ausschnitt aus (b) um $\mu_0 H = 0\text{ mT}$. (d) zeigt die Thermo-Remanenz in Abhängigkeit von der Temperatur T . Die Daten sind alle um den Beitrag des diamagnetischen Al_2O_3 -Substrates korrigiert.

($d \approx 69 \text{ \AA}$), siehe Abbildung 6.21 (c). Wie in Abschnitt 6.1 erläutert und in Abbildung 6.21 (c) skizziert, handelt es sich dabei nicht um eine geschlossene Fe_2O_3 -Schicht. Es entstehen vielmehr Hämatit-Inseln und Magnetit als zusätzliche Phase.

In Abbildung 6.24 (a) ist die Abhängigkeit des magnetischen Momentes m von der Temperatur T gezeigt (ZFC und FC). Die ZFC- $m(T)$ -Kurve zeigt einen linearen Anstieg von $m(5 \text{ K}) \approx 8 \text{ nAm}^2$ nach $m(300 \text{ K}) \approx 15 \text{ nAm}^2$. Der kontinuierliche Anstieg spricht für eine starke magnetische Kopplung, da die thermische Energie im untersuchten Temperaturbereich offensichtlich nicht zu einer zunehmenden Unordnung der magnetischen Momente in einzelnen Domänen führt. Die FC- $m(T)$ -Kurve zeigt im wesentlichen einen linearen Abfall des magnetischen Momentes von $m(5 \text{ K}) \approx 17,5 \text{ nAm}^2$ nach $m(300 \text{ K}) \approx 16 \text{ nAm}^2$.

In Abbildung 6.24 (b) ist das magnetische Moment m in Abhängigkeit vom externen Feld $\mu_0 H$ (Hysteresekurve) für verschiedene Temperaturen gezeigt. Für $T = 20 \text{ K}$ wurden sowohl die ZFC- als auch die FC-Hysteresekurve aufgenommen. Abbildung 6.24 (c) ist eine Vergrößerung des Bereiches um $\mu_0 H = 0 \text{ T}$ aus (b). Auffällig ist zunächst, dass das Sättigungsmoment m_s unabhängig von der Temperatur ist. Sowohl für 300 K als auch für 20 K (ZFC und FC) liegt es bei $m_s \approx 115 \text{ nAm}^2$. Hingegen nehmen Remanenz und Koerzitivfeld mit sinkender Temperatur deutlich zu. Für 300 K ergibt sich eine Remanenz von $m_r(300 \text{ K}) \approx 23 \text{ nAm}^2$ und ein Koerzitivfeld von $\mu_0 H_c(300 \text{ K}) \approx 16 \text{ mT}$. Für 20 K ergibt sich eine Remanenz von $m_r(20 \text{ K}) \approx 55 \text{ nAm}^2$ und ein Koerzitivfeld von $\mu_0 H_c(20 \text{ K}) \approx 79 \text{ mT}$, unabhängig davon, ob mit oder ohne Feld abgekühlt wurde. Es besteht also kein messbarer Unterschied zwischen der ZFC- und der FC- $m(H)$ -Kurve, ein *exchange bias* liegt nicht vor. Die Hysteresekurven für 20 K sind sehr bauchig, die Kurve für 300 K nicht. Dies spricht dafür, dass bei 20 K eine zweite Komponente zum Gesamtmagnetismus beiträgt.

Abbildung 6.25 zeigt die Ergebnisse der magnetischen Messungen für eine dünne, ungetemperte Schicht mit einer nominellen Dicke von circa fünf Einheitszellen Fe_2O_3 plus eine Monolage Ti_{1-x}O und eine Einheitszelle Fe_2O_3 als Kappe (nominelle Dicke insgesamt $d_{\text{gesamt}} \approx 84 \text{ \AA}$), siehe Abbildung 6.21 (d). Die Probe enthält sehr wahrscheinlich zwei verschiedene Grenzflächen, wie in Abbildung 6.21 (d) angedeutet, da Hämatit in Inseln aufwächst – siehe Abschnitt 6.1 – und so auch Magnetit mit Titan in Kontakt kommt. Die Eigenschaften der unterschiedlichen Grenzflächen treten in den magnetischen Messungen gemeinsam zu Tage.

In Abbildung 6.25 (a) ist die Abhängigkeit des magnetischen Momentes m von der Temperatur T gezeigt (ZFC und FC). Auf den ersten Blick ähnelt der Verlauf sowohl der ZFC- $m(T)$ -Kurve als auch der FC- $m(T)$ -Kurve sehr dem Verlauf der entsprechenden Kurve für die analoge Probe ohne Titan, siehe Abbildung 6.24 (a). Die ZFC- $m(T)$ -Kurve steigt mit T stetig an, zeigt jedoch bei $T \approx 110 \text{ K}$ einen leichten Knick, bei dem die Steigung der linearen Zunahme etwas geringer wird. Für $5 \text{ K} \leq T \leq 110 \text{ K}$ beträgt die Steigung etwa $0,025 \text{ nAm}^2/\text{K}$, für $110 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ liegt die Steigung bei circa $0,021 \text{ nAm}^2/\text{K}$. Einen kleinen Knick bei $T \approx 110 \text{ K}$ kann man auch in der FC- $m(T)$ -Kurve wahrnehmen, allerdings fällt er noch schwächer aus als in der ZFC- $m(T)$ -Kurve. Insgesamt fällt die FC- $m(T)$ -Kurve über den gesamten Temperaturbereich stetig. Für

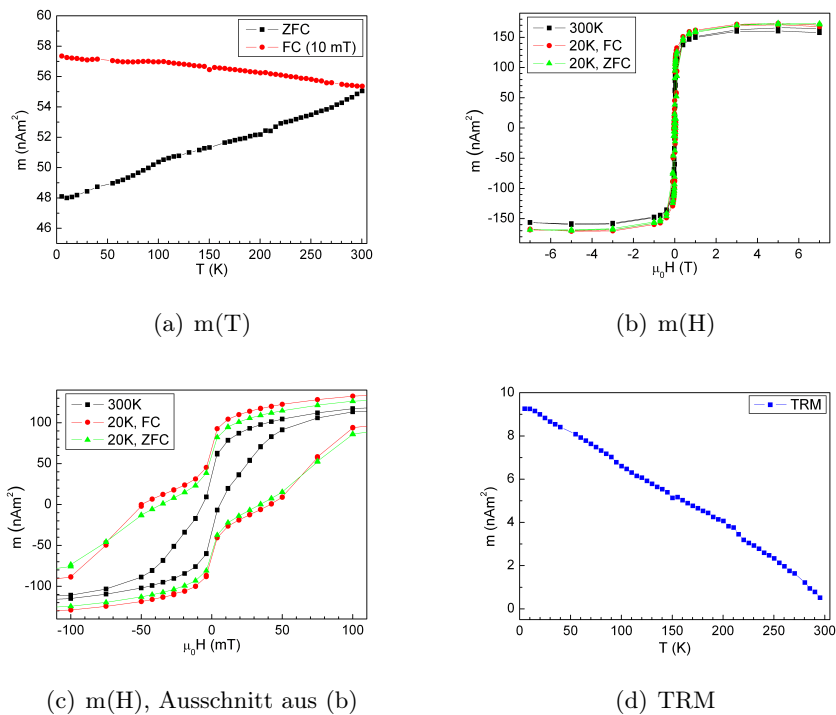


Abbildung 6.25: Magnetisches Moment m einer dünnen Fe_2O_3 -Schicht (Inseln) mit Ti (a) in Abhängigkeit von der Temperatur T nach Abkühlen ohne externes Feld (ZFC) beziehungsweise im externen Feld von 10 mT (FC) (Aufwärmen in 10 mT), (b) in Abhängigkeit von einem externen Feld H für $T = 300$ K und 20 K nach Abkühlen ohne externes Feld (ZFC) und in einem externen Feld von 7 T (FC). (c) zeigt einen Ausschnitt aus (b) um $\mu_0 H = 0$ mT. (d) zeigt die Thermo-Remanenz in Abhängigkeit von der Temperatur T . Die Daten sind alle um den Beitrag des diamagnetischen Al_2O_3 -Substrates korrigiert.

$5\text{ K} \leq T \leq 110\text{ K}$ beträgt die Steigung etwa $-0,003\text{ nAm}^2/\text{K}$, für $110\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ liegt die Steigung bei circa $-0,007\text{ nAm}^2/\text{K}$.

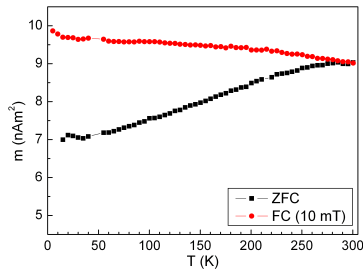
In Abbildung 6.25 (b) ist das magnetische Moment m in Abhängigkeit vom externen Feld $\mu_0 H$ (Hysteresekurve) für verschiedene Temperaturen gezeigt. Für $T = 20\text{ K}$ wurden sowohl die ZFC- als auch die FC-Hysteresis aufgenommen. Abbildung 6.25 (c) ist eine Vergrößerung des Bereiches um $\mu_0 H = 0\text{ T}$ aus (b). Wie für die analoge Probe ohne Titan, siehe Abbildung 6.25 (b), fällt auf, dass das Sättigungsmoment unabhängig von der Temperatur ist. Es liegt für 300 K und 20 K (ZFC wie FC) bei $m_s \approx 165\text{ nAm}^2$. Im Gegensatz zu den bauchigen Hysteresekurven für die analoge Probe ohne Titan, Abbildung 6.24 (c), sind die Hysteresekurven für die Probe mit Titan deutlich eingeschnürt. Das gilt sowohl für 20 K (ZFC und FC) als auch für 300 K . Die Einschnürung spricht für das Vorhandensein zweier verschiedener magnetischer Materialien. Wie bereits angedeutet, enthält die Probe vermutlich zwei verschiedene Grenzflächen, so dass die Existenz zweier verschiedener magnetischer Materialien eine gute Erklärung für das beobachtete $m(H)$ -Verhalten ist. Für 20 K (ZFC und FC) liegt die Remanenz bei $m_r(20\text{ K}) \approx 65\text{ nAm}^2$ und das Koerzitivfeld bei $\mu_0 H_c(20\text{ K}) \approx 42\text{ mT}$. Für 300 K beträgt die Remanenz $m_r(300\text{ K}) \approx 35\text{ nAm}^2$ und das Koerzitivfeld $\mu_0 H_c(300\text{ K}) \approx 6,3\text{ mT}$. Sowohl Remanenz als auch Koerzitivfeld nehmen mit steigender Temperatur also deutlich ab.

Die Sättigungsmomente der „Insel-Proben“ mit und ohne Titan sind unabhängig von der Temperatur, jedenfalls für die untersuchten Temperaturen von 300 K und 20 K . Ohne Titan liegt dieses Moment bei $3,3 \cdot 10^{-14}\text{ nAm}^2/\text{f.u.} \approx 3,6\text{ }\mu\text{B}/\text{f.u.}$. Mit Titan beträgt es $3,95 \cdot 10^{-14}\text{ nAm}^2/\text{f.u.} \approx 4,3\text{ }\mu\text{B}/\text{f.u.}$. Es liegt für die Titan-haltige Probe also etwa $0,7\text{ }\mu\text{B}/\text{f.u.}$ höher, das entspricht einer Zunahme von rund 19% . Während die Probe ohne Titan eine magnetische Tieftemperaturphase enthält, liegen in der Probe mit Titan zwei Komponenten vor, die auch bei Raumtemperatur magnetisch sind.

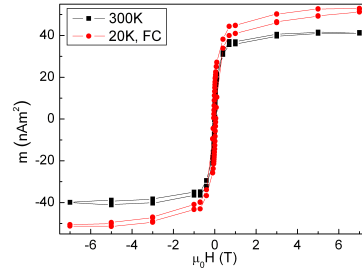
Abbildung 6.26 zeigt die Ergebnisse der magnetischen Messungen für eine dünne, getemperte Schicht mit einer nominellen Dicke von circa fünf Einheitszellen Fe_2O_3 ($d \approx 69\text{ \AA}$), siehe Abbildung 6.21 (e). Wie in Abschnitt 6.1 erläutert und in Abbildung 6.21 (e) skizziert, handelt es sich dabei um eine geschlossene Fe_2O_3 -Schicht. Es ist nicht auszuschließen, dass zwischen dem Al_2O_3 -Substrat und der Fe_2O_3 -Schicht Magnetit als weitere Phase liegt.

In Abbildung 6.26 (a) ist die Abhängigkeit des magnetischen Momentes m von der Temperatur T gezeigt (ZFC und FC). Für die ZFC- $m(T)$ -Kurve bleibt im Wesentlichen ein linearer Anstieg von $m(15\text{ K}) \approx 7\text{ nAm}^2$ auf $m(275\text{ K}) \approx 9\text{ nAm}^2$. Man gewinnt den Eindruck, dass das magnetische Moment bei $T = 275\text{ K}$ einen Sättigungswert erreicht und bis 300 K nicht weiter ansteigt. Die FC- $m(T)$ -Kurve fällt leicht, wobei die Abnahme des magnetischen Momentes mit steigender Temperatur bis $T \approx 20\text{ K}$ etwas stärker ist. Das magnetische Moment nimmt von $m(5\text{ K}) \approx 9,9\text{ nAm}^2$ auf $m(300\text{ K}) \approx 9\text{ nAm}^2$ ab.

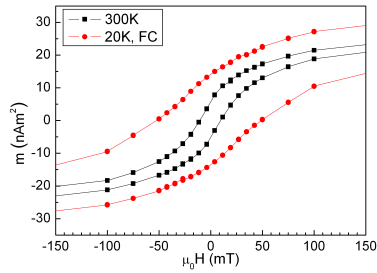
In Abbildung 6.26 (b) ist das magnetische Moment m in Abhängigkeit vom externen Feld $\mu_0 H$ (Hysteresekurve) für verschiedene Temperaturen gezeigt. Für $T = 20\text{ K}$ wurden sowohl die ZFC- als auch die FC-Hysteresis aufgenommen. Abbildung 6.26 (c) ist eine Vergrößerung des Bereiches um $\mu_0 H = 0\text{ T}$ aus (b). Das Sättigungsmoment nimmt mit sinkender Temperatur leicht zu, von $m_s(300\text{ K}) \approx 40\text{ nAm}^2$ auf $m_s(20\text{ K}) \approx$



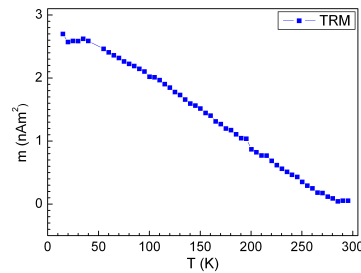
(a) $m(T)$



(b) $m(H)$



(c) $m(H)$, Ausschnitt aus (b)



(d) TRM

Abbildung 6.26: Magnetisches Moment m einer dünnen Fe_2O_3 -Schicht (getempert) (a) in Abhängigkeit von der Temperatur T nach Abkühlen ohne externes Feld (ZFC) beziehungsweise im externen Feld von 10 mT (FC) (Aufwärmen in 10 mT), (b) in Abhängigkeit von einem externen Feld H für $T = 300\text{ K}$ und 20 K nach Abkühlen in einem externen Feld von 7 T (FC). (c) zeigt einen Ausschnitt aus (b) um $\mu_0 H = 0\text{ mT}$. (d) zeigt die Thermo-Remanenz in Abhängigkeit von der Temperatur T . Die Daten sind alle um den Beitrag des diamagnetischen Al_2O_3 -Substrates korrigiert.

50 nAm². Die Remanenz und das Koerzitivfeld nehmen mit sinkender Temperatur ebenfalls zu: $m_r(300\text{ K}) \approx 10\text{ nAm}^2$, $m_r(20\text{ K}) \approx 15\text{ nAm}^2$, $\mu_0 H_c(300\text{ K}) \approx 13\text{ mT}$ und $\mu_0 H_c(20\text{ K}) \approx 50\text{ mT}$. Die Kurvenform ist im Vergleich zu den „Insel-Proben“ unauffällig, also weder bauchig noch eingeschnürt.

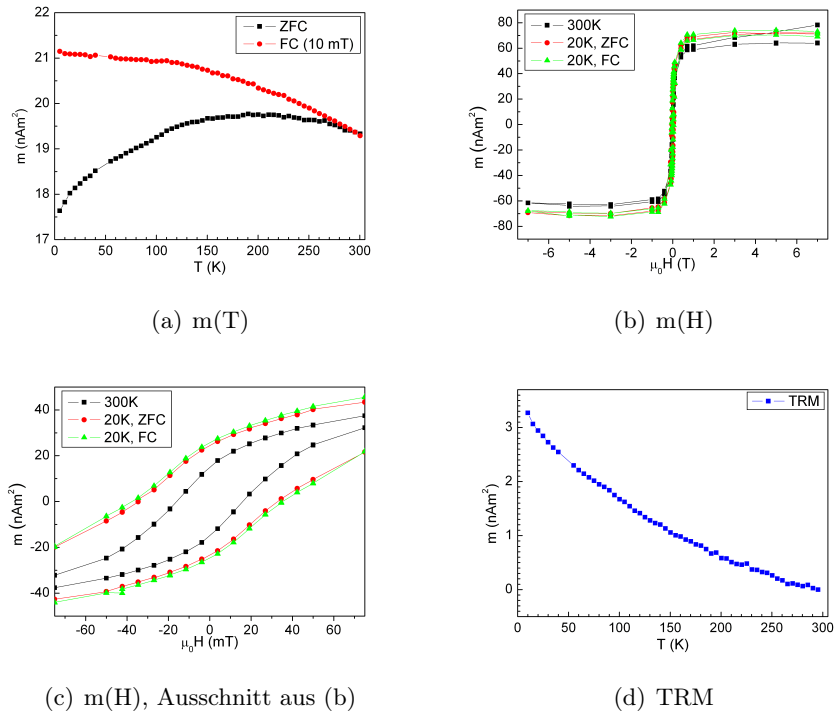


Abbildung 6.27: Magnetisches Moment m einer dünnen Fe₂O₃-Schicht (getempert) mit Ti (a) in Abhängigkeit von der Temperatur T nach Abkühlen ohne externes Feld (ZFC) beziehungsweise im externen Feld von 10 mT (FC) (Aufwärmen in 10 mT), (b) in Abhängigkeit von einem externen Feld H für $T = 300\text{ K}$ und 20 K nach Abkühlen ohne externes Feld (ZFC) und in einem externen Feld von 7 T (FC). (c) zeigt einen Ausschnitt aus (b) um $\mu_0 H = 0\text{ mT}$. (d) zeigt die Thermo-Remanenz in Abhängigkeit von der Temperatur T . Die Daten sind alle um den Beitrag des diamagnetischen Al₂O₃-Substrates korrigiert.

Abbildung 6.27 zeigt die Ergebnisse der magnetischen Messungen für eine dünne, getemperte Schicht mit einer nominellen Dicke von circa fünf Einheitszellen Fe₂O₃ plus eine Monolage Ti_{1-x}O plus eine Einheitszelle Fe₂O₃ als Kappe (nominelle Dicke insgesamt $d_{\text{gesamt}} \approx 84\text{ \AA}$), siehe Abbildung 6.21 (f). Die Probe enthält also nur eine Ti-haltige Grenzfläche, nämlich die Ti-haltige Fe₂O₃-Grenzfläche.

In Abbildung 6.27 (a) ist die Abhängigkeit des magnetischen Momentes m von der Temperatur T gezeigt (ZFC und FC). Der Verlauf der $m(T)$ -Kurven unterscheidet sich in diesem Fall deutlich vom Verlauf der entsprechenden Kurven für die analoge

Probe ohne Titan, Abbildung 6.26 (a). Die ZFC- $m(T)$ -Kurve steigt zunächst an und erreicht bei $T \approx 200 \text{ K}$ ein breites Maximum mit $m_{\max} \approx 19,7 \text{ nAm}^2$ bevor sie bis 300 K wieder fällt. Für 5 K liegt das magnetische Moment bei $m(5 \text{ K}) \approx 17,6 \text{ nAm}^2$, für 300 K bei $m(300 \text{ K}) \approx 19,3 \text{ nAm}^2$. Die FC- $m(T)$ -Kurve fällt von 5 K bis 300 K stetig, ändert jedoch bei $T \approx 120 \text{ K}$ die Steigung. Sie liegt für $5 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$ bei etwa $-0,003 \text{ nAm}^2/\text{K}$ und für $120 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ bei circa $-0,009 \text{ nAm}^2/\text{K}$. Für 5 K liegt das magnetische Moment bei $m(5 \text{ K}) \approx 21,2 \text{ nAm}^2$, für 300 K bei $m(300 \text{ K}) \approx 19,2 \text{ nAm}^2$.

In Abbildung 6.27 (b) ist das magnetische Moment m in Abhängigkeit vom externen Feld $\mu_0 H$ (Hysteresekurve) für verschiedene Temperaturen gezeigt. Für $T = 20 \text{ K}$ wurden sowohl die ZFC- als auch die FC-Hysteresis aufgenommen. Abbildung 6.27 (c) ist eine Vergrößerung des Bereiches um $\mu_0 H = 0 \text{ T}$ aus (b). Das Sättigungsmoment dieser Probe hängt im Gegensatz zur analogen Probe ohne Titan nicht von der Temperatur ab und liegt sowohl für 300 K als auch 20 K (ZFC und FC) bei $m_s \approx 65 \text{ nAm}^2$. Remanenz und Koerzitivfeld nehmen mit sinkender Temperatur zu, zwischen den ZFC- und FC-Werten bei 20 K gibt es keinen Unterschied. Für 300 K liegt die Remanenz bei $m_r(300 \text{ K}) \approx 15 \text{ nAm}^2$ und das Koerzitivfeld bei $\mu_0 H_c(300 \text{ K}) \approx 15 \text{ mT}$. Für 20 K (ZFC und FC) liegt die Remanenz bei $m_r(20 \text{ K}) \approx 25 \text{ nAm}^2$ und das Koerzitivfeld bei $\mu_0 H_c(20 \text{ K}) \approx 35 \text{ mT}$. Die Kurvenform ist im Vergleich zu den „Insel-Proben“ ebenso wie die Form der entsprechenden Kurven der analogen Probe ohne Titan unauffällig, also weder bauchig noch eingeschnürt. Es daher ist anzunehmen, dass in beiden Fällen nur eine magnetische Komponente vorhanden ist.

Das Sättigungsmoment der getemperten Schicht mit Titan liegt unabhängig von der Temperatur bei $1,6 \cdot 10^{-14} \text{ nAm}^2/\text{f.u.} \approx 1,7 \mu_B/\text{f.u.}$. Die getemperte Schicht ohne Titan besitzt für 20 K ein Sättigungsmoment von $1,4 \cdot 10^{-14} \text{ nAm}^2/\text{f.u.} \approx 1,5 \mu_B/\text{f.u.}$. Das sind etwa $0,2 \mu_B/\text{f.u.}$, das heißt 12% , weniger als für die Probe mit Titan. Für 300 K liegt das Sättigungsmoment der Schicht ohne Titan bei $1,15 \cdot 10^{-14} \text{ nAm}^2/\text{f.u.} \approx 1,2 \mu_B/\text{f.u.}$. Das sind rund $0,5 \mu_B/\text{f.u.}$, das heißt 29% , weniger als für die Probe mit Titan.

Nach dem Vergleich verschiedener Dünnschichten sowohl mit als auch ohne Titan wurden die magnetischen Eigenschaften einer synthetischen Hämatit-Ilmenit-Sandwichstruktur, 5 Einheitszellen Fe_2O_3 (getempert) + 5 Einheitszellen FeTiO_3 + 1 Einheitszelle Fe_2O_3 , untersucht. Die Sandwichstruktur ist in Abbildung 6.28 skizziert. Wie bereits für die anderen Schichten angesprochen und in Abschnitt 6.1 erklärt, ist es wahrscheinlich, dass sich zwischen dem Al_2O_3 -Substrat und der ersten Fe_2O_3 -Schicht trotz des Tempers Magnetit, Fe_3O_4 , befindet.

Abbildung 6.29 zeigt die Ergebnisse der magnetischen Messungen für die synthetische Hämatit-Ilmenit-Sandwichstruktur wie sie in Abbildung 6.28 skizziert ist (nominelle Dicke insgesamt $d_{\text{gesamt}} \approx 154 \text{ \AA}$). Die Probe soll Hinweise liefern, inwiefern sich das magnetische Verhalten ändert, wenn statt einer sehr dünnen Ti-haltigen Grenzfläche eine Ilmenit-Hämatit-Grenzfläche in Fe_2O_3 vorhanden ist. Die Struktur bildet eine Ilmenit-Lamelle in einem Hämatit-Wirt nach.

In Abbildung 6.29 (a) ist die Abhängigkeit des magnetischen Momentes m von der Temperatur T gezeigt (nur ZFC). Aufgrund von Elektronik-Problemen am SQUID-Magnetometer sind die dargestellten Daten etwas verrauscht. Zudem fehlt die FC- $m(T)$ -Kurve, da die Daten aufgrund des sehr starken Rauschen nicht auswertbar waren. In der

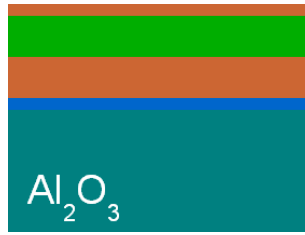
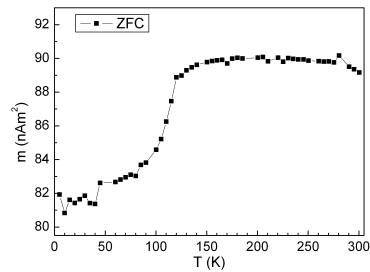
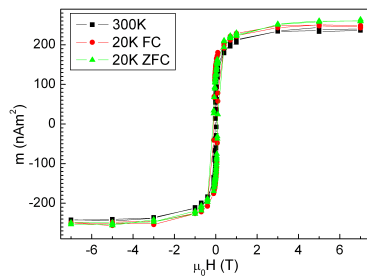


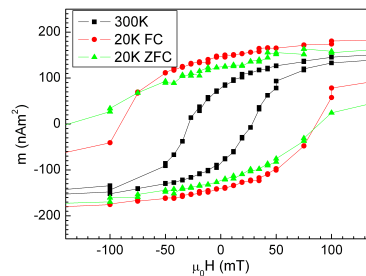
Abbildung 6.28: Skizze der Hämatit-Ilmenit-Sandwichstruktur mit 5 Einheitszellen Fe_2O_3 (getempert) + 5 Einheitszellen FeTiO_3 + 1 Einheitszelle Fe_2O_3 .



(a) $m(T)$



(b) $m(H)$



(c) $m(H)$, Ausschnitt aus (b)

Abbildung 6.29: Magnetisches Moment m einer Hämatit-Ilmenit-Sandwichstruktur (a) in Abhängigkeit von der Temperatur T nach Abkühlen ohne externes Feld (ZFC) (Aufwärmen in 10 mT), (b) in Abhängigkeit von einem externen Feld H für $T = 300$ K und 20 K nach Abkühlen ohne externes Feld (ZFC) und in einem externen Feld von 7 T (FC). (c) zeigt einen Ausschnitt aus (b) um $\mu_0 H = 0$ mT. Die Daten sind alle um den Beitrag des diamagnetischen Al_2O_3 -Substrates korrigiert.

ZFC- $m(T)$ -Kurve fällt insbesondere der starke Anstieg des magnetischen Momentes zwischen etwa 100 K und 120 K auf, eine Diskontinuität in der Kurve. Zwischen $T = 5$ K und $T = 100$ K nimmt das magnetische Moment m von rund 81 nAm^2 auf circa $84,5 \text{ nAm}^2$ zu. Bei 120 K beträgt $m \approx 89 \text{ nAm}^2$. Die ZFC- $m(T)$ -Kurve hat zwischen $T = 150$ K und $T = 275$ K ein breites Plateau mit $m \approx 90 \text{ nAm}^2$ und fällt bis 300 K wieder auf $m \approx 89 \text{ nAm}^2$ ab. Der starke Anstieg des magnetischen Momentes um $T \approx 110$ K deutet auf Magnetit hin, das beim Verwey-Übergang ($T_V \approx 120$ K) ebenfalls einen starken Anstieg des Momentes zeigt.

In Abbildung 6.29 (b) ist das magnetische Moment m in Abhängigkeit vom externen Feld $\mu_0 H$ (Hysteresekurve) für verschiedene Temperaturen gezeigt. Für $T = 20$ K wurden sowohl die ZFC- als auch die FC-Hysterese aufgenommen. Abbildung 6.29 (c) ist eine Vergrößerung des Bereiches um $\mu_0 H = 0$ T aus (b). Das Sättigungsmoment ist für diese Probe unabhängig von der Temperatur und liegt bei $m_s \approx 250 \text{ nAm}^2$. Remanenz und Koerzitivfeld nehmen mit sinkender Temperatur deutlich zu. Auffällig ist für diese Probe jedoch, dass sich für 20 K die ZFC- und die FC-Hysterese voneinander unterscheiden. Für $T = 300$ K liegt die Remanenz bei $m_r(300 \text{ K}) \approx 80 \text{ nAm}^2$ und das Koerzitivfeld bei $\mu_0 H(300 \text{ K}) \approx 30$ mT. Die FC- $m(H)$ -Kurve für 20 K liefert eine Remanenz von $m_r(20 \text{ K, FC}) \approx 150 \text{ nAm}^2$ und ein Koerzitivfeld von $\mu_0 H(20 \text{ K, FC}) \approx 90$ mT. Die Remanenz der ZFC- $m(H)$ -Kurve für 20 K liegt bei $m_r(20 \text{ K, ZFC}) \approx 120 \text{ nAm}^2$. Die Koerzitivfelder $+\mu_0 H$ und $-\mu_0 H$ sind deutlich asymmetrisch mit $+\mu_0 H(20 \text{ K, ZFC}) \approx 90$ mT und $-\mu_0 H(20 \text{ K, ZFC}) \approx -140$ mT. Die ZFC-Hysterese weist also einen *exchange bias* von $\mu_0 H_{\text{eb}} \approx 50$ mT auf. Diese Beobachtung ist sehr ungewöhnlich, da ein *exchange bias* normalerweise nur in der FC-Hysterese auftritt. Im ZFC-Fall mittelt sich der *exchange bias* über die verschiedenen, ungleich ausgerichteten Domänen raus. Durch die Gleichrichtung einzelner Domänen im externen Feld wird der *exchange bias* erst in der FC-Hysterese sichtbar.

Ein *exchange bias*, also die Asymmetrie zwischen dem positiven und dem negativen Koerzitivfeld, ist in den Proben mit den sehr dünnen Ti-haltigen Grenzflächen nicht beobachtet worden.

FeTiO_3 enthält ebenso viele Formeleinheiten pro Einheitszelle wie Fe_2O_3 . Dies wird benutzt, um das magnetische Moment pro Formeleinheit Material für die Sandwichstruktur abzuschätzen. Man erhält unabhängig von der Temperatur, siehe oben, ein Sättigungsmoment von $3,3 \cdot 10^{-14} \text{ nAm}^2/\text{f.u.} \approx 3,6 \mu_B/\text{f.u.}$. Das entspricht dem Moment pro Formeleinheit der „Insel“-Probe ohne Titan, liegt aber unterhalb des magnetischen Momentes pro Formeleinheit der „Insel“-Probe mit Titan. Sowohl für 20 K als auch für 300 K liegt das Moment pro Formeleinheit der Sandwichstruktur aber deutlich über dem magnetischen Moment pro Formeleinheit der geschlossenen Hämatit-Schicht mit der sehr dünnen Ti-haltigen Grenzfläche.

Um zu sehen, welchen Einfluss eine steigende Anzahl von Grenzflächen hat, wurde die in Abbildung 6.30 skizzierte Probe untersucht. Die Struktur enthält zwei Ti-haltige Grenzflächen, die durch eine Einheitszelle Fe_2O_3 voneinander getrennt sind. Die Schichtstruktur ist auf dem Al_2O_3 -Substrat aus 5 Einheitszellen Fe_2O_3 + 1 Monolage Ti_{1-x}O + 1 Einheitszelle Fe_2O_3 + 1 Monolage Ti_{1-x}O + 1 Einheitszelle Fe_2O_3 aufgebaut. Im Unterschied zur oben gezeigten Sandwichstruktur (Abbildung 6.28),

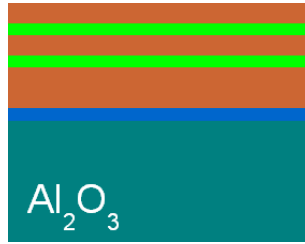
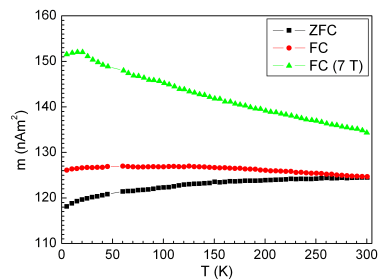


Abbildung 6.30: Skizze der Fe_2O_3 -Schicht (getempert) mit 2 Monolagen Ti_{1-x}O . Der Aufbau der Schichtstruktur ist 5 Einheitszellen Fe_2O_3 + 1 Monolage Ti_{1-x}O + 1 Einheitszelle Fe_2O_3 + 1 Monolage Ti_{1-x}O + 1 Einheitszelle Fe_2O_3 .

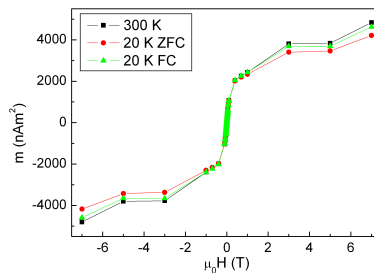
die ebenfalls 2 Grenzflächen enthält, nämlich eine untere und eine obere, liegt in dieser Probe zwischen den Grenzflächen wieder Wirtsmaterial, also Hämatit. Sie kann Aufschluss darüber geben, wie zwei Ti-haltige Grenzflächen durch das Fe_2O_3 -Wirtsmaterial miteinander wechselwirken.

In Abbildung 6.31 (a) ist die Abhängigkeit des magnetischen Momentes m von der Temperatur T gezeigt. Neben den sonst auch gezeigten ZFC- und FC- $m(T)$ -Kurven enthält die Abbildung zusätzlich eine FC- $m(T)$ -Kurve, die nach Abkühlen in 7 T aufgenommen wurde. Diese ist durch FC (7 T) gekennzeichnet. Die ZFC- $m(T)$ -Kurve zeigt einen Anstieg von 5 K bis 300 K, der zwischen 5 K und 30 K ($0,08 \text{ nAm}^2/\text{K}$) etwas stärker ist als zwischen 30 K und 300 K ($0,01 \text{ nAm}^2/\text{K}$). Die FC- $m(T)$ -Kurve zeigt zwischen 5 K und 30 K ebenfalls einen leichten Anstieg ($0,04 \text{ nAm}^2/\text{K}$) und hat zwischen 30 K und 170 ein sehr breites Plateau mit $m \approx 127 \text{ nAm}^2$ bevor sie bis 300 K auf $m(300 \text{ K}) \approx 124 \text{ nAm}^2$ abfällt. Das magnetische Moment liegt nach Abkühlen in 7 T für die FC- $m(T)$ -Kurve (7 T) deutlich höher: $m(5 \text{ K}) \approx 152 \text{ nAm}^2$. Es bleibt bis 30 K annähernd konstant und fällt dann bis 300 K beinahe linear auf $m \approx 135 \text{ nAm}^2$ ab. Damit liegt auch das Moment bei 300 K deutlich höher als in den beiden anderen Fällen.

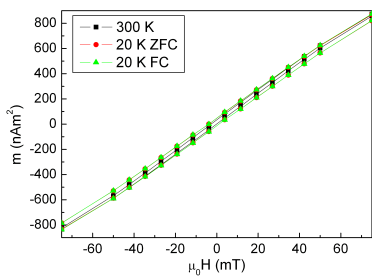
In Abbildung 6.31 (b) ist das magnetische Moment m in Abhängigkeit vom externen Feld $\mu_0 H$ (Hysteresekurve) für verschiedene Temperaturen gezeigt. Für $T = 20 \text{ K}$ wurden sowohl die ZFC- als auch die FC-Hysteresekurve aufgenommen. Abbildung 6.31 (c) ist eine Vergrößerung des Bereiches um $\mu_0 H = 0 \text{ T}$ aus (b). Der „Knick“ bei großen Feldstärken, der in Abbildung 6.31 (b) zu erkennen ist, beruht möglicherweise auf einem Problem der Zentrierung. Für die Auswertung wird dieser „Knick“ in allen Kurven ignoriert. Das Sättigungsmoment liegt dann unabhängig von der Temperatur sowohl für ZFC als auch FC bei $m_s \approx 3650 \text{ nAm}^2$. Abbildung 6.31 (c) zeigt jedoch deutlich, dass die Probe bei allen untersuchten Temperaturen weder eine Remanenz noch ein Koerzitivfeld besitzt. Die in Abbildung 6.30 skizzierte Struktur erscheint also insgesamt superparamagnetisch. Erstaunlich ist, dass die Probe zwar keine induzierte Remanenz wohl aber eine thermische Remanenz aufnehmen kann.



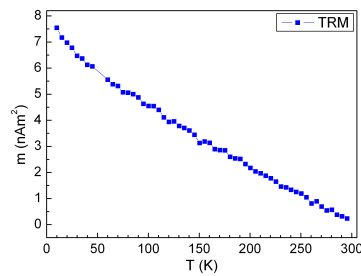
(a) $m(T)$



(b) $m(H)$



(c) $m(H)$, Ausschnitt aus (b)



(d) TRM

Abbildung 6.31: Magnetisches Moment m für Fe_2O_3 (getempert) mit 2 ML Ti_{1-x}O (a) in Abhängigkeit von der Temperatur T nach Abkühlen ohne externes Feld (ZFC) beziehungsweise im externen Feld von 10 mT (FC) und 7 T (FC (7 T)) (Aufwärmen in 10 mT), (b) in Abhängigkeit von einem externen Feld H für $T = 300$ K und 20 K nach Abkühlen ohne externes Feld (ZFC) und in einem externen Feld von 7 T (FC). (c) zeigt einen Ausschnitt aus (b) um $\mu_0 H = 0$ mT. (d) zeigt die Thermo-Remanenz in Abhängigkeit von der Temperatur T . Die Daten sind alle um den Beitrag des diamagnetischen Al_2O_3 -Substrates korrigiert.

Wie für die übrigen Proben, lässt sich das Sättigungsmoment auch hier auf die Formeleinheiten beziehen. Es ergibt sich ein Wert von $74,92 \cdot 10^{-14} \text{ nAm}^2/\text{f.u.} \approx 80,8 \mu_B/\text{f.u.}$. Dieser Wert liegt eine Größenordnung über allen anderen gemessenen Werten und ist rund 20-mal größer als das Sättigungsmoment pro Formeleinheit von Magnetit, Fe_3O_4 . Alle vorher gezeigten Proben weisen zudem eine Aufspaltung der Hysteresen auf (m_r und H_c), die für diese Probe nicht beobachtet wird.

Die absoluten Werte dieser letzten Probe sind mit Vorsicht zu genießen und liegen aller Wahrscheinlichkeit nach aufgrund einer fehlerhaften Kalibrierung des SQUID-Magnetometers derart hoch. Schnelle Kontroll-Messungen an einem VSM lieferten sehr viel kleinere Momente im Bereich von 10 nAm^2 , vergleichbar mit den magnetischen Momenten der übrigen Proben. Die Kontrollmessungen haben jedoch für Raumtemperatur bestätigt, dass die in Abbildung 6.30 gezeigte Probe keine induzierte Remanenz besitzt. Die Hysterese zeigt keine Aufspaltung und die Probe zeigt in den VSM-Messungen bis $\mu_0 H \approx 1,5 \text{ T}$ rein paramagnetisches Verhalten.

Tabellen 6.8 und 6.9 fassen die Ergebnisse der magnetischen Messungen für alle Proben zusammen. In Tabelle 6.8 sind die remanenten Momente pro Formeleinheit für alle Proben dargestellt. In Tabelle 6.9 sind die Sättigungsmomente pro Formeleinheit und die Koerzitivfelder angegeben. Die letzte Spalte in Tabelle 6.9 soll als Hinweis dienen, ob die $m(H)$ -Kurven eher bauchig (b), eingeschnürt (t) oder normal (n) erscheinen. Die Werte für die in Abbildung 6.30 gezeigte Probe (Fe_2O_3 getempert (2 ML Ti)) sind dabei weggelassen, da sie unglaublich groß sind.

Probe	$m_r(300 \text{ K})$	$m_r(20 \text{ K})$	$m_r(20 \text{ K})$
	$[\mu_B/\text{f.u.}]$	ZFC $[\mu_B/\text{f.u.}]$	FC $[\mu_B/\text{f.u.}]$
„ Fe_2O_3 “ sehr dünn	0,15		$1,4^\bullet/2,3^\triangleleft$
„ Fe_2O_3 “ sehr dünn (1 ML Ti)	1,4		$3,1^\diamond$
Fe_2O_3 -Inseln	0,7	1,7	1,7
Fe_2O_3 -Inseln (1 ML Ti)	0,9	1,7	1,7
Fe_2O_3 getempert	0,3		0,5
Fe_2O_3 getempert (1 ML Ti)	0,4	0,6	0,6
Fe_2O_3 - FeTiO_3 -Sandwich	1,13	1,7	2,11
Fe_2O_3 getempert (2 ML Ti)	0	0	0

Tabelle 6.8: Zusammenfassende Darstellung der remanenten Momente m_r .

- – 50 K
- ◁ – 5 K
- ◊ – 10 K

Lässt man die sehr dünnen Schichten unberücksichtigt, so zeigt sich sowohl in den Sättigungsmomenten als auch in den remanenten Momenten der Trend zu höheren Werten, sobald die Probe Titan enthält. Eine Titan-haltige Grenzfläche in Fe_2O_3 hebt also sowohl das Sättigungsmoment als auch die Remanenz im Vergleich zu einer

Probe	$m_s(300\text{ K})$ [$\mu_B/f.u.$]	$m_s(20\text{ K})$ ZFC [$\mu_B/f.u.$]	$m_s(20\text{ K})$ FC [$\mu_B/f.u.$]	$\mu_0 H_c(300\text{ K})$ [mT]	$\mu_0 H_c(20\text{ K})$ ZFC [mT]	$\mu_0 H_c(20\text{ K})$ FC [mT]	
„Fe ₂ O ₃ “ sehr dünn	4,6		4,6 [•] /7,7 [◊]	2,5		35 [•] /100 [◊]	n
„Fe ₂ O ₃ “ sehr dünn (1 ML Ti)	3,2		3,9 [◊]	16		91 [◊]	n
Fe ₂ O ₃ -Inseln	3,6	3,6	3,6	16	79	79	b
Fe ₂ O ₃ -Inseln (1 ML Ti)	4,3	4,3	4,3	6,3	42	42	t
Fe ₂ O ₃ getempert	1,2		1,5	13		50	n
Fe ₂ O ₃ getempert (1 ML Ti)	1,7	1,7	1,7	15	35	35	n
Fe ₂ O ₃ -FeTiO ₃ -Sandwich	3,6	3,6	3,6	30	90/-140*	90	n/b [†]

Tabelle 6.9: Zusammenfassende Darstellung der Sättigungsmomente m_s , der Koerzitivfelder H_c und des Erscheinungsbildes der Hysteresekurven. b steht für bauchige Kurven, t für eingeschnürte, n für normale.

• – 50 K

◊ – 5 K

◊ – 10 K

* – *exchange bias* von 50 mT

† – bauchig bei 20 K

Fe₂O₃-Probe ohne Titan. Dieser Zuwachs hängt nicht davon ab, ob das Material in Inseln oder als geschlossene Dünnschicht vorliegt. Die ermittelte Remanenz hängt stark von der genauen Kurvenform ab. Der Trend ist daher in der Sättigung deutlicher zu erkennen als in der Remanenz, insbesondere beim Vergleich der „Insel“-Proben, bei dem sich bauchige und eingeschnürte Hysteresekurven gegenüberstehen.

Betrachtet man den Beitrag der Titan-haltigen Grenzflächen zum Sättigungsmoment in den Dünnschichten als Differenz der Momente der Titan-haltigen und der analogen Titan-losen Probe, erhält man die in Tabelle 6.10 aufgeführten Werte. Vom Moment der Fe₂O₃-FeTiO₃-Sandwich-Probe ist wie für das Moment der getemperten Schicht mit einer Monolage Ti_{1-x}O das Moment der getemperten Schicht ohne Titan abgezogen worden. Die Schicht mit zwei Monolagen Titan wird nicht aufgeführt, da die Werte des magnetischen Momentes dieser Probe unglaublich groß sind. Die sehr dünnen Schichten bleiben ebenfalls unberücksichtigt, da sie aller Wahrscheinlichkeit nach kein Fe₂O₃ enthalten. Analog ist der Beitrag der Titan-haltigen Grenzflächen zum remanenten Moment der Dünnschichten in Tabelle 6.10 zusammengefasst. Tabellen 6.10 und 6.11 machen nochmal deutlich, dass der Zuwachs im Moment für die Sättigung deutlicher ausfällt als für die Remanenz.

	$\Delta m_s(20\text{ K}) [\mu_B/\text{f.u.}]$	$\Delta m_s(300\text{ K}) [\mu_B/\text{f.u.}]$
„Insel“-Proben	0,7	0,7
Getemperte Schichten (1 ML Ti)	0,2	0,5
Sandwich-Probe	2,1	2,4

Tabelle 6.10: Differenz der Sättigungsmomente pro Formeleinheit zwischen Titan-haltiger und Titan-freier Probe für 20 K und 300 K.

	$\Delta m_r(20\text{ K}) [\mu_B/\text{f.u.}]$	$\Delta m_r(300\text{ K}) [\mu_B/\text{f.u.}]$
„Insel“-Proben	0	0,2
Getemperte Schichten (1 ML Ti)	0,1	0,1
Sandwich-Probe	1,6	0,8

Tabelle 6.11: Differenz der remanenten Momente pro Formeleinheit zwischen Titan-haltiger und Titan-freier Probe für 20 K und 300 K.

6.5 Oberflächenstrukturen von α -Fe₂O₃ und α -Cr₂O₃

Es wurden die Strukturen der (0001)-Oberflächen von Hämatit, α -Fe₂O₃, und Eskolait, α -Cr₂O₃, mittels LEED (siehe Kapitel 4, Abschnitt 4.3) untersucht. Dies sind die ersten LEED-Untersuchungen an Volumenkristallen der beiden Materialien.

Zur Analyse wurden jeweils 12 $I(V)$ -Kurven von symmetrisch unabhängigen Reflexen herangezogen. Die Daten wurden geglättet und der Hintergrund abgezogen. Jede $I(V)$ -Kurve enthält durch Mittelung die Information der jeweiligen symmetrisch äquivalenten

Reflexe. Da beide Materialien eine große Bandlücke besitzen, 2,2 eV für Hämatit und 4,8 eV für Eskolait, kommt es bei niedrigen kinetischen Energien der Elektronen zu Aufladungseffekten. Die hier gezeigten Aufnahmen und $I(V)$ -Kurven sind daher im Bereich $150 \text{ eV} \leq E_{\text{kin}} \leq 500 \text{ eV}$ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) beziehungsweise $120 \text{ eV} \leq E_{\text{kin}} \leq 550 \text{ eV}$ ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$) aufgenommen worden. Die Daten decken damit insgesamt einen Energiebereich von 2600 eV für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ beziehungsweise 3950 eV für $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ab.

6.5.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Das LEED-Bild der (0001)-Oberfläche von Hämatit zeigt nach der in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Präparation eine deutliche hexagonale (1×1)-Struktur mit dreizähliger Symmetrie. In Abbildung 6.32 ist das LEED-Bild bei einer Elektronen-Energie von 255 eV und einer Temperatur von 27 °C gezeigt.

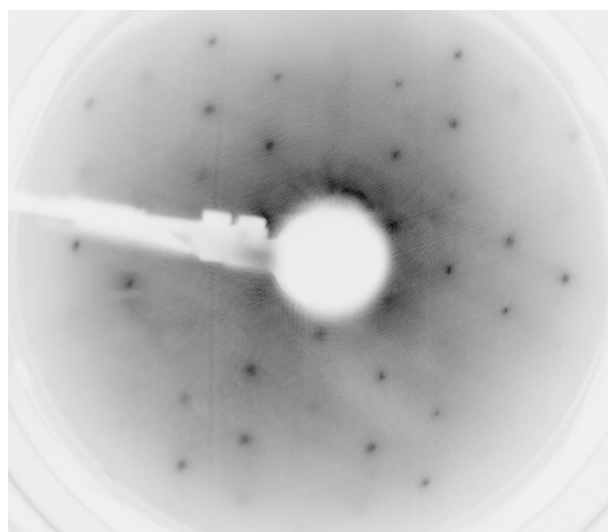


Abbildung 6.32: LEED-Bild der (0001)-Oberfläche von Hämatit aufgenommen bei 255 eV und 27 °C

Für die Strukturanalyse kommen also die in Kapitel 3 beschriebenen Modelle infrage. Zusätzlich könnten Stapelfehler in den Kationenpositionen auftreten, ohne die beobachtete (1×1)-Struktur zu stören. Sowohl die Eisen- als auch die Sauerstoffpositionen müssen außerdem nicht vollständig besetzt sein, so dass partielle Besetzungen aller möglichen Positionen zu berücksichtigen sind. Ausgehend von den Volumenpositionen können die Atompositionen relaxieren, vornehmlich in z -Richtung (entlang der c -Achse). Eine Relaxation in (x, y) (in der (a, b) -Ebene) ist in begrenztem Maße und nur für die Sauerstoffatome möglich. Eine (x, y) -Relaxation der Eisenatome würde zu einer Rekonstruktion ungleich der beobachteten (1×1)-Struktur führen.

Relaxationen entlang z wurden bis zur vierten Sauerstofflage unterhalb der Oberfläche erlaubt. Die Relaxation der (x, y) -Position wurde nur für das oberste Sauerstoffatom durchgeführt. Damit ergeben sich insgesamt 12 Parameter für die Atompositionen.

Temperatur- und Besetzungsfaktoren sind für die obersten 4 Lagen (oberstes Fe-Atom, oberstes O-Atom, folgende Fe-Doppellage) optimiert worden. Es wurden für die abschließende Modellrechnung die Debye-Temperaturen des Volumenmaterials verwendet ($\Theta_{\text{O}} = 650 \text{ K}$ und $\Theta_{\text{Fe}} = 400 \text{ K}$), da die Daten für eine Bestimmung des an der Oberfläche vermutlich vergrößerten Verschiebungsparameters nicht ausgereicht haben.

Für $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hat ein Vergleich der verschiedenen Modelle mit den experimentellen $I(V)$ -Kurven, siehe Abbildung 6.34, zu einer Fe-Terminierung ohne Stapelfehler als am besten passendes Modell geführt. Dieses Modell ist zusammen mit den Relaxationen entlang der z -Richtung sowie den Besetzungsfaktoren in Abbildung 6.33 gezeigt. Es sind signifikante Relaxationen entlang der z -Richtung zu erkennen, die weit in den Kristall hineinreichen. Insbesondere die oberste Fe-Drittellage relaxiert stark auf die darunterliegende Sauerstoffschicht zu, aber auch die anderen Eisen-Eisen-Abstände nehmen ab. Die Sauerstoffatome bewegen sich hingegen kaum von ihren Volumenpositionen weg. Die partielle Besetzung der Eisenpositionen sowie der obersten Sauerstofflage könnte auf eine hohe Defektdichte hinweisen, was zu dem beobachteten, erhöhten Untergrund passen würde. Der Pendry-r-Faktor [92] für das gezeigte „Best-Fit-Modell“ beträgt $r_{\text{P}} = 0,34$.

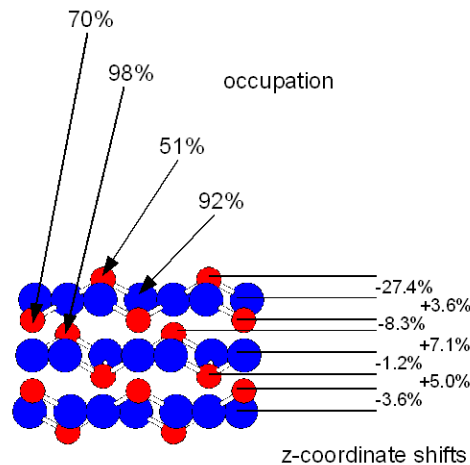


Abbildung 6.33: Modell der Fe-Terminierung von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Gezeigt sind die Relaxationen entlang der z -Richtung (z -coordinate shifts) und die Besetzungsfaktoren (occupation). Eisenatome sind rot dargestellt, Sauerstoffatome blau.

Obwohl die Übereinstimmung des „Best-Fit-Modells“ nicht überragend ist, können die Terminierung (Fe-O₃-Fe-Fe-...) sowie die partielle Besetzung der obersten Fe-Lage doch als die richtige Schlussfolgerung der LEED-Analyse bezeichnet werden. Sämtliche Modelle mit anderen Terminierungen oder einer vollständigen Besetzung der obersten Fe-Lage ergaben Pendry-r-Faktoren von $r_{\text{P}} > 0,58$.

Die Atompositionen und die Besetzung der Positionen in den obersten Schichten für das in Abbildung 6.33 gezeigte Modell, das die beste Übereinstimmung mit

den experimentellen $I(V)$ -Kurven zeigt, sind in Tabelle 6.12 zusammengefasst. Zum Vergleich der vorliegenden Daten finden sich in Tabelle 6.13 die Daten zweier DFT-Rechnungen [38, 39] und einer früheren LEED- $I(V)$ -Analyse [46]. Angegeben sind hier die Veränderungen der Schichtabstände. z gibt die Atomposition vom Nullpunkt der Oberfläche aus gerechnet an. Δz steht für die Änderung des Abstandes zweier benachbarter Schichten i und j in der relaxierten Struktur gegenüber des Abstandes im Volumen: $\Delta z = |z_{i,\text{relaxed}} - z_{j,\text{relaxed}}| - |z_{i,\text{bulk}} - z_{j,\text{bulk}}| / |z_{i,\text{bulk}} - z_{j,\text{bulk}}|$ (Angabe in %). Im Volumen betragen die Schichtabstände Fe-O = 0,844 Å und Fe-Fe 0,6 Å. Für die LEED-Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurden die Gitterkonstanten $a = 5,035$ Å und $c = 13,746$ Å verwendet.

Atom	Volumen z [Å]	vorliegende Arbeit z [Å]	vorliegende Arbeit Besetzung [%]
Fe(1)	0,6	0,85	51
O(1)	1,45	1,47	92
Fe(2)	2,29	2,34	70
Fe(3)	2,88	2,89	98
O(2)	3,47	3,79	100*
Fe(4)	4,58	4,62	100*
Fe(5)	5,18	5,25	100*
O(3)	6,02	6,06	100*
Fe(6)	6,87	6,90	100*
Fe(7)	7,47	7,52	100*
O(4)	8,32	8,32*	100*

Tabelle 6.12: Atompositionen z und Besetzung in der Hämatit(0001)-Oberfläche für das in Abbildung 6.33 gezeigte Modell (vorliegende Arbeit) im Vergleich zu den Atompositionen im Volumenmaterial (Volumen). * markiert festgehaltene Parameter.

6.5.2 α -Cr₂O₃

Das LEED-Bild der (0001)-Oberfläche von Eskolait zeigt nach der in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen Präparation eine deutliche hexagonale (1×1)-Struktur mit dreizähliger Symmetrie. In Abbildung 6.35 ist das LEED-Bild bei einer Elektronen-Energie von 250 eV und einer Temperatur von 25 °C gezeigt.

Grundsätzlich gelten für die (1×1)-Oberflächenstruktur von α -Cr₂O₃(0001) die gleichen Annahmen wie für die (1×1)-Oberflächenstruktur von α -Fe₂O₃(0001), da beide die gleiche Kristallstruktur $R\bar{3}c$ haben, siehe Kapitel 3. Für die Strukturanalyse wurden ebenfalls die in Kapitel 3 beschriebenen Modelle berücksichtigt, es wurden Stapelfehler und Besetzungsfehler einbezogen. Die Beschränkungen bezüglich der (x, y)-Relaxation in der (a, b)-Ebene sind die gleichen wie für Hämatit, siehe Abschnitt 6.5.1, die Relaxation findet hauptsächlich in z -Richtung statt, also parallel zur c -Achse.

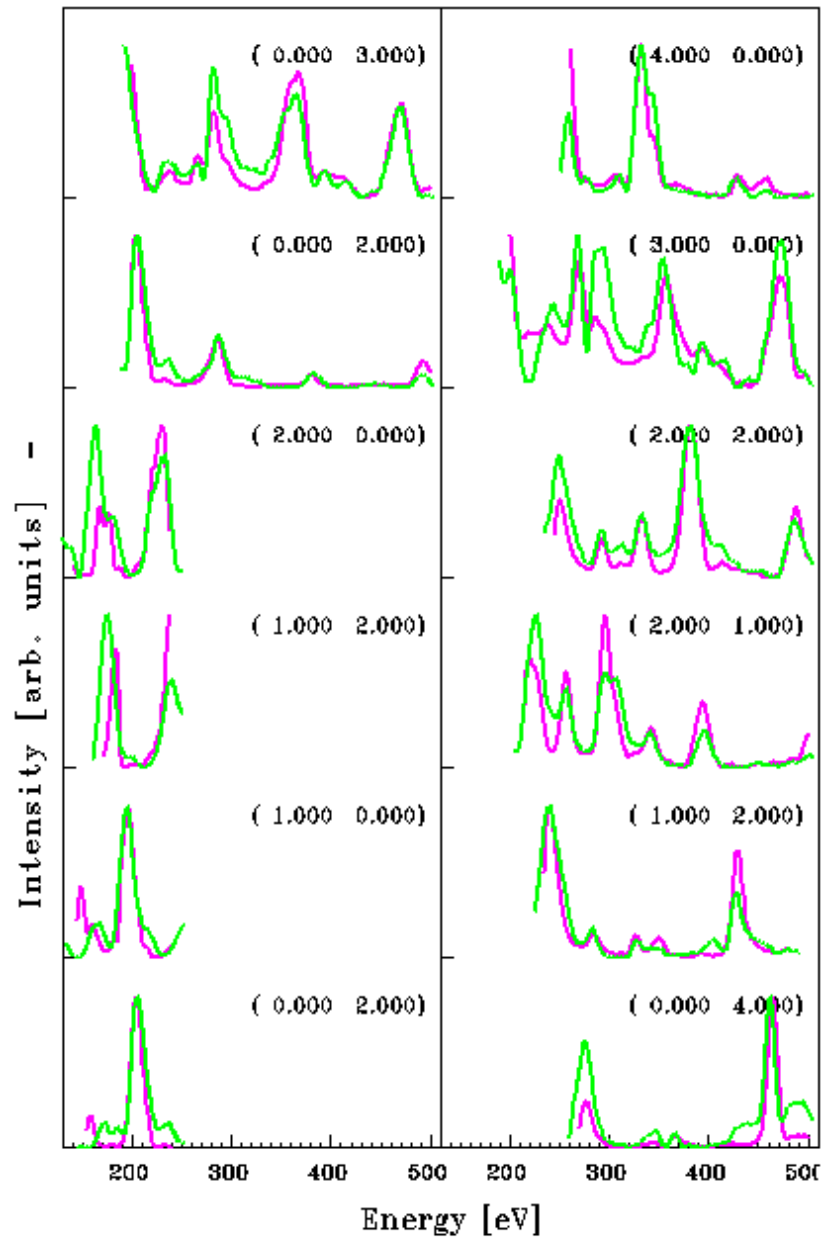


Abbildung 6.34: LEED- $I(V)$ -Kurven der (0001)-Oberfläche von Hämatit. Die magentafarbene Kurve zeigt die experimentellen Daten, die grüne Kurve die berechneten Kurven für das am besten passende Modell einer Fe-Terminierung (siehe Abbildung 6.33).

Abstand	vorliegende Arbeit Δz [%]	DFT [38] Δz [%]	DFT [39] Δz [%]	LEED [46] Δz [%]
Fe(1)-O(1)	-27,4	-57	-51,3	-79
O(1)-Fe(2)	3,6	9,6	6,4	4,0
Fe(2)-Fe(3)	-8,3	-4	-31,7	35
Fe(3)-O(2)	7,1	13	13,1	-28
O(2)-Fe(4)	-1,2	3,5	0,1	
Fe(4)-Fe(5)	5	-3		
Fe(5)-O(3)	-3,6			
O(3)-Fe(6)	0			
Fe(6)-Fe(7)	0			
Fe(7)-O(4)	0			
O(4)	fest			

Tabelle 6.13: Vergleich der Schichtabstände Δz in der Hämatit(0001)-Oberfläche, wie sie im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden (vorliegende Arbeit), mit DFT-Rechnungen (DFT [38] und DFT [39]) und einer früheren LEED-Analyse (LEED [46]).

Relaxationen entlang z wurden ebenfalls bis zur vierten Sauerstofflage unterhalb der Oberfläche erlaubt. Die Relaxation der (x, y) -Position wurde nur für das oberste Sauerstoffatom durchgeführt. Damit ergeben sich insgesamt 12 Parameter für die Atompositionen. Temperatur- und Besetzungsfaktoren sind für die obersten 5 Lagen (oberste Cr-Doppellage, oberstes O-Atom, folgende Cr-Doppellage) optimiert worden. Wie für Hämatit wurden für die abschließende Modellrechnung die Debye-Temperaturen des Volumenmaterials verwendet ($\Theta_{\text{O}} = 950$ K und $\Theta_{\text{Cr}} = 750$ K).

Dennoch weisen die LEED- $I(V)$ -Analysen der (0001)-Oberflächen von α -Cr₂O₃ und α -Fe₂O₃(0001) deutliche Unterschiede auf. Der Vergleich der verschiedenen Modelle mit den experimentellen $I(V)$ -Kurven für α -Cr₂O₃, siehe Abbildung 6.37, hat eine Cr-Cr-Terminierung als am besten passendes Modell ergeben, wobei die Übereinstimmung sehr mäßig bleibt. Der Pendry-r-Faktor für das „Best-Fit-Modell“ ist lediglich $r_{\text{P}} = 0,48$. Kaum davon zu unterscheiden ist eine Terminierung, bei der die Cr-Zweidrittellage vollständig mit Sauerstoff gesättigt ist, vergleiche Abbildung 3.2 (c). Der Pendry-r-Faktor dieses „Second-Best-Fit-Modells“ beträgt $r_{\text{P}} = 0,50$. Beiden Modellen ist gemein, dass die oberste Cr-Zweidrittellage nur partiell besetzt ist. Die Relaxationen entlang der c -Achse sind nur für die erste Cr-Zweidrittellage signifikant, reichen also bei weitem nicht so tief wie für α -Fe₂O₃. Die Besetzung der beiden obersten Sauerstoffpositionen hat kaum Einfluss auf die übrigen Parameter, d. h. die Besetzung der obersten Cr-Zweidrittellage und die z -Relaxationen. Ein Stapelfehler in den Kationenpositionen scheint wenig wahrscheinlich, da solche Modelle zu noch schlechteren Übereinstimmungen führten. Die partielle Besetzung der Chrompositionen könnte analog zur partiellen Besetzung der Eisenpositionen in α -Fe₂O₃ auf eine hohe Defektdichte hinweisen. In

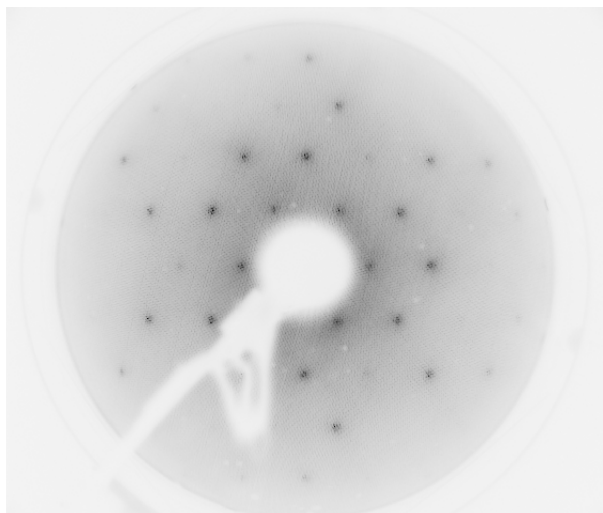


Abbildung 6.35: LEED-Bild der (0001)-Oberfläche von Eskolait aufgenommen bei 250 eV und 25 °C

Abbildung 6.36 sind die beiden Modelle skizziert. Die Sauerstoffpositionen über der Cr-Zweidrittellage sind nur für das „Second-Best-Fit-Modell“ besetzt.

Obwohl die Übereinstimmung des gezeigten Modells einer Cr-Cr-Terminierung mit den experimentellen Daten nur mäßig ist, ergeben andere Modelle doch signifikant schlechtere Ergebnisse. In Tabelle 6.14 sind die Pendry- r -Faktoren für die relaxierten Modelle mit verschiedenen Terminierungen (Cr-Zweidrittellage, Cr-Drittellage, Sauerstoff, Chromyl-artig) gegenübergestellt. Mit dem in Abschnitt 6.5.1 beschriebenen Ergebnis für α -Fe₂O₃ im Hinterkopf ist es erstaunlich, dass eine Cr-terminierte Oberfläche zum schlechtesten Ergebnis führt. Das macht deutlich, dass trotz ähnlicher Voraussetzungen sehr unterschiedliche Oberflächenstrukturen entstehen können. Dabei ist allerdings auch zu berücksichtigen, dass die Oberflächen nicht auf die gleiche Weise präpariert wurden, siehe Abschnitt 5.3.

Terminierung	r_P
Cr-Cr-... (Cr-Zweidrittellage)	0.48
O=Cr-O=Cr-... (Chromyl-artig)	0.50
O ₃ -... (Sauerstoff)	0.58
Cr-... (Cr-Drittellage)	0.62

Tabelle 6.14: Pendry- r -Faktoren r_P für relaxierte Modelle der (0001)-Oberfläche von Cr₂O₃ mit verschiedenen Terminierungen

Die Atompositionen und die Besetzung der Positionen in den obersten Schichten für das in Abbildung 6.36 gezeigte Modell, das die beste Übereinstimmung mit den experimentellen $I(V)$ -Kurven zeigt, sind in Tabelle 6.15 zusammengefasst. Zum Vergleich finden sich in Tabelle 6.16 die Daten einer früheren LEED- $I(V)$ -

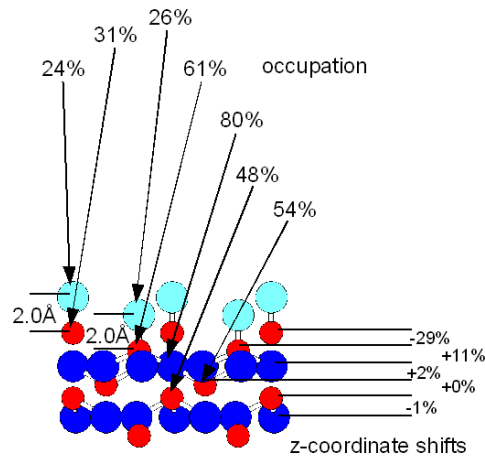


Abbildung 6.36: Modell der Cr-Cr- beziehungsweise O=Cr-O=Cr-Terminierung von Cr_2O_3 . Gezeigt sind die Relaxationen entlang der z -Richtung (z -coordinate shifts) und die Besetzungsfaktoren (occupation). Chromatome sind rot dargestellt, Sauerstoffatome blau. Die „optionalen“ obersten Sauerstoffpositionen, die im „Second-Best-Fit-Modell“ besetzt sind, sind türkis dargestellt.

Analyse [50, 51] sowie einer DFT-Rechnung [39]. Angegeben sind hier die Veränderungen der Schichtabstände. z gibt die Atomposition vom Nullpunkt der Oberfläche aus gerechnet an. Δz steht für die Änderung des Abstandes zweier benachbarter Schichten i und j in der relaxierten Struktur gegenüber des Abstandes im Volumen: $\Delta z = |z_{i,\text{relaxed}} - z_{j,\text{relaxed}}| - |z_{i,\text{bulk}} - z_{j,\text{bulk}}| / |z_{i,\text{bulk}} - z_{j,\text{bulk}}|$ (Angabe in %). Im Volumen betragen die Schichtabstände Cr-O = 0,94 Å und Cr-Cr 0,38 Å. Für die LEED-Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurden die Gitterkonstanten $a = 4,95$ Å und $c = 13,58$ Å verwendet.

Atom	Volumen z [Å]	vorliegende Arbeit z [Å]	vorliegende Arbeit Besetzung [%]
O(ad2)		-2,0	24
Cr(2)	0,0	0,0	31
O(ad1)		-1,73	26
Cr(1)	0,38	0,27	61
O(1)	1,32	1,31	80
Cr(3)	2,26	2,27	48
Cr(4)	2,64	2,65	54
O(2)	3,58	3,58*	100*
Cr(5)	4,52	4,52*	100*
Cr(6)	4,90	4,90*	100*
O(3)	5,84	5,84*	100*

Tabelle 6.15: Atompositionen z und Besetzung in der Eskolait(0001)-Oberfläche für das in Abbildung 6.36 gezeigte Modell (vorliegende Arbeit) im Vergleich zu den Atompositionen im Volumenmaterial (Volumen). Die Besetzung der Positionen O(ad1) und O(ad2) hat keinen nennenswerten Einfluss auf die übrigen Parameter. * markiert festgehaltene Parameter.

Abstand	vorliegende Arbeit Δz [%]	DFT [39] Δz [%]	LEED [50, 51] Δz [%]
O(ad2)-Cr(2)			
Cr(2)-Cr(1)	-28,9		
O(ad1)-Cr(1)			
Cr(1)-O(1)	10,6	-60	-38
O(1)-Cr(3)	2,1	12	-21
Cr(3)-Cr(4)	0,0	-44	-25
Cr(4)-O(2)	1,1	9,2	11
O(2)-Cr(5)	0		
Cr(5)	fest		

Tabelle 6.16: Vergleich der Schichtabstände Δz in der Eskolait(0001)-Oberfläche, wie sie im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden (vorliegende Arbeit), mit DFT-Rechnungen (DFT [39]) und einer früheren LEED-Analyse (LEED [50, 51]).

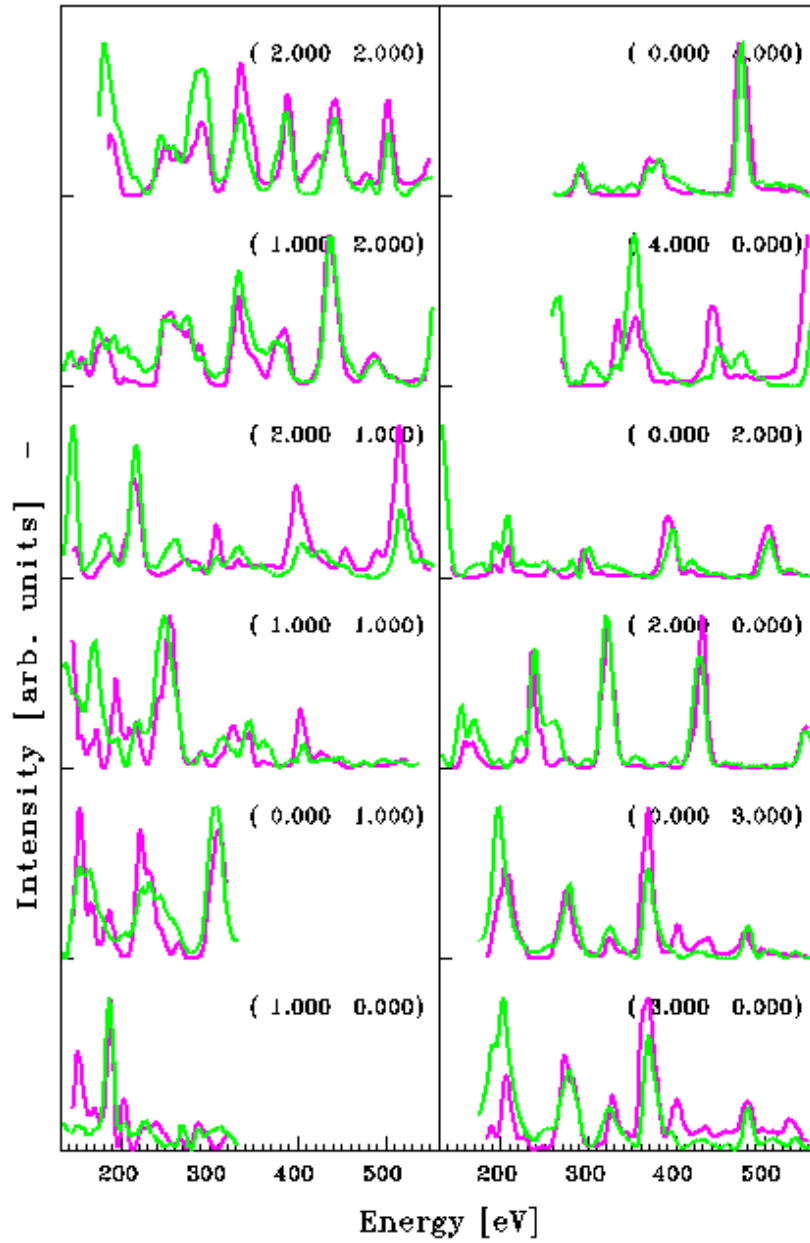


Abbildung 6.37: LEED- $I(V)$ -Kurven der (0001)-Oberfläche von Eskolait. Die magentafarbene Kurve zeigt die experimentellen Daten, die grüne Kurve die berechneten Kurven für das am besten passende Modell einer Cr-Cr-Terminierung.

7 Diskussion

7.1 Schichtwachstum

Das Wachstum von Fe_2O_3 auf Al_2O_3 ist ein bekannter Vorgang, bezieht sich jedoch überwiegend auf das Wachstum dickerer Schichten ($d \approx 1000 \text{ \AA}$). So wurde beispielsweise festgestellt, dass die Substrattemperatur während der Präparation keinen merklichen Einfluss auf das Wachstum dickerer Fe_2O_3 -Schichten hatte ($250^\circ\text{C} \leq T_{\text{sub}} \leq 500^\circ\text{C}$). [93] Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten dünnen Schichten ($d \leq 125 \text{ \AA}$) zeigen jedoch in einem vergleichbaren Temperaturbereich eine Abhängigkeit von T_{sub} . Für Eisenoxid-Schichten ($d \leq 750 \text{ \AA}$), die auf Glas gesputtert wurden, entstand zwischen 400°C und 500°C ebenfalls $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ während niedrigere Temperaturen ($T_{\text{sub}} = 350^\circ\text{C}$) zur Bildung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ führten. [94] Dies kann ein Hinweis auf den wichtigen Einfluss der Schichtdicke sein.

Das Wachstum sehr dünner Schichten ist insgesamt weit weniger gut untersucht. Über das anfängliche Wachstum, auf dem die dickeren Schichten aufbauen, ist also kaum etwas bekannt. Zu den wenigen Vorschlägen gehören neben einer ungewöhnlichen Aufweitung der Grenzschicht [59] und der Facettenbildung in dieser Schicht [95] auch die Bildung einer $\text{FeO}(111)$ -Schicht [58] zwischen dem Al_2O_3 -Substrat und der Fe_2O_3 -Schicht.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit (Abschnitt 6.1) zeigen deutlich, dass beim Wachstum von Fe_2O_3 auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ tatsächlich eine zusätzliche Eisenoxid-Phase entsteht. Es handelt sich hierbei jedoch unter den gewählten Präparationsbedingungen (Abschnitt 5.2.1) um Fe_3O_4 , Magnetit. Neben dem Wachstum in $[111]$ -Richtung wurde auch nicht-epitaktisches Wachstum beobachtet, es entsteht also keine reine $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Schicht.

Da Fe_3O_4 im vorliegenden Fall offensichtlich in verschiedenen Körnchen aufwächst, können Aufweitungen und Stauchungen der Gitterkonstanten (also die Verzerrung des entspannten Volumengitters) in verschiedenen Richtungen auftreten. Ein Großteil der mittels Röntgendiffraktometrie beobachteten Beugungswinkel (Abschnitt 6.1) lässt sich durch epitaktisches $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ erklären und zeigt bezogen auf diese Aufstellung eine Stauchung der a -Gitterkonstante um rund 2% und eine Aufweitung der c -Gitterkonstante um rund 1%. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass andere Verzerrungen auftreten, unter anderem auch solche, die die Symmetrie des Magnetit-Gitters stören. Dadurch könnten Röntgenreflexe auftreten, die sonst durch die Symmetrie der Raumgruppe ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) ausgelöscht sind. Solche Reflexe wären sehr schwach, würden aber unter Beugungswinkel auftreten, die den Beugungswinkeln von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Magnetit, sehr ähnlich wären. Insgesamt spielt bei der Zuordnung der Beugungswinkel die Symmetrie beider Materialien die entscheidende Rolle, da die idealisierte Raumgruppe

von Maghemit derjenigen von Magnetit entspricht und bei Störungen dieser Symmetrie in beiden Fällen ähnliche zusätzliche Reflexe auftreten. Sind zusätzlich die Gitterkonstanten aufgeweitet oder gestaucht, können gerade die schwachen Reflexe kaum mit 100 % Sicherheit der einen oder anderen Phase zugeordnet werden. Es ist also nicht ganz auszuschließen, dass die schwachen Reflexe, die γ - Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 zugeordnet wurden, auch Anteile von Reflexen des jeweils anderen Materials enthalten. Auch in Röntgenbeugungsexperimenten an Nanopartikeln hat sich gezeigt, dass sich die Spektren von Magnetit und Maghemit in dieser Form einander sehr ähnlich sind. [96, 97] Die Bildung kleiner Domänen in den dünnen Schichten kann nicht ausgeschlossen werden. Die Intensität der durch gestörte Symmetrien zu Tage tretenden Reflexe läge aber vermutlich sehr nahe an der Nachweisgrenze der verwendeten Röntgenapparatur. Die Zuordnung wurde daher so vorgenommen, wie in Abschnitt 6.1 aufgeführt.

Die (ortsauflösende) Ramanspektroskopie wird kaum als Methode zur Charakterisierung dünner Schichten eingesetzt, hat sich aber für die Identifizierung der Eisenoxid-Phasen im Rahmen dieser Arbeit als sehr nützliches Instrument erwiesen. Die verschiedenen Eisenoxide können anhand ihrer Raman-Spektren klar voneinander unterschieden werden. In der Literatur werden Raman-Spektren verschiedener Eisenoxide aber hauptsächlich im Zusammenhang mit Pigmenten und forensischen Untersuchungen von (Kunst-)Gegenständen gezeigt. [98–101]

Die beobachtete Verschiebung der Wellenzahlen im Spektrum der Magnetit-Schichten (verglichen mit den Wellenzahlen vom Volumenmaterial), ist konsistent mit der in den Röntgendaten gefundenen Verzerrung des Magnetit-Gitters. Es ist bekannt, dass Spannungen im Material zu einer Verschiebung der Raman-Linien führt. [78, 79, 102] Die Ramanspektroskopie stützt zudem die Zuordnung der Röntgenreflexe: Die starken Reflexe sind Reflexe von Hämatit und/oder Magnetit. Maghemit spielt eine untergeordnete Rolle und konnte mit Hilfe der Ramanspektroskopie nicht nachgewiesen werden.

Es ist möglich, Magnetit bei ausreichendem Sauerstoffpartialdruck und unter Wärmezufuhr in Hämatit umzuwandeln. [103] An Luft kann diese Umwandlung bereits bei mittleren Leistungen des für die Raman-Messungen verwendeten Lasers stattfinden, wie eigene Versuche an einer natürlichen Magnetit-Probe gezeigt haben. Es wurden daher dieselben Bereiche der Dünnschichten mehrmals lateral gescannt, um sicher zu gehen, dass eine solche Umwandlung die gezeigten Daten nicht beeinflusst hat. Für die präsentierten Ergebnisse können Umwandlungseffekte aufgrund dieser wiederholten Messungen ausgeschlossen werden.

Da die Dünnschichten alle bei höheren Temperaturen gewachsen wurden ($300^\circ\text{C} \leq T_{\text{sub}} \leq 600^\circ\text{C}$), erscheint Fe- und/oder Al-Diffusion in der Grenzschicht zwischen Al_2O_3 -Substrat und Eisenoxid wahrscheinlich. Damit könnten sich Oxidphasen bilden, die sowohl Aluminium als auch Eisen enthalten, beispielsweise FeAlO_3 oder FeAl_2O_4 (Hercynit). Beide Phasen wurden in die Analyse der Daten einbezogen, können aber ausgeschlossen werden, da sie weder mit den Röntgen- noch mit den Raman-Daten in Einklang zu bringen sind. Der Einfluss geringer Al-Dotierungen im Bereich 4 mol% bis 10 mol% auf die Raman-Spektren von α - Fe_2O_3 ist in der Literatur beschrieben. [104] Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Raman-Spektren stimmen mit den Spektren

für Al-dotiertes Hämatit jedoch nicht überein und zeigen auch keinen Trend, der dem Effekt der Dotierung ähnlich wäre. Sehr geringe Dotierungen kleiner 4 mol% sind dadurch natürlich nicht ausgeschlossen.

Wie in Abschnitt 6.1 bereits erwähnt, haben α -Fe₂O₃(0001)-Volumenkristalle, die kleine Mengen Verunreinigungen enthielten (hauptsächlich Mg, Al, Cr, Cd, Ti, Ca), unter Ar-Ionenbeschuss nahe der Oberfläche eine epitaktische Spinell-Phase ausgebildet. [88] Bereits 0,2 at.% reichten zur Stabilisierung dieser Phase, die zwar ähnlich aber nicht gleich Fe₃O₄ war, aus. Möglicherweise trägt eine geringe Fe- und/oder Al-Diffusion in der Grenzfläche zusammen mit den sicher vorhandenen Defekten zur Stabilisierung des Magnetits bei, der sich in den Wachstumsexperimenten der vorliegenden Arbeit unabhängig von der Substrattemperatur stets gebildet hat.

7.2 Magnetismus

Über die Aussage der in Abschnitt 6.4 gezeigten Trends hinaus sind die Ergebnisse der magnetischen Messungen schwer zu interpretieren, da sie durch viele Faktoren beeinflusst werden. Insbesondere der unbekannte Anteil Magnetit, Fe₃O₄, in den Dünnschichten (siehe Abschnitt 6.1) und die Unsicherheit in der Schichtdicke (siehe Abschnitt 4.1) erschweren quantitative Aussagen. Zudem können auch die magnetischen Wechselwirkungen zwischen Hämatit und Magnetit eine Rolle spielen, deren Art und Größe wiederum von vielen Details abhängen und kaum einzuschätzen sind. Auch Korn- und Domänengrößen beeinflussen das magnetische Verhalten der Proben, sind aber nicht genau bestimmt.

Die Zunahme sowohl der Remanenz als auch des Sättigungsmomentes, die Dünnschichten mit Titan-haltigen Grenzflächen im Vergleich zu den analogen Proben ohne Titan zeigen, ist nichtsdestoweniger eine gute Unterstützung der Hypothese des lamellaren Magnetismus [26]. Und auch mit DFT-Rechnungen zum Grenzflächenmagnetismus in Fe₂O₃-FeTiO₃-Systemen [27] lässt sich dieser Trend qualitativ vergleichen. In Tabelle 7.1 sind die magnetischen Momente pro Formeleinheit für verschiedene Titan-Anteile in Fe₂O₃ gezeigt, die sich aus den DFT-Rechnungen ergeben haben. Eine lagenweise Anordnung des Titans in gleichen Spin-Untergittern erwies sich gegenüber der *solid solution* als energetisch günstiger. Es sind daher nur Momente für solche lagenweisen Strukturen gezeigt. Die Werte für 300 K ergeben sich aus der „Vernachlässigung“ des oberhalb von $T_N = 58$ K paramagnetischen Ilmenitanteils. Jede Grenzschicht trägt in diesem Fall $4\mu_B$ zum Moment der gesamten Struktur bei. Dieser Wert hat sich ebenfalls aus den DFT-Rechnungen ergeben.

Die in Tabelle 7.1 aufgeführten Werte lassen sich mit den Differenzen in den Sättigungsmomenten beziehungsweise remanenten Momenten (Tabellen 6.10 und 6.11) vergleichen. Für eine Monolage Titan (entsprechend einer Monolage Ti_{1-x}O im Schichtwachstum) sind die gemessenen Werte deutlich kleiner als die theoretischen. Insbesondere die experimentellen remanenten Momente, bei denen mögliche paramagnetische Anteile in den dünnen Schichten keine Rolle spielen, liegen eine Größenordnung unterhalb der theoretischen Werte. Dieser Unterschied lässt sich zum

	$m(0\text{ K}) [\mu_B/\text{f.u.}]$	$m(300\text{ K}) [\mu_B/\text{f.u.}]$
1 ML Ti	1,33	1,33
2 ML Ti	1,33	0,67
3 ML Ti	2,0	0,67
4 ML Ti	0	0,67

Tabelle 7.1: Magnetische Momente pro Formeleinheit für 0 K [27] und 300 K.

Teil sicher durch die Unsicherheit in der experimentellen Schichtdicke erklären. Es ist zudem nicht garantiert, dass die analogen Proben tatsächlich immer die exakt gleiche Menge Magnetit (Fe_3O_4) enthalten. Auch die Wechselwirkung zwischen Hämatit und Magnetit in den Dünnschichten ist nicht bekannt.

Die Sandwich-Probe muss mit den theoretischen Werten für drei Monolagen Titan verglichen werden, da diese eine Einheitszelle Ilmenit repräsentieren und die Sandwich-Probe ein Vielfaches dieser Einheitszelle enthält, ohne zusätzliche Grenzschichten zu schaffen. Die experimentellen remanenten Momente zeichnen den Trend der theoretischen Werte gut nach: Unterhalb der Néel-Temperatur von Ilmenit ist $\Delta m_{\text{r,exp}} = 1,6 \mu_B/\text{f.u.}$ und $m_{\text{theo}} = 2,0 \mu_B/\text{f.u.}$, oberhalb von T_N ist $\Delta m_{\text{r,exp}} = 0,8 \mu_B/\text{f.u.}$ und $m_{\text{theo}} = 0,67 \mu_B/\text{f.u.}$. Unterschiede können sich wieder aus dem nicht genau bestimmten Anteil Magnetit, der Unsicherheit in der Schichtdicke und der unbekanntem Wechselwirkung ergeben. Dennoch ist die Übereinstimmung qualitativ recht gut.

Die Differenzen in den Sättigungsmomenten sind deutlich größer, was darauf hindeutet, dass die Titan-haltigen Dünnschichten paramagnetische Anteile enthalten, die im Feld ausgerichtet werden und so insbesondere bei hohen Feldstärken zum Gesamtmoment beitragen. Bei Raumtemperatur ist Ilmenit paramagnetisch und wenigstens für die Sandwich-Probe ein sehr guter Kandidat, um den paramagnetischen Anteil zu erklären. Die paramagnetische Suszeptibilität von Ilmenit beträgt bei 300 K $\chi = 10^{-4} \text{ emu/g}\cdot\text{Oe}$ [105]. Die Dichte von Ilmenit liegt bei circa $4,75 \text{ g/cm}^{-3}$ [106], der Ilmenit-Anteil in der Sandwich-Probe hat nominell eine Dicke, die fünf Einheitszellen Ilmenit entspricht, auf einer Fläche von $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$. Der Beitrag des Ilmenit-Anteils in der Sandwichstruktur zum Sättigungsmoment bei Raumtemperatur von insgesamt etwa 250 nAm^2 beträgt damit rund $5,8 \text{ nAm}^2$ (2,3%). Statt einer Sättigung von $3,6 \mu_B/\text{f.u.}$ erhält man also $3,4 \mu_B/\text{f.u.}$ ohne den Beitrag des Ilmenit-Anteils. Die Differenz zum Sättigungsmoment der getemperten Fe_2O_3 -Schicht ohne Titan beträgt dann $\Delta m_{\text{s,exp}} = 2,2 \mu_B/\text{f.u.}$. Diese Differenz ist noch immer deutlich größer als die Differenz in den Remanenzen. Der verhältnismäßig kleine Effekt, den die Korrektur für paramagnetischen Ilmenit, deutet darauf hin, dass in den Titan-haltigen Dünnschichten weitere paramagnetische Anteile enthalten sein müssen.

Für die Dünnschichten mit einer Monolage Titan ist Ilmenit als paramagnetische Phase eine eher ungeeignete Erklärung, da der Einschluss einzelner Ti-Doppellagen noch keinen Ilmenit mit Eigenschaften ähnlich denen eines Volumenkristalls ausmachen kann. Hier spielen vermutlich die oben bereits aufgeführten Probleme eine Rolle, deren Beiträge zum Gesamtmoment schwer abzuschätzen sind.

Die Beobachtung des *exchange-bias*-Effektes in natürlichen Proben entmischter Titano-Hämatite (Fe_2O_3 mit FeTiO_3 -Lamellen) wird als Beweis für die Hypothese des lamellaren Magnetismus gewertet. [107] Für sehr feine Ilmenit-Lamellen in Hämatit wurde sogar ein *exchange bias* von mehr als 1 T gefunden. [108] Der in Abschnitt 6.4 beschriebene *exchange bias* der Fe_2O_3 - FeTiO_3 -Sandwichstruktur hängt jedoch an einem – wenn auch doppelt gemessenen – Datenpunkt und ist entsprechend mit Vorsicht zu genießen. Die Verschiebung dieses einen Datenpunktes zu kleineren Momenten würde bereits die Symmetrie der Hysteresekurve wiederherstellen, so dass die Behauptung, ein *exchange bias* wäre auch in den synthetischen Proben, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und untersucht wurden, gefunden worden, auf wackeligen Beinen stünde. Eine Asymmetrie in den Hysteresekurven tritt zudem in keiner anderen untersuchten Dünnschicht auf. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass der Magnetit-Anteil in den dünnen Schichten einen *exchange-bias*-Effekt verschleiert. Dieser ist auch in natürlichen Proben mit einer Vielzahl von Lamellen nur dann beobachtbar, wenn der Magnetit-Anteil sehr gering ist.

Der in den $m(T)$ -Kurven der Sandwich-Probe sichtbare Phasenübergang unterscheidet diese Probe jedoch deutlich von den übrigen dünnen Schichten, bei denen die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes keinen eindeutigen Hinweis auf einen derartigen Phasenübergang liefert. Die beobachtete Übergangstemperatur liegt bei etwa 110 K und damit verdächtig nahe am Verwey-Übergang von Magnetit (Fe_3O_4). Der Verwey-Übergang wird jedoch nur für sehr reine Magnetitproben beobachtet und ist in dünnen Schichten häufig unterdrückt. Es wäre ferner erstaunlich, wenn der Verwey-Übergang nur in dieser Schicht aufträte, obwohl alle Proben einen ähnlichen (wenn auch nicht exakt gleichen) Anteil Magnetit besitzen. Der Verwey-Übergang scheint eine sehr unwahrscheinliche Erklärung für die beobachtete Unstetigkeit in der $m(T)$ -Kurve der Sandwich-Probe zu sein. Sie muss vielmehr mit dem im Vergleich zu allen anderen Proben größeren Titan-Anteil (Ilmenit-Anteil) zusammenhängen.

Auch wenn die absoluten Werte für die Momente der Probe mit zwei Monolagen Titan, separiert durch eine Einheitszelle Fe_2O_3 , unglaublich hoch sind, bleibt dennoch die interessante Beobachtung, dass diese Probe keine Aufspaltung der Hysteresen zeigt. Im Bereich kleiner Feldstärken ($\mu_0 H \leq 100$ mT) scheint die Probe rein paramagnetisch, dennoch zeigt sich bereits $\mu_0 H \approx 1$ T Übergang zur Sättigung des magnetischen Momentes.

7.3 Oberflächenstrukturen

Die Übereinstimmung des in Abschnitt 6.5.1 beschriebenen Modells für die (0001)-Oberfläche von α - Fe_2O_3 mit den experimentellen $I(V)$ -Kurven ist nicht überragend ($r_p = 0,34$). Sie ist nichtsdestotrotz vergleichbar mit den Übereinstimmungen, die in quantitativen LEED-Analysen anderer Oxid-Oberflächen erreicht werden.

Die Oberfläche besitzt eine nicht zu vernachlässigende Unordnung, erkennbar an den partiellen Besetzungen der obersten Fe-Drittellage, der obersten Sauerstofflage und der darunter liegenden Fe-Zweidrittellage. Die unvollständige Besetzung der obersten

Fe-Drittellage wurde theoretisch vorhergesagt [39]. Es ist daher wahrscheinlich, dass die beobachtete partielle Besetzung nicht durch die Präparation (Abschnitt 5.3.1) bedingt ist. Die beobachtete Erhöhung des diffusen Untergrunds deckt sich mit der Annahme der nicht vernachlässigbaren Unordnung.

Neben der Unordnung können auch das isolierende Verhalten des Hämatit-Kristalls sowie Defekte, die durch das Tempern in Sauerstoff-arter Atmosphäre entstanden sind, dazu führen, dass die Übereinstimmung der Modellkurven mit den experimentellen $I(V)$ -Kurven mäßig bleibt. Das isolierende Verhalten verursacht eine Aufladung des Kristalls während des LEED-Experimentes (Elektronenbeugung!). Die Aufladung führt wahrscheinlich zu einer energieabhängigen Verschiebung der Peak-Positionen, die durch die Energieabhängigkeit des inneren Potentials (Abschnitt 4.3) nicht wiedergegeben wird.

Als Folge der mäßigen Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen $I(V)$ -Kurven sind die gefundenen Atompositionen und Besetzungsfaktoren mit einem großen Fehler belegt. Dennoch können die Fe-Terminierung (Fe-O₃-Fe-Fe-O₃-...) sowie die unvollständige Besetzung der obersten Fe-Drittellage als richtige Schlussfolgerung angesehen werden. Die Sicherheit dieser Aussage beruht auf der signifikant schlechteren Übereinstimmung mit den experimentellen $I(V)$ -Kurven, die Modelle mit einer anderen Terminierung (beispielsweise Fe-Fe- oder O₃-Terminierung) oder der vollständigen Besetzung der obersten Fe-Drittellage liefern. Die Pendry-r-Faktoren dieser Modelle liegen bei $r_P \geq 0,58$.

Der Vergleich der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse der LEED-Analyse mit den DFT-Rechnungen (Tabelle 6.13) zeigt vor allem einen Unterschied in der Relaxation der obersten Fe-Drittellage. Der Fehler in den Parametern kann auf etwa 5 % geschätzt werden, doch selbst dann ist die gefundenen Relaxation von rund -27 % noch immer signifikant kleiner als die theoretisch vorhergesagten Werte (-57 % [39] beziehungsweise -51 % [38]). Im Rahmen der Genauigkeit stimmen die hier bestimmten tieferen Relaxationen jedoch qualitativ mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen überein. In einer früheren LEED-Analyse [46] wurden sehr viel größere Relaxationen auch für die tieferen Lagen gefunden, die sich in den hier gezeigten Ergebnissen nicht wiederfinden. Die Unstimmigkeit wird möglicherweise dadurch verursacht, dass die frühere LEED-Analyse an einer dünnen α -Fe₂O₃-Schicht auf Pt(111) durchgeführt wurde. Die epitaktische Schicht ist aufgrund der Gitterfehlpassung im Gegensatz zur Oberfläche des Volumenkristalls verspannt.

Für die (0001)-Oberfläche von α -Cr₂O₃ passt das in Abschnitt 6.5.2 beschriebene Modell nur sehr mäßig zu den experimentellen $I(V)$ -Kurven ($r_P = 0,48$). Außerdem kann die „Best-Fit-Konfiguration“ Cr-Cr-O₃-Cr-Cr-O₃-... kaum von der „Second-Best-Fit-Konfiguration“ O=Cr-O=Cr-O₃-Cr-Cr-O₃-... mit $r_P = 0,50$ unterschieden werden. Auf der Grundlage der vorliegenden LEED-Analyse kann nicht entschieden werden, ob die (0001)-Oberfläche mit Metall-Kationen (Cr) oder Chromyl-Gruppen (O=Cr) terminiert ist. Die übrigen Terminierungen liefern jedoch signifikant schlechtere Übereinstimmungen mit den experimentellen $I(V)$ -Kurven. Das „Best-Fit-Modell“ mit seiner partiellen Besetzung beider Cr-Positionen in den obersten Lagen reproduziert wenigstens qualitativ die Positionen der stärksten Peaks sowie die Intensitäten in den

experimentellen $I(V)$ -Kurven. Die übrigen Modelle leisten dies nicht. Erstaunlich ist hierbei vor allem, dass die zu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ analoge Terminierung mit einer Cr-Drittellage die schlechteste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigt ($r_p = 0,62$).

Die Fläche zeigt jedoch wie die Hämatit-Fläche eine nicht zu vernachlässigende Unordnung. Neben der obersten Cr-Doppellage sind auch die oberste Sauerstofflage und die darauf folgende Cr-Doppellage nur partiell besetzt. Der erhöhte diffuse Untergrund, der in den LEED-Bilder beobachtet wurde, passt zu diesem Ergebnis.

Das hier gezeigte Modell wird zudem durch eine aktuelle unabhängige XRD-Analyse der Oberfläche desselben Kristalls gestützt. Unter den gleichen Präparationsbedingungen, siehe Abschnitt 5.3.2, ergaben sich für die saubere (0001)-Oberfläche des $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Kristalls sowohl eine sehr ähnliche Struktur als auch eine vergleichbare Unordnung der Fläche. Insbesondere die unvollständigen Besetzungen der obersten und der zweiten Cr-Doppellage sowie die kleinen Relaxationen in den tieferen Schichten finden sich in beiden Analysen wieder. Die XRD-Analyse favorisiert jedoch die Chromyl-artige Terminierung ($\text{Cr}=\text{O}-\text{Cr}=\text{O}-\text{O}_3-\text{Cr}-\text{Cr}-\text{O}_3-\dots$). [109]

Die Präparation unter UHV-Bedingungen lassen eine Chromyl-artige Terminierung nicht sehr wahrscheinlich erscheinen. Auch die Theorie sagt unter solchen Bedingungen keine $\text{Cr}=\text{O}-\text{Cr}=\text{O}$ -Terminierung voraus. Auf der anderen Seite unterstützen die kleinen Relaxationen in tieferen Lagen sowie die Aufweitung des Abstandes $\text{Cr}(1)-\text{O}(1)$ (+10%), der in den theoretischen Arbeiten nicht gefunden wird, die Annahme einer Chromyl-artigen Terminierung. Nichtsdestotrotz unterscheidet sich die hier gezeigte Struktur deutlich sowohl von den Vorhersagen der DFT-Rechnungen [39] als auch vom Ergebnis einer früheren LEED-Analyse [50]. Die Unstimmigkeit mit der früheren LEED-Analyse basiert vermutlich darauf, dass diese an einer dünnen epitaktischen Schicht auf $\text{Cr}(110)$ durchgeführt wurde, während im Rahmen der vorliegenden Arbeit die (0001)-Oberfläche eines $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Volumenkristalls untersucht wurde. Eine frühere XRD-Analyse der (0001)-Oberfläche eines Volumenkristalls [52] führte im Vergleich zum vorliegenden Ergebnis zu einer ganz anderen Struktur. Eine Chromyl-artige Terminierung wurde in der Arbeit jedoch auch nicht berücksichtigt.

8 Zusammenfassung

Magnetische Mikrostrukturen sind sowohl im Paläo- und Gesteinsmagnetismus als auch in Bezug auf die Entwicklung magnetischer Speichermedien von großem Interesse. Vor dem Hintergrund des unerwartet starken Magnetismus feinskalig entmischter Titano-Hämatite oder Hämo-Ilmenite, die mit regionalen magnetischen Anomalien in Zusammenhang gebracht werden, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit in der Hauptsache mit drei Themen: Das Wachstum dünner Eisenoxid-Schichten (Fe_2O_3 (Hämatit), Fe_3O_4 (Magnetit)) auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ und in geringerem Umfang auch auf $\text{Ag}(111)$ wurde untersucht; Fe_2O_3 -Dünnschichten mit und ohne Titan-haltige Grenzflächen, die auf Korund-Substraten gewachsen wurden, sind hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften charakterisiert worden; Die (0001)-Oberflächenstrukturen je eines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - und $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Volumenkristalls wurden analysiert.

Das Wachstum der Eisenoxid-Dünnschichten konzentrierte sich auf Schichten mit einer Dicke von $d < 130 \text{ \AA}$. Es wurde also das anfängliche, bisher kaum untersuchte Wachstum betrachtet, im Gegensatz zur Charakterisierung dickerer Schichten ($d \approx 1000 \text{ \AA}$), welches weitaus häufiger in der Literatur beschrieben wird. Hergestellt wurden die dünnen Schichten mit einer MBE-Technik (MBE – Molecular Beam Epitaxy). Mittels Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass sich auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ unabhängig von der Substrattemperatur während des Wachstums der dünnen Schichten im Bereich $300^\circ\text{C} \leq T_{\text{sub}} \leq 600^\circ\text{C}$ Magnetit (Fe_3O_4) bildet. Das Wachstum von Hämatit (Fe_2O_3) wurde nur für $400^\circ\text{C} \leq T_{\text{sub}} \leq 500^\circ\text{C}$ beobachtet und wurde stets durch das Wachstum von Magnetit begleitet. Auch wenn Magnetit überwiegend in $[111]$ -Richtung aufwächst, wie es für epitaktisches Wachstum auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ zu erwarten wäre, ist das Gitter in dieser Orientierung verzerrt (Stauchung der a -Gitterkonstante beziehungsweise Aufweitung der c -Gitterkonstante um circa 1 bis 2%) und es bilden sich zusätzlich Körnchen mit anderen Orientierungen. Hämatit wächst in $[0001]$ -Richtung auf, wie für epitaktisches Wachstum auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ erwartet, bildet jedoch Domänen mit zwei unterschiedlichen, um 60° gegeneinander gedrehten Orientierungen aus: $[1000]_{\text{Fe}_2\text{O}_3} || [1000]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ und $[0100]_{\text{Fe}_2\text{O}_3} || [1000]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Die Rotation um 60° entspricht einem Kationen-Stapelfehler in der Grenzfläche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Das Wachstum von Hämatit erfolgte in Inseln. Nachträgliches Tempern der dünnen Schichten in O_2 -Atmosphäre führte zu geschlossenen Fe_2O_3 -Schichten, ohne jedoch den Magnetit vollständig zu entfernen. Die Ordnung der dünnen Hämatit-Schichten war nicht perfekt, was aufgrund der Gitterfehlpassung von circa 6% erwartet wurde. Die entsprechenden Röntgen-Peaks hatten eine Breite von rund $2,5^\circ$. Auf $\text{Ag}(111)$ wurde ebenfalls das Wachstum sowohl von Fe_2O_3 (Hämatit) und gleichzeitig Fe_3O_4 (Magnetit) als auch von Fe_3O_4 alleine beobachtet. Die offensichtlich hohe Mobilität des Eisens auf der Silber-Oberfläche führte zur Bildung von Inseln.

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Fe_2O_3 -Dünnschichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ mit und ohne Titan-haltige Grenzflächen mit Hilfe der SQUID-Magnetometrie hat insbesondere gezeigt, dass eine Titan-haltige Grenzfläche in Fe_2O_3 im Vergleich zu Schichten ohne solche Grenzfläche sowohl das Sättigungsmoment als auch das remanente Moment signifikant steigert. Die Zunahme des Momentes ist nicht davon abhängig, ob die Dünnschicht in Inseln oder als geschlossene Schicht vorliegt. Diese Ergebnisse, die an rein synthetischen Proben gewonnen wurden, stützen die Hypothese des lamellaren Magnetismus, die auf der Basis des Magnetismus natürlicher Gesteinsproben formuliert wurde. Sie passen außerdem qualitativ zu den ersten DFT-Berechnungen zum Grenzflächenmagnetismus des Hämatit-Ilmenit-Systems, die ebenfalls für die Richtigkeit der Hypothese des lamellaren Magnetismus sprechen. Ein *exchange bias*, wie in der Literatur für natürliche Proben entmischter Titano-Hämatite (Fe_2O_3 mit FeTiO_3 -Lamellen) beschrieben, konnte in den synthetischen Schichten jedoch nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden, was auf den Magnetit-Anteil in den Schichtstrukturen zurückzuführen ist.

Die Strukturanalysen der (0001)-Oberflächen je eines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - und $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Volumenkristalls wurden mit Hilfe einer LEED- $I(V)$ -Analyse durchgeführt (LEED – Low Energy Electron Diffraction). Es sind die ersten LEED-Untersuchungen an Volumenkristallen der beiden Materialien. Für Hämatit(0001) ergab sich eine Terminierung mit einer Eisen-Drittellage (Fe-Terminierung). Die Struktur zeigte deutliche Relaxationen entlang der c -Achse, die weit in das Material reichten. Eine partielle Besetzung der obersten Atompositionen spricht für eine gewisse Unordnung der Oberfläche, die sich auch im leicht erhöhten diffusen Untergrund der LEED-Aufnahmen zeigte. Qualitativ stimmen diese Ergebnisse gut mit theoretischen Vorhersagen zur Oberflächenstruktur von Hämatit bei geringen und mittleren Sauerstoffpartialdrücken überein. Die nicht überragende Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Daten (Pendry- r -Faktor $r_P = 0,34$) ist auf die Unordnung der Oberfläche sowie das isolierende Verhalten des Hämatit-Volumenkristalls ($E_g \approx 2,2\text{ eV}$) zurückzuführen. Für Eskolait(0001) blieb die Übereinstimmung der Modelle mit den experimentellen Daten sehr mäßig. Das am besten passende Modell liefert eine Terminierung mit einer Chrom-Zweidrittellage (Cr-Cr-Terminierung, $r_P = 0,48$). Kaum hiervon zu unterscheiden ist eine Chromyl-artige Terminierung der Oberfläche (O=Cr-O=Cr-Terminierung, $r_P = 0,50$). Die Relaxationen entlang der c -Achse sind in beiden Modellen nur für die erste Cr-Zweidrittellage signifikant, sie reichen also bei weitem nicht so tief in das Material wie im Fall der Hämatit-Oberfläche. Die Oberfläche wies eine hohe Defektdichte auf, wie eine partielle Besetzung der obersten Atompositionen deutlich macht. Ferner ist auch der Eskolait-Volumenkristall isolierend ($E_g \approx 4,8\text{ eV}$). Die gefundene Oberflächenstruktur findet sich in theoretischen Vorhersagen zur Struktur bei geringen Sauerstoffpartialdrücken nicht wieder. Gestützt wird das gefundene Modell jedoch durch eine unabhängige Röntgenanalyse desselben Kristalls, die qualitativ unter Favorisierung der Chromyl-artigen Terminierung das gleiche Modell findet.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Hellfeld-TEM-Aufnahme eines Ilmenit-Wirtes mit feinen, lamellenartigen Hämatit-Ausfällungen aus [4]	7
2.1	Kristallstruktur von Hämatit	9
2.2	Temperatur-Druck-Phasendiagramm des Systems Eisen-Sauerstoff . . .	10
2.3	Schematische, idealisierte Darstellung der Anordnung der magnetischen Momente in Hämatit	11
2.4	Kristallstruktur von Ilmenit	12
2.5	Schematische Darstellung der Anordnung der magnetischen Momente in Ilmenit	13
2.6	Phasendiagramme der Hämatit-Ilmenit-Mischreihe	16
2.7	Monte-Carlo-Simulation einer Ilmenit-Lamelle in Hämatit	17
3.1	Volumenähnliche Terminierungen einer (1×1) -(0001)-Oberfläche einer Kroundstruktur	20
3.2	Weitere Terminierungen einer (1×1) -(0001)-Oberfläche einer Kroundstruktur	20
4.1	Prinzipieller Aufbau der Verdampferquellen	23
4.2	Fe- und Ti-Wachstumsraten	24
4.3	Skizze zur Bragg-Beugung	25
4.4	Skizze zu einem hexagonalen Kristallsystem	26
4.5	Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern	27
4.6	Ewald-Konstruktionen für einen Volumenkristall und eine Oberfläche .	28
4.7	Prinzipieller Aufbau des LEED-Systems	28
4.8	Schematische Darstellung der Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung	30
4.9	Schematische Darstellung des Augerprozesses	32
4.10	Gradiometer zweiter Ordnung	33
4.11	Skizze zum Funktionsprinzip eines AFM	34
5.1	AFM-Aufnahme der Topographie eines Al_2O_3 -Substrates inklusive Cross Section	36
5.2	AFM-Aufnahme der Topographie eines Ag-Substrates inklusive Cross Section	37
5.3	Differenz der Augerpeak-Höhen von Ag und O für verschiedene Substrat-Temperaturen	38
5.4	O_2 -Partialdruck vor und nach dem Zünden des Sauerstoffplasmas . . .	40

5.5	Skizze zum schematischen Aufbau einer Sandwichstruktur	41
6.1	Skizze zur relativen Lage der Al_2O_3 - und Fe_2O_3 -Reflexe	43
6.2	l -Scans entlang $(0, 1, l)$ bezogen auf Al_2O_3 und Fe_2O_3 für Proben mit verschiedenen T_{sub}	45
6.3	Illustration des Grenzflächen-Stapelfehlers für Fe_2O_3 auf Al_2O_3	46
6.4	Beispiel für die Fe_2O_3 -Reflexbreite im Winkelscan	51
6.5	Optische Aufnahmen der Oberflächen für verschiedene T_{sub}	52
6.6	Raman-Spektren für 300°C und 600°C	53
6.7	Raman-Spektren für Magnetit, Hämatit, Ilmenit und Korund	54
6.8	Lateraler Scan und dazugehörige Raman-Spektren für 400°C	56
6.9	Lateraler Scan und dazugehörige Raman-Spektren für 500°C	57
6.10	$(0, 1, l)$ -Scans vor und nach Tempern	58
6.11	Optische Aufnahme der Oberfläche für 400°C nach Tempern	59
6.12	Lateraler Scan und dazugehörige Raman-Spektren für 400°C nach Tem- pern	59
6.13	Raman-Spektren für verschiedene Fe:Ti-Verhältnisse	61
6.14	Vergleich von Raman-Spektren für synthetischen/natürlichen Ilmenit, Hämatit und eine Dünnschicht	63
6.15	Raman-Spektrum für Monolagen-weises Wachstum von „Ilmenit“	64
6.16	Auger-Spektrum der Monolagen-weise gewachsenen Schicht	65
6.17	Optische Aufnahme der Oberfläche von Probe 1	65
6.18	Lateraler Scan und dazugehörige Raman-Spektren für Probe 1	67
6.19	Optische Aufnahme der Oberfläche von Probe 2	67
6.20	Lateraler Scan und dazugehöriges Raman-Spektrum für Probe 2	68
6.21	Verschiedene Schichtstrukturen für magnetische Messungen	69
6.22	$m(\text{T})$, $m(\text{H})$ einer sehr dünnen „ Fe_2O_3 “-Schicht	72
6.23	$m(\text{H})$ einer sehr dünnen „ Fe_2O_3 “-Schicht mit Ti	74
6.24	$m(\text{T})$, $m(\text{H})$ einer dünnen Fe_2O_3 -Schicht (Inseln)	75
6.25	$m(\text{T})$, $m(\text{H})$ einer dünnen Fe_2O_3 -Schicht (Inseln) mit Ti	77
6.26	$m(\text{T})$, $m(\text{H})$ einer dünnen Fe_2O_3 -Schicht (getempert)	79
6.27	$m(\text{T})$, $m(\text{H})$ einer dünnen Fe_2O_3 -Schicht (getempert) mit Ti	80
6.28	Skizze der Fe_2O_3 - FeTiO_3 - Fe_2O_3 -Sandwichstruktur	82
6.29	$m(\text{T})$, $m(\text{H})$ einer Hämatit-Ilmenit-Sandwichstruktur	82
6.30	Skizze der Fe_2O_3 -Schicht (getempert) mit 2 ML Ti_{1-x}O	84
6.31	$m(\text{T})$, $m(\text{H})$ für Fe_2O_3 (getempert) mit 2 ML Ti_{1-x}O	85
6.32	LEED-Bild der (0001)-Oberfläche von Hämatit	89
6.33	Modell der Fe-Terminierung von α - Fe_2O_3	90
6.34	LEED- $I(V)$ -Kurven der (0001)-Oberfläche von Hämatit	92
6.35	LEED-Bild der (0001)-Oberfläche von Eskolait	94
6.36	Modell der Cr-Cr- bzw. $\text{O}=\text{Cr}-\text{O}=\text{Cr}$ -Terminierung von Cr_2O_3	95
6.37	LEED- $I(V)$ -Kurven der (0001)-Oberfläche von Eskolait	97

Tabellenverzeichnis

3.1	Gitterkonstanten für Korund, Hämatit, Eskolait und Karelianit.	19
5.1	Parameter für das Wachstum der Fe_2O_3 -Schichten auf Al_2O_3	38
5.2	Parameter für das Wachstum der Fe_2O_3 -Schichten auf Ag	39
5.3	Parameter für das Wachstum der FeTiO_3 -Schichten Al_2O_3	40
6.1	Peaks (h, k, l) bezogen auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Beugungswinkeln, die für $T_{\text{sub}} = 300^\circ\text{C}$ gemessen wurden	47
6.2	Peaks (h, k, l) bezogen auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Beugungswinkeln, die für $T_{\text{sub}} = 400^\circ\text{C}$ gemessen wurden	48
6.3	Peaks (h, k, l) bezogen auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Beugungswinkeln, die für $T_{\text{sub}} = 500^\circ\text{C}$ gemessen wurden	49
6.4	Peaks (h, k, l) bezogen auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Beugungswinkeln, die für $T_{\text{sub}} = 600^\circ\text{C}$ gemessen wurden	50
6.5	Beugungswinkel für Korund, Hämatit, Magnetit und Maghemit	50
6.6	Raman-Linien für Korund, Hämatit, Magnetit und Maghemit	55
6.7	Sättigungsmomente für Hämatit, Magnetit und Maghemit	71
6.8	Zusammenfassende Darstellung der remanenten Momente	86
6.9	Zusammenfassende Darstellung der Sättigungsmomente, der Koerzitivfelder und des Erscheinungsbildes der Hysteresekurven	87
6.10	Differenz der Sättigungsmomente pro Formeleinheit zwischen Titanhaltiger und Titan-loser Probe	88
6.11	Differenz der remanenten Momente pro Formeleinheit zwischen Titanhaltiger und Titan-loser Probe	88
6.12	Atompositionen z und Besetzung in der Hämatit(0001)-Oberfläche	91
6.13	Vergleich der Schichtabstände Δz in der Hämatit(0001)-Oberfläche	93
6.14	Pendry-r-Faktoren r_p für relaxierte Modelle der (0001)-Oberfläche von Cr_2O_3	94
6.15	Atompositionen z und Besetzung in der Eskolait(0001)-Oberfläche	96
6.16	Vergleich der Schichtabstände Δz in der Eskolait(0001)-Oberfläche	96
7.1	Magnetische Momente pro Formeleinheit aus [27]	102

Literaturverzeichnis

- [1] S. A. McEnroe, R. J. Harrison, P. Robinson, U. Golla, M. J. Jercinovic, J. of Geophys. Research **106**, 30, 523–30, 546 (2001).
- [2] S. A. McEnroe, P. Robinson, P. T. Panish, Am. Min. **86**, 1446 (2001).
- [3] S. A. McEnroe, F. Langenhorst, P. Robinson, G. D. Bromiley, C. S. J. Shaw, Earth and Planetary Sci. Lett. **226**, 175 (2004).
- [4] S. A. McEnroe, R. J. Harrison, P. Robinson, F. Langenhorst, Geophys. J. Int. **151**, 890 (2002).
- [5] V. F. Puentes, P. Gorostiza, D. M. Aruguete, N. G. Bastus, A. P. Alivisatos, Nature Mat. **3**, 263 (2004).
- [6] G. Samsonov (Hrsg.), *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum (1973).
- [7] M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl, J. Catalysis **138**, 413 (1992).
- [8] M. Ivanovskaya, D. Kotsikau, G. Faglia, P. Nelli, S. Irkaev, Sens. Act. B **93**, 422 (2003).
- [9] S. J. Oh, D. C. Cook, H. E. Townsend, Hyperf. Interact. **112**, 59 (1998).
- [10] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2003).
- [11] E. Tronc, C. Chanéac, J. P. Jolivet, J. Solid State Chem. **139**, 93 (1998).
- [12] G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke, R. Schlögel, Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 1114 (2001).
- [13] D. J. Dunlop, Ö. Özdemir, *Rock Magnetism – Fundamentals and frontiers*, Cambridge University Press (1997).
- [14] F. J. Morin, Phys. Rev. **78**, 819 (1950).
- [15] L. Néel, Rev. Mod. Phys. **25**, 58 (1953).
- [16] C. G. Shull, W. A. Strauser, E. O. Wollan, Phys. Rev. **83**, 333 (1951).
- [17] J. Winkler, *Titandioxid*, Vincentz Network (2003).

- [18] G. Lütjering, J. C. Williams, *Titanium*, Springer-Verlag (2003).
- [19] D. M. Sherman, *Phys. Chem. Miner.* **14**, 364 (1987).
- [20] T. Fujii, M. Yamashita, S. Fujimori, Y. Saitoh, T. Nakamura, K. Kobayashi, J. Takada, *J. M. M. M.* **310**, e555 (2007).
- [21] T. Seda, G. R. Hearne, *J. Phys: Cond. Mat.* **16**, 2701 (2004).
- [22] G. Shirane, S. J. Pickart, R. Nathans, Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 35 (1959).
- [23] B. P. Burton, *Rev. Min.* **25**, 303 (1991).
- [24] R. J. Harrison, U. Becker, *Europ. Min. Union Notes in Min.* **3**, 349 (2001).
- [25] P. Robinson, R. J. Harrison, S. A. McEnroe, R. B. Hargraves, *Am. Min.* **89**, 725 (2004).
- [26] P. Robinson, R. J. Harrison, S. A. McEnroe, R. B. Hargraves, *Nature* **418**, 517 (2002).
- [27] R. Pentcheva, H. Sadat Nabi, *Phys. Rev. B* **77**, 172405 (2008).
- [28] I. Batyrev, A. Alavi, M. W. Finnis, *Farad. Discuss.* **114**, 33 (1999).
- [29] C. Verdozzi, D. R. Jennison, P. A. Schultz, M. P. Sears, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 799 (1999).
- [30] X.-G. Wang, A. Chaka, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3650 (2000).
- [31] G. Kresse, M. Schmid, E. Napetschnig, M. Shishkin, L. Köhler, P. Varga, *Science* **308**, 1440 (2005).
- [32] E. A. Soares, M. A. Van Hove, C. F. Walters, K. F. McCarty, *Phys. Rev. B* **65**, 195405 (2002).
- [33] C. F. Walters, K. F. McCarty, E. A. Soares, M. A. Van Hove, *Surf. Sci.* **464**, L732 (2000).
- [34] J. Toofan, P. R. Watson, *Surf. Sci.* **401**, 162 (1998).
- [35] J. Ahn, J. W. Rabalais, *Surf. Sci.* **388**, 121 (1997).
- [36] G. Renaud, *Surf. Sci. Rep.* **31**, 1 (1998).
- [37] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlägl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1038 (1998).
- [38] W. Bergermayer, H. Schweiger, E. Wimmer, *Phys. Rev. B* **69**, 195409 (2004).

- [39] A. Rohrbach, J. Hafner, G. Kresse, Phys. Rev. B **70**, 125426 (2004).
- [40] T. P. Trainor, A. M. Chaka, P. J. Eng, M. Newville, G. A. Waychunas, J. G. Catalano, G. E. Brown Jr., Surf. Sci. **573**, 204 (2004).
- [41] S. A. Chambers, S. I. Yi, Surf. Sci. **439**, L785 (1999).
- [42] S. Thevuthasan, Y. J. Kim, S. I. Yi, S. A. Chambers, J. Morais, R. Denecke, C. S. Fadley, P. Liu, T. Kendelewicz, G. E. Brown Jr., Surf. Sci. **425**, 276 (1999).
- [43] Sh. K. Shaikhutdinov, W. Weiss, Surf. Sci. **432**, L627 (1999).
- [44] C. Lemire, S. Bertarione, A. Zecchina, D. Scarano, A. Chaka, Sh. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, Phys. Rev. Lett. **94**, 166101 (2005).
- [45] A. Barbier, A. Stierle, N. Kasper, M.-J. Guittet, J. Jupille, Phys. Rev. B **75**, 233406 (2007).
- [46] G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke, Surf. Rev. Lett. **8**, 661 (2001).
- [47] C. Rehbein, N. M. Harrison, A. Wander, Phys. Rev. B **54**, 14066 (1996).
- [48] M. A. San Miguel, L. J. Álvarez, J. Fernández Sanz, J. A. Odriozola, J. Mol. Struct. **463**, 185 (1999).
- [49] X.-G. Wang, J. R. Smith, Phys. Rev. B **68**, 201402(R) (2003).
- [50] F. Rohr, M. Bäumer, H.-J. Freund, J. A. Mejias, V. Staemmler, S. Müller, L. Hammer, K. Heinz, Surf. Sci. **372**, L291 (1997).
- [51] F. Rohr, M. Bäumer, H.-J. Freund, J. A. Mejias, V. Staemmler, S. Müller, L. Hammer, K. Heinz, Surf. Sci. **389**, 391 (1997).
- [52] Th. Gloege, H. L. Meyerheim, W. Moritz, D. Wolf, Surf. Sci. **441**, L917 (1999).
- [53] W. A. A. Priyantha, G. D. Waddill, Surf. Sci. **578**, 149 (2005).
- [54] G. Kresse, S. Surnev, J. Schoiswohl, F. P. Netzer, Surf. Sci. **555**, 118 (2004).
- [55] S. Surnev, G. Kresse, M. Sock, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, Surf. Sci. **495**, 91 (2001).
- [56] M. Preisinger, J. Moosburger-Will, M. Klemm, S. Klimm, S. Horn, Phys. Rev. B **69**, 075423 (2004).
- [57] S. I. Yi, Y. Liang, S. A. Chambers, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 1737 (1999).
- [58] S. Gota, E. Guiot, M. Henriot, M. Gautier-Soyer, Phys. Rev. B **60**, 14387 (1999).

- [59] T. Fujii, D. Alders, F. C. Voogt, T. Hibma, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, *Surf. Sci.* **366**, 579 (1996).
- [60] S. A. Chambers, *Surf. Sci. Rep.* **39**, 105 (2000).
- [61] C. Giacovazzo (Hrsg.), *Fundamentals of Crystallography – Second Edition*, Oxford University Press (2002).
- [62] M. Albrecht, H. Antesberger, W. Moritz, H. Plöckl, M. Sieber, D. Wolf, *Rev. Sci. Instruments* **70**, 3239 (1999).
- [63] M. Lohmeier, E. Vlieg, *J. Appl. Cryst.* **26**, 706 (1993).
- [64] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interf. Anal.* **1**, 2 (1979).
- [65] D. P. Woodruff, T. A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science – Second Edition*, Cambridge University Press (1994).
- [66] W. Kleber, H.-J. Bausch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik GmbH Berlin (1998).
- [67] *Dr. Michael F. Opheys – Softwareentwicklung für Wissenschaft und Industrie*, <http://www.ee2000.de/>.
- [68] H. Over, U. Ketterl, W. Moritz, G. Ertl, *Phys. Rev. B* **46**, 15438 (1992).
- [69] J. Rundgren, *Phys. Rev. B* **68**, 1254051 (2003).
- [70] R. Pentcheva, F. Wendler, H. L. Meyerheim, W. Moritz, N. Jedrecy, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 126101 (2005).
- [71] R. Pentcheva, W. Moritz, J. Rundgren, S. Frank, D. Schrupp, M. Scheffler, *Surf. Sci.* **602**, 1299 (2008).
- [72] V. B. Nascimento, R. G. Moore, J. Rundgren, J. Zhang, L. Cai, R. Jin, D. G. Mandrus, E. W. Plummer, *Phys. Rev. B* **75**, 0354081 (2007).
- [73] E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, John Wiley & Sons Ltd (2005).
- [74] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry – Second Edition*, VCH Verlagsgesellschaft mbH (1985).
- [75] A. Heinrich, *Supraleitung und Tieftemperaturphysik I und II*, Vorlesungsskript zur Vorlesung im WS 1999/2000 und SS 2000 von Prof. Dr. H. Kinder, Physik-Department E10, Technische Universität München.
- [76] S. N. Magonov, M.-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH Verlagsgesellschaft mbH (1996).

- [77] S. P. S. Porto, R. S. Krishnan, J. Chem. Phys. **47**, 1009 (1967).
- [78] S. H. Shim, T. S. Duffy, Am. Min. **87**, 318 (2002).
- [79] M. J. Massey, U. Baier, R. Merlin, W. H. Weber, Phys. Rev. B **41**, 7822 (1990).
- [80] I. R. Beattie, T. R. Gilson, J. Chem. Soc. A , 980 (1970).
- [81] D. Bersani, P. P. Lottici, A. Montenero, J. Raman Spectrosc. **30**, 355 (1999).
- [82] I. Chamritski, G. Burns, J. Phys. Chem. B **109**, 4965 (2005).
- [83] D. L. A. de Faria, S. V. Silva, M. T. de Oliveira, J. Raman Spectrosc. **28**, 873 (1997).
- [84] Z. Cvejic, S. Rakic, A. Kremenovic, B. Antic, C. Jovalekic, P. Colomban, Solid State Sci. **8**, 799 (2006).
- [85] O. N. Shebanova, P. Lazor, J. Chem. Phys. **174**, 424 (2003).
- [86] L. Degiorgi, I. Blattermorke, P. Wachter, Phys. Rev. B **35**, 5421 (1987).
- [87] E. J. Samuelsen, O. Steinsvoll, Phys. Stat. Sol. B **61**, 615 (1974).
- [88] A. N. Chiaramonti, P. C. Stair, L. D. Marks, Surf. Sci. **586**, 38 (2005).
- [89] W. Weiss, W. Ranke, Prog. in Surf. Sci. **70**, 1 (2002).
- [90] G. D. Waddill, O. Ozturk, Surf. Sci. **575**, 35 (2005).
- [91] Ch. Schlueter, *Wachstum von Eisenoxiden auf Ag(111)*, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München (2009).
- [92] J. B. Pendry, J. Phys. C: Solid State Physics **13**, 937 (1980).
- [93] Y. Gao, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 332 (1997).
- [94] M. Aronniemi, J. Lahtinen, P. Hautojärvi, Surf. Interf. Analysis **36**, 1004 (2004).
- [95] S. I. Yi, Y. Liang, S. A. Chambers, Surf. Sci. **443**, 212 (1999).
- [96] Y. Sun, M. Ma, Y. Zhang, N. Gu, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **245**, 15 (2004).
- [97] G. Schimanke, M. Martin, Solid State Ionics **136-137**, 1235 (2000).
- [98] R. J. H. Clark, M. L. Curri, J. Molec. Struct. **440**, 105 (1998).
- [99] H. G. M. Edwards, D. W. Farwell, D. L. A. de Faria, A. F. M. Monteiro, M. C. Afonso, P. De Blasis, S. Eggers, J. Raman Spectrosc. **32**, 17 (2001).
- [100] M. A. Legodi, D. de Waal, Dyes and Pigments **74**, 161 (2007).

- [101] P. Vandenabeele, K. Castro, M. Hargreaves, L. Moens, J. M. Madariaga, H. G. M. Edwards, *Anal. Chimica Acta* **588**, 108 (2007).
- [102] M. Bauer, A. M. Gigler, C. Richter, R. W. Stark, *Microelectr. Engineering* **85**, 1443 (2008).
- [103] O. N. Shebanova, P. Lazor, *J. Raman Spectrosc.* **34**, 845 (2003).
- [104] A. Zoppi, C. Lofrumento, E. M. Castellucci, Ph. Sciau, *J. Raman Spectrosc.* **39**, 40 (2008).
- [105] H. Kato, M. Yamada, H. Yamauchi, H. Hiroyoshi, H. Takei, H. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jap.* **51**, 1769 (1982).
- [106] *mindat.org – the mineral and locality database*,
<http://www.mindat.org/min-2013.html>.
- [107] K. Fabian, S. A. McEnroe, P. Robinson, V. P. Shcherbakov, *Earth and Planetary Sci. Lett.* **268**, 339 (2008).
- [108] S. A. McEnroe, B. Carter-Stiglitz, R. J. Harrison, P. Robinson, K. Fabian, C. McCammon, *Nature nanotech.* **2**, 631 (2007).
- [109] O. Bikondoa, R. Lindsay, H. Kim, W. Moritz, G. Thornton, to be submitted .

Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle und ganz besonders Prof. Dr. Wolfgang Moritz für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können, und die exzellente Betreuung während der gesamten Zeit. Die vielen Freiräume, die er mir ließ, und die Unterstützung mit Rat und Tat, wann immer ich sie gebraucht habe, waren für den Fortschritt meiner Arbeit von unschätzbarem Wert.

Für seine Unterstützung möchte ich auch Dr. habil. Michael Winklhofer danken, der mir mit seiner Bereitschaft zu zahlreichen Diskussionen geholfen hat, ein besseres Verständnis für den Magnetismus der dünnen Schichten zu entwickeln. Der rege Austausch hat die Arbeit sehr vorangebracht.

Ohne Dr. Matthias Opel vom Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung in Garching hätte es weit weniger Daten zum Magnetismus gegeben. Ich danke ihm von Herzen für die viele Messzeit, die er mir am SQUID-Magnetometer zur Verfügung gestellt hat, sowie seine Unterstützung vor, während und nach den Messungen.

Hätte ich nicht die Möglichkeit gehabt mit Dr. Alexander M. Gigler zusammenzuarbeiten, wären die Raman-Messungen weder so erfolgreich noch so unterhaltsam gewesen. Für seine Unterstützung bei den Messungen sowie bei der Darstellung der Daten möchte ich ihm herzlich danken. Seine Bereitschaft, auf kreative Ideen einzugehen, hat mich immer wieder neu motiviert.

Meinen Dank möchte ich auch Dr. habil. Rossitza Pentcheva aussprechen, die meine Fragen zur Theorie stets gerne und verständlich beantwortet hat.

Für ihre Hilfe bei der Präparation der Substrate möchte ich Prof. Dr. Peter Gille und Renate Enders danken.

Den Teams der Elektronik- sowie der feinmechanischen Werkstatt, vor allem Max Häberle, Detlef Körner, Rainer Öllerer, Stefan Männl, Günter Hesberg und Markus Sieber, danke ich für ihre stets zügige und zuverlässige Hilfe bei allen technischen Problemen, die ich alleine nicht beheben konnte.

Meinen Doktoranden- und Diplomanden-/Master-Kollegen, unter ihnen insbesondere Katrin Otte, Narasimham Mulakaluri, Hasan Sadat Nabi, Casjen Merkel, Christoph Schlueter und Maria Wieland, danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Diskussionen auch abseits der eigenen Themengebiete. Auf die gegenseitige Unterstützung und den gemeinsamen Austausch hätte ich keinesfalls verzichten wollen.

Der European Science Foundation sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der EuroMinSci-Initiative, ohne die diese Arbeit nicht hätte durchgeführt werden können.

Ich möchte nicht versäumen, all den lieben Personen aus meinem privaten Umfeld zu danken, die sich während der Zeit, in der ich diese Arbeit angefertigt habe, mit mir gefreut und mit mir gelitten haben, die mich immer bedingungslos unterstützt

haben und ohne die ich mein Ziel sicher nicht erreicht hätte. Vielen Dank für diesen Rückhalt.

Lebenslauf

Maike Lübbe

Geburtsdatum, -ort: 17. Januar 1980, Kiel

Ausbildung

1986–1999	Grundschule, Gymnasium, Abitur (Gesamtnote 1,0) in Kiel
1999–2005	Studium der Technischen Physik an der TU München
2004–2005	Diplomandin am Walther-Meißner-Institut, Garching
August 2005	Diplom Technische Physik (Dipl.-Phys. Univ.), Gesamtnote 1,6
2006–2008	Doktorandin der Fakultät für Geowissenschaften, Department für Geo- und Umweltwissenschaften, Sektion Kristallographie, LMU München
2006–2008	Studium Fachjournalismus an der Deutschen Fachjournalisten-Schule, Berlin
April 2008	Diplom Fachjournalismus (Fachjournalistin (DFJS)), Gesamtnote 1,3
Februar 2009	Vorlage der Dissertation an der Fakultät für Geowissenschaften der LMU München

Praktika und Nebenjobs

1999	Praktikantin bei MaK Motoren GmbH & Co. KG, Kiel, 7 Wochen
1999	Praktikantin im Marinearsenal, Arsenalbetrieb Kiel, 5 Wochen
2000	Werkstudentin an der TU München, 4 Wochen
2001	Werkstudentin am MPI für Physik, München, 9 Wochen
seit 2004	Nachhilfelehrerin am Institut andrews-lernen, München