

Photoemissionsspektroskopie  
mit Anregung durch  
stehende Röntgenwellen  
an der MgO/Fe Grenzschicht

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
der Fakultät Physik der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Sven Döring

- Juni 2011 -

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Magnesiumoxid/Eisen Schichtsysteme</b>	<b>5</b>
2.1	Die innere Grenzschicht zwischen dünnen Magnesiumoxid- und Eisenfilmen	7
2.2	Die Grenzschichten zwischen Magnesiumoxid-, Edelmetall- und Eisenfilmen	9
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>11</b>
3.1	Die Grundlagen der Röntgenphotoemissionsspektroskopie XPS . . . . .	11
3.2	Röntgenmehrschichtspiegel . . . . .	18
3.3	Die Berechnung der Reflektivität von Röntgenmehrschichtspiegeln . . . . .	22
3.4	Stehende Röntgenwellen infolge von Reflexion . . . . .	24
3.4.1	Berechnung der Modulation des XPS-Signals . . . . .	26
3.4.2	Diskussion der freien Parameter des Modells . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>36</b>
4.1	Aufbau der Probensysteme auf einem Röntgenmehrschichtspiegel-Substrat	36
4.2	Der experimentelle Aufbau für Reflektivitätsmessungen . . . . .	40
4.3	XPS-Experimente im weichen Röntgenbereich . . . . .	41
4.4	XPS-Experimente im harten Röntgenbereich . . . . .	43
<b>5</b>	<b>Durchgeführte Experimente und Resultate</b>	<b>47</b>
5.1	Reflektivitätsmessungen am blanken Mehrschichtspiegel . . . . .	47
5.2	XPS-Messungen am blanken Mehrschichtspiegel . . . . .	50
5.3	XPS-Messungen am Schichtsystem Magnesiumoxid/Eisen . . . . .	57
5.4	XPS-Messungen am Schichtsystem Magnesiumoxid/Gold/Eisen . . . . .	72
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse</b>	<b>81</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung der Arbeit und Ausblick</b>	<b>86</b>

---

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>89</b>
<b>A Anhang</b>	<b>102</b>
A.1 Implementierung der Modulationsberechnung . . . . .	102
A.2 eigene Publikationen . . . . .	104
<b>Danksagung</b>	<b>107</b>

# 1 Einleitung

Often, it may be said that the interface is the device.

---

*(Aus der Nobelpreisrede von  
Herbert Kroemer [1])*

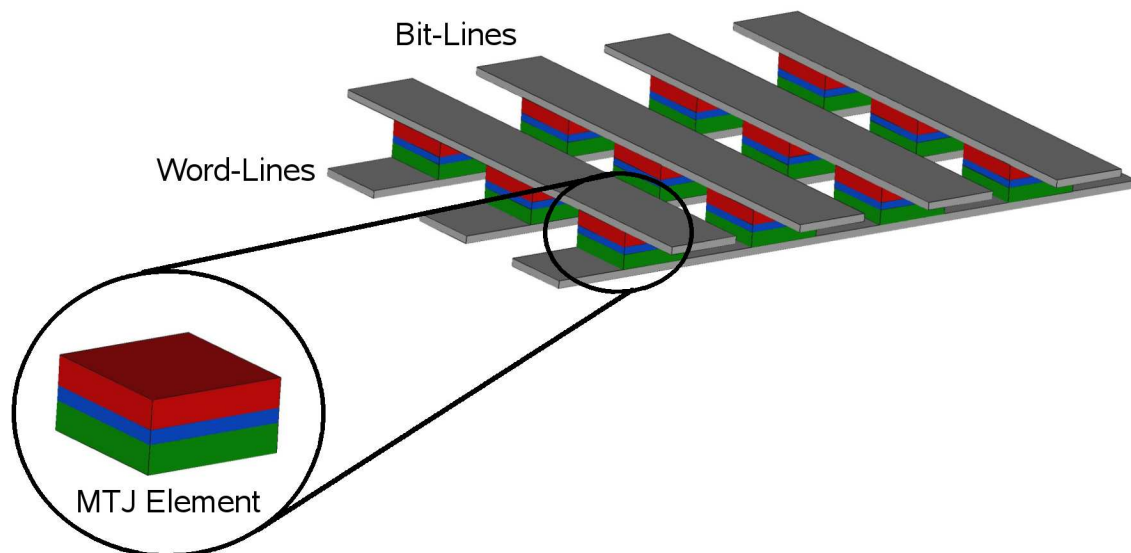
Aufgrund der fortschreitenden Miniaturisierung der modernen Nanoelektronik bestehen heute die meisten Bauteile wie beispielsweise Sensoren, Transistoren und Speicherzellen aus Systemen ultradünner Schichten verschiedenster Materialien [2, 3]. Je weiter die Dimensionen dieser Bauteile schrumpfen, desto größer werden die Einflüsse von Grenzschichteffekten auf deren Wirkungsweise [4, 5, 6]. An diesen Grenzflächen treffen die Materialien der einzelnen Komponenten zusammen - Metalle, Oxide, Nitride und Halbleiter [7, 8]. Damit gewinnt das Verständnis der Struktur der Grenzschichten zwischen dünnen Filmen aus unterschiedlichen Materialien immer mehr an Bedeutung. Durch die zunehmende Konzentration auf die Grenzschichten wurden außerdem neue physikalische Effekte entdeckt und studiert, die als reine Grenzschichteffekte identifiziert werden konnten [9]. In diesen Fällen ist die Beschaffenheit der Grenzschicht wichtiger für den Effekt als der Aufbau der dünnen Filme selbst [1].

Besondere Aufmerksamkeit erregten in den letzten Jahrzehnten nanoskalige Schichtsysteme, in denen magnetische und nichtmagnetische Materialien miteinander in Kontakt gebracht werden [4, 10]. Wichtig für das Verständnis der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern ist der Spin der Elektronen. Diese Quantenzahl kann bei Elektronen zwei verschiedene Zustände einnehmen, die als Spin-Up und Spin-Down bezeichnet werden. Die Magnetisierung eines Festkörpers, beispielsweise von Eisen, zeigt sich in der Besetzung der elektronischen Struktur. Ist das Eisen ferromagnetisch, ordnen sich im Valenzband Elektronen mit gleicher Spinausrichtung so, dass ein Ungleichgewicht zwischen Spin-Up und Spin-Down Elektronen entsteht. Somit kann die makroskopische Größe Magnetismus auf einen mikroskopischen Effekt, nämlich die Spin-Polarisation zurück geführt werden.

Der Elektronenspin liefert zusätzlich zur Ladung der Elektronen einen weiteren Freiheitsgrad. Dadurch ergeben sich viele neue Möglichkeiten für die Prozessierung und Speicherung von Informationen, die ein neues Feld der Elektronik, die sogenannte Spintronic ermöglichten [11]. Hierbei handelt es sich um eines der aktivsten Gebiete der aktuellen Forschung in der Festkörperphysik. Neuste Erkenntnisse der Grundlagenforschung kommen teilweise innerhalb weniger Jahre zur Anwendung. Die meisten der heute verwendeten Schichtsysteme mit spintronischen Eigenschaften kommen heute sowohl in den Leseköpfen von Festplatten [12] als auch in nicht-flüchtigen magnetischen RAM-Speichern, sogenannten MRAMs [13, 14] zum Einsatz. Abbildung 1.1 stellt einen MRAM schematisch dar.

Den Kern der MRAM Bauteile bilden magnetische Tunnelkontakte (englisch: **M**agnetic **T**unnel **J**unction, MTJ). Bei diesen MTJs handelt es sich um Schichtsysteme, die im Wechsel aus ferromagnetischen und nichtmetallischen Lagen aufgebaut sind. Durch die ultradünnen isolierenden Filme kann ein elektrischer Tunnelstrom fließen, der den Tunnelverbindungen ihren Namen gibt. Die Größe des Tunnelstroms ist dabei stark abhängig von der relativen Magnetisierung der ferromagnetischen Schichten auf beiden Seiten des Isolators. Durch die Messung des Tunnelstroms kann somit die Magnetisierung bestimmt werden [15].

Ein prominenter Vertreter aus der Gruppe untersuchter Materialkombinationen ist das Schichtsystem Eisen/Magnesiumoxid/Eisen [15, 16, 17, 18]. Der elektrische Tunnelstrom,



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung eines Magnetic Random Access Memory (MRAM) Bauteil [12].

der durch die isolierende Magnesiumoxidschicht fließt, ist in diesem System sehr stark abhängig von der relativen Magnetisierung der beiden Eisenschichten [19]. Dieser Effekt wird als Tunnelmagnetwiderstandseffekt bezeichnet (englisch: **T**unnel **M**agneto **R**esistance, TMR). Mittlerweile ist bekannt, dass die inneren Grenzschichten zwischen den Magnesiumoxid- und Eisenfilmen von besonderer Bedeutung für die Höhe des TMR-Effekts sind [20].

Trotz zahlreicher experimenteller und theoretischer Arbeiten sind noch immer Fragen nach der strukturellen und chemischen Beschaffenheit der Magnesiumoxid/Eisen Grenzschicht offen. Ein großes Problem bei der Untersuchung dieser internen Grenzfläche ist die Tatsache, dass sie nicht direkt zugänglich ist. So konnte beispielsweise bisher noch nicht eindeutig geklärt werden, ob sich an der Grenzfläche auf jeden Fall eine dünne Eisenoxidschicht ausbildet. Diese Oxidschicht an der Grenzfläche würde theoretischen Arbeiten zufolge den TMR-Effekt verringern [16]. In einigen Untersuchungen wurde eine solche Oxidschicht gefunden [21], in anderen Studien konnte sie nicht nachgewiesen werden [22]. Die Frage ist dabei, ob die Eisenatome mit dem Sauerstoff der Magnesiumoxidschicht reagieren oder ob sich Eisenoxid während des Herstellungsprozesses der untersuchten Probensysteme bildete. Auch der Grad der Vermischung der beiden beteiligten Materialien an ihrer Grenzfläche ist noch nicht abschließend aufgeklärt.

Mit Hilfe von Querschnitten durch ein Schichtsystem, den schrittweisen Aufbau oder alternativ durch das schrittweise Abtragen kann die Grenzschicht offengelegt und somit der Untersuchung zugänglich gemacht werden. Dabei entsteht allerdings eine neue Oberfläche und die nun offen liegende Grenzschicht muss nicht zwangsläufig die gleiche Struktur haben wie die verborgene Grenzschicht innerhalb des Schichtsystems. Eine zerstörungsfreie Untersuchungsmethode ist deshalb unabdingbar.

Die auszuwählende Untersuchungsmethode muss außerdem sensitiv auf die chemischen Zustände der Elemente an der Grenzschicht sein. Nur so kann zuverlässig festgestellt werden, ob eine Oxidation des Eisens und/oder eine Reduktion des Magnesiumoxids geschieht. Mit dieser Anforderung scheiden viele Röntgenmethoden wie die Röntgenbeugung oder die Röntgenfluoreszenzanalyse aus. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie XPS (englisch: **X**-ray **P**hotoemission **S**pectroscopy) erfüllt diese Anforderung [23].

Bei den bisher durchgeführten XPS-Experimenten zur Untersuchung der Magnesiumoxid/Eisen Grenzschichtstruktur trat das Problem auf, dass diese eigentlich außerhalb der Tiefenreichweite der Untersuchungsmethode liegt. Aus diesem Grund wurden die untersuchten Probensysteme speziell für die XPS-Messungen hergestellt. Sie unterschieden

sich dabei in ihren Dimensionen zum Teil sehr deutlich von den Probensystemen, an denen TMR-Effekte untersucht wurden. Häufig muss bezweifelt werden, dass diese im XPS-Experiment untersuchten Grenzschichten die gleichen Eigenschaften aufweisen wie die inneren Grenzflächen in technisch relevanten Schichtsystemen [24].

Erst seit einigen Jahren stehen Experimentierplätze zur Verfügung, an denen XPS-Experimente mit einer deutlich vergrößerten Untersuchungstiefe durchgeführt werden können [25, 26]. In diesen Experimenten werden tief verborgene Grenzflächen zugänglich. Gleichzeitig jedoch tritt der Nachteil auf, dass die XPS-Signale, die an der Grenzschicht emittiert werden, entweder neben den Signalen aus der übrigen Probe nicht zu finden oder nicht von diesen zu trennen sind. Um die Magnesiumoxid/Eisen Grenzschicht untersuchen zu können, musste also ein Weg gefunden werden, um die Tiefenauflösung der XPS-Messungen zu erhöhen. Diese Möglichkeit fand sich in der Anregung des XPS-Signals mit stehenden Röntgenwellen [27]. Durch die Verwendung eines Röntgenmehrschichtspiegels als Substrat des Probensystems, der durch die Interferenz des einfallenden Röntgenstrahls mit seiner Reflexion die stehende Röntgenwelle entstehen lässt, konnte der Untersuchungsmaßstab des Experiments an die Dimensionen des zu untersuchenden Systems angepasst werden [28].

Den Kern der Arbeit bilden sowohl die Untersuchungen der direkten Grenzschicht zwischen dünnen Magnesiumoxid- und Eisenfilmen als auch die Untersuchung der durch Einfügen einer Monolage Gold modifizierten Grenzschicht. Das Ziel der Experimente bestand in der Suche nach einer Eisenoxidschicht an der Grenzfläche und der Bestimmung der Breite der Vermischungszonen der beteiligten Schichten.

In Kapitel 2 werden die Probensysteme genauer beschrieben. Die technische Bedeutung des Dünnschichtsystems Magnesiumoxid/Eisen und der aktuelle Stand der Forschung wird dargestellt. Die verwendeten Methoden werden in Kapitel 3 eingeführt. Hier wird auch die analytische Methode der Datenauswertung vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Das Kapitel 4 beschreibt den Aufbau der Experimente. Die Beschreibung der Durchführung und Auswertung dieser Messungen folgt dann in Kapitel 5. Ein Vergleich der unterschiedlichen Experimente, sowie die Einordnung dieser Ergebnisse in den aktuellen Stand der Forschung auf diesem Gebiet sind in Kapitel 6 zu finden. In Kapitel 7 wird die Arbeit zusammengefasst und ein kurzer Ausblick auf mögliche weitere Untersuchungen gegeben.

## 2 Magnesiumoxid/Eisen Schichtsysteme

In den 1980er Jahren entdeckten Peter Grünberg [29, 30] und Albert Fert [31] den sogenannten **Giant Magneto Resistance (GMR) Effect**, der auf deutsch als Riesenmagnetowiderstandseffekt bekannt ist. Lässt man einen elektrischen Strom durch zwei Eisenschichten fließen, die durch eine dünne nichtmagnetische Schicht beispielsweise aus Chrom getrennt sind, so ist der elektrische Widerstand abhängig von der relativen Magnetisierung der beiden Eisenschichten. Sind die beiden Schichten parallel magnetisiert, so ist der Widerstand um bis zu 15% geringer gegenüber dem Fall, dass die Schichten antiparallel magnetisiert sind. Dieser Effekt wurde schon bald nach seiner Entdeckung verwendet, um Leseköpfe für Festplatten zu optimieren, was eine enorme Steigerung der Speicherdichten zur Folge hatte. Im Jahr 2007 erhielten Peter Grünberg und Albert Fert für ihre Arbeiten den Physik-Nobelpreis.

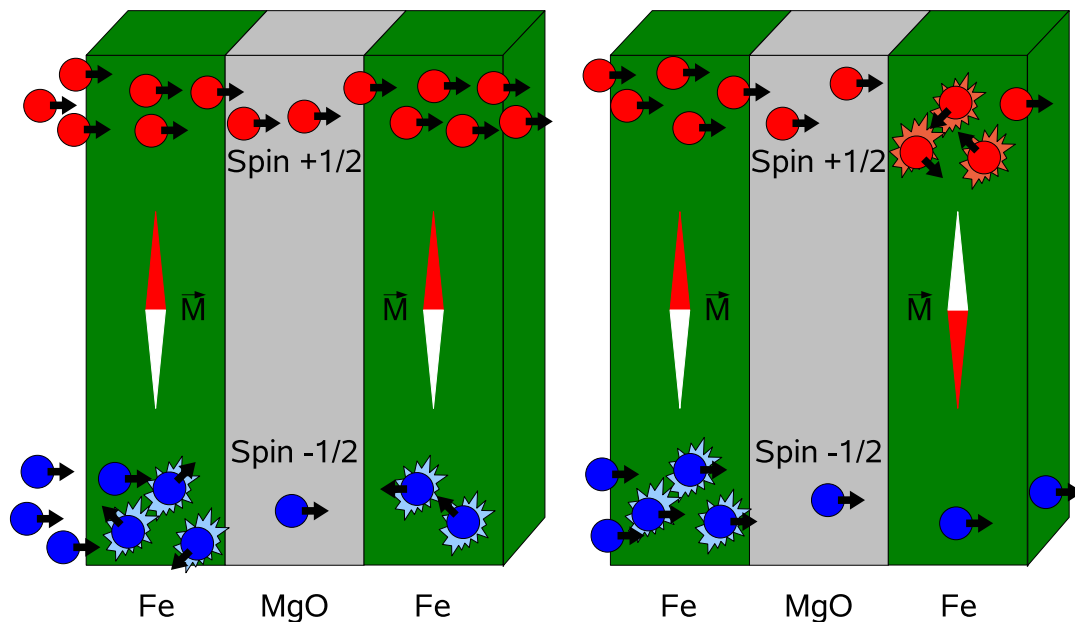
Anfang der 1990er Jahre wurde ein viel stärkerer Effekt wiederentdeckt, als die nichtmagnetische Metallschicht gegen einen ebenfalls nichtmagnetischen Isolator ausgetauscht wurde [32, 33]. Durch eine hinreichend dünne Isolationsschicht kann ein Tunnelstrom fließen. Dieser Tunnelstrom ist im Falle der magnetischen Tunnelverbindungen ebenfalls stark abhängig von der relativen Magnetisierung der äußeren Eisenschichten. Bei einem Wechsel der Magnetisierung von antiparallel zu parallel ändert sich der Strom um einen Faktor von einigen Hundert Prozent. Dieser Tunneleffekt war eigentlich schon in den 1970er Jahren entdeckt und beschrieben worden, aber da er nur bei extrem tiefen Temperaturen unterhalb des Siedepunkts von Helium zu beobachten war, wurde er zunächst nicht weiter untersucht [34].

Abbildung 2.1 verdeutlicht schematisch die Wirkungsweise des TMR-Effekts. Prinzipiell ist es den Elektronen nur dann möglich zu tunneln, wenn sie in einen freien erlaubten Zustand der anderen Elektrode gelangen können. Die Spin-Ausrichtung der Elektronen bleibt beim Tunneln durch den Isolator (grau) erhalten. Somit können auch nur die Elektronen,

die mit der richtigen Spinausrichtung starten, in der anderen Elektrode freie Zustände vorfinden. Bei ferromagnetischen Metallen befinden sich in der Regel nur für eine Spinausrichtung erlaubte Zustände in der Nähe der Fermikante. In der Abbildung finden die Elektronen mit dem Spin  $+1/2$  (rot) mögliche Zustände vor, während die Elektronen mit Spin  $-1/2$  (blau) praktisch keine freien Zustände belegen können und deshalb schon in der linken Elektrode (grün) gestreut werden. Sie können so nicht zum Tunnelstrom beitragen.

Bei antiparalleler Magnetisierung der beiden Elektroden (rechte Seite der Abbildung) kommen erneut nur die Elektronen der einen Spinausrichtung (rot) in großer Zahl an die Tunnelbarriere. Sie finden nun aber in der anderen Elektrode keine freien Zustände vor und können aus diesem Fall ebenfalls nicht zum Tunnelstrom beitragen. Diese Erklärung ist stark vereinfacht. Für ein quantitativ beschreibendes Modell muss hingegen ein anderer Ansatz gewählt werden.

M. Jullière stellte bereits in seiner Arbeit von 1975 ein Modell auf, das die Änderung des Tunnelwiderstands auf die Spinpolarisationen  $P_{L,R}$  in den linken und rechten Elektroden zurückführt [34]. Die Spinpolarisation ist durch die Anzahl der Spin-Up  $N_{L,R}^{\uparrow}$  und Spin-Down  $N_{L,R}^{\downarrow}$  Elektronen definiert als



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des TMR-Effekts. Der Tunnelstrom durch die einkristalline Magnesiumoxid Isolationsschicht hängt sehr stark von der relativen Magnetisierung  $\vec{M}$  der beiden ferromagnetischen Eisenschichten ab.

$$P_{L,R} = \frac{N_{L,R}^{\uparrow} - N_{L,R}^{\downarrow}}{N_{L,R}^{\uparrow} + N_{L,R}^{\downarrow}}. \quad (2.1)$$

Die relative Änderung des Tunnelwiderstands  $\Delta\text{TMR}$  wird ermittelt, indem die Differenz des Widerstands bei antiparalleler Magnetisierung  $R_{AP}$  und des Widerstands bei paralleler Magnetisierung  $R_P$  auf den Widerstand bei paralleler Magnetisierung der Elektroden normiert wird. Diese einzelnen Widerstände sind abhängig von der Spinpolarisation der Elektroden bei den unterschiedlichen Magnetisierungen. Somit ergibt sich

$$\Delta\text{TMR} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_L P_R}{1 - P_L P_R}. \quad (2.2)$$

Dieses einfache Modell wurde als Jullière-Modell bekannt [15]. Systeme, in denen als Tunnelbarriere beispielsweise Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Isolator verwendet wird [35], lassen sich mit diesem Modell sehr gut beschreiben.

Auf der Suche nach noch größeren TMR-Verhältnissen wurden weitere Isolatormaterialien untersucht [36]. Als die amorphen Oxide durch kristallines Magnesiumoxid  $\text{MgO}$  ersetzt wurden, konnten Änderungen des Tunnelstroms um mehrere Hundert Prozent erreicht werden [17, 18, 37]. Diese Effekte konnten nicht mehr durch das Jullière-Modell beschrieben werden und es mussten andere Erklärungsansätze gefunden werden [38]. Die bisher dargestellten Erklärungen bilden somit eine Vereinfachung, die im Falle des Systems Eisen/Magnesiumoxid/Eisen streng genommen nicht korrekt ist.

## 2.1 Die innere Grenzschicht zwischen dünnen Magnesiumoxid- und Eisenfilmen

Theoretische und experimentelle Arbeiten haben in den vergangenen Jahren zeigen können, dass der TMR-Effekt im Schichtsystem Eisen/Magnesiumoxid/Eisen hauptsächlich ein Grenzschichteffekt ist [20, 38, 39]. Bestimmte Bänder in der elektronischen Struktur des Eisens, die sogenannten  $\Delta_1$  Bänder sind für die hohen beobachteten TMR-Verhältnisse verantwortlich. Aufgrund bestimmter Symmetrien an der Grenzschicht zur Tunnelbarriere können diese an die Bänder des Magnesiumoxids ankoppeln und so einen Tunnelstrom ermöglichen. Dabei weist das  $\Delta_1$  Band direkt an der Grenzschicht eine extrem hohe Spinpolarisation auf, durch die hohe TMR-Verhältnisse möglich werden. Eine detailliertere

Beschreibung der theoretischen Grundlagen befindet sich beispielsweise in dem aktuellen Übersichtsartikel *Tunneling path toward spintronics* und den darin zitierten Arbeiten [15].

Die theoretischen Arbeiten können zusammengefasst werden zu der Aussage, dass die strukturellen, elektronischen und chemischen Eigenschaften der Grenzschichten zwischen den Eisenfilmen und der Magnesiumoxidbarriere die Stärke der Änderung des Tunnelstroms bestimmen [40, 41, 42, 43]. Insbesondere die Bildung von Eisenoxid FeO an der Grenzschicht hat großen Einfluss auf die elektronische Bandstruktur und damit direkt auf die Stärke des TMR-Effekts [16, 44, 45, 46]. Auch der Einfluss der Zusammensetzung der ferromagnetischen Elektroden wurde gründlich studiert [47, 48, 49, 50, 51, 52].

Schon seit vielen Jahren wird in der aktuellen Forschung diskutiert, ob und unter welchen Bedingungen sich ein Eisenoxidfilm an der Grenzschicht ausbildet [22, 53, 54]. Besonders Photoemissionsexperimente haben sich als effektives Analyseinstrument bewährt [21, 24, 55, 56]. Diese Experimente können anhand chemischer Verschiebungen der Signale im Spektrum feststellen, ob sich auf einer sauberen Eisenoberfläche Eisenoxid bildet. Schon geringe Konzentrationen in der Nähe der Oberfläche können damit prinzipiell detektiert werden [57]. Mit der Oberflächensensitivität ist aber auch ein Nachteil der Methode verknüpft: Sie ist nur innerhalb der ersten Atomlagen einsetzbar. Die Ausdringtiefe der Photoelektronen liegt in den meisten Experimenten bei wenigen Ångström.

Aus diesem Grund wurden viele Experimente so durchgeführt, dass auf einer sauberen Eisenoberfläche ein Magnesiumoxidfilm *in-situ* aufgewachsen wurde [58]. In der Regel wurde der Magnesiumoxidfilm gebildet, indem metallisches Magnesium in einer Ultrahochvakuumkammer verdampft wurde, während gleichzeitig geringe Mengen molekularer Sauerstoff in die Kammer eingelassen wurden. Dieser Sauerstoff reagiert mit Magnesium in der Gasphase und auf der Eisenoberfläche lagert sich das gewünschte Magnesiumoxid an.

Entscheidend für die Bildung von Eisenoxid an der Grenzschicht ist dabei, ob sich Sauerstoff direkt mit der Eisenoberfläche verbinden kann. Bei dieser gerade beschriebenen Methode ist die Wahrscheinlichkeit relativ hoch, dass ungebundener Sauerstoff mit dem Eisenfilm in Berührung kommt und reagieren kann. Dementsprechend fanden auch viele Experimente eine Eisenoxidschicht an der Grenzfläche.

Die meisten Proben allerdings, die nicht für gesonderte Photoemissionsexperimente hergestellt werden, sondern an denen der TMR-Effekt gemessen werden soll, werden ähnlich hergestellt wie die technologisch relevanten Bauteile. Bei deren Herstellung wird Magnesiumoxid direkt aufgewachsen [50]. Dazu wird entweder stöchiometrisches Magnesiumoxid-

granulat durch Heizen verdampft oder von einem Sputter-Target mit einem Elektronenstrahl in die Gasphase gebracht. In der Kammer befindet sich bei diesem Verfahren nahezu kein Sauerstoffrestgas, das mit der Eisenoberfläche reagieren kann.

Den Kern dieser Arbeit bildet die Analyse der Grenzflächen solcher Magnesiumoxid/Eisen Schichtsysteme. Als Substrat wurden Röntgenspiegel verwendet, auf denen dann die einzelnen Metall- und Isolatorschichten unter Ultrahochvakuumbedingungen aufgebracht wurden. Die Wachstumsraten und Schichtdicken wurden aus Wachstumsprotokollen übernommen, mit denen Eisen/Magnesiumoxid/Eisen Schichtsysteme hergestellt worden waren, an denen der TMR-Effekt untersucht worden ist. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Grenzschichten in diesen Mehrschichtsystemen den Grenzschichten entsprechen, wie sie in realen Tunnelkontakten vorliegen.

## 2.2 Die Grenzschichten zwischen Magnesiumoxid-, Edelmetall- und Eisenfilmen

Um die Bildung von Eisenoxid an den Grenzschichten zu verhindern, ist vorgeschlagen worden, extrem dünne Filme von Edelmetallen zwischen die Eisenschichten und die Magnesiumoxidschicht einzubringen [59]. Theoretisch untersucht wurde bereits die Wirkung von einer Monolage Gold [60] und einer ebenso dünnen Schicht Silber [61]. Aufgrund dieser theoretischen Arbeiten wird erwartet, dass die Oxidation des Eisenfilms verhindert und eine Steigerung des TMR-Verhältnisses erreicht werden kann. Vor einer experimentellen Umsetzung der Vorschläge sollte zunächst untersucht werden, ob es wirklich möglich ist, diese Schichtsysteme herzustellen.

Für das Schichtwachstum stellt sich die Frage, ob das Edelmetall eine geschlossene Monolage auf einem ferromagnetischen Metallfilm ausbildet. Die polykristalline Eisenschicht ist auf einer makroskopischen Längenskala sicherlich nicht perfekt glatt. Bereits mikroskopisch werden sich Versetzungen auf der Oberfläche finden lassen. Hier gilt es zu untersuchen, ob sich das Edelmetall gerade an diesen Kanten bevorzugt anlagert oder ob sich eine glatte Schicht ausbilden kann. Nur eine geschlossene Schicht kann eine mögliche Oxidation des Eisens komplett verhindern.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente bieten nicht nur die Möglichkeit, ein elementspezifisches und chemisch sensitives Tiefenprofil der Proben zu erstellen. Die Photoemissionsmessungen können darüber hinaus auch bei diesen Mehrschichtsystemen dazu

verwendet werden, nach der Bildung von Eisenoxid an der verborgenen Grenzschicht zu suchen. Ein Nachteil der hier verwendeten Methode ist jedoch, dass Löcher im Edelmetallfilm sich nur indirekt nachweisen lassen. Die Rauigkeit des Metallfilms wird in den Experimenten dieser Arbeit hingegen sehr genau bestimmt. Eine hohe Rauigkeit bedeutet dabei, dass der dünne Film unmöglich geschlossen sein kann. Vielmehr handelt es sich dann um ein Inselwachstum. Die Menge des aufgetragenen Edelmetalls reicht in diesem Fall nicht dazu aus, dass sich ein geschlossener Film ausbilden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Mehrschichtsystem Magnesiumoxid/Gold/Eisen untersucht. Die Probensysteme wurden im Ultrahochvakuum auf einem Röntgenmehrschichtspiegel als Substrat aufgedampft, um an ihnen Photoemissionsexperimente mit Anregung durch stehende Röntgenwellen durchzuführen.

# 3 Theoretische Grundlagen

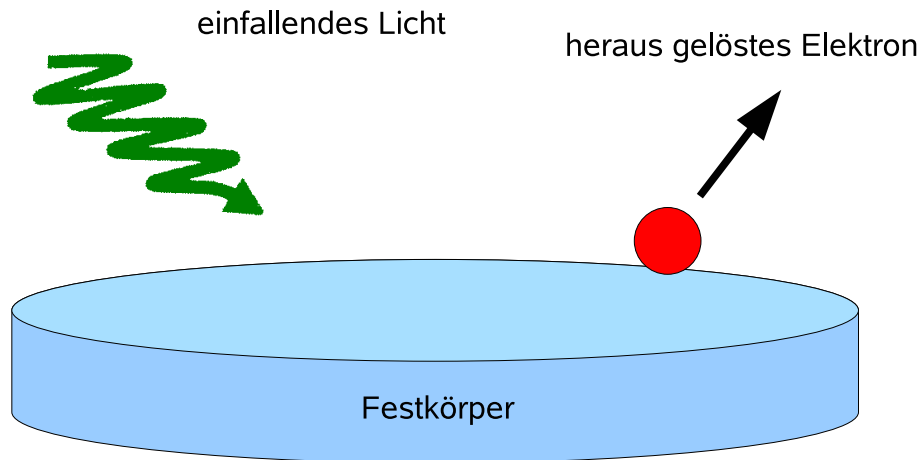
Der erste Teil dieses Kapitels befasst sich mit der Methode der Photoemissionsspektroskopie im Allgemeinen. Diese Methode ist die Basis der Experimente mit stehenden Röntgenwellen, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden.

Im Anschluss daran werden in Unterkapitel 3.2 charakteristische Eigenschaften von den Röntgenmehrschichtspiegeln beschrieben, die in den Experimenten verwendet wurden. Die Vorteile bei der Verwendung dieser Art von Spiegeln werden besonders deutlich, wenn ihre Reflektivität betrachtet wird. Die Grundzüge der röntgenoptischen Berechnungen werden in Unterkapitel 3.3 dargestellt.

In Unterkapitel 3.4 folgen die Betrachtungen stehender Röntgenwellen und die Berechnung der Modulation des Photoemissionssignals, die sich durch die stehende Welle ergibt. Bei diesen Berechnungen handelt es sich um einen analytischen Ansatz, der im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und mit den vorherigen numerischen Berechnungen verglichen wurde. Die Diskussion der freien Parameter, die in die Berechnung eingehen, erfolgt ebenfalls in diesem Unterkapitel.

## 3.1 Die Grundlagen der Röntgenphotoemissionsspektroskopie XPS

Grundlage für die Photoemissionsspektroskopie ist der äußere Photoeffekt. Dieser wurde in den 80er Jahren des 19. Jahrhunderts von Heinrich Hertz [62] und Wilhelm Hallwachs [63] entdeckt und beschrieben. Eine theoretische Erklärung erfolgte erst 1905 durch Albert Einstein [64]. Der Photoeffekt beschreibt, dass Licht unter bestimmten Bedingungen Elektronen aus einem Festkörper herauslösen kann. Diese Elektronen werden als Photoelektronen bezeichnet. Abbildung 3.1 zeigt diesen Effekt schematisch.



**Abbildung 3.1:** Äußerer Photoeffekt. Einfallendes Licht ausreichend hoher Energie löst aus einem Festkörper Elektronen heraus, die sogenannten Photoelektronen.

Die ersten Experimente zum Photoeffekt zeigten, dass die kinetische Energie der herausgelösten Elektronen von der Energie der einfallenden Strahlung abhängt. Diese Beobachtung und die Arbeiten von Max Planck [65] führten zu der theoretischen Beschreibung durch Albert Einstein. Er fand den Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  der Photoelektronen und der Energie  $h\nu$  des einfallenden Lichts. Die kinetische Energie entspricht der Differenz zwischen der Photonenenergie und der Bindungsenergie  $E_{\text{bin}}$  der Elektronen im Festkörper. Die kinetische Energie wird außerdem noch durch die Austrittsarbeit  $\Phi$  verringert, welche die Photoelektronen leisten, wenn sie den Festkörper verlassen,

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bin}} - \Phi. \quad (3.1)$$

Aus dem Photoeffekt wurde die Photoemissionsspektroskopie entwickelt [66, 67, 23]. Dabei wird eine Probe mit monochromatischem Licht angeregt und die Photoelektronen werden energieaufgelöst detektiert. Der Photoeffekt ist dabei nur der Basisansatz einer vollständigen Theorie, mit der die unterschiedlichen Aspekte der Methode heute beschrieben werden. Mit Hilfe der verschiedenen Arten der Photoemissionsspektroskopie werden hauptsächlich die elektronischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung von

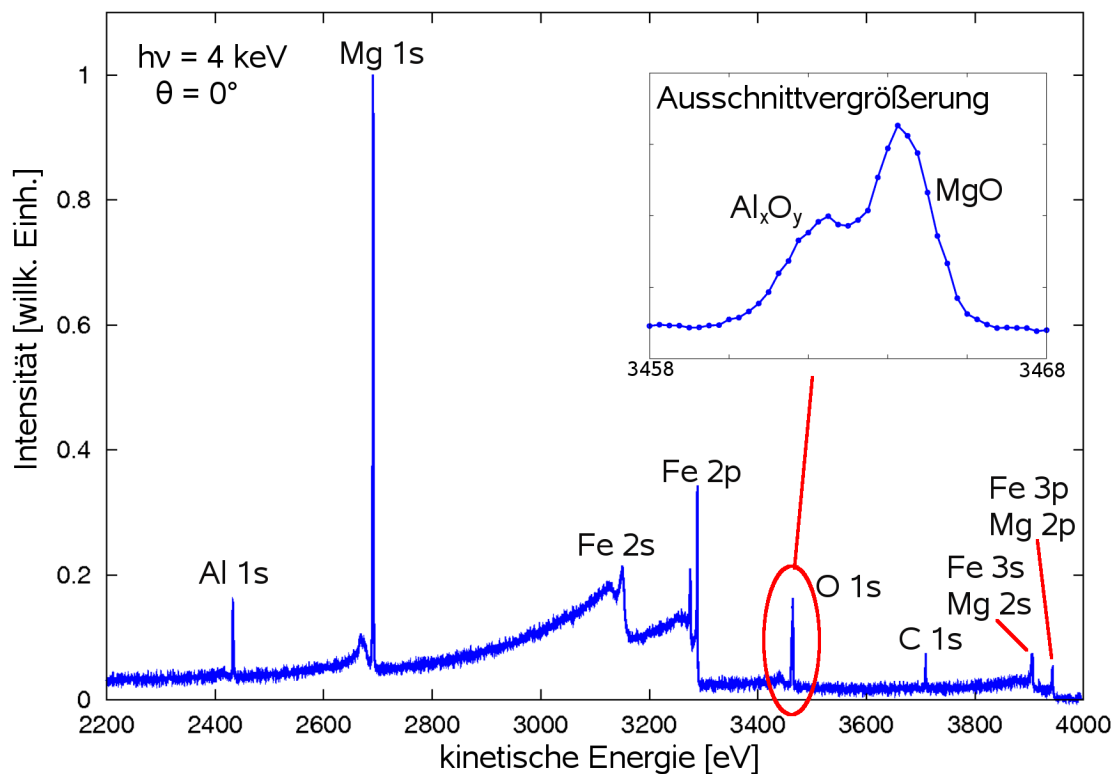
Festkörpern untersucht. Aber auch magnetische Eigenschaften und einige andere physikalische Eigenschaften können unter bestimmten Bedingungen untersucht werden, wie in einem aktuellen Übersichtsartikel von C. S. Fadley dargestellt wird [23].

Geschieht die Anregung der Photoelektronen mit Röntgenstrahlung, wird die Methode als Röntgenphotoemissionsspektroskopie XPS bezeichnet (englisch: **X**-ray **P**hotoemission **S**pectroscopy). Diese Methode eignet sich sehr gut, um die Bindungsenergien der kernnahen Elektronen zu vermessen, der sogenannten Rumpfniveaus. Da diese Bindungsenergien elementspezifisch sind, lässt sich so die chemische Zusammensetzung der Probe untersuchen.

Alle XPS-Experimente müssen im Ultrahochvakuum durchgeführt werden, damit die Photoelektronen von der Probe ins Spektrometer gelangen können, ohne zuvor in der Luft absorbiert zu werden. Außerdem ist die Methode sehr oberflächensensitiv und eine Kontamination der Oberfläche, die ein XPS-Experiment unmöglich macht, kann nur im Vakuum vermieden werden. Bei Experimenten mit Anregung durch Synchrotronstrahlung kommt noch hinzu, dass der Speicherring evakuiert sein muss und dass sich damit der Quellpunkt der Strahlung ebenfalls im Ultrahochvakuum befindet. Auch die gesamte Strahllinie zwischen dem Speicherring und der Experimentierkammer wird in diesem Vakuumbereich gehalten, um eine Absorption des Röntgenlichts an Fenstern zu vermeiden.

Abbildung 3.2 zeigt ein typisches XPS-Spektrum eines Magnesiumoxid/Eisen Schichtsystems, das im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurde. Die Anzahl der Photoelektronen stellt die Intensität des XPS-Signals dar und wird in Abhängigkeit von der kinetischen Energie aufgetragen. Die einzelnen XPS-Signale erscheinen im Spektrum als scharfe Linien, die jeweils einem bestimmten Bindungszustand zugeordnet werden. Damit wird die chemische Zusammensetzung des untersuchten Probensystems eindeutig identifiziert. In Kapitel 5.3 wird dieses Spektrum und die Zusammensetzung der Probe im Detail diskutiert, hier dient es zunächst nur als Beispiel für ein typisches XPS-Spektrum.

Die Anzahl der gemessenen Photoelektronen als Funktion der Bindungsenergie ist von mehreren apparativen Faktoren abhängig und kann nicht ohne weiteres von einem Experiment zum anderen übertragen werden. Die tatsächlich gemessene Intensität ist deshalb nicht relevant und in der Darstellung des Spektrums wird in der Regel eine willkürliche Normierung verwendet. Es muss nur deutlich werden, ob die Intensitätsachse linear oder logarithmisch skaliert wurde. Auf der Energieachse kann sowohl die kinetische Energie als auch die Bindungsenergie aufgetragen werden. Üblicherweise wird die Energie in Elektronenvolt (eV) angegeben. Die Anregungsenergie  $h\nu$  muss ebenfalls angegeben werden.



**Abbildung 3.2:** Typisches XPS-Spektrum. Die einzelnen scharfen Linien lassen sich bestimmten Elementen eindeutig zuordnen. Das eingefasste Bild stellt eine Vergrößerung des O 1s Signals dar, um eine Aufspaltung aufgrund einer chemischen Verschiebung zu zeigen. Die Details des Spektrums werden in Kapitel 5.3 diskutiert.

Zusammen mit dem Austrittswinkel  $\theta^\dagger$ , der in der Regel als Abweichung von der Oberflächennormalen der Probe angegeben wird, lässt die Anregungsenergie Rückschlüsse auf die Austrittstiefe der Photoelektronen zu.

Die Bindungsenergien lassen sich mit Hilfe von Tabellenwerken [68, 69] den chemischen Bindungszuständen der Elemente zuordnen. Dabei geschieht die Zuordnung nicht nur zu einem bestimmten Element sondern auch zu dem jeweiligen Atomorbital, aus dem die Photoelektronen emittiert werden. Die O 1s Linie im Spektrum beispielsweise wird durch Photoelektronen gebildet, die im 1s Orbital des Sauerstoffs in der Probe gebunden waren. Die Zuordnung der Linien zu den chemischen Elementen wird dadurch weiter

<sup>†</sup>Der Winkel  $\theta$  wird hier nur verwendet, um den Austrittswinkel der Elektronen anzugeben. Der Einfallswinkel der Strahlung wird mit dem Symbol  $\vartheta$  bezeichnet und zwischen dem einfallenden Röntgenstrahl und der Probenoberfläche gemessen.

abgesichert, dass besonders die Elemente mit hoher Kernladungszahl mehrere Linien im Spektrum hervorrufen. Ist die Zuordnung einer einzelnen Linie eventuell nicht eindeutig, weil mehrere Elemente bei ähnlichen Bindungsenergien Signale aufweisen, so wird durch die Zuordnung weiterer Linien des gleichen Elements die Identifizierung eindeutig. Am Beispiel des Elements Eisen wird das in diesem Spektrum deutlich. Neben der Fe 2s Linie können ebenfalls die Fe 2p, Fe 3s und Fe 3p Signale im Spektrum identifiziert werden.

Das Fe 2p Signal spaltet im Spektrum deutlich sichtbar in zwei Linien auf. Diese beiden spektralen Beiträge werden als Fe 2p<sub>1/2</sub> und Fe 2p<sub>3/2</sub> bezeichnet. Es handelt sich um die Energieaufspaltung aufgrund der sogenannten Spin-Orbit Kopplung [70]. In Orbitalen mit einem Bahndrehimpuls  $l \geq 1$  sind die Bindungszustände der Elektronen entartet. Der Bahndrehimpuls  $l$  wechselwirkt in diesen Fällen mit dem Spin  $s$  der Elektronen und führt so zu  $2j + 1$  verschiedenen Zuständen, die durch die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses  $j = l \pm s$  charakterisiert werden. Diese Zustände führen im XPS-Spektrum zu einem Dublett, also zu zwei verschieden intensiven Signalen mit unterschiedlichen Bindungsenergien. Das Verhältnis der Intensitäten  $I_{j=l-s}$  und  $I_{j=l+s}$  dieser beiden Linien ist abhängig vom Bahndrehimpuls  $l$  und ergibt sich als

$$\frac{I_{j=l-s}}{I_{j=l+s}} = \frac{2(l - 1/2) + 1}{2(l + 1/2) + 1} = \frac{l}{l + 1}. \quad (3.2)$$

Für Photoelektronen aus einem p-Orbital ( $l = 1$ ) ergibt sich damit ein Verhältnis von 1:2, während die Linien von d-Elektronen ( $l = 2$ ) mit einem Intensitätsverhältnis von 2:3 aufspalten.

Bei einer hinreichenden experimentellen Auflösung lässt sich auch die sogenannte chemische Verschiebung der Linien beobachten. Die einzelnen Signale verschieben sich im Spektrum je nach chemischer Bindung und Umgebung des emittierenden Atoms. So spaltet das O 1s Signal in diesem Beispielspektrum auf in zwei Signale, die Magnesiumoxid und Aluminiumoxid zugeordnet werden können. Die Bindungsenergien der Elektronen im Sauerstoff unterscheiden sich in den beiden Oxiden leicht voneinander. Da aus beiden Oxiden Photoelektronen emittiert werden, finden sich beide Linien nah beieinander im Spektrum. Um diese Aufspaltung zu zeigen, wurde eine Vergrößerung des O 1s Signals in Abbildung 3.2 eingezeichnet.

Die Form der XPS-Signale wird in dieser Vergrößerung ebenfalls deutlich. Sie ergibt sich aus einer Faltung der natürlichen Linienform, die sich in den meisten Fällen durch eine Lorentz-Funktion beschreiben lässt, mit der experimentellen Auflösung des gesamten

Versuchsaufbaus [71, 72]. Diese experimentelle Auflösung wird sowohl von der Energieauflösung der Lichtquelle beeinflusst, als auch von der Energieauflösung des Spektrometers. Insgesamt ergibt sich eine gaußförmige Verbreiterung der natürlichen Linienform. Die Faltung aus diesen beiden Funktionen wird als Voigt-Funktion bezeichnet und ist ebenso wie die Gauß- und Lorentz-Funktionen symmetrisch. Die Signalform von Metallen ist in der Regel jedoch nicht symmetrisch und wird deshalb durch entsprechend abgewandelte Funktionen beschrieben [73, 74]. Diese Asymmetrie wird hauptsächlich durch die Wechselwirkung der austretenden Photoelektronen mit Elektronen im Leitungsband verursacht.

Ein emittiertes Photoelektron hinterlässt in der Atomhülle ein Loch, das in der Regel von einem anderen Elektron des gleichen Atoms aufgefüllt wird, das weniger stark gebunden ist. Für dieses Elektron ändert sich damit die Bindungsenergie und der Unterschied zwischen diesen beiden Bindungsenergien wird frei. Diese Energie kann auf zwei unterschiedliche Arten abgegeben werden. Zum einen kann das Atom ein Photon emittieren, das den Energieunterschied abführt. Die Energie des Photons ist damit abhängig von der Differenz der Bindungsenergien der beiden beteiligten Niveaus und somit abhängig vom emittierenden Element. Diese Art der Strahlung wird als Fluoreszenz bezeichnet und bildet die Grundlage für die Röntgenfluoreszenzspektroskopie [75], auf die hier aber nicht weiter eingegangen werden soll.

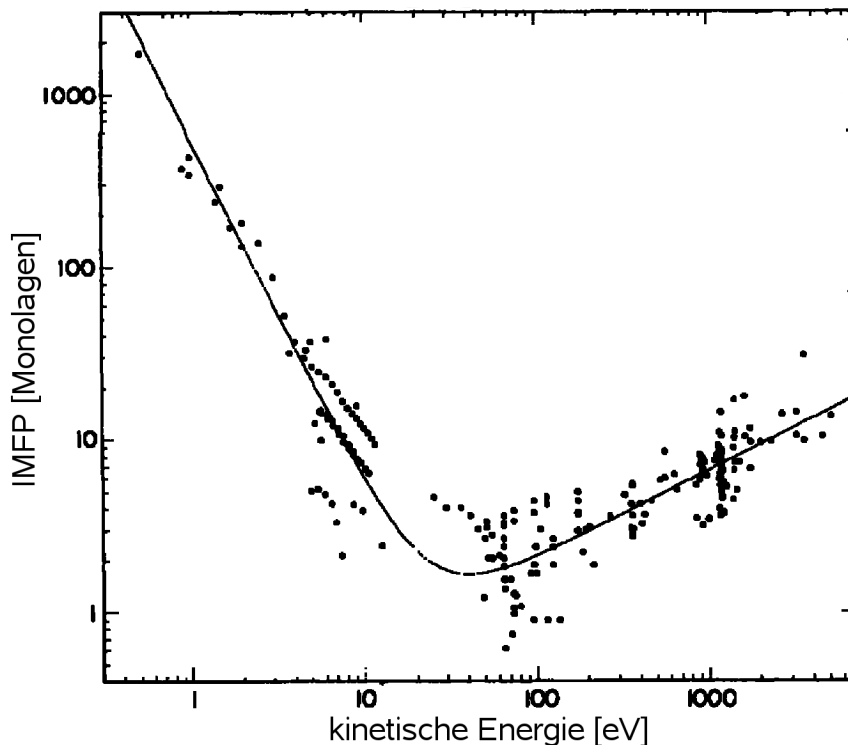
Eine andere Möglichkeit, wie das Atom die frei gewordene Energie abgibt, besteht in der Emission eines weiteren Elektrons. Der Prozess wird als Auger-Prozess bezeichnet und bildet die Grundlage der Auger-Elektronenspektroskopie [76, 77, 78]. Das Auger-Elektron wird angeregt mit dem Unterschied der Bindungsenergien, zwischen denen das auffüllende Elektron wechselt. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons ergibt sich als eben dieser Energieunterschied vermindert um die Bindungsenergie des emittierten Elektrons. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons ist damit unabhängig von der Anregungsenergie des ursprünglich emittierten Photoelektrons. Um im XPS-Spektrum zwischen Photoemissions- und Auger-Signalen zu unterscheiden, kann die Anregungsenergie verändert werden. Die kinetische Energie der Photoelektronen folgt dieser Änderung, während die Energie der Auger-Elektronen konstant bleibt.

Grundsätzlich eignet sich die Photoemissionsspektroskopie nur für die Untersuchung oberflächennaher Bereiche einer Probe. Die Strecke, die freie Elektronen im Festkörper zurücklegen können, wird hauptsächlich durch die inelastische mittlere freie Weglänge  $\lambda_e$  (oder häufig auch IMFP für englisch: **I**nelastic **M**ean **F**ree **P**ath) begrenzt. Diese Länge gibt die mittlere Strecke an, die ein Elektron im Festkörper zurücklegen kann, bevor es inelastisch gestreut wird und somit einen Teil seiner kinetischen Energie verliert.

Die ursprüngliche Intensität  $I_0$  des XPS-Signals nimmt exponentiell mit dem von den Elektronen in der Probe zurück gelegten Weg  $s$  ab. Für die gedämpfte Intensität  $I(s)$  ergibt sich somit

$$I(s) = I_0 \cdot e^{-\frac{s}{\lambda_e}}. \quad (3.3)$$

Die inelastische mittlere freie Weglänge  $\lambda_e$  hängt sehr stark von der kinetischen Energie der Elektronen ab [79]: Elektronen mit einer sehr geringen kinetischen Energie können nur wenige Arten von inelastischen Anregungen wie Plasmonen und Phononen verursachen. Ihre inelastische mittlere freie Weglänge ist entsprechend groß. Mit zunehmender kinetischer Energie werden diese inelastischen Anregungen möglich und  $\lambda_e$  sinkt deutlich. Bei einer kinetischen Energie der Photoelektronen zwischen 10 und 100 eV liegt die inelastische mittlere freie Weglänge bei wenigen Ångström. Mit weiter zunehmender kinetischer Energie der Elektronen sinkt der Wechselwirkungsquerschnitt für die inelastischen Anregungen und  $\lambda_e$  steigt an. Diesen Verlauf verdeutlicht in Abbildung 3.3 die sogenannte Universalkurve.



**Abbildung 3.3:** Inelastische mittlere freie Weglänge IMFP, aufgetragen gegen die kinetische Energie der Elektronen [79].

Die einzelnen Punkte in Abbildung 3.3 stellen Messwerte dar, die aus Experimenten mit verschiedenen Materialien gewonnen wurden. Trotzdem liegen sie alle dicht an der Universalkurve. Erst in den letzten Jahren wurde deutlich, dass sich die freien Weglängen in unterschiedlichen Materialien bei hohen kinetischen Energien zum Teil deutlich unterscheiden [80].

Um auch Schichten einer Probe zu untersuchen, die tiefer unter der Oberfläche liegen, wird die kinetische Energie der Photoelektronen erhöht [25]. Für diese Experimente wurde die Bezeichnung HAXPES (englisch: **H**ard **X**-ray **P**hoto**E**mission **S**pectroscopy) eingeführt [26]. Die Anregung geschieht mit Röntgenstrahlung einer Energie von mehreren keV. So vergrößert sich beispielsweise die inelastische mittlere freie Weglänge des O 1s Signals von 5,8 Å bei  $h\nu = 650$  eV auf 58,2 Å bei einer Anregungsenergie von  $h\nu = 4$  keV [81].

Aus der Abhängigkeit der maximalen Untersuchungstiefe von der Anregungsenergie ergibt sich die Unterteilung in weiche und harte Röntgenstrahlung für XPS-Experimente. Die Strahlung, mit der Photoelektronen im Bereich des Minimums der mittleren freien Weglänge angeregt werden, wird als weich bezeichnet, während bereits Strahlung ab einer Photonenenergie von  $h\nu \geq 2$  keV häufig schon als harte Röntgenstrahlung bezeichnet wird [82].

In den letzten Jahren entstanden mehrere Experimentierplätze an verschiedenen Synchrotronstrahlungsquellen, die für Photoemission bei hohen Anregungsenergien optimiert wurden [83, 82]. In Kapitel 4.4 wird die Anlage am BESSY II Speicherring, die für diese Experimente ausgelegt wurde, vorgestellt.

## 3.2 Röntgenmehrschichtspiegel

Röntgenstrahlung dringt in der Regel tief in Materie ein. Diese Eigenschaft wird in vielen Bereichen eingesetzt, wie z.B. beim Durchleuchten von Werkstücken, Gepäck oder auch Menschen in der Medizin. Die Eindringtiefe hängt dabei nicht nur von der bestrahlten Materie ab, sondern auch von der Energie der verwendeten Strahlung. Die weiche Röntgenstrahlung, die für XPS-Experimente verwendet wird, hat nur eine sehr geringe Eindringtiefe von wenigen  $\mu\text{m}$ . Dennoch dringt auch diese Strahlung in das Material ein und wird nahezu nicht reflektiert. Um für die Experimente im Rahmen dieser Arbeit dennoch eine Reflexion zu erzeugen, die ausreicht, um eine deutlich modulierte stehende Röntgenwelle zu erhalten, werden Mehrschichtspiegel verwendet [84].

Diese Spiegel wurden ursprünglich für andere technische Anwendungen entwickelt. So werden sie in der Lithographie mit kurzwelligem Licht von 13,5 nm eingesetzt, in der Mikroskopie im sogenannten Wasserfenster im Bereich von wenigen Nanometern Wellenlänge und auch in der Astronomie. Ein Einsatz bei zukünftigen Experimenten mit Röntgenlasern wie den Freie-Elektronen-Röntgenlasern (XFEL) ist ebenfalls möglich [85].

Röntgenmehrschichtspiegel bestehen aus vielen Schichten, in denen jeweils abwechselnd ein optisch dichtes Medium und ein optisch dünnes Medium aufgebracht wird. Optisch dicht und dünn bezieht sich dabei auf die Eigenschaften des Materials für die verwendete Röntgenstrahlenergie. An den einzelnen Grenzflächen zwischen den Schichten des Spiegels wird jeweils ein Teil der einfallenden Strahlung reflektiert und ein Teil transmittiert. Vom transmittierten Teil wird dann an der nächsten Grenzfläche wiederum ein Teil reflektiert und der Rest weiter transmittiert. Die reflektierten Anteile können sich bei einer bestimmten Energie und einem damit verknüpften Einfallswinkel, dem sogenannten Bragg-Winkel  $\vartheta_{Bragg}$  konstruktiv überlagern [86]. Die Verknüpfung zwischen der Wellenlänge der Röntgenstrahlung  $\lambda_x$  und dem Bragg-Winkel der Ordnung  $n$  wird durch die Bragg-Bedingung hergestellt, in die ebenfalls die Periodizität des Mehrschichtspiegels  $\lambda_{ML}$  als Faktor eingeht,

$$\lambda_x = \lambda_{ML} \cdot 2 \cdot n \cdot \sin(\vartheta_{Bragg}). \quad (3.4)$$

An dieser Stelle ist anzumerken, dass der Einfallswinkel  $\vartheta$  zwischen der Probenoberfläche und dem einfallenden Röntgenstrahl gemessen wird. In der Röntgenoptik ist diese Konvention im Gegensatz zur Optik im sichtbaren Bereich üblich. Auf die weitere Bedeutung dieser Gleichung für Experimente mit stehenden Röntgenwellen wird in Kapitel 3.4 genauer eingegangen.

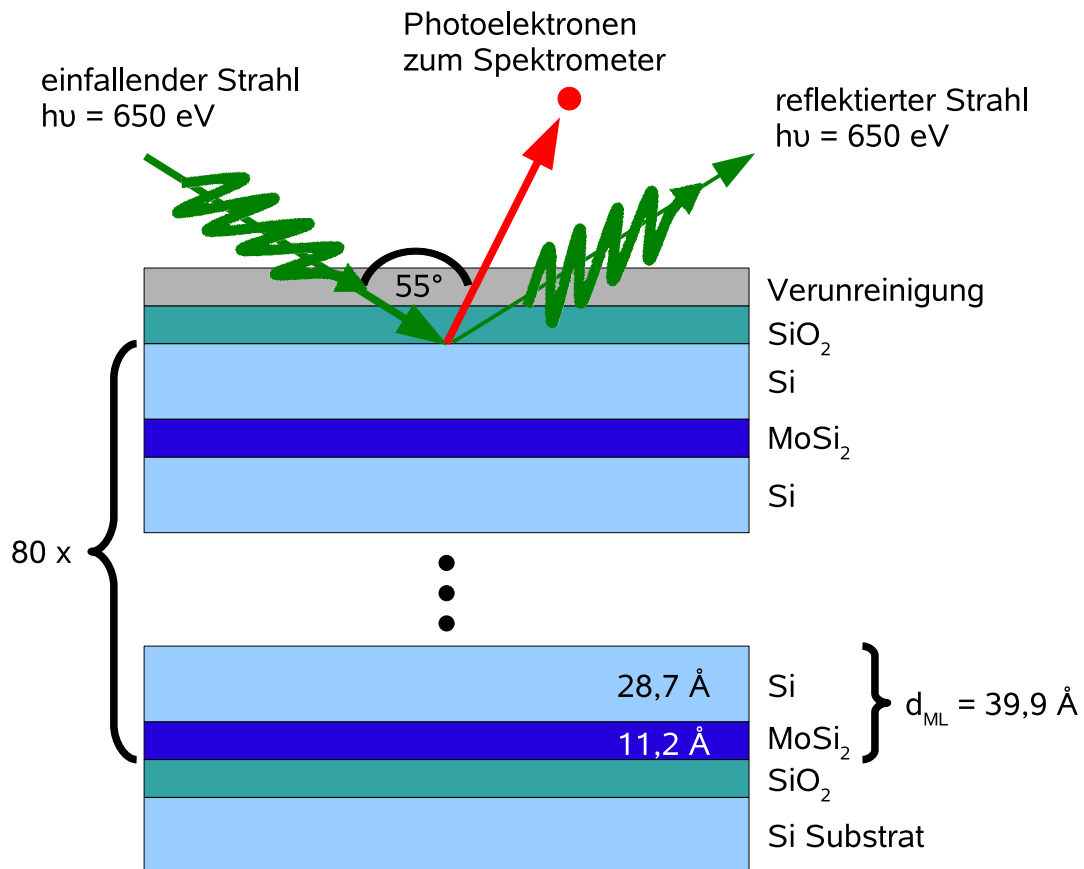
Der Anteil der Strahlung, der an jeder Grenzfläche jeweils reflektiert wird, ist umso größer, je stärker der Unterschied der Brechungsindizes der beteiligten Schichten ist [87]. Daher ist es von Vorteil, optisch dichte und dünne Materialien zu kombinieren, deren Brechungsindizes sich möglichst stark unterscheiden. In Bezug auf Röntgenstrahlung bedeutet das im Allgemeinen, Elemente mit hoher und niedriger Kernladungszahl und Elektronendichte zu kombinieren. Allerdings muss beachtet werden, dass der Brechungsindex im Röntgenbereich stark energieabhängig ist. Daher wird bereits mit der Auswahl der Materialien festgelegt, in welchem Energiebereich ein Röntgenspiegel besonders effektiv einsetzbar ist [84, 85].

In einem Mehrschichtröntgenspiegel weisen alle optisch dünnen Lagen jeweils die gleiche Schichtdicke auf, ebenso die optisch dichten Schichten. Dabei sind üblicherweise die optisch dichten Lagen schmäler als die optisch dünnen [88]. Die Grenzschicht zwischen den einzelnen Schichten muss möglichst glatt sein. Je größer die Rauigkeit ist, desto geringer fällt die Reflektivität aus [89]. Diese Rauigkeit wächst bei der Herstellung mit der Anzahl der Schichten. Gleichzeitig steigt die Reflektivität mit der Anzahl der Schichten an. Bei der Herstellung der Spiegel muss also ein Kompromiss gefunden werden zwischen möglichst vielen Materiallagen und einer geringen Rauigkeit. Je nach Materialkombination können einige Hundert Doppellagen mit einer Rauigkeit von wenigen Ångström produziert werden [85].

Die Spiegel, auf die die in dieser Arbeit untersuchten Probensysteme aufgebracht worden waren, bestehen aus Silizium Si und Molybdändisilizid  $\text{MoSi}_2$  Schichten. Abbildung 3.4 zeigt einen solchen Spiegel als Schemazeichnung. Als Substrat wird ein Siliziumwafer verwendet. Die Siliziumlagen als optisch dünne Schichten sind jeweils  $28,7 \text{ \AA}$  dick, während die optisch dichten Molybdändisilizidschichten jeweils nur eine Dicke von  $11,2 \text{ \AA}$  aufweisen. Insgesamt besteht der Spiegel aus 80 Doppellagen mit einer Periodizität von  $39,9 \text{ \AA}$ . Die Schichtfolge wird mit einer Siliziumschicht beendet. An Umgebungsluft oxidiert diese Schicht und bildet somit eine dünne Schutzschicht aus, unter der der Spiegel vor Umwelteinflüssen gut geschützt ist und somit problemlos auch längere Zeit gelagert werden kann.

Die Rauigkeit der einzelnen Schichten sowie der Oberfläche wurde durch Röntgenreflektivitätsmessungen bestimmt. In Kapitel 3.3 wird diese Methode genauer vorgestellt. Als Ergebnis dieser Untersuchung ergibt sich eine Rauigkeit von 3 bis  $5 \text{ \AA}$ . Die exakte Bestimmung der Parameter des Mehrschichtspiegels ist eine wichtige Grundlage für die Datenanalyse und Simulation der gemessenen Modulationen der XPS-Signale in der stehenden Röntgenwelle.

Mit den oben genannten Parametern für die Schichtdicken, Lagenanzahl und Rauigkeiten im Spiegel wurden die Daten simuliert, die in Abbildung 3.5 zu sehen sind. Das Bild zeigt die berechnete Reflektivität  $R$  eines solchen Si/ $\text{MoSi}_2$  Röntgenmehrschichtspiegels, aufgetragen gegen die Energie  $h\nu$  und den Einfallswinkel  $\vartheta$  der Röntgenstrahlung. Deutlich zu erkennen ist der Bragg-Reflex erster Ordnung, der sich als Band mit hoher Reflektivität über die aufgespannte Ebene legt. Mit steigender Energie ist dieser Reflex bei niedrigeren Einfallswinkeln zu beobachten. Ab ungefähr  $h\nu = 1200 \text{ eV}$  verschiebt sich auch der Bragg-Reflex zweiter Ordnung in den dargestellten Winkelbereich. Die Reflek-

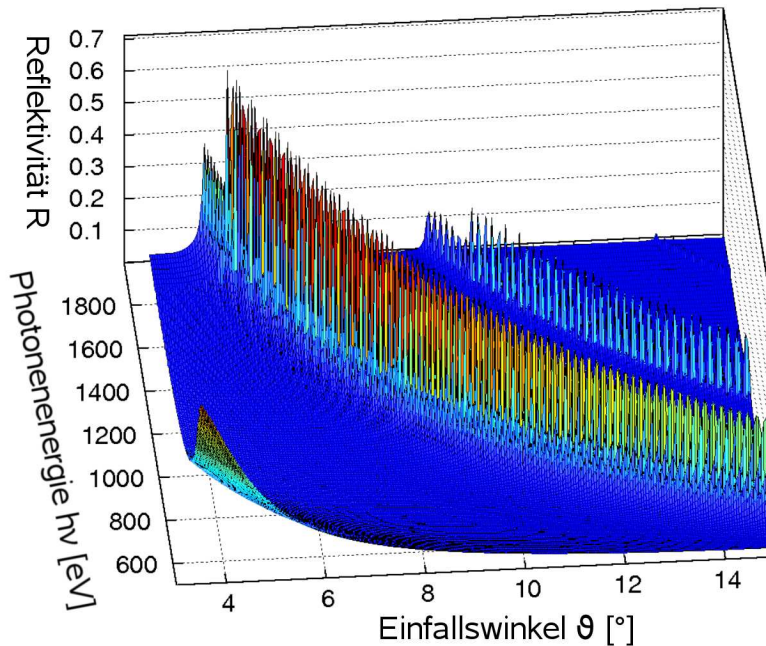


**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung eines Röntgenmehrschichtspiegels. Die oberste Siliziumlage ist an der Umgebungsluft oxidiert. Den Abschluss bildet eine dünne Verunreinigungslage, die hauptsächlich aus Kohlen- und Sauerstoffverbindungen besteht und die Experimente nicht behindert.

tivität in der zweiten Ordnung ist wesentlich geringer als im Reflex erster Ordnung bei gleicher Energie.

Bei niedrigem Einfallswinkel und geringer Energie lässt sich am linken unteren Rand des Diagramms ein Anstieg der Reflektivität erkennen. Dies ist der Bereich der Totalreflexion des Strahls an der Spiegeloberfläche. Dieser Bereich der Totalreflexion wird in der Reflektivitätsmessung in Abbildung 5.1 deutlicher. Der Brechungsindex für Röntgenstrahlung ist kleiner als eins und damit geringer als der Brechungsindex des Vakuums. Somit ist Materie in diesem Energiebereich optisch dünner als das Vakuum und beim Übergang der Strahlung kann es unter kleinen Winkeln zur Totalreflexion kommen.

Bei einer Erhöhung der Strahlenergie ist zunächst ein Anstieg der Reflektivität in den Bragg-Reflexen erster und zweiter Ordnung zu beobachten. Sprungartig verringert sich die



**Abbildung 3.5:** Die Reflektivität  $R$  von Röntgenstrahlung an einem Mehrschichtspiegel. Abhängig von der Energie  $h\nu$  der verwendeten Strahlung und deren Einfallswinkel  $\vartheta$  kann mit diesem Spiegel im Bragg-Reflex erster Ordnung eine hohe Reflektivität von bis zu  $R = 70\%$  erreicht werden.

Reflektivität bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 1839$  eV. An dieser sogenannten Silizium K-Kante ändert sich der Brechungsindex des Siliziums sprunghaft. Damit verringert sich auch die Differenz der Brechungsindizes der Silizium- und Molybdändisilizidlagen im Spiegel und die Reflektivität wird schwächer. Bei einer weiteren Erhöhung der Strahlenergie steigt die Reflektivität erneut an.

### 3.3 Die Berechnung der Reflektivität von Röntgenmehrschichtspiegeln

Ein einfacher und direkter analytischer Ausdruck für die Reflektivität von einem Mehrschichtsystem lässt sich nicht angeben [87]. Stattdessen wird die Reflektivität eines Mehrschichtsystems iterativ aus den analytisch berechenbaren Größen der einzelnen Schichten

bestimmt. Den Ausgangspunkt bilden die Fresnel-Gleichungen [90, 91], die aufgestellt werden, um die Reflexionen und Transmissionen der einzelnen Schichten zu berechnen [89, 92]. Die Reflektivität  $R_c(j)$  der Schicht  $j$  berechnet sich dann aus der Reflektivität  $R_c(j-1)$  der darunter liegenden Schicht unter Berücksichtigung des Reflexionskoeffizienten  $r(n-j)$ , der sich aus den Fresnel-Gleichungen ergibt [93]:

$$R_c(j) = \frac{r(n-j) + R_c(j-1) \cdot e^{i \cdot Q(n-j+1) \cdot d}}{1 + r(n-j) \cdot R_c(j-1, :) \cdot e^{i \cdot Q(n-j+1) \cdot d}}. \quad (3.5)$$

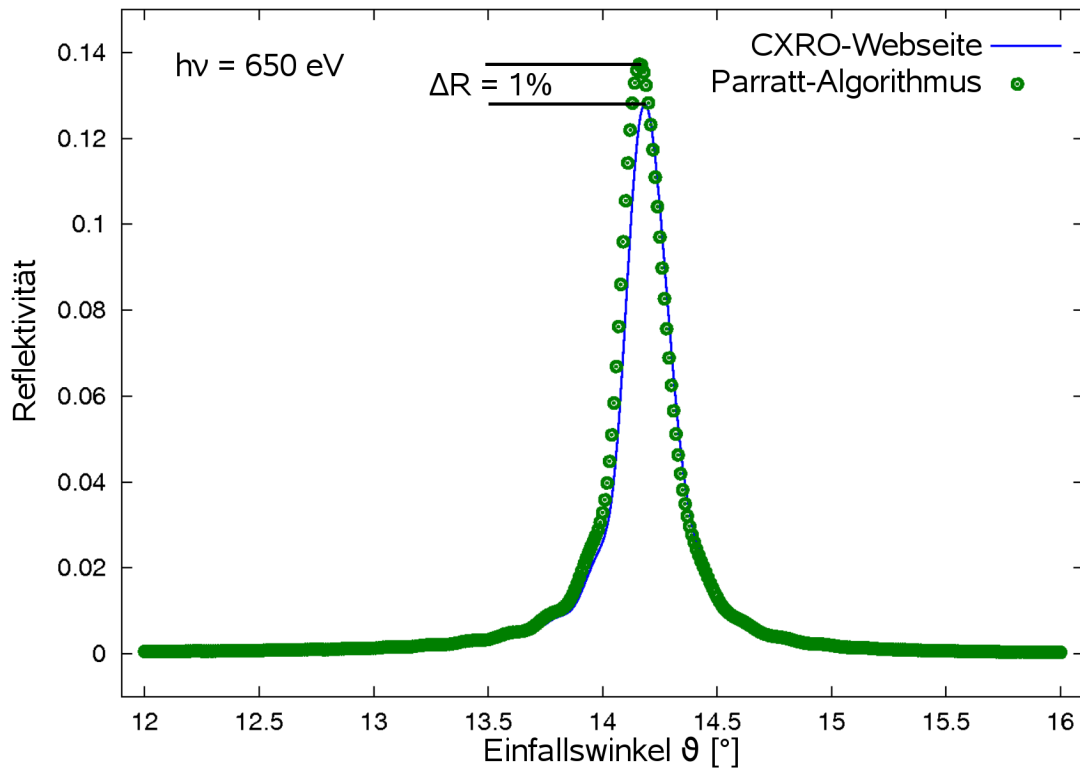
Das Symbol  $d$  bezeichnet die Dicke der Schicht  $j$  und  $n$  steht für die Anzahl der Schichten insgesamt im Mehrschichtsystem. Im Wellenvektorübertrag  $Q$  werden die optischen Konstanten der einzelnen Lagen berücksichtigt. Die Größe  $R_c$  ist komplex und so werden Interferenzeffekte automatisch berücksichtigt. Die Reflektivität des gesamten Schichtsystems ergibt sich als das Betragsquadrat  $R = |R_c(n)|^2$ . Die Phase der komplexen Größe  $R_c(n)$  entspricht der Phase zwischen dem einfallenden und reflektierten Strahl, welche wichtig für die Berechnung der stehenden Röntgenwelle ist.

Der Parratt-Algorithmus ist das wohl bekannteste Beispiel für einen Algorithmus zur Berechnung der Reflektivität eines Mehrschichtsystems [92]. Er kann einfach erweitert werden, um die Dämpfung der Reflektivität zu berücksichtigen, die sich bei realen Mehrschichtspiegeln durch die Rauigkeit der einzelnen Lagen ergibt [93]. Diese Rauigkeit wird bei der Berechnung der Reflexionskoeffizienten  $r$  berücksichtigt. Für die vorliegende Arbeit wurde ein so modifizierter Parratt-Algorithmus verwendet, der dem Standardwerk *Elements of Modern X-ray Physics* [93] entnommen wurde.

Eine weitere Umsetzung wurde 1998 von David L. Windt beschrieben [89]. Sein Algorithmus dient als Grundlage für die Berechnungen, die auf der Webseite des Center for X-Ray Optics CXRO durchgeführt werden können [94, 95]. Außerdem wird der Windt-Algorithmus in dem Programm verwendet, mit dem sich die Modulation von XPS-Signalen durch stehende Röntgenwellen numerisch berechnen lässt [96].

Abbildung 3.6 zeigt einen Vergleich zwischen Berechnungen mit Hilfe des modifizierten Parratt-Algorithmus und der CXRO-Webseite. Dargestellt ist die Reflektivität eines Si/MoSi<sub>2</sub> Röntgenmehrschichtspiegels als Funktion des Einfallswinkels eines Röntgenstrahls mit einer Photonenenergie von  $h\nu = 650$  eV. Die Reflektivität wurde für den Bereich um den Bragg-Winkel erster Ordnung berechnet.

Die Motivation für die Verwendung des modifizierten Parratt-Algorithmus nach [93] ist die Tatsache, dass mit Hilfe der CXRO-Webseite nur die Reflektivität eines blanken



**Abbildung 3.6:** Berechnete Reflektivität eines Si/MoSi<sub>2</sub> Röntgenmehrschichtspiegels bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 650$  eV. Die Reflektivität wurde sowohl mit einem modifizierten Parratt-Algorithmus berechnet (Punkte), als auch mit Hilfe der Webseite des Center for X-Ray Optics (Linie). Durch eine Oxidschicht auf dem Spiegel wird eine Änderung der Reflektivität hervorgerufen, die nicht in der Berechnung mit Hilfe der Webseite berücksichtigt werden kann.

Mehrschichtspiegels berechnet werden kann. Diese Reflektivität wird durch das Aufbringen der zu untersuchenden Schichten auf dem Spiegel verändert. Im Beispiel in Abbildung 3.6 zeigt sich der Unterschied in der Reflektivität, der durch die Anwesenheit einer dünnen Siliziumoxidschicht auf dem Spiegel hervorgerufen wird.

### 3.4 Stehende Röntgenwellen infolge von Reflexion

Stehende Röntgenwellen werden bereits seit vielen Jahren zur Untersuchung von Strukturen an Oberflächen eingesetzt [27, 97, 98]. Dabei wird der einfallende Röntgenstrahl

in den meisten Experimenten an den Kristallebenen des Probensubstrats oder der Probe selbst reflektiert [99, 100, 101, 102, 103], aber auch die Totalreflexion bei kleinen Einfallswinkeln kann verwendet werden [104]. Durch die Interferenz des einfallenden und reflektierten Strahls entsteht dann die stehende Röntgenwelle. Innerhalb dieser Welle wechseln sich Zonen hoher und niedriger Intensität ab. Diese Zonen können durch eine Änderung des Einfallswinkels verschoben werden. Im Experiment werden dann die Signale beobachtet, die die Probe bei der Bestrahlung mit Röntgenlicht emittiert. Die Intensität dieser Signale wird durch die stehende Welle moduliert. Aus der Modulation des gemessenen Signals kann dann auf die räumliche Struktur der Probe geschlossen werden. Diese Art der Experimente ist auch theoretisch sehr genau untersucht und verstanden [105].

Häufig werden Röntgenfluoreszenz-Signale in den Experimenten mit stehenden Röntgenwellen gemessen [106, 107]. Diese Experimente können an der Luft durchgeführt werden und schränken die Wahl der Probensysteme weniger stark ein als XPS-Experimente. Beispielsweise können dünne Flüssigkeitsfilme untersucht werden, was im für XPS-Experimente benötigten Vakuum unmöglich ist [104].

Durch die Verwendung von Mehrschichtspiegeln für die Reflexion des einfallenden Strahls wurden Experimente mit stehenden Röntgenwellen im weichen Röntgenlicht möglich [108]. Die Länge der stehenden Röntgenwelle  $\lambda_{SW}$ , die durch die Reflexion an einem solchen Mehrschichtspiegel erzeugt wurde, ist außerdem unabhängig von der Wellenlänge  $\lambda_x$  der verwendeten Röntgenstrahlung, wie eine kurze Rechnung belegt [96]. Der rot dargestellte Bereich in Abbildung 3.7 verdeutlicht den Zusammenhang:

$$\lambda_{SW} = \frac{\lambda_x}{2 \cdot \sin(\vartheta)}. \quad (3.6)$$

$\vartheta$  steht hier für den Einfallswinkel des Röntgenstrahls. Durch das Einsetzen der Bragg-Gleichung (3.4) wird deutlich, dass im Bragg-Reflex erster Ordnung ( $n=1$ ) die Länge der stehenden Welle  $\lambda_{SW}$  der Periodizität des Mehrschichtspiegels  $\lambda_{ML}$  entspricht:

$$\begin{aligned} \lambda_x &= 2 \cdot \lambda_{ML} \cdot \sin(\vartheta_{Bragg}) \\ \text{in 3.6: } \lambda_{SW} &= \frac{2 \cdot \lambda_{ML} \cdot \sin(\vartheta_{Bragg})}{2 \cdot \sin(\vartheta_{Bragg})} \\ \Rightarrow \lambda_{SW} &= \lambda_{ML}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Mit der Wahl des Röntgenmehrschichtspiegels wird also der Maßstab der zu untersuchenden Objekte festgelegt. Hier ist zu beachten, dass das Auflösungslimit nicht direkt

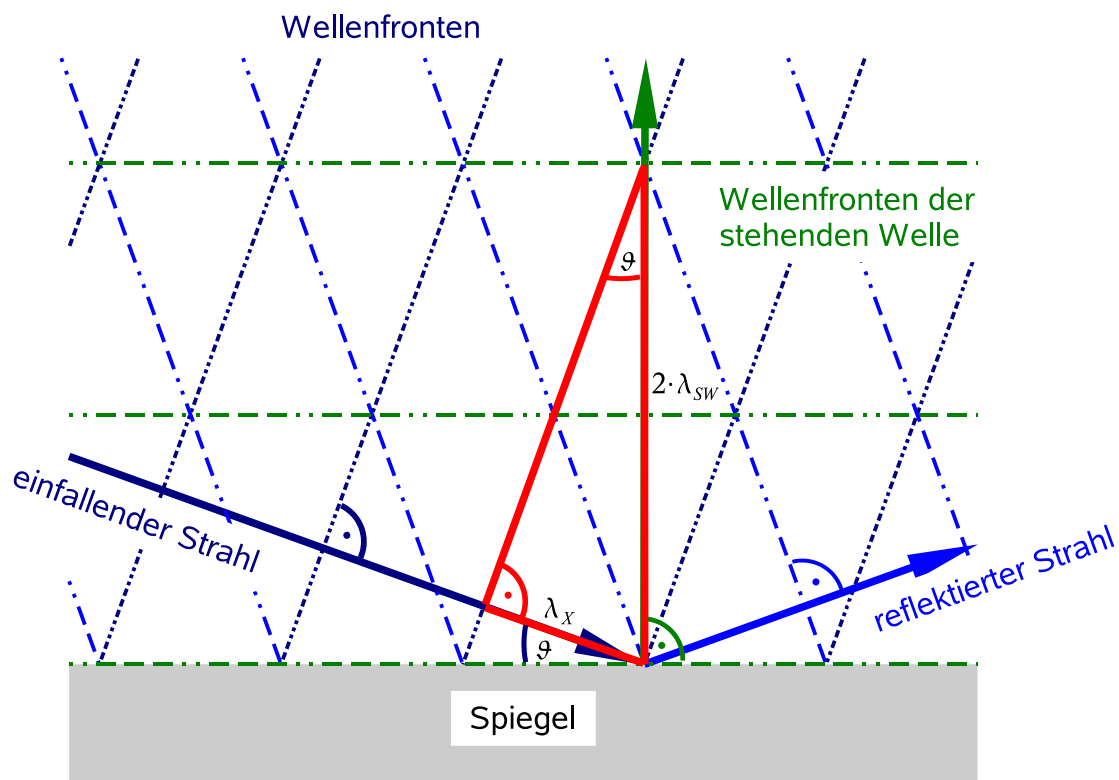


Abbildung 3.7: Länge der stehenden Welle.

der Wellenlänge  $\lambda_{SW}$  entspricht, weil die stehende Welle nicht zur Abbildung des Objekts oder zur Brechung am Objekt verwendet wird. Stattdessen moduliert die stehende Welle das Messsignal, in diesem Fall also das XPS-Signal. Die Auflösung wird hier dadurch limitiert, dass der Phasenunterschied in der Modulation noch erkennbar sein muss. Dabei handelt es sich auf jeden Fall um einen Bruchteil der Wellenlänge.

### 3.4.1 Berechnung der Modulation des XPS-Signals

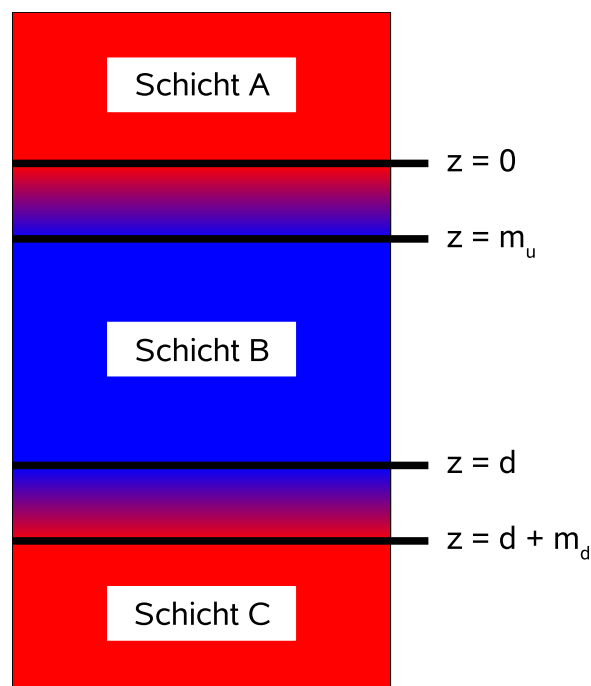
Um die Modulation des XPS-Signals durch die stehende Welle zu verstehen, muss zunächst die Modulation der Röntgenwelle innerhalb der Probe berechnet werden, denn die Intensität des emittierten XPS-Signals ist proportional zur Intensität des Röntgenstrahls. Die Intensität  $I(\vartheta, h)$  in der Höhe  $h$  über dem Spiegel ergibt sich aus der Interferenz des einfallenden mit dem reflektierten Strahl wie in [109] beschrieben und ist abhängig vom Einfallswinkel des Röntgenstrahls  $\vartheta$ ,

$$I(\vartheta, h) = I_0 \left[ 1 + R(\vartheta) + 2\sqrt{R(\vartheta)} \cos \left( \phi(\vartheta) - 2\pi \frac{h}{\lambda_{SW}} \right) \right]. \quad (3.8)$$

Im weiteren Verlauf der Rechnungen wird die Intensität  $I(\vartheta, h)$  durch die Intensität des einfallenden Strahls  $I_0$  geteilt. Auf diese Weise wird die Modulation der relativen Intensität  $I_{rel}(\vartheta, h)$  beschrieben. Die Reflektivität  $R(\vartheta)$  und die Phase zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl  $\phi(\vartheta)$  werden mit Hilfe des modifizierten Parratt-Algorithmus berechnet [93]. Diese Phase wird für die Oberfläche des Spiegels angegeben. In der Probe in der Höhe  $h$  über der Spiegeloberfläche ist sie bereits verschoben. Die Verschiebung wird durch den Term  $2\pi h / \lambda_{SW}$  ausgedrückt.

Gleichung 3.8 ist für einen infinitesimal dünnen Streifen gültig. Um die Intensität eines XPS-Signals zu berechnen, das aus einer realen, ausgedehnten Schicht emittiert wird, muss diese Gleichung über die Schichtdicke integriert werden. Abbildung 3.8 verdeutlicht den Aufbau und hilft, die Zuordnung der Integralgrenzen zu verstehen.

Im Folgenden wird die Modulation eines XPS-Signals aus Schicht B berechnet. Es wird angenommen, dass dieses Signal nicht von den angrenzenden Schichten A oder C emittiert wird.



**Abbildung 3.8:** Schematischer Probenaufbau zur Verdeutlichung der Integralgrenzen bei der Berechnung der Modulation eines XPS-Signals aus der Schicht B. Dazu gehören ebenfalls die Emissionen aus den Vermischungszonen zu A darüber und C darunter.

tiert wird. In den Grenzschichten zwischen den einzelnen Lagen befindet sich allerdings teilweise Material aus Schicht B, das zum gemessenen Signal beiträgt, sowie teilweise Material aus der angrenzenden Schicht. Der Übergang wird als linear angenommen, das heißt, dass das XPS-Signal linear wächst von Null am äußeren Rand bis zur relativen Intensität eins am Rand der Schicht B. Die Abweichungen zwischen diesem einfachen linearen Modell und denkbaren nicht-linearen Modellen werden vernachlässigt. Insbesondere für Vermischungsschichten, deren Dicke kleiner ist als die inelastische mittlere freie Weglänge  $\lambda_e$  der Photoelektronen, überlagert die Dämpfung des XPS-Signals den Einfluss des Rauigkeitsmodells stark. Die vermischten Grenzschichten haben die Dicken  $m_u$  und  $m_d$ , wie in der Zeichnung angegeben. Die Schicht B hat die Dicke  $d - m_u$ . Diese auf den ersten Blick ungewöhnliche Wahl der Integralgrenzen hat den Vorteil, dass die Summe über alle Schichtdicken  $d$  der Probe der Gesamtdicke entspricht. Jede Grenzschicht wird somit genau einer Schicht zugeordnet.

Das Integral zur Berechnung der Modulation eines Signals aus Schicht B wird in den Grenzen von  $z = 0$  bis  $z = d + m_d$  ausgeführt. Durch die Einführung eines Gewichtungsfaktors  $F(z)$  wird sowohl eine exponentielle Dämpfung des XPS-Signals als auch die Vermischung in den Grenzschichten berücksichtigt. Somit ergibt sich für die relative Intensität  $I_{rel}(\vartheta)$

$$I_{rel}(\vartheta) = \frac{\int_0^{d+m_d} \left[ F(z) + F(z)R(\vartheta) + 2F(z)\sqrt{R(\vartheta)} \cos\left(\phi(\vartheta) - 2\pi\frac{h-z}{\lambda_{sw}}\right) \right] dz}{\int_0^{d+m_d} F(z) dz}. \quad (3.9)$$

Einige Terme dieses Integrals sind nicht direkt von  $z$  abhängig. Nur durch den Gewichtungsfaktor entsteht diese formale Abhängigkeit. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, das Integral aufzuspalten und die Gleichung umzuschreiben:

$$I_{rel}(\vartheta) = 1 + R(\vartheta) + 2\sqrt{R(\vartheta)} \frac{\int_0^{d+m_d} F(z) \cos\left(\phi(\vartheta) - 2\pi\frac{h-z}{\lambda_{sw}}\right) dz}{\int_0^{d+m_d} F(z) dz}. \quad (3.10)$$

Bei der Angabe der Gewichtungsfaktoren muss eine Fallunterscheidung durchgeführt werden für die verschiedenen Bereiche des Integrals, wie sie in Abbildung 3.8 veranschaulicht sind. Im Bereich zwischen den Grenzschichten für  $m_u \leq z \leq d$  muss nur die exponentielle Dämpfung des Signals berechnet werden. Zusätzlich zur Dämpfung wird im Bereich

der Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten die relative Zu- oder Abnahme des Materials berücksichtigt. Somit ergeben sich drei unterschiedliche Ausdrücke für die Gewichtungsfaktoren  $F(z)$ :

$$F(z) = \begin{cases} \frac{z}{m_u} \cdot e^{-\frac{z}{\lambda_e \sin(\alpha)}} & \text{für } 0 \leq z \leq m_u \\ e^{-\frac{z}{\lambda_e \sin(\alpha)}} & \text{für } m_u \leq z \leq d \\ \frac{d+m_d-z}{m_d} \cdot e^{-\frac{z}{\lambda_e \sin(\alpha)}} & \text{für } d \leq z \leq d+m_d. \end{cases} \quad (3.11)$$

Der Winkel  $\alpha$ , der in der exponentiellen Dämpfung enthalten ist, entspricht dem Austrittswinkel der Photoelektronen aus der Probe. Werden die Elektronen nicht senkrecht über der Probe detektiert, verlängert sich ihr effektiver Weg durch den Festkörper und die Dämpfung des Signals ist entsprechend stärker. Die Integrale im Zähler und Nenner von Gleichung 3.10 werden nun wie folgt aufgeteilt:

$$I_{rel}(\vartheta) = 1 + R(\vartheta) + 2\sqrt{R(\vartheta)} \times \frac{\int_0^{m_u} F(z) \cos\left(\phi(\vartheta) - 2\pi \frac{h-z}{\lambda_{SW}}\right) dz + \int_{m_u}^d F(z) \cos\left(\phi(\vartheta) - 2\pi \frac{h-z}{\lambda_{SW}}\right) dz + \int_d^{d+m_d} F(z) \cos\left(\phi(\vartheta) - 2\pi \frac{h-z}{\lambda_{SW}}\right) dz}{\int_0^{m_u} F(z) dz + \int_{m_u}^d F(z) dz + \int_d^{d+m_d} F(z) dz}. \quad (3.12)$$

Gleichung 3.12 impliziert offensichtlich die Lösung von sechs unterschiedlichen Integralen. Diese lassen sich auf vier verschiedene Ausdrücke zurückführen,

$$\text{im Zähler} \quad \int_0^{m_u} \frac{z}{m_u} \cdot e^{-\frac{z}{\lambda_e \sin(\alpha)}} \cos\left(\phi(\vartheta) - 2\pi \frac{h-z}{\lambda_{SW}}\right) dz \quad (3.13)$$

$$\text{und} \quad \int_{m_u}^d e^{-\frac{z}{\lambda_e \sin(\alpha)}} \cos\left(\phi(\vartheta) - 2\pi \frac{h-z}{\lambda_{SW}}\right) dz, \quad (3.14)$$

$$\text{sowie im Nenner} \quad \int_0^{m_u} \frac{z}{m_u} \cdot e^{-\frac{z}{\lambda_e \sin(\alpha)}} dz \quad (3.15)$$

$$\text{und} \quad \int_{m_u}^d e^{-\frac{z}{\lambda_e \sin(\alpha)}} dz. \quad (3.16)$$

Die beiden übrigen Integrale in den Grenzen von  $d \leq z \leq (d+m_d)$  lassen sich ebenfalls auf diese Formen zurückführen. Für das dritte Integral im Nenner von Gleichung 3.12 wird die Umrechnung im Folgenden dargestellt:

$$\int_d^{d+m_d} \frac{d+m_d-z}{m_d} \cdot e^{-\frac{z}{\lambda_e \sin(\alpha)}} dz = \frac{d+m_d}{m_d} \int_d^{d+m_d} e^{-\frac{z}{\lambda_e \sin(\alpha)}} dz - \int_d^{d+m_d} \frac{z}{m_d} \cdot e^{-\frac{z}{\lambda_e \sin(\alpha)}} dz. \quad (3.17)$$

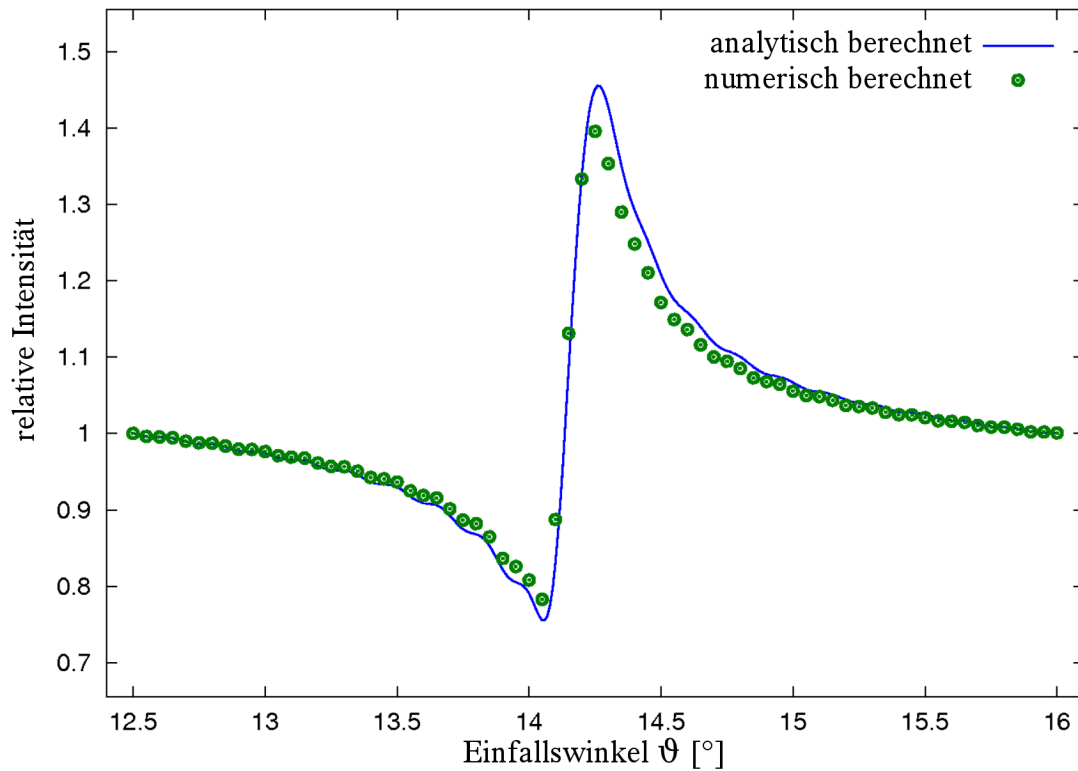
Das Integral aus Gleichung 3.17 wurde so auf die Integrale 3.15 und 3.16 zurückgeführt. Mit dem verbliebenen Ausdruck  $\int_d^{d+m_d} \frac{d+m_d-z}{m_d} \cdot e^{-\frac{z}{\lambda_e \sin(\alpha)}} \cos\left(\phi(\vartheta) - 2\pi \frac{h-z}{\lambda_{SW}}\right) dz$ , also für das dritte Integral im Zähler von Gleichung 3.12 kann analog verfahren werden. Dieses Integral wird zurückgeführt auf 3.13 und 3.14.

Auf die Angabe der Lösung der vier Integrale 3.13 bis 3.16 wird an dieser Stelle verzichtet. Im Anhang A.1 ist die Implementierung in einem Octave-Skript angegeben.

Diese analytische Berechnung stellt nicht die erste Beschreibung der Modulation einer stehenden Röntgenwelle dar, die durch die Reflexion an einem Mehrschichtspiegel erzeugt wurde. Bereits seit einigen Jahren werden solche Berechnungen numerisch durchgeführt [110, 111, 112, 113]. In diesen Veröffentlichungen wurde auch die Bezeichnung „Rocking-Curve“ für die winkelabhängige Messung der Modulation des XPS-Signals eingeführt.

Für Vergleiche der neuen analytischen Methode mit der bereits bewährten numerischen Berechnung wurden mit beiden Verfahren Rocking-Curves für das jeweils gleiche Proben-system simuliert. Die Parameter, die in die Berechnungen eingehen, wurden während der Vergleichsrechnungen variiert: die Dicken der einzelnen Schichten, die Dicken der Vermischungszonen und die Rauigkeiten innerhalb der Mehrschichtspiegel. Abbildung 3.9 zeigt für einen repräsentativen Parametersatz die mit beiden Methoden simulierten Kurven. Dargestellt ist die Modulation des Si 2p Signals, das aus der SiO<sub>2</sub> Schicht emittiert wird, die sich direkt auf einem Si/MoSi<sub>2</sub> Röntgenmehrschichtspiegel befindet. Es wurde eine Photonenenergie von  $h\nu = 650$  eV angenommen.

Bei weiteren Simulationen mit anderen Parametersätzen wurden ebenfalls sehr gute Übereinstimmungen zwischen den beiden Programmen und Methoden erzielt. Der wichtigste Unterschied liegt in der Rechenzeit. Die numerische Simulation einer solchen Rocking-Curve dauert mehr als eine Minute. Die tatsächliche Dauer hängt dabei stark von der gewählten Winkelschrittweite und der eingestellten numerischen Präzision ab. Die analytische Berechnung mit dem im Anhang A.1 vorgestellten Octave-Skript dauert mit der gleichen Winkelschrittweite nur wenige Sekunden. Diese deutliche Verkürzung der Rechenzeit erlaubt den Einsatz der analytischen Methode in Fit-Routinen und die systematische Variation der freien Parameter zum Vergleich mit experimentell gewonnenen



**Abbildung 3.9:** Vergleich zwischen analytischer (Linie) und numerischer (Datenpunkte) Berechnung einer Rocking-Curve. In beiden Rechnungen wurde das gleiche Probensystem verwendet. Die analytische Rechnung basiert auf der hier vorgestellten Methode, während die numerische Berechnung mit einem Programm von See-Hun Yang durchgeführt wurde [96].

Referenzdaten. Für diese Methoden der Modelloptimierung müssen typischer Weise mehrere Hundert Simulationen durchgeführt werden und der Zeitgewinn wird deshalb immens wichtig.

### 3.4.2 Diskussion der freien Parameter des Modells

In diesem Unterkapitel werden die Einflüsse unterschiedlicher Parameter wie Schichtdicke  $d$  und Dicken der Vermischungszonen  $m_d$  und  $m_u$  auf die Modulation des XPS-Signals untersucht. Dazu werden verschiedene Rocking-Curves simuliert und miteinander verglichen, die sich jeweils nur in einem einzelnen dieser Parameter unterscheiden.

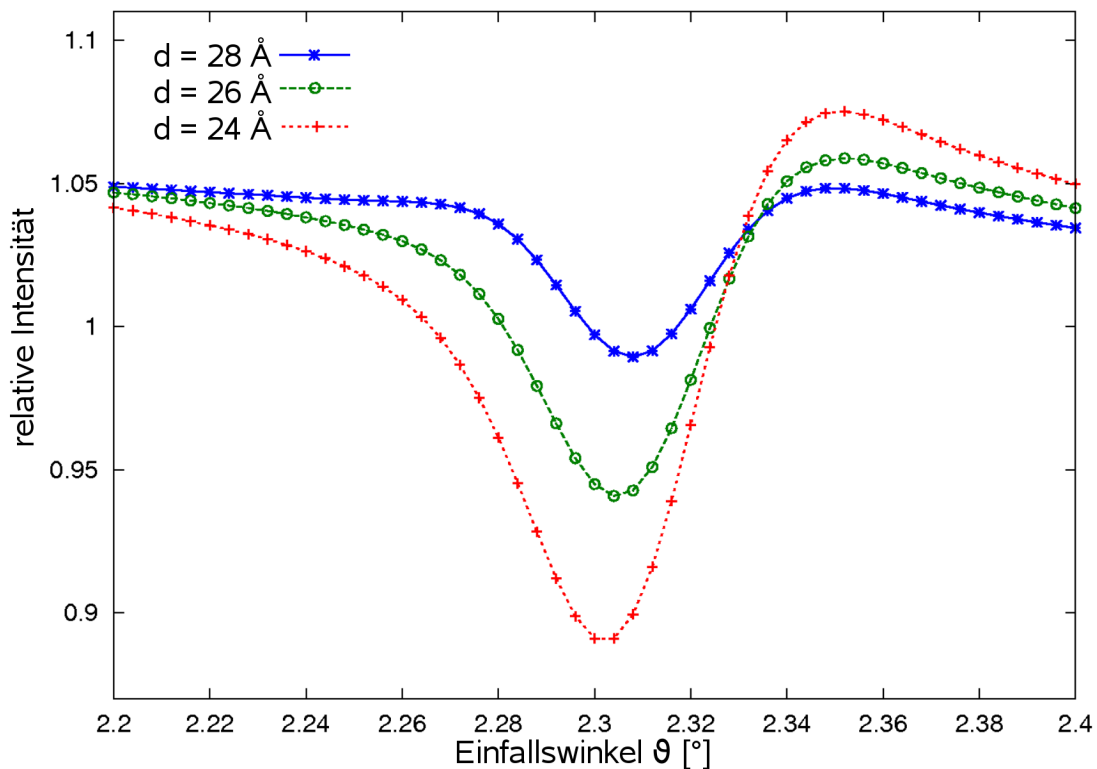
Konkret wurden Rocking-Curves für das Mg 1s Signal bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 4 \text{ keV}$  berechnet. Dieses Signal wird von einer Magnesiumoxidschicht emittiert. Die

Reflexion des Röntgenstrahls wurde an einem Si/MoSi<sub>2</sub> Mehrschichtspiegel simuliert, wie er in Kapitel 3.2 beschrieben wurde. Als Dicke der Eisenschicht zwischen dem Spiegel und der emittierenden Magnesiumoxidlage wurden 50 Å gewählt. Die Modellprobe wurde durch eine dünne Aluminiumoxidschicht nach oben abgeschlossen.<sup>†</sup>

Zunächst wird der Einfluss der Schichtdicke  $d$  auf die Modulation des XPS-Signals untersucht. Dazu sind in Abbildung 3.10 drei verschiedene Rocking-Curves dargestellt. Die Dicken der oberen und unteren Grenzschichten wurden auf  $m_u = m_d = 2$  Å festgelegt.

In dieser Abbildung sind die Kurven für 24, 26 und 28 Å dicke Magnesiumoxidschichten dargestellt. Bereits diese kleinen Änderungen um jeweils 2 Å haben einen deutlichen Einfluss auf die Rocking-Curves. Die Amplituden der Modulation nehmen mit der Verringerung der Schichtdicke stark zu und auch die Kurvenformen unterscheiden sich voneinander. Die Kurve für  $d = 28$  Å ist nahezu symmetrisch. Die beiden anderen sind deutlich unsym-

<sup>†</sup>Die gewählten Parameter in diesen Beispielrechnungen sind vergleichbar mit den Proben der Experimente, die in Kapitel 5.3 beschrieben werden.

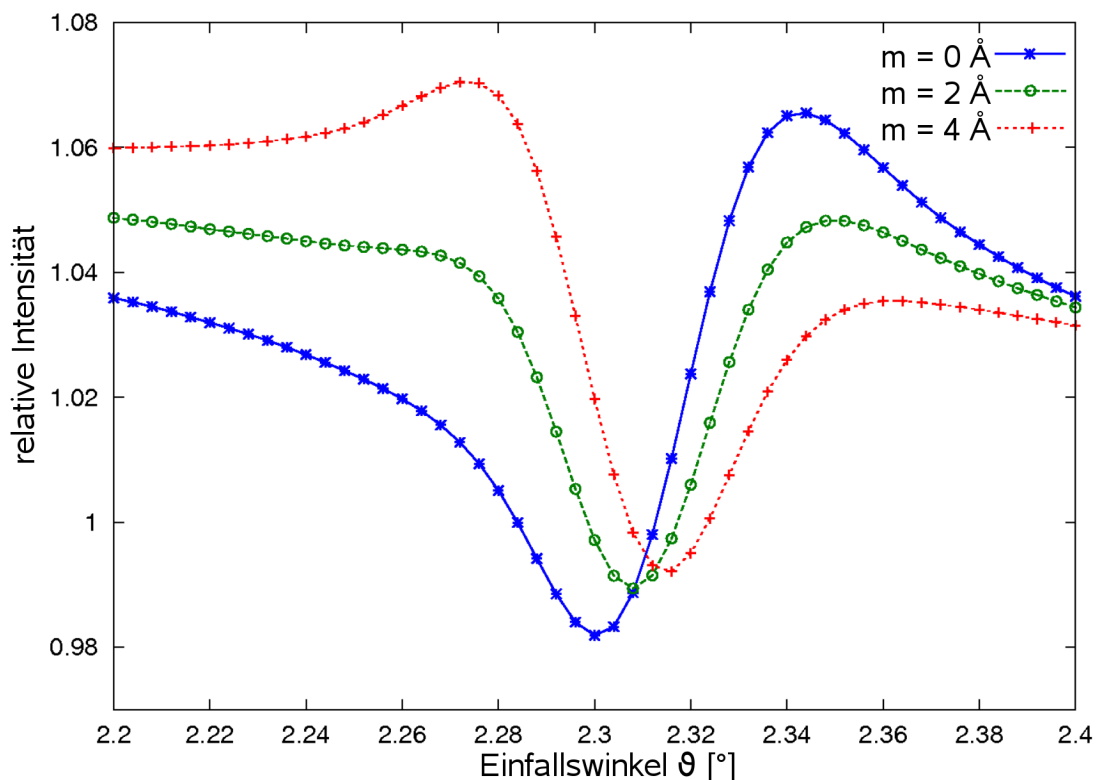


**Abbildung 3.10:** Einfluss der Schichtdicke  $d$  des Magnesiumoxidfilms auf die Rocking-Curves des Mg 1s Signals. Die einzelnen Punkte in den Kurven stellen die gewählte Winkelschrittweite bei der Berechnung dar.

metrischer. So fällt die Kurve für  $d = 24 \text{ \AA}$  mit zunehmendem Einfallswinkel zunächst ab, bevor sie über das Ausgangsniveau ansteigt und erst dann wieder annähernd zurück fällt auf die Ausgangsintensität. Sowohl die Größe der Amplitude als auch die Asymmetrie der Kurvenform sind in den experimentellen Daten deutlich bestimmbar und somit kann die Schichtdicke mit Hilfe von Rocking-Curve Experimenten sehr genau bestimmt werden.

Abbildung 3.11 verdeutlicht, wie sich unterschiedlich dicke Grenzschichten auf die Kurvenform auswirken. Die Dicke der oberen Grenzschicht zwischen der Magnesiumoxidschicht und dem darüber liegenden Aluminiumoxidfilm entspricht der Dicke der unteren Grenzschicht zwischen der Magnesiumoxidlage und der Eisenschicht,  $m_u = m_d = m$ . Die Dicke  $d$  der Magnesiumoxidschicht wurde für die Berechnungen auf  $28 \text{ \AA}$  gesetzt. Die anderen Parameter wurden wieder genau so gewählt wie für die Berechnungen der in Abbildung 3.10 dargestellten Kurven. Die mittlere Kurve für  $m = 2 \text{ \AA}$  in Abbildung 3.11 entspricht somit der oberen Kurve für  $d = 28 \text{ \AA}$  in Abbildung 3.10.

Alle drei Kurven, die in Abbildung 3.11 dargestellt sind, unterscheiden sich kaum in



**Abbildung 3.11:** Einfluss der Magnesiumoxid/Eisen und Aluminiumoxid/Magnesiumoxid Grenzschichtdicken auf die Mg 1s Rocking-Curve. In diesem Fall entspricht die obere Grenzschichtdicke der unteren,  $m_u = m_d = m$ .

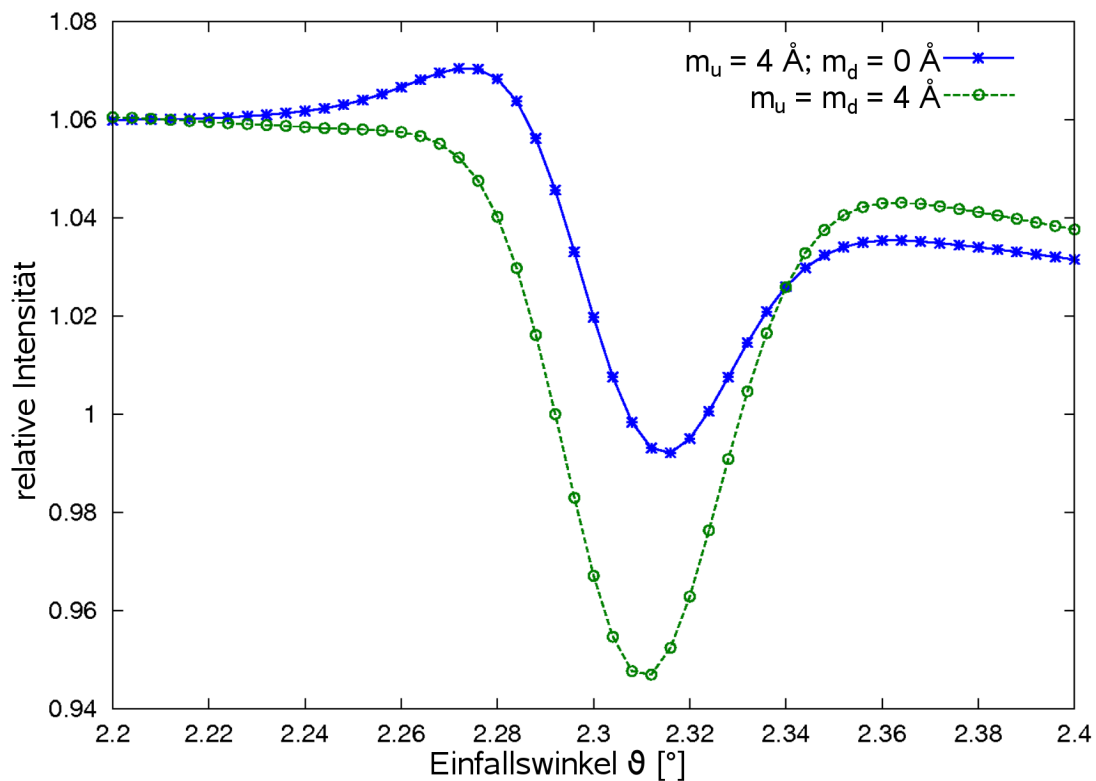
ihren jeweils geringen Modulationsamplituden. Die Symmetrien der drei Kurven sind jedoch durchaus unterschiedlich. Die Rocking-Curve für den Fall  $m = 4 \text{ \AA}$  steigt mit zunehmendem Einfallswinkel zunächst an, bevor sie dann stark abfällt und am Ende wieder annähernd auf das Anfangsniveau steigt. Der Verlauf der Kurve für  $m = 0 \text{ \AA}$  ist genau anders herum. Diese Kurve steigt zunächst an, bevor sie dann stark abfällt, ihr Minimum durchläuft und wieder annähernd ihr Anfangsniveau erreicht. Die dritte Kurve für  $m = 2 \text{ \AA}$  verhält sich dagegen annähernd symmetrisch.

Anders als die Schichtdicke  $d$ , die einen sehr großen Einfluss auf die Kurvenform und Modulationsamplitude hat, ist der Einfluss des Parameters  $m$ , der Dicke der Grenzschichten, eher gering. Weil der Anteil des XPS-Signals aus der relativ dünnen Grenzschicht am Gesamtsignal aus der Schicht gering ist, ist auch zu erwarten, dass der Einfluss des Parameters  $m$  auf die Gesamtkurve gering ausfällt. Dennoch eignen sich Rocking-Curve Experimente zur Bestimmung der Dicke von Grenzschichten, da auch dieser geringe Einfluss des Parameters  $m$  noch sichtbare Auswirkungen hat.

Abschließend wird untersucht, wie sich die Rocking-Curves ändern, wenn die beiden Grenzschichten unterschiedlich dick sind, wie in Abbildung 3.12 anhand von zwei Kurven dargestellt ist. In der einen sind beide Grenzschichten gleich dick,  $m_u = m_d = 4 \text{ \AA}$ , in der anderen Kurve unterscheiden sie sich mit  $m_u = 4 \text{ \AA}$  und  $m_d = 0 \text{ \AA}$ . Die übrigen Parameter stimmen erneut mit denen aus den vorherigen Simulationen überein.

Auch in diesem Fall unterscheiden sich die beiden Kurven nur leicht voneinander. Das XPS-Signal aus der unteren Grenzschicht stellt nur einen kleinen Teil des gesamten Signals dar. Darüber hinaus wird es außerdem noch stark gedämpft, weil die Photoelektronen einen weiteren Weg durch die Probe zurücklegen müssen als die oberflächennahen Photoelektronen. Bei der Berechnung von Rocking-Curves bei niedrigeren Photonenenergien hat sich gezeigt, dass der Parameter  $m_d$  keinen sichtbaren Einfluss auf die Kurvenform hat. Erst bei Experimenten mit harter Röntgenstrahlung im Bereich von mehreren keV muss dieser Parameter berücksichtigt werden, um die Berechnungen den Messungen anpassen zu können [114].

Bei der Analyse experimenteller Daten gibt es keine weiteren freien Parameter, mit denen die Simulationen an die Messdaten angepasst werden, als die in diesem Abschnitt diskutierten  $d$ ,  $m_d$  und  $m_u$ . Die Parameter des Spiegels werden mit Hilfe von Reflektivitätsmessungen genau bestimmt und sie werden dann als Grundlage der Reflektivitätsberechnungen verwendet. Bei der Analyse eines Schichtsystems wird jeweils mit der untersten Lage begonnen. Die Rocking-Curve dieser Schicht wird nicht durch die Lagen darüber



**Abbildung 3.12:** Einfluss der unteren Grenzschicht  $m_d$  zwischen Magnesiumoxid und Eisen auf die Rocking-Curve. Die Dicke der oberen Grenzschicht  $m_u$  wurde auf  $4 \text{ \AA}$  festgelegt, während für  $m_d$  im einen Fall  $0 \text{ \AA}$  und im anderen Fall  $4 \text{ \AA}$  gewählt wurde.

beeinflusst. Somit werden nur die Parameter  $d$ ,  $m_d$  und  $m_u$  variiert, um die Simulation der Kurve an den Verlauf der gemessenen Intensität anzupassen. Bei der Berechnung der Rocking-Curve der folgenden Lagen werden die Parameter der jeweils darunter liegenden Schichten übernommen und nicht mehr verändert. Durch ein solches iteratives Vorgehen bleibt die Anzahl der jeweils zu variierenden Parameter klein und die Simulation hat entsprechend wenig Freiheitsgrade. Die Auswertung ist in der Regel eindeutig.

## 4 Experimenteller Aufbau

Nach den theoretischen Betrachtungen im letzten Kapitel werden nun die durchgeführten Experimente besprochen. Dazu gehört zunächst die Beschreibung der Herstellung der untersuchten Schichtsysteme im Peter Grünberg Institut des Forschungszentrums Jülich.

Die XPS-Experimente mit der Anregung durch stehende Röntgenwellen fanden sowohl an der U55 Strahllinie BL11 des DELTA Speicherrings der TU Dortmund als auch am HIKE-Experiment der KMC-1 Strahllinie beim BESSY II Speicherring des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie statt. Für die XPS-Messungen bei DELTA wurde weiche Röntgenstrahlung verwendet, während die HAXPES-Messungen bei BESSY durchgeführt wurden. Die Reflektivitätsmessungen zur Charakterisierung der Röntgenmehrschichtspiegel wurden ebenfalls bei DELTA durchgeführt, an der SAW-2 Strahllinie BL9. Die jeweiligen Besonderheiten der einzelnen Messplätze und Experimente wird im Anschluss an den Aufbau der untersuchten Systeme vorgestellt.

### 4.1 Aufbau der Probensysteme auf einem Röntgenmehrschichtspiegel-Substrat

Mehrschichtprobensysteme für Experimente mit stehenden Röntgenwellen müssen speziell für diese Untersuchungsmethode hergestellt werden. Beim Aufbau der verschiedenen untersuchten Mehrschichtsysteme gibt es daher einige Gemeinsamkeiten. Als Substrat diente jeweils ein Röntgenmehrschichtspiegel, der durch eine hohe Reflektivität eines einfallenden Röntgenstrahls eine stark modulierte stehende Welle erzeugt. Das Mehrschichtsystem, das die zu untersuchenden Grenzflächen enthält, wurde dann auf diese Röntgenspiegel aufgebracht. Zur Vermeidung von Strahlenschäden an der Probenoberfläche wurden teilweise die Mehrschichtsysteme mit einer schützenden Aluminiumoxidschicht abgeschlossen.

Alternativ zum Aufbau aus einem Spiegel und einer zu untersuchenden Probenschicht darauf kann auch ein Probensystem selbst als Röntgenmehrschichtspiegel hergestellt werden, sofern sich die Materialien dazu eignen. Ein Beispiel dafür sind Untersuchungen am System  $\text{SrTiO}_3$  auf  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$  [115].

Am Center for X-Ray Optics CXRO des Lawrence Berkeley National Laboratory LBNL in Berkeley wurde auf einen Siliziumwafer der verwendete Röntgenmehrschichtspiegel aufgebracht. Aus diesem Wafer konnten jeweils passende Spiegelsubstrate geschnitten werden, auf die in einem weiteren Schritt die einzelnen zu untersuchenden Schichtsysteme aufgebracht wurden. Die Oxidschicht direkt auf dem Spiegel wurde nicht entfernt.

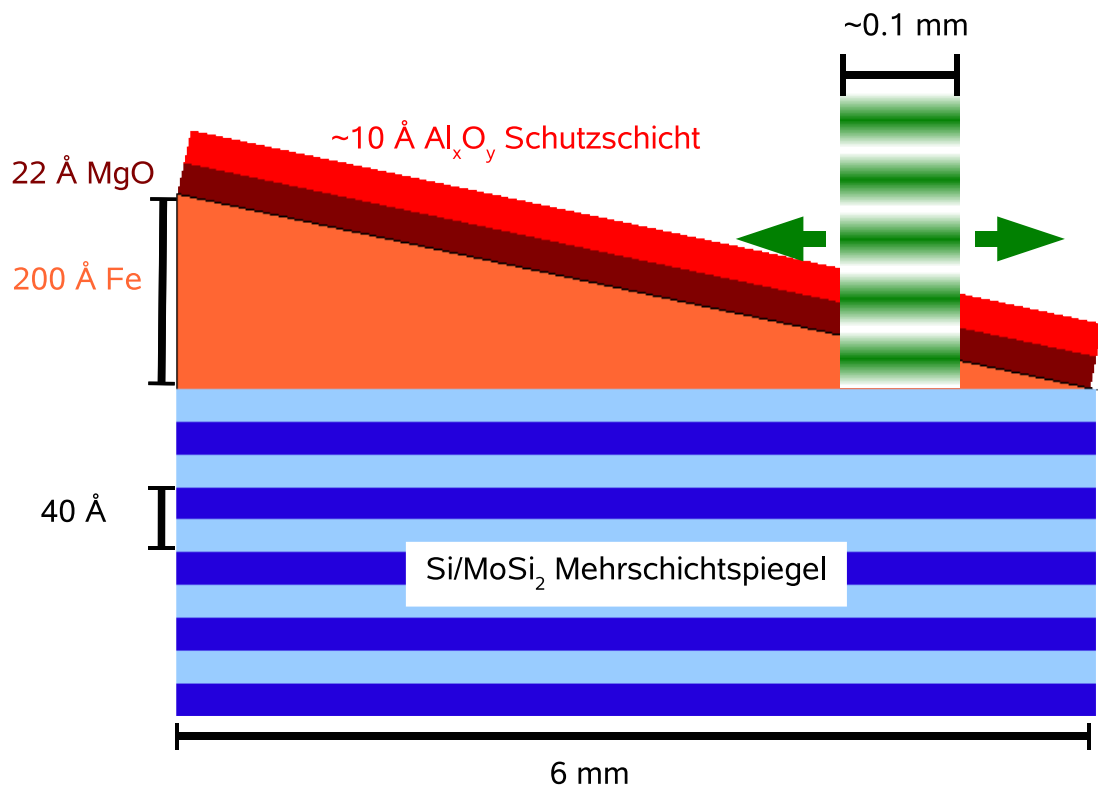
Die weitere Probenherstellung geschah in einer Molekularstrahlepitaxie-Anlage (englisch: **M**olecular **B**eam **E**pitaxy, MBE). MBE bezeichnet ein Verfahren, in dem Substanzen im Vakuum verdampft werden und auf einer Substratoberfläche kondensieren. Die Aufdampftrate liegt dabei im Bereich von wenigen Nanometern pro Minute. Sofern die Kristallabstände des Substrats und des aufgedampften Materials nicht zu stark voneinander abweichen, übernehmen viele Substanzen bei diesem kontrollierten Wachstum die Kristallabstände des Substrats, was als epitaktisches Wachstum bezeichnet wird. Die Aufdampftrate wird mit einem schwingenden Quarzmikrokristall gemessen. Die Frequenz des schwingenden Kristalls ändert sich als Funktion der aufgedampften Masse und bei einer entsprechenden Kalibrierung lässt sich die Aufdampftrate so sehr genau während des gesamten Aufdampfens bestimmen. Für die Herstellung der untersuchten Schichtsysteme mussten die Elemente Eisen, Gold, Silber und Aluminium verdampft werden. Magnesiumoxid wurde von stöchiometrischem Granulat verdampft.

An dieser Stelle sei noch einmal daran erinnert, dass das Ziel dieser Arbeit die Untersuchung der Fragestellung ist, ob sich auf jeden Fall ein Eisenoxidfilm an der Grenzfläche zwischen dem Eisenfilm und der Magnesiumoxidschicht ausbildet. Mit dem gewählten Verfahren, Magnesiumoxid im Ultrahochvakuum von stöchiometrischem Granulat zu verdampfen und nicht durch eine chemische Reaktion in der Gasphase zu erzeugen, soll die Oxidation des Eisens durch molekularen Sauerstoff direkt bei der Herstellung des Probensystems ausgeschlossen werden. Kann dennoch ein Eisenoxidfilm an der Grenzfläche nachgewiesen werden, so muss dieser durch eine Reaktion des elementaren Eisens mit Magnesiumoxid entstehen.

Abbildung 4.1 verdeutlicht schematisch den Aufbau eines Mehrschichtsystems, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde. Auffallend ist die Keilform der Eisenlage, die eine besondere Art von Experimenten ermöglicht: Alternativ zur Änderung des Einfallswinkels (Messung von Rocking-Curves) gibt es mit sogenannten Keilmessungen (englisch:

wedge-scans) nämlich eine weitere Möglichkeit, eine stehende Röntgenwelle durch ein Probensystem zu bewegen. In diesem Fall wird genau genommen das zu untersuchende System durch die stehende Welle bewegt [28].

Dazu wird die untere Schicht der Probe, die sich direkt auf dem Mehrschichtspiegel befindet, in Form eines Keils aufgebracht, so wie in diesem Fall die Eisenschicht. Im Experiment wird dann die Probe so eingebaut, dass der einfallende Röntgenstrahl einen Bereich konstanter Keildicke bestrahlt. Als Einfallswinkel wird der Bragg-Winkel erster Ordnung gewählt, um eine maximal starke Modulation der stehenden Welle zu erhalten. Die Translationsbewegung der Probe sorgt dann dafür, dass der Röntgenstrahl auf Stellen unterschiedlicher Keildicke auftrifft.



**Abbildung 4.1:** Seitenansicht eines untersuchten Magnesiumoxid/Eisen Schichtsystems. Der Mehrschichtspiegel ist nur mit einigen wenigen Perioden angedeutet. Auch auf die Darstellung der  $\text{SiO}_2$  Schicht zwischen dem Spiegel und dem Eisenkeil wurde hier verzichtet. Die Dicke des Keils ist nicht maßstabsgerecht, da eine Höhenänderung von  $0,02 \mu\text{m}$  auf einer Breite von  $6000 \mu\text{m}$  nicht darstellbar ist.

Die stehende Röntgenwelle ist in Abbildung 4.1 in grün schematisch eingezeichnet. Der einfallende Strahl beleuchtet eine Breite von ungefähr  $100\ \mu\text{m}$ . Aufgrund der geringen Steigung des Keils kann davon ausgegangen werden, dass die Eisenschicht auf der Breite des Strahls annähernd konstant bleibt. Eine dreidimensionale Darstellung befindet sich in Abbildung 4.6.

Während des Aufdampfens des Eisenkeils wurde die Probe hinter einer Blende hervorgefahren. Durch einen Elektromotor wurde die Probe mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, während die Aufdampftrate kontinuierlich mit Hilfe eines Schwingquarzes gemessen und konstant gehalten wurde. So konnten Schichten hergestellt werden, die ihre Dicke um einige Nanometer auf einer Länge von mehreren Millimetern ändern. Die Steigung eines solchen Keils (ca.  $3\ \text{nm/mm}$ ) ist deutlich geringer als das mittlere Gefälle des Rheins zwischen Köln (Höhe ca.  $50\ \text{m}$  über NN) und der Nordsee (Entfernung etwa  $350\ \text{km}^\dagger$ ), was einer Steigung von ungefähr  $140\ \text{nm/mm}$  entspricht.

Für das Aufdampfen der weiteren Schichten musste das Substrat nicht bewegt werden, da sie eine konstante Schichtdicke aufweisen sollten. Direkt über der keilförmigen Eisenschicht befindet sich ein Magnesiumoxidfilm. Die Grenzschicht zwischen dem Eisenkeil und dem Magnesiumoxidfilm stellt den Bereich der Probe dar, der in den hier vorgestellten Experimenten von besonderem Interesse ist. Den Abschluss der Probe bildet eine Aluminiumoxidschicht, die die Probe vor Umwelteinflüssen und später während der Messung vor Strahlenschäden schützt. Diese Oxidschicht ist durch die natürliche Oxidation einer dünnen Lage Aluminium entstanden.

Magnesiumoxid kann sich unter Bestrahlung mit intensiver Synchrotronstrahlung in Magnesiumhydroxid umwandeln [116]. Für diese Reaktion wird Wasser benötigt, das sich allerdings auch im UHV in der Regel noch in hinreichender Menge auf der Probenoberfläche befindet. Nur durch ein gründliches Ausheizen der Probe kann dieser dünne Wasserfilm entfernt werden, was allerdings den Mehrschichtspiegel stark beschädigt. Aus diesem Grund konnte bei den hier vorgestellten Experimenten der Wasserfilm nicht entfernt werden. Die Magnesiumoxidschicht wurde entweder durch eine Aluminiumoxidschicht geschützt oder die Strahlenschäden wurden hingenommen wie bei den Experimenten, die in Kapitel 5.4 vorgestellt werden.

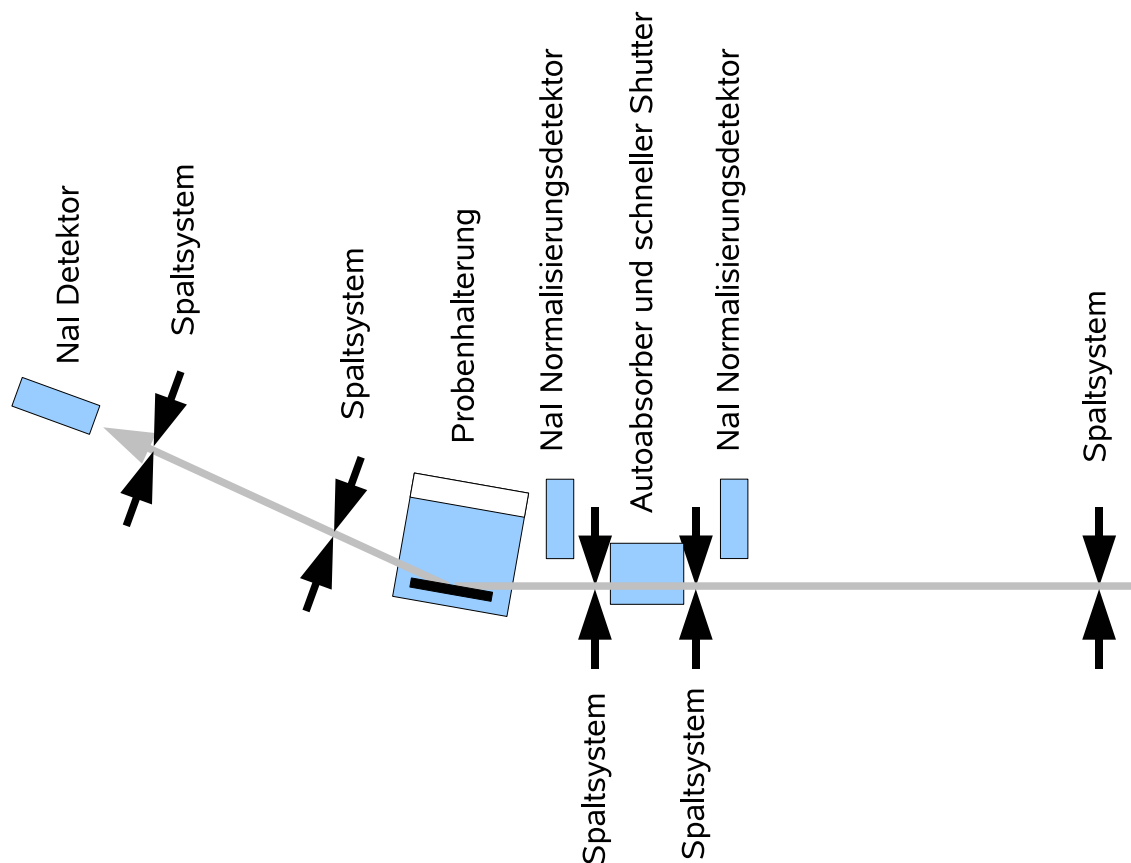
---

<sup>†</sup>Die Entfernung Kölns von der Nordsee und die Höhe über dem Meer wurden der Wikipedia entnommen und dienen hier nur einer groben Abschätzung.

## 4.2 Der experimentelle Aufbau für Reflektivitätsmessungen

Zur Charakterisierung der Röntgenmehrschichtspiegel wurden Reflektivitätsmessungen durchgeführt. Ein Messaufbau, der für diese Art von Experimenten optimiert ist, befindet sich an der SAW-2 Strahllinie BL9 am Speicherring DELTA der TU Dortmund [117, 118]. Abbildung 4.2 zeigt den schematischen Aufbau des Experiments.

Die Röntgenstrahlung für diese Beamline wird mit Hilfe des Supraleitenden Asymmetrischen Wigners SAW im Speicherring erzeugt. Der SAW erzeugt ein kontinuierliches Spektrum, das einem Dipolspektrum ähnlich ist. Die kritische Energie liegt bei



**Abbildung 4.2:** Aufbau des Reflektivitätsexperiments an BL 9 [117]. Die Synchrotronstrahlung kommt im Bild von der rechten Seite. Dargestellt ist der Aufbau in der Nähe des Experiments. Die Komponenten zur Strahlerzeugung und Monochromatisierung sind nicht dargestellt.

$E_C = 7,9$  keV im Standardbetriebsmodus von DELTA [119]. Die Synchrotronstrahlung des SAW wird an Beamline 9 mit einem Doppelkristallmonochromator monochromatisiert. Damit steht Strahlung im Bereich von 4 bis 30 keV für Standardexperimente zur Verfügung.

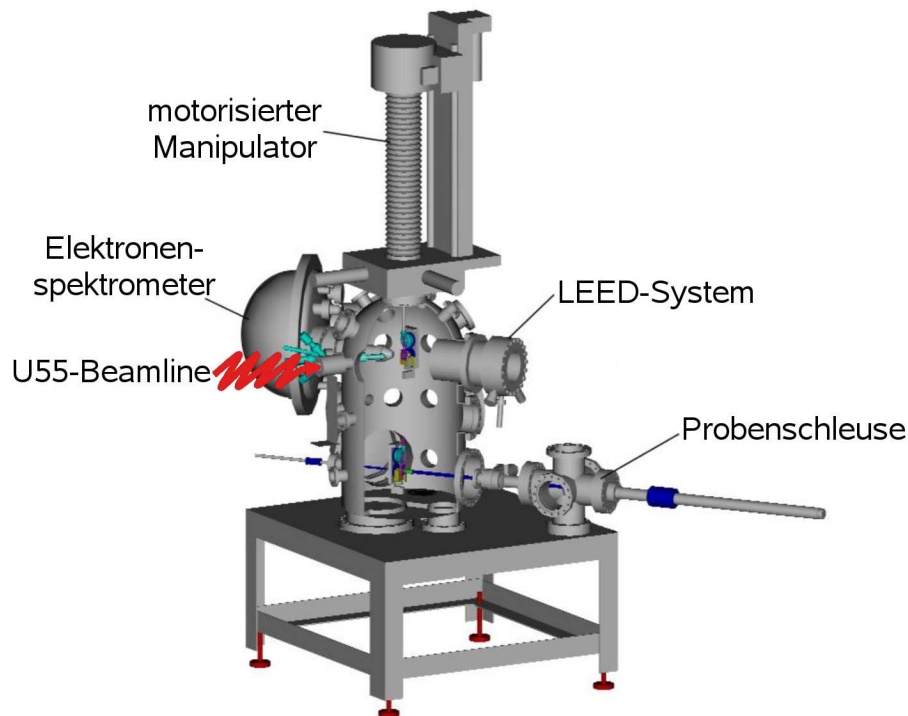
Der Röntgenstrahl wird für die meisten Experimente mit einer Reihe von Spaltsystemen kollimiert, wie in Abbildung 4.2 zu sehen ist. Auf diese Weise wird der Einfallswinkel der Strahlung auf die Probe genau definiert. NaI-Detektoren über dem Strahl messen die Intensität der einfallenden Strahlung, während der NaI-Detektor hinter der Probe die reflektierte Intensität misst. Schwankungen in der Intensität des reflektierten Strahls, die zurückzuführen sind auf Intensitätsschwankungen des einfallenden Strahls, können so aus der Reflektivitätskurve herausgerechnet werden. Die Messung wird dadurch genauer.

### 4.3 XPS-Experimente im weichen Röntgenbereich

Die Photoemissionsexperimente mit der Anregung durch weiche Röntgenstrahlung wurden in einer Experimentierkammer an der U55 Strahllinie BL 11 am Speicherring DELTA durchgeführt, für welche die Synchrotronstrahlung durch den Permanentmagnetundulator U55 erzeugt wird [120]. Der Planspiegel-Plangitter-Monochromator ist für einen Energiebereich von 50 bis 1500 eV ausgelegt, in dem eine Energieauflösung im Bereich von  $E/\Delta E \approx 4000$  im Standardbetrieb erreicht wird [121]. Die optischen Komponenten der Strahllinie sind so ausgelegt, dass der Röntgenstrahl auf einen Fleck von weniger als  $100 \times 100 \mu\text{m}$  fokussiert wird. Der Photonenfluss liegt bei mehr als  $10^{12}$  Photonen/s im gesamten Strahlfleck.

Abbildung 4.3 zeigt schematisch die Messapparatur [122]. Die Experimentierkammer befindet sich auf einem Tisch, der eine genaue Positionierung erlaubt, um die gesamte Apparatur auf den Fokuspunkt auszurichten. Auf diese Weise wird stets die maximal mögliche Intensität erreicht.

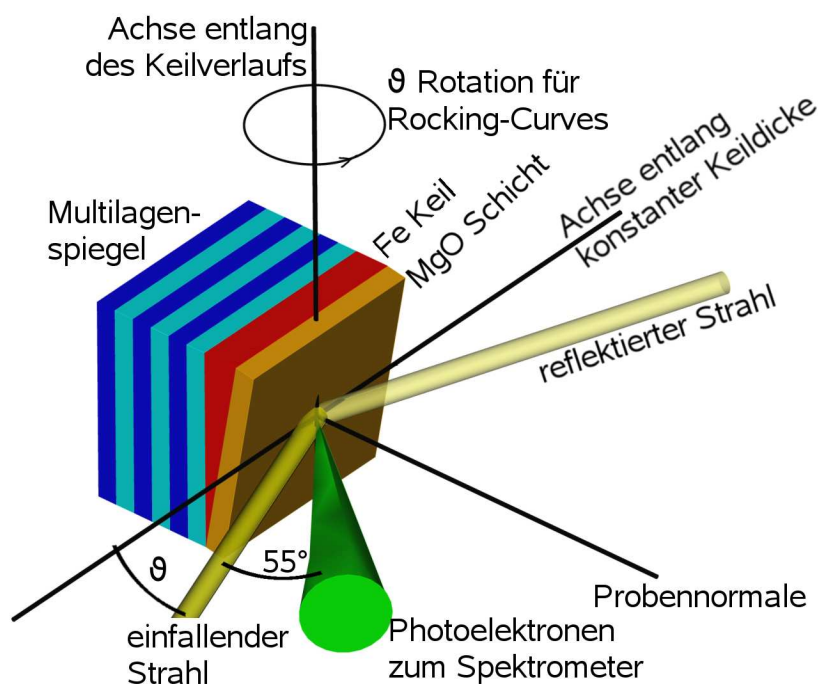
Das Elektronenspektrometer befindet sich in der Ebene, in der der Röntgenstrahl auf die Probe trifft. Der Winkel zwischen dem einfallenden Röntgenstrahl und dem Spektrometer beträgt  $55^\circ$ . Dieser Winkel ist für Photoelektronenbeugungsexperimente wichtig und keinesfalls zufällig gewählt [123]. Durch diesen Winkel ist es nur bei einem Einfallswinkel von  $\vartheta = 35^\circ$  möglich, die Elektronen zu detektieren, welche die Probe senkrecht zur Oberfläche verlassen. Die Rocking-Curves, die an dieser Beamline gemessen wurden,



**Abbildung 4.3:** Experimentierkammer an der U55 Strahllinie BL11 am DELTA Speicherring der TU Dortmund [122].

sind zumeist in einem Winkelbereich von  $12^\circ \leq \vartheta \leq 16^\circ$  aufgenommen worden. Dadurch konnten mit den Messungen, die an dieser Apparatur durchgeführt wurden, nur oberflächennahe Schichten untersucht werden. Abbildung 4.4 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau innerhalb der Kammer, bei dem die Winkel zwischen den einzelnen Komponenten deutlich werden.

Für Rocking-Curve Experimente ist es wichtig, dass die  $\vartheta$ -Drehachse präzise und vor allem reproduzierbar verfahren werden kann. Die kleinsten Winkelschritte, die an dieser Kammer realisiert werden können, betragen  $\Delta\vartheta = 0,0036^\circ$ . Die kleinsten Winkelschritte, die für diese Experimente verwendet wurden, lagen bei  $\Delta\vartheta = 0,05^\circ$ , und damit deutlich über der mechanischen Grenze.

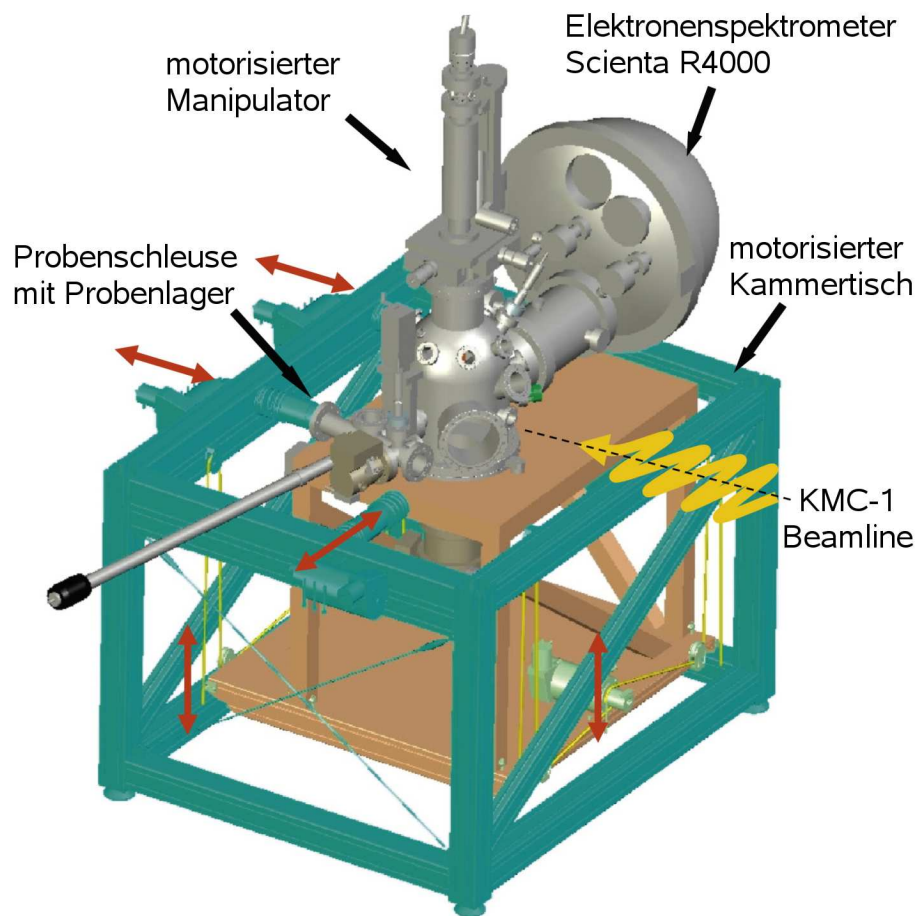


**Abbildung 4.4:** Experimenteller Aufbau in der Experimentierkammer an der U55 Strahllinie BL11.

## 4.4 XPS-Experimente im harten Röntgenbereich

Die XPS-Experimente im harten Röntgenbereich wurden am HIKE-Experiment an der KMC-1 Strahllinie am BESSY II Speicherring des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie durchgeführt. Die Abkürzung HIKE bezeichnet das **high kinetic energy** Elektronenspektroskopieexperiment am BESSY II Speicherring des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie [82, 124].

Dieses Experiment befindet sich standardmäßig an der KMC-1 Strahllinie, an der die Synchrotronstrahlung in einem Dipolmagneten erzeugt wird. Mit einem Doppelkristallmonochromator können Photonenenergien zwischen 2 und 10 keV aus dem kontinuierlichen Strahlungsspektrum ausgewählt werden. Dafür stehen drei unterschiedliche Kristallpaare zur Verfügung, mit deren Hilfe es möglich ist, sowohl bei einer Photonenenergie von 2, 4 als auch 6 keV eine hohe Energieauflösung zu erhalten. Ausschließlich diese drei Energien wurden für die Experimente verwendet, die im Rahmen dieser Arbeit am HIKE-Experiment durchgeführt wurden. Die Gesamtauflösung des Experiments lag bei diesen Energien jeweils bei  $\Delta E = 100$  meV. Eine schematische Zeichnung der Experimentierkammer ist in Abbildung 4.5 zu sehen.

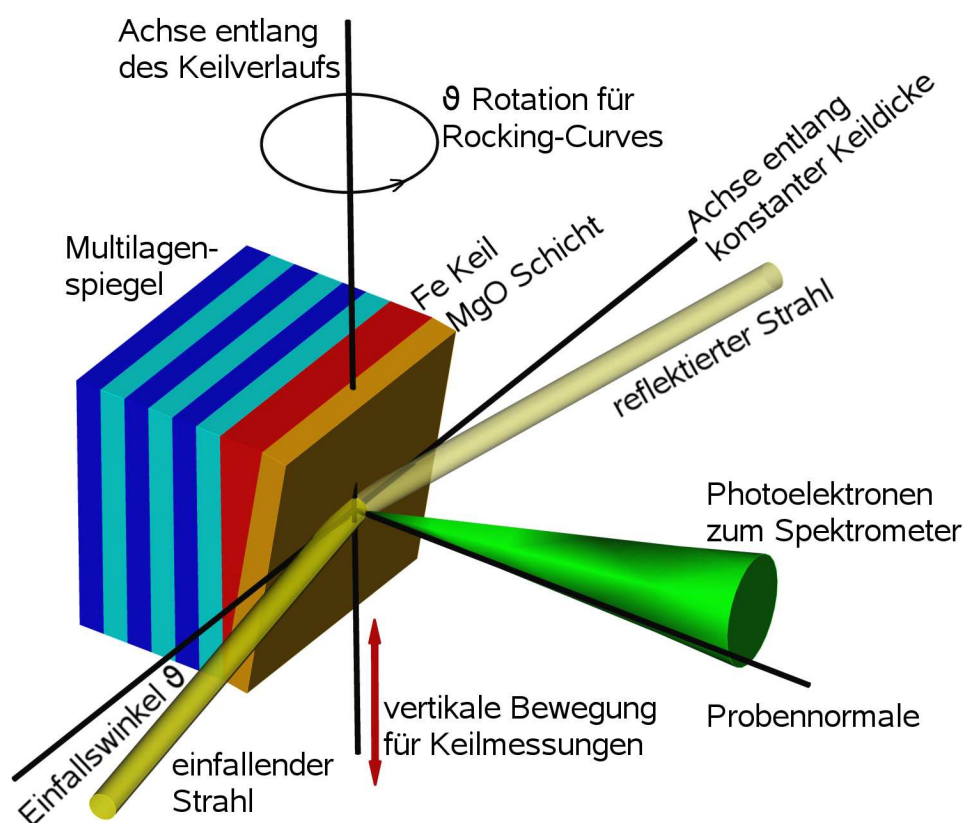


**Abbildung 4.5:** Experimentierkammer am HIKE-Experiment an der KMC-1 Beamline des BESSY II Speicherrings in Berlin [82].

Die Schemazeichnung verdeutlicht, dass das Spektrometer senkrecht zum einfallenden Strahl angebracht ist. Ihm gegenüber befindet sich die Schleuse mit einem Probenvorratslager, das bis zu sechs Proben aufnehmen kann. Bei einem Probenwechsel entfällt so die Wartezeit beim Ein- und Ausschleusen. Der Manipulator nimmt jeweils eine Probe auf, die dann relativ zum Spektrometer positioniert wird. Die Kammer selbst ist so gelagert, dass sie relativ zum Röntgenstrahl ausgerichtet werden kann. Auf diese Weise kann der gesamte Aufbau jederzeit nachjustiert werden [82].

Wie bereits in Abschnitt 4.1 erwähnt, wird für XPS-Experimente mit Anregung durch stehende Röntgenwellen ein besonderer Probenaufbau benötigt. Die Anordnung einer solchen Probe relativ zu Röntgenstrahl und Spektrometer innerhalb der HIKE-Experimentierkammer ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

Der Röntgenstrahl fällt in einem flachen Winkel zur Probenoberfläche ein. Der Bragg-



**Abbildung 4.6:** Experimenteller Aufbau in der HIKE-Messkammer. Die Ausrichtung einer Probe mit Keilschicht relativ zum einfallenden Röntgenstrahl und der Richtung der Photoelektronen zum Spektrometer ist hier schematisch dargestellt. Die vertikale Verschiebung der Probe wird bei Keilmessungen verwendet, während die Rotation um die  $\vartheta$ -Achse Rocking-Curve Experimente ermöglicht [114].

winkel erster Ordnung für die verwendeten Mehrschichtspiegel befindet sich in allen mit harter Röntgenstrahlung durchgeführten Experimenten unterhalb von  $5^\circ$ , wie Abbildung 3.5 verdeutlicht. Die bestrahlte Breite der Probe ist dementsprechend groß. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass der Keil seine Dicke in der Horizontalen nicht verändert, sondern in der Vertikalen, wie in Abbildung 4.6 gezeigt.

Im HIKE-Experiment ist das Spektrometer senkrecht zum Röntgenstrahl angebracht. Somit legen bei streifendem Einfall der Röntgenstrahlung die Photoelektronen, die ins Spektrometer gelangen, den minimalen Weg durch die Probe zurück. Die Messtiefe, die so erreicht werden kann, ist damit maximal. Außerdem ist auch die Anzahl der Elektronen, die die Probe verlassen, in der Normalenrichtung maximal. Dementsprechend intensiv sind

die XPS-Signale.

Der Manipulator erlaubt eine Verschiebung der Probe in allen drei Raumrichtungen. Eine Bewegung der Probe in vertikaler Richtung sorgt für eine Verschiebung des Strahls auf der Probe, wie sie für eine Keilmessung benötigt wird. Die Schritte von  $100\ \mu\text{m}$  in z-Richtung, die für die Keilexperimente benötigt wurden, sind sehr viel größer als die kleinsten Schritte, die mit dem Manipulator gefahren werden können. Eine Verschiebung des Röntgenstrahls selbst ist nicht sinnvoll, da sich dann die beleuchtete Stelle nicht direkt vor dem Spektrometer befindet und die Photoelektronen so nicht effektiv hinein gelangen könnten.

Außerdem kann die Probe sowohl um die  $\vartheta$ -Achse als auch um die Probennormale gedreht werden. Für Rocking-Curve Experimente muss der Einfallswinkel der Strahlung verändert werden. Dies wird durch eine Drehung der Probe um die  $\vartheta$ -Achse erreicht. Die kleinsten Winkelschritte von  $\Delta\vartheta = 0,007^\circ$  wurden für einen Teil der Rocking-Curve Messungen tatsächlich verwendet, insbesondere bei den Messungen mit hoher Photonenenergie, bei denen der Braggreflex sehr schmal wird.

# 5 Durchgeführte Experimente und Resultate

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Durchführung der verschiedenen Experimente, ihre Auswertungen und die Ergebnisse, die sich daraus ergaben. Die experimentellen Aufbauten wurden bereits im vorherigen Kapitel 4 beschrieben.

Mit Hilfe von Reflektivitätsmessungen wurden die verwendeten Röntgenmehrschichtspiegel zunächst charakterisiert. Diese Messungen waren wichtig, um die Simulationen der Photoemissionsexperimente mit stehenden Wellen abzusichern. Erste Photoemissionsexperimente am blanken Spiegel führten zu einer weiteren Präzisierung der Charakterisierung der Spiegel. Darüber hinaus wurden diese Messungen verwendet, um die Auswertung mit Hilfe der analytischen Berechnung der Modulation an einem einfachen System zu überprüfen. Diese Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht [125].

Erst nachdem sicher gestellt war, dass die Auswertung der Experimente zuverlässig möglich ist, konnten die weiteren Experimente an den eigentlichen Probensystemen durchgeführt und interpretiert werden. Diese Experimente und die dabei erzielten Resultate, die den Kern dieser Arbeit bilden, werden in den Unterkapiteln 5.3 und 5.4 vorgestellt. Die Arbeiten, die in Kapitel 5.3 dargestellt werden, wurden ebenfalls bereits veröffentlicht [114].

## 5.1 Reflektivitätsmessungen am blanken Mehrschichtspiegel

Mit dem experimentellen Aufbau, der in Abschnitt 4.2 beschrieben wurde, fand die Charakterisierung der Mehrschichtströntgenspiegel statt. Die Messdaten einer solchen Reflektivitätsmessung sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Die Photonenenergie wurde auf

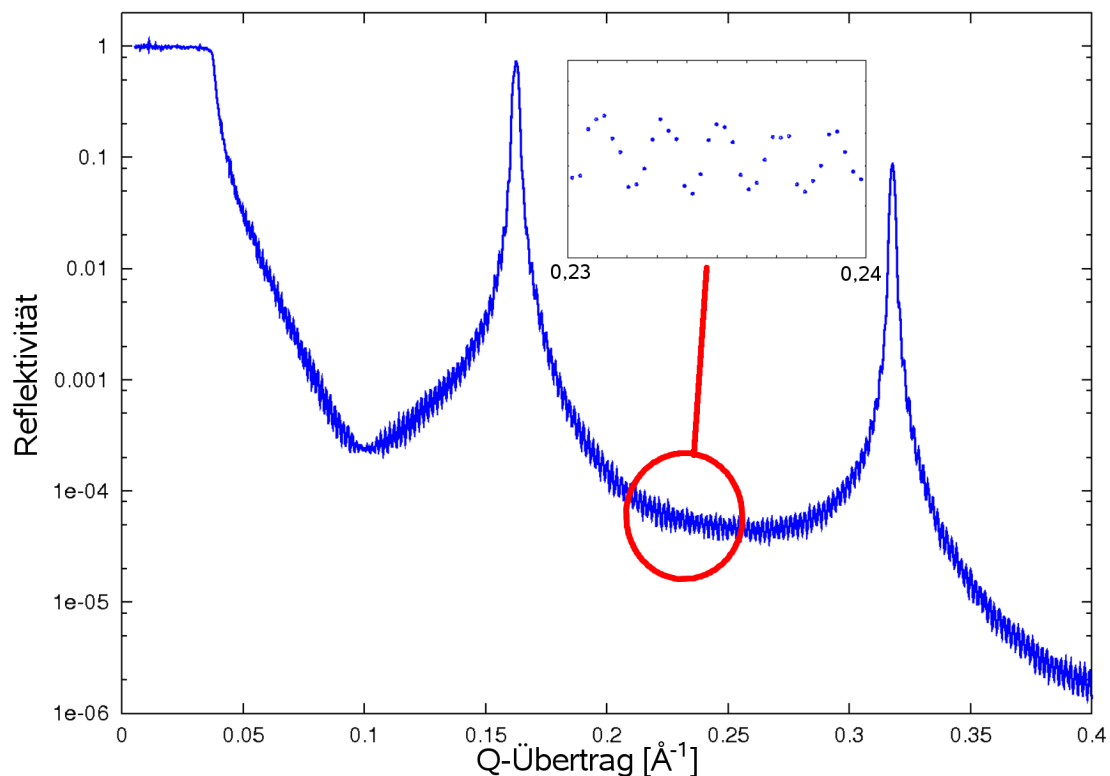
$h\nu = 15,2 \text{ keV}$  eingestellt. Die Messdaten sind bereits um apparative Einflüsse korrigiert und normiert worden.

Bei der Darstellung von Reflektivitätsmessungen wird in der Regel der Wellenvektorübertrag  $Q$  an Stelle des Einfallswinkels  $\vartheta$  aufgetragen. Die Umrechnung erfolgt gemäß Gleichung 5.1:

$$Q = \sin(\vartheta) \cdot \frac{4\pi}{\lambda_x}. \quad (5.1)$$

Diese Umrechnung kann als Normierung auf den Einfallswinkel  $\vartheta$  und die Wellenlänge  $\lambda_x$  verstanden werden. Der Abstand der Streuebenen, aus dem sich gemäß Gleichung 3.4 die Bragg-Winkel ergeben, kann somit direkt aus der Darstellung der Messdaten abgelesen werden.

Die starken Anstiege der Reflektivität bei größeren Winkeln werden als Braggreflexe identifiziert. Der Reflex erster Ordnung befindet sich bei kleinem Wellenvektorübertrag,



**Abbildung 5.1:** Reflektivität eines Si/MoSi<sub>2</sub> Röntgenmehrschichtspiegels. Die Ausschnittvergrößerung zeigt die Oszillationen der Reflektivität, die durch die Mehrschichtstruktur hervorgerufen werden.

danach folgen die höheren Ordnungen bei größeren Q-Werten. Der Abstand der Braggreflexe voneinander hängt von der Periodizität des Mehrschichtspiegels ab. Zwischen den Braggreflexen lassen sich Oszillationen beobachten, die in der Ausschnittvergrößerung in Abbildung 5.1 hervorgehoben wurden. Sie werden hervorgerufen durch die Mehrschichtstruktur und die Anzahl der Oszillationen zwischen zwei Braggreflexen hängt von der Anzahl der Lagen ab.

Bei der genauen Auswertung der Messdaten wird zunächst ein Modell des Spiegels aufgestellt, aus dem eine Reflektivitätskurve berechnet wird. Dazu dient ein modifizierter Parrattalgorithmus [93], der Grenzschichtrauigkeiten mit berücksichtigt, wie in Kapitel 3.3 beschrieben wurde. Das Ergebnis dieser Rechnung wird mit der Messung verglichen. Durch Variation der einzelnen Parameter des Modells wird dieses an die Messergebnisse angepasst.

Die Auswertung der in Abbildung 5.1 gezeigten Reflektivitätsmessung führt zu dem Ergebnis, dass der Spiegel aus 80 Doppellagen Silizium und Molybdändisilizid besteht [125]. Die Siliziumlagen sind jeweils  $28,7 \text{ \AA}$  dick, während die Molybdändisilizidlagen jeweils eine Dicke von  $11,2 \text{ \AA}$  aufweisen. Die mittlere Rauigkeit der einzelnen Grenzflächen liegt bei  $3 \text{ \AA}$ . Die Genauigkeit dieser Daten beträgt  $0,01 \text{ \AA}$ . Die oberste Lage Silizium ist oxidiert und eine Siliziumoxidlage hat sich ausgebildet. Die Dicke dieser Lage wird anhand der Reflektivitätsmessung auf 10 bis  $15 \text{ \AA}$  bestimmt. Eine genauere Bestimmung dieser Größe ist anhand der Reflektivitätsmessung nicht möglich, weil die Reflektivität des Mehrschichtspiegels die Modifikationen der Messkurve, die durch die dünne Siliziumoxidschicht entstehen, zu stark überlagern. Tabelle 5.1 fasst die Ergebnisse der Charakterisierung zusammen.

Weitere Reflektivitätsmessungen wurden mit den MgO/Fe- und MgO/Au/Fe-Schichtsystemen auf dem Mehrschichtspiegelsubstrat durchgeführt. Auch diese Messkurven werden durch die Reflexion der Mehrschichtspiegel dominiert. Dabei wurde festgestellt, dass

Dicke der Si-Lagen	$28,7 \text{ \AA}$
Dicke der MoSi <sub>2</sub> -Lagen	$11,2 \text{ \AA}$
Anzahl der Doppellagen	80
mittlere Rauigkeit	$3 \text{ \AA}$
Dicke der SiO <sub>2</sub> -Lage	10 bis $15 \text{ \AA}$

**Tabelle 5.1:** Ergebnis der Spiegelcharakterisierung mit Hilfe einer Röntgenreflektivitätsmessung.

sich die Rauigkeit der Spiegel während des Probenwachstumsprozesses nicht wesentlich erhöht hat.

## 5.2 XPS-Messungen am blanken Mehrschichtspiegel

Die XPS-Experimente mit Anregung durch stehende Röntgenwellen wurden an der U55 Strahllinie BL11 am Speicherring DELTA in der Experimentierkammer durchgeführt, die in Kapitel 4.3 beschrieben wurde.

Bei der Wahl der Photonenenergie für die Durchführung der Experimente mussten mehrere Einflüsse in Betracht gezogen werden. Wie Abbildung 3.5 zeigt, nimmt die Reflektivität im Bragg-Reflex erster Ordnung mit steigender Photonenenergie zu. Damit erhöht sich auch die zu erwartende Modulation des XPS-Signals. Gleichzeitig verschiebt sich der Braggwinkel zu kleineren Einfallswinkeln. Um diese Einfallswinkel zu erreichen, muss die Probe in eine Position gedreht werden, in der die Photoelektronen, die das Spektrometer erreichen, unter einem großen Winkel zur Probennormalen den Festkörper verlassen, wie Abbildung 4.4 zu entnehmen ist. Damit sinkt die Intensität der XPS-Signale. Außerdem ist die Strahllinie BL11 für weiche Röntgenstrahlung ausgelegt, was darin deutlich wird, dass der maximale Photonenfluß bereits bei einer Energie von  $h\nu = 200$  eV erreicht wird und mit zunehmender Photonenenergie sinkt [126]. Aus diesen Gründen ist es bei der Geometrie der Kammer und der Röntgenstrahlintensität als Funktion der Energie günstig, bei einer niedrigen Photonenenergie zu messen.

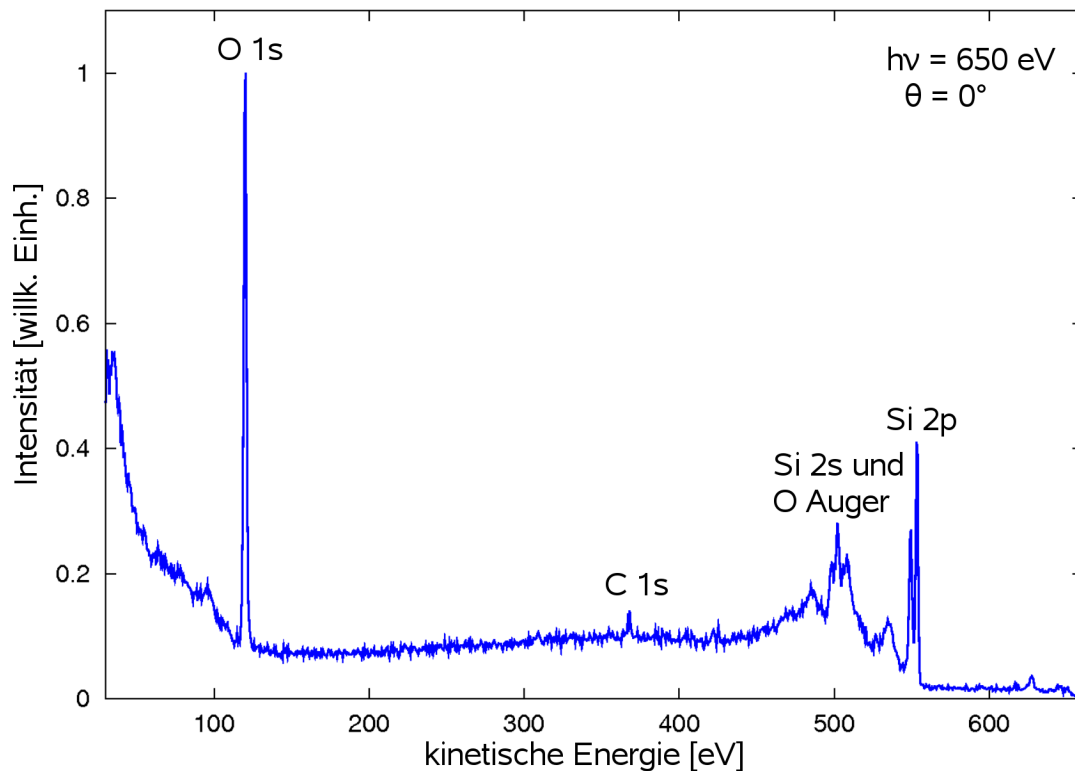
Ein weiteres Kriterium bei der Wahl der Photonenenergie sind außerdem die Emissionslinien der einzelnen Elemente, die detektiert werden sollen. Im Falle des blanken Röntgenmehrschichtspiegels sollen vor allem die Elemente Silizium und Sauerstoff gemessen werden. Das Molybdän befindet sich weit unterhalb der Oberfläche und ist daher im Spektrum nicht nachweisbar, solange nicht deutlich höhere Photonenenergien zur Anregung verwendet werden, und damit die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen ansteigt. Die Bindungsenergien der zu messenden Elemente liegen bei  $E_{\text{bin}}(\text{O } 1s) = 531$  eV,  $E_{\text{bin}}(\text{Si } 2s) = 153$  eV und  $E_{\text{bin}}(\text{Si } 2p) = 102$  eV [68, 69]. Neben den XPS-Signalen sind außerdem diverse Auger-Linien im Spektrum zu erwarten, die teilweise die XPS-Signale überlagern können.

Abbildung 5.2 zeigt ein Übersichtsspektrum des blanken Spiegels, das bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 650$  eV aufgenommen wurde. Die einzelnen Linien im Spektrum

lassen sich den oben aufgeführten XPS-Signalen zuordnen. Die Sauerstoff Auger-Linien bei  $E_{\text{kin}} = 500 \text{ eV}$  sind im Spektrum sichtbar. Sie superponieren mit der Si 2s Photoemissionslinie. Bei dieser gewählten Photonenenergie sind aber die O 1s, C 1s<sup>†</sup> und Si 2p XPS-Signale nicht überlagert von Auger-Linien und stehen somit für die Messungen von Rocking-Curves zur Verfügung.

Eine exakte Bestimmung des Einfallswinkels für die eingebaute Probe wurde erreicht, indem zunächst ein möglichst starkes XPS-Signal ausgewählt wurde, bei dem außerdem eine deutliche Modulation zu erwarten war. Von diesem Signal wurden jeweils Spektren gemessen und der Winkel variiert. Die Winkelschrittweite wurde für diese Vormessung auf  $\Delta\vartheta = 0.1^\circ$  eingestellt. Der Braggwinkel zeigte sich deutlich in den Messdaten und der

<sup>†</sup>Das Signal des Kohlenstoffs mit einer Bindungsenergie von  $E_{\text{bin}}(\text{C } 1s) = 287 \text{ eV}$  stammt aus einer Kontamination der Probenoberfläche.

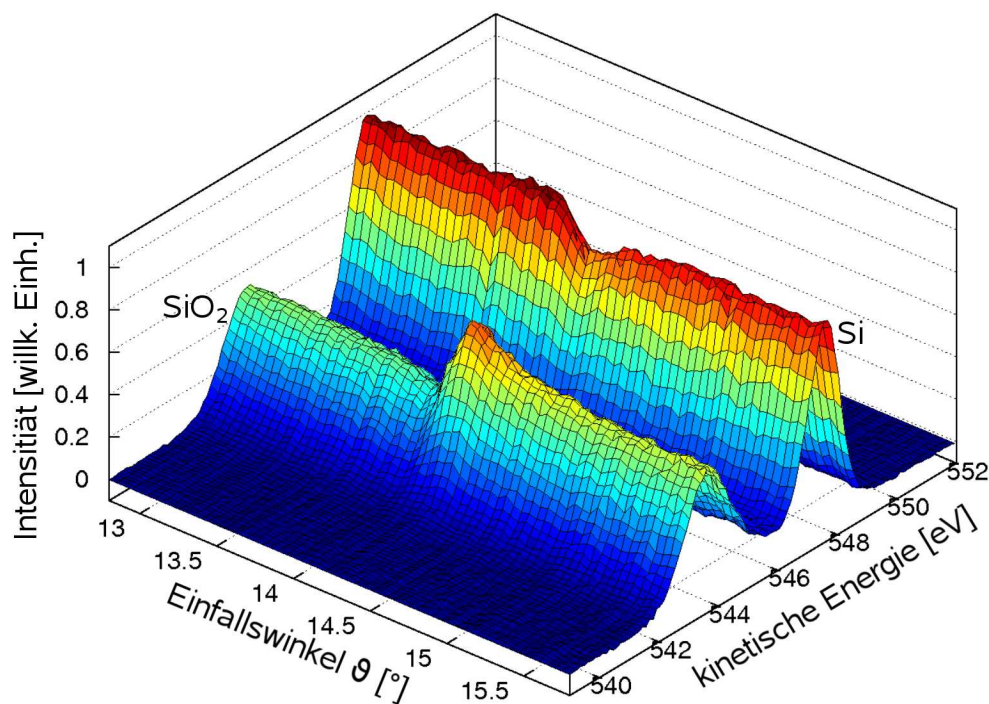


**Abbildung 5.2:** Übersichtsspektrum des blanken Si/MoSi<sub>2</sub> Mehrschichtspiegels. Die Photonenenergie lag bei  $h\nu = 650 \text{ eV}$ . Für dieses Übersichtsspektrum wurde ein Einfallswinkel der Strahlung von  $\vartheta = 35^\circ$  gewählt, damit die Probennormale zum Spektrometer zeigt und die Intensität der einzelnen Signale maximal wird.

Winkelbereich für die eigentlichen Messungen konnte so festgelegt werden. Die Schrittweite für diese Experimente wurde auf  $\Delta\vartheta = 0.05^\circ$  reduziert.

Abbildung 5.3 zeigt eine Rocking-Curve Messung des Si 2p Signals. In den gemessenen Rocking-Curves zeigte sich ein exponentieller Abfall der Intensität, der durch die Verringerung des Elektronenstrahlstroms im Speicherring hervorgerufen wurde. Bei der Auswertung der Messdaten wurde dieser Abfall herausgerechnet, indem die einzelnen Spektren auf die abfallende Intensitätskurve normiert wurden. Danach wurde der inelastische Untergrund nach der Shirley-Methode abgezogen [127].

Das Si 2p Signal spaltet in zwei Komponenten auf. Dabei handelt es sich zum einen um das Signal vom elementaren Silizium aus dem Spiegel und zum anderen um das chemisch verschobene Signal aus der Siliziumoxidschicht an der Spiegeloberfläche. Die chemische Verschiebung um 4 eV und die damit verbundene Aufspaltung wurden in der Vergangenheit eingehend untersucht [128, 129]. Die Aufspaltung des Si 2p Signals aufgrund der



**Abbildung 5.3:** Normierte Si 2p Spektren. Die Spektren wurden auf den Abfall der Intensität normiert und der Untergrund wurde bereits abgezogen. Die zu erwartenden unterschiedlichen Modulationen der chemisch verschobenen Komponenten sind deutlich erkennbar.

Spin-Orbit Kopplung ist zu gering, als dass sie bei dieser Auflösung beobachtet werden kann [8].

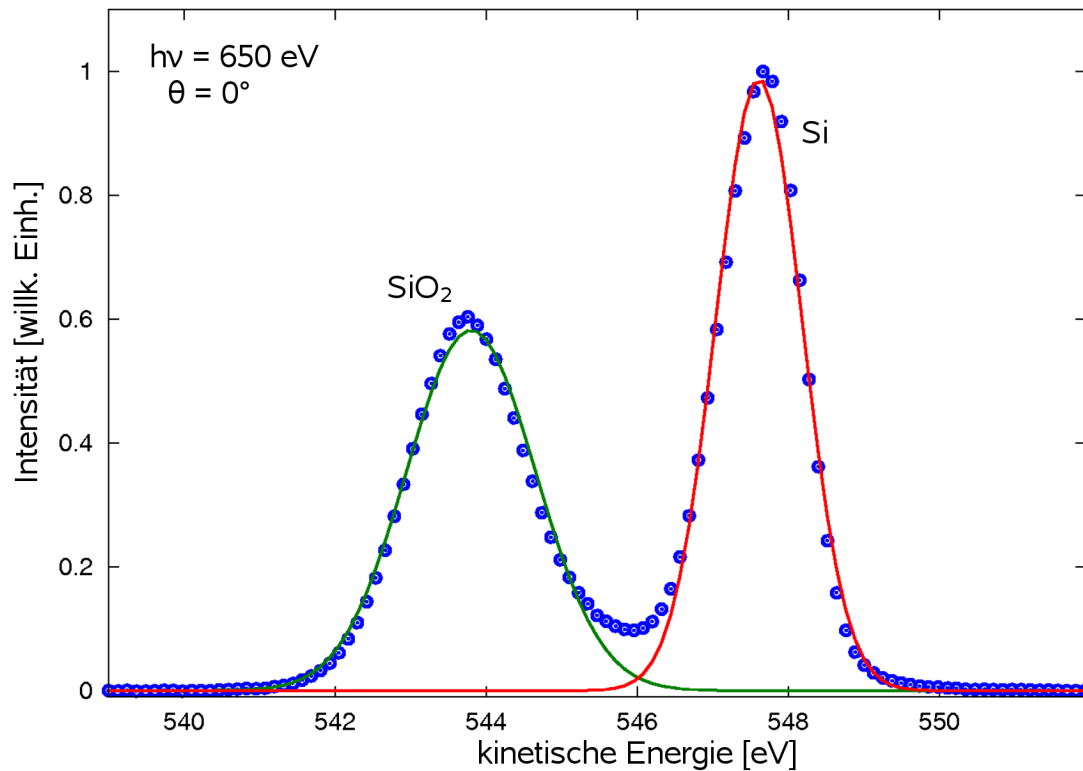
Die beiden Komponenten des Si 2p Signals werden aus unterschiedlichen Schichten der Probe emittiert. Deshalb war zu erwarten, dass sie unterschiedliche Rocking-Curves aufweisen. Abbildung 5.3 zeigt, dass die unterschiedlichen Modulationen der beiden Komponenten des Si 2p Signals bereits nach einer einfachen Normierung in den Messdaten sichtbar werden.

Für eine quantitative Auswertung der Rocking-Curves wurden an die einzelnen Spektren Gaußkurven angepasst. Bei der gewählten experimentellen Auflösung stellt diese Funktion bereits eine gute Näherungen an die gemessene Kurvenform dar, wie Abbildung 5.4 zeigt. Die Breite, Höhe und Position der Kurven wurden nach der Methode der kleinsten quadratischen Abweichung an die experimentellen Daten angepasst. Die Breiten und Positionen der einzelnen Kurven einer Messreihe blieben dabei konstant. Die Höhe der jeweiligen Gaußkurve ist bei konstanter Breite proportional zur eingeschlossenen Fläche und damit zur Intensität des XPS-Signals.

Die so bestimmten Intensitätsverläufe wurden auf die relative Intensität  $I_{\text{exp}}(\vartheta)$  reduziert und als Funktion des Einfallswinkels  $\vartheta$  aufgetragen. Die Modulation der relativen Intensität wird dadurch berechnet, dass die Kurve auf die Intensität am Rand des Messbereiches, also mehrere Grad entfernt vom Braggwinkel, normiert wird. In Abbildung 5.5 ist die Modulation des Si 2p Signals, das vom elementaren Silizium des Spiegels emittiert wurde, zusammen mit einer Simulation dargestellt.

Die Simulation der Modulation wird mit dem Verfahren berechnet, das in Kapitel 3.4 vorgestellt und diskutiert wurde. Die Reflektivität  $R(\vartheta)$  und die Phase zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl  $\phi(\vartheta)$  wurden mit Hilfe eines modifizierten Parratt-Algorithmus berechnet [93]. Die Parameter des Röntgenmehrschichtspiegels, die für diese Berechnung benötigt werden, wurden mit Reflektivitätsmessungen bestimmt und sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die inelastische mittlere freie Weglänge  $\lambda_e$  der Photoelektronen, die stark von deren kinetischen Energie abhängt, wurde mit Hilfe der TPP-2M Formel berechnet [81]. Der Austrittswinkel  $\alpha$ , der in die Berechnungen mit eingeht, ergibt sich aus dem experimentellen Aufbau und dem Einfallswinkel. Die einzigen freien Parameter, die verbleiben, um die Simulation an die experimentellen Daten anzupassen, sind die Schichtdicke des Siliziumfilms  $d$  und Dicken der Vermischungszonen  $m$ .

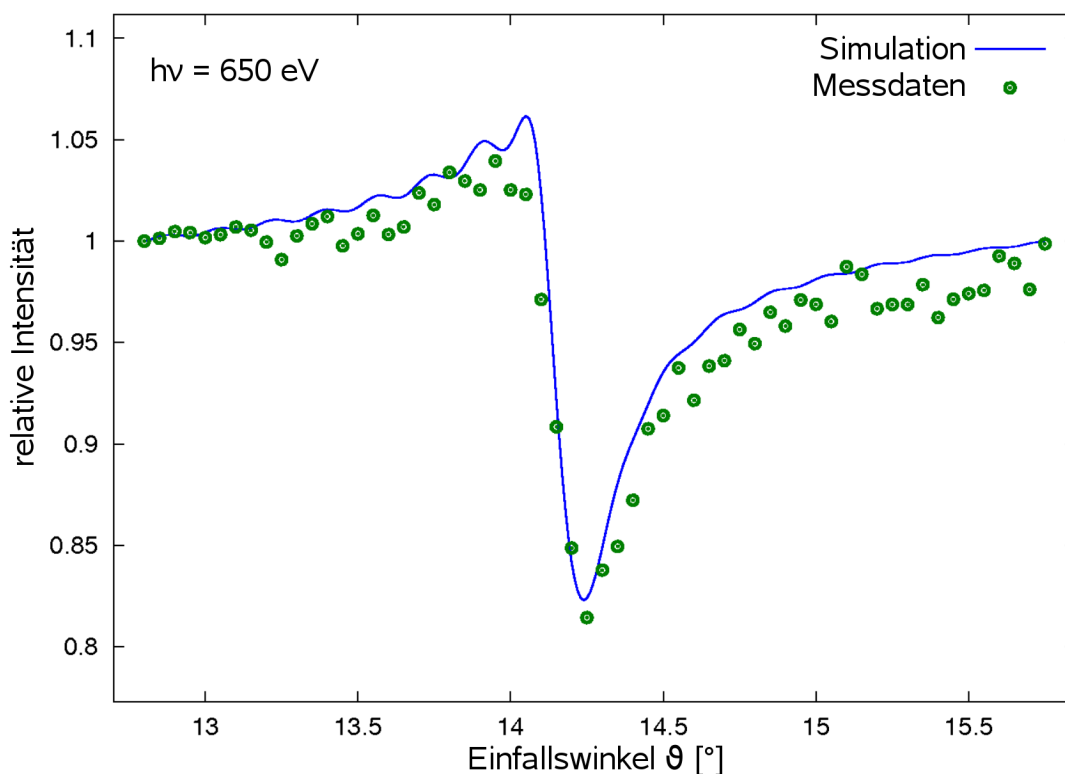
Diese werden in einem Bereich variiert, der sich aus dem Vorwissen über die Probe durch die Reflektivitätsmessungen ergibt. Für jede neue Rechnung wird die Simulation



**Abbildung 5.4:** Normierte Si 2p Spektren mit angepassten Gaußkurven zur Bestimmung der jeweiligen Intensitäten.

mit dem Experiment verglichen. Die Formen der simulierten Kurven sind in diesem Fall sehr stark von den gewählten Parametern  $d$  und  $m$  abhängig und die Übereinstimmung lässt sich hier bereits durch Hinschauen beurteilen. Die Siliziumschicht hat eine Dicke von  $d = 31,5 \text{ \AA}$  und ihre Rauigkeit ist minimal. Das beste Ergebnis wurde erzielt für  $m = 0 \text{ \AA}$ . Die Übereinstimmung der Simulation mit den experimentellen Daten wird bereits dann deutlich schlechter, wenn die Parameter nur um  $\Delta d = \Delta m = 1 \text{ \AA}$  verändert werden.

Die in Kapitel 3.4.2 dargestellten Änderungen der simulierten Rocking-Curves verdeutlichen den Einfluss der unterschiedlichen Parameter auf die Kurvenform und Modulation in einem speziellen Fall. Diese gewählten Parameter sind an die Experimente angelehnt, die in den Abschnitten 5.3 und 5.4 im Detail besprochen werden. Die Rocking-Curves, die sich aus den hier vorgestellten Experimenten am blanken Spiegel ergeben, zeigen eine deutlich stärkere Abhängigkeit von den Parametern. Dies liegt daran, dass die Modulationen in diesen Experimenten stärker sind, weil die Reflektivität nicht durch eine dicke Eisenschicht zwischen dem Mehrschichtspiegel und den untersuchten Schichten verringert wurde. In diesem Fall erhöht sich offensichtlich die Messgenauigkeit im Vergleich zu den

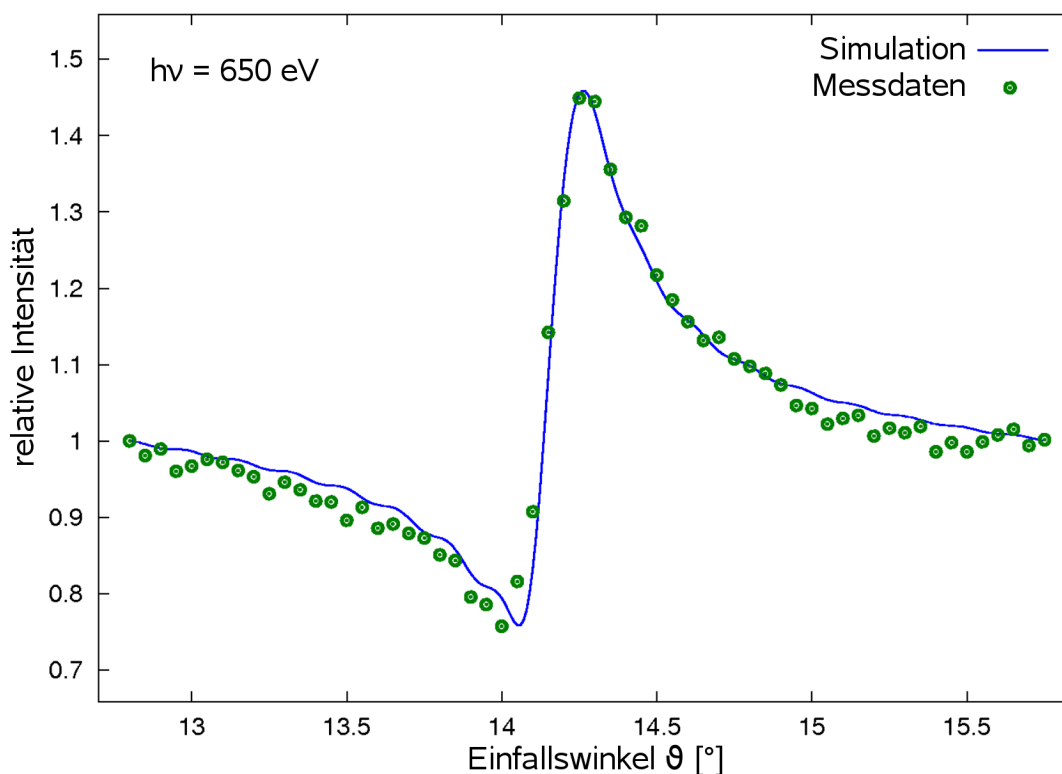


**Abbildung 5.5:** Rocking-Curve des Si 2p Signals, das vom elementaren Silizium des Spiegels emittiert wurde. Die relativen Intensitäten sind durch Messpunkte dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt die beste Simulation dar. Diese Übereinstimmung wurde erreicht für eine Schichtdicke von  $d = 31,5 \text{ \AA}$  und eine Rauigkeit von  $m = 0 \text{ \AA}$ .

Darstellungen im Theoriekapitel.

In Abbildung 5.6 ist die Rocking-Curve des Si 2p Signals dargestellt, das vom Siliziumoxid emittiert wird. Die einzelnen Punkte im Diagramm stehen auch hier wieder für die gemessenen Intensitäten, während die durchgezogene Linie die beste Simulation wiedergibt. Die beste Übereinstimmung der Simulation mit den gemessenen Daten wurde für eine Schichtdicke von  $d = 12,5 \text{ \AA}$  und eine Rauigkeit von  $m = 0 \text{ \AA}$  erreicht. Auch bei dieser Messung liegt die abgeschätzte Genauigkeit bei  $\Delta d = \Delta m = 1 \text{ \AA}$ . Diese Änderung der Parameter führt zu einer deutlich schlechteren Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment.

Die Reflektivitätsmessung, die auf eine Oxidschicht von 10 bis 15  $\text{\AA}$  schließen lässt, stimmt sehr gut mit diesem Ergebnis überein. Eine weitere Absicherung des Schichtdickenbestimmung des Siliziumoxidfilms ließ sich in diesem Fall dadurch erreichen, dass

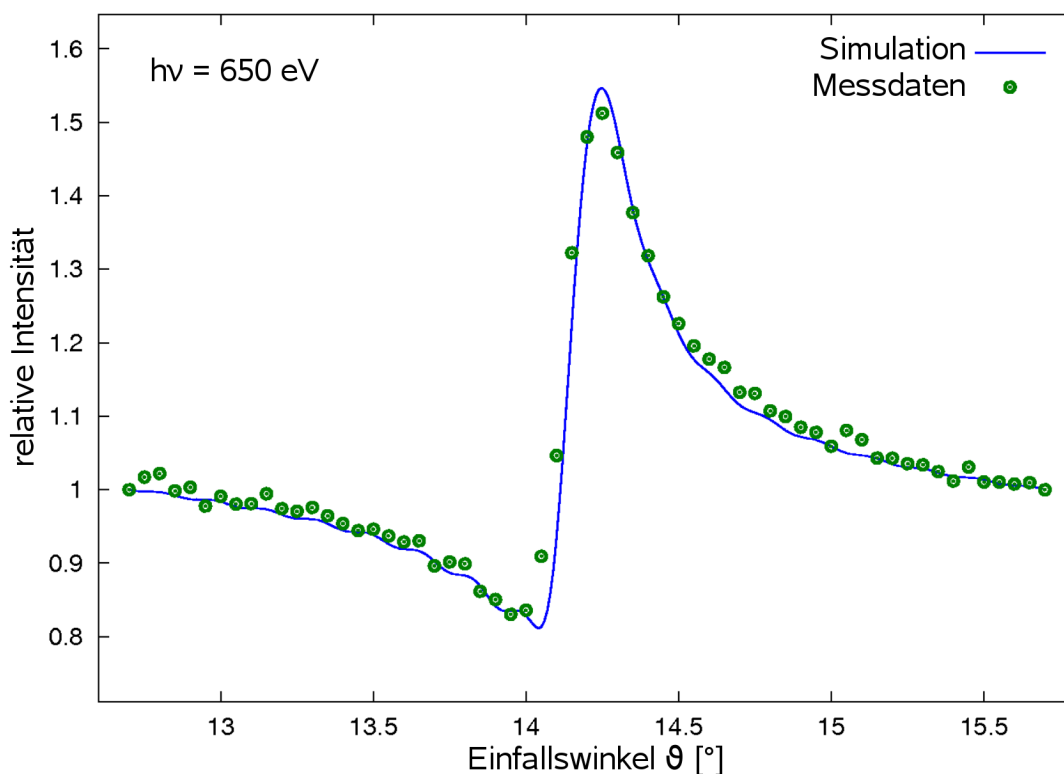


**Abbildung 5.6:** Rocking-Curve des Si 2p Signals aus der Oxidschicht. Die Messpunkte geben die experimentell bestimmte relative Intensität des Signals wieder, während die durchgezogene Kurve die Simulation darstellt, die die Messwerte am Besten annähert. Diese Simulation zeigt, dass die Oxidschicht eine Dicke von  $d = 12.5 \text{ \AA}$  aufweist.

neben dem Si 2p Signal außerdem noch das O 1s Signal aus der gleichen Schicht gemessen werden konnte. Diese Messung ist in Abbildung 5.7 dargestellt.

Die beste Übereinstimmung zwischen der Simulation und experimentellen Daten für das O 1s Signal wurde für eine Schichtdicke von  $d = 12.5 \text{ \AA}$  und eine Rauigkeit von  $m = 0 \text{ \AA}$  erreicht. Diese Werte entsprechen exakt den Werten, die bei der Analyse des Si 2p Signals aus der Siliziumoxidschicht bereits die beste Simulation ergaben.

Dennoch sehen die beiden Kurven in den Abbildungen 5.6 und 5.7 minimal unterschiedlich aus. Das Si 2p Signal erreicht sein Minimum bei einer relativen Intensität von 0,75 und sein Maximum liegt bei 1,45. Das O 1s Signal dagegen hat sein Minimum bei einer relativen Intensität von 0,8 und sein Maximum bei 1,55. Diese kleinen Abweichungen werden dadurch hervorgerufen, dass sich die inelastischen mittleren freien Weglängen der Photoelektronen unterscheiden. Die Photoelektronen des O 1s Signals haben eine gerin-



**Abbildung 5.7:** Rocking-Curve des O 1s Signals. Die experimentellen Daten sind erneut durch Messpunkte dargestellt, während die durchgezogene Linie die beste Simulation darstellt. Die Schichtdicke beträgt  $d = 12.5 \text{ \AA}$ .

gere kinetische Energie als die Photoelektronen aus dem Si 2p Orbit und ihre mittlere freie Weglänge ist mit  $\lambda_e(\text{O } 1s) = 5,8 \text{ \AA}$  auch geringer als die der Elektronen aus den Siliziumatomen, welche bei  $\lambda_e(\text{Si } 2p) = 15,3 \text{ \AA}$  liegt.

## 5.3 XPS-Messungen am Schichtsystem Magnesiumoxid/Eisen

Das Probensystem, das hergestellt worden war, um Oxidationszustände des Eisenfilms und mögliche Vermischungen an der Grenzschicht zwischen dünnen Magnesiumoxid- und Eisenfilmen zu untersuchen, ist komplexer aufgebaut als das Modellsystem, dessen Untersuchung im vorherigen Kapitel vorgestellt wurde. Eine Schemazeichnung des Schichtsystems ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Die XPS-Experimente wurden wie in Kapitel 4.4 beschrieben am HIKE-Experiment bei BESSY durchgeführt.

Die hohe kinetische Energie der Photoelektronen in diesen Experimenten führt dazu, dass die Vermischungszonen unter den dünnen Schichten ebenfalls einen signifikanten Beitrag zur Modulation des XPS-Signals in der stehenden Welle beitragen. Bei Untersuchungen mit weichen Röntgenstrahlen kann dieser Beitrag in der Regel vernachlässigt werden und die Anzahl der freien Parameter reduziert sich dementsprechend.

Im Fall der harten Röntgenstrahlung ergeben sich somit jeweils drei freie Parameter für die Anpassungen der einzelnen berechneten Rocking-Curves an die experimentellen Daten. Deshalb wurde auf eine Technik zurück gegriffen, die bei der Auswertung von Photoelektronenbeugungsexperimenten verwendet wird [123, 130]. Der Grad der Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment wird dabei quantifiziert mit Hilfe eines sogenannten R-Faktors (englisch: **R**eliability - Zuverlässigkeit). Diese R-Faktoren werden ebenfalls für die Auswertung von weiteren Experimenten aus der Oberflächenphysik wie beispielsweise LEED-Messungen verwendet [131]. Im Laufe der Zeit wurden einige verschiedene R-Faktoren definiert, die den jeweiligen Experimenten angepasst wurden [132]. Für die Beurteilung der Rocking-Curves wurde eine Definition des R-Faktors gewählt, die vor allem bei der Auswertung von Photoelektronenbeugungsexperimenten Anwendung findet [133]:

$$R = \sum_{\vartheta} \frac{(I_{Sim}(\vartheta) - I_{Exp}(\vartheta))^2}{I_{Sim}^2(\vartheta) + I_{Exp}^2(\vartheta)}. \quad (5.2)$$

Mit Hilfe dieses R-Faktors wird die normierte mittlere quadratische Abweichung zwischen den berechneten  $I_{Sim}$  und experimentellen Kurven  $I_{Exp}$  berechnet. Die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment wird durch einem minimalen R-Faktor ausgedrückt. Dabei werden nur die jeweiligen Intensitäten der Kurven miteinander verglichen. In anderen Definitionen von R-Faktoren werden beispielsweise ebenfalls die Ableitungen der Kurven berücksichtigt. Eine Reihe von Testrechnungen zeigte aber, dass für die Auswertung von Rocking-Curves diese komplexeren R-Faktoren keine Vorteile aufweisen und die Minima in der Kurve der R-Faktoren in diesem Fall nicht schärfer werden. Eine solche Kurve eines R-Faktors ist in Abbildung 5.11 dargestellt.

Die Simulationen der Rocking-Curves wurde erneut so durchgeführt, wie sie bereits im vorigen Kapitel für die Auswertungen der Messungen am blanken Röntgenspiegel beschrieben wurden. Die optischen Konstanten und inelastischen mittleren freien Weglängen wurden für die höheren Strahlenergien erneut berechnet. Der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Spektrometer beträgt in der HIKE-Experimentierkammer  $90^\circ$ , wie Abbildung 4.6 zu entnehmen ist. Die Elektronen, die zum Spektrometer gelangen, verlassen die

Probenoberfläche also nahezu senkrecht, da die Braggwinkel und somit der Einfallswinkel der Strahlung bei den hohen Energien unterhalb von  $5^\circ$  liegen. Die Braggreflexe sind bei diesen Photonenenergien mit weniger als einem zehntel Grad außerdem sehr schmal und die natürliche Divergenz des einfallenden Röntgenstrahls musste bei den Berechnungen der Rocking-Curves berücksichtigt werden. Dies geschah durch die Faltung mit einem Gaußprofil, das die tatsächliche Strahlbreite von ungefähr 6 mrad in die Simulationen einbrachte.

Die Messungen am Probensystem Magnesiumoxid/Eisen wurden mit einem Übersichtsspektrum mit einer Photonenenergie von  $h\nu = 4 \text{ keV}$  begonnen. Das Spektrum ist in Abbildung 5.8 dargestellt<sup>†</sup>. Die einzelnen Signale im Spektrum lassen sich erneut mit Hilfe von Tabellen den in der Probe enthaltenen Elementen zuordnen [68]. Die für die Auswertung besonders interessanten Signale Mg 1s, Fe 2p und O 1s sind auch die stärksten Signale im Übersichtsspektrum. Mit Hilfe der Modulationen dieser Signale kann die Grenzschicht zwischen dem Eisenkeil und der darüber liegenden Magnesiumoxidschicht untersucht werden.

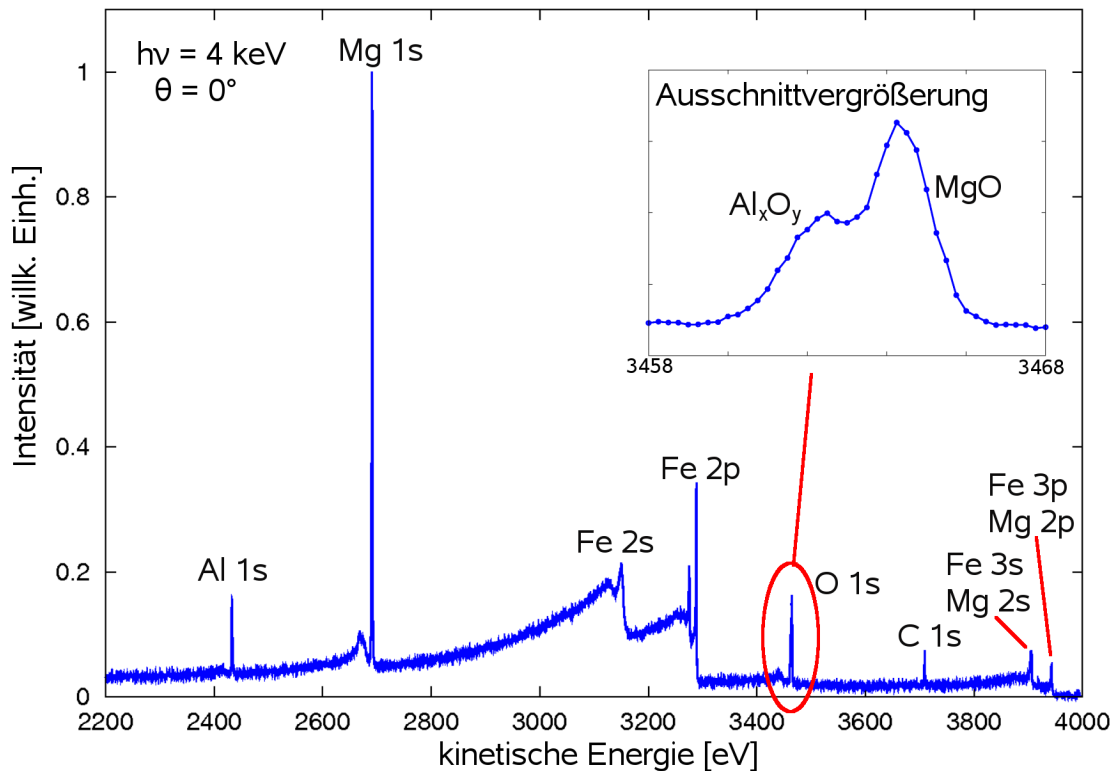
Das O 1s Signal spaltet in zwei Komponenten auf, wie in der Vergrößerung des Signals im Spektrum zu sehen ist. Diese Photoelektronen werden von den Sauerstoffatomen des Magnesiumoxids und des Aluminiumoxids emittiert. Die Bindungsenergien in diesen beiden Verbindungen sind leicht unterschiedlich und die Signale daher chemisch verschoben. So kommt es zu einer Aufspaltung des O 1s Signals im Spektrum. Die Zuordnung der Komponenten des Signals zu den emittierenden Schichten lässt sich mit Hilfe der Keilmessungen durchführen. Die Modulationen der Komponenten sind jeweils in Phase mit dem Modulationen des Mg 1s und Al 1s Signals. Abbildung 5.9 verdeutlicht diese Zuordnung.

Für die Messung der Rocking-Curves wurde der Einfallswinkel im Bereich zwischen  $\vartheta = 1,9^\circ$  und  $2,7^\circ$  in Schritten von jeweils  $\Delta\vartheta = 0,02^\circ$  verfahren. An die einzelnen XPS-Signale wurden nach der Untergrundkorrektur nach Shirley [127] asymmetrische Voigtprofile [71, 74] angepasst, um die jeweiligen Intensitäten zu bestimmen. Durch geeignete Normierungen wurden die Modulationen der relativen Intensitäten  $I_{\text{Exp}}(\vartheta)$  berechnet.

In Abbildung 5.10 sind die Modulationen der beiden Eisenkomponenten Fe 2p<sub>1/2</sub> und Fe 2p<sub>3/2</sub> dargestellt. Diese zwei Komponenten existieren aufgrund der Spin-Orbit Kopplung, wie in Kapitel 3.1 bereits erwähnt wurde. Diese Kopplung tritt innerhalb der einzelnen Eisenatome auf und somit emittiert jedes Atom beide Komponenten des Fe 2p

---

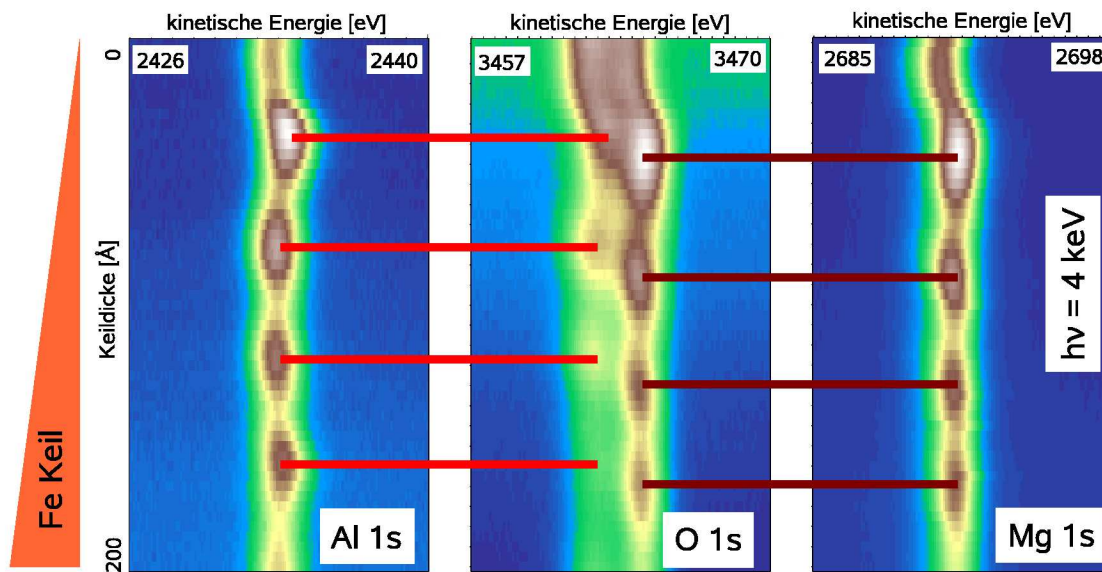
<sup>†</sup>Dieses Spektrum diente bereits im Abschnitt 3.1 als Beispiel für ein typisches XPS-Spektrum und wurde in Abbildung 3.2 auf Seite 14 schon einmal gezeigt.



**Abbildung 5.8:** Übersichtsspektrum des Probensystems Magnesiumoxid/Eisen, aufgenommen bei  $h\nu = 4 \text{ keV}$ . Das O 1s Signal spaltet wegen unterschiedlicher chemischer Verschiebungen in zwei Komponenten auf, wie in der Ausschnittvergrößerung zu sehen ist. Nach einer Analyse der Keilmessungen können diese beiden Komponenten den Magnesiumoxid- und Aluminiumoxidschichten zugeordnet werden.

Signals und die entstehenden Rocking-Curves sollten sich nicht unterscheiden. Wie die Abbildung zeigt, ist diese Annahme korrekt. Beide Komponenten wurden jedoch mit den Simulationen verglichen und somit erfolgte die Auswertung unabhängig voneinander. Beide Auswertungen kamen wie erwartet zu den gleichen Ergebnissen.

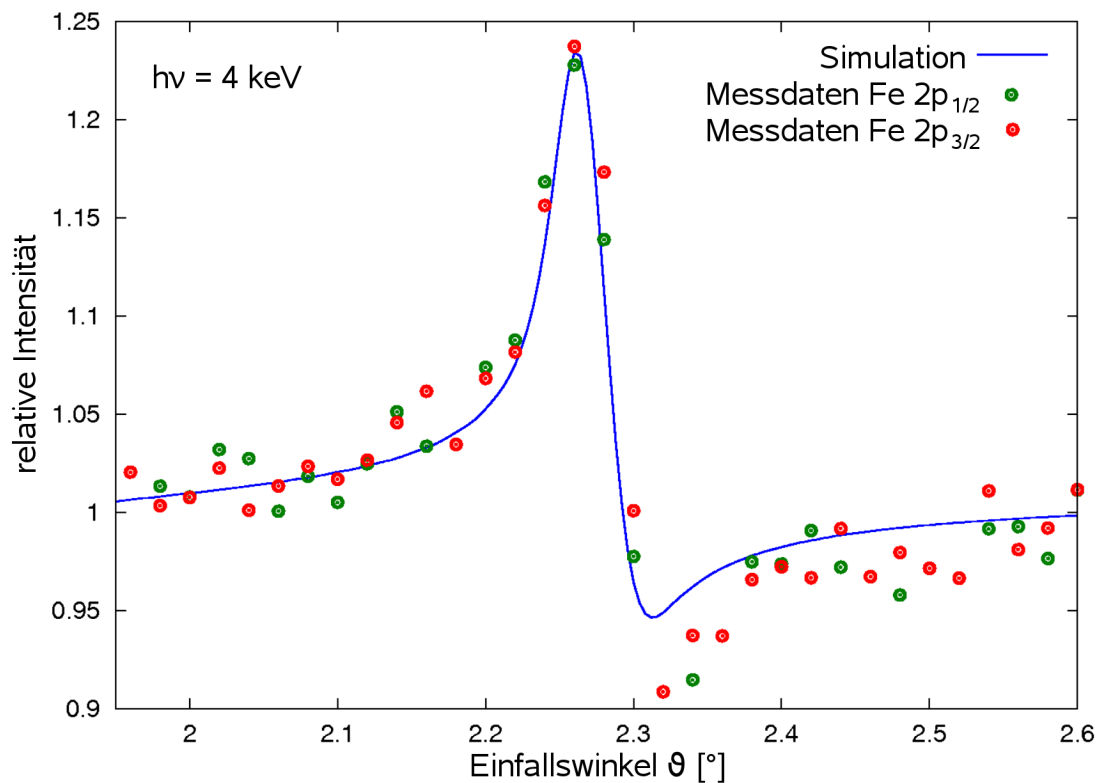
Aufgrund der Position des Röntgenstrahls relativ zum Rand der Probe kann die ungefähre Dicke des Eisenkeils abgeschätzt werden. Der Verlauf des Keils wurde bei der Herstellung auf der Probe markiert. Damit ist die Richtung des Keilverlaufs auf der eingebauten Probe bereits vor der Messung bekannt. Auch die Steigung des Keils wird bei der Produktion protokolliert. Daraus lässt sich für die gewählte Position des Röntgenstrahls auf der Probe die aktuelle Dicke des Eisenkeils zumindest abschätzen. Die Rocking-Curves auf dieser Probe wurden an einer Position durchgeführt, an der der Eisenkeil  $(35 \pm 3) \text{ \AA}$



**Abbildung 5.9:** Keilmessung des Probensystems Magnesiumoxid/Eisen, aufgenommen bei  $h\nu = 4 \text{ keV}$ . Bereits in den Rohdaten sind die beiden Komponenten des O 1s Signals zu unterscheiden. Die Zuordnung der beiden Sauerstoffkomponenten zu den unterschiedlichen Schichten geschieht über den Vergleich der Phase der Modulationen mit weiteren XPS-Signalen aus diesen Schichten.

dick ist. Die Unsicherheit in der Angabe entspricht der Änderung der Eisendicke bei einem Schritt der Keilmessung und berücksichtigt somit eventuelle Fehler bei der Festlegung des Keilbeginns an der Probenkante.

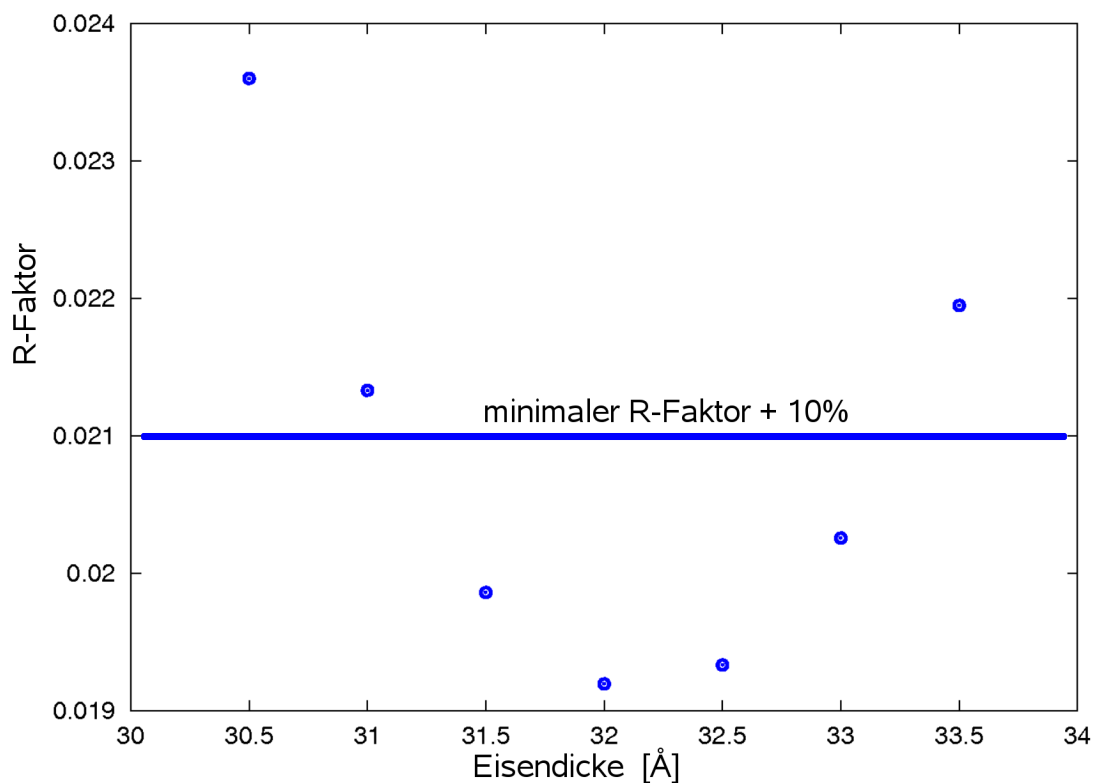
Das exakte Ergebnis wird jedoch über die R-Faktor Analyse erzielt. Die aktuelle Dicke des Eisenkeils beträgt  $d = 32 \text{ \AA}$ . Die Vermischungsschichten unter- und oberhalb der Eisenschicht sind jeweils  $m = m_u = m_d = 1 \text{ \AA}$  dünn. Die R-Faktoren, die für diese Parameter bestimmt wurden, liegen bei  $R(\text{Fe } 2p_{3/2}) = 0,019$  und  $R(\text{Fe } 2p_{1/2}) = 0,026$ . Die Messgenauigkeit dieser Angaben wird über das sogenannte 10%-Kriterium bestimmt [134]. Die Parameter werden jeweils separat um den optimalen Wert variiert. Steigt der R-Faktor dabei um mindestens 10% an, wird dieser Parameterwert als Grenze angenommen. Eine solche Kurve ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Die so bestimmte Genauigkeit beträgt für die Bestimmung der Eisendicke  $\Delta d = \pm 1 \text{ \AA}$ , während die Vermischungsschichten zwischen  $m = 0$  und  $4 \text{ \AA}$  dick sein können. Die Parameter  $m_u$  und  $m_d$  beeinflussen die Modulation der Rocking-Curve weniger stark als der Parameter  $d$ , wie in Kapitel 3.4.2 gezeigt wurde. Damit sinkt ebenfalls die Messgenauigkeit für diese beiden Parameter.



**Abbildung 5.10:** Rocking-Curves der Fe  $2p_{1/2}$  und Fe  $2p_{3/2}$  Signale. Die experimentellen Daten, dargestellt durch Punkte und Kästen, wurden im Rahmen einer R-Faktor Analyse mit Simulationen verglichen. Die beste Simulation, die hier mit der durchgezogenen Linie dargestellt ist, wurde für eine Dicke von  $d = 32 \text{ \AA}$  und Vermischungsschichten ober- und unterhalb der Eisenschicht von  $m_u = m_d = 1 \text{ \AA}$  gefunden.

Die Modulation des Mg  $1s$  Signals ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Die Simulationen wurden mit den drei freien Parametern Schichtdicke  $d$ , Dicke der oberen Vermischungsschicht  $m_u$  und Dicke der unteren Vermischungszone  $m_d$  durchgeführt. Der kleinste R-Faktor wurde erreicht für  $d = 28 \text{ \AA}$  und  $m_u = m_d = 6 \text{ \AA}$ . Die beiden Dicken der Vermischungszonen wurden unabhängig voneinander betrachtet und die Übereinstimmung ist nicht vorgegeben. Auch für die Parameter der Magnesiumoxidschicht liegen die Messgenauigkeiten nach dem 10%-Kriterium bei  $\Delta d = 1 \text{ \AA}$  und  $\Delta m_u = \Delta m_d = 3 \text{ \AA}$ .

Eine Komponente des O  $1s$  Signals stammt aus der selben Schicht, aus der auch das Mg  $1s$  Signal emittiert wird. Bei einer Analyse dieser Rocking-Curve sollten also die gleichen Parameter den minimalen R-Faktor bewirken, die bereits die beste Übereinstimmung für die Mg  $1s$  Kurve erbrachten. Die Rocking-Curves beider O  $1s$  Komponenten sind in

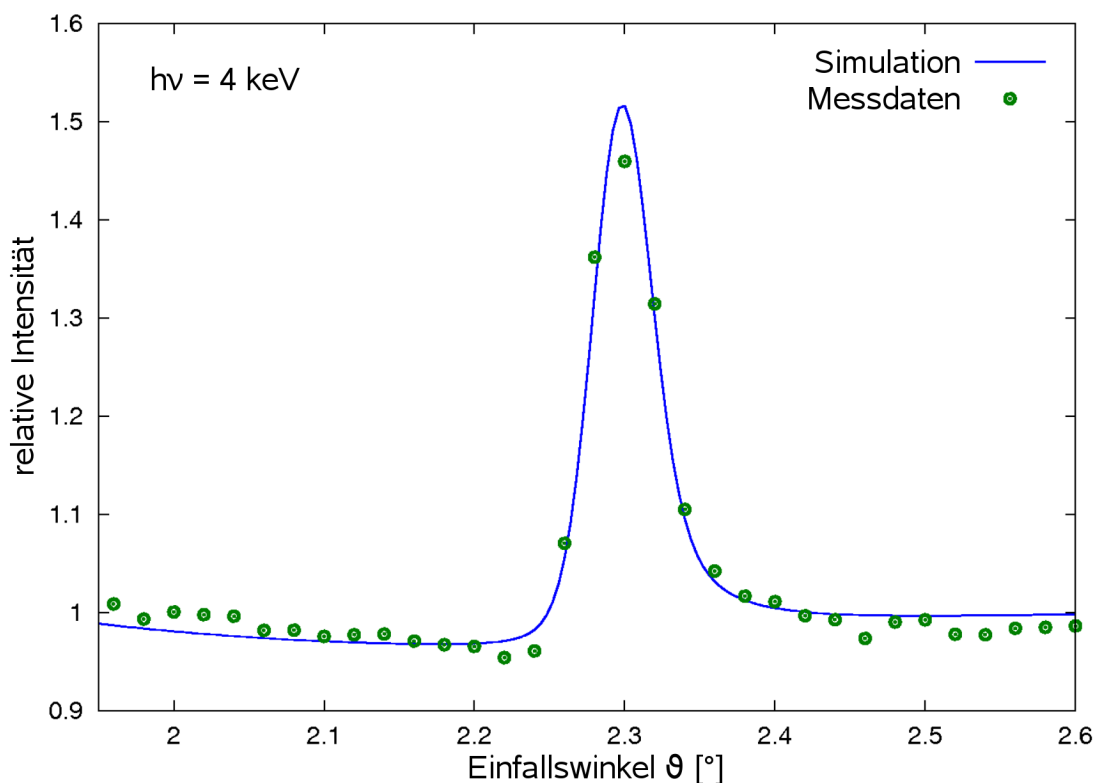


**Abbildung 5.11:** R-Faktor als Funktion der Eisenschichtdicke  $d$ .

Abbildung 5.13 dargestellt. Die Kurve, die zu der Sauerstoffkomponente aus der Magnesiumoxidschicht gehört, ist durch Punkte gekennzeichnet, während Kreuze die Kurve der Aluminiumoxidkomponente darstellen. Die durchgezogene Linie stellt die beste Simulation der Magnesiumoxidkurve dar. Weil sich die beiden experimentellen Kurven sehr ähneln, wurde auf die Darstellung der besten Simulation der Aluminiumoxidkurve verzichtet.

Die Analyse der Kurven erfolgte nach dem bereits bekannten Schema. Der kleinste R-Faktor wurde gefunden für die Schichtdicke  $d = 28 \text{ \AA}$  und die Vermischungszonen  $m_u = m_d = 6 \text{ \AA}$ . Diese Werte stimmen ebenso wie die Messgenauigkeiten exakt mit denen überein, die bereits bei der Analyse der Mg 1s Rocking-Curve gefunden wurden. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmt die Bestimmung der Dicke der Vermischungszone zwischen dem Eisenkeil und der Magnesiumoxidschicht aus der Analyse der Rocking-Curves der Fe 2p, Mg 1s und O 1s Signale überein.

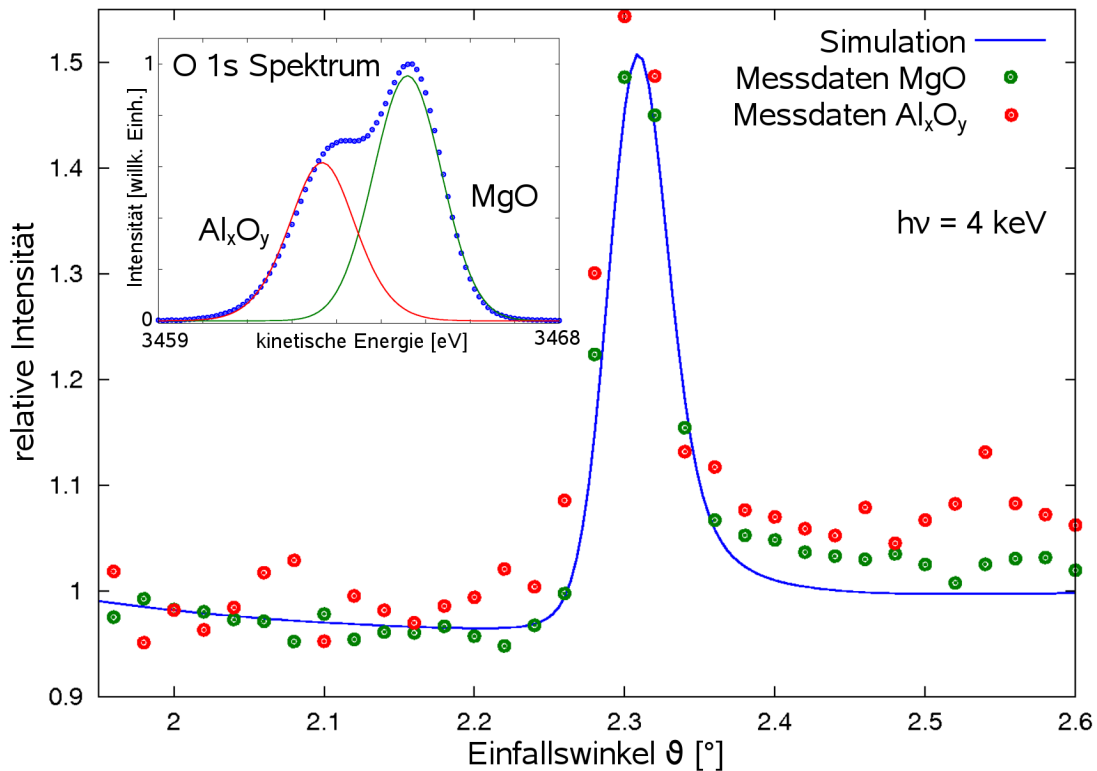
Zur weiteren Absicherung der bisherigen Ergebnisse zu dieser Probe wurden weitere Rocking-Curve Experimente bei einer anderen Photonenenergie durchgeführt. Mit dem Wechsel der Energie ändern sich nicht nur die inelastischen mittleren freien Weglängen der Photoelektronen, was zu unterschiedlichen Rocking-Curves führt. Auch die optischen



**Abbildung 5.12:** Rocking-Curve des Mg 1s XPS-Signals, aufgenommen bei  $h\nu = 4 \text{ keV}$ . Die gemessene Modulation ist durch Punkte dargestellt, während die durchgezogene Linie die beste Simulation zeigt. Sie wurde erreicht für eine Dicke der Magnesiumoxidschicht von  $d = 28 \text{ \AA}$  und Vermischungsschichten von  $m_u = m_d = 6 \text{ \AA}$ .

Konstanten der verwendeten Materialien ändern sich unterschiedlich stark [95]. Durch diese Veränderung der optischen Konstanten im Mehrschichtspiegel ändert sich der Kontrast zwischen optischen dünnen und dicken Schichten, und die Phase zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl wird verschoben.

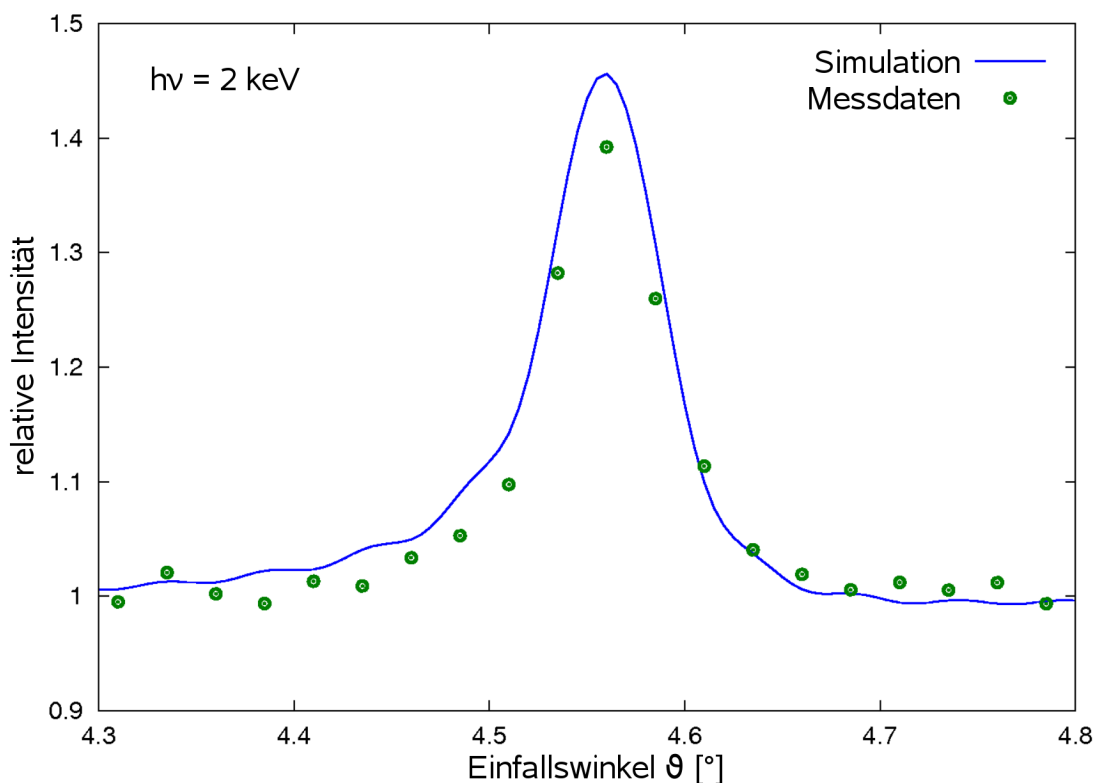
Die optischen Konstanten als Funktion der Photonenenergie können online auf der Internetseite des Center for X-Ray Optics CXRO des LBNL in Berkeley, Kalifornien berechnet werden [94]. Im Bereich zwischen 2,5 und 3,0 keV befinden sich die Mo L-Kanten, an denen sich die optischen Konstanten des Molybdäns sprunghaft ändern. Die optischen Eigenschaften des Siliziums ändern sich zwischen 2 und 4 keV gleichmäßig, weil dieses Element in diesem Bereich keine Absorptionskanten aufweist. In diesem Fall ist eine Änderung der Photonenenergie von  $h\nu = 4 \text{ keV}$  zu  $h\nu = 2 \text{ keV}$  eine hinreichend große Änderung, um die Messungen als unabhängige Experimente betrachten zu können.



**Abbildung 5.13:** Rocking-Curves beider O 1s Komponenten. Die beste Simulation (durchgezogene Linie) der Komponente, die dem Magnesiumoxid zugeordnet werden kann (Punkte), wird erreicht für die gleichen Parameter, für die bereits die beste Simulation der Mg 1s Kurve gefunden wurde. Der Einschub zeigt das O 1s Spektrum mit den Fitkurven der beiden Komponenten.

Die neu gewonnenen Rocking-Curves wurden mit dem gleichen Verfahren ausgewertet. Abbildung 5.14 stellt die Rocking-Curve des Mg 1s Signals dar, die bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 2 \text{ keV}$  gemessen wurde. Der Braggwinkel ist verschoben und auch seine Breite hat sich deutlich geändert.

Die Punkte stellen auch in diesem Fall wieder die einzelnen Messwerte dar. Die R-Faktor Analyse erreichte einen minimalen R-Faktor bei einer Schichtdicke von  $d = 28 \text{ \AA}$  und einer Dicke der Vermischungszonen von  $m_u = m_d = 6 \text{ \AA}$ . Die Messgenauigkeiten liegen auch bei dieser Messung wieder bei  $\Delta d = 1 \text{ \AA}$  und  $\Delta m_u = \Delta m_d = 3 \text{ \AA}$ . Die durchgezogene Linie verdeutlicht die Kurve, die sich bei diesen Parametern ergibt. Auch die Auswertungen aller anderen Rocking-Curves kamen exakt zu den gleichen Ergebnissen, wie sich schon für die Messungen bei  $h\nu = 4 \text{ keV}$  erzielt worden waren. Aus diesem Grund werden die weiteren



**Abbildung 5.14:** Rocking-Curve des Mg 1s XPS-Signals, gemessen bei  $h\nu = 2$  keV. Die Punkte stellen die Messwerte dar, während die durchgezogene Linie die beste Simulation zeigt.

Rocking-Curves hier nicht dargestellt.

Mit den bisher vorgestellten Experimenten konnte die Vermischung der Magnesiumoxid-schicht mit dem Eisenkeil untersucht werden. Diese ist mit 3 bis 6 Å in der gleichen Größenordnung wie die gemessene Rauigkeit innerhalb des Mehrschichtspiegels, die bei ungefähr 5 Å liegt. Ob in dieser Vermischungszone die Elemente der Schichten miteinander chemische Verbindungen eingehen, kann aus den bisherigen Daten nicht gefolgert werden. Insbesondere die wichtige Frage, ob sich Eisenoxid an der Grenzschicht ausbildet, kann so noch nicht beantwortet werden.

In den Fe 2p XPS-Spektren ist kein Hinweis auf die Bildung von Eisenoxid zu finden. Das Eisenoxid macht sich durch eine chemische Verschiebung der Bindungsenergie um ungefähr 2 eV im XPS-Signal bemerkbar [135, 56]. Ist die Oxidschicht an der Grenze jedoch sehr dünn im Vergleich zur Dicke der nicht oxidierten Eisenschicht, so ist diese Komponente im Fe 2p Spektrum ebenfalls sehr schwach ausgeprägt und im Spektrum kaum zweifelsfrei zu identifizieren. Die hohen kinetischen Energien der Photoelektronen und die

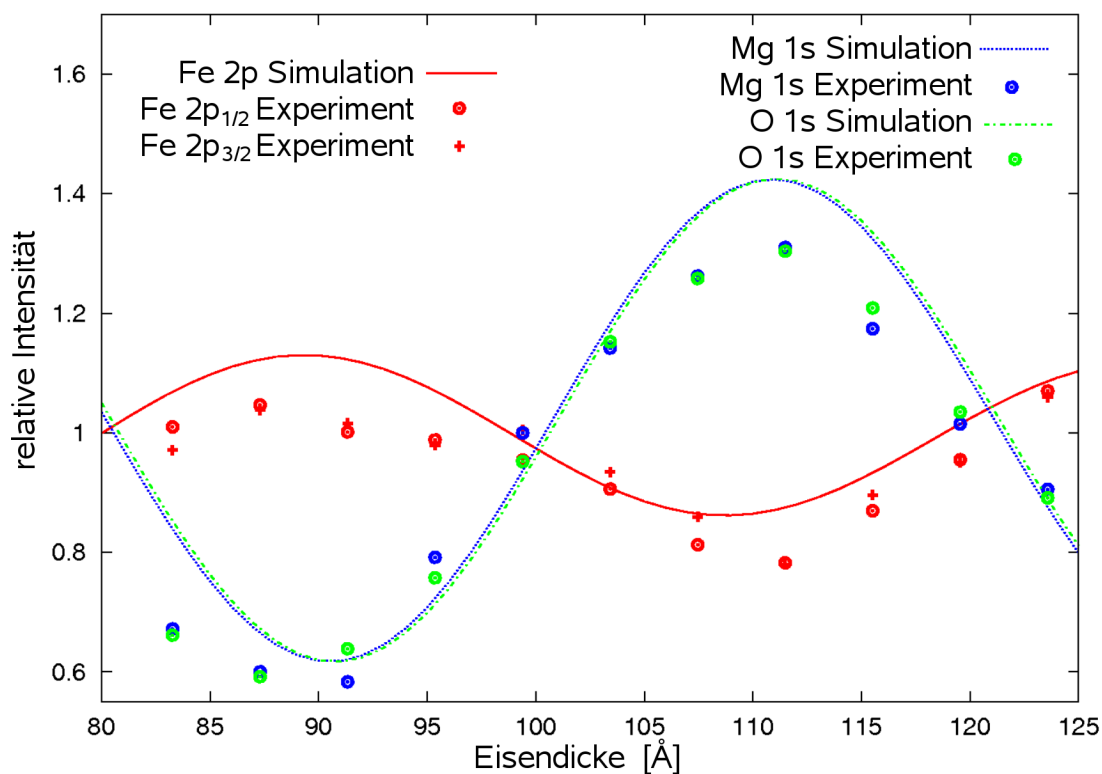
damit verbundene große Untersuchungstiefe der Methode erschweren die Identifizierung der schwachen Oxidkomponente im Spektrum zusätzlich. Aus diesem Grund musste ein Weg gefunden werden, mit dem die Sensitivität der XPS-Messung auf eine bestimmte Schicht innerhalb der Probe erhöht werden kann. Die Keilmessungen bieten genau diese Möglichkeit.

Die Keilmessungen an dieser Probe fanden bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 4 \text{ keV}$  statt. Die Probe wurde so gedreht, dass der Einfallswinkel dem Braggwinkel erster Ordnung entspricht. Mit Hilfe der Rocking-Curve Messungen konnte dieser Winkel bestimmt werden. Anschließend wurden XPS-Spektren als Funktion der vertikalen Probenposition aufgenommen. Die Probe wurde dafür so um die Probennormale gedreht, dass der Keilverlauf exakt vertikal ausgerichtet war. Die Geometrie dieser Anordnung ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

Durch das Verfahren der Probe unter dem Röntgenstrahl änderte sich die aktuell vermessene Keildicke als Funktion der Probenposition  $z$ .  $\Delta z = 0,1 \text{ mm}$  wurde als Schrittweite gewählt. Das entspricht der vertikalen Strahlbreite. Als Ergebnis dieser Messreihen ergeben sich sinusförmige Modulationen der einzelnen Signale, wie sie in Abbildung 5.9 dargestellt sind. Die Modulation wird dadurch hervorgerufen, dass sich die emittierenden Schichten vertikal durch die stehende Röntgenwelle bewegen. Die Phase zwischen dem einfallenden und dem reflektierten Strahl ist direkt auf der Spiegeloberfläche konstant, und somit ergibt sich eine Phasenverschiebung relativ dazu in Abhängigkeit von der Höhe des Emitters über dieser Oberfläche. Durch die Keilform der Eisenschicht werden alle Probenschichten in dieser stehenden Welle angehoben.

Zur Extraktion der relativen Intensitätsverläufe aus den experimentellen Daten wurden die gleichen Techniken verwendet, die bereits bei der Analyse der Rocking-Curves zum Einsatz kamen. Abbildung 5.15 zeigt einen Ausschnitt aus der gesamten Keilmessungen, der einer Periode der stehenden Welle entspricht. Die einzelnen Punkte in der Darstellung entsprechen den Messdaten, während die durchgezogenen Linien aus Simulationsrechnungen gewonnen werden.

Der Verlauf der Modulationen wird berechnet, indem zunächst Rocking-Curves für jede gemessene Keildicke berechnet werden. Aus diesen Kurven wird jeweils die Intensität am eingestellten Einfallswinkel entnommen und als Funktion der Keildicke aufgetragen. Weicht der im Experiment eingestellte Einfallswinkel von dem Winkel ab, der für die Berechnung der Kurven verwendet wird, führt dies zu einer Phasenverschiebung aller Kurven. Diese Verschiebung ist für alle Kurven gleich und kann daher korrigiert werden. Die Pha-



**Abbildung 5.15:** Keilmessungen bei  $h\nu = 4$  keV. Dargestellt sind die relativen Modulationen verschiedener XPS-Signale, die aus unterschiedlichen Schichten der Probe emittiert werden. Die Messwerte sind durch einzelne Punkte dargestellt, während die durchgezogenen Kurven Simulationen darstellen. Die Probenparameter, die in den Rocking-Curve Experimenten bestimmt wurden, waren die Grundlage für die berechneten Modulationen. Sie wurden für diese Darstellung direkt ohne weitere Anpassungen übernommen und geben den Verlauf der experimentellen Daten optimal wieder.

senunterschiede zwischen den einzelnen gemessenen Signalen, die die Informationen über den Probenaufbau enthalten, werden davon nicht beeinflusst.

Als Grundlage für diese Simulationen diente das Modell des Probensystems, das mit Hilfe der Rocking-Curve Experimente erstellt worden war. Dieses Modell wurde nicht angepasst, da die berechneten Kurvenverläufe den Verlauf der jeweiligen experimentellen Daten sehr gut wiedergeben. Sowohl die Kurven der beiden Eisenkomponenten Fe  $2p_{1/2}$  und Fe  $2p_{3/2}$  als auch die Kurven der O 1s und Mg 1s Signale liegen jeweils genau in Phase. Diese experimentelle Erkenntnis wird auch durch die Simulationsrechnungen wie-

dergegeben.

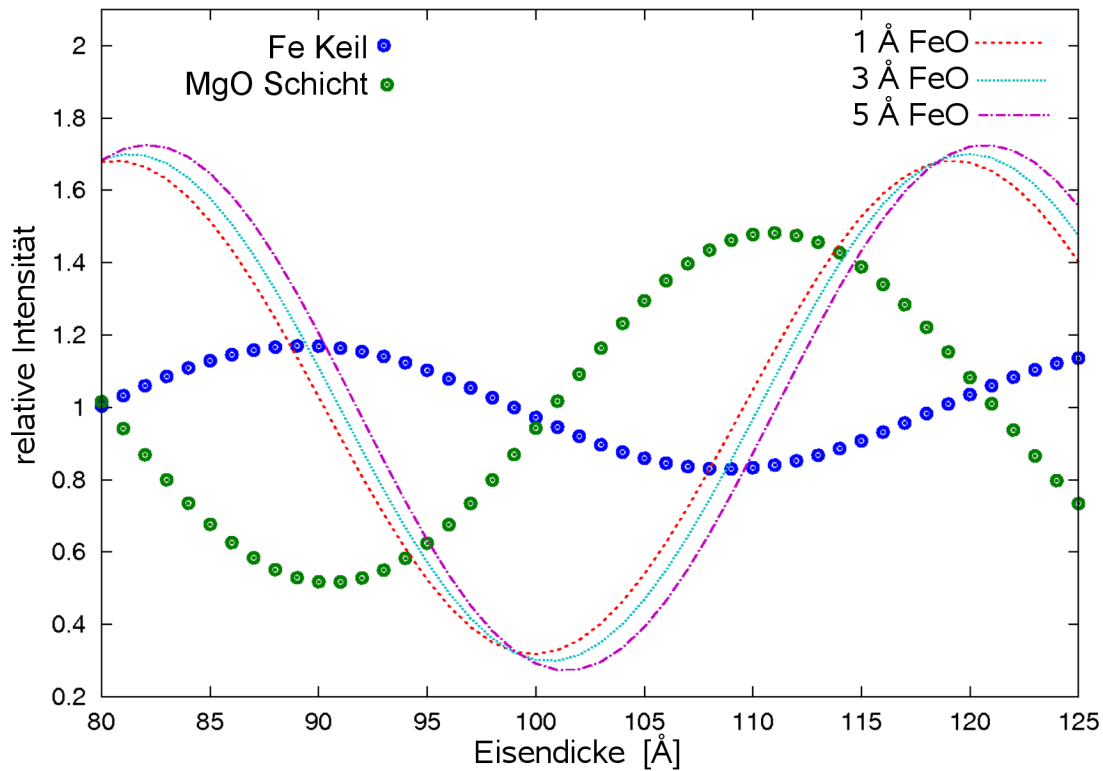
Eine Abweichung des eingestellten Winkels führt zu einer Änderung der Modulationsamplitude. Gerade bei hohen Photonenenergien ist der Bragg-Reflex nur einige hundertstel Grad schmal und seine Flanken sind steil. Minimale Abweichungen vom Bragg-Winkel führen zu einer deutlich schwächeren Reflektivität. Diese Verminderung der Reflektivität macht sich in einer Abschwächung der Modulationsamplitude bemerkbar. Die relativen Phasen der einzelnen Signale sind für die Interpretation der experimentellen Daten aus diesem Grund deutlich zuverlässiger als die Amplituden.

Jeder Messpunkt in der Darstellung des Keilexperiments entspricht einem gemessenen XPS-Spektrum. Wie erwähnt zeigt sich die Bildung von Eisenoxid an der Magnesiumoxid/Eisen Grenzschicht vor allem in den Fe 2p Spektren, sofern eine solche Oxidation des Eisenkeils stattfindet. Die Oxidschicht befindet sich an der Oberfläche des Eisenkeils und deshalb ist die Modulation dieser Schicht phasenverschoben im Vergleich zu denen der anderen, bereits gemessenen Signale. Der Verlauf der Intensität aus der Grenzschicht kann simuliert werden, da die Position der Grenzschicht innerhalb der Probe aus den Rocking-Curve Experimenten bekannt ist.

Die maximale Dicke der Eisenoxidschicht lässt sich aus der bisherigen Analyse der Messdaten abschätzen. In dem Modell von der Probe, das die Rocking-Curve Experimente bei zwei verschiedenen Photonenenergien widerspiegelt, ist nur ein kleiner Bereich, in dem ein Eisenoxidfilm übersehen worden sein könnte. Dabei handelt es sich im Prinzip nur um die Vermischungszone zwischen der Magnesiumoxid- und der Eisenschicht. Die maximale Dicke der Oxidschicht liegt daher unterhalb von  $6 \text{ \AA}$ .

Die Modulationen, die für das Fe 2p XPS-Signal aus Eisenoxidschichten von 1, 3 und  $5 \text{ \AA}$  Dicke berechnet werden können, sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Modulationen sind aufgrund der dünnen Schicht stärker als die der Eisen- und Magnesiumoxidschichten. Ihre Minima und Maxima befinden sich an Positionen, an denen die relativen Intensitäten der Fe 2p und Mg 1s Signale bei 1 liegen. Die Modulationen der unterschiedlich dicken Eisenoxidschichten befinden sich in Phase. Die minimalen Verschiebungen zwischen diesen drei Kurven sind insbesondere deshalb zu vernachlässigen, weil die experimentell gewählte Schrittweite von  $0,1 \text{ mm}$  dazu führt, dass sich die Keildicke zwischen zwei gemessenen Spektren um ungefähr  $3 \text{ \AA}$  ändert.

Aus diesem Diagramm können nun die Positionen im Keilexperiment abgelesen werden, an denen das Fe 2p XPS-Signal aus der Magnesiumoxid/Eisen Grenzschicht maximal verstärkt beziehungsweise vermindert ist. So ist in dem Spektrum, das an einer Position



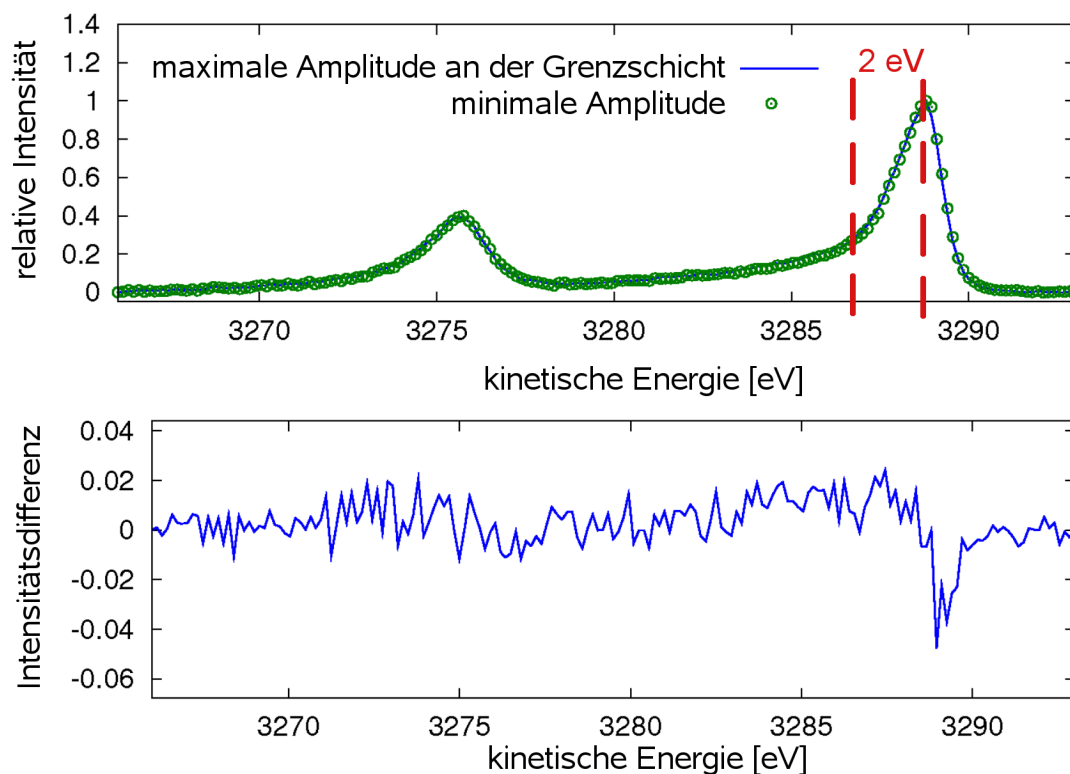
**Abbildung 5.16:** Berechnete Modulationen für Eisenoxidschichten an der Magnesiumoxid/Eisen Grenzschicht. Die Modulationen für Eisenoxidschichten unterschiedlicher Dicke (durchgezogene Linien) wurden berechnet und zusammen mit den simulierten Intensitätsverläufen der Fe 2p und Mg 1s XPS-Signale (Punkte) aufgetragen. Die Positionen der Minima und Maxima im Verlauf der Eisenoxid-Modulationen bleiben für die unterschiedlich dicken Schichten nahezu konstant im Vergleich zu den Fe 2p und Mg 1s Modulationen.

gemessen wurde, an der der Eisenkeil  $80 \text{ \AA}$  dick ist, die Intensität des XPS-Signals aus der Grenzschicht maximal. In dem Eisenspektrum, das bei einer Keildicke von  $100 \text{ \AA}$  aufgenommen wurde, ist eben diese Komponente minimal, wie Abbildung 5.16 zu entnehmen ist. Diese beiden Spektren werden nun verglichen.

Mit der Verstärkung beziehungsweise Abschwächung des Signals aus der Grenzschicht ist auch die chemisch verschobene Komponente des Eisenoxids im XPS-Spektrum maximal verstärkt beziehungsweise abgeschwächt, falls sie existiert. In Abbildung 5.17 sind die beiden Fe 2p Spektren dargestellt, die bei einer Keildicke von  $80 \text{ \AA}$  und  $100 \text{ \AA}$  gemessen wurden. Im oberen Bereich der Abbildung werden zunächst die beiden Spektren über-

einander im gleichen Diagramm eingezeichnet. Die beiden Spektren sind jeweils auf ihre maximale Intensität normiert worden. Eine chemisch verschobene Eisenoxidkomponente im Spektrum zeigt sich, wie bereits erwähnt wurde, ungefähr 2 eV neben den Fe 2p<sub>1/2</sub> und Fe 2p<sub>3/2</sub> Hauptkomponenten. Die Verschiebung erfolgt in Richtung niedrigerer kinetischer Energie, in der Abbildung also nach links. Im direkten Vergleich der Spektren ist diese Komponente nicht sichtbar.

Deshalb ist im unteren Teil der Abbildung 5.17 die Differenz zwischen diesen beiden Spektren dargestellt. Dadurch, dass sich in einem Spektrum die maximale Intensität der stehenden Röntgenwelle an der Grenzschicht befindet und im anderen mit der minimalen Intensität angeregt wird, muss eine Grenzschichtkomponente im Spektrum in dieser



**Abbildung 5.17:** Gemessene Fe 2p Spektren im Vergleich. Im oberen Teil der Abbildung sind zwei Spektren dargestellt, von denen eines mit einem Maximum der stehenden Röntgenwelle in Höhe der Grenzschicht zur Magnesiumoxidlage gemessen wurde. In der Grenzschicht befand sich ein Minimum der stehenden Welle, als das andere Spektrum gemessen wurde. Im unteren Teil der Abbildung ist die Differenz dieser beiden Spektren dargestellt.

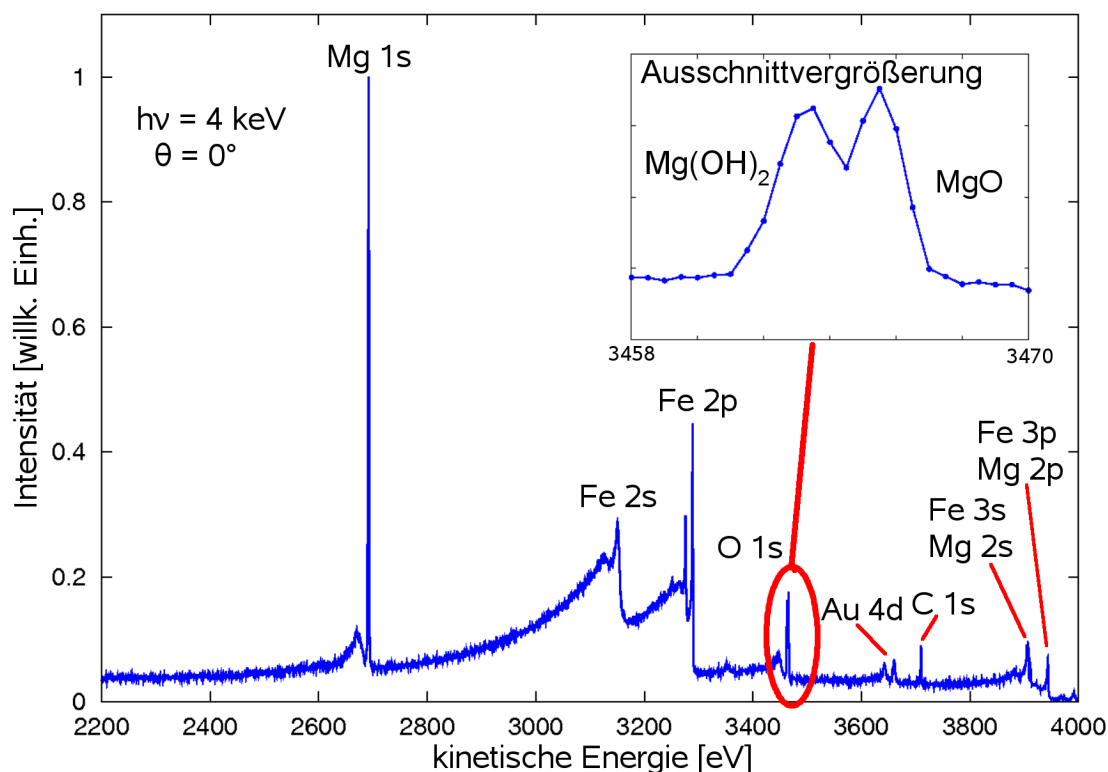
Darstellung deutlich verstärkt zu finden sein. Dies ist offensichtlich nicht der Fall. Die Differenz liegt mit einem Rauschen von ungefähr 3% im gesamten Spektrum bei 0. Insbesondere bei den kinetischen Energien, die sich 2 eV unter den Maxima im Spektrum befinden, kann kein systematischer Anstieg festgestellt werden. Nur in der Nähe des Maximums bei  $E_{\text{kin}} = 3289$  eV befindet sich ein Minimum im Differenzspektrum. Es befindet sich an der Stelle mit dem größten Gradienten im Spektrum, an der die statistischen Fehler bei der Bildung der Differenz maximal werden.

Die unterschiedlichen Messungen, die an der Probe durchgeführt wurden, führen zu einem konsistenten Modell: Die Vermischung zwischen dem dünnen Magnesiumoxidfilm und der sich darunter befindlichen Eisenschicht liegt im Bereich von ungefähr  $5 \text{ \AA}$ , was ungefähr zwei Atomlagen entspricht. Die Rauigkeit innerhalb des Mehrschichtspiegels liegt ebenfalls in dieser Größe vor. Eine Oxidation des Eisens an der Grenzschicht konnte bei dieser Probe nicht nachgewiesen werden.

## 5.4 XPS-Messungen am Schichtsystem Magnesiumoxid/Gold/Eisen

Das im Folgenden untersuchte Probensystem ist ähnlich aufgebaut wie die Probe, die im vorherigen Kapitel untersucht worden war. Direkt auf einen Si/MoSi<sub>2</sub> Mehrschichtspiegel wurde erneut eine keilförmige Eisenschicht aufgedampft. Dieser Keil ändert seine Dicke von  $0 \text{ \AA}$  gleichmäßig auf  $170 \text{ \AA}$  über die gesamte Probenbreite von 8 mm. Auf diesen Eisenskeil war eine nominell  $4 \text{ \AA}$  dünne Goldschicht aufgebracht worden, bevor abschließend eine ungefähr  $25 \text{ \AA}$  dicke Magnesiumoxidschicht folgte. Auf die schützende Aluminiumoxidschicht wurde bei dieser Probe verzichtet. Die Experimente an diesem Probensystem wurden ebenfalls an der HIKE-Experimentierkammer mit harter Röntgenstrahlung durchgeführt.

Ein erstes Übersichtsspektrum ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Als Anregungsenergie wurde eine Photonenenergie von  $h\nu = 4 \text{ keV}$  eingestellt. Die meisten Signale im Spektrum waren bereits aus den vorherigen Messungen bekannt und konnten direkt zugeordnet werden. Die stärksten Signale der Goldschicht sind die Au 4d Signale, die eine starke Spin-Orbit Aufspaltung von 6 eV zeigen [68]. Sie befinden sich im Spektrum zwischen dem O 1s und dem bereits erwähnten C 1s Signal.



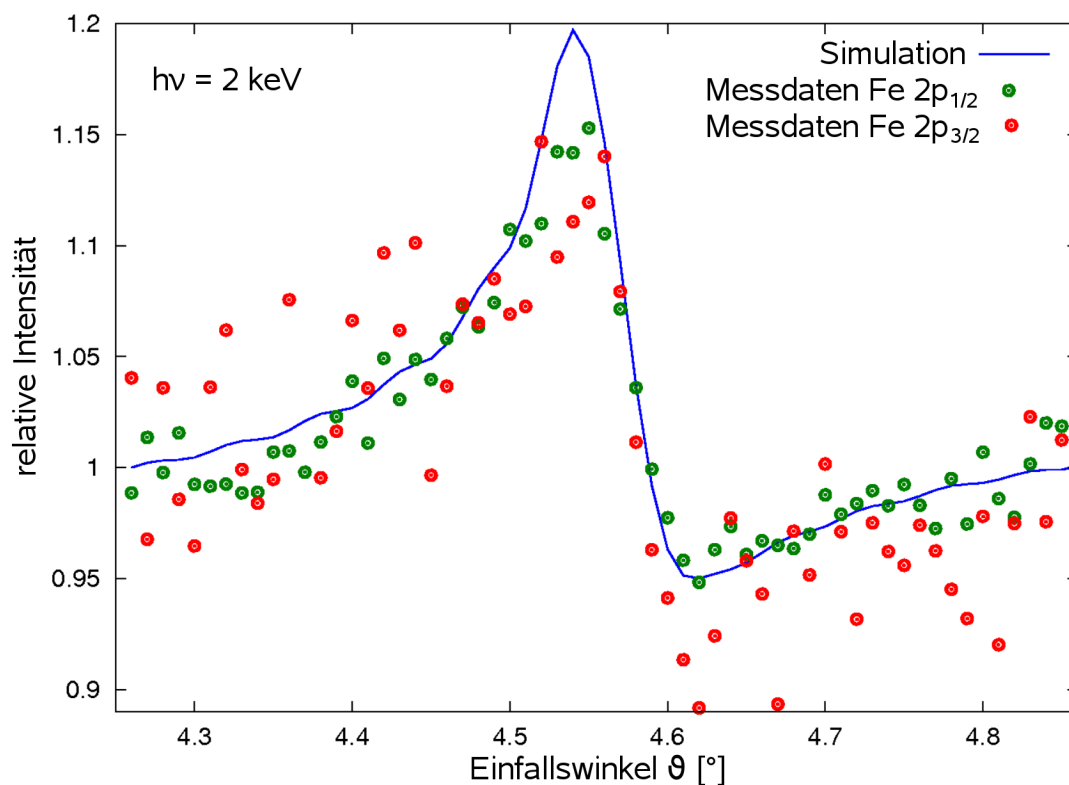
**Abbildung 5.18:** Übersichtsspektrum des Magnesiumoxid/Gold/Eisen Mehrschichtsystems, aufgenommen bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 4$  keV. Die einzelnen XPS-Signale konnten den in der Probe vorhandenen Elementen zugeordnet werden.

Die dargestellte Ausschnittvergrößerung des Spektrum belegt, dass das O 1s Signal aus zwei Komponenten besteht. Auch das Mg 1s Signal besteht in diesem Probensystem aus zwei Komponenten. Diese Aufspaltungen stammen von der Bildung von Magnesiumhydroxid  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , das durch die Reaktion des Magnesiumoxids mit Wasserkontaminationen der Oberfläche entsteht, wenn die Probe intensiver Synchrotronstrahlung ausgesetzt wird. Die Breite der chemischen Verschiebungen zwischen den Magnesiumoxid- und Magnesiumhydroxidkomponenten stimmt sowohl beim Mg 1s als auch beim O 1s XPS-Signal mit den Literaturwerten überein [116].

Um die Ausdehnung und Vermischung der einzelnen Lagen innerhalb der Probe zu untersuchen, wurden Rocking-Curve Experimente und Keilmessungen durchgeführt. Dazu wurden erneut die jeweils stärksten Signale des Spektrum verwendet, die aus den einzelnen Schichten emittiert werden. Das waren in diesem Fall Mg 1s, Fe 2p, O 1s und Au 4d. Mit diesen vier Signalen werden alle Schichten des Mehrschichtsystems abgebildet.

Zunächst werden die einzelnen Rocking-Curves bei einer Strahlenergie von  $h\nu = 2 \text{ keV}$  betrachtet. Der Braggwinkel ist abhängig vom Mehrschichtspiegel und deshalb entspricht er dem aus vorherigen Messungen bekannten Winkel von  $\vartheta_{\text{Bragg}} = 4,55^\circ$ . Die Schrittweite für diese Messungen wurde auf  $\Delta\vartheta = 0,01^\circ$  eingestellt. Wie gewohnt wurden an die einzelnen gemessenen Spektren Ausgleichskurven angepasst, die die Signalform wiedergeben. Nach einer entsprechenden Normierung ergaben sich dann wieder die Rocking-Curves. Diejenige des Fe 2p Signals ist in Abbildung 5.19 dargestellt.

Das Keilwachstum wurde mit Hilfe eines Schwingquarzes überwacht. Daher lässt sich die Dicke des Eisenkeils als Startpunkt für die Anpassung der Simulationen abschätzen. Aufgrund der gewählten Messposition auf der Probe sollte die Eisenschicht ungefähr  $d = 90 \text{ \AA}$  dick sein. Eine Verschiebung dieses Wertes kann durch eine Vermischung der Eisenschicht mit der sich darüber befindlichen Goldschicht hervorgerufen werden. Aus diesen Grund stellt diese Abschätzung nur den Ausgangspunkt für eine genauere Analyse



**Abbildung 5.19:** Rocking-Curve des Fe 2p XPS-Signals, aufgenommen bei  $h\nu = 2 \text{ keV}$ . Die R-Faktor Analyse ergibt eine Dicke von  $d = 100 \text{ \AA}$ , inklusive einer extrem breiten oberen Vermischungszone von  $m_u = 15 \text{ \AA}$ . Die untere Vermischungszone ist dagegen wie gewohnt sehr dünn mit  $m_d = 1 \text{ \AA}$ .

anhand der Rocking-Curves dar.

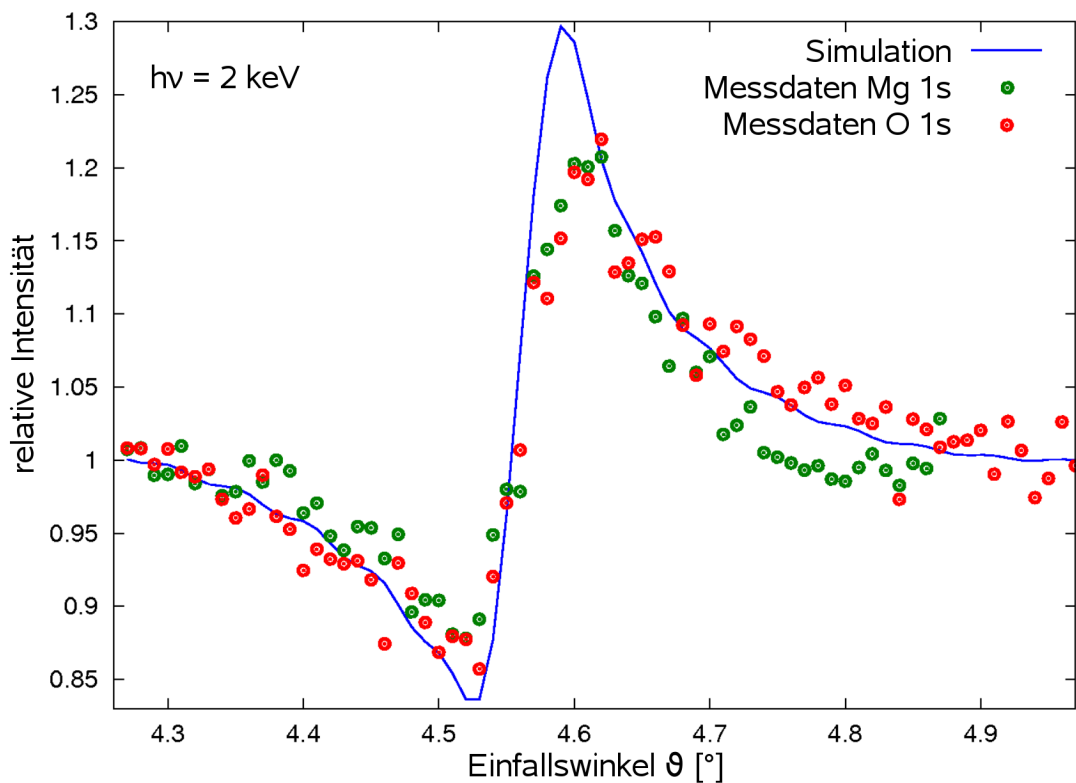
Für die genaue Analyse der Rocking-Curves wurden erneut zunächst Kurven simuliert und mit Hilfe des in Abschnitt 5.3 eingeführten R-Faktors mit den experimentellen Kurven verglichen. Im Fall der Eisenschicht waren die drei freien Parameter erneut die Dicke  $d$  des Keils an der Messposition, sowie die Dicken der Vermischungsschichten  $m_u$  oberhalb und  $m_d$  unterhalb der Eisenschicht. Der minimale R-Faktor ergab sich für eine Schichtdicke von  $d = 100 \text{ \AA}$ . In dieser Dicke ist gemäß dem Modell aus Kapitel 3.4 die obere Vermischungszone enthalten. Diese hat eine Dicke von  $m_u = 15 \text{ \AA}$ . Die untere Vermischungsschicht zwischen dem Eisenkeil und der Siliziumoxidschicht auf dem Spiegel liegt wie bei den bereits gemessenen Proben bei  $m_d = 1 \text{ \AA}$ . Gemäß des 10%-Kriteriums der R-Faktoranalyse sind die experimentellen Unsicherheiten kleiner als  $3 \text{ \AA}$ . Die Analyse erfolgte auch hier wieder für beide Signale Fe  $2p_{1/2}$  und Fe  $2p_{3/2}$  getrennt voneinander. Beide R-Faktoranalysen kamen zu den exakt gleichen Ergebnissen.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich bereits jetzt auf eine starke Vermischung der Goldschicht mit der Eisenschicht schließen. Mit dieser großen Vermischung ist es auch zu erklären, dass die Goldsignale nur eine sehr schwache Modulation im Rocking-Curve Experiment aufweisen. Diese schwache Modulation geht im Rauschen der schwachen Signale unter und wird deshalb hier nicht dargestellt.

Abbildung 5.20 stellt die Rocking-Curves der Mg 1s und O 1s XPS-Signalkomponenten dar, die der Magnesiumoxidschicht zugeordnet werden können. Beide Kurven zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Die durchgezogene Linie entspricht der besten Simulation der O 1s Kurve. Sie unterscheidet sich nicht von der berechneten Kurve des Mg 1s Signals, auf deren Darstellung deshalb hier verzichtet wird.

Die Schichtdicke der Magnesiumoxidlage MgO wurde zu  $d = 25 \text{ \AA}$  bestimmt. Dies entspricht sehr gut der nominellen Schichtdicke gemäß Wachstumsprotokoll. Die Vermischung zwischen der Magnesiumoxidschicht und der darunter befindlichen Goldlage liegt bei  $m_d = 1 \text{ \AA}$ . Für die Goldschicht ergibt sich somit aufgrund der Fehler in den Analysen der Eisen-, Magnesium- und Sauerstoffkurven eine maximale Dicke von  $1 \text{ \AA}$ . Die übrige Menge Gold hat sich mit der Eisenschicht in einer Breite von ungefähr  $15 \text{ \AA}$  vermischt. Eine direkte Bestimmung dieser Schichtdicke aus der Analyse einer Au 4d Rocking-Curve war nicht möglich.

Die Vermischung der Magnesiumoxidschicht mit der Magnesiumhydroxidschicht darüber ist mit  $m_u = 10 \text{ \AA}$  ebenfalls sehr groß. Dennoch bleibt eine Magnesiumoxidschicht

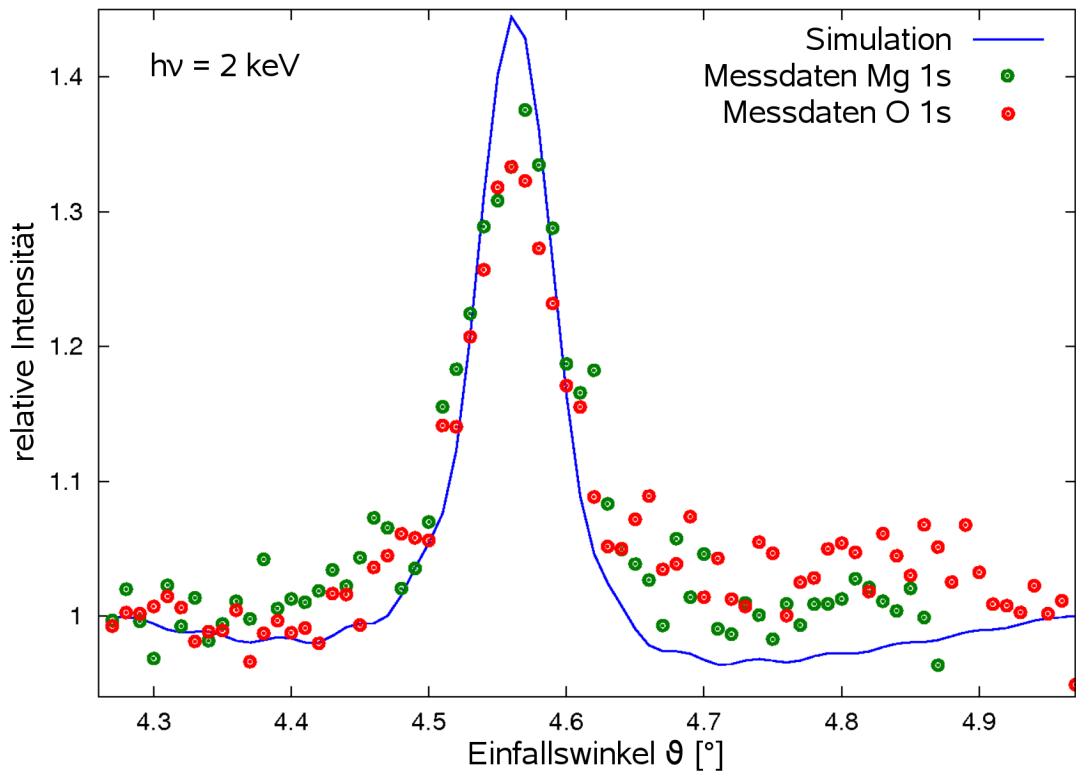


**Abbildung 5.20:** Rocking-Curves der Mg 1s und O 1s XPS-Signale aus der Magnesiumoxidschicht MgO. Die Kurven wurden bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 2$  keV gemessen. Die R-Faktor Analyse ergibt eine Dicke von  $d = 25 \text{ \AA}$ , inklusive einer oberen Vermischungszone von  $m_u = 10 \text{ \AA}$  zwischen den Magnesiumoxid- und Magnesiumhydroxidschichten. Die untere Vermischungszone zwischen der Magnesiumoxidschicht und der Goldlage ist dagegen sehr dünn mit  $m_d = 1 \text{ \AA}$ .

von  $15 \text{ \AA}$  Dicke zwischen dieser unbeabsichtigten Hydroxidschicht und der zu untersuchenden Grenzschicht zum Eisen- beziehungsweise Goldfilm bestehen.

In Abbildung 5.21 sind die Rocking-Curves der Mg 1s und O 1s Komponenten dargestellt, die aus der Magnesiumhydroxidschicht emittiert werden. Die durchgezogene Linie verdeutlicht auch in dieser Abbildung die beste Simulation der Sauerstoffkurve.

Die Dicke der Magnesiumhydroxidschicht  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wird bestimmt mit  $d = 10 \text{ \AA}$ . Für die untere Vermischungszone ergibt sich eine Dicke von  $m_d = 10 \text{ \AA}$ . Dieser Wert entspricht der Dicke dieser Vermischungszone, wie sie aus den Rocking-Curves der Magnesiumoxidschicht bestimmt worden war. Damit sind diese Ergebnisse konsistent. Die Vermischung mit den Oberflächenkontaminationen liegt bei  $m_u = 10 \text{ \AA}$ .



**Abbildung 5.21:** Rocking-Curves der Mg 1s und O 1s XPS-Signale aus der Magnesiumhydroxidschicht  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Die Schichtdicke wird bestimmt mit  $d = 10 \text{ \AA}$ , inklusive einer oberen Vermischung mit den Oberflächenkontaminationen von  $m_u = 10 \text{ \AA}$ . Die untere Vermischungszone zwischen der Magnesiumhydroxid- und der Magnesiumoxidschicht hat eine Dicke von  $m_d = 10 \text{ \AA}$ .

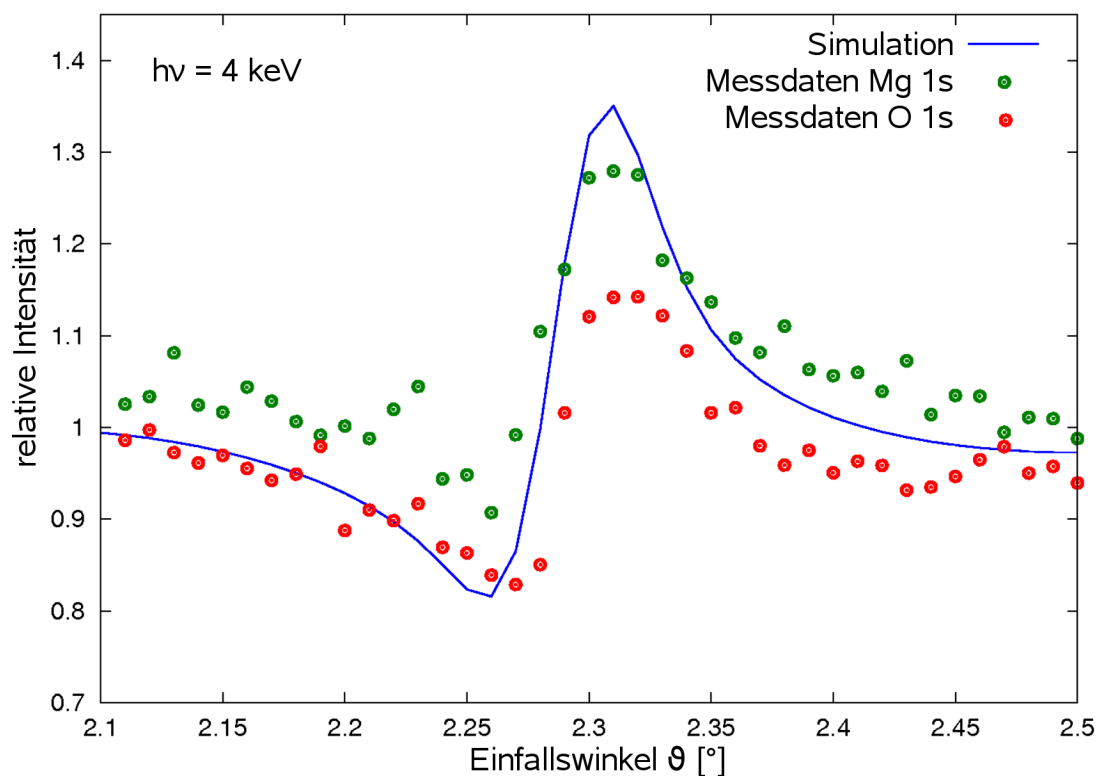
Zur weiteren Überprüfung und Absicherung der Ergebnisse wurden die Rocking-Curve Experimente bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 4 \text{ keV}$  wiederholt. Erneut wurden die Kurven für die Mg 1s, Fe 2p, O 1s und Au 4d XPS-Signale im nun angepassten Winkelbereich aufgenommen. Der Braggwinkel befindet sich bei dieser Energie bei  $\vartheta_{\text{Bragg}} = 2,3^\circ$  und als Schrittweite wurde für diese Messungen erneut ein Wert von  $\Delta\vartheta = 0,01^\circ$  eingestellt.

In Abbildung 5.22 sind die Rocking-Curves dargestellt, die sich für die Komponenten der Magnesiumoxidschicht ergeben. Die beiden experimentell bestimmten Kurven sind als Messpunkte dargestellt, während die beste Simulation der O 1s Kurve als durchgezogene Linie eingezeichnet ist. Zwischen dieser Simulation und der besten Mg 1s Rocking-Curve, die berechnet wurde, lassen sich keine Unterschiede ausmachen und deshalb ist nur diese eine berechnete Kurve hier eingezeichnet. Die R-Faktoranalyse dieser Magnesiumoxid

Rocking-Curves führt zu einer Schichtdicke von  $d = 25 \text{ \AA}$ . Die obere Vermischungszone zwischen der Magnesiumoxid- und Magnesiumhydroxidlage hat eine Dicke von  $m_u = 10 \text{ \AA}$ . Nach unten vermischt sich die Magnesiumoxidschicht mit der Goldlage kaum und die Vermischungszone hat eine Dicke von  $m_d = 1 \text{ \AA}$ . Diese Werte stimmen exakt mit denen aus der Auswertung der Rocking-Curves überein, die bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 2 \text{ keV}$  gemessen worden waren.

Auch die R-Faktoranalysen aller weiteren Rocking-Curves führen wieder zu den gleichen Ergebnissen, zumindest im Rahmen der Messgenauigkeit von  $3 \text{ \AA}$ . Aus diesem Grund wird hier auf eine Darstellung der anderen Rocking-Curves, die mit dieser Anregungsenergie aufgenommen wurden, verzichtet. Die Modulation des Au 4d war in den Rocking-Curves bei dieser Photonenenergie ebenfalls nicht messbar.

Aus den Rocking-Curve Experimenten konnte bisher nur indirekt auf die Goldschicht



**Abbildung 5.22:** O 1s und Mg 1s Rocking-Curves aus der Magnesiumoxidschicht, gemessen bei  $h\nu = 4 \text{ keV}$ . Die R-Faktoranalyse führt im Rahmen der Messgenauigkeit zu den gleichen Parametern, die bereits aus die Rocking-Curves bestimmt wurden, die bei  $h\nu = 2 \text{ keV}$  gemessen worden waren.

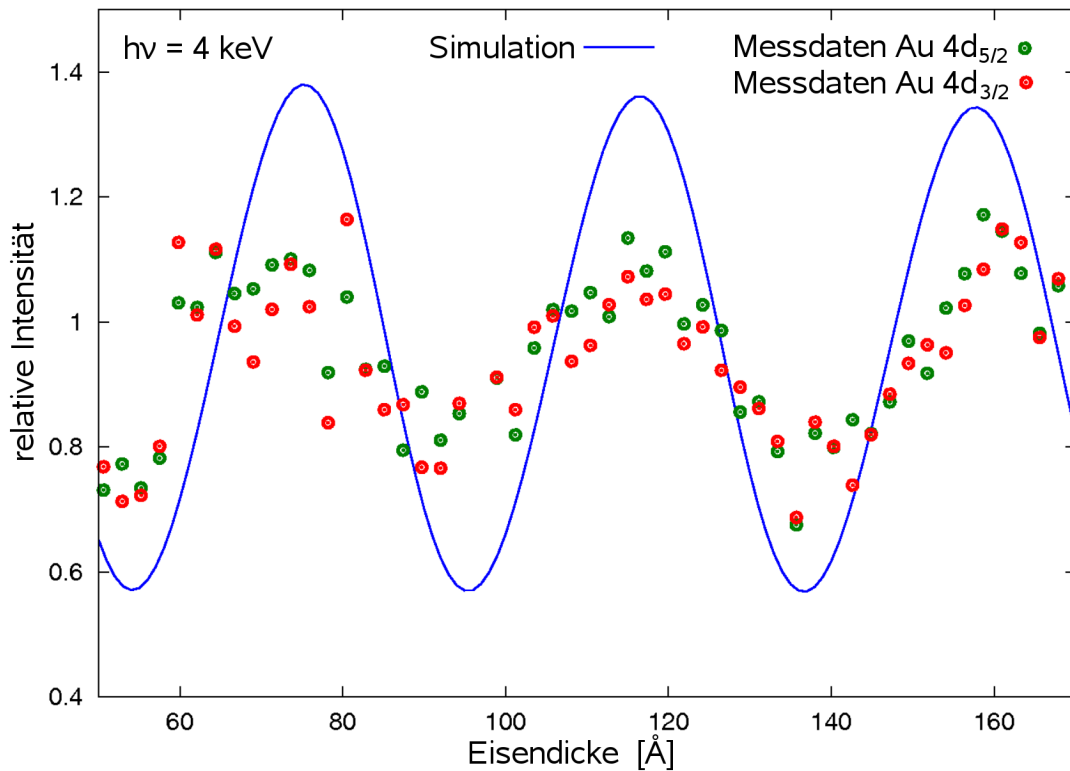
in der Probe geschlossen werden. Diese Schicht ist allerdings der Teil der Probe, der von besonderem Interesse ist. Auch wenn die Analysen bisher deutlich zeigen, dass sich die Goldlage mit der Eisenschicht darunter stark vermischt hat und sicherlich keine geschlossene Schicht an der Grenzfläche zwischen den Magnesiumoxid- und Eisenfilmen bildet, wäre eine direkte Messung wünschenswert. Aus diesem Grund wurden abschließend Keilmessungen bei einer Photonenenergie von  $h\nu = 4 \text{ keV}$  durchgeführt in der Hoffnung, dass das Gold XPS-Signal in diesem Experiment eine Intensitätsmodulation zeigt, die sich deutlich vom Rauschen abhebt.

Die Probe wurde für diese Messreihen so ausgerichtet mit ihrem Keil auf der Oberfläche wie in Abbildung 4.6 dargestellt. Für diese Messungen wurde der Einfallswinkel auf  $\vartheta_{\text{Bragg}} = 2,3^\circ$  eingestellt und für die Dauer der Messung konstant gehalten. Die Probe wurde stattdessen vertikal mit einer Schrittweite von  $\Delta z = 0,1 \text{ mm}$  über ihre gesamte Länge von 8 mm verfahren. Die Spektren wurden genau so behandelt wie die Spektren der Rocking-Curve Experimente und die so bestimmten relativen Intensitäten als Funktion der Keildicke aufgetragen.

Die Intensität des Au 4d Signals zeigt in diesem Fall eine leichte Modulation, wie Abbildung 5.23 darstellt. Das Au 4d Spektrum besteht ähnlich wie das Fe 2p Spektrum aus zwei Signalen, die als Au 4d<sub>5/2</sub> und Au 4d<sub>3/2</sub> bezeichnet werden. In der Abbildung sind von beiden XPS-Signalen die Modulationen dargestellt. Sie unterscheiden sich wie erwartet nicht in ihrer Phase.

Die durchgezogene Linie verdeutlicht eine Simulation des Modulationsverlaufs der Keilmessung. Die Modulationsamplitude wurde nicht an die Daten angepasst und ist in der Simulation daher zu stark. Eine solche Anpassung der Amplitude kann unter anderem durch die Berücksichtigung der natürlichen Strahldivergenz erfolgen oder durch eine Verschiebung des Einfallswinkels der Röntgenstrahlung. Bei diesem Experiment hatte der Bragg-Reflex eine Breite von weniger als einem zehntel Grad. Dementsprechend resultiert eine minimale Fehljustage des Einfallswinkels in einem deutlichen Verlust der Reflektivität und somit auch in einer Abnahme der XPS-Modulationsamplitude. Aus diesem Grund wird hier die Anpassung der Stärke der simulierten Amplitude nicht in die Auswertung eingeschlossen.

Auch für die anderen XPS-Signale, von denen bereits Rocking-Curves gemessen worden waren, wurden Keilmessungen durchgeführt. Das Modell, das aus der Messung der Rocking-Curves bei zwei verschiedenen Energien entwickelt wurde, diente als Grundlage für die Berechnung des jeweiligen Modulationsverlaufs der gemessenen XPS-Signale im



**Abbildung 5.23:** Ergebnis der Au 4d Keilmessung, durchgeführt bei  $h\nu = 4$  keV. Die einzelnen Messpunkte stellen die Intensitäten der Au 4d<sub>5/2</sub> und Au 4d<sub>3/2</sub> Komponenten dar. Die durchgezogene Linie verdeutlicht die Modulation der  $d = 2$  Å dicken Schicht. Die Dicke der oberen Vermischungszone mit der Magnesiumoxidschicht liegt bei  $m_u = 1$  Å, während die untere Vermischungszone zum Eisenkeil eine Dicke von  $m_d = 15$  Å aufweist.

Keilexperiment. Die einzelnen Intensitätsverläufe wurden daraus berechnet und mit den gemessenen Daten verglichen. Ohne eine weitere Anpassung des Modells ergab sich für alle Signale eine sehr gute Übereinstimmung. Die Phasen der Simulationen und experimentellen Daten stimmen über einen Bereich von mehreren Perioden der stehenden Welle überein. Als Beispiel dieser Messreihen soll hier nur die Modulation des Au 4d Signals in Abbildung 5.23 gezeigt werden.

## 6 Zusammenfassung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse

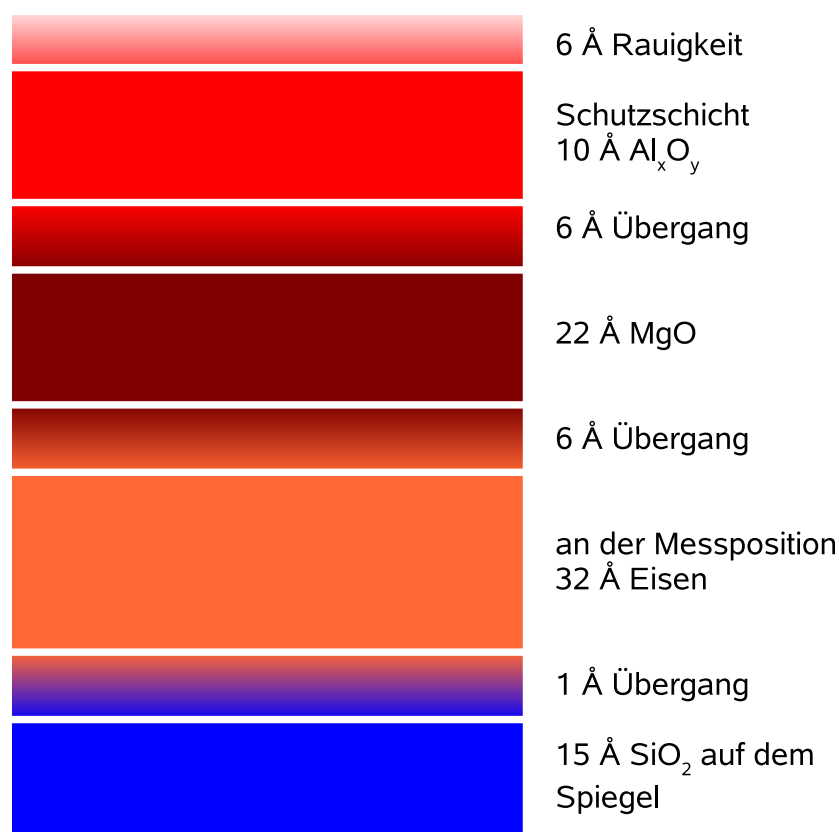
Die Experimente am blanken Röntgenmehrschichtspiegel ergaben, dass dieser aus 80 Doppellagen Silizium Si und Molybdändisilizid  $\text{MoSi}_2$  besteht. Die einzelnen Siliziumlagen sind jeweils  $28,7 \text{ \AA}$  dick, während die Molybdändisilizidlagen jeweils eine Dicke von  $11,2 \text{ \AA}$  aufweisen. Damit ergibt sich für den Röntgenmehrschichtspiegel eine Periodizität von  $\lambda_{\text{ML}} = 39,9 \text{ \AA}$ . Die Genauigkeit dieser Messungen liegt im Bereich von  $0,01 \text{ \AA}$ . Die Rauigkeit des Spiegels an den inneren Grenzflächen liegt im Durchschnitt bei  $3 \text{ \AA}$ . Bereits leichtes Heizen bei der Präparation von Proben auf dem Spiegel erhöht diese interne Rauigkeit auf ungefähr 5 bis  $6 \text{ \AA}$ , wie Reflektivitätsmessungen an den kompletten Proben ergeben haben.

Die XPS-Experimente mit Anregung durch stehende Wellen zeigten, dass eine Siliziumoxidschicht den Spiegel an der Oberfläche terminiert. Die Dicke dieser Siliziumoxidschicht beträgt  $12,5 \text{ \AA}$ . Darunter befindet sich eine  $31,5 \text{ \AA}$  dicke Schicht aus elementarem Silizium, das von der Siliziumoxidschicht vor Oxidation geschützt wird. Die Grenzfläche zwischen diesen Schichten ist sehr glatt und in den experimentellen Daten fanden sich keine Hinweise auf eine atomare Durchmischung oder eine erhöhte Oberflächenrauigkeit. Diese Parameter konnten mit einer Genauigkeit im Bereich von 1 bis  $3 \text{ \AA}$  bestimmt werden.

Nach dieser Charakterisierung des Mehrschichtspiegels wurden die eigentlichen Magnesiumoxid/Eisen Schichtsysteme auf diesem Spiegelmaterial hergestellt und mit XPS-Messungen in stehenden Röntgenwellen untersucht. Zunächst wurde ein Probensystem hergestellt, das eine keilförmige Eisenschicht direkt oberhalb des Mehrschichtspiegels enthält. Die Magnesiumoxidlage befindet sich auf dem Eisenkeil und ihre Dicke bleibt über die gesamte Oberfläche der Probe konstant. Die Probe wird vor Umwelteinflüssen durch eine Aluminiumoxidschicht geschützt, die an der Umgebungsluft oxidierte und so die Schutzschicht bildet. Anhand dieser Probe konnten die strukturellen und chemischen Eigenschaften der Grenzfläche zwischen der Magnesiumoxid- und der Eisenschicht studiert werden.

In Kapitel 5.3 wurden die einzelnen Messungen und Experimente vorgestellt, die an diesem Schichtsystem durchgeführt wurden. Daraus konnte ein Modell erstellt werden, das in Abbildung 6.1 grafisch umgesetzt ist. Die strukturellen Parameter der Probe wurden mittels Rocking-Curve Messungen bei zwei unterschiedlichen Photonenenergien  $h\nu = 2 \text{ keV}$  und  $h\nu = 4 \text{ keV}$  bestimmt. Bei der letztgenannten Energie wurden außerdem Keilmessungen durchgeführt. Aufgrund der sich ergänzenden Informationen aus diesen unterschiedlichen Messungen entstand das Modell.

Die Oxidschicht auf der Oberfläche des Mehrschichtspiegels, der für diese Probe als Substrat verwendet wurde, ist mit  $15 \text{ \AA}$  nur unwesentlich dicker als auf der Probe des blanken Spiegels, an der zuvor die Charakterisierungsmessungen durchgeführt worden waren. Der Übergang zur Eisenschicht ist sehr scharf. Die Analysen der Rocking-Curves



**Abbildung 6.1:** Zusammenfassung der Messergebnisse für das Magnesiumoxid/Eisen Schichtsystem. Das Probenmodell, das aufgrund der einzelnen Messungen wie in Kapitel 5.3 beschreiben entwickelt wurde, ist hier als schematische Zeichnung des Probenaufbaus zusammengefasst.

ergaben, dass die Vermischungszone nicht dicker als 1 Å ist.

Die Rocking-Curve Messungen wurden an einer Stelle der Probe durchgeführt, an der der Eisenkeil eine Dicke von 32 Å aufwies. Die Magnesiumschicht besitzt eine Dicke von 22 Å. Die Vermischungszone zwischen der Magnesiumoxid- und Eisenschicht ist 6 Å dick. Auch die Dicke der Aluminiumoxidschicht und die Übergänge von dieser sowohl zur Magnesiumoxidschicht als auch zum Vakuum über der Probe wurden in allen drei Messungen bestimmt. Für die Schichtdicke ergibt sich ein Wert von 10 Å, während die beiden Vermischungszonen jeweils 6 Å dick sind.

Während die Bestimmung der Schichtdicken mit einer Genauigkeit von  $\Delta d = \pm 1 \text{ Å}$  möglich ist, ist die Bestimmung der Dicke der Vermischungszone mit  $\Delta m = \pm 3 \text{ Å}$  deutlich ungenauer. Die Analyse der beiden Rocking-Curves führt zu unterschiedlichen Werten für die Dicke der Vermischungszone zwischen der Magnesiumoxid- und Eisenschicht. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle die maximal mögliche Dicke der Vermischungsschicht von 6 Å angegeben.

Mit Hilfe des Modells konnte die Modulation eines XPS-Signals in einer Keilmessung berechnet werden, das direkt aus der Grenzschicht zwischen dem Eisenkeil und dem Magnesiumoxidfilm emittiert wird. Dadurch konnten aus der Menge der Fe 2p Spektren, die für die Keilmessungen aufgenommen wurden, diejenigen identifiziert werden, bei denen sich entweder die maximale oder minimale Intensität der stehenden Röntgenwelle an der Grenzschicht befindet. In den Differenzspektren werden somit die Komponenten im Spektrum besonders hervorgehoben, die von Atomen in der Grenzschicht emittiert werden. Wie diese Analyse ergab, existiert in dieser Probe keine Eisenoxidschicht.

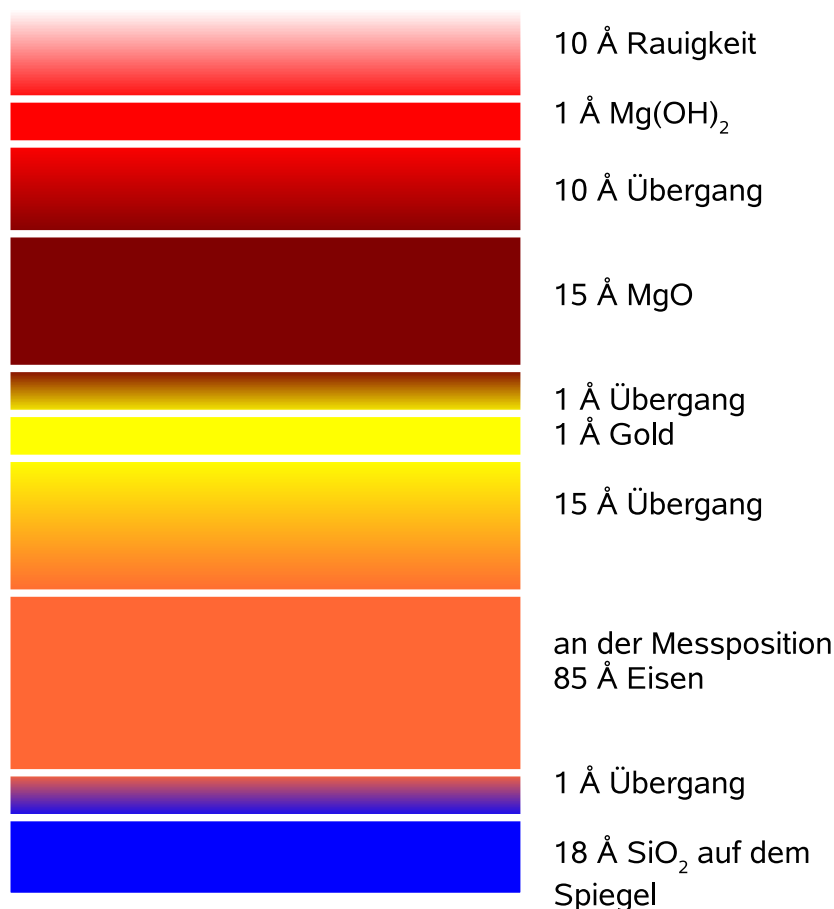
Diese Methode, aus bestimmten Spektren der Keilmessung Differenzspektren zu bilden und so die Sensitivität auf die Grenzschicht zu erhöhen, wurde im Rahmen der Arbeit entwickelt und erstmalig veröffentlicht [114]. Die Tatsache, dass in dieser Probe keine Oxidschicht gefunden werden konnte, ist prinzipiell nur ein schwacher Beweis für die Zuverlässigkeit und Richtigkeit der neuen Methode. Aus diesem Grund wurden ebenfalls die Fe 2p Spektren mit dieser Methode untersucht, die bei einem Experiment an der Advanced Light Source in Berkeley, Kalifornien, für eine Keilmessung an einer ähnlichen Probe aufgenommen wurden [136]. Die Magnesiumoxidschicht dieser Probe war hergestellt worden, indem elementares Magnesium verdampft und in der Gasphase oxidiert wurde. Dabei entstand eine dünne Eisenoxidschicht an der Oberfläche des bereits aufgetragenen Eisenkeils. In diesen Spektren konnte die Eisenoxidkomponente mit der neuen Methode sichtbar gemacht werden. Außerdem wurden an dieser Probe mit der Eisenoxidschicht ebenfalls

XPS-Messungen mit harten Röntgenstrahlen am HIKE-Experiment durchgeführt, die bislang nicht veröffentlicht wurden. Auch in diesen Spektren wurde die Eisenoxidkomponente in den Differenzen der Fe 2p Spektren deutlich hervorgehoben. Diese Messungen wurden unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wie die Messungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstanden.

Im Anschluss an die Untersuchung der Magnesiumoxid/Eisen Grenzfläche wurde die mit einer Monolage Gold modifizierte Grenzschicht untersucht. Diese Metallschicht soll als zusätzlicher Oxidationsschutz dienen. Die Experimente, die am Magnesiumoxid/Eisen Schichtsystem ohne zusätzliche Edelmetallschicht bereits durchgeführt worden waren, wurden mit diesem Probensystem wiederholt. Das Modell, das sich aus der Auswertung dieser Experimente ergibt, ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

Als Substrat wurde erneut der bereits charakterisierte Mehrschichtspiegel verwendet. Darauf wurde zunächst eine keilförmige Eisenschicht aufgebracht, die ihre Dicke von 0 Å auf 170 Å über die komplette Breite des Substrats von 8 mm ändert. Auf dieser Eisenschicht wurde eine ultradünne Goldschicht aufgedampft. Die Goldmenge entspricht der Menge, die benötigt wird, um genau eine Monolage Gold entstehen zu lassen. Die Magnesiumoxidschicht darüber wurde hergestellt, indem stöchiometrisches Magnesiumoxid verdampft wurde. Eine Schutzschicht aus Aluminium wurde in diesem Fall nicht aufgebracht.

Die Bestimmung der Dicke der Siliziumoxidschicht des Mehrschichtspiegels und der Vermischungzone zwischen dieser und dem Eisenkeil führt zu ungefähr den gleichen Ergebnissen, die bereits für das Magnesiumoxid/Eisen Probensystem erzielt wurden. Als Messposition für die Rocking-Curve Experimente wurde eine Stelle in der Mitte der Probe ausgewählt, an welcher der Eisenkeil 85 Å dick ist. Überraschender Weise ist die Vermischungzone zwischen diesem Eisenkeil und der sich darüber befindlichen Goldschicht deutlich breiter als es anhand der Magnesiumoxid/Eisen Probe zu erwarten gewesen wäre. Die beiden Schichten vermischen sich auf einer Dicke von 15 Å. Die reine Goldschicht darüber ist höchstens 1 Å dick, aber wahrscheinlich bildet sie keine geschlossene Schicht. Die Vermischung mit der Magnesiumoxidschicht darüber hat nur eine Dicke von 1 Å. Die Dicke der Magnesiumoxidschicht beträgt 15 Å, bevor eine 10 Å dicke Vermischungzone folgt. In diesem Bereich geht die Magnesiumoxidschicht MgO in eine Magnesiumhydroxidschicht Mg(OH)<sub>2</sub> über. Diese Schicht bildete sich unter dem Einfluss der Synchrotronstrahlung, weil eine schützende Aluminiumoxidschicht fehlte. Die Magnesiumhydroxidlage ist 1 Å dick und besitzt eine hohe Rauigkeit von 10 Å als Vermischung mit den Kontaminationen der Probenoberfläche. Die Magnesiumhydroxidschicht bildet dennoch einen Schutz für die



**Abbildung 6.2:** Zusammenfassung der Messergebnisse für das Magnesiumoxid/Gold/Eisen Schichtsystem. Das Probenmodell, das aufgrund der einzelnen Messungen entwickelt wurde, ist hier als schematische Zeichnung des Probenaufbaus zusammengefasst. Die Messungen und ihre Auswertungen wurden in Kapitel 5.4 beschrieben.

Magnesiumschicht darunter, so dass an der Grenzfläche zur Eisenschicht die Magnesiumoxidschicht noch intakt ist, wie die Auswertung der Rocking-Curves und Keilmessungen ergeben hat.

Die aufgedampfte Goldmenge bildet also offensichtlich keine geschlossene Schicht, die verwendet werden könnte, um die Eisenschicht vor einer Oxidation zu schützen, wenn die Magnesiumoxidlage mit einer andere Präparationstechnik aufgebracht werden soll. Das Gold vermischt sich sehr stark mit dem Eisenfilm. Deshalb ist zweifelhaft, ob das theoretische Modell, das einen großen TMR-Effekt für dieses System vorhersagt [60], für eine Probe gültig ist, die mit diesem Verfahren hergestellt wurde.

# 7 Zusammenfassung der Arbeit und Ausblick

Ein Ziel dieser Arbeit war, die chemische Vermischung und Struktur von dünnen Schichten an internen Grenzflächen zu untersuchen. Diese Art der Untersuchung ist von grundlegender Bedeutung für die Charakterisierung ultradünner Heterostrukturen. In dieser Arbeit wurde konkret die Magnesiumoxid/Eisen Grenzschicht studiert. Die Charakterisierung und das Verständnis dieser Grenzschicht ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu einem verfeinerten Verständnis des TMR-Effekts, sowie potenzieller weiterer Anwendungen in spin-basierten Speicherkonzepten, wie in Kapitel 2 dargestellt ist.

Eine geeignete Untersuchungsmethode muss dementsprechend nicht nur elementsensitiv sein, sondern auch zwischen chemischen Bindungszuständen wie beispielsweise Oxidationsstufen unterscheiden können. Darüber hinaus ist es unabdingbar, dass mit dieser Methode auch Informationen durch eine mehrere Atomlagen dicke Deckschicht hindurch gewonnen werden können, um tatsächlich die interne Grenzschicht untersuchen zu können. Die Röntgenphotoemissionsspektroskopie XPS erlaubt aufgrund ihrer Untersuchungstiefe das Studium solcher verborgener Grenzschichten [23]. Die Grundlagen dieser Technik, die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit benötigt werden, sind in Kapitel 3.1 dargestellt.

Um die Sensibilität der Photoemissionsspektroskopie für schwache Signale direkt von der Grenzschicht zu erhöhen, wurden die Experimente mit einer Anregung durch stehende Röntgenwellen durchgeführt [27]. Der Untersuchungsmaßstab wird auf die Dimensionen der Probensysteme abgestimmt, indem der einfallende Röntgenstrahl an einem Mehrschichtspiegel reflektiert wird. Auf den Aufbau und die Reflektivität dieser Spiegel wird in Kapitel 3.2 eingegangen. Der einfallende Röntgenstrahl bildet durch Interferenz mit dem reflektierten Strahl eine stehende Welle aus, die die Periodizität des Röntgenmehrschichtspiegels übernimmt, wie in Kapitel 3.4 gezeigt wird. Damit steht eine Untersuchungsmethode bereit, die in den letzten Jahren immer mehr Anwendungen fand, da sie besonders gut geeignet ist für die Untersuchung verborgener Grenzflächen [28].

Die Interpretation der aufgenommenen Messreihen wurde bisher durch einen Vergleich der experimentellen Daten mit numerischen Simulationen für ein Modell des Probenaufbaus durchgeführt [96]. Dieses Verfahren ist aufwändig und langsam. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb ein analytischer Ansatz zur Berechnung der Modulationen der XPS-Signale in der stehenden Röntgenwelle entwickelt [125]. Dieses Modell ermöglichte auch ein tiefer gehendes Verständnis der Methodik. Der Einfluss der einzelnen strukturellen Parameter in dem Modell der Probe konnte so genauer studiert werden, wie in Unterkapitel 3.4.2 gezeigt wird.

Der Aufbau der unterschiedlichen durchgeführten Experimente wird in Kapitel 4 vorgestellt. Dabei werden nicht nur die Apparaturen beschrieben, die verwendet wurden, sondern auch der besondere Aufbau der Probensysteme in Unterkapitel 4.1. Kapitel 5 beschäftigt sich mit den Details der Durchführung und der Auswertung der Experimente. Dabei wird zunächst der verwendete Mehrschichtspiegel genau charakterisiert. Zu diesem Zweck wurden sowohl Reflektivitätsmessungen als auch XPS-Messungen in der stehenden Röntgenwelle durchgeführt, wie in den Unterkapiteln 5.1 und 5.2 beschrieben wird.

Die Untersuchungen an der reinen Magnesiumoxid/Eisen Grenzschicht sowie an der durch Einfügen einer Goldlage modifizierten Grenzschicht werden in den beiden folgenden Unterkapiteln 5.3 und 5.4 vorgestellt. Mit Hilfe von Rocking-Curve Experimenten bei unterschiedlichen Energien und von XPS-Messungen in stehenden Röntgenwellen an Proben mit keilförmigen Schichten wurden mehrere Experimente an jeder Probe durchgeführt, die als voneinander unabhängig betrachtet werden können. Das Modell, das für das jeweils untersuchte Mehrschichtsystem entwickelt wurde, musste sich in allen drei Experimenten bewähren [114].

Kapitel 6 fasst die Ergebnisse zusammen und diskutiert die wichtigsten Aspekte. Bei der Untersuchung der reinen Grenzschicht konnte die Bildung einer Eisenoxidlage an dieser Grenzschicht zwischen dem Eisenkeil und der Magnesiumoxidschicht ausgeschlossen werden. Von anderen Untersuchungen ist bekannt, dass die Eisenoberfläche mit hoher Wahrscheinlichkeit oxidiert, wenn die Magnesiumoxidschicht bei der Probenherstellung durch eine Reaktion von verdampftem Magnesium in einer sauerstoffhaltigen Restgasatmosphäre erzeugt wird. Bisher war nicht klar, ob diese Oxidation ebenfalls auftritt, wenn die Magnesiumoxidschicht durch das direkte Aufdampfen unter Ausschluss von Sauerstoff im Ultrahochvakuum erfolgt. Diese neuen Erkenntnisse können dabei helfen, bereits bestehende Modelle zur Erklärung des TMR-Effekts zu verfeinern.

Dass eine Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse und entwickelten Methoden auf weitere Systeme prinzipiell möglich und sinnvoll sein kann, zeigen die Messungen an der

modifizierten Magnesiumoxid/Eisen Grenzschicht. In diesem Fall sollten nicht Oxidationszustände an der Grenzfläche untersucht werden, sondern die Verteilung des Edelmetalls Gold in der Nähe der Grenzschicht. Es war erwartet worden [60], mit einer dünnen Goldschicht die Vermischung an der Grenzschicht zu minimieren und chemische Reaktionen zwischen den beteiligten Schichten zu verhindern. Stattdessen vermischt sich die Goldlage mit der Eisenschicht und senkt somit eher die für den TMR-Effekt benötigte Ordnung an der Grenzfläche.

Untersuchungen der internen Magnesiumoxid/Eisen Grenzschichte durch Photoemissionsexperimente mit harter Röntgenstrahlung und die Tiefenprofilerstellung durch die Anregung mit stehenden Wellen wurden zum ersten Mal durchgeführt. Für diese Experimente mussten nicht nur komplexe Techniken kombiniert werden, auch neue Methoden der Datenanalyse wurden entwickelt. So verspricht die Verwendung von Keilmessungen zur Verstärkung schwacher Komponenten in XPS-Signalen, deren Ursprung sich innerhalb der Probe gut lokalisieren lässt, auch bei anderen Systemen interessante Anwendungsmöglichkeiten, wenn es darum geht, chemische Zustände innerer Schichten zu untersuchen. Im Bereich der spintronisch interessanten Schichtsysteme gibt es eine große Menge von neuartigen Materialkombinationen, deren Zusammenspiel an der Grenzfläche zwischen ultradünnen Filmen noch lange nicht erforscht wurde.

Auch die Methode selbst kann noch weiter ausgebaut werden. Es wurden bereits erste Anstrengungen unternommen, die Zustandsdichte der Elektronen in der Nähe der Fermi-Kante mit Hilfe von XPS-Messungen in der stehenden Röntgenwelle zu messen. Bisher wurde dieses Experiment nur mit weicher Röntgenstrahlung durchgeführt, aber auch eine Anregung mit harter Strahlung sollte prinzipiell möglich sein, um die Untersuchung auch auf tiefer liegende Schichten auszuweiten. Darüber hinaus gibt es erste Versuche, ein Magnetisierungsprofil zu erstellen. Dazu werden bei zwei verschiedenen Polarisierungen der Röntgenstrahlung Keilprobenexperimente durchgeführt, um so Dichroismusmessungen anzufertigen. Auch was diese Möglichkeiten der magnetischen Untersuchungen angeht, sind noch nicht alle Potentiale der Methode ausgeschöpft. In den nächsten Jahren werden weitere spannende XPS-Experimente mit der Anregung durch stehende Röntgenellen durchgeführt werden, um so neue Einblicke in die Eigenschaften physikalisch und technologisch interessanter Grenzschichten zu erhalten.

# Literaturverzeichnis

- [1] H. Kroemer, *Nobel Lecture: Quasielectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks*, Reviews of Modern Physics **73**, 783 (2001).
- [2] E. Vogel, *Technology and metrology of new electronic materials and devices*, Nature Nanotechnology **2**, 25 (2007).
- [3] International Technology Roadmap for Semiconductors (Semiconductor Industry Association, 2009), <http://www.itrs.net/reports.html>.
- [4] R. Ramesh und N. A. Spaldin, *Multiferroics: progress and prospects in thin films*, Nature Materials **6**, 21 (2007).
- [5] W. Arden, M. Brillouët, P. Copez, M. Graef, B. Huizin und R. Mahnkopf, More-than-Moore - White Paper, 2010, <http://www.itrs.net/papers.html>.
- [6] L. B. Kish, *End of Moore's law: thermal (noise) death of integration in micro and nano electronics*, Physics Letters A **305**, 144 (2002).
- [7] C. R. Flüchter, D. Weier, M. Schürmann, U. Berges, S. Döring und C. Westphal, *Evolution of chemical states within the  $\text{HfO}_2/\text{Si}(1\ 0\ 0)$  interface upon annealing, prepared by direct electron beam evaporation*, Surface Science **602**, 2623 (2008).
- [8] F. Schönbohm, C. R. Flüchter, D. Weier, T. Lühr, U. Berges, S. Döring und C. Westphal, *Thermal stability of ultrathin  $\text{ZrO}_2$  films and structure determination of  $\text{ZrSi}_2$  islands on  $\text{Si}(100)$* , Physical Review B **80**, 165323 (2009).
- [9] P. Grünberg, D. E. Bürgler, H. Dasso, A. D. Rata und C. M. Schneider, *Spin-transfer phenomena in layered magnetic structures: Physical phenomena and materials aspects*, Acta Materialia **55**, 1171 (2007).
- [10] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova und D. M. Treger, *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*, Science **294**, 1488 (2001).

- 
- [11] S. D. Bader und S. S. P. Parkin, *Spintronics*, Annual Review of Condensed Matter Physics **1**, 71 (2010).
- [12] C. Chappert, A. Fert und F. N. Van Dau, *The emergence of spin electronics in data storage*, Nature Materials **6**, 813 (2007).
- [13] J. M. Daughton, *Magnetic tunneling applied to memory*, Journal of Applied Physics **81**, 3758 (1997), invited.
- [14] J.-G. Zhu, *Magnetoresistive Random Access Memory: The Path to Competitiveness and Scalability*, Proceedings of the IEEE **96**, 1786 (2008).
- [15] G.-X. Miao, M. Münzenberg und J. S. Moodera, *Tunneling path toward spintronics*, Reports on Progress in Physics **74**, 036501 (2011).
- [16] X.-G. Zhang und W. H. Butler, *Band structure, evanescent states, and transport in spin tunnel junctions*, Journal of Physics: Condensed Matter **15**, R1603 (2003).
- [17] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant und S.-H. Yang, *Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers*, Nature Materials **3**, 862 (2004).
- [18] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki und K. Ando, *Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions*, Nature Materials **3**, 868 (2004).
- [19] C. Heiliger, P. Zahn und I. Mertig, *Microscopic origin of magnetoresistance*, Materials Today **9**, 46 (2006).
- [20] C. Heiliger, M. Gradhand, P. Zahn und I. Mertig, *Tunneling Magnetoresistance on the Subnanometer Scale*, Physical Review Letters **99**, 066804 (2007).
- [21] S. G. Wang, G. Han, G. H. Yu, Y. Jiang, C. Wang, A. Kohn und R. C. C. Ward, *Evidence for FeO formation at the Fe/MgO interface in epitaxial TMR structure by X-ray photoelectron spectroscopy*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310**, 1935 (2007), Proceedings of the 17th International Conference on Magnetism.
- [22] P. Luches, S. Benedetti, M. Liberati, F. Boscherini, I. I. Pronin und S. Valeri, *Absence of oxide formation at the Fe/MgO(0 0 1) interface*, Surface Science **583**, 191 (2005).

- [23] C. S. Fadley, *X-ray photoelectron spectroscopy: From origins to future directions*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **601**, 8 (2009), Special issue in honour of Prof. Kai Siegbahn.
- [24] H. L. Meyerheim, R. Popescu, J. Kirschner, N. Jedrecy, M. Sauvage-Simkin, B. Heinrich und R. Pinchaux, *Geometrical and Compositional Structure at Metal-Oxide Interfaces: MgO on Fe(001)*, Physical Review Letters **87**, 076102 (2001).
- [25] K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, S. Shin, K. Tamasaku, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira, T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai und S. Zaima, *High resolution-high energy x-ray photoelectron spectroscopy using third-generation synchrotron radiation source, and its application to Si-high k insulator systems*, Applied Physics Letters **83**, 1005 (2003).
- [26] C. Dallera, L. Duo, L. Braicovich, G. Panaccione, G. Paolicelli, B. Cowie und J. Zeegenhagen, *Looking 100 Å deep into spatially inhomogeneous dilute systems with hard x-ray photoemission*, Applied Physics Letters **85**, 4532 (2004).
- [27] M. J. Bedzyk, *X-Ray Standing Wave Techniques*, Encyclopedia of Condensed Matter Physics, Elsevier, Oxford, 2005.
- [28] S.-H. Yang, B. C. Sell und C. S. Fadley, *Probing multilayer spintronic structures with photoelectron and x-ray emission spectroscopies excited by x-ray standing waves*, Journal of Applied Physics **103**, 07C519 (2008), invited.
- [29] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky und H. Sowers, *Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers*, Physical Review Letters **57**, 2442 (1986).
- [30] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach und W. Zinn, *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*, Physical Review B **39**, 4828 (1989).
- [31] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich und J. Chazelas, *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*, Physical Review Letters **61**, 2472 (1988).
- [32] T. Miyazaki und N. Tezuka, *Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe junction*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **139**, L231 (1995).

- [33] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong und R. Meservey, *Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions*, Physical Review Letters **74**, 3273 (1995).
- [34] M. Julliere, *Tunneling between ferromagnetic films*, Physics Letters A **54**, 225 (1975).
- [35] J. S. Moodera und G. Mathon, *Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200**, 248 (1999).
- [36] J. M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne und P. Seneor, *Role of Metal-Oxide Interface in Determining the Spin Polarization of Magnetic Tunnel Junctions*, Science **286**, 507 (1999).
- [37] J. Faure-Vincent, C. Tiusan, C. Bellouard, E. Popova, M. Hehn, F. Montaigne und A. Schuhl, *Interlayer Magnetic Coupling Interactions of Two Ferromagnetic Layers by Spin Polarized Tunneling*, Physical Review Letters **89**, 107206 (2002).
- [38] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess und J. M. MacLaren, *Spin-dependent tunneling conductance of Fe/MgO/Fe sandwiches*, Physical Review B **63**, 054416 (2001).
- [39] J. Mathon und A. Umerski, *Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe(001) junction*, Physical Review B **63**, 220403 (2001).
- [40] X. Feng, O. Bengone, M. Alouani, S. Lebègue, I. Rungger und S. Sanvito, *Effects of structural relaxation on calculations of the interface and transport properties of Fe/MgO(001) tunnel junctions*, Physical Review B **79**, 174414 (2009).
- [41] B. D. Yu und J.-S. Kim, *Ab initio study of ultrathin MgO films on Fe(001): Influence of interfacial structures*, Physical Review B **73**, 125408 (2006).
- [42] C. Heiliger, P. Zahn, B. Y. Yavorsky und I. Mertig, *Interface structure and bias dependence of Fe/MgO/Fe tunnel junctions: Ab initio calculations*, Physical Review B **73**, 214441 (2006).
- [43] B. Y. Yavorsky und I. Mertig, *Noncollinear interface magnetism and ballistic transport in Fe/FeO/MgO/Fe tunnel junctions: Ab initio calculations using the KKR method*, Physical Review B **74**, 174402 (2006).

- [44] C. Tusche, H. L. Meyerheim, N. Jedrecy, G. Renaud, A. Ernst, J. Henk, P. Bruno und J. Kirschner, *Oxygen-Induced Symmetrization and Structural Coherency in Fe/MgO/Fe(001) Magnetic Tunnel Junctions*, Physical Review Letters **95**, 176101 (2005).
- [45] C. Heiliger, P. Zahn und I. Mertig, *Influence of interface oxidation on the TMR ratio of Fe/MgO/Fe tunnel junctions*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **316**, 478 (2007), Proceedings of the Joint European Magnetic Symposia.
- [46] X.-G. Zhang, W. H. Butler und A. Bandyopadhyay, *Effects of the iron-oxide layer in Fe-FeO-MgO-Fe tunneling junctions*, Physical Review B **68**, 092402 (2003).
- [47] Y. M. Lee, J. Hayakawa, S. Ikeda, F. Matsukura und H. Ohno, *Effect of electrode composition on the tunnel magnetoresistance of pseudo-spin-valve magnetic tunnel junction with a MgO tunnel barrier*, Applied Physics Letters **90**, 212507 (2007).
- [48] J. C. Read, P. G. Mather und R. A. Buhrman, *X-ray photoemission study of Co-FeB/MgO thin film bilayers*, Applied Physics Letters **90**, 132503 (2007).
- [49] S.-H. Yang, B. S. Mun, N. Mannella, A. Nambu, B. C. Sell, S. B. Ritchey, F. Salmasi, A. Shick, S. S. P. Parkin und C. S. Fadley, *Relationship of tunnelling magnetoresistance and buried-layer densities of states as derived from standing-wave excited photoemission*, Journal of Physics: Condensed Matter **18**, L259 (2006).
- [50] A. D. Rata, H. Braak, D. E. Bürgler und C. M. Schneider, *Large inverse tunneling magnetoresistance in  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}/\text{MgO}/\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}$  magnetic tunnel junctions*, Applied Physics Letters **90**, 162512 (2007).
- [51] A. D. Rata, H. Braak, D. E. Bürgler und C. M. Schneider, *Large tunneling magnetoresistance effect at high voltage drop for Co-based Heusler alloy/MgO/CoFe junctions*, Journal of Applied Physics **101**, 09J503 (2007).
- [52] M. Gradhand, C. Heiliger, P. Zahn und I. Mertig, *Tunneling magnetoresistance with amorphous electrodes*, Physical Review B **77**, 134403 (2008).
- [53] H. L. Meyerheim, R. Popescu, N. Jedrecy, M. Vedpathak, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, B. Heinrich und J. Kirschner, *Surface x-ray diffraction analysis of the MgO/Fe(001) interface: Evidence for an FeO layer*, Physical Review B **65**, 144433 (2002).

- [54] F. Greullet, C. Tiusan, F. Montaigne, M. Hehn, D. Halley, O. Bengone, M. Bowen und W. Weber, *Evidence of a Symmetry-Dependent Metallic Barrier in Fully Epitaxial MgO Based Magnetic Tunnel Junctions*, Physical Review Letters **99**, 187202 (2007).
- [55] M. Müller, F. Matthes und C. M. Schneider, *Spin polarization at ferromagnet-insulator interfaces: The important role of stoichiometry in MgO/Fe(001)*, Europhysics Letters **80**, 17007 (2007).
- [56] L. Plucinski, Y. Zhao, B. Sinkovic und E. Vescovo, *MgO/Fe(100) interface: A study of the electronic structure*, Physical Review B **75**, 214411 (2007).
- [57] M. Müller, F. Matthes und C. M. Schneider, *Photoemission study of the Fe(001)/MgO interface for varying oxidation conditions of magnesium oxide*, Journal of Applied Physics **101**, 09G519 (2007).
- [58] L.-N. Tong, F. Matthes, M. Müller, C. M. Schneider und C.-G. Lee, *Influence of MgO overlayers on the electronic states of Fe(001) thin films grown on GaAs(001)*, Physical Review B **77**, 064421 (2008).
- [59] P. Bose, P. Zahn, J. Henk und I. Mertig, *Tailoring tunnel magnetoresistance by ultrathin Cr and Co interlayers: A first-principles investigation of Fe/MgO/Fe junctions*, Physical Review B **82**, 014412 (2010).
- [60] J. Mathon und A. Umerski, *Theory of resonant tunneling in an epitaxial Fe/Au/MgO/Au/Fe(001) junction*, Physical Review B **71**, 220402 (2005).
- [61] K. D. Belashchenko, J. Velez und E. Y. Tsybal, *Effect of interface states on spin-dependent tunneling in Fe/MgO/Fe tunnel junctions*, Physical Review B **72**, 140404 (2005).
- [62] H. Hertz, *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*, Annalen der Physik **267**, 983 (1887).
- [63] W. Hallwachs, *Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper*, Annalen der Physik **269**, 301 (1888).
- [64] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Annalen der Physik **322**, 132 (1905).
- [65] M. Planck, *Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum*, Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft **2**, 237 (1900).

- [66] K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling und K. Siegbahn, *Ionization energies in methane and ethane measured by means of ESCA*, Chemical Physics Letters **1**, 613 (1968).
- [67] C. S. Fadley und D. A. Shirley, *X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of Iron, Cobalt, Nickel, Copper, and Platinum*, Physical Review Letters **21**, 980 (1968).
- [68] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis und J. F. Moulder, *Handbook Of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, G. E. Muilenberg, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, Minnesota 55344, 1978.
- [69] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.5 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2003), <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [70] F. Schwabl, *Quantenmechanik (QM I) Eine Einführung*, Kapitel 13, Springer, Berlin Heidelberg New York, 7. Auflage, 2007.
- [71] B. H. Armstrong, *Spectrum line profiles: The Voigt function*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **7**, 61 (1967).
- [72] G. K. Wertheim, M. A. Butler, K. W. West und D. N. E. Buchanan, *Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes*, Review of Scientific Instruments **45**, 1369 (1974).
- [73] G. D. Mahan, *Collective excitations in x-ray spectra of metals*, Physical Review B **11**, 4814 (1975).
- [74] S. Doniach und M. Sunjic, *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals*, Journal of Physics C: Solid State Physics **3**, 285 (1970).
- [75] R. Glocker und H. Schreiber, *Quantitative Röntgenspektroskopie mit Kalterregung des Spektrums*, Annalen der Physik **390**, 1089 (1928).
- [76] L. Meitner, *Über die  $\beta$ -Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der  $\gamma$ -Strahlung*, Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei **11**, 35 (1922).
- [77] P. Auger, *Sur l'effet photoélectrique composé*, Journal de Physique et le Radium **6**, 205 (1925).
- [78] P. Auger, *The Auger effect*, Surface Science **48**, 1 (1975).

- [79] M. P. Seah und W. A. Dench, *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*, Surface and Interface Analysis **1**, 2 (1979).
- [80] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn, *Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range*, Surface and Interface Analysis **43**, 689 (2011).
- [81] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn, *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths*, Surface and Interface Analysis **21**, 165 (1993).
- [82] M. Gorgoi, S. Svensson, F. Schäfers, G. Öhrwall, M. Mertin, P. Bressler, O. Karis, H. Siegbahn, A. Sandell, H. Rensmo, W. Doherty, C. Jung, W. Braun und W. Eberhardt, *The high kinetic energy photoelectron spectroscopy facility at BESSY progress and first results*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **601**, 48 (2009).
- [83] J. Zegenhagen, B. Detlefs, T.-L. Lee, S. Thiess, H. Isern, L. Petit, L. André, J. Roy, Y. Mi und I. Joumard, *X-ray standing waves and hard X-ray photoelectron spectroscopy at the insertion device beamline ID32*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **178-179**, 258 (2010), Trends in X-ray Photoelectron Spectroscopy of solids (theory, techniques and applications).
- [84] T. Kingetsu und M. Yamamoto, *Growth of short-period epitaxial superlattices for X-ray multilayer mirrors*, Surface Science Reports **45**, 79 (2002).
- [85] S. Yulin, T. Feigl, N. Benoit, M. Perske, E. Taracheva, S. Schröder, V. Nesterenko und N. Kaiser, *Hochreflektierende EUV/Röntgen-Mehrschichtspiegel*, Photonik **2**, 48 (2008).
- [86] W. H. Bragg und W. L. Bragg, *The Reflection of X-rays by Crystals*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A **88**, 428 (1913).
- [87] M. Tolan, *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films - Materials Science and Basic Research*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 148, Springer, Berlin Heidelberg, 1999.
- [88] J. Underwood und T. W. Barbee Jr., *LAYERED SYNTHETIC MICROSTRUCTURES AS BRAGG DIFFRACTORS FOR X RAYS AND EXTREME ULTRAVIOLET: THEORY AND PREDICTED PERFORMANCE.*, Applied Optics **20**, 3027 (1981).

- [89] D. L. Windt, *IMD—software for modeling the optical properties of multilayer films*, Computers in Physics **12**, 360 (1998).
- [90] E. Hecht, *Optics*, Kapitel 8.10, Addison Wesley, San Francisco Boston New York, 4. Auflage, 2002.
- [91] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 3 Elektrodynamik*, Kapitel 4, Springer, Berlin Heidelberg New York, 8. Auflage, 2007.
- [92] L. G. Parratt, *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*, Physical Review **95**, 359 (1954).
- [93] J. Als-Nielsen und D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics*, John Wiley and Sons, Ltd, New York, 2001.
- [94] X-Ray Interactions With Matter (Center for X-Ray Optics at LBNL), [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/).
- [95] B. L. Henke, E. M. Gullikson und J. C. Davis, *X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at  $E = 50\text{-}30,000$  eV,  $Z = 1\text{-}92$* , Atomic Data and Nuclear Data Tables **54**, 181 (1993).
- [96] C. S. Fadley, S.-H. Yang, B. S. Mun und J. G. de Abajo, *Solid-State Photoemission and Related Methods: Theory and Experiment*, Wiley-VCH Verlag, Berlin, 2003.
- [97] B. W. Batterman, *Effect of Dynamical Diffraction in X-Ray Fluorescence Scattering*, Physical Review **133**, A759 (1964).
- [98] D. P. Woodruff, *Surface structure determination using x-ray standing waves*, Reports on Progress in Physics **68**, 743 (2005).
- [99] M. J. Bedzyk, D. Bilderback, J. White, H. D. Abruna und M. G. Bommarito, *Probing electrochemical interfaces with x-ray standing waves*, The Journal of Physical Chemistry **90**, 4926 (1986).
- [100] M. Yu, N. Bovet, C. J. Satterley, S. Bengió, K. R. J. Lovelock, P. K. Milligan, R. G. Jones, D. P. Woodruff und V. Dhanak, *True Nature of an Archetypal Self-Assembly System: Mobile Au-Thiolate Species on Au(111)*, Physical Review Letters **97**, 166102 (2006).
- [101] B. W. Batterman, *Detection of Foreign Atom Sites by Their X-Ray Fluorescence Scattering*, Physical Review Letters **22**, 703 (1969).

- [102] J. C. Woicik, E. J. Nelson, D. Heskett, J. Warner, L. E. Berman, B. A. Karlin, I. A. Vartanyants, M. Z. Hasan, T. Kendelewicz, Z. X. Shen und P. Pianetta, *X-ray standing-wave investigations of valence electronic structure*, Physical Review B **64**, 125115 (2001).
- [103] T.-L. Lee, S. Warren, B. C. C. Cowie und J. Zegenhagen, *Chemically Resolved Structure of the Sn/Ge(111) Surface*, Physical Review Letters **96**, 046103 (2006).
- [104] M. Krämer, A. von Bohlen, C. Sternemann, M. Paulus und R. Hergenröder, *Synchrotron radiation induced X-ray standing waves analysis of layered structures*, Applied Surface Science **253**, 3533 (2007).
- [105] I. Vartanyants, T.-L. Lee, S. Thiess und J. Zegenhagen, *Non-dipole effects in X-ray standing wave photoelectron spectroscopy experiments*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **547**, 196 (2005), Proceedings of the Workshop on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy - HAXPES.
- [106] M. J. Bedzyk, D. H. Bilderback, G. M. Bommarito, M. Caffrey und J. S. Schildkraut, *X-ray standing waves: a molecular yardstick for biological membranes*, Science **241**, 1788 (1988).
- [107] T.-L. Lee, C. Kumpf, A. Kazimirov, P. F. Lyman, G. Scherb, M. J. Bedzyk, M. Nielsen, R. Feidenhans'l, R. L. Johnson, B. O. Fimland und J. Zegenhagen, *Structural analysis of the indium-stabilized GaAs(001) - c(8 × 2) surface*, Physical Review B **66**, 235301 (2002).
- [108] S.-H. Yang, B. S. Mun, A. W. Kay, S.-K. Kim, J. B. Kortright, J. H. Underwood, Z. Hussain und C. S. Fadley, *Depth-resolved photoemission spectroscopy with soft X-ray standing waves*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **114-116**, 1089 (2001).
- [109] J. Zegenhagen, *Surface structure determination with X-ray standing waves*, Surface Science Reports **18**, 199 (1993).
- [110] S.-H. Yang, B. S. Mun, A. W. Kay, S.-K. Kim, J. B. Kortright, J. H. Underwood, Z. Hussain und C. S. Fadley, *Depth-resolved photoemission spectroscopy with soft X-ray standing waves*, Surface Science **461**, L557 (2000).
- [111] S.-H. Yang, B. S. Mun, N. Mannella, S.-K. Kim, J. B. Kortright, J. Underwood, F. Salmassi, E. Arenholz, A. Young, Z. Hussain, M. A. V. Hove und C. S. Fadley,

- Probing buried interfaces with soft x-ray standing wave spectroscopy: application to the Fe/Cr interface*, Journal of Physics: Condensed Matter **14**, L407 (2002).
- [112] S.-H. Yang, B. S. Mun und C. S. Fadley, *Spectroscopic Characterization of Buried Interfaces Using Soft X-ray Standing Waves*, Synchrotron Radiation News **17**, 23 (2004).
- [113] B. C. Sell, S. B. Ritchey, S.-H. Yang, S. S. P. Parkin, M. Watanabe, B. S. Mun, L. Plucinski, N. Mannella, A. Nambu, J. Guo, M. W. West, F. Salmassi, J. B. Kortright und C. S. Fadley, *Determination of buried interface composition and magnetism profiles using standing-wave excited soft x-ray emission and inelastic scattering*, Journal of Applied Physics **103**, 083515 (2008).
- [114] S. Döring, F. Schönbohm, U. Berges, R. Schreiber, D. E. Bürgler, C. M. Schneider, M. Gorgoi, F. Schäfers, C. Papp, B. Balke, C. S. Fadley und C. Westphal, *Hard x-ray photoemission using standing-wave excitation applied to the MgO/Fe interface*, Physical Review B **83**, 165444 (2011).
- [115] A. X. Gray, C. Papp, B. Balke, S.-H. Yang, M. Huijben, E. Rotenberg, A. Bostwick, S. Ueda, Y. Yamashita, K. Kobayashi, E. M. Gullikson, J. B. Kortright, F. M. F. de Groot, G. Rijnders, D. H. A. Blank, R. Ramesh und C. S. Fadley, *Interface properties of magnetic tunnel junction  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/SrTiO_3$  superlattices studied by standing-wave excited photoemission spectroscopy*, Physical Review B **82**, 205116 (2010).
- [116] J. S. Corneille, J.-W. He und D. Goodman, *XPS characterization of ultra-thin MgO films on a Mo(100) surface*, Surface Science **306**, 269 (1994).
- [117] M. Paulus, D. Lietz, C. Sternemann, K. Shokuie, F. Evers, M. Tolan, C. Czeslik und R. Winter, *An access to buried interfaces: the X-ray reflectivity set-up of BL9 at DELTA*, Journal of Synchrotron Radiation **15**, 600 (2008).
- [118] C. Krywka, M. Paulus, C. Sternemann, M. Volmer, A. Remhof, G. Nowak, A. Nefedov, B. Pöter, M. Spiegel und M. Tolan, *The new diffractometer for surface X-ray diffraction at beamline BL9 of DELTA*, Journal of Synchrotron Radiation **13**, 8 (2006).
- [119] U. Berges, J. Friedl, P. Hartmann, D. Schirmer, G. Schmidt, C. Sternemann, M. Tolan, T. Weis, C. Westphal und K. Wille, *Status Of The Synchrotron Light Source*

- DELTA*, Synchrotron Radiation Instrumentation: Eighth International Conference, 77 (2004).
- [120] C. Westphal, U. Berges, S. Dreiner, R. Follath, M. Krause, F. Schäfers, D. Schirmer und M. Schürmann, *The plane-grating monochromator beamline at the U55 undulator for surface and interface studies at DELTA*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **144-147**, 1117 (2005), Proceeding of the Fourteenth International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics.
- [121] U. Berges, M. Krause, M. Schürmann, S. Dreiner, R. Follath, F. Schäfers und C. Westphal, *The PGM-Beamline at the Undulator U55 at DELTA*, Synchrotron Radiation Instrumentation: Eighth International Conference, 424 (2004).
- [122] S. Dreiner, *Untersuchung von Ober- und Grenzflächen mittels niederenergetischer Photoelektronenbeugung*, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2002.
- [123] C. Westphal, *The study of the local atomic structure by means of X-ray photoelectron diffraction*, Surface Science Reports **50**, 1 (2003).
- [124] F. Schäfers, M. Mertin und M. Gorgoi, *KMC-1: A high resolution and high flux soft x-ray beamline at BESSY*, Review of Scientific Instruments **78**, 123102 (2007).
- [125] S. Döring, F. Schönbohm, D. Weier, F. Lehmkuhler, U. Berges, M. Tolan, C. S. Fadley und C. Westphal, *Standing-wave excited photoemission experiments on Si/MoSi<sub>2</sub> multilayer mirrors in the soft x-ray regime: An analytical modeling approach*, Journal of Applied Physics **106**, 124906 (2009).
- [126] U. Berges, S. Döring und C. Westphal, *PGM-Beamline at the Undulator U55 at DELTA*, AIP Conference Proceedings **879**, 519 (2007).
- [127] D. A. Shirley, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Physical Review B **5**, 4709 (1972).
- [128] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff und G. Hollinger, *Microscopic structure of the SiO<sub>2</sub>/Si interface*, Physical Review B **38**, 6084 (1988).
- [129] S. Dreiner, M. Schürmann und C. Westphal, *Structural Analysis of the SiO<sub>2</sub>/Si(100) Interface by Means of Photoelectron Diffraction*, Physical Review Letters **93**, 126101 (2004).

- [130] D. Weier, T. Lühr, A. Beimborn, F. Schönbohm, S. Döring, U. Berges und C. Westphal, *Photoelectron spectroscopy (PES) and photoelectron diffraction (XPD) studies on the local adsorption of cyclopentene on Si(100)*, Surface Science **604**, 1608 (2010).
- [131] J. B. Pendry, *Reliability factors for LEED calculations*, Journal of Physics C: Solid State Physics **13**, 937 (1980).
- [132] K. Heinz und G. Besold, *Comparison of Zanazzi-Jona and Pendry reliability factors over an extended energy range*, Journal of Physics C: Solid State Physics **16**, 1299 (1983).
- [133] Y. Chen, F. J. García de Abajo, A. Chassé, R. X. Ynzunza, A. P. Kaduwela, M. A. Van Hove und C. S. Fadley, *Convergence and reliability of the Rehr-Albers formalism in multiple-scattering calculations of photoelectron diffraction*, Physical Review B **58**, 13121 (1998).
- [134] R. Gunnella, M. Shimomura, F. D'Amico, T. Abukawa und S. Kono, *Photoelectron diffraction of C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>/Si(001) : A model case for photoemission study of organic molecules adsorbed on silicon surfaces*, Physical Review B **73**, 235435 (2006).
- [135] P. C. J. Graat und M. A. J. Somers, *Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra*, Applied Surface Science **100-101**, 36 (1996).
- [136] S.-H. Yang, B. Balke, C. Papp, S. Döring, U. Berges, L. Plucinski, C. Westphal, C. M. Schneider, S. S. P. Parkin und C. S. Fadley, *Determination of layer-resolved composition, magnetization and electronic structure of an Fe/MgO tunnel junction by standing-wave core and valence photoemission*, eingereicht bei Physical Review B (2011).

# A Anhang

## A.1 Implementierung der Modulationsberechnung

Die Variablen im Skript sind wie folgt den Parametern aus den Gleichungen (3.11) und (3.12) zuzuordnen.

Variable	Parameter	Datenstruktur
imfp	$\lambda_e$	reelle Zahl
angle	$\alpha$	reelle Zahl
phase	$\phi(\vartheta)$	Vektor reeller Zahlen
height	h	reelle Zahl
lambda_SW	$\lambda_{SW}$	reelle Zahl
rc	$I_{rel}(\vartheta)$	Vektor reeller Zahlen
refl	$R(\vartheta)$	Vektor reeller Zahlen
thickness	d	reelle Zahl
mixing_u	$m_u$	reelle Zahl
mixing_d	$m_d$	reelle Zahl

```
a = 1/(imfp*sin(angle));  
b = phase-2*pi*height./lambda_SW;  
c = 2*pi./lambda_SW;  
  
rc=1.+refl+2.*sqrt(refl).*(  
int_case_damp(a, b, c, thickness)  
- int_case_damp(a, b, c, mixing_u)  
+ int_case_mix(a, b, c, mixing_u, mixing_u)  
- int_case_mix(a, b, c, 0, mixing_u)
```

```

- int_case_mix(a, b, c, (thickness+mixing_d), (mixing_d))
+ int_case_mix(a, b, c, thickness, (mixing_d))
+ (thickness+mixing_d)/mixing_d.*
  (int_case_damp(a, b, c,(thickness+mixing_d))
  - int_case_damp(a, b, c, thickness))
)./(
int_norm_damp(a, thickness)
-int_norm_damp(a, mixing_u)
+int_norm_mix(a, mixing_u, mixing_u)
-int_norm_mix(a, 0, mixing_u)
- int_norm_mix(a, (thickness+mixing_d), (mixing_d))
+ int_norm_mix(a, thickness, (mixing_d))
+ (thickness+mixing_d)/mixing_d.*
  (int_norm_damp(a, (thickness+mixing_d))
  - int_norm_damp(a, thickness))
);

function retval = int_case_mix(a, b, c, x, m)
retval = 1./(m*(c.^2+a^2).^2)*exp(-a*x).*(c.*(x*c.^2+2*a+a^2*x).
*sin(b+c*x)-(c.^2*(a*x-1)+a^2*(a*x+1)).*cos(b+c*x));
endfunction

function retval = int_norm_mix(a, x, m)
retval = -exp(-a*x).*(a*x+1)./(m*a^2);
endfunction

function retval = int_case_damp(a, b, c, x)
retval = exp(-a*x)./(a^2+c.^2).*(c.*sin(b+c*x)-a.*cos(b+c*x));
endfunction

function retval = int_norm_damp(a, x)
retval = -1/a*exp(-a*x);
endfunction

```

## A.2 eigene Publikationen

### peer-review

W. Schrader, S. Döring und W. Jopek, *Massenspektrometrische Studien von DNA-Addukten mit Terpenoiden*, *Angewandte Chemie* **116**, 6826 (2004).

W. Schrader, S. Döring und W. Jopek, *Mass Spectrometric Studies of DNA Adducts from a Reaction with Terpenoids*, *Angewandte Chemie International Edition* **43**, 6657 (2004).

U. Berges, S. Döring und C. Westphal, *TGM-Beamline at DELTA*, *AIP Conference Proceedings* **879**, 583 (2007).

U. Berges, S. Döring und C. Westphal, *PGM-Beamline at the Undulator U55 at DELTA*, *AIP Conference Proceedings* **879**, 519 (2007).

U. Berges und S. Döring, *EPICS at the synchrotron radiation source DELTA*, *Proceedings of ICALEPS07*, Knoxville, Tennessee, USA, TPPB32 (2007).

C. R. Flüchter, D. Weier, M. Schürmann, U. Berges, S. Döring und C. Westphal, *Evolution of chemical states within the  $\text{HfO}_2/\text{Si}(1\ 0\ 0)$  interface upon annealing, prepared by direct electron beam evaporation*, *Surface Science* **602**, 2623 (2008).

S. Döring, F. Schönbohm, D. Weier, F. Lehmkuhler, U. Berges, M. Tolan, C. S. Fadley und C. Westphal, *Standing-wave excited photoemission experiments on  $\text{Si}/\text{MoSi}_2$  multilayer mirrors in the soft x-ray regime: An analytical modeling approach*, *Journal of Applied Physics* **106**, 124906 (2009).

F. Schönbohm, C. R. Flüchter, D. Weier, T. Lühr, U. Berges, S. Döring und C. Westphal, *Thermal stability of ultrathin  $\text{ZrO}_2$  films and structure determination of  $\text{ZrSi}_2$  islands on  $\text{Si}(100)$* , *Physical Review B* **80**, 165323 (2009).

D. Weier, T. Lühr, A. Beimborn, F. Schönbohm, S. Döring, U. Berges und C. Westphal, *Photoelectron spectroscopy (PES) and photoelectron diffraction (XPD) studies on the local adsorption of cyclopentene on  $\text{Si}(100)$* , *Surface Science* **604**, 1608 (2010).

S. Döring, F. Schönbohm, U. Berges, R. Schreiber, D. E. Bürgler, C. M. Schneider, M. Gorgoi, F. Schäfers, C. Papp, B. Balke, C. S. Fadley und C. Westphal, *Hard x-ray*

*photoemission using standing-wave excitation applied to the MgO/Fe interface*, Physical Review B **83**, 165444 (2011).

S.-H. Yang, B. Balke, C. Papp, S. Döring, U. Berges, L. Plucinski, C. Westphal, C. M. Schneider, S. S. P. Parkin und C. S. Fadley, *Determination of layer-resolved composition, magnetization and electronic structure of an Fe/MgO tunnel junction by standing-wave core and valence photoemission*, eingereicht bei Physical Review B (2011).

## eingeladene Vorträge

S. Döring, *Photoemissionspectroscopy in soft x-ray standing waves*, IEE-Seminar, 18. Januar 2008, Jülich.

S. Döring, *Hard x-ray photoemission with standing wave excitation*, Workshop on High Energy Photoemission, 3. Dezember 2008, Berlin.

## sonstige Publikationen

S. Döring, U. Berges, C. Westphal, *First Results of the Characterization of the VUV-Beamline U55 (BL11) at DELTA*, Second DELTA User-Meeting, 36 (2006).

S. Döring, D. Weier, F. Lehmkuhler, U. Berges, F. Salmassi, C. S. Fadley, C. Westphal, *Depth resolved photoemission experiments with soft x-ray standing waves on multilayer systems*, Third DELTA User-Meeting, 44 (2007).

F. Kronast, S. Döring, M. Gorgoi, R. Ovsyannikov, A. Kaiser, C. Wiemann, S.-H. Yang, M. Huijben, A. Locatelli, D. E. Bürgler, R. Schreiber, F. Schäfers, W. Braun, H. A. Dürr, C. M. Schneider, C. Westphal, C. S. Fadley, *Looking beneath the surface: Standing-waves and hard X-ray photoemission*, BESSY Highlights 2007, 28 (2007).

S. Döring, M. Gorgoi, R. Ovsyannikov, S.-H. Yang, M. Huijben, F. Schäfers, D. E. Bürgler, R. Schreiber, C. M. Schneider, W. Braun, C. S. Fadley, C. Westphal, *Hard x-ray photoemission: Depth-resolution with standing-wave excitation*, BESSY Annual Report 2007, 482 (2007).

S. Döring, F. Schönbohm, U. Berges, M. Gorgoi, F. Schäfers, S.-H. Yang, B. Balke, C. Papp, R. Schreiber, D. E. Bürgler, C. M. Schneider, W. Braun, C. S. Fadley, C. Westphal, *Hard x-ray photoemission: Depth-resolution with standing-wave excitation*, BESSY Annual Report 2008, 507 (2008).

---

S. Döring, F. Schönbohm, D. Weier, U. Berges, R. Schreiber, D. E. Bürgler, C. S. Fadley, C. M. Schneider, C. Westphal, *Soft x-ray standing-wave excited photoelectron spectroscopy studies on the system MgO/Fe*, Fifth DELTA User-Meeting, 65 (2009).

# Danksagung

Bei der Entstehung dieser Arbeit haben mich in den letzten Jahren viele Menschen und Institutionen unterstützt, bei denen ich mich an dieser Stelle bedanken möchte. Ohne ihre Unterstützung wäre vieles schwerer gewesen und einiges sogar unmöglich.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Carsten Westphal für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe. Er stand mir bei meiner Arbeit immer mit Rat zur Seite und unterstützte mich bei allen meinen Vorhaben. Ich habe bei ihm die Möglichkeit erhalten, selbständig meine Experimente zu planen und durchzuführen.

Allen Kollegen in der AG Westphal möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken. Die Stimmung innerhalb der Arbeitsgruppe war in der Regel sehr gut und die Arbeit hat mir Spaß gemacht. Die gegenseitige Unterstützung bei den unterschiedlichen Experimenten in der Arbeitsgruppe funktionierte problemlos. Einigen Kollegen möchte ich allerdings ganz besonders danken, da ihre Hilfe zum Teil weit über das normale Maß hinaus ging.

Bei Dr. Ulf Berges und Frank Schönbohm bedanke ich mich ganz besonders für die Hilfe während meiner Strahlzeiten. Ohne sie hätte ich die Experimente an der Advanced Light Source, bei BESSY und auch bei DELTA so nicht durchführen können. Sie haben viel Zeit in diese Experimente investiert, auch nachts und an Wochenenden, als ob das alles ganz selbstverständlich gewesen sei. Und bei Dr. Daniel Weier möchte ich mich bedanken für die Unterstützung bei meinen Experimenten bei DELTA und bei dem Schreiben diverser Veröffentlichungen. Er hat mich auch bei der Erstellung meiner Dissertation unterstützt.

Prof. Dr. Charles „Chuck“ Fadley und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die gute Zusammenarbeit während meiner gesamten Arbeit mit den stehenden Röntgenwellen. Chuck hatte mich in die Thematik eingeführt und an seiner reichen Erfahrung teilhaben lassen. Von ihm habe ich insbesondere zu Beginn meiner Arbeit eine Menge Tricks und Kniffe gelernt, die so in keinem Lehrbuch stehen.

Die meisten Proben, die ich im Rahmen meiner Arbeit untersucht habe, wurden am Forschungszentrum Jülich von Reinert Schreiber hergestellt. Dafür möchte ich mich bei

ihm bedanken. Bei der Vorbereitung und Planung war auch PD Dr. Daniel Bürgler eine große Hilfe. Bei ihm bedanke ich mich für die Zeit, die er für die Gespräche mit mir hatte, und für die Bereitschaft, als Gutachter für meine Arbeit zur Verfügung zu stehen. Bei Dr. Martina Müller vom FZ Jülich bedanke ich mich ganz herzlich für die hilfreichen Anmerkungen und Korrekturen zu meiner Dissertation.

Auch bei den vielen Kollegen an den diversen Synchrotronstrahlungsquellen und Labors, an denen ich meine Experimente durchführen konnte, möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bedanken. Ohne die vielen Helfer in den Werkstätten, Verwaltungen und Kontrollräumen sind solche Experimente nicht möglich. Insbesondere bedanke ich mich an dieser Stelle bei Dr. Mihaela Gorgoi und Dr. Franz Schäfers für die gute und problemlose Zusammenarbeit am HIKE-Experiment. Für die Reflektivitätsmessungen und ihre Auswertungen bedanke ich mich bei Dr. Felix Lehmkuhler, Dr. Michael Paulus und Dr. Christian Sternemann.

Bei meinen Eltern Helma und Peter Döring, sowie der Familie meines Bruders Dr. Jens und Melanie Döring bedanke ich mich für die Unterstützung während meines Studiums und der Doktorarbeit. Sie haben mich immer wieder moralisch unterstützt und mir außerdem einige Arbeiten abgenommen, wenn ich mal wieder unterwegs war zu Konferenzen oder Strahlzeiten.

Abschließend bedanke ich mich für finanzielle Unterstützung durch das Land Nordrhein-Westfalen mit der Forschungsschule „Forschung mit Synchrotronstrahlung“, durch das BMBF, durch das WE-Heraeus-Förderprogramm und durch den DAAD.