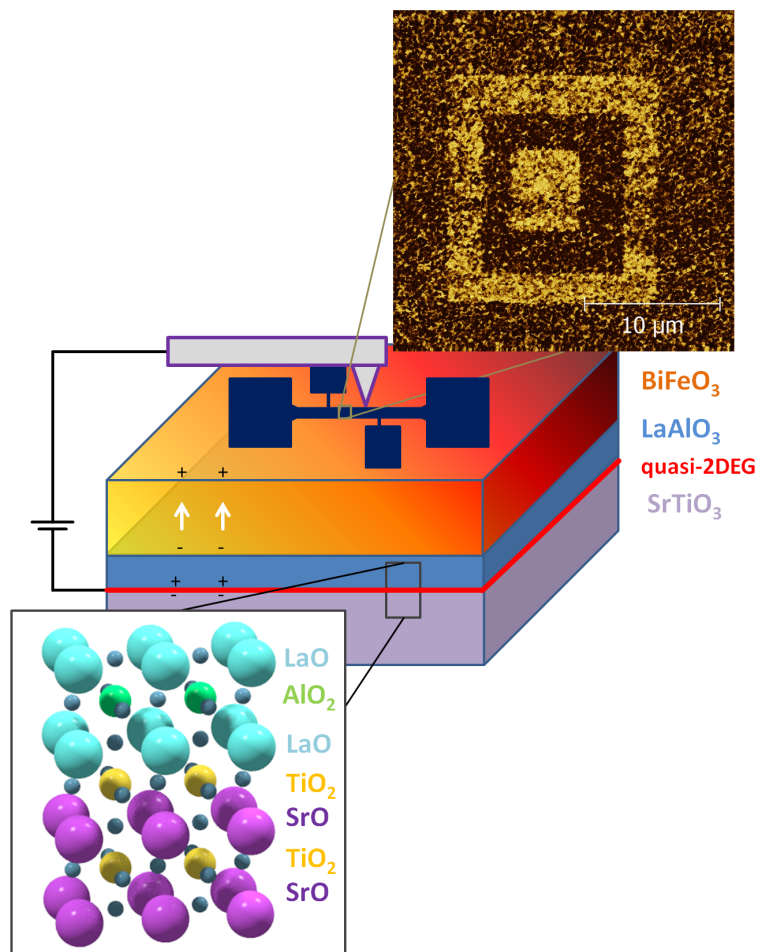


Laserablation von oxidischen Multilagenstrukturen zur Untersuchung von heteroepitaktischen Grenzflächenzuständen

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)“
am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz



von
Christian Mix
geboren in Kirn
Mainz, 2013

Datum der mündlichen Prüfung: 24.01.2014
D77

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Methoden	5
2.1	Deposition dünner Schichten	5
2.2	Laserablation	5
2.2.1	Konstruktion und Aufbau einer Laserablationskammer	6
2.3	Filmwachstum	9
2.4	Röntgendiffraktometrie	13
2.4.1	Zweikreisröntgendiffraktometrie	13
2.4.2	Röntgenreflektometrie	15
2.4.3	Vierkreisröntgendiffraktometrie	16
2.5	Rasterkraftmikroskopie	18
2.6	Piezokraft Mikroskopie (PFM)	21
3	Strukturelle und multiferroische Eigenschaften von BiFeO₃ (BFO)	26
3.1	Multiferroische Eigenschaften von Oxiden	26
3.1.1	Kristallstruktur und multiferroische Eigenschaften von BFO	26
3.2	Multiferroische Kopplung in komplexen Oxiden	29
3.3	Bestimmung der ferroelektrischen Polarisierung	31
3.4	Heteroepitaktische Deposition von BFO	34
3.5	Wachstum von BFO-Schichten unter epitaktischer Verspannung	42
3.6	Die ferroelektrische Domänenstruktur von BFO-Schichten	52
3.7	Zusammenfassung	59
4	Die Zwischenschichtkopplung des BFO/LSMO-Bilagensystems	61
4.1	Kopplungsmechanismen an multiferroischen Zwischenschichten	61
4.2	Charakterisierung von ferromagnetischen, dünnen Schichten	65
4.3	Die Austauschkopplung an der LSMO/BFO-Zwischenschicht	71
4.4	XMCD- und XMLD-PEEM an magnetischen Schichten	74
4.4.1	Der XMCD-Effekt	75
4.4.2	Der XMLD-Effekt	78
4.5	PEEM-Abbildung des multiferroischen BFO/LSMO-Bilagensystems	81
4.5.1	Untersuchung der ferromagnetischen Domänenstruktur der LSMO-Schicht von LSMO/BFO-Multilagenproben	81
4.5.2	Untersuchung der antiferromagnetischen Domänenstruktur der bedeck- ten BFO-Schicht von LSMO/BFO-Multilagenproben	85

4.6	Der Kopplungsmechanismus an der BFO/LSMO-Zwischenschicht	87
4.7	Zusammenfassung	90
5	Die leitfähige LaAlO₃ (LAO)/SrTiO₃ (STO)-Grenzfläche	92
5.1	Kristallstruktur und Eigenschaften der Perowskite Strontiumtitanat und Lanthanaluminat	92
5.2	Leitungsphänomene an der LAO/STO-Zwischenschicht	93
5.3	Präparation des LAO/STO-Zwischenschichtsystems	96
5.4	Transporteigenschaften des quasi-2DEG an der LAO/STO-Zwischenschicht . .	102
5.5	Mikrostrukturierung des LAO/STO-Zwischenschichtsystems	105
5.6	Manipulation der Leitfähigkeit des quasi-2DEG durch ein elektrisches Feld . . .	108
5.7	PFM-Untersuchung der elektrischen Polarisation des LAO/STO-Systems	109
5.8	Zusammenfassung	111
6	Manipulation der Transporteigenschaften des quasi-2DEG	113
6.1	Oxidischen Grenzflächensysteme	113
6.2	Wachstum der BFO-Schicht auf dem LAO/STO-Zwischenschichtsystem	116
6.3	Schaltung der ferroelektrischen Polarisation einer BFO-Schicht	122
6.4	Schalten des Widerstandes des quasi-2DEG	124
6.5	Zusammenfassung	130
7	Fazit und Zusammenfassung	132
	Literaturverzeichnis	135

Kapitel 1

Einleitung

Nur durch die Erforschung neuer physikalischer Phänomene können die stetig steigenden Anforderungen der Speicher- und Prozessortechnologie erfüllt werden. Diesen Technologien liegt ein dauerhafter Optimierungs- und Miniaturisierungsprozess zugrunde. Eine große Anzahl von Forschungsprojekten ist im Speziellen auf die Weiterentwicklung der bestehenden Technologien unter Nutzung neuer Materialien und der aus diesen resultierenden Funktionalitäten ausgerichtet. Die Multilagenstrukturen, die die Grundlage der bestehenden Speichertechnologien bilden, basieren auf modernen Dünnschicht-Depositionsmethoden [1, 2, 3, 4]. Die Deposition von dünnen Schichten auf hochreinen Silizium-Substraten stellt bereits seit mehr als drei Jahrzehnten die wichtigste Möglichkeit dar, um die wachsenden Anforderungen der Technologien auf einem industriellen Maßstab zu erfüllen. Metallische Schichten dienen vielfach als Leitermaterial, während die große Mehrheit der Speichermedien auf Multilagen magnetischer Schichten basieren [5]. Diese Speichermedien nutzen vielfach die Magnetisierungszustände einer dünnen Schicht um Informationen zu speichern. In magnetischen Multilagensystemen kann das Auslesen der Information durch Messung eines Widerstands senkrecht zur Oberfläche des Multilagensystems geschehen [5]. Dabei unterscheidet sich der Widerstand der dünnen Schichten in Abhängigkeit der Magnetisierungszustände.

Durch die Nutzung einer Tunnelbarriere zwischen zwei magnetischen Schichten konnte eine große Differenz im Widerstand des tunnelmagneto-resistiven (TMR - Tunnel Magneto Resistance) Elements gemessen werden [6]. Diese ist abhängig von der Ausrichtung der Magnetisierung der magnetischen Schichten auf den beiden Seiten der Tunnelbarriere. Die Tunnelbarriere dieser Elemente stellen amorphe oder heteroepitaktische, oxidische Schichten dar [6]. Neben dieser Anwendung stellt die Manipulation der Ladungsträgerdichte mit Hilfe eines elektrischen Feldes an der Si/SiO₂-Zwischenschicht (MOS-FET Metal Oxid Semiconductor - Field Effect Transistor) eine weitere Anwendung oxidischer Schichten dar, die in nahezu jedem aktuellen Prozessor zu finden ist [7]. Ausgenommen dieser Beispiele kommen oxidische, dünne Schichten aktuell vor allem als Nischenanwendung zum Einsatz. Die Ablösung der stark etablierten Silizium-basierten Technologien durch oxidische Strukturen wird in erster Linie durch wirtschaftliche Faktoren und die Verfügbarkeit der Materialien verhindert [4].

Vollständig oxidische Multilagenstrukturen bieten eine nahezu unerschöpfliche Vielfalt an physikalischen, neuen Effekten [8, 9]. Diese entstehen durch die Kombination verschiedener ferroischer Schichten. Ähnlich wie ferromagnetische Schichten bieten dünne, ferroelektrische Schichten die Möglichkeit, Information in Form der Ausrichtung der ferroelektrischen Polarisation zu speichern [10, 11, 12]. Als dauerhafter Speicher wurde dies beispielsweise in der Spielekonsole

Playstation 2 von Sony als FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory) realisiert [13]. Dies stellt nur eine Anwendung ferroischer oxidischer Schichten dar [14]. Die Erforschung oxidischer Schichten wird maßgeblich durch die Weiterentwicklung der bestehenden Depositionstechniken angetrieben [1]. Durch die Neuerungen der letzten zwei Jahrzehnte und deren Anwendung und Optimierung, konnten Multilagensysteme mit scharfen Grenzschichten realisiert werden [15].

In industriellem Maßstab werden oxidische Schichten mit Hilfe von Molekularstrahlepitaxie und Kalkathodenzerstäubung hergestellt [1, 3]. Laserablation (Pulsed Laser Deposition - PLD) ist eine Depositionsmethode, die eine unerreichte Präzision und Flexibilität zur Herstellung oxidischer Zwischenschichtsysteme bietet [4]. Insbesondere die Integration eines Hochdruck-RHEED-Systems (Reflection High Energy Electron Diffraction) erlaubt die in-situ Kontrolle mit der beschriebenen hohen Präzision [16]. PLD basiert auf der Verwendung eines hochenergetischen Laserpulses zur Evaporation von Targetmaterial. Daraus resultiert eine sehr begrenzte Skalierbarkeit der mit dieser Methode herstellbaren Schichten. Andererseits erlaubt PLD die Deposition einer Vielzahl komplexer Oxide. Eine Materialgruppe von besonderem Interesse stellen die Perowskite dar [17]. Durch Verbesserungen in der Qualität und Verfügbarkeit von einkristallinen oxidischen Substraten, wird die Deposition einer Vielzahl von Verbindungen dieser Materialgruppe ermöglicht. SrTiO_3 (STO) ist in kommerziellem Maßstab verfügbar und findet oft als Prototyp-Substrat zur Untersuchung neuer Materialsysteme Verwendung. Die Gruppe der Perowskite enthält eine Vielzahl ferroischer Materialien, die aufgrund ihrer sehr ähnlichen Gitterkonstanten und Kristallstruktur mit den verschiedensten Multilagensystemen kombiniert werden können [18]. Ein besonderer Fokus der weltweiten Forschung liegt dabei auf der Untersuchung von multiferroischen Systemen [9]. Als multiferroisch werden Materialien oder Strukturen bezeichnet, die mehr als einen ferroischen Ordnungsparameter besitzen. Im Fall von BiFeO_3 (BFO) sind dies eine antiferromagnetische Spinordnung und eine ferroelektrische Polarisierung [19]. Diese Multiferroika können sowohl durch eine einzelne dünne Schicht, als auch durch die Kombination mehrerer Schichten realisiert werden.

In der jüngeren Vergangenheit zeigten Untersuchungen an Grenzflächensystemen neue physikalische Eigenschaften, die die beteiligten Materialien weder in Volumenform noch als dünne Schicht aufweisen [20, 21]. Diese neuen Phänomene sind nur durch Kopplungseffekte an der Grenzfläche zu erklären [22]. Besonderes Interesse gilt der Erforschung der Herkunft eines leitfähigen Zustandes an der Grenzfläche zwischen den beiden Isolatoren LaAlO_3 (LAO) und SrTiO_3 . Als weiteres Modellsystem findet die Untersuchung der Kopplung an der Grenzfläche zwischen einer multiferroischen BiFeO_3 - und einer ferromagnetischen $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ -Schicht großes wissenschaftliches Interesse. Bei diesem System steht das Zusammenspiel zwischen der Kopplung der beiden ferroischen Ordnungsparameter des Multiferroikums BFO und der Kopplung dieser Parameter zur ferromagnetischen LSMO-Schicht im Fokus [18]. Die Untersuchung dieser Systeme eröffnet neue Funktionalitäten und hat das Verständnis der komplexen Phänomene an Grenzschichten als Ziel.

Inhalt dieser Arbeit

Zur Untersuchung der multiferroischen und strukturellen Eigenschaften von Grenzflächensystemen in mikroskopischem Maßstab werden aktuellste Methoden angewandt. Dies erfordert eine präzise Charakterisierung der Proben und eine reproduzierbare Herstellung von Multilagensystemen. Dazu wird zu Beginn der Aufbau eines neuen Laserablationssystems beschrieben. Dieses wurde auf die untersuchten Materialsysteme abgestimmt und erlaubt eine präzise

Kontrolle aller Depositionsparameter. Jene spielen bei der Deposition der dünnen Schichten und deren Wachstum auf der Substratoberfläche eine entscheidende Rolle. Da ein Verständnis der verschiedenen Wachstumsmodi essentiell ist, werden diese hier beschrieben. Die grundlegenden Charakterisierungstechniken werden aufgeführt und anhand eigener Daten erläutert. Dies stellt eine weitere wichtige Grundlage für die Analyse der Eigenschaften der Multilagenstrukturen dar. Mit Piezokraftmikroskopie (Piezo force microscopy - PFM) wird eine Technik eingeführt, die eine Abbildung der ferroelektrischen Domänenstruktur, sowohl in der Ebene der Probenoberfläche, als auch senkrecht dazu, ermöglicht [23].

Im darauf folgenden Kapitel liegt der Fokus auf der Untersuchung der strukturellen Eigenschaften des multiferroischen BFO/LSMO/STO-Bilagensystems. Das System besteht aus einer ferromagnetischen LSMO-Schicht und einer multiferroischen BFO-Schicht. BFO besitzt eine antiferromagnetische Ordnung und eine ferroelektrische Domänenstruktur. Da alle Materialien zur Gruppe der Perowskite gehören und eine ähnliche Gitterkonstante besitzen, kann dieses System heteroepitaktisch hergestellt werden [4]. Dabei werden die strukturellen und ferroischen Eigenschaften stark durch die Verspannung zwischen Substrat und dünner Schicht beeinflusst. Als Basis für diese Untersuchung wird zu Beginn des Kapitels die Optimierung der Depositionsbedingungen beschrieben. Darauf folgt eine Analyse der strukturellen Eigenschaften mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie. Diese erlaubt eine Ergründung der Symmetrie der BFO-Einheitszelle in Abhängigkeit verschiedener Parameter. Die Bestimmung der Ausrichtung der ferroelektrischen Domänen im dreidimensionalen Raum wird an verschiedenen Proben mit Hilfe von PFM durchgeführt, was die Komplexität der ferroelektrischen Domänenstruktur veranschaulicht.

Darauf folgt eine Untersuchung der Kopplung an der Grenzfläche des heteroepitaktischen LSMO/BFO-Systems. Die Charakterisierung der strukturellen und magnetischen Eigenschaften beider magnetischer Schichten bildet die Grundlage der Analyse von Kopplungsphänomenen an der Grenzschicht. Eine erste qualitative Untersuchung der Austauschkopplung der LSMO/BFO-Proben wird in Form von Exchange-Bias (EB)-Magnetometrie-Messungen der Magnetisierung vorgenommen. Die Auswertung dieser Messungen bei verschiedenen Temperaturen erlaubt die Analyse des Temperaturverhaltens der Austauschkopplung. Im Folgenden wird Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) als sehr vielfältige Technik zur Abbildung der Domänenstruktur der benutzt. Der Kontrast beruht auf dem Dichroismus, der bei Bestrahlung von Schichten mit einem ausgerichteten Ordnungsparameter mit polarisiertem Röntgenlicht auftritt [24]. Die Ausrichtung der ferromagnetischen Magnetisierung in der Ebene der Probenoberfläche wird mit Hilfe von XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism)-PEEM abgebildet, während die Domänenstruktur antiferromagnetischer Schichten mittels XMLD (X-ray Magnetic Linear Dichroism)-PEEM dargestellt werden kann. Die Präparation einer sehr dünnen LSMO-Schicht auf einer BFO/STO-Probe erlaubt die Abbildung der Domänenstruktur beider magnetischer Schichten. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der Ausrichtung und Form der verschiedenen Domänen und eröffnet die Möglichkeit zur Analyse der Kopplung der beiden Schichten.

Als Modellsystem zur Untersuchung der Phänomene an heteroepitaktischen Grenzflächen und als Grundlage für die Untersuchungen im Folgenden, widmet sich Kapitel 5 der Optimierung und Erforschung des leitfähigen Zustands an der LAO/STO-Zwischenschicht. Dies ist von besonderem Interesse, da die Diskussion über die Grundlagen und Herkunft des quasi-zweidimensionalen Elektronengas (quasi-2DEG) bei Weitem nicht beendet ist [25]. Zur Untersuchung dieses Phänomens werden die Ergebnisse von Transportmessungen zur Verifizierung der Qualität der Proben mit den Resultaten der etablierten Gruppen verglichen. Ein Schwer-

punkt dieses Kapitels liegt auf der Manipulation der Leitfähigkeit an der Zwischenschicht durch ein elektrisches Feld. Dies eröffnet die Möglichkeit der Erforschung der Herkunft des leitfähigen Zustandes und dessen Integration in eine Bauteilarchitektur.

Im abschließenden Kapitel folgt die Kombination der Eigenschaften der multiferroischen BFO-Schicht mit dem leitfähigen Zustand an der LAO/STO-Zwischenschicht. Die Deposition einer ferroelektrischen BFO-Schicht auf dem LAO/STO-Zwischenschichtsystem bedarf ebenfalls einer Optimierung. Diese geschieht hier mit dem Ziel, die Schaltung der ferroelektrischen Polarisation zwischen einer leitfähigen AFM-Spitze und dem quasi-2DEG zu ermöglichen. Dieser Schaltprozess erlaubt die Manipulation der Leitfähigkeit an der Zwischenschicht durch Schalten zwischen den zwei ferroelektrischen Polarisierungen. Zusätzlich stellt dies eine Möglichkeit zur Untersuchung der Manipulierbarkeit der Ladungsträgerdichte an der Zwischenschicht in einem breiten Temperaturbereich dar. Da diese Technologie auf einem Zwischenschichtzustand und einer sehr dünnen Schicht basiert, lässt sie die Realisierung eines sehr dünnen und in der lateralen Ausdehnung kompakten Bauteils zu.

Kapitel 2

Experimentelle Methoden

Zum Verständnis der Ergebnisse dieser Arbeit werden in diesem Kapitel die Vorgänge beim Wachstum von dünnen Schichten erläutert. Darauf folgt eine Beschreibung der Analysemethoden, die die Basis zur Charakterisierung der dünnen Schichten bilden. Dabei wird ein Schwerpunkt auf die Erklärung der Piezokraftmikroskopie gelegt, da diese eine Abbildung der ferroelektrischen Domänenstruktur dünner Schichten erlaubt.

2.1 Deposition dünner Schichten

Zur Herstellung epitaktischer, dünner Schichten stehen mehrere Verfahren zur Verfügung, dabei zählen Molekularstrahlepitaxie und Kalkathodenzerstäubung zu den verbreitetsten Methoden. Kalkathodenzerstäubung oder Sputtern ist die industriell am häufigsten eingesetzte Technik, um hochreine dünne Schichten zu deponieren [3, 1].

Viele Depositionstechniken basieren auf einer stöchiometrischen scheibenförmigen Probe des herzustellenden Materials, die man Target nennt. Beim Sputtern dient das Target des zu deponierenden Materials selbst als Kathode in der zur Deposition benötigten Argongasumgebung. Durch das Anlegen einer Spannung zwischen Anode und Kathode werden Argonionen, die durch Ionisierung in Targetnähe entstehen auf die Targetoberfläche beschleunigt. Die dort herausgelösten Targetatome diffundieren durch das Sputtergas zum gegenüber angebrachten Substrat, wo sich der dünne Film bildet [5]. Weiterhin ist es möglich, durch Vergrößerung des Targetdurchmessers, diese Technik leicht auf industrielle Standards zu skalieren. In der Molekularstrahlepitaxie wird ein Elektronenstrahl auf das zu deponierende Material fokussiert, um dieses kontrolliert zu verdampfen [2]. Evaporation des gewünschten Materials ist durch thermisches Verdampfung möglich. Weitere Informationen zu Depositionstechniken sind in folgenden Quellen zu finden [3, 5, 2].

2.2 Laserablation

Neben einer Reihe chemischer Verfahren bildet Laserablation (Pulsed Laser Deposition - PLD) eine sehr vielseitige Methode zur kontrollierten Herstellung von heteroepitaktischen Multilagenseukturen unter Vakuumbedingungen. Die Deposition und Untersuchung dieser Zwischenschichtsysteme erfordert eine präzise Kontrolle aller Depositionsparameter.

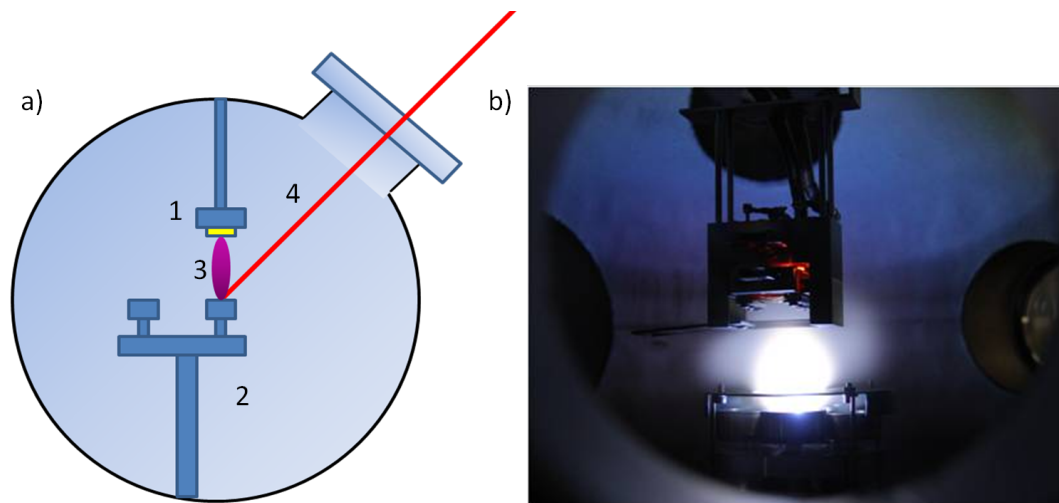


Abbildung 2.1: a) Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der Laserablation; Heizelement mit darauf fixiertem Substrat (1), Targetkarussell (2), Laserplasma (3), Laserstrahl (4), b) Laserplasma zwischen Target und Heizer Aufbau während des Depositionsprozesses.

Bei dieser Methode wird ein hochenergetischer, ultravioletter Laserpuls (mit 4 markiert in Abb. 2.1 a)) auf das Target im Targetkarussell (2) fokussiert. Durch die hohe Energiedichte auf der Targetoberfläche wird der bestrahlte Bereich stark erhitzt. Bindungen im Targetmaterial werden aufgebrochen und es entsteht ein Plasma über der Targetoberfläche (Abb. 2.1 a) 3 und b)). Dabei ist die Energiedichte auf der Targetoberfläche so hoch, dass eine Verdampfung aller Elemente unabhängig ihrer Evaporationsdrücke stattfindet. Dies ermöglicht eine stöchiometrische Deposition von vielen auch sehr komplexen Verbindungen unter Vakuumbedingungen oder mit einem Hintergrundgas. Die Atome und Moleküle des Targetmaterials bewegen sich senkrecht zur Flächennormalen der Targetoberfläche mit kinetischen Energien im Bereich von 100 eV auf das gegenüber auf einem Heizer fixierte Substrat zu. Dort kommt es zum Entstehen einer dünnen Schicht. Deren strukturelle Eigenschaften können durch Wahl von Substrattemperatur und Depositionsbedingungen stark beeinflusst werden.

2.2.1 Konstruktion und Aufbau einer Laserablationskammer

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine sphärische UHV (Ultra High Vacuum)-Laserablationskammer aufgebaut. Diese wurde durch eigene Konstruktion genau auf die bestehenden Anforderungen abgestimmt ist. Dabei basiert der Aufbau auf einem bereits bestehenden System. Einige Teile dieses Aufbaus fanden in der Neukonstruktion Verwendung. Die wesentlichen Neuerungen beziehen sich auf den neu aufgebauten Strahlengang und die Implementierung einer Transferkammer. Zusätzlich wurde der bestehende Laser durch einen neuen Excimer-Laser des Typs CompexPro 205 von Coherent ersetzt. Dieser wurde benutzt, um in einer vorhandenen Vakuumkammer metallische Multilagenstrukturen herzustellen und dient als Grundlage für den Aufbau eines neuen Laserablationssystems für oxidische Materialien. Im Folgenden werden die neuen Elemente erklärt und durch die Verwendung der vorhandenen Komponenten ergänzt.

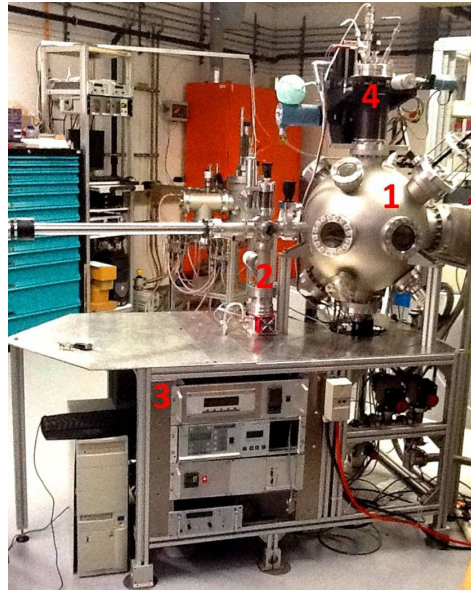


Abbildung 2.2: Seitenansicht des experimentellen Aufbaus zur Probenherstellung; UHV-Laserablationskammer (1), Transferkammer (2), Kontrolleinheit (3), Heizerpositionierung (4).

Zur Ablation wird das Licht eines KrF-Lasers (Wellenlänge 248 nm, Pulslänge 20 ns, Coherent Compex Pro 205) durch eine Teleskopanordnung parallelisiert (1 in Abb. 2.3), mit Hilfe mehrerer Spiegel (2,3) abgelenkt und mit einer Linse (Brennweite $f=50$ cm) durch das Einschussfenster (4) auf das Target (5) fokussiert. Die bestehenden optischen Elemente wurden durch beidseitig beschichtete Linsen ersetzt, wodurch an jeder Linse der Leistungsverlust auf weniger als fünf Prozent verringert wird. Zusätzlich wurden die Linsen der Teleskopanordnung durch Linsenmultipletts ersetzt. Dies minimiert die Fehler durch sphärische Aberration und Koma deutlich. Der Laserspot ist durch diese Optimierung rechteckig und homogen, was die Berechnung von realistischen Energieflächendichten zulässt. Alle optischen Komponenten sind mit 10 mm dicken Plexiglas-Komponenten abgeschirmt. Diese schützen die Benutzer vor Streustrahlung und die optischen Elemente von Staubablagerungen, die unter Laserbeschuss zu Beschädigungen führen könnten.

Das beidseitig beschichtete Einschussfenster wird in einem größeren Flansch hinter einer drehbaren Quarzscheibe platziert, welche durch ein Zahnrad auf eine Drehdurchführung übersetzt ist und von außen bedient werden kann. Dies schützt das Einschussfenster vor Schäden durch das ablatierte Material und minimiert die Wartung des selbigen auf den Austausch der großen Schutzscheibe.

Durch den optischen Aufbau wird ein homogener, rechteckiger Spot auf der Targetoberfläche erzeugt. Auf diese Weise können Energieflächendichten von $0.2 - 20 \text{ J/cm}^2$ erzeugt werden. Die vorteilhafte sphärische Symmetrie erbringt durch die Platzierung des Targets exakt in der Kammermitte mit dem Heizer und Substrat vertikal darüber große Vorteile in der Beobachtung und Positionierung der verschiedenen Komponenten. Der Transfer der Proben aus der Transferkammer in die Hauptkammer wird durch die guten Beobachtungsmöglichkeiten stark vereinfacht. Hierzu wurde ein System konstruiert, welches sowohl den Transfer des gesamten Heizerblocks als auch von Proben, die auf einem Omicron-Probenhalter präpariert sind, ermöglicht. Zusätzlich wird durch eine leere Position im Targetkarusell die Möglichkeit einer

Abschnitt 2.2: Laserablation

Energiemessung gegenüber des Einschussfensters außerhalb der Kammer geschaffen, welche eine Abschätzung der Energieflächendichte auf dem Target ermöglicht.

Einen weiteren wichtigen Bestandteil stellt das Probenmagazin in der Transferkammer dar, das eine Deposition von Serien von bis zu fünf Proben ohne zwischenzeitliches Belüften der Transferkammer ermöglicht. Hierdurch wird die Vergleichbarkeit der Proben in einer Messreihe stark verbessert. Zusätzlich kann durch das separate Pumpen der Transferkammer die Sauberkeit der Hauptkammer stark erhöht werden. Die Implementierung von zwei transferierbaren Heizerblöcken ermöglicht die Präparation von Substraten direkt auf der Heizeroberfläche und erlaubt so die Deposition von Proben bei Temperaturen bis zu 875 °C.

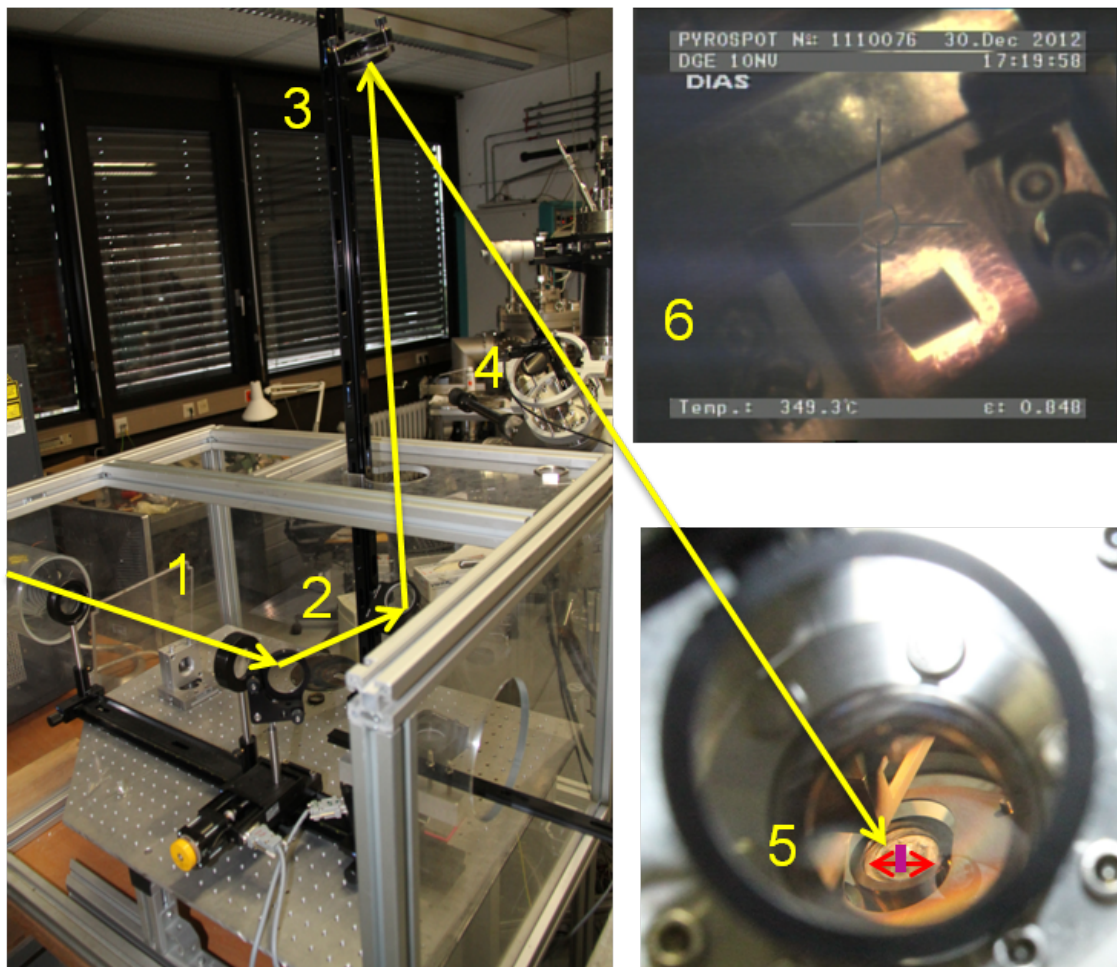


Abbildung 2.3: Strahlengang zwischen Excimer-Laser und Vakuumkammer und Illustration des Meandervorgangs des Laserspots auf dem Target; Teleskopaufbau (1), 90°-Spiegel (2), 45°-Spiegel (3), Laserfenster (4), Position und Form des Laserspots auf der Targetoberfläche, aufgenommen durch die Einschusslinse (5), eine auf den Heizblock geklebten Probe, aufgenommen mit der Pyrometerkamera (6).

Weiterhin wurde ein Pyrometer mit integrierter Kamera implementiert. Dies ermöglicht die Substrattemperatur direkt auf der Substratoberfläche oder daneben auf der Heizerober-

fläche zu messen. Nach einer Kontrolle mit Hilfe des zusätzlich, bereits bestehenden Temperatursensors und einem weiteren portablen Pyrometer bietet sich so eine Möglichkeit, die Substrattemperatur genau zu bestimmen. Diese Genauigkeit ist notwendig, da die untersuchten Materialien sehr sensitiv auf kleine Änderungen der Substrattemperatur reagieren und in einer Vielzahl von Veröffentlichungen nur die Temperatur des verwendeten Heizerblocks als Substrattemperatur angegeben wird. Diese kann sich bei hohen Temperaturen um über 100 K von der Temperatur auf der Substratoberfläche unterscheiden.

Zusätzlich bietet diese Anordnung große Vorteile bei der geplanten Inbetriebnahme eines Hochdruck-RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)-Systems. Die mögliche Implementierung eines Hochdruck-RHEED könnte die Reproduzierbarkeit im Bereich der Schichtdicke und des Wachstumsmodus noch weiter verbessern.

Durch den Einbau des Targetkarussells in der unteren Position ist es möglich, die Targets allein durch die Schwerkraft auf dem Halter zu fixieren, was einen Wechsel der Targets durch das Transfersystem, ohne Öffnen der gesamten Kammer theoretisch möglich macht. Durch das Targetkarussell sind fünf Targets computergesteuert anwählbar und erlauben so die Deposition von Multilagenstrukturen.

Präzise Druckmesseinheiten ermöglichen in den für die Deposition relevanten Bereichen die genaue Einstellung der jeweiligen Depositionsdrücke über ein Nadelventil oder eine automatische, bereits bestehende Masseflusskontrolleinheit.

Zusammengefasst ermöglicht das neue PLD-System die Präparation von Multilagenstrukturen aus bis zu fünf verschiedenen Materialien bei einem Sauerstoffdruck von 10^{-5} mbar bis 10 mbar, Substrattemperaturen von Raumtemperatur bis 875 °C und bei Pulsenergien von bis zu 800 mJ pro Puls und einer Frequenz von bis zu 50 Hz.

2.3 Filmwachstum

Zur Erklärung des Wachstums der dünnen Schicht auf der Substratoberfläche bestehen verschiedene Ansätze. Es existiert ein Ansatz um die Diffusion und Verteilung der Atome und Moleküle während des Schichtwachstums auf der Substratoberfläche zu erklären [4]. In Abb. 2.4 a) formieren die Atome sich nach Ankunft auf der Substratoberfläche in zweidimensionalen Lagen. Dies ist energetisch günstig, falls die Bindungsenergie zwischen den Atomen kleiner ist als zwischen den Atomen des Substrats und denen der dünnen Schicht, vergleichbar zur Adhäsion von Flüssigkeiten. Dieser Wachstumsmodus ist bei einer Vielzahl von Kombinationen aus oxidischen Substrat und oxidischen, dünnen Filmen anzutreffen [4]. Der Modus wird auch Frank-van-der-Merwe oder layer-by-layer-Wachstum genannt.

Im Gegensatz dazu ist in Abb. 2.4 c) die Anziehungskraft zwischen den Atomen der dünnen Schicht untereinander größer als zu den Atomen des Substrats. Dies führt zur Bildung von Inseln verschiedener Größe auf der Substratoberfläche und verhindert das Wachstum zweidimensionaler, homogener Lagen auf der Substratoberfläche. Der Modus tritt häufig bei der Kombination aus oxidischen Substrat und metallischer dünner Schicht auf [4]. Hierbei spricht man von Volmer-Weber- oder Inselwachstum.

In Abb. 2.4 b) ist zu erkennen, dass die dünne Schicht zuerst in Lagen aufwächst, es dann aber zur Bildung von Inseln kommt.

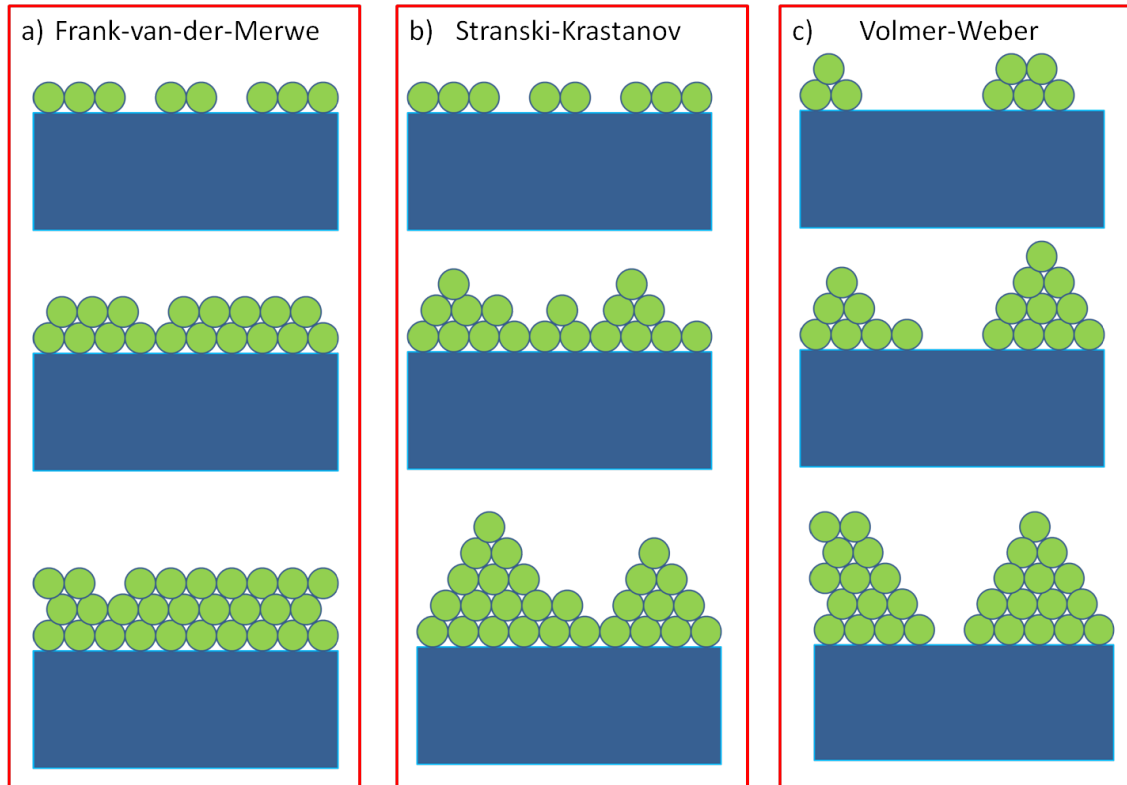


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der drei möglichen beschriebenen Wachstumsmechanismen. Adaptiert von [26].

Eine Mischung der beiden Wachstumsmodi ist zu beobachten, falls der Einfluss des Substrats auf den dünnen Film nur in den ersten Lagen ausreichend groß ist um Lagenwachstum zu bewirken [4]. Mit zunehmender Distanz zur Substratoberfläche nimmt der Einfluss des Substrats ab und die Bindungsenergien zwischen den Atomen der dünnen Schicht führen zur Bildung von Inseln. Diese Mischung der beiden genannten Wachstumsmodi tritt beim Wachstum einer Reihe von Oxiden ab einer bestimmten Dicke auf und wird Stranski-Krastanov Wachstum genannt.

Zur Erklärung der Phänomene beim Schichtwachstum auf der Substratoberfläche kann eine thermodynamische Betrachtung herangezogen werden. Dabei wird die Situation durch eine Vereinfachung der Youngschen Gleichung zur Kohäsion beschrieben [27]. Da sich die Nukleation der deponierten Atome auf der Substratoberfläche nur durch Nichtgleichgewichtsprozesse erklären lässt und das Wachstum des dünnen Films sowohl durch kinetische als auch thermodynamische Faktoren beeinflusst wird, kann die Youngsche Gleichung hier nur als lokale Näherung verwendet werden.

$$\gamma_{S-U} = \gamma_{S-F} + \gamma_{F-U} \cos \alpha \quad (2.1)$$

In Gleichung 2.1 bezeichnen γ_{S-U} , γ_{S-F} , γ_{F-U} die Oberflächenspannung zwischen Substrat und Umgebung, Substrat und dünnen Film und Film und Umgebung. α bezeichnet den Winkel an der Grenzfläche zwischen Filmoberfläche und Substrat.

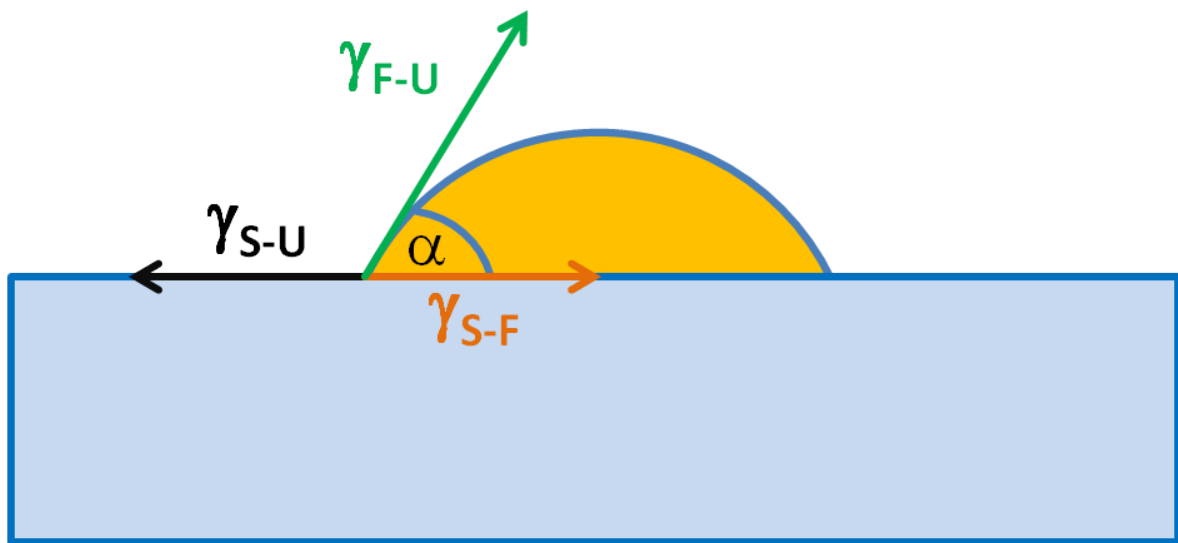


Abbildung 2.5: Darstellung der Filmnukleation auf der Substratoberfläche. Adaptiert von [26].

Das Verhältnis der drei Oberflächenspannungen zueinander kann benutzt werden, um die Benetzung des Films auf der Substratoberfläche zu beschreiben. Für den Grenzfall von $\alpha = 0$ gilt $\gamma_{S-U} > \gamma_{S-F} + \gamma_{F-U}$ und es tritt ausschließlich Frank-van-der-Merwe oder layer-by-layer Wachstum auf. Durch einen Winkel von $\alpha > 0$ wird Filmwachstum beschrieben, das auch das Ausbilden von Inseln beinhaltet.

In dieser Arbeit wird ausschließlich die Materialgruppe der Perowskite behandelt [17]. Hierbei handelt es sich um eine Stoffgruppe, die eine gegebene Kristallstruktur gemeinsam hat. Es werden neben wenigen amorphen Materialien in erster Linie epitaktische dünne Filme hergestellt und untersucht. Von Epitaxie spricht man, wenn ein Material fester Kristallstruktur auf einen anderen Kristall deponiert wird und dies zu einer gleichbleibenden Beziehung der Orientierungen der Kristallgitter des Substrats und des dünnen Films zueinander führt. In der Regel bedeutet dies, dass Substrat und dünner Film eine ähnliche Kristallstruktur besitzen. Die Ähnlichkeit der Gitterkonstanten und Kristallstruktur führt dabei zu einer Orientierung des Gitters des Films im Bezug auf das Substrat.

Ausgehend von einer identischen Kristallstruktur spielt das Verhältnis der Gitterkonstanten zwischen dünner Schicht und Substrat eine wesentliche Rolle [4]. Das Modifizieren dieses Verhältnisses kann große Auswirkungen auf die strukturellen und physikalischen Eigenschaften der dünnen Schicht haben. Die verschiedenen Arten der Anpassung der dünnen Schicht an das Gitter des Substrats werden anhand von Abb. 2.6 veranschaulicht. In Fall a) sind die Gitterkonstanten der dünnen Schicht im relaxierten Zustand und des Substrats in der Ebene der Substratoberfläche identisch. Dies führt zu einem vollständig angepassten Wachstum der dünnen Schicht auf dem Substrat. Ein Beispiel für diese Wachstumsart ist die homoepitaktische Deposition. Dabei wird ein dünner Film auf ein Substrat gleichen Materials epitaktisch aufgebracht.

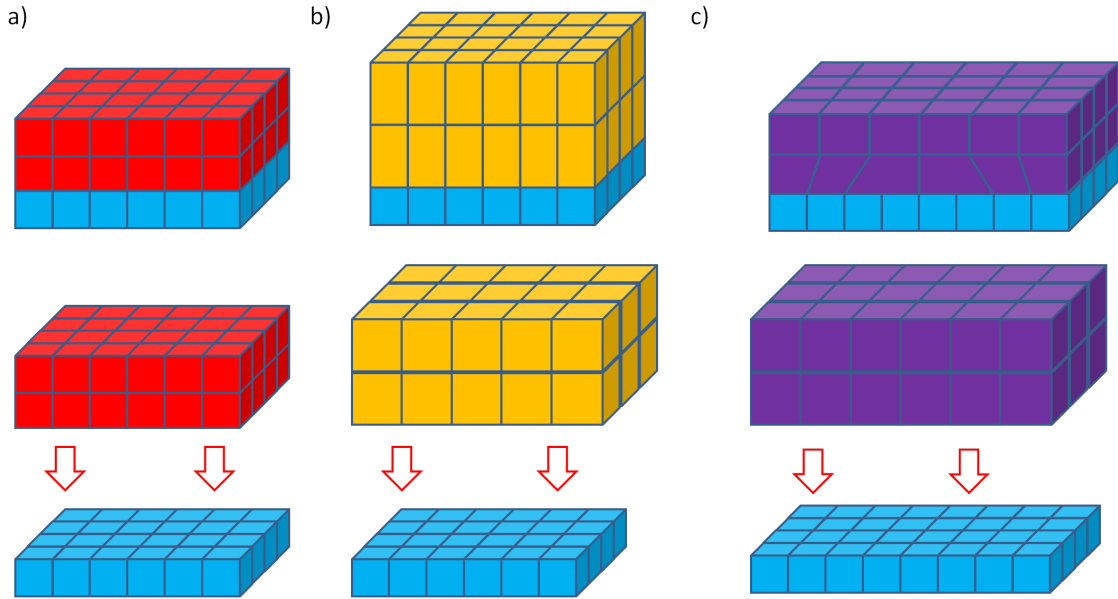


Abbildung 2.6: a) Vollständig angepasste Gitter bei Film und Substrat, b) verspanntes Wachstum, c) relaxiertes Wachstum. Adaptiert von [26].

In den folgenden Fällen ist es auch möglich, dass der dünne Film beispielsweise die doppelte oder ein höheres Vielfaches der Gitterkonstanten des Substrats besitzt oder unter einem Winkel in der Ebene der Substratoberfläche aufwächst. Während diese und weitere komplexere Symmetrien realisierbar sind, wird hier nur der Fall einer sehr ähnlichen Kristallstruktur behandelt. In Fall b) unterscheiden sich die Gitterkonstanten von Substrat und dünner Schicht. Dies führt zu einer vollständigen Anpassung der Gitterkonstanten in der Ebene der Substratoberfläche an die Gitterkonstanten des Substrats. Man spricht auch von cube-on-cube Wachstum. Der Fall tritt im heteroepitaktischen Wachstum auf. Hier wird ein dünner Film epitaktisch auf einem Substrat anderen Materials aufgebracht. Weiterhin unterscheidet man zwischen kompressiver und kontraktiver Verspannung im Bezug auf die Wirkung des Gitters des Substrats auf die Einheitszelle des dünnen Films. Zusätzlich kann Verspannung zum Auftreten von Verkipfung oder Drehung von Teilen der Kristallstruktur führen. Wie in Abb. 2.6 b) oben dargestellt, kann dies unter Volumenerhaltung der Einheitszelle des dünnen Films zu einer tetragonalen Symmetrie entlang der Oberflächennormalen führen. In Fall c) wird ebenfalls eine dünne Schicht mit einer zum Substrat unterschiedlichen Gitterkonstanten auf das Substrat deponiert. Im Gegensatz zu Fall b) kommt es hier innerhalb weniger Lagen bereits zu einer vollständigen Relaxation des Gitters des dünnen Films. Dieser wächst in seiner relaxierten Gitterkonstanten auf dem Substrat auf. In der heteroepitaktischen Deposition kann es zur Vermischung der Fälle b) und c) in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, wie beispielsweise der Dicke der Schicht kommen [28]. Im Rahmen dieser Arbeit wird die heteroepitaktische Deposition von BFO auf Substraten verschiedener Gitterkonstanten untersucht. Dies wird in Kapitel 3 zum Einfluss epitaktischer Verspannung auf die strukturellen Eigenschaften von BFO weiter behandelt.

2.4 Röntgendiffraktometrie

2.4.1 Zweikreisröntgendiffraktometrie

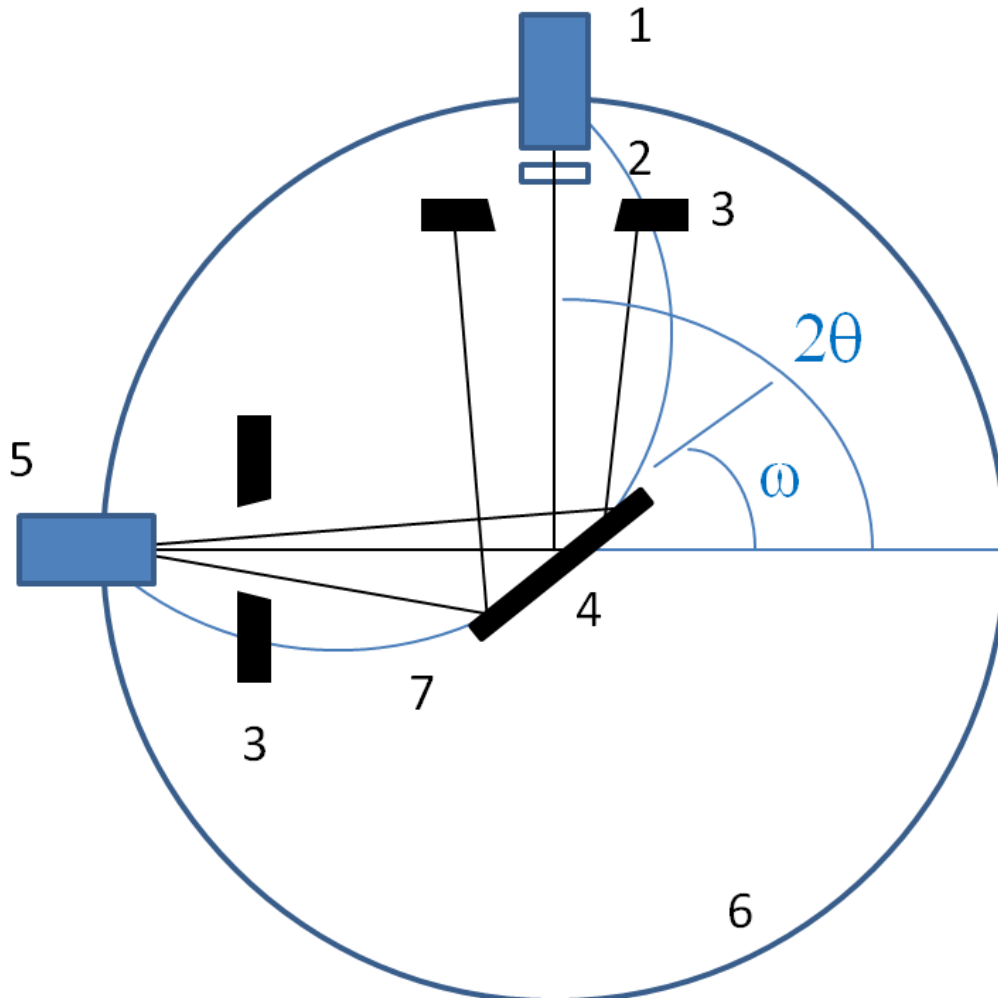


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau eines Zweikreisdiffraktometers; Detektor (1), Graphit-Monochromator (2), Blende (3), Probe (4), Röntgenquelle (5), Goniometerkreis (6), Fokussierungskreis (7).

Um die Auswirkung von Verspannung im heteroepitaktischen Wachstum von Schichten und die Gitterkonstante senkrecht zur Probenoberfläche allgemein zu bestimmen, wird Zweikreisdiffraktometrie mit Hilfe von Röntgenstrahlung angewandt. In dem hier verwendeten Phillips Xpert Röntgendiffraktometer liegen Röntgenquelle und Detektor gemäß einer Bragg-Brentano-Geometrie auf einem gemeinsamen Kreis mit der Probe im Mittelpunkt [29]. Dabei tritt bei Röntgenbeugung an einer periodischen Struktur, hier an einem Kristallgitter, nur konstruktive Interferenz unter der Bedingung auf, dass der Impulsübertrag $\Delta\vec{k}$ gleich einem reziproken Vektor des Gitters \vec{G} ist.

$$\Delta \vec{k} = \vec{G} \quad (2.2)$$

Dies führt unter der Annahme einer Streuung an parallelen Ebenen, die senkrecht zur Richtung des Impulsübertrags stehen, zur Braggschen Streuformel, die 1912 von W. L. Bragg eingeführt wurde. Wie in Abbildung 2.7 zu erkennen ist, kann sowohl der Winkel ω als auch der Winkel 2θ frei variiert werden. Zur Aufnahme eines Diffraktogramms in $2\theta/\omega$ -Geometrie wird unter $\omega = \theta$ der Winkel 2θ variiert. Dabei können die Winkel der jeweiligen Maxima nach Formel 2.3 in die Gitterkonstante senkrecht zur Probenoberfläche von Substrat und dünner Schicht umgerechnet werden.

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.3)$$

d_{hkl} bezeichnet den Gitterebenenabstand im Bezug auf die jeweilige Richtung im Kristallgitter, n die Ordnung des Maximums und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung. Hier wird die Röntgenstrahlung durch Elektronenbeschuss einer Kupferanode mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV erzeugt, die durch Einsatz eines Graphit-Monochromator auf die Kupfer K_α Linien ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,540562 \text{ \AA}$, $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1,5444390 \text{ \AA}$) reduziert wird. Abb. 2.8 zeigt ein Diffraktogramm einer Bilage, bestehend aus $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,34}\text{MnO}_3$ (LSMO, 40 nm) und BiFeO_3 (BFO, 80 nm) deponiert auf einem LaAlO_3 -Substrat in (001)-Orientierung. Hierbei sind die dem Substrat zugehörigen Maxima mit S, die zu LSMO mit L und die Maxima von BFO mit B gekennzeichnet. Der aufgesplattene Reflex mit der deutlich höheren Intensität resultiert aus der Röntgenstrahlung von Cu $K_{\alpha 1,2}$. Der mit einer deutlich niedrigeren Intensität und bei einem kleineren Winkel auftretende Reflex ist den nicht vollständig unterdrückten Linien von Cu K_β zuzuordnen.

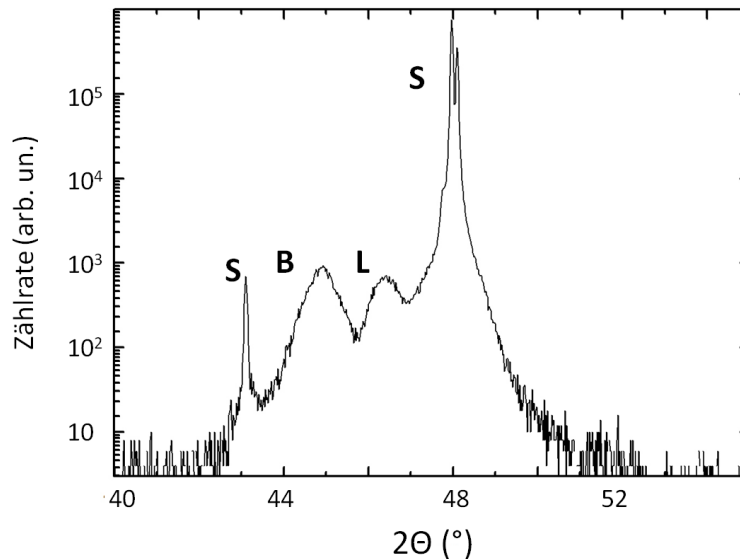


Abbildung 2.8: Röntgendiffraktogramm einer BFO (80 nm)/LSMO (40 nm)/LAO-Probe.

2.4.2 Röntgenreflektometrie

Die beschriebene Röntgenanlage kann neben der Röntgendiffraktometrie auch zur Bestimmung der Dicke dünner Schichten mit Hilfe von Röntgenreflektometrie verwendet werden. Diese Messung basiert auf dem Prinzip der Interferenz von Grenzflächenreflexionen. Dabei erfolgt die Ausrichtung auf die Oberfläche der Probe mit Hilfe eines ω -Scans. Im Anschluss wird ab dem kritischen Winkel der Totalreflexion bei etwa $0,4^\circ$ in $2\theta/\omega$ -Geometrie in einem Winkelintervall von $0,5\text{--}4^\circ$ gemessen. Dabei treten innerhalb des starken Intensitätsabfalls nach dem Totalreflexionswinkel aufgrund von Interferenz von Röntgenstrahlen, die an der Grenzfläche zwischen dünner Schicht und Substrat reflektiert wurden und an der Oberfläche reflektierten Strahlen Kiessig-Oszillationen auf. Diese Schichtdickenoszillationen treten unabhängig der Gitterkonstanten durch Unterschiede in den Elektronendichten der verschiedenen Materialien auf. Durch Simulation der Abstände und Position dieser Oszillationsmaxima und Minima mit Hilfe des Programms Parrat32 lassen sich so die Schichtdicken einer dünnen Schicht bestimmen [30]. Mit der verwendeten Röntgenanlage erlaubt der beobachtbare Abstand der Oszillationen die Bestimmung in einem Bereich von etwa $50\text{--}800\text{ \AA}$. Zusätzlich ist es möglich, die Dicke von Multilagensystemen zu simulieren. Dies erfordert eine ungefähre Kenntnis der Dicken, da sonst eine Auswertung nicht durchzuführen ist. In Abb. 2.9 ist eine Röntgenreflektometriemessung einer 267 \AA dicken SrRuO₃ (SRO)-Schicht auf einem STO-Substrat, deponiert in (001)-Orientierung, zu erkennen. Dabei werden die grünen Messpunkte durch die schwarze Simulation angenähert. Hohe und eindeutige Maxima lassen hierbei auf eine glatte Oberfläche schließen, da durch eine zu hohe Rauigkeit die Oszillationen verschwinden, sodass keine Dickebestimmung mehr möglich ist. Die Genauigkeit dieser Messmethode kann dabei bis zu ein \AA betragen. Zusätzlich lassen sich auch die Rauigkeiten an den verschiedenen Grenzflächen simulieren. Hier wurde Standardwerte von jeweils 4 \AA für die Rauigkeit der Oberfläche der Schicht und des Substrats verwendet.

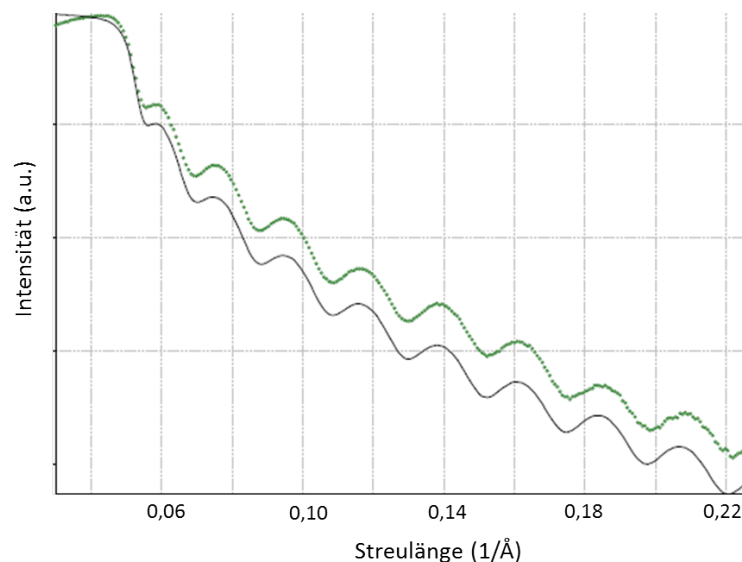


Abbildung 2.9: Röntgenreflektometriemessung mit Parrat-Simulation [30] einer SRO/STO-Probe in (001)-Orientierung. Zur Simulation der Dicke der Schicht wurde für die Rauigkeit ein konstanter Wert von 4 \AA angenommen.

2.4.3 Vierkreisröntgendiffraktometrie

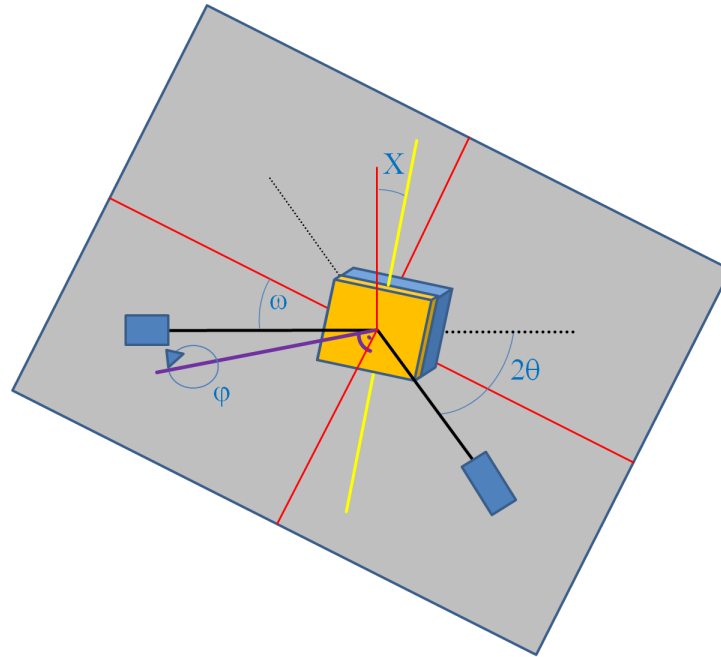


Abbildung 2.10: Schematische Zeichnung eines Vierkreisdiffraktometers.

Durch $2\theta/\theta$ -Zweikreisdiffraktometrie können nur Informationen über die Gitterkonstante senkrecht zur Probenoberfläche erbracht werden. Daher wird zur Erforschung der Verspannung in der Ebene der Substratoberfläche Röntgenvierkreisdiffraktometrie angewandt. Im Unterschied zur Zweikreisdiffraktometrie können hier, wie in Abb. 2.10 zu erkennen, vier Winkel variiert werden. Dadurch ist es möglich, eine große Zahl verschiedener Kristallreflexe zu untersuchen. Durch den Vergleich mit Simulationen dieser unter der Annahme der Kristallstruktur einer Volumenprobe lassen sich so Informationen über das dreidimensionale Wachstum der Proben gewinnen [31]. Die Fokussierung eines bestimmten Reflexes erlaubt unter Variation des Winkels φ im Intervall von $0-360^\circ$ mit Hilfe eines φ -Scan das Auftreten des Reflexes innerhalb einer Halbkugel zu untersuchen. Auf diese Weise kann die Symmetrie der Einheitszelle erforscht werden.

Die Umrechnung der Winkel in die reziproken Koordinaten hkl ermöglicht Bilder im reziproken Raum. Eine Analyse der Lage der Maxima von dünner Schicht und Substrat beispielsweise in der hl - oder hk -Ebene ist so realisierbar. Ein solches Bild im reziproken Raum ist in Abb. 2.11 zu erkennen. Es zeigt einen hl -Scan des (002)-Reflexes einer BFO ($80\text{ nm}/(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (LSAT)-Probe. Die Abbildung ist im Bezug auf die Einheitszelle von LSAT skaliert, weshalb der (002)-Reflex des Substrats an $l = 2$ auftritt, wobei der Reflex der dünnen Schicht ebenfalls mit $h = 0$ senkrecht darunter auftritt. Im Folgenden zeigt Abb. 2.12 einen φ -Scan der gleichen Probe. Hier wurde der (111)-Reflex der Probe bis auf den Winkel φ genau eingestellt. Der Winkel φ wird im φ -Scan um 360° variiert. Diese Probe weist eine vierzählige Symmetrie auf, erkennbar an den vier Maxima im Abstand von 90° .

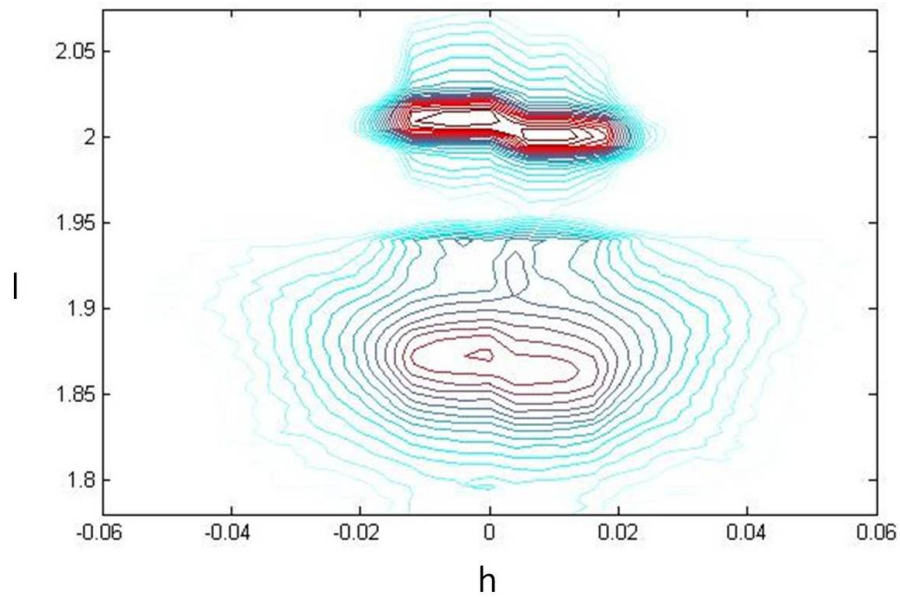


Abbildung 2.11: a) Konturplot der Streuintensität im reziproken Raum einer BFO (80 nm)/LSAT-Probe in (001)-Orientierung. Hier wird in einem hl -Scan der Bereich um den (002)-Reflex des Substrats gezeigt.

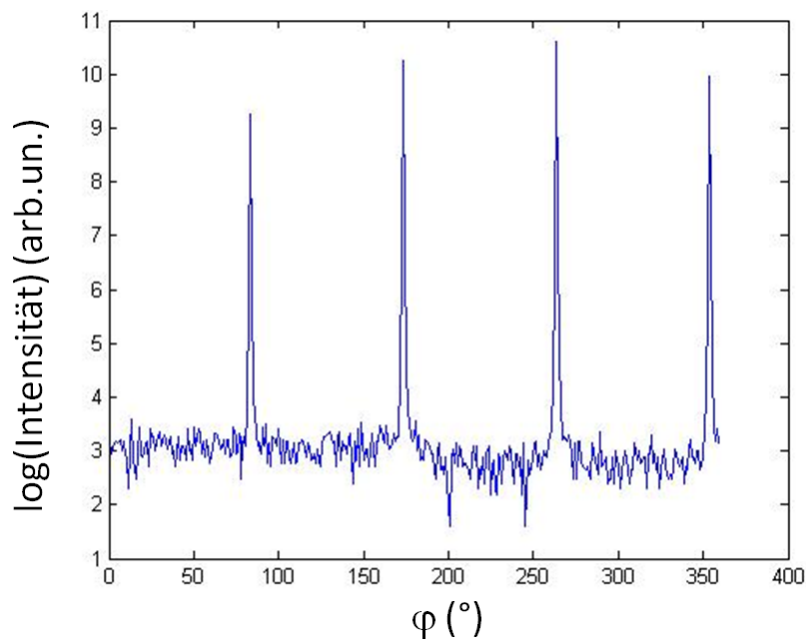


Abbildung 2.12: φ -Scan des (111)-Reflexes einer BFO (80 nm)/LSAT-Probe in (001)-Orientierung.

2.5 Rasterkraftmikroskopie

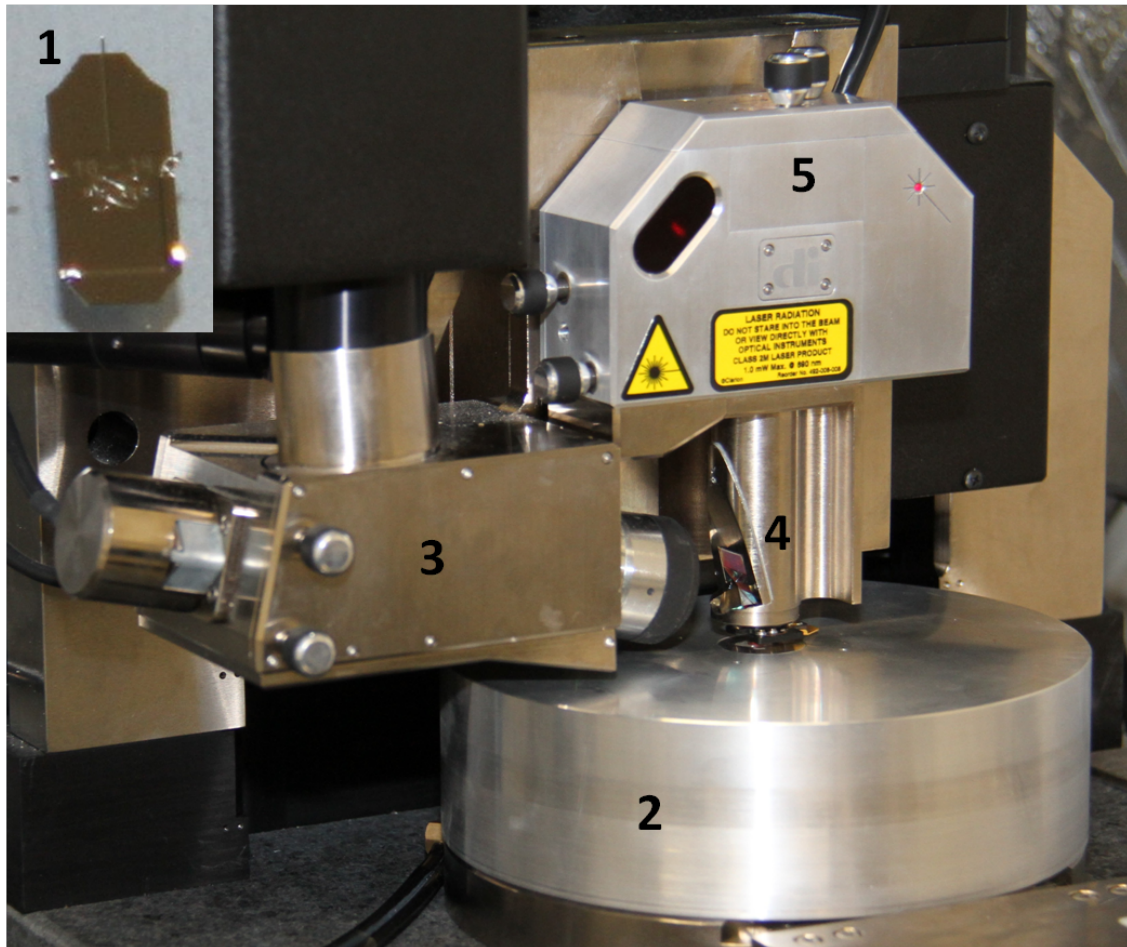


Abbildung 2.13: Rasterkraftmikroskop; AFM-Cantilever (1), Positionierungstisch (2), Mikroskopkamera (3), Messkopf (4), Laser (5).

Die Untersuchung der Struktur und Rauigkeit von Oberflächen ist von hoher Bedeutung in der Materialforschung und der Festkörperphysik. Eine Möglichkeit zur Abbildung von Oberflächen auf atomaren Niveau, welche keine aufwendige Präparation oder Messung unter Vakuum benötigt, bietet sich in der Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy - AFM). Ein solcher Messaufbau wird in Abb. 2.13 gezeigt. Der Aufbau befindet sich auf einem luftgelagerten Positionierungstisch (2). Zur Orientierung und Justage wird eine auf einen Spiegel am Messkopf (4) gerichtete Kamera (3) verwendet. Hier wird ein Cantilever, an dem eine Spitze angebracht ist, an die Oberfläche der zu messenden Probe angenähert. Die Auslenkung des Cantilevers wird mit Hilfe der Reflexion eines Lasers auf dessen Rückseite bestimmt, die mit Hilfe einer Quadrupoldiode ausgelesen wird. Die Messung kann in verschiedenen Messmodi geschehen. In allen Messmodi werden im Allgemeinen Spitzen mit Durchmessern von einstelligen nm bis etwa 100 nm verwendet.

Im Nicht-Kontakt-Modus oszilliert der Cantilever mit einer Frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz. Kleine Auslenkungen des Cantilevers bewirken Abweichungen von der Resonanzfrequenz, welche große Änderungen des Schwingungsverhaltens induzieren. Zur Messung wird die Spitze bis zu einer Distanz an die Oberfläche angenähert, ab der es zu einer detektierbaren Auslenkung der Schwingung des Cantilever durch atomare Anziehungskräfte kommt. Durch Piezokristalle wird die Spitze auf einer konstanten Distanz zur Oberfläche der Probe gehalten oder das Auslenkungsverhalten der Spitze analysiert, wodurch ein Abtasten der Topographie ermöglicht wird.

Eine weitere Möglichkeit bietet sich im sogenannten Tapping-Modus, in dem sich der Cantilever in einer Schwingung befindet, wobei die Spitze in der unteren maximalen Auslenkung die Oberfläche berührt. Ähnlich zum Nicht-Kontakt-Modus kann auch hier durch ein Ausgleichen der Höhe des Cantilevers über der Probe, die Topographie der Probe ermittelt werden.

Der dritte, mögliche Modus ist der Kontakt-Modus. Hier wird die Spitze in Kontakt mit der Probenoberfläche gebracht. Durch Analyse und Ausgleich der vertikalen Position des Laserreflexes auf der Quadrupoldiode wird der Cantilever in einer konstanten Auslenkung gehalten. Dabei wird die Position des Laserspots auf der Quadrupoldiode vertikal unterhalb der Mitte positioniert.

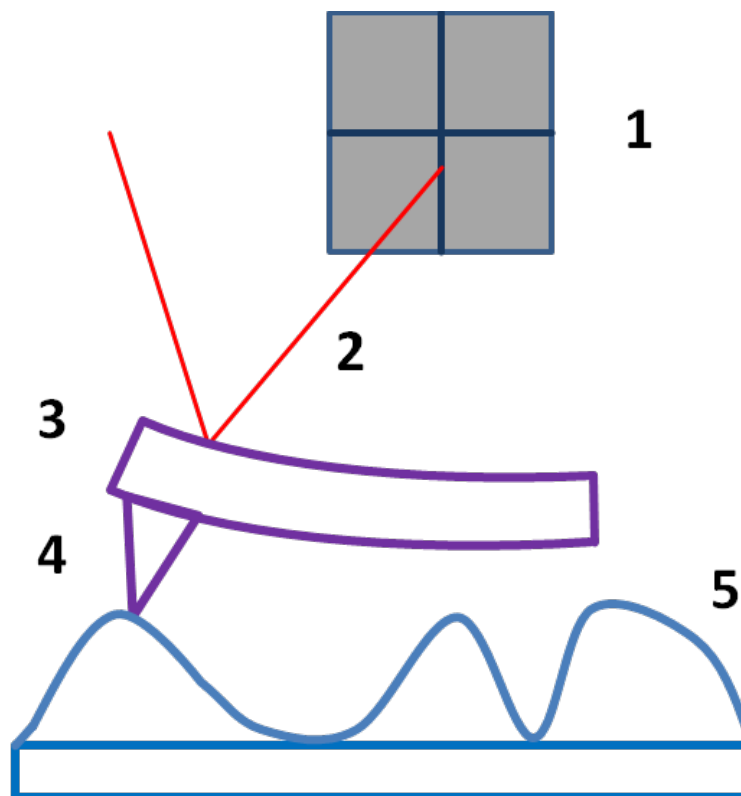


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Auslenkung des Cantilevers eines Rasterkraftmikroskops; Quadrupoldiode (1), Laserstrahl (2), Cantilever (3), Spitze (4), Probenoberfläche (5).

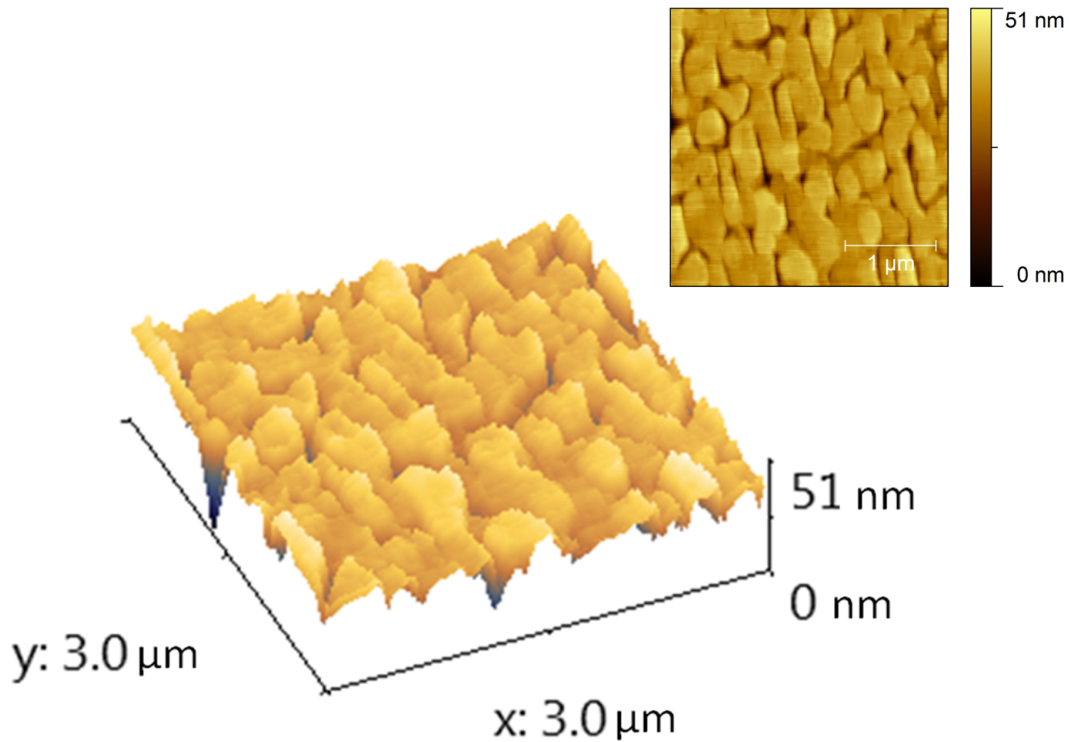


Abbildung 2.15: Oberflächentopographie einer BFO (50 nm)/STO-Nb-Dünnschichtprobe gemessen mit Rasterkraftmikroskopie und deren dreidimensionale Darstellung der Oberfläche.

Die Messung der Auslenkung senkrecht zur Oberfläche wird durch Ausgleich der Position des Laserspots auf die Mitte der Quadrupoldiode oder einem gewählten Setpoint ermöglicht. Besonders wichtig ist hierbei, dass die Position des Laserspots auf dem Cantilever möglichst weit vorne gewählt wird, um einen größtmöglichen Unterschied in der Position des Laserspots auf der Quadrupoldiode für eine gegebene Auslenkung zu erzielen. Dieses Messprinzip wird durch Abb. 2.14 illustriert. Die Abbildung zeigt den Cantilever und die jeweilige Position des Laserspots auf der Quadrupoldiode bei verschiedener Auslenkung.

Alle Rasterkraftmessungen zur Untersuchung der Oberfläche werden im Rahmen dieser Arbeit im Kontakt-Modus durchgeführt. Dazu wird ein kommerzielles D3100 Mikroskop von Veeco in Verbindung mit einer Nanoscope-IV-Kontrolleinheit verwendet. Zur Messung steht eine Reihe verschiedener Spitzen zur Verfügung. Dabei müssen Radius, Federkonstante und Härte der Spitze auf die Eigenschaften der Probe und der Oberfläche abgestimmt werden. Die Messungen der Oberflächentopographie in dieser Arbeit werden unter Benutzung von SNL-10 Spitzen vorgenommen, welche einen Radius an der Spitze von 2-5 nm besitzen und so sehr gut geeignet sind, um sehr kleine Strukturen abzubilden. Die Wahl eines zu großen Spitzenradius führt statt zu einer Abbildung der Oberfläche mit der Spitze zu einer Abbildung der Spitzenform mit Hilfe der Probenoberfläche, wodurch Objekte auf der Oberfläche in der gleichen Form der Spitze beobachtet werden. Abbildung 2.15 zeigt die Topographie einer BFO (50 nm)/STO-Nb Probe in zwei- und dreidimensionaler Darstellung, welche im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurde. Die Messung wurde auf einer Fläche von $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ mit einer SNL-10 Spitze mit einem Radius von 5 nm durchgeführt. Für die Messung wurde eine Repetitionsrate von 1 Hz verwendet und 512 Linien in beide Richtungen der Ebene gewählt.

2.6 Piezokraft Mikroskopie (PFM)

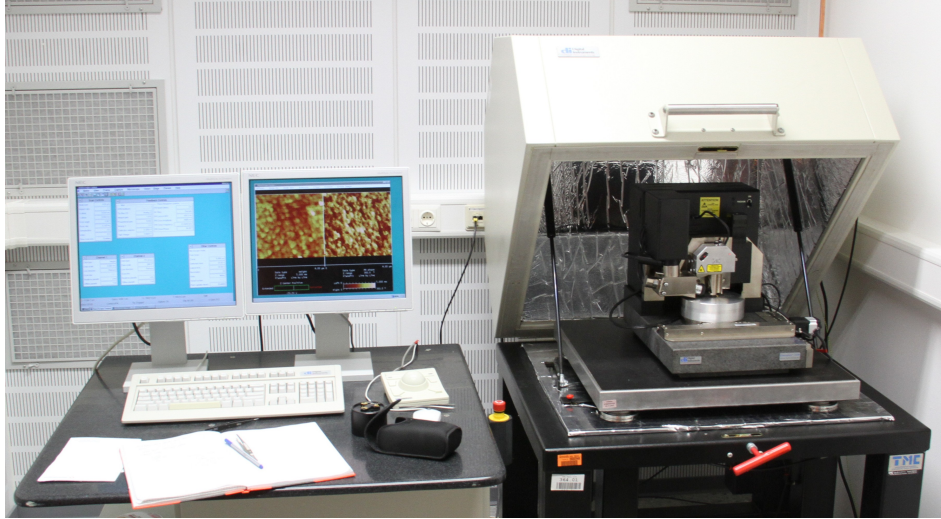


Abbildung 2.16: Bild des verwendeten Piezokraft-Mikroskops.

Eine Methode, die die Untersuchung der Domänenstruktur ferroelektrischer Proben erlaubt, bietet sich in Piezokraft-Mikroskopie (Piezo Force Microscopy - PFM) [32, 33]. Abb. 2.16 zeigt das verwendete Rasterkraftmikroskop, das in den experimentellen Methoden bereits beschrieben wurde. PFM wurde entwickelt und zuerst angewandt zur Untersuchung ferroelektrischer Proben [23]. Die Methode stellt eine Variante der Rasterkraftmikroskopie dar, die sehr kleine Änderungen in Richtung senkrecht (z -Richtung) und parallel zur Probenoberfläche detektieren kann. Diese werden, durch eine piezoelektrische Oszillation der dünnen Schicht in z -Richtung erzeugt. Dabei wird der konverse piezoelektrische Effekt ausgenutzt [34]. Dieser Effekt beschreibt die Änderung der Größe oder die Verformung der Einheitszelle unter Anlegung eines elektrischen Feldes. Diese Kopplung wird in der folgenden Gleichung durch einen Tensor beschrieben.

$$\Delta x_{ij} = d_{kij} E_k = d_{ijk}^T E_k \quad (2.4)$$

Δx beschreibt hier die einheitenlose Größe der Verspannung, d_{kij} die piezoelektrischen Koeffizienten für den konversen piezoelektrischen Effekt und E_k das angelegte elektrische Feld. Der Tensor d_{ijk} ist symmetrisch und enthält 18 Elemente. Dabei entscheidet die Symmetrie der Einheitszelle über die nicht verschwindenden Elemente der Matrix.

Im Fall einer tetragonalen Einheitszelle, was beispielsweise auf eine Reihe der hier untersuchten dünnen Schichten zutrifft, und bei einer Messung der ferroelektrischen Polarisation senkrecht zur Probenoberfläche, kann für die Verspannung folgender Ausdruck benutzt werden.

$$\Delta x = d_{33} E_3 \quad (2.5)$$

Dabei beschreibt Δx die Verspannung senkrecht zur Probenoberfläche und die Richtung des elektrischen Feldes ist ebenfalls mit dem Index 3 bezeichnet. In der Piezokraftmikroskopie

Abschnitt 2.6: Piezokraft Mikroskopie (PFM)

wird zur Abbildung der ferroelektrischen Polarisation eine Wechselspannung U_{PFM} zwischen der leitfähigen Spitze des PFM-Kopfes und der Grundelektrode direkt an der Rückseite der dünnen Schicht angelegt.

$$U_{PFM} = U_0 \sin(\omega t) \quad (2.6)$$

Das elektrische Feld lässt sich durch Bildung des Quotienten aus der angelegten Spannung und der Dicke der Probe bestimmen. Durch Einsetzen der PFM-Spannung in die Verspannung ergibt sich die Verzerrung der Probe zwischen Grundelektrode und leitfähiger PFM-Spitze in z -Richtung.

$$\Delta z = d_{33}U_{PFM} = d_{33}U_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (2.7)$$

Damit wird deutlich, dass durch das Anlegen einer äußeren Spannung in z -Richtung eine Oszillation der Einheitszelle des dünnen ferroelektrischen Films angeregt wird und somit eine Oszillation der Probenoberfläche entsteht. Diese hat für die meisten Materialien eine Amplitude von einem Å oder kleiner.

Die Komponente Δz lässt sich mit dem verwendeten Aufbau nicht direkt analysieren, da die Rauigkeit der Probe meist mindestens eine Größenordnung größer ist als die Amplitude dieser Oszillation in z -Richtung. Da aber die Oszillation mit einer festen Frequenz und bekannter Phase auftritt, ist es möglich, diese mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers (LIV) getrennt von dem restlichen Signal zu messen. Das zu detektierende Signal besteht aus einer Amplitude und einer dazugehörigen Phase. Die Kreisfrequenz ω ist einer der Parameter, der vor der Messung so eingestellt wird, dass eine maximale Amplitude beobachtbar ist.

Abb. 2.17 zeigt eine AFM- Oberflächentopographie und eine simultan durchgeführte Messung der ferroelektrischen Domänenstruktur in z -Richtung einer BFO (50 nm)/LSMO (20 nm)/STO-Probe, wobei hier die leitfähige LSMO-Schicht als Grundelektrode dient.

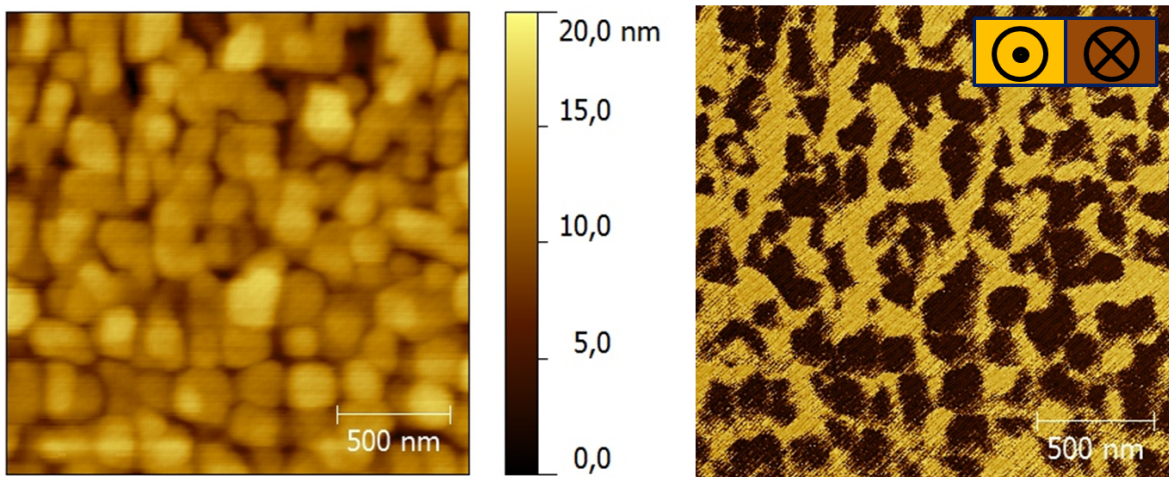


Abbildung 2.17: Oberflächentopografie und ferroelektrische Domänenstruktur in z -Richtung einer BFO/LSMO/STO-Probe.

Der Kontakt zwischen Grundelektrode und PFM-Tisch konnte hier durch einen Aluminium-Bond durch die isolierende dünne Schicht zur leitfähigen LSMO-Schicht und zum Probenhalter

hergestellt werden. Die Oberflächentopographie weist eine Mosaikstruktur auf, die deutlich die Form der einzelnen Kristallite erkennen lässt. Die rechte Abbildung zeigt die Phasendifferenz zwischen der detektierten PFM-Spannung und der zur Anregung benutzten PFM-Spannung. Für die rechte Abbildung ist statt einer kontinuierlichen Skalierung in diesem Fall eine Erklärung des zweifarbigen Kontrasts abgebildet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass BFO in z-Richtung nur zwei mögliche Einstellungen für die Polarisation besitzt. Die in der rechten Abbildung gezeigte ferroelektrische Domänenstruktur weist eine Ähnlichkeit zur Kristallitstruktur der Oberflächentopographie auf, was auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass die Domänenstruktur in vielen Fällen durch die Kristallitstruktur, soweit vorhanden, dominiert wird und dass es bei Kristalliten dieser Größe oft zur Bildung von Ein-Domänen-Zuständen bei einzelnen Kristalliten kommt [35]. Weiterhin weist die ferroelektrische Domänenstruktur auch viele Strukturen und Formen auf, die nicht in der Oberflächentopographie zu finden sind. Daraus lässt sich schließen, dass der Kontrast im Bild der PFM-Phase nicht nur durch die Topographie der Probe gegeben ist. Durch diese Messung lässt sich nur die z-Komponente der ferroelektrischen Polarisation untersuchen. Diese Messung wurde mit einer Repetitionsrate von 0,1 Hz und einer Wechselspannung zwischen Spitze und Grundelektrode von 2 V aufgenommen. Aus der Messung von 512 Linien vertikal und 512 Pixeln horizontal resultiert eine Messdauer von 5120 s. Die lange Messdauer für die Aufnahme der Topographie und der ferroelektrischen Domänenstruktur zählt zu den Nachteilen dieser Methode.

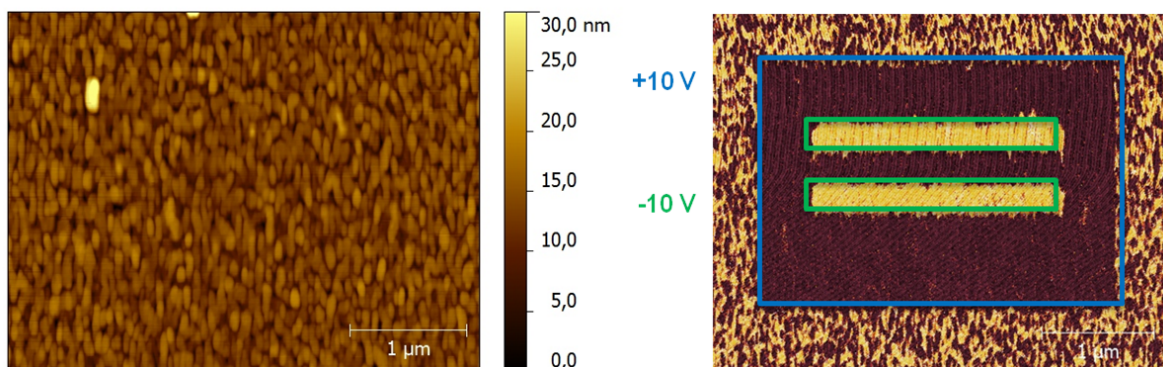


Abbildung 2.18: Oberflächentopographie und ferroelektrische Domänenstruktur in z-Richtung einer BFO (80 nm)/LSMO (20 nm)/STO-Probe nach Durchführung einer PFM-Lithographie.

PFM bietet als Technik nicht nur die Möglichkeit der Abbildung der Domänenstruktur dünner ferroelektrischer Schichten, sondern auch die der Manipulation der Domänenstruktur. Dazu wird eine Gleichspannung zwischen Grundelektrode und Spitze des AFM-Kopfes angelegt, mit welcher die zu polarisierende Fläche abgerastert wird. Wählt man die Spannung ausreichend hoch, so reicht das resultierende elektrische Feld aus, um die Sättigung in der Hysterese der ferroelektrischen Polarisation zu erreichen. Nach Ausschalten des elektrischen Feldes verbleibt die Polarisation der mit der AFM-Spitze überfahrenen Bereiche in der spontanen Polarisation ausgerichtet. Durch dieses Prinzip lassen sich Strukturen mit einer Größe zwischen wenigen nm und 50 µm erzeugen. Ein Beispiel einer solchen PFM-Lithographie ist in Abb. 2.18 zu erkennen. Als ferroelektrischer Film wird eine 80 nm dicke BFO-Schicht, deponiert auf einem STO-Substrat in (001)-Orientierung, verwendet. Da hier ein isolierendes Substrat verwendet wird, wurde unter der BFO-Schicht eine 20 nm dicke, leitfähige LSMO-Schicht als Grundelektrode deponiert. Diese wurde mit Hilfe eines Schnittes durch die obere Schicht und

anschließendes Auftragen von Leitsilber kontaktiert. Auf der linken Seite ist die Oberflächen-topographie zu erkennen, die durch die Mosaikstruktur der BFO-Schicht dominiert ist. Zur Lithographie wurde zuerst der blau markierte Bereich der Probe mit einer Gleichspannung zwischen Spitze und Grundelektrode von +10 V abgefahren. Die Höhe der Spannung ist so zu wählen, dass der Wert der Polarisierung, der durch Formel 2.8 errechnet werden kann, nicht über der Sättigungspolarisation liegt, da die Probe sonst leicht durch Erzeugen von Joule-Wärme beschädigt werden kann. In Formel 2.8 bezeichnet E das elektrische Feld und U_{PFM} die Spannung senkrecht zur Substratoberfläche, d bezeichnet die Dicke der ferroelektrischen Schicht.

$$U_{PFM} = Ed \quad (2.8)$$

Im Anschluss wurde der grün markierte Bereich mit einer Spannung von -10 V abgefahren. Das daraus resultierende Bild wurde unter Anlegen einer Wechselspannung und unter Benutzung der beschriebenen Lock-In-Verstärkung gemessen. Dabei ist zu beachten, dass die angelegte Wechselspannung ausreichend hoch ist, um die Oszillation der ferroelektrischen Polarisierung anzuregen. Im Gegensatz dazu führt eine zu hoch gewählte Spannung zur permanenten Änderung der ferroelektrischen Polarisierung. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass sowohl die nicht manipulierte Umgebung, als auch der lithographierte Bereich nur durch zwei Farbtöne geprägt sind. Der Grund dafür liegt in den nur zwei möglichen Ausrichtungen der Polarisierung der untersuchten BFO-Schichten in z-Richtung.

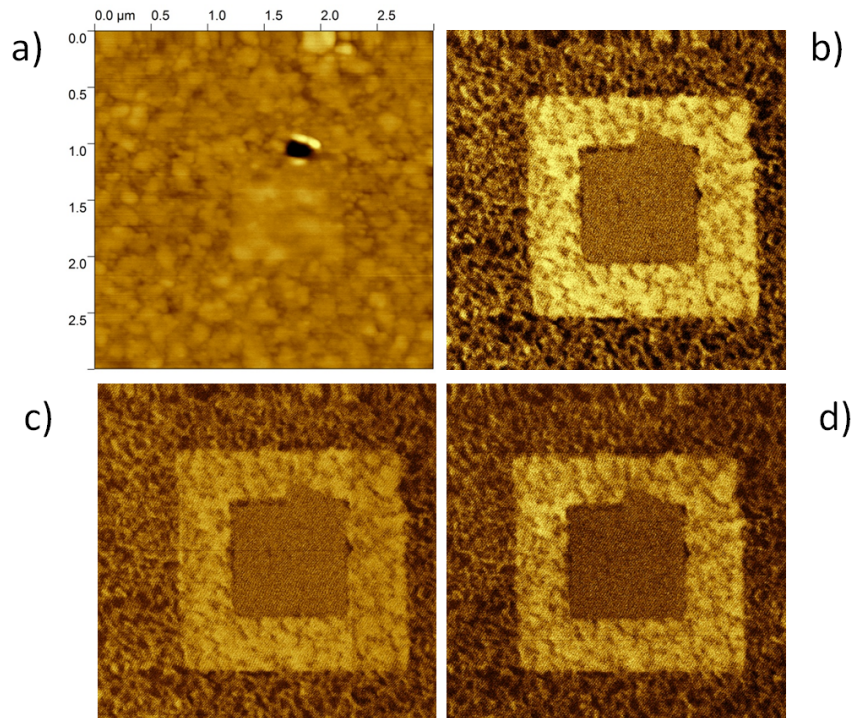


Abbildung 2.19: a) AFM-Oberflächentopografie, b) Bild der PFM-Phase, c) der PFM-Amplitude und d) der PFM-Data einer BFO (50 nm)/SRO (20 nm)/STO-Probe. Alle PFM-Daten beschreiben die Domänenstruktur senkrecht zur Probenoberfläche.

Zur Veranschaulichung der Domänenstruktur wird im Folgenden eine Darstellung der PFM-Phase verwendet. Diese enthält die Informationen, um Richtung und Größe der Domänen zu charakterisieren. Das Messsignal besteht nach Formel 2.7 aus einer Kombination von Amplitude und Phase. Durch Verwendung der beiden Parameter lässt sich das Piezo-Antwortsignal errechnen. Durch das simultane Aufnehmen der Phase und Amplitude, lassen sich beide separat darstellen. Dies ist in Abb. 2.19 für den Fall einer rechteckigen PFM-Lithographie gezeigt. Hier wurde der äußere Bereich mit einer Spannung von -6 V und der innere Bereich mit einer Spannung von +6 V abgefahren. In Teil a) ist die Topographie der BFO (50 nm)/SRO (20 nm)/STO-Probe zu erkennen. Sie zeigt in der Mitte des Bildes einen von der Umgebung abweichenden Bereich. Dieser ist durch die Benutzung einer zu hohen Spannung zur Polarisation der Probe durch Joule-Aufheizung entstanden. In b) und c) ist das Bild der PFM-Phase bzw. PFM-Amplitude abgebildet. PFM-Data in d) ist ein Hybrid-Bild, das aus einer Kombination aus PFM-Phase und Amplitude besteht. Es wird angenommen, dass dieser Datentyp nach Formel 2.7 errechnet wird. Dies konnte aber nicht bestätigt werden, da der Quellcode der Gerätesoftware nicht auszulesen war.

Alle Techniken und Abbildungsmöglichkeiten bis zu diesem Punkt sammeln Informationen zur ferroelektrischen Domänenstruktur durch Auswertung der vertikalen Komponente des Signals der Photodiode. Dies lässt folglich auch nur eine Analyse der ferroelektrischen Polarisation senkrecht zur Probenoberfläche zu. Der Aufbau erlaubt zusätzlich die Auswertung der horizontalen Komponente des Signals der Photodiode, die Informationen über die Verkippung der Spitze des AFM-Kopfes parallel zur Oberfläche gibt. Um die Informationen über die ferroelektrische Polarisation in der Ebene zu erhalten, muss auch dieses Signal mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers auf der Frequenz der Anregung der Spannung U_{PFM} analysiert werden. Dies geschieht mit Hilfe eines SR 830 (Stanford Research) LIVs. Dabei wurde eine Schalteinheit konstruiert, welche ein Auskoppeln der horizontalen Komponente des Photodiodensignals während der Messung erlaubt. Das Signal des LIVs wird direkt über BNC-Kabel wieder in die Kontrolleinheit zurückgekoppelt. Dies erlaubt ein simultanes Anzeigen und Auswerten von bis zu drei Komponenten der PFM-Messung. Unter Benutzung des LIVs wird der Radius R , gemäß $R = \sqrt{U_X^2 + U_Y^2}$ aus den beiden Spannungskomponenten U_X und U_Y des LIVs errechnet. Die PFM-Phase entspricht hier der zum Radius gehörigen Phase ϕ . Diese Erweiterung der Technik findet Anwendung zur Analyse der Ausrichtung der ferroelektrischen Polarisation und erlaubt eine Bestimmung dieser im Raum.

Kapitel 3

Strukturelle und multiferroische Eigenschaften von BiFeO_3 (BFO) unter Einfluss epitaktischer Verspannung

Um die Auswirkung der epitaktischen Verspannung auf dünne BFO-Schichten verstehen zu können, wird die Kristallstruktur der Perowskite beschrieben. Die multiferroischen Eigenschaften der verwendeten Perowskite werden erklärt und anhand von bereits bestehenden Anwendungen erläutert. Eine ausführliche Beschreibung des Präparationsprozesses bildet die Basis für eine Analyse des Einflusses epitaktischer Verspannung auf die strukturellen Eigenschaften der dünnen BFO-Schichten. Die Untersuchung der ferroelektrischen Domänenstruktur mit Hilfe von Piezokraftmikroskopie erlaubt eine Analyse der Ausrichtung der Domänen und deren Manipulation.

3.1 Multiferroische Eigenschaften von Oxiden

3.1.1 Kristallstruktur und multiferroische Eigenschaften von BFO

BFO gehört der Materialgruppe der Perowskite [17] an, welche allgemein die Zusammensetzung ABC_3 besitzen und deren Atome in der Einheitszelle (EZ) wie in Abb. 3.1 angeordnet sind. Diese Materialgruppe enthält eine Vielzahl anderer Oxide mit den verschiedensten ferroischen Eigenschaften. Unter Auswahl einer pseudokubischen Einheitszelle befinden sich die A-Atome auf den Ecken der EZ, die C-Atome auf den Mitten der Seiten und das B-Atom in der räumlichen Mitte der Einheitszelle, wie in Abb. 3.1 a) dargestellt. Dabei formen die C-Atome, meist Sauerstoffatome, einen Oktaeder um das zentrierte B-Atom. Die entstehende EZ lässt sich durch eine pseudokubische Symmetrie beschreiben, wenn das Verhältnis t der Radien der Ionen möglichst nahe an 1 liegt.

$$t = \frac{r_A + r_C}{\sqrt{2}(r_B + r_C)} \quad (3.1)$$

Dieses Verhältnis nennt man auch Goldschmidtschen Toleranzfaktor [36]. Schon kleine Abweichungen davon führen zur Bildung unterschiedlichster Symmetrien (siehe Abb. 3.1 b), c)).

Eine der ersten untersuchten Verbindungen dieser Gruppe ist CaTiO_3 , welches auch der Namensgeber dieser Materialklasse ist [37]. Das Ca-Kation ist an den Ecken der quasi-kubischen EZ positioniert und ist umrandet von zwölf Sauerstoffatomen, das Ti-Atom ist in der Mitte der Einheitszelle platziert und ist durch sechs Sauerstoffatomen oktaedrisch eingefasst (siehe Abb. 3.1 a)). Dabei ist der Radius des Ca-Atoms größer als der des Ti-Atoms.

BFO kann in der relaxierten Form oder als Volumenprobe durch eine pseudokubische EZ mit rhomboedrischer Verkipfung der EZ beschrieben werden. Dabei ist die Raumgruppe von BFO $R3c$ [17, 38]. Zwischen der c -Achse einer kubische EZ und der c -Achse der rhomboedrischen EZ besteht ein Winkel von $0,6^\circ$. Diese Symmetrie wird in Abb. 3.1 b) mit einem deutlich größeren Winkel veranschaulicht. Die pseudokubische Gitterkonstante beträgt $3,96 \text{ \AA}$ [38]. Diese Gitterkonstante kann, wie im Folgenden gezeigt wird, bereits durch geringe Verspannung zum Substrat verändert werden, was beispielsweise in eine tetragonale Symmetrie der EZ resultieren kann (siehe Abb. 3.1 c)). Dies wird in diesem Kapitel ausführlich behandelt.

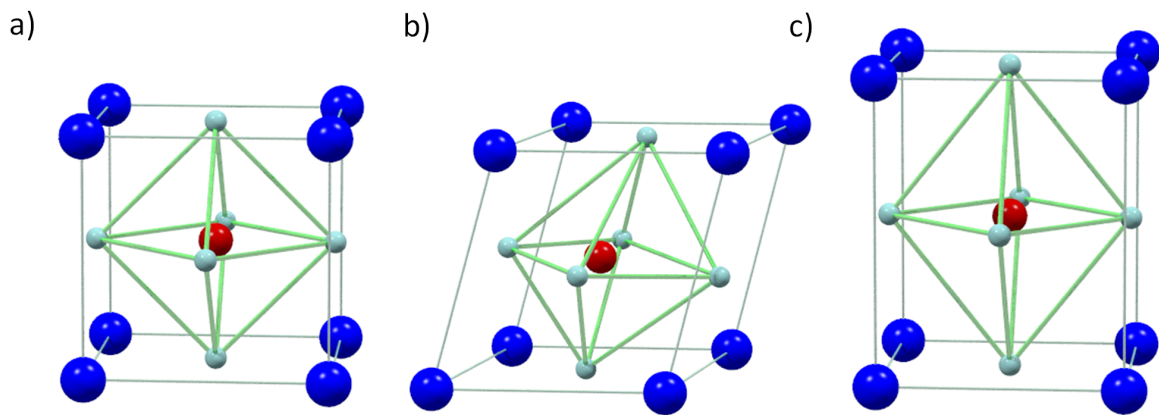


Abbildung 3.1: Atomanordnung von BiFeO_3 in a) einer pseudokubischen Einheitszelle. Die Einheitszellen in b) und c) besitzen eine rhomboedrische und tetragonale Störung. Auf den Ecken befinden sich die Bi-Atome, während sich in der Mitte das Fe-Atom, eingefasst von sechs O-Atomen, befindet.

Das große Interesse an BFO ist begründet in den multiferroischen Eigenschaften, die bei Raumtemperatur vorhanden sind [39]. BFO besitzt eine antiferromagnetische Spinordnung und eine ferroelektrische Polarisation [9]. Als Ferroelektrikum besitzt BFO eine kritische Temperatur von $T_C=1043 \text{ K}$ [19]. Das zum Entstehen einer ferroelektrischen Polarisation notwendige Aufbrechen der Zentrosymmetrie der Einheitszelle wird durch das Verschieben der restlichen Einheitszelle zur Lage der Bi-Atome erreicht. Diese Verschiebung findet entlang der $\langle 111 \rangle$ -Achse statt, wodurch auch die Richtung der ferroelektrischen Polarisation gegeben ist. Aus dieser vergleichsweise großen Verschiebung resultiert zusammen mit einer hohen Bornschen effektiven Ladung ein sehr hoher Wert für die Sättigungspolarisation in dünnen Schichten [4]. Daraus folgt, dass unter Wachstum in (001)-Orientierung sowohl eine Komponente der ferroelektrischen Polarisation in der Ebene der Probenoberfläche, als auch senkrecht dazu vorhanden ist. Als Volumenprobe besitzt BFO eine niedrige ferroelektrische Polarisation von etwa $4\text{-}5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [40]. Erst durch die Herstellung epitaktischer, dünner Schichten mit Hilfe von PLD konnten BFO-Schichten mit sehr hoher ferroelektrischer Polarisation hergestellt werden [41, 42]. In Abb. 3.2 wird die Hysterese der ferroelektrischen Polarisation im Verhältnis

einer dünnen BFO-Schicht für zwei verschiedene Kristallrichtungen illustriert. Dabei besitzt BFO in $\langle 111 \rangle$ -Richtung eine deutlich höhere Polarisation als die in $\langle 001 \rangle$ -Richtung messbare Komponente.

Zusätzlich besitzt BFO eine antiferromagnetische Ordnung des Typs G [43]. Das heißt, dass die magnetischen Momente der Fe-Atome in der (111) Ebene ferromagnetisch zueinander gekoppelt sind und die entgegengesetzte Spinrichtung zu den Spins der angrenzenden Ebenen in dieser Richtung besitzen. Dies führt dazu, dass jedes Fe-Atom die entgegengesetzte Ausrichtung hat als alle seine nächsten Nachbarn des gleichen Elements. Die antiferromagnetische Anordnung der Spins konnte beispielsweise durch Neutronenstreuung beobachtet werden [19]. Die nichtperfekte, antiferromagnetische Spinordnung resultiert in Winkel zwischen benachbarten Spins, die kleiner als 180° sind. Dies kann zur Bildung eines resultierenden ferromagnetischen Moments führen. Allerdings wird im Volumenmaterial durch eine spiralförmige Anordnung der resultierenden ferromagnetischen Momente zweier benachbarter Ebenen entlang der $\langle 111 \rangle$ -Achse die Bildung eines makroskopischen resultierenden magnetischen Moments durch Rotation der Richtung der antiferromagnetischen Spins unterdrückt [44]. Dennoch existieren einige Veröffentlichungen, die über dünne BFO-Schichten mit einem schwachen, ferromagnetischen Moment berichten [45].

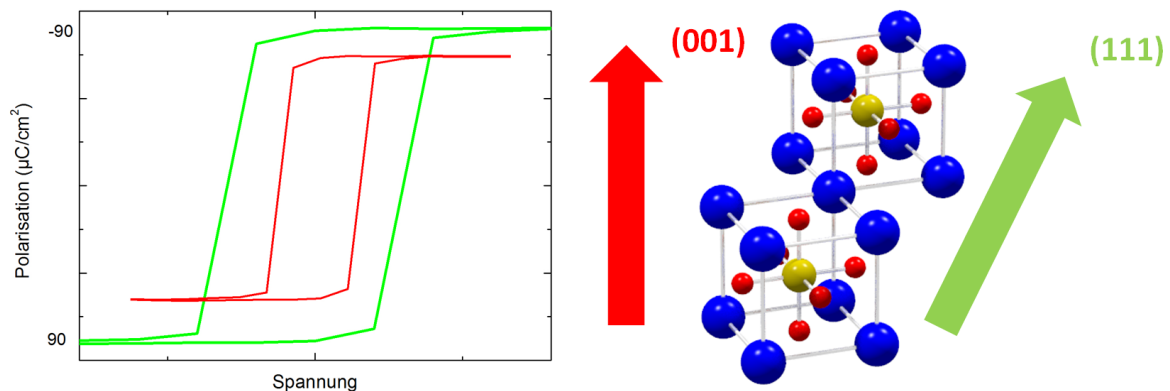


Abbildung 3.2: Hysterese einer ferroelektrischen BFO-Schicht unter Anlegung eines elektrischen Feldes in Richtung der ferroelektrischen Polarisation. Adaptiert von [38].

In der Literatur wird über eine Kopplung zwischen einem elektrischen Feld und der magnetischen Ordnung berichtet [39]. Diese magnetoelektrische Kopplung würde eine Änderung der antiferromagnetischen Ordnung durch das Anlegen eines elektrischen Feldes ermöglichen. In einem Bauteil würde das ein elektrisches Schreiben und magnetisches Auslesen der Information erlauben. Eine Anwendung findet BFO als multiferroische Tunnelbarriere mit ferro-magnetischen Elektroden, bestehend aus Co oder LSMO [46]. Zusätzlich interessant ist die Untersuchung des Einflusses von mechanischem Stress und der resultierenden Verspannung in der dünnen Schicht. Durch diese Verspannung werden sowohl strukturelle als auch ferroische Eigenschaften stark beeinflusst.

3.2 Multiferroische Kopplung in komplexen Oxiden

Die Materialklasse der Oxide eröffnet eine Vielzahl an möglichen Verbindungen mit einer großen Auswahl an physikalischen Eigenschaften [41, 4]. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf den Perowskiten [17].

Besonderes Interesse wird den Verbindungen mit ferroischen Eigenschaften zuteil. Deren Erforschung als dünne Schichten wurde maßgeblich durch die Weiterentwicklung und Optimierung der bestehenden Dünnschichtdepositionstechniken ermöglicht [4]. Eine Demonstration der Möglichkeiten und Fortschritte findet im Abschnitt zur heteroepitaktischen Deposition des multiferroischen BiFeO_3 statt. Das bereits genannte BFO stellt ein Perowskit da, das multiferroische Eigenschaften bei Raumtemperatur besitzt.

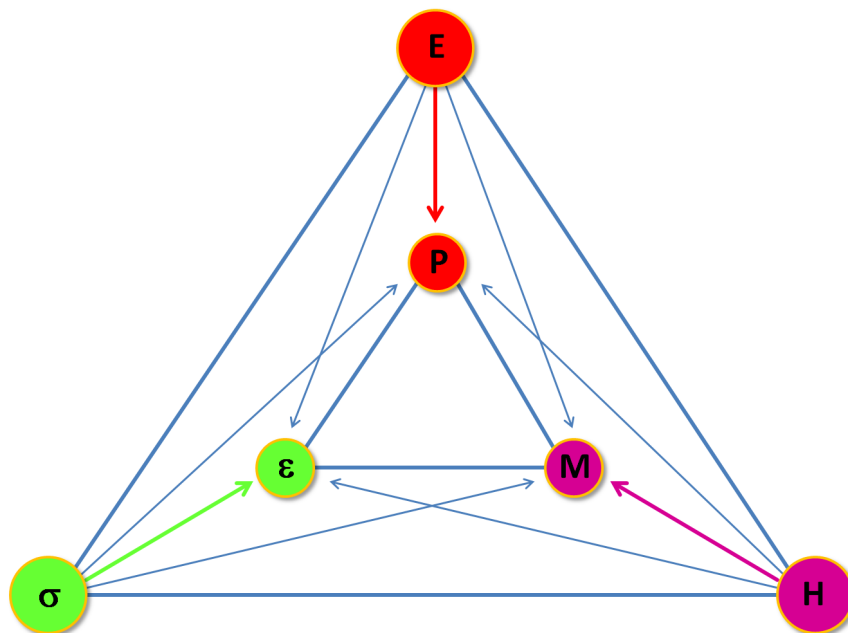


Abbildung 3.3: Kopplungsmechanismen in ferroischen Materialien. Adaptiert von [47].

Ferroische Verbindungen besitzen eine spontane Ordnung im Bezug auf einen bestimmten Ordnungsparameter. Hier liegt der Fokus auf der Untersuchung von drei verschiedenen Typen ferroischer Materialien.

- Verbindungen, die auf einen mechanischen Stress ϵ mit einer bleibenden, aber reversiblen Verspannung σ der Kristallstruktur reagieren, nennt man ferroelastisch.
- Ein Material, das zwei mögliche spontane, elektrische Polarisationszustände P in einer Orientierung besitzt, die sich durch Anlegen eines elektrischen Feldes E schalten lassen, nennt man ferroelektrisch. Diese sind Materialien in Abb. 3.4 gelb dargestellt.
- Analog zu ferroelektrischen Materialien besitzen ferromagnetische eine langreichweitige, spontane Spinordnung, die in eine Magnetisierung M resultiert. Diese richtet sich unter Anlegung eines magnetischen Feld H aus. In Abb. 3.4 sind diese im lila aufgefüllten Bereich zu finden.

Abschnitt 3.2: Multiferroische Kopplung in komplexen Oxiden

Zusätzlich existieren Verbindungen, die mindestens zwei ferroische Eigenschaften besitzen. Diese Materialien bilden die Gruppe der multiferroischen Verbindungen. Von besonderem Interesse ist das Vorhandensein einer möglichen Kopplung der ferroischen Parameter untereinander.

In Abbildung 3.3 werden die drei beschriebenen Kopplungsarten illustriert. Dabei befinden sich auf dem äußeren Dreieck die Einflüsse, welche die Ordnungsparameter auf dem inneren Dreieck manipulieren können.

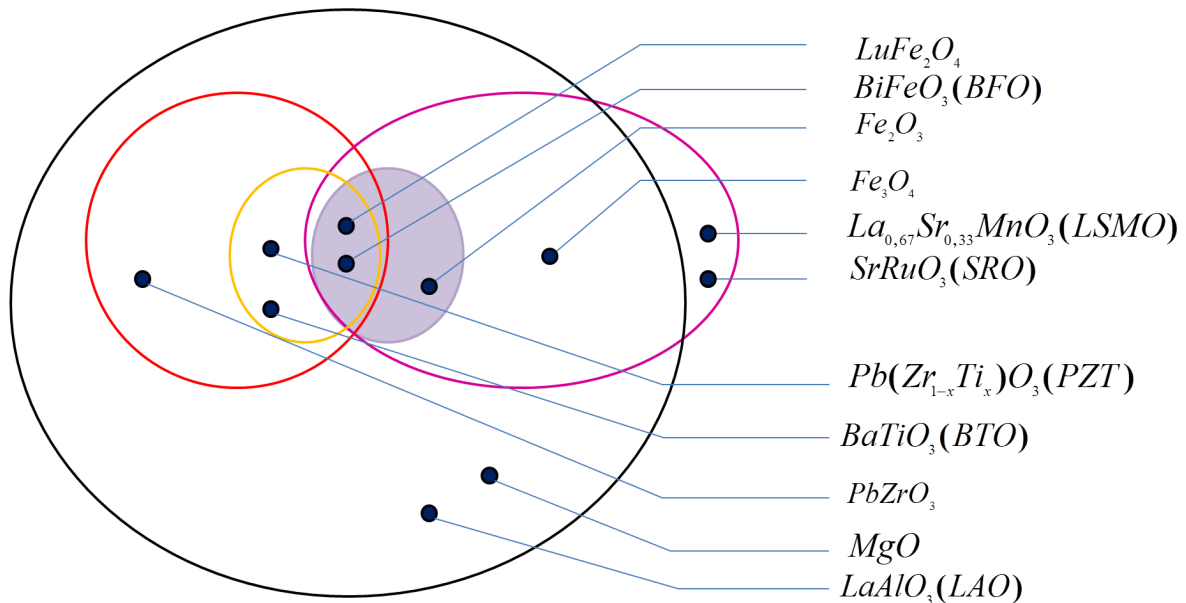


Abbildung 3.4: Übersicht der ferroischen Eigenschaften ausgewählter Oxide. Adaptiert von [41].

Das Vorhandensein von Pfeilen von allen äußeren Einflüssen zu allen drei Ordnungsparametern soll die mögliche Kopplung eines Ordnungsparameters an jeden möglichen äußeren Einfluss hervorheben. In einem multiferroischen Material ist solch eine Kopplung prinzipiell möglich. Die Untersuchung von Perowskiten birgt unter anderem wegen ihrer vielfältigen ferroischen Eigenschaften und deren Kopplung untereinander ein großes Potential. Die Forschung daran ist vielversprechend, da durch Ersetzen von einzelnen Atomen in der Einheitszelle Materialien mit völlig unterschiedlichen Eigenschaften geschaffen werden können. Strontiumtitanat (STO) ist ein bei Raumtemperatur nicht-ferroischer Isolator, der vielfältig als Substratmaterial verwendet wird. Durch Austauschen des Ti-Atoms in der Einheitszelle entsteht Strontiumruthanat (SRO). SRO ist ein leitfähiges Material mit einer ferromagnetischen Phase unterhalb Raumtemperatur, die ebenfalls die Perowskitstruktur besitzt und dessen pseudokubische Gitterkonstante sich um weniger als 2% von der Gitterkonstanten von STO unterscheidet [48]. Tauscht man hingegen bei STO das Sr-Atom gegen ein Ba-Atom aus, so erhält man mit $BaTiO_3$ eine Verbindung, die eine ferroelektrische Polarisierung besitzt. Um einen Überblick der möglichen ferroischen Eigenschaften von Oxiden herzustellen werden die Oxide, welche im Rahmen dieser Arbeit und deren Umfeld behandelt werden, in verschiedene Untergruppen aufgeteilt.

Dies wird in Abb. 3.4 anhand von farbigen Kreisen dargestellt. Der äußere, schwarze Kreis beinhaltet die isolierenden Oxide. Ferroelektrizität ist nur innerhalb dieser Gruppe möglich.

Außerhalb dieses Kreises, aber innerhalb des Kreises der ferromagnetischen Materialien befinden sich La_{0,64}Sr_{0,33}MnO₃ (LSMO), ein leitfähiges, ferromagnetisches Perowskit der Gruppe der Manganite und SRO [49]. Den Eigenschaften von LSMO-Schichten und deren Wechselwirkung mit multiferroischen BiFeO₃ (BFO)-Schichten wird ein eigenes Kapitel gewidmet. Innerhalb des Kreises befinden sich LaAlO₃ (LAO) und MgO, zwei sehr häufig verwendete oxidische Substratmaterialien, ohne jegliche ferroische Eigenschaften. Der linke rote Kreis beinhaltet die Oxide, welche elektrisch polarisierbar sind. Dies ist nicht gleichbedeutend mit ferroelektrischer Polarisation. Es existiert eine Reihe von Verbindungen, die elektrisch polarisierbar sind, aber keine spontane Polarisation besitzen, ein Beispiel dafür ist PbZrO₃. Darin befindet sich die gelbe Ellipse; sie bezeichnet alle ferroelektrischen Materialien. Als Beispiel werden hier die beiden am weitesten erforschten Ferroelektrika BaTiO₃ (BTO) und Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ (PZT) genannt. Beide finden auch als dünne Schichten Anwendung [50]. Der lilafarbene rechte Kreis beinhaltet magnetisierbare Oxide, ein weitverbreitetes Beispiel ist Fe₃O₄, ein als dünne Schicht schwach leitfähiger Ferrimagnet [51]. Die darin befindliche lila-ausgefüllte Ellipse bezeichnet die ferromagnetischen und antiferromagnetischen Oxide. Hier sind als Beispiele LuFeO₃ (LFO) und BFO aufgeführt. Beide Materialien besitzen zusätzlich zu ihrer antiferromagnetischen Ordnung eine ferroelektrische Polarisation und gehören somit zur Gruppe der Multiferroika [52]. Es existieren nur eine geringe Anzahl an Verbindungen, die bei Raumtemperatur multiferroische Eigenschaften besitzen [53]. Die Gründe dafür liegen in den komplexen Anforderungen für die verschiedenen ferroischen Eigenschaften.

Um eine ferroelektrische Polarisation in einem Material zu erzeugen, muss die Zentrosymmetrie in der Einheitszelle aufgebrochen werden. Die polaren Konfigurationen bilden sich durch eine Verschiebung des A- oder B-Atoms der ABC₃ Struktur im Bezug auf die umgebende Einheitszelle. Antiferromagnetische Verbindungen besitzen eine langreichweitige Spinordnung. Die Ausrichtung der Spins muss zu einem verschwindenden Gesamtspinmoment resultieren. Die Nutzung dieser beiden Ordnungen erlaubt die Konstruktion völlig neuer Bauteile [54]. So besitzen solche Verbindungen in der Dünnschichttechnologie das Potential in ein spintronisches Bauteil integriert zu werden. Hier wird der Spin der Elektronen als Informationsträger benutzt. Tritt zusätzlich Kopplung zwischen den ferroischen Parametern auf, so ermöglicht dies beispielsweise das Schalten der Magnetisierung mit Hilfe eines elektrischen Feldes [54]. Dies könnte eine Konstruktion kleinerer Bauteile in der Speicher- und Prozessortechnologie ermöglichen. Weitere Möglichkeiten bietet die Kombination mehrerer ferroischer dünner Schichten zu einer künstlichen multiferroischen Multilagenstruktur [55, 28].

3.3 Bestimmung der ferroelektrischen Polarisation

In der Namensgebung ist eine Anlehnung an die Definition von Ferromagnetismus zu finden. Hier wurde *ferro* (lat.: ferrum für Eisen) benutzt um auf das analoge Verhalten hinzuweisen, das zuerst an Eisen bewusst beobachtet wurden. Die für Ferroelektrizität gewählte Namensgebung ist auf ein Verhalten zurückzuführen, das dem eines Ferromagneten unter Anlegung eines magnetischen Feldes ähnelt.

Eine Probe gilt als ferroelektrisch, falls sie eine spontane, elektrische Polarisation besitzt, die durch das Anlegen eines elektrischen Feldes umschaltbar ist [56].

In Abbildung 3.5 wird dies anhand einer ferroelektrischen Hysteresekurve illustriert. Hier ist das Verhalten der elektrischen Polarisation einer Probe gegen die Spannung, angelegt entlang der Richtung der ferroelektrischen Polarisation, gezeigt. Dabei markieren farbige Ellipsen

Abschnitt 3.3: Bestimmung der ferroelektrischen Polarisation

die spontane Polarisation innerhalb der Hysterese, die die Schaltbarkeit der ferroelektrischen Probe demonstriert. Hier ist die ferroelektrische Polarisation zusätzlich mit Hilfe einer Einheitszelle eines Perowskits dargestellt. Dabei können die beiden ferroelektrischen spontanen Polarisationszustände nur durch ein Aufbrechen der Zentrosymmetrie der Einheitszelle realisiert werden, wie bereits am Beispiel der Einheitszelle von BiFeO_3 erläutert wurde. Im Fall der ABO_3 -Struktur der Perowskite findet diese Symmetriebrechung durch Verschiebung der A- oder B-Atome im Bezug auf die oktaedrisch um das B-Atom angeordneten Sauerstoffatome statt.

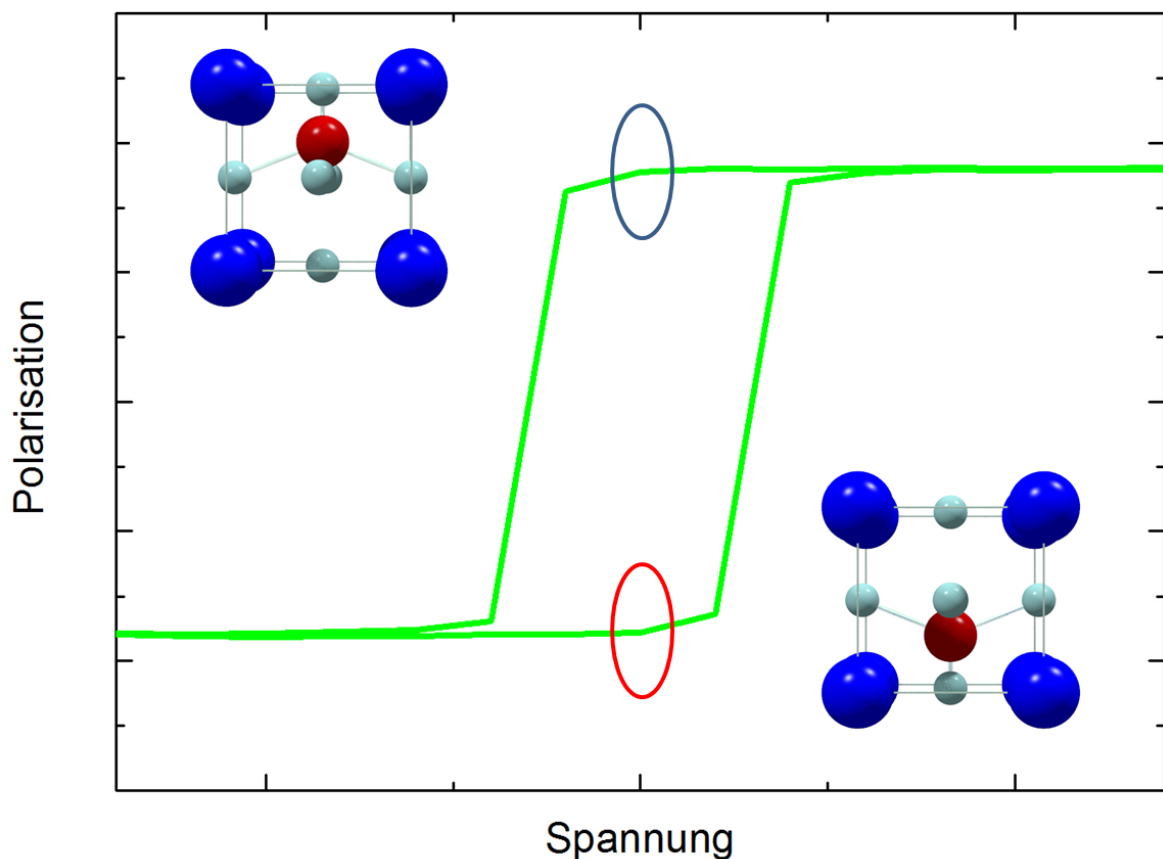


Abbildung 3.5: Symmetrie in der Einheitszelle eines ferroelektrischen Perowskits und ferroelektrische Hysterese.

Die gängige Definition der Ferroelektrizität ist in sehr engen Zusammenhang mit der makroskopischen Messung der ferroelektrischen Polarisation entstanden. Daher wird an dieser Stelle eine anschauliche Möglichkeit zur Messung der ferroelektrischen Polarisation mit nur zwei Kondensatoren, einigen Widerständen, einer Spannungsquelle und einem Oszilloskop erläutert. In Abbildung 3.6 wird ein Kondensator bekannter Kapazität C_1 mit einem weiteren Kondensator in Reihe geschaltet. Dabei befindet sich das zu untersuchende Ferroelektrikum zwischen den Platten des zweiten Kondensators C_{Fer} . Mit der Annahme, dass sich die gleiche Ladung an den Platten der beiden Kondensatoren befindet, lassen sich die Kapazitäten der beiden Kondensatoren wie in der ersten Zeile der Herleitung (siehe Abb. 3.6) in Verhältnis zueinander setzen. In der zweiten Zeile wird die Kapazität des ersten Kondensators sehr viel

größer gewählt als die des Kondensators mit dem Ferroelektrikum als Dielektrikum. So kann die Spannung U_{C_1} über diesen vernachlässigt werden. Unter Benutzung von $U_{C_{Fer}} = Ed$ ergibt sich der Ausdruck für die Spannung U_x . Der gelbe Kreis stellt ein Oszilloskop dar. Die dort vertikal angelegte Spannung ist gleich der Spannung U_{C_1} und wird unter wiederholter Verwendung von (1) umgeformt. Durch die Einführung des allgemeinen Ausdrucks für die Kapazität eines Plattenkondensators $C_x = \epsilon\epsilon_0 A/d$ mit der Fläche der Platten A , dem Abstand der Platten d , der relativen Permittivität ϵ und der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 , ergibt sich der Ausdruck (4). Unter Verwendung der Gleichung für das elektrische Feld $E = P/\epsilon_0(\epsilon - 1)$ ergibt sich mit der Polarisation P die Formel (5).

$$\begin{aligned} \frac{U_{C_{Fer}}}{U_{C_1}} &= \frac{C_1}{C_{Fer}} & (1) \\ U_x &= \frac{R_2}{R_1 + R_2} (U_{C_{Fer}} + U_{C_1}) & (2) \\ &\approx \frac{R_2}{R_1 + R_2} U_{C_{Fer}} & (3) \\ U_y = U_{C_1} &= \frac{C_{C_{Fer}}}{C_1} U_{C_{Fer}} = \frac{\epsilon\epsilon_0 AEd}{C_1 d} & (4) \\ &= \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{C_1} \frac{P}{\epsilon_0(\epsilon - 1)} \approx \frac{A \cdot P}{C_1} & (5) \end{aligned}$$

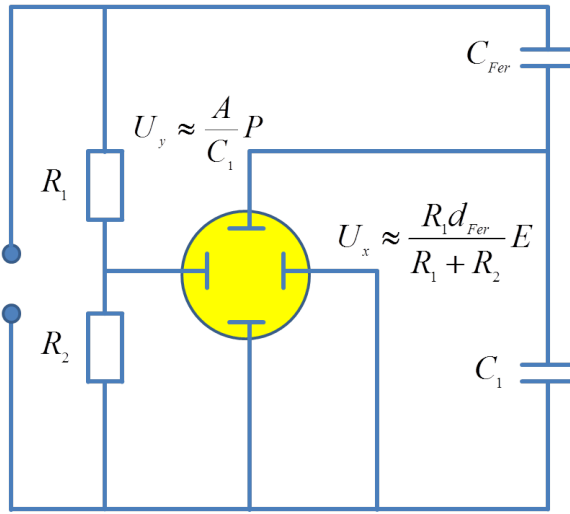


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung eines Sawyer-Tower-Kreises zur Messung der Polarisation einer ferroelektrischen Probe [57].

Diese lässt sich unter der Annahme, dass die Dielektrizitätskonstante viel größer als 1 ist ($\epsilon \gg 1$), zum Ausdruck für die Spannung U_y umformen. Durch Einsatz des Oszilloskopes im X-Y-Modus kann das Potential oder die Spannung über dem bekannten Kondensator auf der y-Achse angezeigt werden und die über dem Ferroelektrikum abfallende Wechselspannung auf der x-Achse angezeigt werden. Diese Auftragung erzeugt ein Bild, bei welchem die x-Achse die am Ferroelektrikum angelegte Spannung anzeigt und die Werte der y-Achse proportional zur elektrischen Polarisation des Ferroelektrikum sind. Über diesen Zusammenhang lässt sich die Spannung am ersten Kondensator U_{C_1} in die Polarisation P der ferroelektrischen Probe umrechnen [57].

Damit lässt sich eine ferroelektrische Hysterese messen, wie sie beispielsweise in Abb. 3.5 zu erkennen ist. Diese Hysteresekurve gibt das Polarisationsverhalten des Ferroelektrikum wieder und erlaubt die Bestimmung der spontanen Polarisation und der Koerzitivfeldstärke. Diese quantitative Messung der Polarisation wird bei dünnen Schichten oft durch deren dielektrische Eigenschaften begrenzt. Beispielsweise haben dünne Schichten aus dem hier untersuchten BiFeO₃ Leckströme in einer Größenordnung, die Form der Hysteresekurve stark verfälschen kann [58]. Dies macht die Analyse der erhaltenen Daten oft sehr anspruchsvoll. In einigen Fällen lassen sich diese Schwierigkeiten durch Optimierung der dielektrischen Eigenschaften und Herstellung von Schichten einer höheren Dicke minimieren. Durch diese Optimierungs- und Anpassungsprozesse werden die Eigenschaften der dünnen Schichten verändert. Zusätzlich

können durch solche Messungen nur makroskopische Eigenschaften der Probe gemessen werden. Daher ist diese Methode nur begrenzt zur Untersuchung von dünnen Schichten geeignet. Im Rahmen dieser Arbeit wird mit Piezokraft-Mikroskopie eine Methode verwandt, welche eine Abbildung der Domänenstruktur von dünnen Schichten erlaubt [39, 59] und somit eine Untersuchung auf einer mikroskopischen Längenskala.

3.4 Heteroepitaktische Deposition von BFO

Die heteroepitaktische Deposition von dünnen BFO-Schichten erfordert eine Optimierung des Präparationsprozesses im Hinblick auf die strukturellen und multiferroischen Eigenschaften. Alle hier untersuchten Proben wurden mit Hilfe von Laserablation hergestellt. Bei Laserablation besteht durch Deposition von stöchiometrischen Targets die Möglichkeit epitaktische dünne Filme vieler verschiedener komplexer Oxide herzustellen. Zu diesem Zweck wurde die Laserablationskammer aufgebaut und viele Komponenten wurden zur Deposition dieser Materialien optimiert. Im Speziellen erfordert die Ablation von BiFeO_3 (BFO) eine sehr präzise Kontrolle des Depositionsdrucks und der Substrattemperatur.

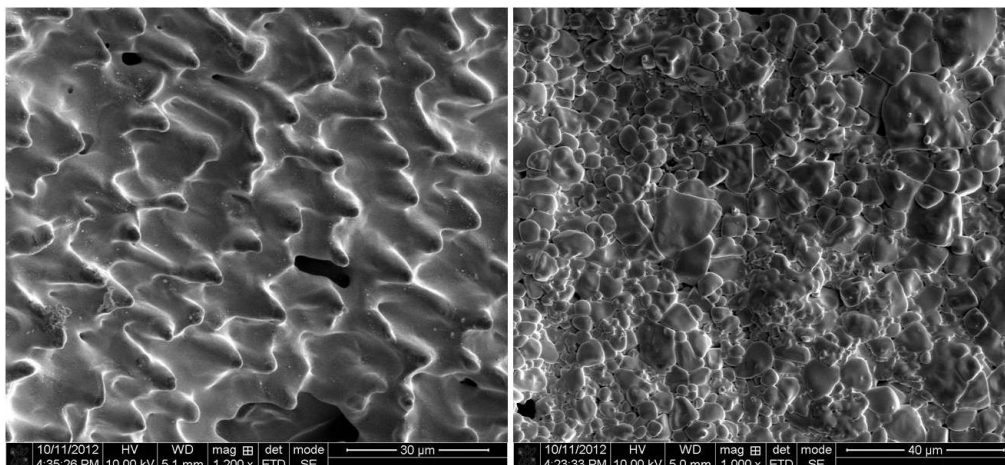


Abbildung 3.7: Elektronenmikroskopie-Aufnahme eines BFO-Targets nach (links) und vor (rechts) der Laserablation.

Zur Herstellung dünner Schichten von hoher epitaktischer Qualität ist es wichtig, die Stöchiometrie und Beschaffenheit der Targets zu überwachen. Der große Unterschied der Morphologie der Targetoberfläche zwischen bestrahlten und unbestrahlten Bereichen wird in Abb. 3.7 veranschaulicht. Auf Abb. 3.7 a) ist ein Bereich des Targets nach mehrfachen Abrastern der Fläche mit dem Laserspot zu erkennen. Im Vergleich zur polykristallinen Oberflächenstruktur in b) ist die Ausbildung von Zapfen und das Zusammenschmelzen der Oberfläche zu erkennen. Da die Zapfenbildung zur Ablation von sogenannten Droplets führen kann, wird die Targetoberfläche mit dem Laserspot abgerastert [60, 61]. Dies geschieht durch eine gleichzeitige lineare Bewegung der Fokus-Linse direkt vor dem Einschussfenster und eine Rotation des Targets. Beide Bewegungen werden durch ein Programm gesteuert, welches gewährleistet, dass in einem kreisförmigen Bereich von etwa $1,5 \text{ cm}^2$ in der Mitte des Targets die Bestrahlung gleichmäßig ist. Der Spot des Lasers wird auf die Targetoberfläche fokussiert, um die gewünschte

Energieflächendichte in einem homogenen Bereich zu gewährleisten. Die Spotgröße wird dabei auf 6-12 mm² eingestellt, da der Spot in dieser Größe eine homogene Energieflächendichte in der bestrahlten Fläche aufweist. Zur Berechnung dieser Energieflächendichte muss berücksichtigt werden, dass die Laserenergie im Strahlengang an jedem optischen Bauteil, sowie am Einschussfenster verringert wird. Diese Verluste lassen sich durch eine Messung der Laserenergie direkt über der Targetoberfläche bestimmen.

Da die Stöchiometrie des verwendeten Targets von großer Bedeutung für die Qualität und strukturellen und multiferroischen Eigenschaften der dünnen Schichten ist, wurden alle Targets mit den vorhandenen Möglichkeiten der Arbeitsgruppe selbst hergestellt. Dazu wurde zu Beginn ein Target mit dem atomaren Verhältnis 1:1:3 Bi:Fe:O hergestellt. Bi_2O_3 und Fe_2O_3 wurden in Pulverform präzise abgewogen, um eine Gesamtpulvermenge von etwa 20 g zu erhalten. Die benötigten Mengen wurden errechnet, um bei der Mischung der Pulver ein Molverhältnis von 1:1 zwischen Bi und Fe zu gewährleisten. Die Pulver wurden in einem Mörser gemischt, bis sich eine homogene Konsistenz einstellte. Dieses Pulver wurde in einem Ofen bei 750 °C im Sauerstofffluss für zehn Stunden getempert. Um eine homogene Mischung des Pulvers zu garantieren wurde das Pulver erneut zerstoßen. Das Pulver wurde im Folgenden mit Hilfe einer speziellen Targetpresse zu kreisförmigen Targets mit einem Durchmesser von 26 mm gepresst. Diese Targets wurden dann zum zweiten Mal bei 850 °C für 12 Stunden getempert [62]. Nach langsamen Abkühlen konnten die Targets in die Laserablationskammer implementiert werden. Aus der Fertigung eines ersten Targets, entstanden in einer Serie dünne Schichten, welche ein polykristallines Wachstum aufwiesen.

Dies konnte auf eine nicht ausreichend präzise Stöchiometrie der Filme zurückgeführt werden. Auch in der Literatur sind entsprechende Hinweise zu finden, dass geringe Abweichungen in der Stöchiometrie große Auswirkungen auf die Eigenschaften der Schichten haben [45]. Eine Analyse der Stöchiometrie von Filmen und Targets wurde mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX -Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) vorgenommen. Bei dieser Methode werden mit Hilfe von einem fokussierten Elektronenstrahl die Atome des zu untersuchenden Materials zur Aussendung der für sie charakteristischen Röntgenstrahlung angeregt. Dies lässt eine Analyse des Verhältnisses von Eisen zu Bismut zu. Begrenzt wird die Analysegenauigkeit an dünnen Schichten durch die Informationstiefe von etwa einem Mikrometer, was bewirkt, dass die Analyse der Schichten durch den Einfluss des Substrats überlagert wird. Um diesen Effekt zu minimieren, wurden BFO-Schichten einer Dicke von 300 nm hergestellt. Diese zeigten einen Mangel an Bismut in den Schichten von etwa 20 %. Die Analyse der Targets ergab eine noch größere Abweichung vom Verhältnis 1:1 zwischen Bismut und Eisen. Hier wurde der Bismutgehalt an vom Laser bestrahlten Bereichen mit unberührten Bereichen verglichen. Dies ergab einen deutlichen Mangel an Bismut von bis zu 40 %. Die Richtung der Abweichung entspricht den Erwartungen, da durch den Laserbeschuss elementares Bi entsteht, das einen sehr hohen Dampfdruck besitzt. Diese Beobachtung stimmt auch mit Ergebnissen von Béa et al. überein [45]. Die absolute Höhe der Abweichung ist nicht als signifikant anzusehen, da die Topographien der Oberflächen, wie in Abbildung 3.7 zu erkennen, deutlich voneinander abweichen. Weiterhin wurde ein Target an einer bestrahlten Stelle gebrochen und vergleichend wurde ein Linien-Scan von der Oberfläche in die tieferen Bereiche des Targets vorgenommen. Der Scan ergab keine messbare Variation des Bi:Fe-Verhältnisses entlang der Scan-Richtung. Daraus lässt sich schließen, dass der Bismutgehalt nur in einem sehr dünnen Bereich an der Oberfläche von der angestrebten Stöchiometrie abweicht.

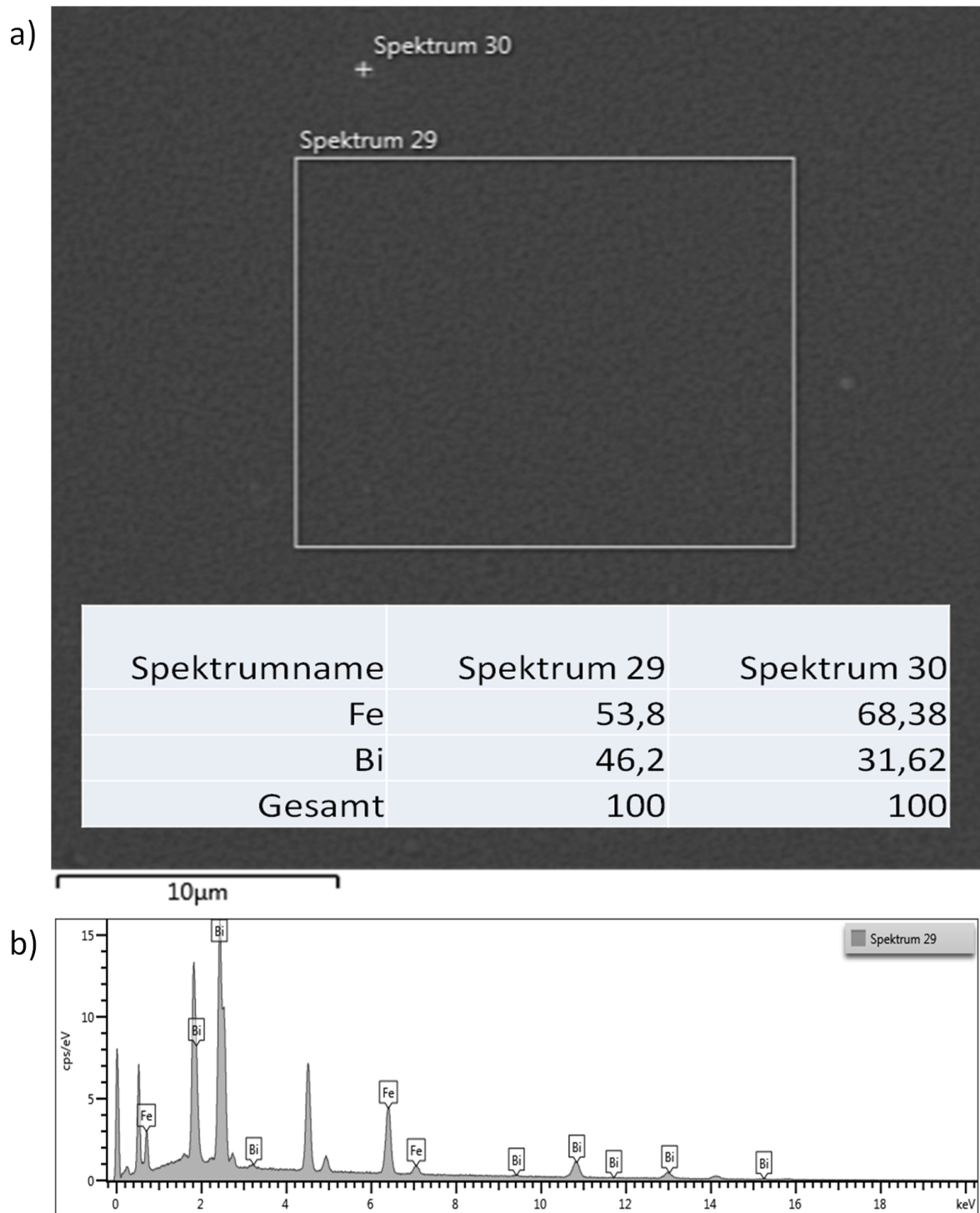


Abbildung 3.8: a) Elektronenmikroskopie einer BFO (300 nm)/STO-Probe. b) Spektrum der charakteristischen Röntgenstrahlung, das im rechteckigen Bereich des Spektrum 29 aufgenommen wurde.

Zusätzlich zu dem polykristallinen Wachstumsmodus weisen die Filme des ersten Targets nur eine schwache ferroelektrische Polarisierung auf. Ein Vergleich der ferroelektrischen Eigenschaften von dünnen Schichten der verschiedenen Targets folgt in einem späteren Abschnitt. Diese Beobachtungen führten zur Herstellung eines neuen Targets mit einem Verhältnis von Bismut zu Eisen von 1,20:1,00. Daraus resultierte eine Änderung des Wachstumsmodus zu einer Mischung aus Lagen- und Inselwachstum und somit eine große Verbesserung der Filmeigenschaften. Die Schichten wachsen bei niedrigen Dicken in einem Step-flow Wachstumsmodus auf, der bei höheren Dicken in einen Stranski-Krastanov Modus übergeht. Abb. 3.8 zeigt eine Elektronenmikroskopie-Aufnahme einer 300 nm dicken BFO-Schicht auf einem TiO₂-terminierten STO-Substrat in (001)-Orientierung. Auf diesem Bereich wurde in dem markierten Rechteck ein Spektrum der charakteristischen Röntgenstrahlung aufgenommen. Der Bereich hat etwa eine Fläche von 200 μm². Die Elektronen wurden mit einer Spannung von 20 kV beschleunigt. Dabei wurden alle Maxima der Elemente Bi und Fe der dünnen Schicht ausgewählt und markiert. Da die Informationstiefe höher ist als die Dicke der Schichtdicke, sind zusätzlich zu den genannten Maxima noch die von Sr und Ti im Spektrum zu erkennen, da der dünne Film auf einem STO-Substrat deponiert ist. Das Fe:Bi-Verhältnis innerhalb des roten Rechtecks beträgt 1,15:1, was für einen leichten Überschuss an Eisen in den Filmen spricht. Weiterhin wurden mehrere der Partikel auf der Oberfläche auf ihre Stöchiometrie untersucht. Das erste Spektrum wurde an dem mit einem weißen Kreuz markierten Partikel (Spektrum 30) aufgenommen. Eine Messung auf diesem Partikel ergab ein Fe:Bi-Verhältnis von 4:1. Das könnte dafür sprechen, dass es sich bei dem Partikel um eine reine Eisenoxidverbindung, wie Fe₂O₃, handelt [45]. Dies steht im Einklang mit dem leichten Überschuss an Eisen der dünnen Schichten. Anzumerken ist, dass durch diese Messung nur Tendenzen in der Stöchiometrie ausgemacht werden können, dass sie aber keine Rückschlüsse auf die absoluten Werte zulassen. Die Gründe dafür sind die erwähnte Informationstiefe und die Sensitivität auf die Oberflächentopographie.

Die Depositionsparameter zur Herstellung erster BiFeO₃-Schichten sind in Tabelle 3.1 zu erkennen. Die dünnen BFO-Schichten wurden bei einer Energiedichte von 1,2 J/cm² deponiert, was bei einer Laserrepetitionsrate von 5 Hz zu einer Depositionsrate von 1-1,5 Å/s führte. Depositionsdruck und Substrattemperatur wurden sehr präzise überwacht und eingestellt, da schon kleine Änderungen zur Ausbildung von Fremdphasen führen können.

Parameter	Wert
p_B [mbar]	$5 \cdot 10^{-8}$
T_{Sub} [°]	580
E_{Fl} [J/cm ²]	1, 2
f [Hz]	5
r_{Dep} [Å/s]	1, 16
p_{Dep} [mbar]	$8 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 3.1: Depositionsparameter für BFO.

Die angegebenen Depositionsparameter wurden unter Optimierung des Depositionsdrucks und Substrattemperatur mit den in der Literatur vorhandenen Angaben als Startwerte für den Optimierungsprozess ermittelt [63, 64, 65]. Abb. 3.9a) zeigt ein Diffraktogramm eines BFO-Films einer Dicke von 80 nm, deponiert auf einem TiO₂-terminierten STO-Substrat in

(001)-Orientierung unter Verwendung der angegebenen Parameter. Die Positionen der Intensitätsmaxima der dünnen Schicht sind durch B gekennzeichnet, Substratmaxima durch S. Die exakte Position des Maximums kann durch Simulation der Form des Maximums ermittelt werden. Daraus ergibt sich für die Gitterkonstante des dünnen Films senkrecht zur Substratoberfläche ein Wert von 4,08 Å. Dieser Wert weicht um 2,8 % von der relaxierten Gitterkonstanten einer Volumenprobe von BFO ab [19]. Den daraus resultierenden Symmetrien und der Analyse der Verspannung zwischen Substrat und dünner Schicht wird im Folgenden ein eigener Abschnitt gewidmet.

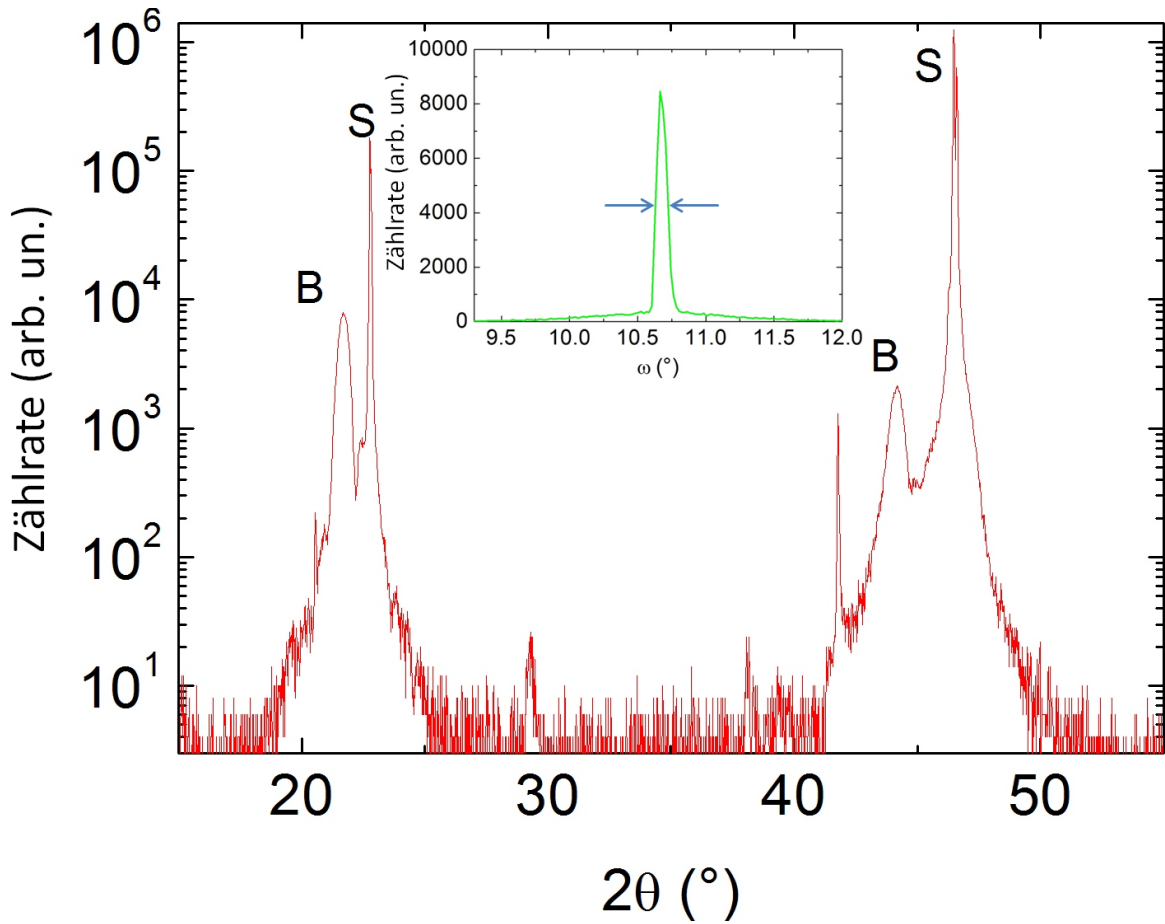


Abbildung 3.9: Röntgendiffraktogramm einer BFO (80 nm)/STO-Probe. Der Inset zeigt einen ω -Scan des (001)-Reflexes von BFO der gleichen Probe.

$$\Delta(2\theta) = \frac{S\lambda}{k \cos \theta_0} \quad (3.2)$$

Weiterhin lässt sich aus der Breite des markierten Maximums des dünnen Films bei halber Intensität (FWHM - Full Width at Half Maximum) mit Hilfe der Scherrer-Formel 3.2 Informationen über die Kristallitgröße gewinnen [66]. S bezeichnet den Scherrerformfaktor, der hier näherungsweise auf 1 gesetzt wird, $\lambda=1,54062$ Å die Wellenlänge der angewandten Röntgenstrahlung und θ_0 den Winkel des untersuchten Reflexes. Obwohl die die beiden Maxima von

$K_{\alpha 1,2}$ hier nicht aufgelöst sind, wurde die Breite des Maximums durch eine Überlagerung der beiden Reflexe simuliert. Mit diesem Wert und $\Delta(2\theta)=0,48^\circ$ lässt sich die minimale Größe des kohärent streuenden Bereichs in dieser Probe zu 20 nm bestimmen.

Abb. 3.9 zeigt im Inset einen ω -Scan des (001)-Reflexes der dünnen BFO-Schicht der gleichen Probe. Diese Rocking-Kurve zeigt einen FWHM-Wert von $0,09^\circ$. Ein hoher Wert würde auf eine nicht einheitliche Orientierung des Films hinweisen und würde somit ein Filmwachstum nach Frank-van-der-Merwe ausschließen. Der beobachtete niedrige Wert deutet auf eine sehr einheitliche Orientierung der Kristallite des dünnen Films im Bezug auf die Orientierung des Substrates hin. Ein Vergleich mit dem FWHM-Wert von $0,06^\circ$ des dazugehörigen Substratmaximums zeigt, dass die Abweichung der Werte voneinander sehr klein ist. Begrenzt wird der Wert des Substrats durch das Auflösungsvermögen der Röntgenanlage. Weiterhin wurde der FWHM-Wert der Rocking-Kurve des (001)-Reflexes der BFO-Schicht in einem Dickenintervall von 30 - 150 nm untersucht. Dabei wurde nur eine Abweichung von $0,02^\circ$ zwischen der dünnsten und der dicksten Probe festgestellt. Dies deutet auf ein in diesem Dickenintervall sehr gut orientiertes Wachstum hin.

Abb. 3.10 zeigt den Vergleich der Röntgendiffraktogramme zweier Proben, die mit Ausnahme des Depositionsdrucks bei identischen Bedingungen hergestellt wurden. Der Druck wurde um eine Größenordnung unter- und oberhalb der Startwerts von 1×10^{-2} mbar zur Optimierung [63] variiert. In beiden Fällen sind die übereinstimmenden (00 l)-Filmreflexe zu erkennen. Dies deutet auf Wachstum in der verspannten Phase von BFO auf STO in (001)-Orientierung hin. Es ist auch zu erkennen, dass ein zu hoher Depositionsdruck zur Ausbildung einer Fremdphase führt. Diese wurde als Bi₂O₃ (BO) identifiziert [63]. In der hier untersuchten Probe liegt das Maximum von BO in ähnlicher Intensität wie das Maximum von BFO vor, was auf eine starke Ausprägung des BO-Wachstums spricht. Die Ausbildung dieser Phase ist aus mehreren Gründen unvorteilhaft. Zum einen stört die Ausbildung von BO-Phasen das Wachstum von BFO als einkristallinen Film. Weiterhin ist BO ein guter elektrischer Leiter [63] und stört so sowohl die Messung dielektrischer Parameter, sowie Piezokraftmikroskopie Messungen. In Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen wurde der Optimalwert für den Depositionsdruck zu $1,0 \times 10^{-2}$ mbar ermittelt.

Eine Erhöhung der Substrattemperatur führte ab etwa 620°C zur Ausbildung von Fe₂O₃-Phasen [63]. Da diese ein magnetisches Moment besitzen und ebenfalls das einkristalline Wachstum von BFO stören, ist auch deren Ausbildung zu vermeiden. Daraus ergibt sich ein sehr begrenzter Temperaturbereich von etwa $560\text{-}600^\circ$ für die Deposition einkristalliner BFO-Schichten in (001)-Orientierung [63]. Die Laserenergie wurde möglichst niedrig gewählt, um die Anzahl der ablatierten Atome und Moleküle pro Puls zu minimieren und so die Wachstumseigenschaften zu verbessern. Dabei darf die Laserenergie nicht unter die Ablationsschwelle des Materials gesenkt werden, da sonst eine stöchiometrische Deposition der Elemente nicht mehr gewährleistet ist [63]. Die Depositionsrate wurde in einem Bereich gewählt, der einen niedrigen Leckstrom durch die BFO-Schicht gewährleistet [67, 68].

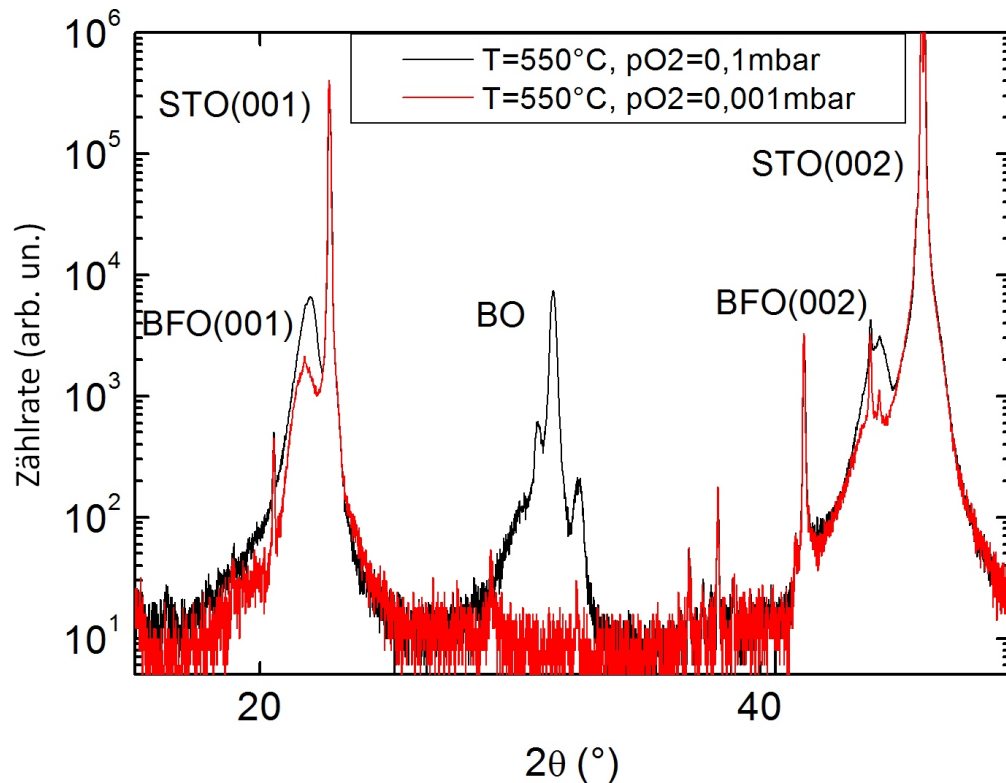


Abbildung 3.10: Röntgendiffraktogramm von zwei BFO (50 nm)/STO-Proben, die unter Verwendung verschiedener Sauerstoffdrücke während der Deposition hergestellt wurden.

Vor der Deposition wurde die Oberfläche der Substrate nasschemisch behandelt, um eine einheitliche TiO_2 -Terminierung und die Ausbildung klarer Stufen auf der Substratoberfläche zu erhalten. Eine genaue Beschreibung dieses Präparationsprozesses ist in dem Abschnitt zur heteroepitaktischen Deposition von LaAlO_3 zu finden. Abb. 3.11 zeigt den Vergleich der Röntgendiffraktogramme zweier BFO-Filme auf einem TiO_2 -terminierten und einem unpräparierten STO-Substrat. Die schwarze, rote und grüne Messkurve korrespondiert zu den Datenpunkten einer 80 nm dicken BFO-Schicht auf einem unpräparierten STO-Substrat, auf einem präparierten Substrat und eines STO-Substrats in (001)-Orientierung. Dabei stimmen die Kurven der beiden dünnen Filme sehr gut überein und zeigen die (00 l)-Reflexe von Film und Substrat. Die Erwartung, dass das Filmwachstum durch die Präparation der Substrate verbessert wird, konnte hier nicht bestätigt werden, da der Reflex von Bi_2O_3 nach Normierung der beiden Kurven sogar leicht stärker bei dem Film auf dem präparierten Substrat auftritt. Da beide Substrate gleichzeitig auf einem Heizerblock präpariert wurden und die BFO-Schichten simultan deponiert wurden, sind Parametervariationen während der Deposition auszuschließen. Allerdings lassen sich aus dieser Analyse keine weiteren Rückschlüsse auf die Symmetrien oder das kristalline Wachstum ziehen. Dafür wäre eine Untersuchung der Proben mit Hilfe von Vierkreisdiffraktometrie nötig. Da im Besonderen bei sehr dünnen Schichten die Stufenstruktur auf der Oberfläche reproduziert wird und die Präparation von sehr dünnen Zwischenschichtsystemen eine reproduzierbare Oberflächenbeschaffenheit erfordert, wurden im Folgenden alle Schichten auf TiO_2 -terminierten Substraten deponiert.

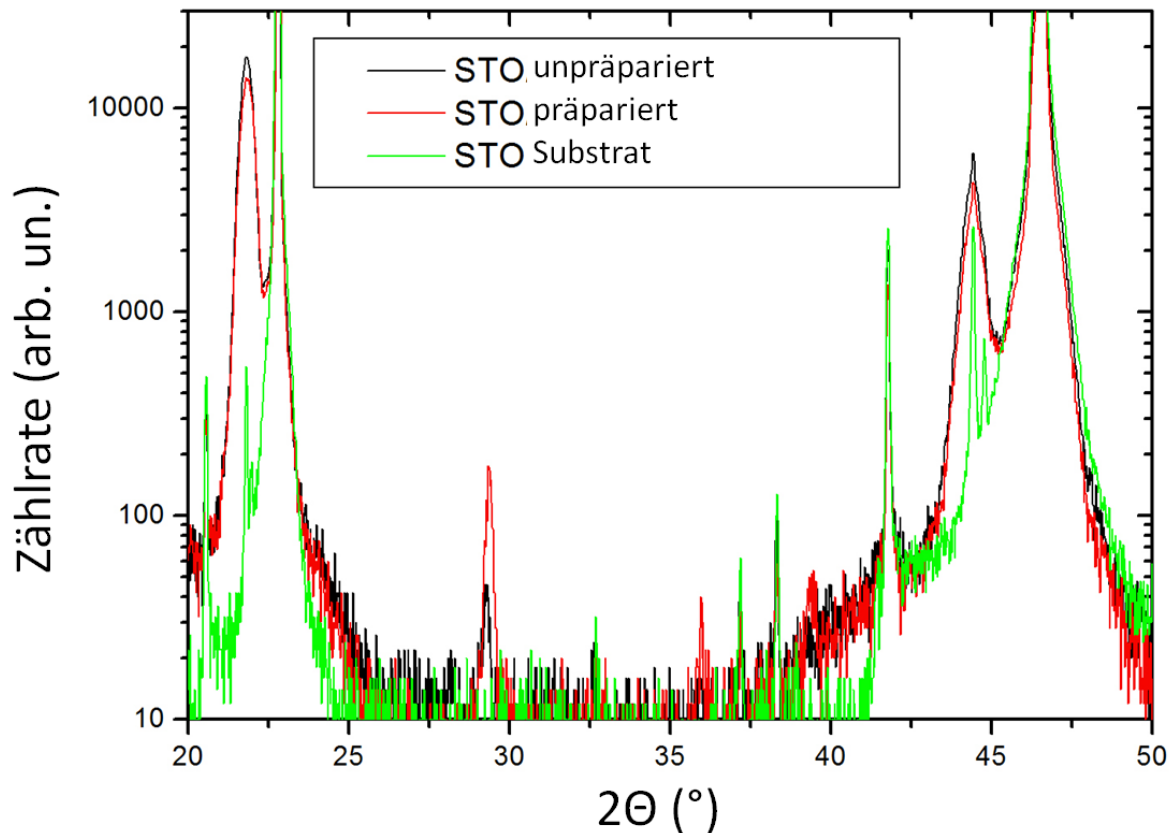


Abbildung 3.11: Röntgendiffraktogramm einer BFO (80 nm)/STO-Proben auf einem TiO_2 -terminierten Substrat (rot), auf einem unpräparierten STO-Substrat (schwarz) und eines STO-Substrat (grün).

Zur Verifikation der magnetischen Eigenschaften der dünnen BFO-Schichten wurde eine SQUID-Magnetometrie-Messung an einer 80 nm dicken BFO-Schicht auf einem STO-Substrat in (001)-Orientierung durchgeführt. Volumenproben weisen eine antiferromagnetische Ordnung auf. Die Auswertung dieser Daten ergab keine messbare Magnetisierung und keine Hinweise auf ein resultierendes ferromagnetisches Moment.

Im Folgenden wurde die Oberflächenrauigkeit der BFO-Schichten untersucht. Abb. 3.12 a) zeigt dazu eine Oberflächentopographie einer BFO (15 nm)/STO-Probe in (001)-Orientierung. Die Topographie zeigt Terrassen, deren Höhenunterschied einer Einheitszelle entspricht. Zusätzlich sind Bereiche zu beobachten, die geschichtete Strukturen aufweisen. Das Schichtwachstum tritt nur in kleinen Bereichen auf und nicht in zusammenhängender Form auf der Oberfläche. Daraus kann bei dieser Probe auf eine Koexistenz von Schicht- und Inselwachstum geschlossen werden. Diese Beobachtung konnte durch Untersuchungen an Proben verschiedener Dicken bestätigt werden. Während Schichten mit einer Dicke deutlich unter 10 nm eine Oberfläche aufweisen, die auf einen step-flow Wachstumsmodus hindeuten, nimmt bei Proben von deutlich höherer Dicke die Inselbildung stark zu. Diese starke Abhängigkeit der Oberflächentopographie von der Dicke der BFO-Schichten deutet auf einen großen Einfluss von heteroepitaktischer Verspannung auf den Wachstumsmodus hin.

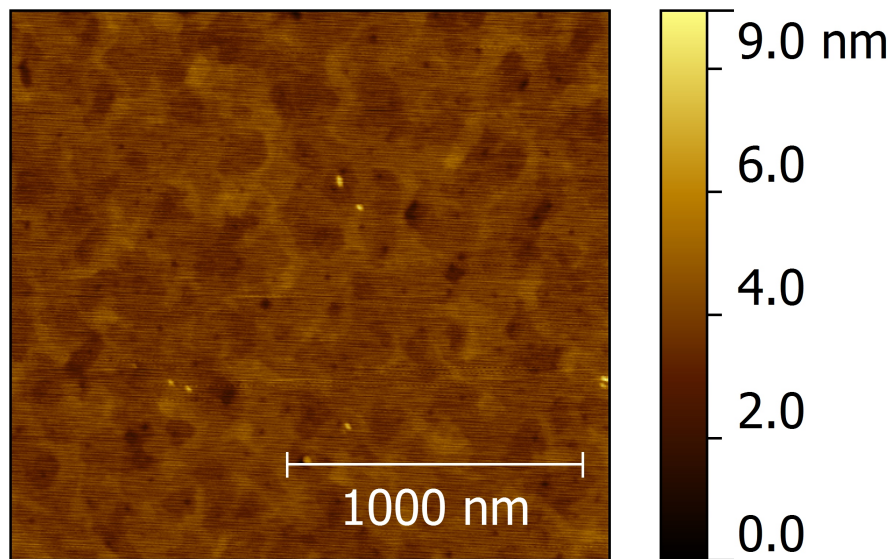


Abbildung 3.12: AFM-Oberflächentopographie einer BFO (15 nm)/STO-Probe in (001)-Orientierung.

3.5 Einfluss epitaktischer Verspannung auf die strukturellen Eigenschaften von BFO

Mit den gegebenen Substraten in (001)-Orientierung und deren Gitterkonstanten werden BFO-Filme unter epitaktischer Verspannung deponiert. Das bedeutet, dass die Gitterkonstanten der dünnen Schicht und des Substrats nicht vollkommen identisch sind und dieser Unterschied zu einer Anpassung der Kristallstruktur des dünnen Films an die des Substrats führen kann [69]. Diese Änderungen variieren stark abhängig von der Dicke der dünnen Schicht und der Differenz der beiden Gitterkonstanten [70]. Erste Hinweise auf eine solche Abhängigkeit konnten bereits durch Oberflächentopographien im letzten Abschnitt erbracht werden. Beim Wachstum von BFO mit einer pseudokubischen Gitterkonstanten von $3,96 \text{ \AA}$ auf STO mit einer Gitterkonstanten von $3,905 \text{ \AA}$ in (001)-Orientierung tritt ein relativer Unterschied der Gitterkonstante von 1,4 % auf [17]. Da dies zur Kompression des Gitters des dünnen Films in der Ebene der Substratoberfläche führen kann, spricht man hier von kompressiver Verspannung. Dies wird in Abbildung 2.4 b) veranschaulicht.

Untersuchungen der Reflexe der dünnen Schicht mit Hilfe von Vierkreisdiffraktometrie eröffnen vielfältige Möglichkeiten zur Analyse der Gitterkonstante der dünnen Schicht, sowohl in der Ebene der Probenoberfläche, als auch senkrecht dazu. Abb. 3.13 zeigt einen Konturplot der Streuintensität in der hl -Ebene im reziproken Raum einer BFO (50 nm)/STO-Probe, der mit Hilfe eines Vierkreisröntgendiffraktometers aufgenommen wurde. Die x-Achse zeigt in h -Richtung des reziproken Gitters, während die y-Achse in l -Richtung des reziproken Gitters des Substrats zeigt. Beide Achsen sind auf das Gitter und die Gitterkonstante des Substrats, in diesem Fall STO in (001)-Orientierung, normiert. Das obere Maximum ist dem (002)-Reflex des Substrats zuzuordnen. Darunter auf der vertikalen $h=0$ Achse liegt der (002)-Reflex der dünnen BFO-Schicht.

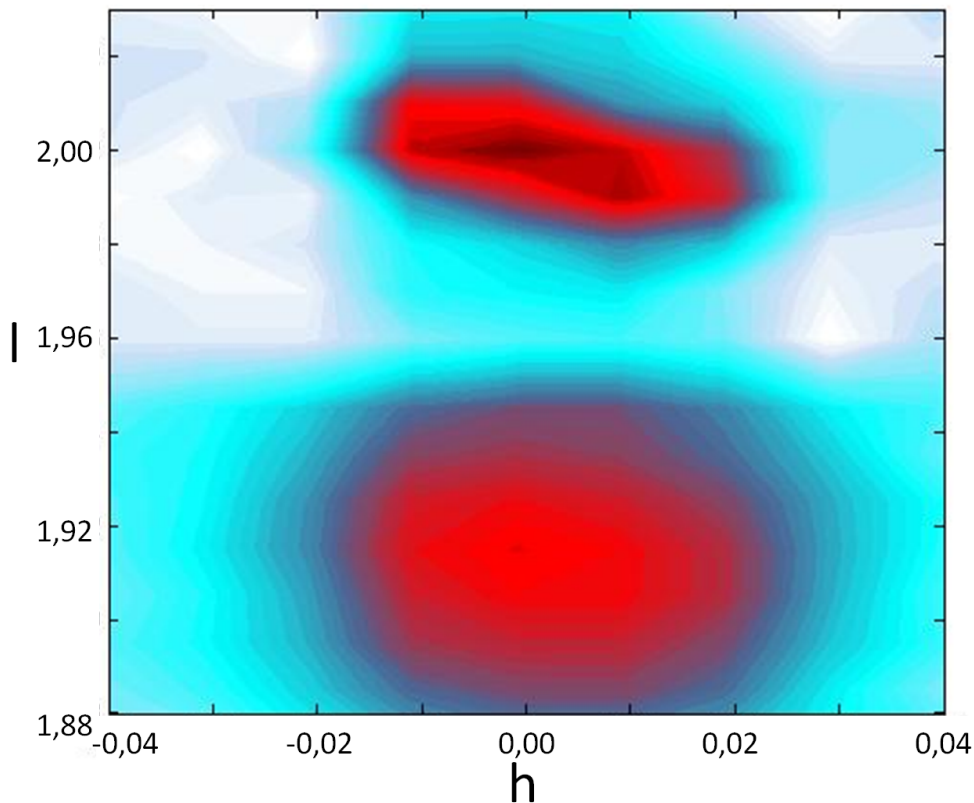


Abbildung 3.13: Konturplot der Streuintensität in der hl -Ebene im reziproken Raum einer BFO (50 nm)/STO-Probe um den (002)-Reflex des STO-Substrats.

Das deutet darauf hin, dass der dünne Film cube-on-cube aufwächst. Das heißt, dass die Kristallstruktur der dünnen Schicht sich vollständig an das Gitter des Substrats in der Ebene anpasst. Unter der Erhaltung des Volumens der EZ von BFO von $62,10 \text{ \AA}^3$ würde dies zu einer Vergrößerung der Gitterkonstante senkrecht zur Substratebene zu $4,07 \text{ \AA}$ führen, was genau mit dem Wert, der aus der Zweikreisröntgendiffraktometrie ermittelt wurde, übereinstimmt. Der hier gemessene Wert von $l=1,92$ korrespondiert zu einer Gitterkonstanten von $4,10 \text{ \AA}$, der im Rahmen der Ungenauigkeit der Bestimmung der Lage des Reflexes von $\pm 0,005$ mit dem Wert von $4,07 \text{ \AA}$ im Einklang steht.

Zusätzlich wurde der (103)-Reflex von BFO, deponiert auf STO in (001)-Orientierung, untersucht. Diese Messung wurde durchgeführt, um Symmetrien zu untersuchen, deren Auftreten am (002)-Reflex nicht zu beobachten sind, da die Untersuchung der (001)-Reflexe keine direkten Information zu Verspannung der Gitterkonstante in der Ebene der Substratoberfläche enthält. In Abb. 3.14 a) ist ein Konturplot der Streuintensität im reziproken Raum in der hl -Ebene um den (103)-Reflex von Film und Substrat einer BFO (80 nm)/STO-Probe zu erkennen. Das Koordinatensystem dieser und der folgenden Bilder im reziproken Raum ist auf das Kristallgitter des jeweiligen Substrats normiert. Demnach ist im oberen Bereich des Bildes des (103)-Reflex des Substrats zu erkennen, darunter bei $l=2,85$ der Reflex der dünnen Schicht. Da hier nur eine leichte Verschiebung in h -Richtung zur $l=3$ Achse sichtbar ist, deutet dies auf ein nahezu vollständig verspanntes cube-on-cube Wachstum in einer tetragonalen Symmetrie der Einheitszelle hin.

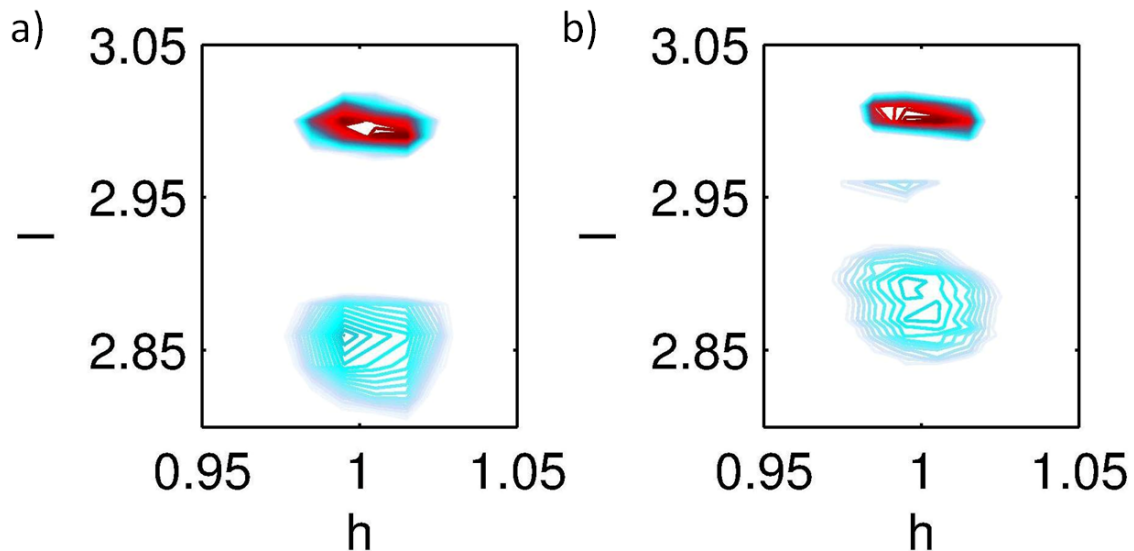


Abbildung 3.14: a) Konturplot der Streuintensität in der hl -Ebene im reziproken Raum einer BFO(80 nm)/STO-Probe um den (103)-Reflex des STO-Substrats. b) Konturplot der Streuintensität in der hl -Ebene im reziproken Raum einer BFO (120 nm)/STO-Probe um den (103)-Reflex des STO-Substrats.

Abb. 3.14 b) zeigt einen Konturplot der Streuintensität in der hl -Ebene im reziproken Raum einer BFO (120 nm)/STO-Probe um den (103)-Reflex des STO-Substrats. Analog zu Abb. 3.14 a) ist im oberen Bereich der (103)-Reflex des Substrats zu sehen. Im unteren Bereich der Abbildung ist der (103)-Reflex der BFO-Schicht um die Position von $l=2,86$ zu erkennen. Im Gegensatz zu a) ist dieses Maximum aufgespalten, was auf eine unterschiedliche Symmetrie der Einheitszelle von BFO hindeutet. Diese Verschiebung kann auf eine Relaxation der tetragonalen zur rhomboedrischen Phase von Volumenproben zurückgeführt werden. Die Aufspaltung kann in eine Verkipfung um $0,6^\circ$ umgerechnet werden, was in Übereinstimmung mit den in der Literatur gefundenen Werten für die Verkipfung der rhomboedrischen Einheitszellen zueinander steht [19, 38]. Daraus lässt sich schließen, dass in einem Bereich zwischen den Dicken der beiden untersuchten Proben eine Relaxation von einer tetragonalen Symmetrie zu der rhomboedrischen Symmetrie von Volumenproben stattfindet [19, 38]. Dies kann durch einen Übergang im Wachstumsmodus von Lagen- zu Inselwachstum, wie in b) zu c) von Abb. 2.4 veranschaulicht wird, erklärt werden.

Aus den bisherigen Ergebnissen lässt sich bereits erkennen, dass epitaktische Verspannung einen großen Einfluss auf die Kristallstruktur von dünnen Filmen ausübt. Eine Möglichkeit zur Analyse des Wachstumsmodus unter einer noch größeren Verspannung bietet sich in der Benutzung von LaAlO_3 (LAO)-Substraten in (001)-Orientierung [71]. Im Weiteren wird das heteroepitaktische Wachstum von BFO auf verschiedenen Substraten unter Steigerung der kompressiven Verspannung untersucht. Die Deposition dieser Proben erfolgt mit den gleichen Depositionsparametern wie beim Wachstum auf STO-Substraten. Die LAO-Substrate wurden nicht weiter präpariert, um die Oberfläche zu verbessern. Lanthanaluminat hat eine pseudokubische Gitterkonstante von $3,82 \text{ \AA}$ und unterscheidet sich so um $4,5 \%$ von der pseudokubischen Gitterkonstante von BFO von $3,97 \text{ \AA}$ in Volumenform. Dies lässt unter der Annahme

einer tetragonalen Verspannung der Einheitszelle von BFO eine Gitterkonstante von $4,27 \text{ \AA}$ senkrecht zur Ebene der Substratoberfläche erwarten. Abb. 3.15 zeigt zwei Röntgendiffraktogramme. Zum Vergleich werden die $2\theta/\omega$ -Scans zweier BFO-Schichten der gleichen Dicke von 80 nm , deponiert auf STO (rot) und LAO (grün), gezeigt. Die Positionen der Maxima der (001)- und (002)-Reflexe des Films auf STO korrespondieren zu dem bereits erwähnten Wert für die Gitterkonstante von $4,07 \text{ \AA}$. Aus der Position der Reflexe der BFO-Probe auf LAO lässt sich ein Wert von $4,65 \text{ \AA}$ für die Gitterkonstante senkrecht zur Ebene der Substratoberfläche ermitteln. Da diese tetragonale Symmetriestörung über die Volumenerhaltung hinausgeht, wird diese Phase in der Literatur supertetragonal genannt [72, 73, 74]. Vergleichsmessungen ergaben, dass diese Phase bis über eine Probendicke von 150 nm , ohne eine feststellbare Relaxation, zu beobachten ist [75]. Die Erforschung dieser Phase ist auch im Hinblick auf die ferroelektrischen Eigenschaften vielversprechend, da die supertetragonale Phase eine erhöhte ferroelektrische Polarisation besitzt. Ricinchi et al. berichten von Werten von bis zu $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [76].

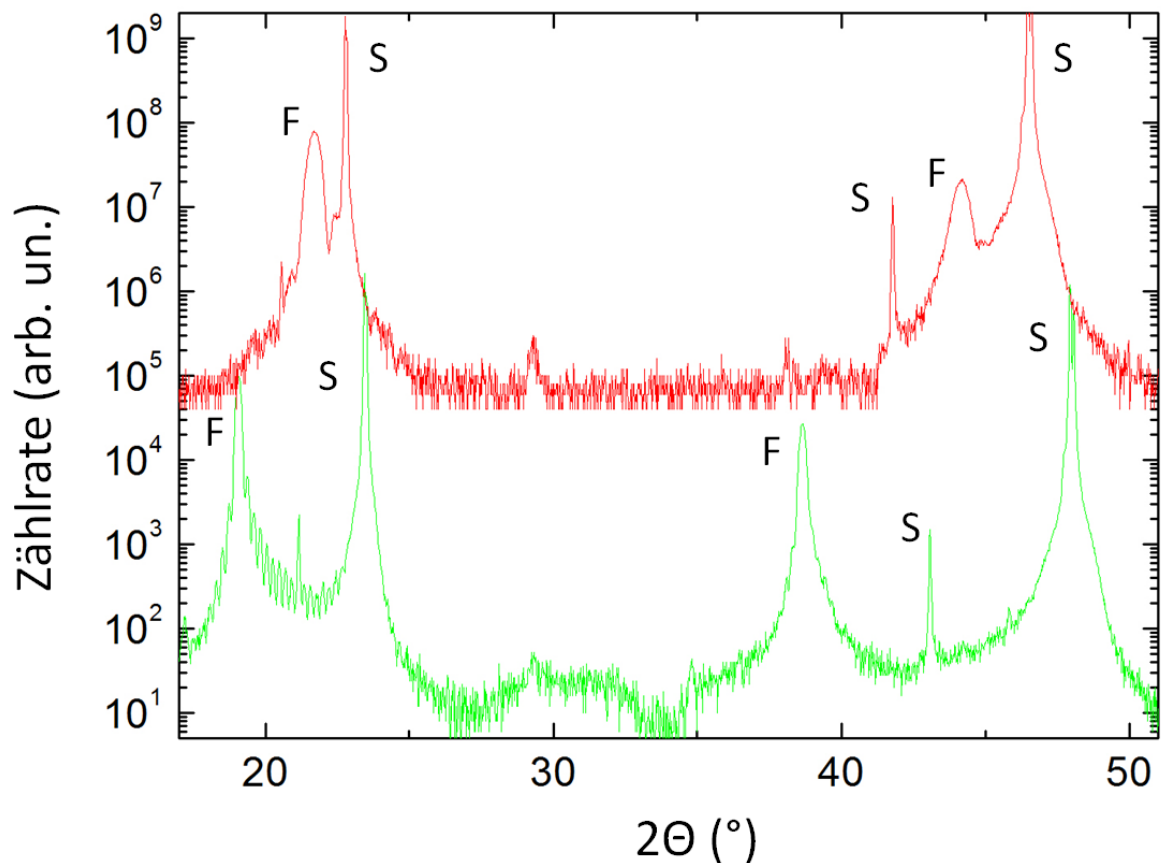


Abbildung 3.15: Röntgendiffraktogramm einer BFO (80 nm , rot)/STO-Probe und einer BFO (80 nm , grün)/LAO-Probe.

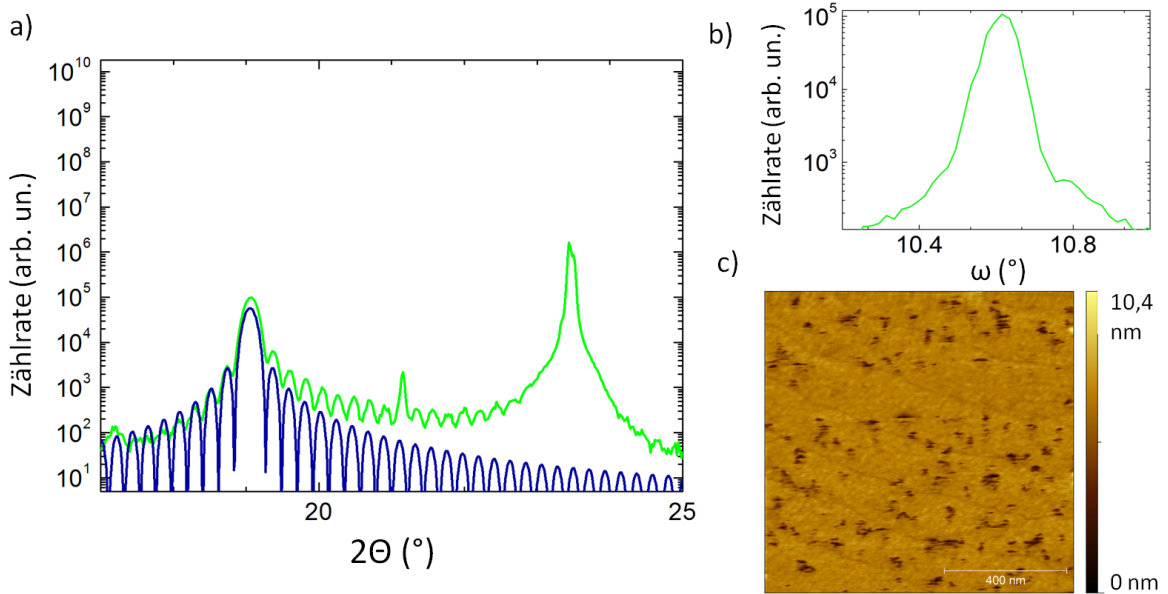


Abbildung 3.16: a) Röntgendiffraktogramm um den (001)-Reflex einer BFO(80 nm)/LAO-Probe (grün). b) ω -Scan des (001)-Reflexes von BFO dieser Probe. c) AFM-Oberflächentopographie dieser Probe.

Weiterhin wurde eine Analyse des (001)-Reflexes der oben dargestellten Probe durchgeführt. Die Form des in 3.16 a) gezeigten (001)-Reflex des BFO Films auf einem LAO-Substrat kann durch eine Laue-Intensitätsverteilung (Gleichung 3.3) angepasst werden. Der Intensitätsverlauf wird in Abhängigkeit des Winkels θ angegeben.

$$I(\theta) = I_0 \frac{\sin^2\left(\frac{\frac{1}{2}N_z 4\pi \sin(\theta) d_z}{\lambda}\right)}{\sin^2\left(\frac{\frac{1}{2}4\pi \sin(\theta) d_z}{\lambda}\right)} \quad (3.3)$$

Hierbei ist die Anzahl der Einheitszellen der dünnen Schicht senkrecht zur Substratoberfläche durch N_z , die Gitterkonstante in der gleichen Richtung durch d_z und die Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlung (Cu K_α) als $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ gegeben. Abb. 3.16 a) zeigt den Bereich des Diffraktogramms von Abb. 3.15 um den (001)-Reflex von BFO. Durch Anpassen von Position und Breite der verschiedenen Intensitätssoszillationen der Laue-Intensitätsverteilung lässt sich die Dicke auf 178 Einheitszellen ermitteln. Daraus erhält man mit Hilfe der Gitterkonstanten von $4,65 \text{ \AA}$ eine Dicke von $82,7 \text{ nm}$, die gut mit dem Wert von 80 nm , der aus der Depositionsrate errechnet wurde, übereinstimmt. Zusätzlich ist das Auftreten der Laue-Oszillationen um einen Reflex der dünnen Schicht bereits ein Indikator für Wachstum mit einer hohen kristallinen Qualität. Der ω -Scan des gleichen Reflexes ist in Abb. 3.16 b) zu erkennen. Daraus lässt sich ein Wert für die FWHM von $0,08^\circ$ ermitteln, ein Wert der an die untere Auflösungsgrenze des Röntgendiffraktometers angrenzt. Ein Vergleich der Oberflächenstruktur mit der Oberfläche des LAO-Substrats ergibt, dass die Oberflächentopographie in Abb. 3.16 c) die Struktur der Substratoberfläche wieder gibt.

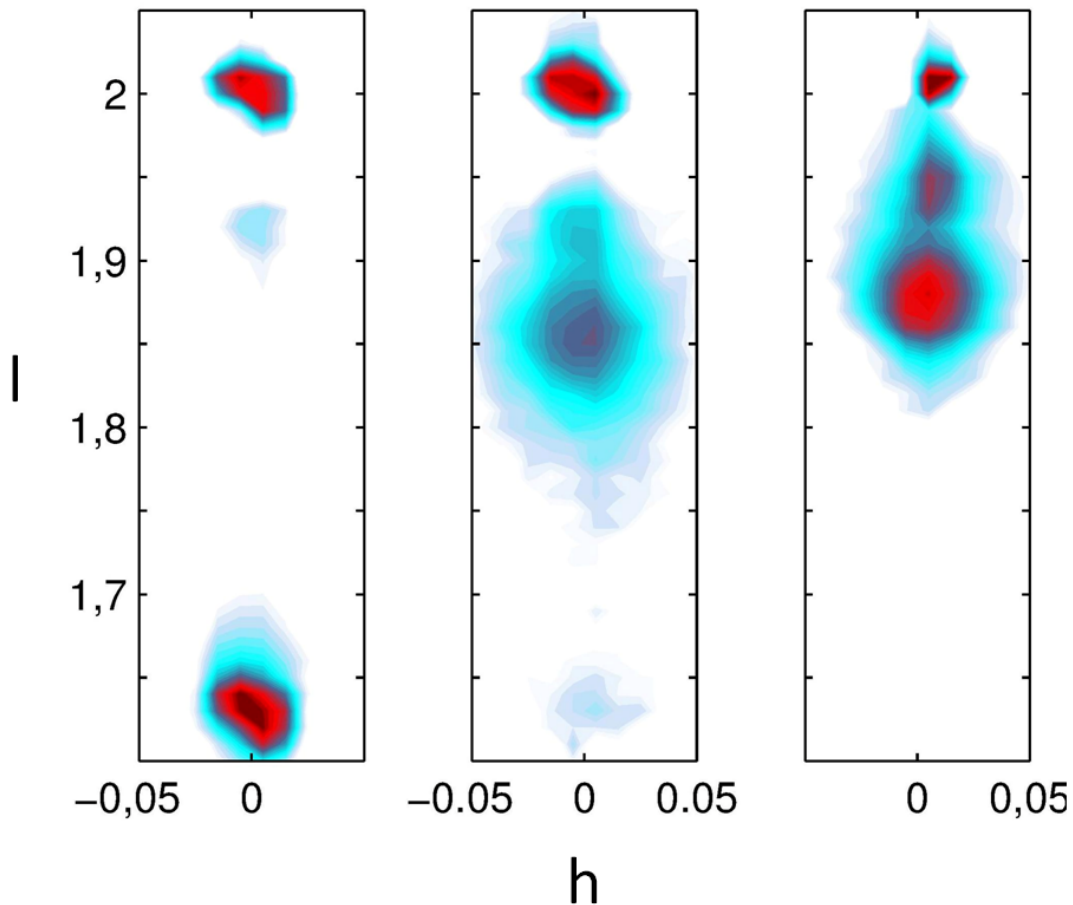


Abbildung 3.17: Konturplot der Streuintensität in der hl -Ebene im reziproken Raum um den (002)-Reflex von LAO von BFO-Proben einer Dicke von 80 nm und einer LSMO-Grundsicht von 0 nm, 5 nm und 20 nm (links nach rechts).

Die Oberfläche besitzt auf den Stufen eine Rauigkeit von deutlich unter 5 \AA . Zusammengefasst lässt sich bei dieser Probe ein nahezu einkristallines Wachstum in sehr guter Orientierung beobachten. Weiterhin kann aus der abgebildeten Stufenstruktur und der sehr guten Orientierung auf ein Wachstum im step-flow Wachstumsmodus geschlossen werden, bei dem sich die deponierten Atome bevorzugt an den Stufenkanten des Substrates beziehungsweise der bereits deponierten Schicht anlagern.

Eine weitere Untersuchung von Proben einer Dicke bis zu 150 nm ergab keine Änderungen in der Gitterkonstante oder Entstehung von weiteren Phasen, die auf Relaxation der supertetragonalen Phase hindeuten würden, wie sie bei dünnen Schichten unter Erhöhung der Dicke teilweise zu beobachten ist. Die Beobachtung dieser supertetragonalen Phase ist völlig unerwartet. Um mehr Informationen über die Verspannung zwischen Substrat und dünner Schicht zu gewinnen, wurden Proben hergestellt, die eine Schicht LSMO als Grundsicht besitzen. Die Charakterisierung von LSMO als dünne Schicht ist in Abschnitt 4.2 zu finden. Da es sich auch hier um ein Material in Perowskitstruktur mit einer sehr ähnlichen Gitterkonstanten von $3,84 \text{ \AA}$ handelt, ist epitaktisches Wachstum zu erwarten [49]. Zur Untersuchung des Einflusses der LSMO-Grundsicht auf die Verspannung und Relaxation des Kristallgitters von BFO,

werden im Folgenden Proben mit LSMO-Schichten verschiedener Dicke untersucht. Abbildung 3.17 zeigt eine Vierkreisdiffraktometriemessung von drei BFO-Schichten auf LAO-Substraten in (001)-Orientierung, deponiert mit einer Dicke von 80 nm. Es handelt sich um Konturplots der Streuintensität im reziproken Raum um den (002)-Reflex von LAO in der hl -Ebene. Dabei wurde die Dicke der Grundsicht LSMO von links nach rechts von 0 nm, auf 5 nm und auf 20 nm erhöht. Als Referenz wurde hier die pseudokubische Einheitszelle von LAO benutzt. Die linke Abbildung zeigt im oberen Bereich den (002)-Reflex des LAO Substrats, darunter auf der $h=0$ -Achse den stark ausgeprägten (002)-Reflex der supertetragonalen Phase bei $l=1,64$, was mit einer Gitterkonstanten von $4,65 \text{ \AA}$ korrespondiert.

Dazwischen befindet sich bei $l=1,92$ ein in der Intensität deutlich schwächerer Reflex. Dieser lässt sich zu einer schwach vorhandenen, senkrecht zur Ebene vollständig relaxierten Phase mit einer Gitterkonstanten von $3,97 \text{ \AA}$ zuordnen. Diese Phase wurde mit Hilfe von Zweikreisdiffraktometrie nicht detektiert und ist auch nicht in der Oberflächentopographie erkennbar. In dem mittleren Bild im reziproken Raum wurde eine LSMO-Grundelektrode einer Dicke von 5 nm verwendet. Dies führt zu einer starken Verminderung der Intensität der supertetragonalen Phase im Verhältnis zur linken Abbildung. Weiterhin werden auf der $h=0$ Achse zwei weitere Maxima beobachtet. Der Reflex bei $l=1,86$ entspricht einer Gitterkonstanten von $4,10 \text{ \AA}$ und könnte auf eine teilweise relaxierte Phase mit einer tetragonalen Symmetrie ähnlich zu einer Schicht dieser Dicke, deponiert auf einem STO-Substrat, schließen lassen. Das weitere Maximum bei $l=1,92$ tritt mit einer ähnlichen Gitterkonstanten auf, wie das schwache Maximum der BFO-Probe ohne LSMO-Schicht. Dies deutet darauf hin, dass diese vollständig relaxierte Phase auch in dieser Probe vorhanden ist.

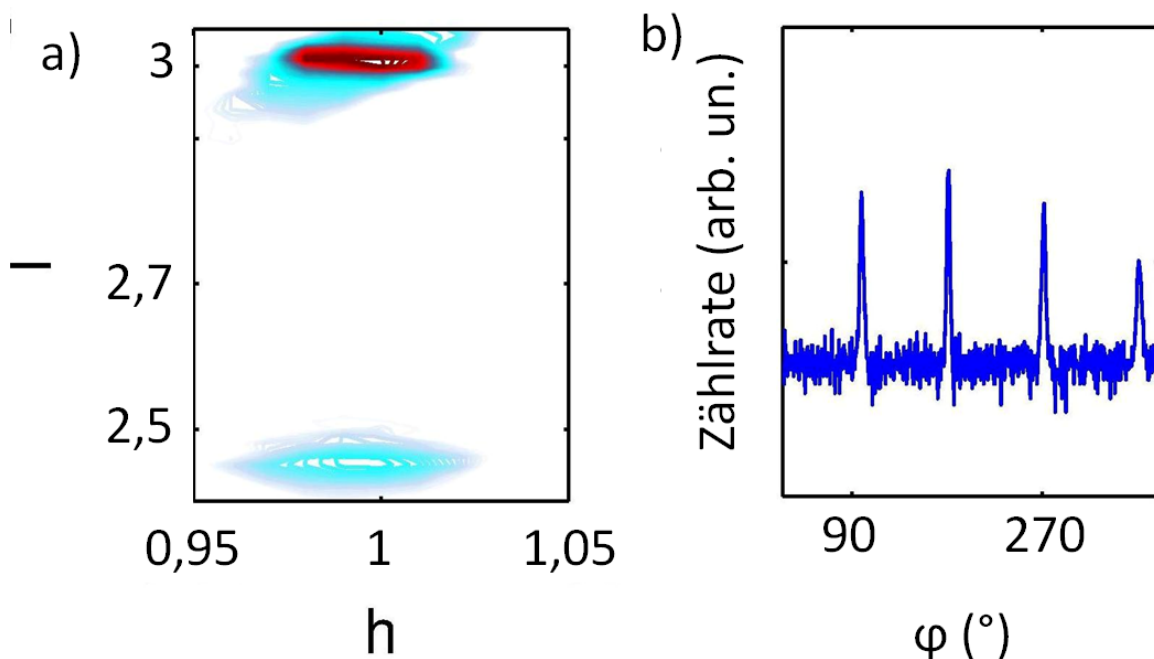


Abbildung 3.18: a) Konturplot der Streuintensität in der hl -Ebene im reziproken Raum um den (103)-Reflex von LAO einer BFO (80 nm)/LAO-Probe in (001)-Orientierung. b) φ -Scan des (111)-Reflex der gleichen Probe.

Die Verwendung einer Grundsicht von 20 nm LSMO führt in der rechten Abbildung zu einer vollständigen Auslöschung des Reflexes der supertetragonalen Phase. Stattdessen wird ein sehr starker Reflex bei $l=1,88$ beobachtet, der einer Gitterkonstanten von $4,06 \text{ \AA}$ zugeordnet werden kann. Daraus lässt sich schließen, dass eine vollständige Relaxation der supertetragonalen Phase zu einer Phase mit einer kleineren Gitterkonstanten senkrecht zur Substratoberfläche stattgefunden hat. Der weitere Reflex bei $l=1,97$ beschreibt mit einer Gitterkonstanten von $3,88 \text{ \AA}$ den (002)-Reflex von LSMO.

Vergleichend zu den Messungen an Proben auf STO-Substraten wurde auch hier ein Konturplot der Streuintensität in der hl -Ebene im reziproken Raum einer BFO (80 nm)/LAO-Probe in (001)-Orientierung aufgenommen (siehe Abb. 3.19 a)). Bei den Koordinaten $l=3$ und $h=1$ ist der (103)-Reflex des Substrats zu erkennen. Darunter befindet sich bei $l=2,46$ der (103)-Reflex der BFO-Schicht. Dieser lässt sich durch Bestimmung der Gitterkonstanten eindeutig der supertetragonalen Phase zuordnen.

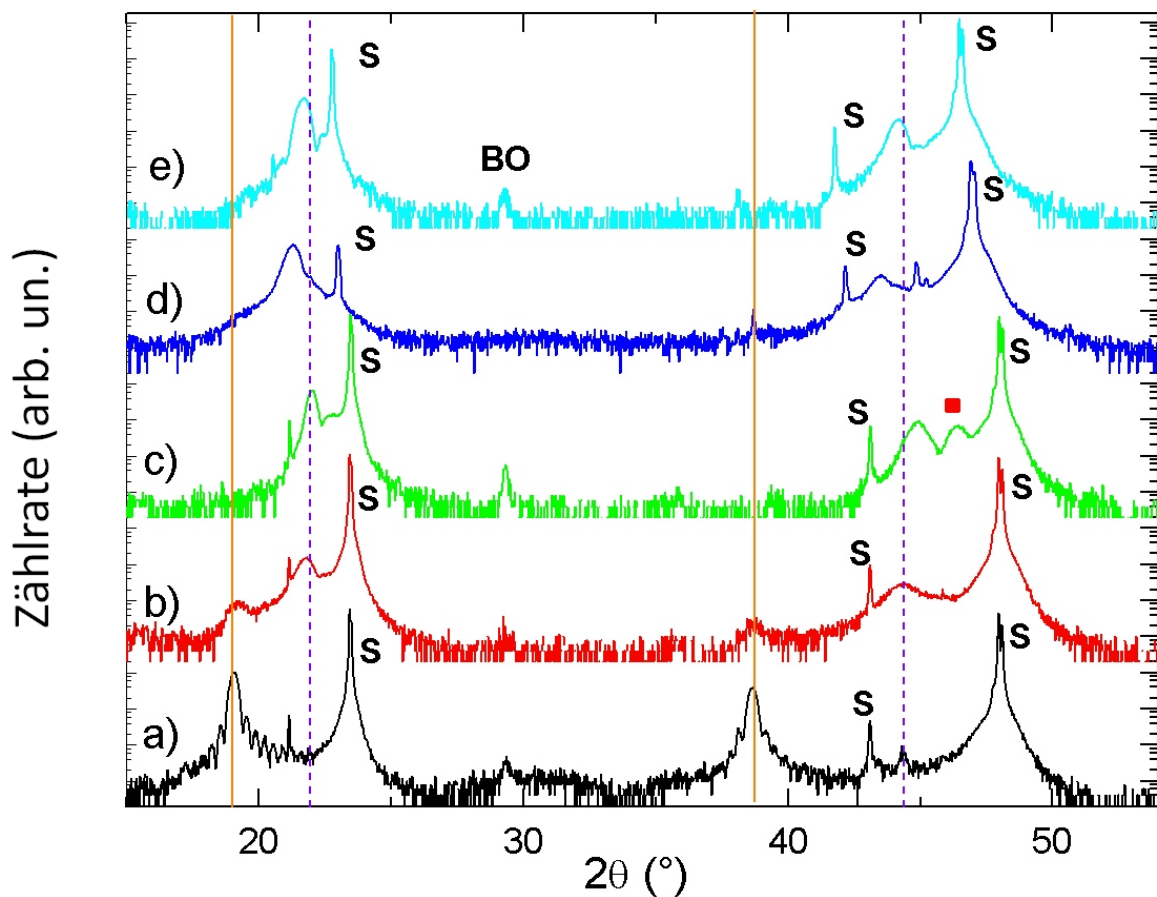


Abbildung 3.19: Röntgendiffraktogramm einer a) BFO (80nm)/LAO, b) BFO (80 nm)/LSMO (5nm)/LAO, c) BFO (80 nm)/LSMO (20 nm)/LAO, d) BFO (80 nm)/LSAT, e) BFO (80 nm)/STO-Probe. Die orange Linie markiert die Position der supertetragonalen Phase, die blaue gestrichelte die Position der relaxierten Phase. Das rote Quadrat markiert den (002)-Reflex von LSMO, alle Substratreflexe sind mit einem S markiert.

Weiterhin sind keine Verschiebungen oder Aufspaltungen zu beobachten, die auf eine Ab-

weicheung von der tetragonalen Symmetrie hinweisen würden. Zusätzlich wurde ein φ -Scan des (111)-Reflexes durchgeführt. Das Auftreten der vier Maxima in einem Abstand von 90° weist auf eine vierzählige Symmetrie hin und lässt zusammen mit den bisherigen Daten auf ein cube-on-cube oder vollständig verspanntes tetragonales Wachstum schließen.

Zur weiteren Untersuchung des Auftretens der supertetragonalen Phase von BFO unter kompressiver Verspannung wurde mit $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0,7}$ (LSAT) ein Substratmaterial ausgewählt, das mit $3,87 \text{ \AA}$ eine Gitterkonstante besitzt, die zwischen denen von STO und LAO liegt. Es besteht eine Abweichung von 2,5 % zwischen den Gitterkonstanten von BFO in Volumenform und LSAT. Der φ -Scan des (111)-Reflex und die Bilder im reziproken Raum um den (002)- und (103)-Reflex weisen, ähnlich zu den Proben auf LAO-Substraten, ein cube-on-cube Wachstum und eine tetragonale Symmetrie auf. Die Gitterkonstante senkrecht zur Ebene wurde zu $4,24 \text{ \AA}$ ermittelt, was nur leicht von der Annahme der Volumenerhaltung im Verhältnis zur Einheitszelle von Volumenproben abweicht.

Abb. 3.19 a) zeigt zur Veranschaulichung das Diffraktogramm der 80 nm dicken BFO-Schicht auf einem LAO-Substrat. Dabei sind die Positionen der (001)- und (002)-Reflexe der supertetragonalen Phase mit einer vertikalen orangen Linie markiert. Zusätzlich markiert ist durch die blaugestrichelte vertikale Linie die Position der relaxierten Phase. In allen Diffraktogrammen sind die Maxima der Substrate mit S markiert. Im Vergleich dazu zeigt Abb. 3.19 b) eine BFO (80 nm)/LSMO (5 nm)/LAO-Probe, dabei sind deutlich die Änderungen in der Intensität der (00 l)-Reflexe der supertetragonalen und der tetragonalen Phase von BFO zu erkennen. Abb. 3.19 c) zeigt das Diffraktogramm der BFO (80 nm)/LSMO (20 nm)/LAO-Probe. Festzustellen ist eine leichte Verschiebung der Positionen der Maxima der relaxierten Phase zu einer kleineren Gitterkonstanten. Das rote Quadrat markiert die Position des (002)-Reflex von LSMO. Das Diffraktogramm einer BFO (80 nm)/LSAT-Probe wird in Abb. 3.19 d) dargestellt. Dieses zeigt nur die Reflexe der tetragonalen Phase der BFO-Schicht mit einer Gitterkonstanten von $4,24 \text{ \AA}$.

Weiterhin zeigt Abb. 3.19 e) das Diffraktogramm einer BFO (80 nm)/STO-Probe mit den unter Volumenerhaltung der Einheitszelle auftretenden (00 l)-Reflexen der BFO-Schicht. Zur Veranschaulichung der Wirkung von kompressiver Verspannung auf epitaktische dünnen BFO-Schichten zeigt Abb. 3.20 die Gitterkonstante von BFO-Schichten senkrecht zur Substratoberfläche im Verhältnis zur epitaktischen kompressiven Verspannung zwischen der Gitterkonstanten des Substrates und BFO in Volumenform in der Ebene der Substratoberfläche in %.

Dabei zeigt die rote, in diesem Bereich nahezu lineare Kurve den Verlauf der Gitterkonstanten unter Erhaltung des Volumens der Einheitszelle von BFO in Volumenform mit einer pseudo-kubischen Gitterkonstanten von $3,96 \text{ \AA}$. Der Wert von 1,4 % ist dem Wachstum auf STO (rot) zuzuordnen und befindet sich auf der Kurve, die die Volumenerhaltung darstellt. Die dünne Schicht auf LSAT (grün) tritt bei einer Verspannung von 2,3 % auf und weicht von der Volumenerhaltung ab. Eine noch größere Abweichung ist beim Wachstum auf LAO (blau) Substraten zu beobachten, die sehr stark von der Volumenerhaltung zu einem größeren Volumen abweicht.

Die Beobachtung des Wachstums der supertetragonalen Phase zeigt die starke Wirkung von heteroepitaktischer Verspannung auf. Die Bildung einer Phase mit nicht-volumenerhaltender Einheitszelle stellt eine unerwartete Entdeckung dar, die weiterer Erforschung bedarf. Bereits zu diesem Zeitpunkt kann die weitere Untersuchung dieser Phase als sehr vielversprechend angesehen werden, da die supertetragonale Phase eine erhöhte ferroelektrische Polarisierung aufweist [77].

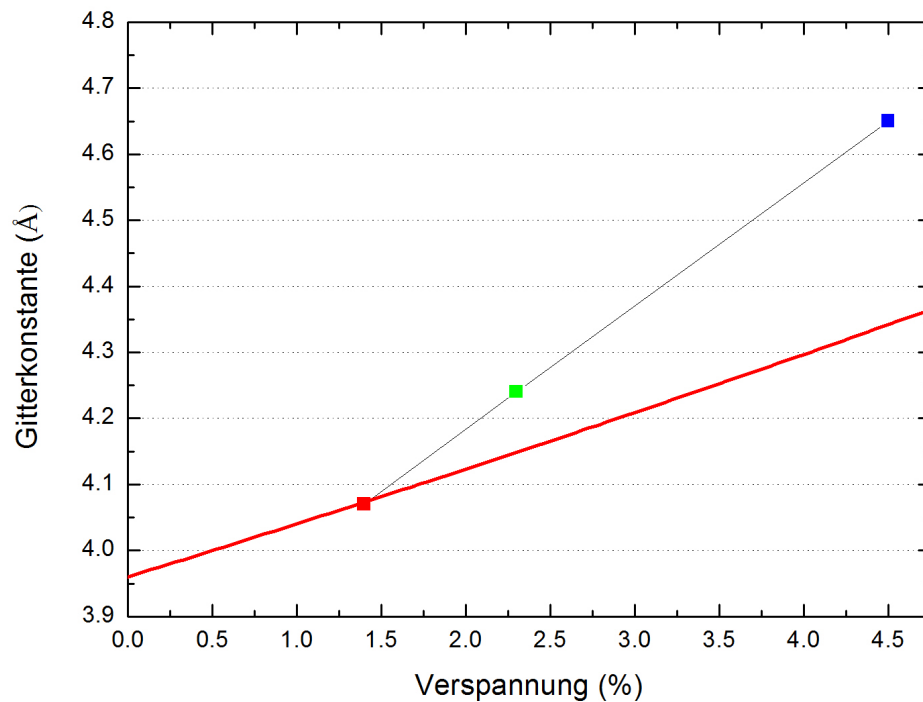


Abbildung 3.20: Gitterkonstante von BFO-Schichten (80 nm) senkrecht zur Substratoberfläche deponiert auf STO, LSAT und LAO (rotes, grünes und blaues Quadrat) senkrecht zur Substratoberfläche aufgetragen gegen die epitaktische kompressive Verspannung. Die Funktion zur Erhaltung des Volumens unter Verwendung der Gitterkonstanten der relaxierten Phase von BFO ist rot dargestellt.

3.6 Untersuchung und Manipulation der ferroelektrischen Polarisation von BFO-Schichten

Die Analyse der Ausrichtung der ferroelektrischen Polarisation der einzelnen Domänen geschieht unter Einbeziehung der durch die Einheitszelle von BFO gegebenen möglichen Ausrichtungen der ferroelektrischen Polarisation. Da alle in dieser Arbeit untersuchten Schichten in (001)-Orientierung deponiert wurden, kann eine vergleichende Analyse der Domänenausrichtung mit Hilfe der Projektion der pseudokubischen Einheitszelle von BFO in der Ebene der Probenoberfläche geschehen. Die ferroelektrische Polarisation von BFO ist entlang der pseudokubischen $\langle 111 \rangle$ -Achse ausgerichtet [78]. Daraus resultieren acht mögliche Ausrichtungen der Polarisation im Raum. Gemäß Abb. 3.21 können so zwei mögliche Polarisationen senkrecht und vier mögliche Richtungen in der Ebene der Probenoberfläche beobachtet werden. Alle folgenden Untersuchungen basieren auf einer Analyse der Ausrichtung der ferroelektrischen Domänen anhand der in Abb. 3.21 dargestellten Polarisationsrichtungen.

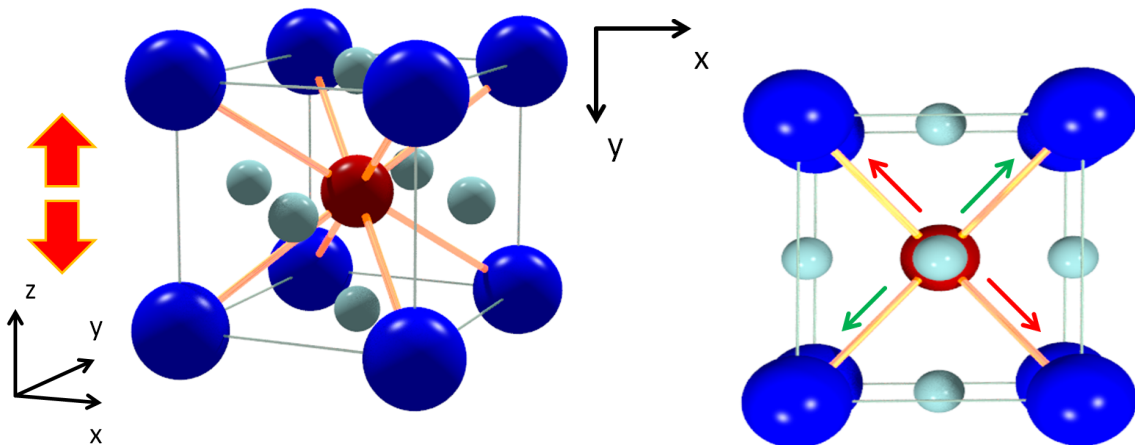


Abbildung 3.21: Bild der pseudokubischen Einheitszelle von BFO, wobei mit zwei Pfeilen die zwei möglichen Richtungen der Polarisation senkrecht zur Ebene (z-Richtung) dargestellt sind. Rechts ist die Projektion der Einheitszelle in der xy-Ebene gezeigt. Pfeile markieren die vier möglichen Ausrichtungen der Polarisation in der Ebene.

Um den Einfluss der Kristallstruktur auf die ferroelektrische Domänenstruktur einer BFO-Schicht zu untersuchen werden zwei Bilder der PFM-Phase zweier BFO-Schichten gleicher Dicke verglichen. Daran wird der Einfluss von Filmwachstum und Kristallitstruktur auf die ferroelektrische Polarisation veranschaulicht. Es handelt sich um zwei BFO (80 nm)/LSMO (20 nm)/STO-Proben, die unter identischen Bedingungen in (001)-Orientierung deponiert wurden. Die erste Probe wurde unter Benutzung eines stöchiometrischen Targets hergestellt, das zur Deposition von stark polykristallinen, dünnen Schichten führte. Abb. 3.22 zeigt einen Vergleich von zwei Proben von zwei verschiedenen Targets. Die linke Abb. zeigt ein Bild der PFM-Phase einer BFO-Schicht, die mit dem stöchiometrischen Target hergestellt wurde, während die rechte Probe von einem weiteren Target der Stöchiometrie 1,15:1:3 hergestellt wurde.



Abbildung 3.22: Bilder der PFM-Phase einer Piezokraft-Lithographie von zwei BFO (80 nm)/LSMO (20 nm)/STO-Proben, deponiert von einem stöchiometrischen (links) und einem nicht stöchiometrischen (rechts) Target.

In beiden Fällen wurde zur Überprüfung der ferroelektrischen Eigenschaften eine PFM-Lithographie vorgenommen, jeweils mit einer Spannung von +10 V zwischen Spitze und Grundelektrode im äußeren Rechteck und -10 V im inneren Bereich. In der ersten Schicht (links) sind einige Bereiche hellen Kontrastes in beiden Bereichen zu finden (siehe Abb. 3.22 links). Dies ist auf einzelne leitfähige Partikel zurückzuführen, welche durch nicht vollständig einphasiges Wachstum entstehen können. Es ist zu erkennen, dass bei beiden Proben die Grenzen der polarisierten Bereichen ausgefranst sind. Diese Modulation ist durch die Form der Kristallite in der Grenzregion gegeben. Weiterhin ist der Kontrast zwischen den hellen und dunklen Bereichen auf der rechten Seite deutlich kleiner und die Domänenwände scheinen breiter zu sein als auf der linken Seite. Dies zeigt, dass die Messung der mikroskopischen, ferroelektrischen Eigenschaften entscheidend beeinflusst wird durch die epitaktische Qualität der dünnen Schicht. Weiterhin stimmen die Beobachtungen mit der Arbeit von You et al. überein, die über eine starke Verschlechterung der ferroelektrischen Eigenschaften mit fallenden Bi/Fe-Verhältnis berichten [79]. Obwohl der in dieser Arbeit verwendete Aufbau keine quantitativen Messungen der ferroelektrischen Polarisation erlaubt, kann so der Einfluss von Fremdphasen und Kristallitgröße untersucht werden.

Zur Erforschung der äußeren Einflüsse auf die Messung wurde, zusätzlich zur Möglichkeit eine LSMO-Schicht als Grundelektrode zu benutzen, die heteroepitaktische Deposition von Strontiumruthanant (SRO) optimiert [80]. Die Verwendung von dotierten, leitfähigen Substraten ermöglicht die Untersuchung von Proben ohne Verwendung einer heteroepitaktischen, leitfähigen Grundschrift. Die Ergebnisse des vorherigen Abschnitts zeigen, dass die Grundschrift einen starken Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften ausübt.

Es ist nicht in allen Fällen möglich eine epitaktische Grundelektrode unter der zu untersuchenden Schicht anzubringen. Etwa bei der Untersuchung von epitaktischer Verspannung ist es nicht möglich eine leitfähige Grundschrift zu deponieren, da diese bereits für eine Veränderung der Verspannung in der zu untersuchenden Schicht führt. In diesem Kapitel wurde dazu bereits gezeigt, dass bereits eine 5 nm dicke LSMO-Schicht unter einer BFO-Schicht einen starken Einfluss auf die Verspannung hat, während eine 20 nm dicke Schicht bereits zur vollständigen Relaxation der supertetragonalen Phase in (001)-Orientierung auf einem LAO-Substrat bewirkt.

Abschnitt 3.6: Die ferroelektrische Domänenstruktur von BFO-Schichten

In dieser Arbeit werden STO-Substrate mit einer 0,001 prozentigen Dotierung von Niob verwendet. Diese Dotierung bezieht sich auf die Anzahl der Atome in einer Einheitszelle und ist die niedrigst mögliche Dotierung, die kommerziell verfügbar ist. Die Dotierung wurde minimal gewählt, da eine bereits ausreichend hohe Leitfähigkeit gegeben ist und eine höhere Dotierung zu einer verschlechterten Kristallqualität führt. Bereits bei dieser Dotierung kommt es vereinzelt zu Bereichen inhomogener Oberflächenstruktur, was eine Untersuchung der Oberfläche mit Hilfe von AFM vor der Deposition nötig macht.

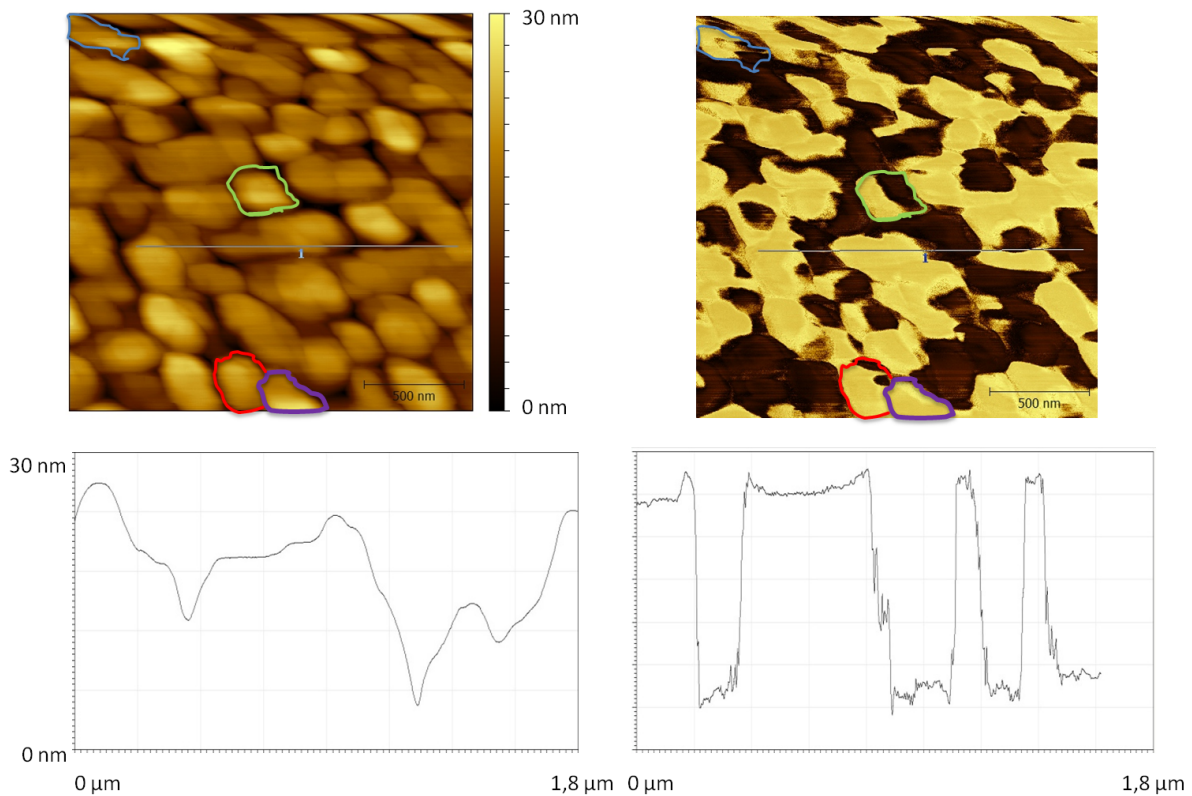


Abbildung 3.23: Oberflächen-Topographie und Bild der PFM-Phase einer BFO (50 nm)/STO-Nb-Probe. Dazu wurde jeweils an der gleichen Position ein Linien-Scan angefertigt.

Da ab einer bestimmten Dicke der dünnen BFO-Schicht die Kristallitgröße und -struktur einen dominanten Einfluss auf die ferroelektrische Domänenstruktur ausübt, findet im Folgenden ein genauer Vergleich von Oberflächen-Topographie und ferroelektrischer Domänenstruktur in der gleichen Region statt. In Abb. 3.23 ist eine mit Hilfe von AFM gemessene Oberflächen-Topographie und das dazugehörige Bild der PFM-Phase zu erkennen. Diese Aufnahme wurde an einer BFO (50 nm)/STO-Nb-Probe gemacht, wobei hier das leitfähige Niob dotierte STO-Substrat selbst als Grundelektrode fungiert. Um den Einfluss der Kristallitstruktur auf die Domänenstruktur zu untersuchen, wurden einige Kristallite farblich markiert. Der lila markierte Kristallit am unteren Rand ist in der identischen Form in der Topographie der PFM-Phase senkrecht zur Ebene zu erkennen. Das bedeutet, dass es sich hierbei um eine einzelne Domäne handelt. Im Vergleich dazu besitzt der dunkelgrün (außen) und der rot markierte Kristallit eine kompliziertere Domänenstruktur und besteht aus weitaus kleineren Strukturen.

Einen besonderen Fall stellt der hellgrün (Mitte) markierte Kristallit dar, da er senkrecht zur Ebene genau aus zwei Domänen besteht. Hierzu ist anzumerken, dass auch der lila markierte Kristallit nicht aus einer Domäne bestehen muss, da er vier mögliche Ausrichtungen für die ferroelektrische Polarisierung in der Ebene besitzt, die hier nicht erkennbar sind. Diese Beobachtungen stimmen mit theoretischen Vorhersagen überein, nach denen Ein-Domänen-Zustände erst ab einer Größe von wenigen 100 nm zu erwarten sind [35]. Da die Kristallitgröße dieser Probe bei einigen hundert Nanometern liegt, treten auch Mehr-Domänen-Zustände auf [81]. Zum Vergleich des Verlaufs der Grenzen der ferroelektrischen Domänen und der Kristallitgrenzen wurden in Abb. 3.23 zwei Linienscans an übereinstimmenden Positionen vorgenommen. Der Linienscan der Oberflächentopographie zeigt einen Verlauf der den Höhenprofil der Kristallite entspricht. Im Vergleich dazu zeigt der Linienscan in der Topographie der PFM-Phase einen scharfen, abrupten Verlauf an den Domänengrenzen. Diese stimmen deutlich erkennbar nicht in jedem Fall mit den Kristallitgrenzen überein. Daraus lässt sich schließen, dass die Kornstruktur der dünnen Schicht zwar einen großen Einfluss auf die Domänenstruktur der dünnen Schichten ausübt, trotzdem aber nicht alle Domänenformen und Grenzen durch die Kristallitstruktur gegeben sind. Weiterhin konnte mit Hilfe dieses Linienscans die Breite der Domänenwände der ferroelektrischen Domänen abgeschätzt werden. Als obere Grenze für die Dicke der Domänenwände kann ein Wert von etwa 50-60 nm abgeschätzt werden. Der elektrische Polarisationsvektor kann sich innerhalb von wenigen Einheitszellen bedeutend ändern, was bedeutet, dass die untere Grenze der Breite einer Domänenwand im Bereich von wenigen Nanometern liegen kann [35].

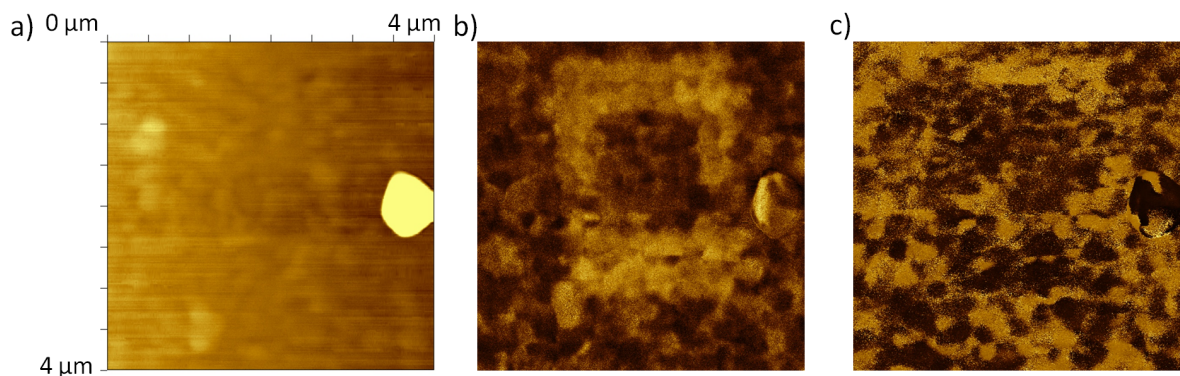


Abbildung 3.24: a) Oberflächentopografie und b) ferroelektrische Domänenstruktur in z-Richtung einer BFO (80 nm)/LSMO (20 nm)/STO-Probe nach Abrastern von definierten Bereichen mit entgegengesetzten Gleichspannungen. c) Bild der PFM-Phase in der Ebene.

Zur Veranschaulichung einer solchen Messung zeigt Abb. 3.24 eine Topographie, die PFM-Phase senkrecht zur Ebene und die PFM-Phase in der Ebene. Diese Probe wurde durch eine PFM-Lithographie präpariert. Es handelt sich um die gleiche Probe, die in Abb. 2.19 mit den gleichen Spannungen polarisiert wurde. Die Topographie ist durch die Kristallitstruktur der BFO-Schicht geprägt. Das Bild der PFM-Phase senkrecht zur Probenoberfläche zeigt die durch eine PFM-Lithographie manipulierte Polarisierung der BFO-Schicht. Dabei stellt sich in den manipulierten Bereichen ein eindeutiger hell/dunkel-Kontrast ein. Abb. 3.24 c) zeigt das Bild der PFM-Phase in der Ebene. Auch dieses Bild ist vorwiegend durch Kontrast in nur zwei Helligkeitsstufen geprägt. Wie zu erkennen, gibt das Bild der PFM-Phase in der Ebene die Manipulation durch die PFM-Lithographie nicht vollständig wieder. Die Schaltung der

Abschnitt 3.6: Die ferroelektrische Domänenstruktur von BFO-Schichten

Polarisation senkrecht zur Ebene hat auch Einfluss auf die Richtung der Polarisation einzelner Domänen in der Ebene, da es zu Schaltprozessen unter verschiedenen Winkeln kommen kann. Weiterhin ist anzumerken, dass die Analyse der Ausrichtung der Polarisation im dreidimensionalen Raum nicht durch eine Messung möglich ist. Dazu werden mehrere Messungen unter einem Winkel von 45° in der Ebene benötigt, da immer nur die Detektion der Verschiebung der AFM-Spitze senkrecht zur Fahrtrichtung des AFM-Kopfes möglich ist.

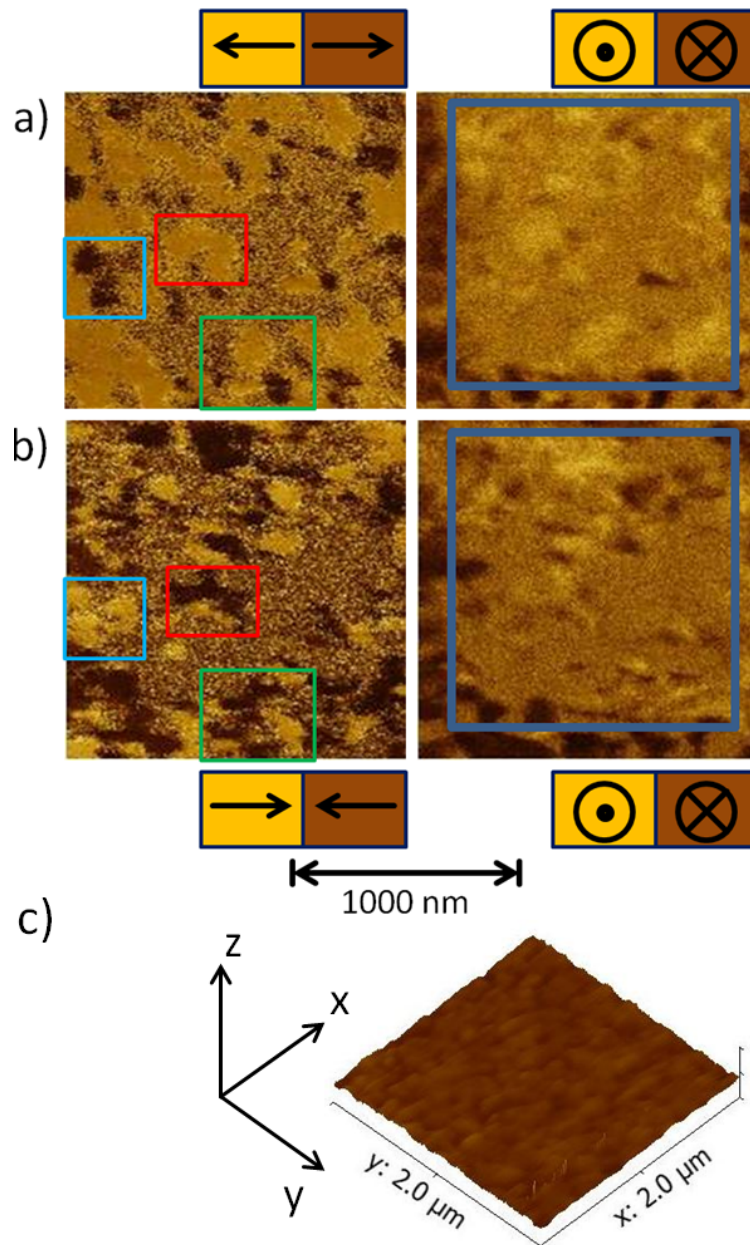


Abbildung 3.25: a) Bild der PFM-Phase in der Ebene der Probenoberfläche (links) und senkrecht dazu (rechts) einer BFO (50 nm)/SRO (25 nm)/STO-Probe in (001)-Orientierung. b) Bilder der PFM-Phase an der gleichen Stelle, jedoch nach einer manuellen Drehung der Probe um 180° . c) AFM-Topographie des untersuchten Bereich.

Zur Verifizierung des Kontrastes der abgebildeten ferroelektrischen Domänenstruktur wurde ein Bild der PFM-Phase einer BFO (50 nm)/SRO (25 nm)/STO-Probe angefertigt. Eine PFM-Lithographie markierte hier einen wiederfindbaren Bereich der Probe. Darin wurde ein $1 \mu\text{m}^2$ großer Bereich mit einer Spannung von +4 V abgerastert. Zentriert über diesem Bereich wurde ein Bild der PFM-Phase senkrecht und in der Ebene der Substratoberfläche simultan aufgenommen. Auf der rechten Seite von Abb. 3.25 sind die Bilder der PFM-Phase in z-Richtung gezeigt. Das obere Bild wurde so aufgenommen, dass der Kontrast die Domänenausrichtung entlang einer der Kristallachsen in der Ebene der Substratoberfläche wiedergibt. Das gilt auch für das Bild der PFM-Phase in z-Richtung in der unteren rechten Ecke. Dabei wurde die unteren beiden Bilder nach einer Drehung der Probe um 180° in der Ebene der Probenoberfläche aufgenommen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die unteren beiden Bilder um diesen Winkel gedreht und der innere lithographierte Bereich mit einem blauen Rechteck umrandet. Auf der linken Seite sind die korrespondierenden Bilder der PFM-Phase in der Ebene abgebildet. Während der Kontrast auf den Bildern der ferroelektrischen Domänenstruktur auf der rechten Seite nahezu identisch ist, bestehen deutliche Unterschiede zwischen den beiden Bildern der ferroelektrischen Domänenstruktur in der Ebene auf der linken Seite. Diese resultieren aus der Drehung der Probe nach der ersten Messung. In der ersten Messung sind Bereiche mit hellgefärbten Domänen mit roten und grünen Rechtecken markiert. Zusätzlich ist mit einem hellblauen Rechteck eine dunkelgefärbte Domäne markiert. Gemäß der Messung und der abgebildeten Farberklärung entsprechen hier hell und dunkel Domänen in der Ebene einer entgegengesetzter Ausrichtung. Durch die manuelle Drehung der Probe ist der Farbkontrast in der unteren Abbildung genau invertiert. In allen markierten Bereichen besteht eine Umkehrung des Kontrastes. Dabei erscheinen die dunklen Domänen im unteren Bild deutlich kleiner. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass auf Bildern der PFM-Phase in der Ebene die Domänenwände deutlich breiter erscheinen. Die Invertierung des Kontrasts kann verwendet werden, um auszuschließen, dass der Kontrast nur durch Artefakte während der Messung gegeben ist.

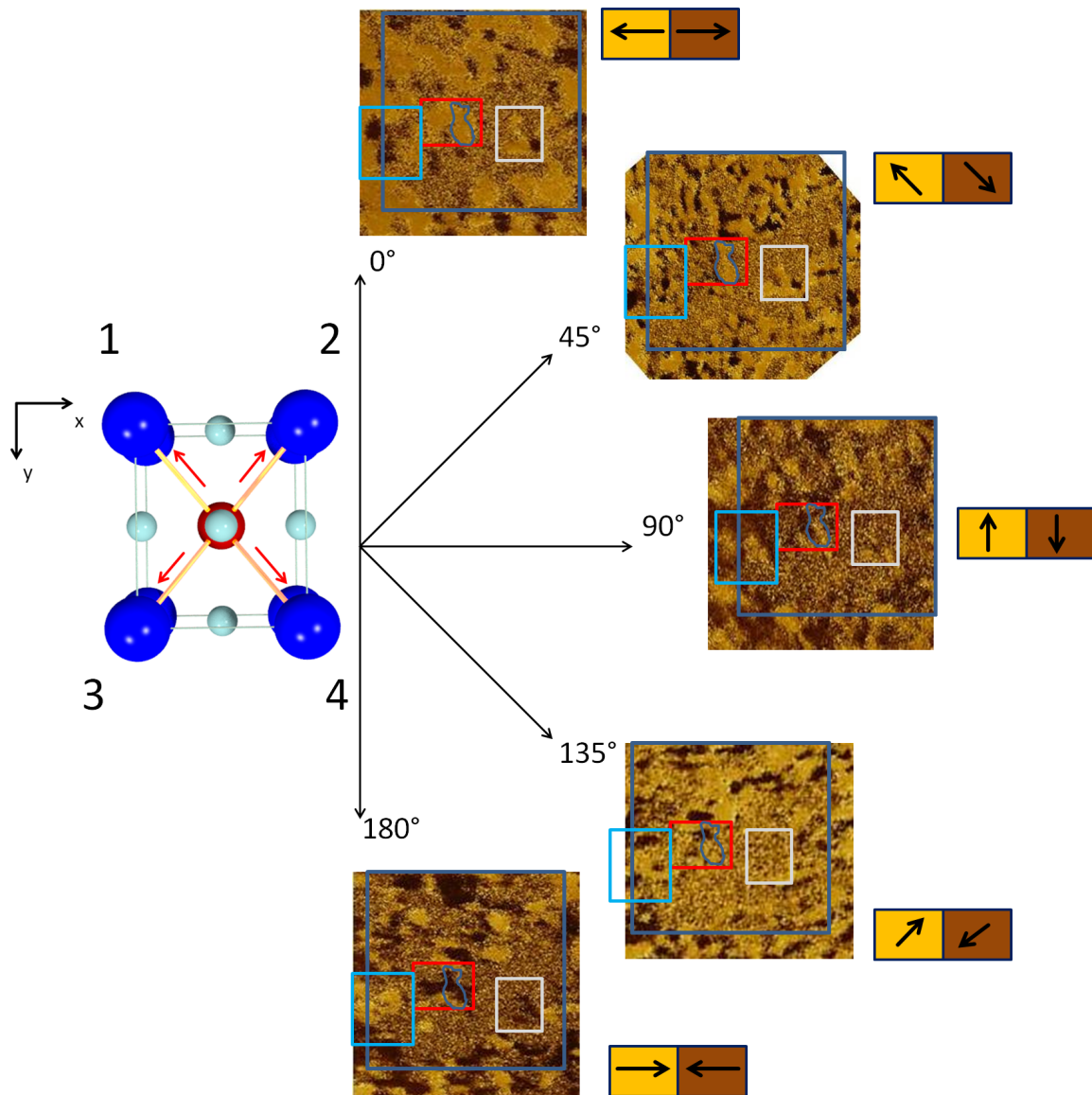


Abbildung 3.26: Bild der Projektion der pseudokubischen Einheitszelle von BFO und verschiedene Bilder der PFM-Phase in der Ebene, die unter den angegebenen Winkeln zwischen Ausgangswinkel und der jeweiligen Messung vorgenommen wurden.

Eine Analyse von einem Bild der PFM-Phase in z-Richtung erlaubt in Kombination mit Bildern der PFM-Phase in der xy-Ebene unter verschiedenen Winkeln eine Bestimmung der Ausrichtung der ferroelektrischen Domänen im dreidimensionalen Raum. In Abb. 3.26 ist zur Veranschaulichung die Projektion der Einheitszelle von BFO in der Ebene der Probenoberfläche mit den möglichen Polarisationsrichtungen gezeigt. Dabei wurden Messungen unter verschiedenen Winkeln zwischen x-Achse und der Detektionsrichtung der PFM-Phase in der Ebene gemacht. Im Bild bei 0° wurden drei Positionen mit Domänenstrukturen charakteristischer Form mit farbigen Rechtecken markiert. Gemäß der Ausrichtung der Probe während der Messung korrespondieren heller und dunkler Kontrast jeweils zu zwei möglichen Polarisationsrichtungen in der Einheitszelle (siehe Abb. 3.26 links). Diese sind in dieser Abbildung

nicht zu unterscheiden. Dem entsprechend können theoretisch in dieser Abbildungsrichtung nur zwei mögliche Farbtöne auftreten. Dennoch werden große Bereiche mit einem Farbton dazwischen beobachtet. Dies kann als Messartefakt angesehen werden, der vor allem in Bereichen auftritt, in denen die Polarisierung mit Hilfe einer PFM-Lithographie manipuliert wurde. Das einem Rauschen ähnliche Signal kann auf Oberflächenladungseffekte zurückgeführt werden, die aus dem Schreibprozess entstehen. Da in einer vorherigen Messung bereits gezeigt wurde, dass Bereiche hellen und dunklen Kontrast unter einer Drehung von 180° mit invertiertem Kontrast beobachtet werden können, wird sich die Analyse auf die Bereiche konzentrieren die eine Kontrast-Invertierung unter einer Drehung von 180° aufweisen. Zum weiteren Vergleich wurde der gleiche Bereich unter Drehung in der immer gleichen Richtung um den angegebenen Gesamtwinkel aufgenommen. Durch ein Abgleich der in dem Bild der PFM-Phase in z-Richtung erkennbaren PFM-Lithographie konnten in allen Abbildungen übereinstimmende Bereiche markiert werden. Dazu wurden die Bilder zur besseren Vergleichbarkeit um ihren Gesamtwinkel zurückgedreht. Dabei zeigt die Farbskala jeweils die in diesem Bild gültige Ausrichtung der Domänen. Es wurden nur Bereiche ausgewählt, deren Kontrast unter einer Drehung von 180° invertiert beobachtet werden kann. Ein Vergleich der verschiedenen Bilder erlaubt eine Beschreibung der Polarisationsrichtung, die durch den Kontrast der verschiedenen Bilder limitiert wird. Beispielhaft wird die Richtung der blauen Domäne in dem roten Rechteck analysiert. Im oberen Bild bei 0° hat die Domäne eine helle Färbung, was einer Ausrichtung in einer der beiden nach rechts zeigenden Richtungen (1 und 3 in Abb. 3.26) entspricht. In der 45° Messung ist die Domäne hell, was eine klare Zuordnung zur Richtung 1 ergibt. Bei 90° ist vermehrt heller, doch nicht ganz eindeutiger Kontrast zu finden. Das gleiche trifft auf die 135° -Messung zu, was den Erwartungen entspricht. Da die Domäne bei 180° eine Invertierung des Kontrastes der 0° -Messung zeigt, kann die Zuordnung der Richtung 1 in der Ebene als signifikant angenommen werden. Da die Messungen in einem Bereich stattfand, in dem alle Domänen in der z-Richtung nach oben ausgerichtet wurden, kann so die Domänenrichtung im dreidimensionalen Raum eindeutig bestimmt werden. Allerdings kann es zu einer Beeinflussung des lateralen Kontrastes durch den Kontrast in z-Richtung kommen, was die Interpretation der Bilder weiter erschwert [82]. Zur weiteren Optimierung der Messung könnte die manuelle Drehung der Probe auf dem Probenstisch durch eine motorisierte, reproduzierte Vorrichtung zur Drehung ersetzt werden. Die daraus folgende bessere Abbildung der Ausrichtung der Domänen würde eine Analyse des Einflusses der Ausrichtung der Polarisierung senkrecht zur Ebene auf die Komponenten in der Ebene zulassen.

3.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss epitaktischer Verspannung auf das heteroepitaktische Wachstum von BFO-Schichten untersucht. Die Konstruktion einer neuen Laserablationskammer stellte für die Deposition von BFO sehr gute Voraussetzungen zur Verfügung. Da das System im speziellen auf die Herstellung von qualitativ hochwertigen dünnen Oxid-Schichten und Grenzflächensystemen optimiert wurde, erlaubte dies eine präzise Kontrolle der Wachstumsparameter während der Deposition von BFO. Der Optimierungsprozess dieser Parameter mit der Arbeit von Bea et al. [63] als Ausgangspunkt, ergab einen sehr genau abgesteckten Bereich für die Parameter zur Herstellung einphasiger BFO-Schichten während der Deposition. Nach der Analyse und Optimierung der Wachstumsparameter lag der Fokus auf der Kristallstruktur der optimierten, dünnen Schichten und der Symmetrie der Einheitszelle. Es zeigt

sich eine sehr starke Abhängigkeit der Gitterkonstante der dünnen Schichten senkrecht zur Ebene von der epitaktischen Verspannung. Kompressiver Stress führte zu einer Vergrößerung der Gitterkonstante senkrecht zur Ebene. Ist der Unterschied zwischen den Gitterkonstanten zwischen Substrat und dünner Schicht in Volumenform zu groß, so zeigten die Schichten eine nicht isochore Verspannung. Die Einheitszellen dieser stark verspannten Filme wichen mit einer tetragonalen Einheitszelle von der rhombohedrischen Symmetrie von BFO in Volumenform ab.

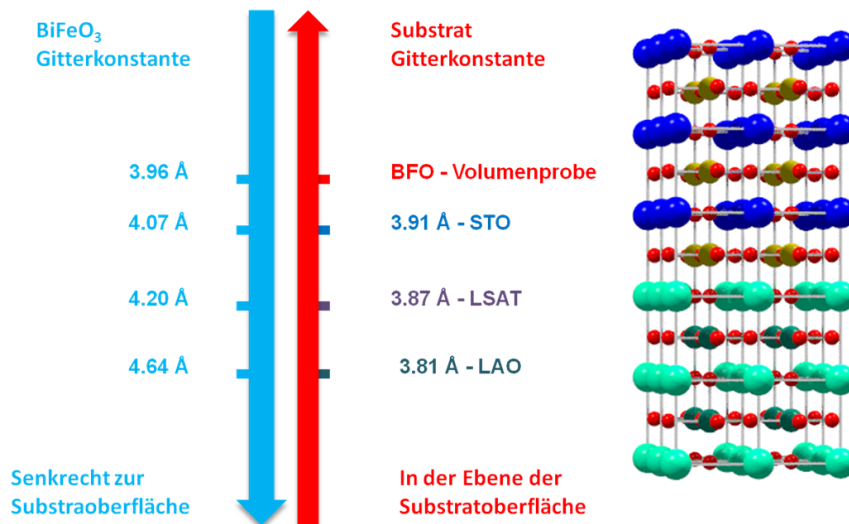


Abbildung 3.27: Heteroepitaktische Grenzfläche von BFO auf STO in (001)-Orientierung und Übersicht der aus der Verspannung resultierenden Gitterkonstanten der dünnen Schicht.

Dieser Einfluss von Verspannung auf die Eigenschaften der dünnen Filme wird durch Abb. 3.27 illustriert. Hier werden die Gitterkonstanten der Substrate in der Ebene den resultierenden Gitterkonstanten der BFO-Schichten senkrecht dazu gegenüber gestellt. Rechts ist eine schematische Darstellung der Grenzfläche von Substrat und dünner Schicht zu erkennen. Weiterhin wurde PFM als Methode zur Untersuchung der ferroelektrischen Domänenstruktur der multiferroischen BFO-Schichten eingesetzt. Diese zeigte sich als sehr komplex aufgrund ihrer vielfältigen Ausrichtungsmöglichkeiten sowohl innerhalb der Ebene der Substratoberfläche, als auch senkrecht dazu. Zusätzlich zur Analyse der ferroelektrischen Domänenstruktur erlaubt die Methode die Manipulation der ferroelektrischen Polarisation senkrecht zur Ebene [83]. Die dadurch mögliche Lithographie der Schichten eröffnet weitere Möglichkeiten zur Konstruktion von Bauteilen oder deren Schaltung auf einer Fläche unter einem Quadratmikrometer. Die gezeigten Methoden zur Abbildung der ferroelektrischen Polarisation in der Ebene erlauben eine Analyse der Winkel der Domänen vor und nach einem lithographischen Schaltungsprozess. In Kapitel 6 wird das Potential dieser Methode zur Schaltung und zum Auslesen der ferroelektrischen Polarisation von BFO auf einer mikrostrukturierten Fläche aufgezeigt.

Kapitel 4

Untersuchung der Zwischenschichtkopplung des multiferroischen BFO/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ (LSMO)-Systems

Die Austauschkopplung an der BFO/LSMO-Zwischenschicht ist Gegenstand aktueller Forschung. Dabei finden sowohl die Grundlagen des Kopplungsmechanismus, als auch die Verwendung von Multilagenstrukturen zur Schaffung neuer Funktionalitäten großes Interesse. Nach einer Charakterisierung der Eigenschaften der dünnen Schichten folgt ein makroskopischer Nachweis der Austauschkopplung an der Grenzfläche durch Exchange-Bias-Messungen. Auf der Basis dieses Nachweises wird die Kopplung der ferromagnetischen und antiferromagnetischen Domänen auf einer mikroskopischen Längenskala mit Hilfe von Röntgenmikroskopie untersucht.

4.1 Kopplungsmechanismen an multiferroischen Zwischenschichten

Ein Verständnis der Kopplung zwischen verschiedenen ferroischen Schichten lässt Anwendungen in Bauteilen unter Nutzung der verschiedenen ferroischen Ordnungsparametern zu [41, 70]. Leider ist die Anzahl der Materialien, die Ferromagnetismus mit einer anderen ferroischen Eigenschaft bei Raumtemperatur vereinigen, sehr begrenzt [53]. Systeme mit multiferroischen Eigenschaften können auch künstlich erzeugt werden durch die Kombination verschiedener ferroischer Schichten zu einem multiferroischen, heteroepitaktischen Schichtsystem [84, 85, 86]. Dies erlaubt beispielsweise die Kombination von einer ferromagnetischen Schicht und einer ferroelektrischen Schicht. Dabei kann die Kopplung dieser Schichten ausgenutzt werden, um mit Hilfe der Magnetisierung der einen Schicht die ferroelektrische Polarisation der anderen auszulesen.

Die Verwendung des Spins der Elektronen als Informationsträger nennt man Spintronik [41]. Dabei wird versucht, durch Benutzung von reinen Spinströmen die Verwendung von elektri-

schen Strömen zu umgehen. Der reine Spinstrom stellt nur eine Propagation von Spins dar, wobei keine resultierende Ladungsverschiebung auftritt. Eine mögliche Anwendung zur Nutzung der Spinausrichtung als Informationsträger, allerdings ohne die Verwendung von reinen Spinströmen, bietet sich in der Nutzung einer dünnen BFO-Schicht als multiferroische Tunnelbarriere [41]. BFO-Schichten sehr geringer Dicke bis 5 nm besitzen eine noch ausreichend hohe ferroelektrische Polarisierung und antiferromagnetische Spinordnung [46]. Dabei wird eine heteroepitaktische BFO/LSMO/STO-Probe mit Hilfe von PLD hergestellt. Darauf wurde eine weitere ferromagnetische Co-Schicht mit Hilfe von Sputterdeposition abgeschieden. Der Tunnelmagnetowiderstand (Tunnel Magneto Resistance, TMR) ist durch die normierte Differenz der Widerstände der Tunnelschaltung bei paralleler und antiparalleler Spinausrichtung der beiden ferromagnetischen Elektroden gegeben (siehe Abb. 4.1) .

$$\Delta_{TMR} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (4.1)$$

Dieses Verhältnis Δ_{TMR} wird beschrieben durch die beiden Widerstände $R_{AP,P}$ bei antiparalleler und paralleler Spinausrichtung der beiden Elektroden und der jeweiligen Spinpolarisation der beiden Schichten $P_{1,2}$ [46]. Da die ferromagnetische Ausrichtung der Spins der unteren LSMO-Schicht durch die Ausrichtung der antiferromagnetischen BFO-Schicht an der Grenzfläche beeinflusst werden kann, bietet sich eine Möglichkeit, den Widerstand der Tunnelschaltung durch elektrisches Schalten der Polarisierung der BFO-Schicht zu variieren. Dies beruht auf zwei verschiedenen Kopplungsmechanismen.

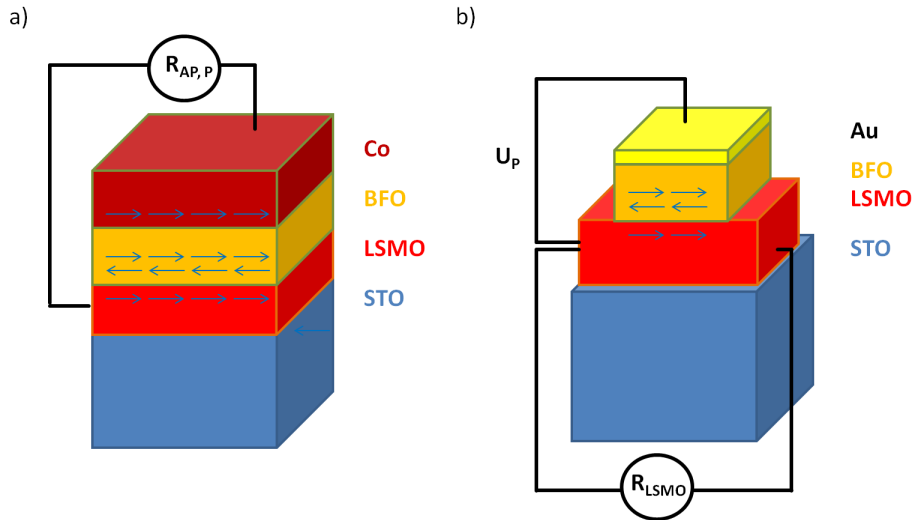


Abbildung 4.1: a) Probengeometrie zur Nutzung einer BFO-Schicht als multiferroische Tunnelbarriere. b) Probengeometrie zur Nutzung des BFO/LSMO Bilagensystems zur Manipulation von Exchange-Bias und dem Widerstand der LSMO-Schicht. Adaptiert von [41, 54].

Zum einen auf der Austauschkopplung der ferromagnetischen und antiferromagnetischen Spins an der Grenzschicht und zum anderen auf der magnetoelektrischen Kopplung zwischen der Ausrichtung der ferroelektrischen Polarisation und der Richtung der antiferromagnetischen Spins in der BFO-Schicht. Diese multiferroische Kopplung in der Multilagenstruktur führt hier zu neuen Bauteilen und Anwendungen [87, 88]. Ein möglicher Aufbau eines solchen Bauteils wird in Abb. 4.1 a) gezeigt.

Eine weitere mögliche Anwendung bietet die Ausnutzung der Austauschkopplung zwischen einer ferromagnetischen LSMO-Schicht und einer multiferroischen BFO-Schicht zur Speicherung von Daten durch eine vom Exchange-Bias abhängige Widerstandsänderung. Eine direkte Ausnutzung dieses Effekts wurde durch Wu et al. umgesetzt und erforscht [54]. Hier wurde eine sehr dünne LSMO-Schicht (Dicke ≤ 3 nm) auf einem STO-Substrat in (001)-Orientierung deponiert. Darauf wurde eine 200 nm dicke BFO-Schicht deponiert. Auf dieser wurde zum Anlegen einer Spannung auf der BFO-Schicht eine Goldelektrode abgeschieden [54]. Die beschriebene Probengeometrie ist in Abb. 4.1 b) illustriert. Durch diese Geometrie konnte durch eine Spannung zwischen der leitfähigen LSMO-Schicht und der Goldelektrode die ferroelektrische Polarisation der BFO-Schicht senkrecht zu Probenoberfläche geschaltet werden. Die ferroelektrische Polarisation der BFO-Schicht ist magnetoelektrisch an die Richtung der antiferromagnetischen Ordnung gekoppelt, wodurch das Schalten der ferroelektrischen Polarisation auch eine Änderung der antiferromagnetischen Ordnung bewirkt [54]. Das Schalten der Polarisation der BFO-Schicht führt zu einer Änderung des Widerstandes der LSMO-Schicht um bis zu 300 % [54].

Auch die magnetischen Eigenschaften der LSMO-Schicht werden maßgeblich geändert. Das Schalten bewirkt eine starke Änderung des Koerzitivfeldes der LSMO-Schicht durch eine veränderte Kopplung der unkompensierten Spins an der BFO/LSMO-Grenzschicht. Ein Maß für die Kopplung der Spins an der Grenzschicht kann durch den sogenannten Exchange Bias-Effekt gegeben werden. Dieser ist definiert durch die horizontale Verschiebung der Hysterese der Magnetisierung einer ferromagnetischen Schicht, deren Spins an einer Grenzschicht an eine antiferromagnetische Schicht gekoppelt sind.

$$\Delta H_{EB} = \Delta H_{FK+} - \Delta H_{FK-} \quad (4.2)$$

Allgemein wird das System bis oberhalb der kritischen Temperatur der ferromagnetischen Schicht erwärmt und im Anschluss unter Anlegung eines magnetischen Feldes abgekühlt. Dieses Feld wird so gewählt, dass alle Spins des Ferromagneten gleich ausgerichtet sind. Kühlt man das System auf Temperaturen unterhalb der sogenannten Blocking-Temperatur, so kann dies zu einer horizontalen Verschiebung in der Hysterese führen, die aus der Austauschkopplung der Spins der ferromagnetischen Schicht an der Grenzschicht zu der antiferromagnetischen Schicht resultiert [54]. Dieser Prozess kann unter zwei verschiedenen Ausrichtungen der Magnetisierung der ferromagnetischen Schicht durchgeführt werden. Aus der Differenz der Verschiebungen der beiden Hysterese (ΔH_{FK+} , ΔH_{FK-}), die nach jeweiligen Feldkühlungen gemessen wurden, resultiert der EB-Effekt ΔH_{EB} (Formel 4.2). Eine weitere Besonderheit dieses Systems zeigt sich darin, dass ohne jegliche Feldkühlung und Anlegung magnetischer Felder zwei unterschiedliche große EB erreicht werden können, allein durch die Schaltung der Polarisation der BFO-Schicht [54]. Dieser Effekt wird durch Wu et al. mit Hilfe der Kopplungsphänomene an der Grenzschicht erklärt. Die Polung der BFO-Schicht führt zu einer Verschiebung der Fe-Ionen an der Grenzschicht. Diese Verschiebung resultiert in den beiden

Abschnitt 4.1: Kopplungsmechanismen an multiferroischen Zwischenschichten

Polarisationszuständen in eine verschieden starke Kopplung der antiferromagnetischen Spins zu den Spins der ferromagnetischen Schicht. Das bewirkt in den beiden Zuständen eine Änderung des Koerzitivfeldes und des Vorzeichens und der Stärke des EB [54]. Die Verwendung dieses Systems in Form eines Bauteils wird durch das Verschwinden des EB-Effekts bei einer Temperatur von etwa 30-40 K limitiert [54].

Die zwei vorgestellten Beispiele zur Integration von LSMO/BFO-Bilagen in verschiedene Funktionalitäten demonstrieren die vielfältigen Möglichkeiten zur Implementierung und Untersuchung der verschiedenen Kopplungsmechanismen. Die Ergebnisse dieser Arbeit können zu einem vollständigeren Verständnis des Grenzflächensystems beitragen. Das LSMO/BFO-Bilagensystem wurde bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben und in Form von LSMO/BFO-Heterostrukturen, deponiert auf STO Substraten in (001)-Orientierung mit Hilfe von PLD, präpariert.

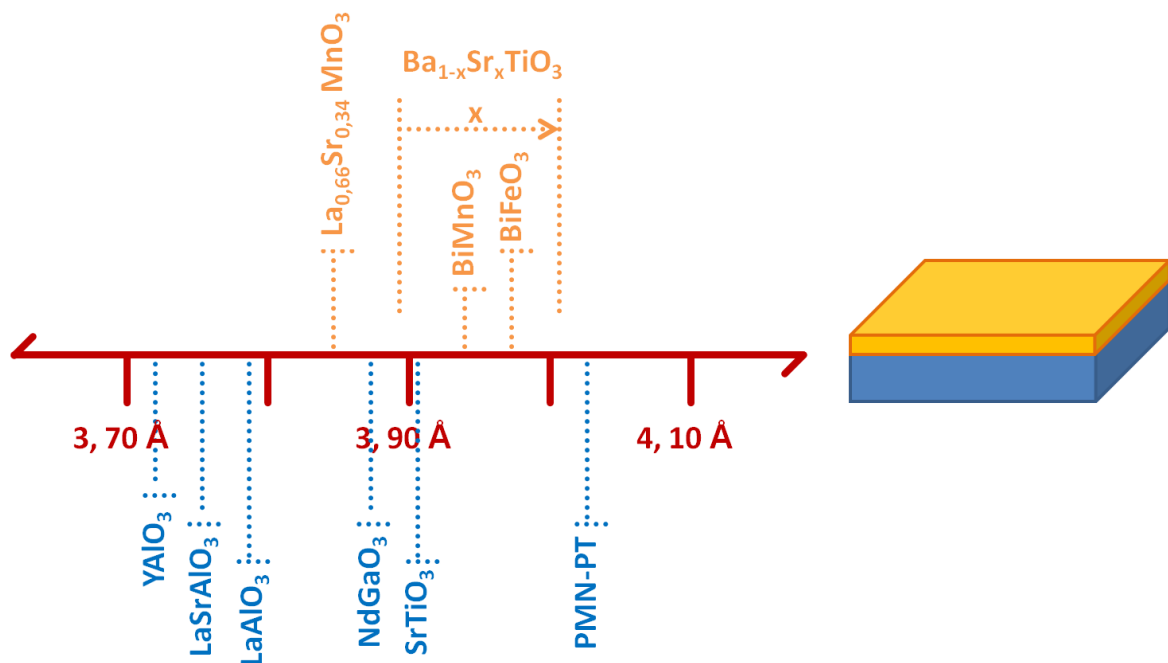


Abbildung 4.2: Übersicht zu den Gitterkonstanten in der Ebene der Substratoberfläche der Substratmaterialien und der pseudokubischen Gitterkonstanten der Filmmaterialien in Volumenform. Adaptiert von [41].

Diese Kombination aus verschiedenen Materialien der Gruppe der Perowskite bietet sich nicht nur wegen der beobachtbaren vielfältigen Kopplungsphänomene an, sondern auch aufgrund der Möglichkeit des heteroepitaktischen Wachstums direkt auf Perowskitesubstraten, in diesem Fall auf STO, an.

Da Verspannung einen großen Einfluss auf die strukturellen und multiferroischen Eigenschaften des Bilagensystem hat, ist es möglich durch die Wahl des Substrates oder die Verwendung einer Grundschicht variabler Dicke einen starken Einfluss auf die Kopplungsphänomene an der Grenzschicht zu nehmen. Abb. 4.2 zeigt einen Vergleich der Gitterkonstanten einiger häufig verwendeter Substrate und der pseudokubischen Gitterkonstanten einiger ferroischer Perowskite in Volumenform. In diesem Kapitel werden ausschließlich dünne Schichten untersucht, die

auf STO-Substraten in (001)-Orientierung mit Hilfe von PLD deponiert wurden. Im folgenden Abschnitt werden als Basis für die Untersuchung des Grenzflächensystems die magnetischen und strukturellen Eigenschaften von LSMO und SRO als dünne Schichten charakterisiert.

Die beschriebenen Technologien nutzen sowohl die magnetoelektrische Kopplung der beiden ferroischen Ordnungsparameter in BFO aus, als auch die Austauschkopplung der ferro- und antiferromagnetischen Schichten an der Grenzschicht. Beide Phänomene sind auf Effekte auf mikroskopischen Niveau zurückzuführen. Diese werden von Wu et al. zwar als maßgeblich erwähnt [54], jedoch nicht weiter untersucht. Da diese Effekte aber auf die Dynamik und Formung von Domänen zurückzuführen sind, ist eine Untersuchung dieser zum vollen Verständnis der Effekte von großer Bedeutung. Zur Analyse der ferroelektrischen Domänen von BFO bietet sich die bereits vorgestellte Technik PFM an.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von beiden Schichten wird in diesem Kapitel XMCD-(X-ray magnetic circular dichroism) und XMLD (X-ray magnetic linear dichroism)-PEEM (Photoemission electron microscopy) verwendet. Dies eröffnet die Möglichkeit, sowohl die Domänenstruktur von BFO mit Hilfe von XMLD, als auch durch XMCD die ferromagnetische Domänenstruktur der LSMO-Schicht abzubilden. Dazu werden im folgenden Bilagensysteme mit ultradünnen (< 10 nm) Schichtdicken präpariert, die eine Untersuchung von ferro- und antiferromagnetischer Domänenstruktur in einem weiten Temperaturbereich an der gleichen Position erlauben.

Dies kann zur Erweiterung des Verständnisses der Kopplung an der Grenzfläche auf einer mikroskopischen Skala beitragen. Die folgenden Abschnitte behandeln das Funktionsprinzip und die aus der Untersuchung der Proben mit PEEM erhaltenen Ergebnisse.

4.2 Charakterisierung von ferromagnetischen, dünnen Schichten

Als Grundlage zur Untersuchung der verschiedenen Kopplungsmechanismen, wird das Wachstum von ferromagnetischen $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,34}\text{MnO}_3$ - und SrRuO_3 (SRO)-Schichten optimiert. Beide Verbindungen gehören der Materialklasse der Perowskite ABC_3 an. Während sich SRO nur durch das B-Atom von STO unterscheidet [89], besitzt LSMO eine kompliziertere Struktur. Basierend auf LaMnO_3 (LMO) wird der Platz des A-Atoms in der Einheitszelle zu 66 % von Lanthan und zu 34 % von Strontium besetzt. Beide Materialien sind ausreichend gut leitfähig, um als Elektrode oder als Leiterbahn verwendet zu werden. Ebenfalls besitzen LSMO und SRO eine ferromagnetische Phase unterhalb einer kritischen Temperatur von etwa 325 K bzw. 150 K [48]. Die kritische Temperatur von LSMO oberhalb von Raumtemperatur macht dieses Material sehr interessant als ferromagnetische Elektrode in verschiedenen Anwendungen. Während die Magnetisierung von dünnen LSMO-Schichten im Allgemeinen in der Ebene der Probenoberfläche liegt, können dünne SRO-Schichten auch eine Komponente senkrecht zur Ebene besitzen [48]. Zusätzlich wurde die Verwendung beider Materialien als Grundelektrode zur Beobachtung der ferroelektrischen Polarisation mit Hilfe von PFM untersucht [71, 90]. Alle Dünnschichtproben, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, wurden mit Hilfe von PLD hergestellt. Zu Beginn wurden LSMO-Schichten in verschiedenen Dicken präpariert. Die Deposition wurde mit den in Tabelle 4.1 aufgeführten Parametern durchgeführt.

Das Target wurde unter Benutzung der vorhandenen und in Kapitel 3 beschriebenen Verfahren in der Arbeitsgruppe hergestellt. Durch stöchiometrische Mischung der Pulver und

Depositionsparameter	LSMO	SRO
p_B [mbar]	5×10^{-8}	5×10^{-8}
T_{sub} [°C]	550	650
E_F [J/cm ²]	1,2	1,2
f [Hz]	5	5
r_{dep} [Å /s]	0,75	1,05
$p_{dep(O_2)}$ [mbar]	0,15	0,1

Tabelle 4.1: Depositionsparameter für LSMO und SRO.

anschließendes Tempern konnten Targets in $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,34}\text{MnO}_3$ -Stöchiometrie hergestellt werden. Die genauen Schritte und Parameter dazu können der Dissertation von W. Westergberg entnommen werden [91].

Zur Charakterisierung der Schichten werden deren strukturelle Eigenschaften mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie untersucht. Abb. 4.3 zeigt ein Röntgendiffraktogramm einer LSMO (50 nm)/STO-Probe. Die LSMO-Schicht wurde mit Hilfe von PLD nach den genannten Depositionsparametern auf einem STO-Substrat in (001)-Orientierung deponiert. Das Diffraktogramm zeigt den (002)-Reflex des STO-Substrates (S) und der LSMO-Schicht (F). Die Auswertung der Position des Intensitätsmaximums für den Reflex der LSMO-Schicht ergibt einen Wert von $3,84 \text{ \AA}$ für die Gitterkonstante senkrecht zur Probenoberfläche. Dieser Wert stimmt mit den Werten anderer Gruppen für LSMO-Schichten dieser Dicke überein [49].

Eine Analyse der Orientierung erlaubt ein ω -Scan des beschriebenen Reflex des dünnen Films. Dieser ergibt hier einen Wert von $0,09^\circ$. Hierbei handelt es sich um einen niedrigen Wert, der auf ein Wachstum mit einer guten Orientierung hindeutet. Gleichzeitig ist dieser FWHM-Wert etwas schlechter als die Werte für BFO- oder SRO-Schichten der gleichen Dicke.

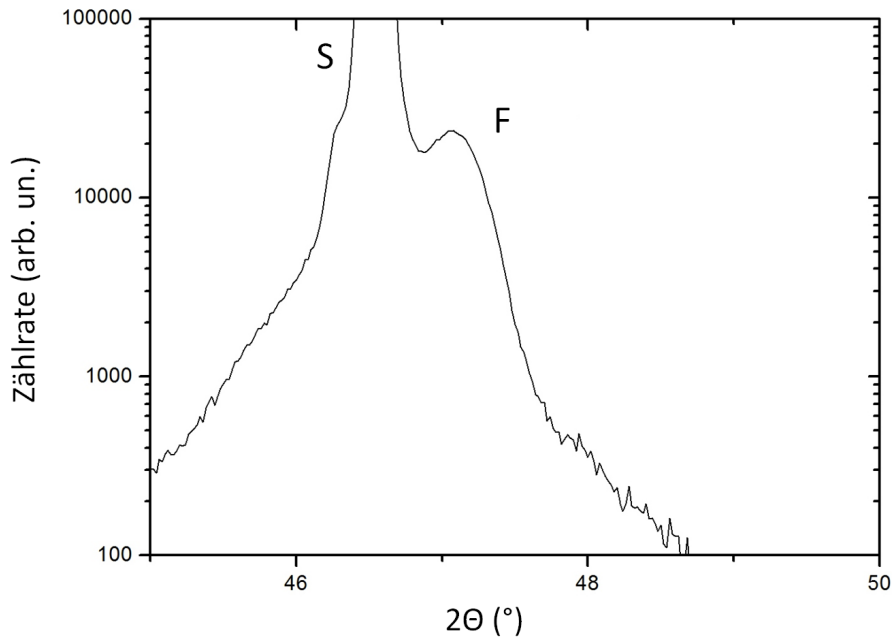


Abbildung 4.3: Röntgendiffraktogramm der (002)-Reflexe einer LSMO (50 nm)/STO-Probe in (001)-Orientierung.

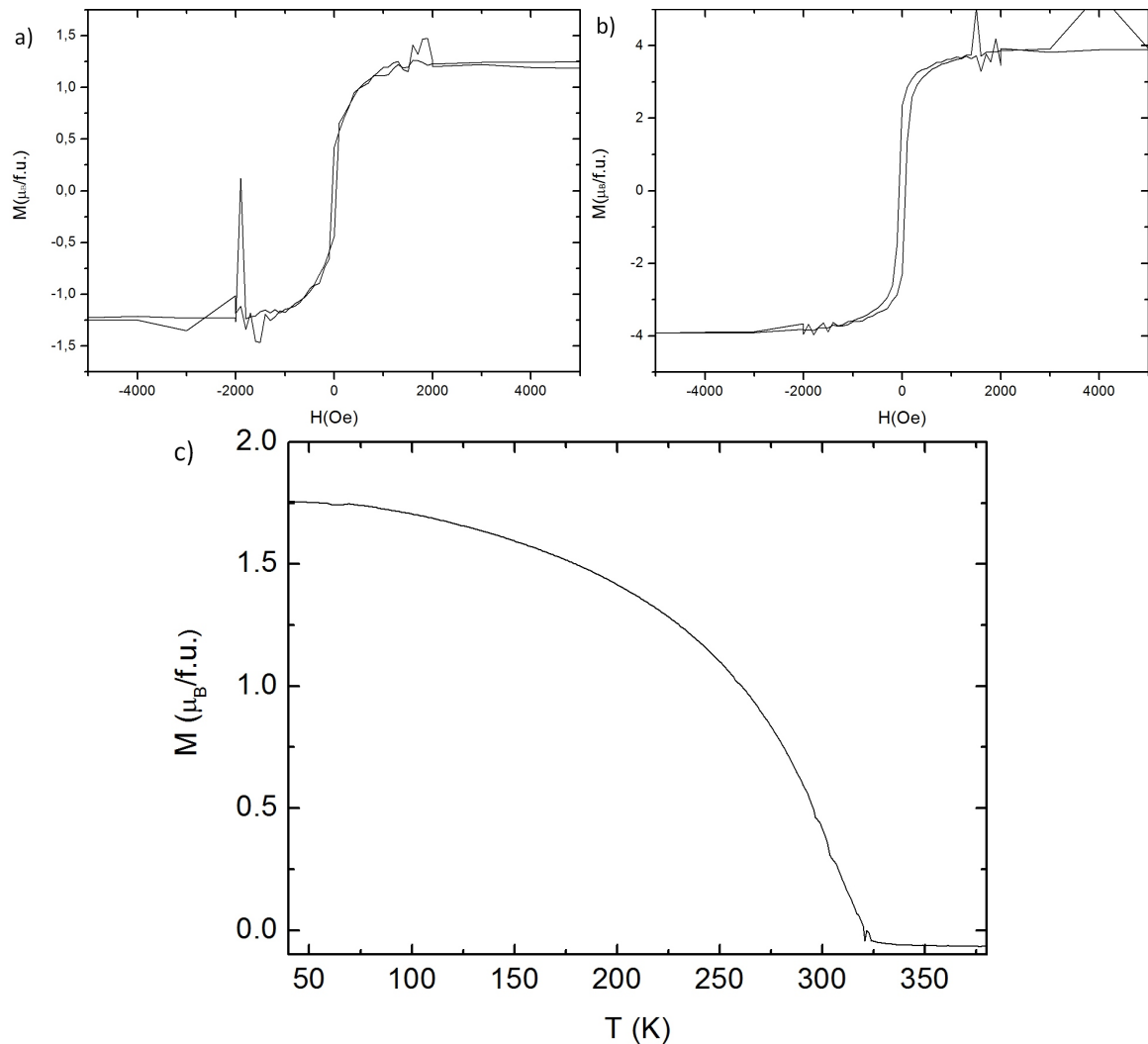


Abbildung 4.4: Messung des magnetischen Moments einer LSMO (50 nm)/STO-Probe bei einer Temperatur von a) 300 K und b) 30 K. Das magnetische Feld wird parallel zur Probenoberfläche angelegt. c) Messung der Magnetisierung einer LSMO (30 nm)/STO-Probe abhängig von der Temperatur, gemessen bei einem konstanten Feld von $H = 500$ Oe. Der diamagnetische Hintergrund des Substrates führt zu negativen Werten für die Magnetisierung bei hohen Temperaturen. Bei a) und b) wurde der diamagnetische Anteil des Substrates subtrahiert.

Zur Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften wurden mit Hilfe eines SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Magnetometers bei zwei Temperaturen Messungen des magnetischen Moments unter Variation des angelegten magnetischen Felds vorgenommen. Da die Magnetisierung von dünnen LSMO-Schichten im Allgemeinen in der Ebene der Probenoberfläche liegt, wurde die Probe so eingebaut, dass das magnetische Feld parallel zur langen Kante des Substrates anliegt. Die Messung wurde zuerst bei 300 K vorgenommen. Da diese Temperatur sehr nahe an der kritischen Temperatur liegt, ist hier ein im Vergleich zu tieferen Temperaturen schwaches magnetisches Moment zu erwarten. Dies wurde durch die in der Messung beobachtete Hysterese bestätigt. Es konnte eine Sättigungsmagnetisierung von etwa $1,2 \mu_B/\text{Formeleinheit (FU)}$ bestimmt werden.

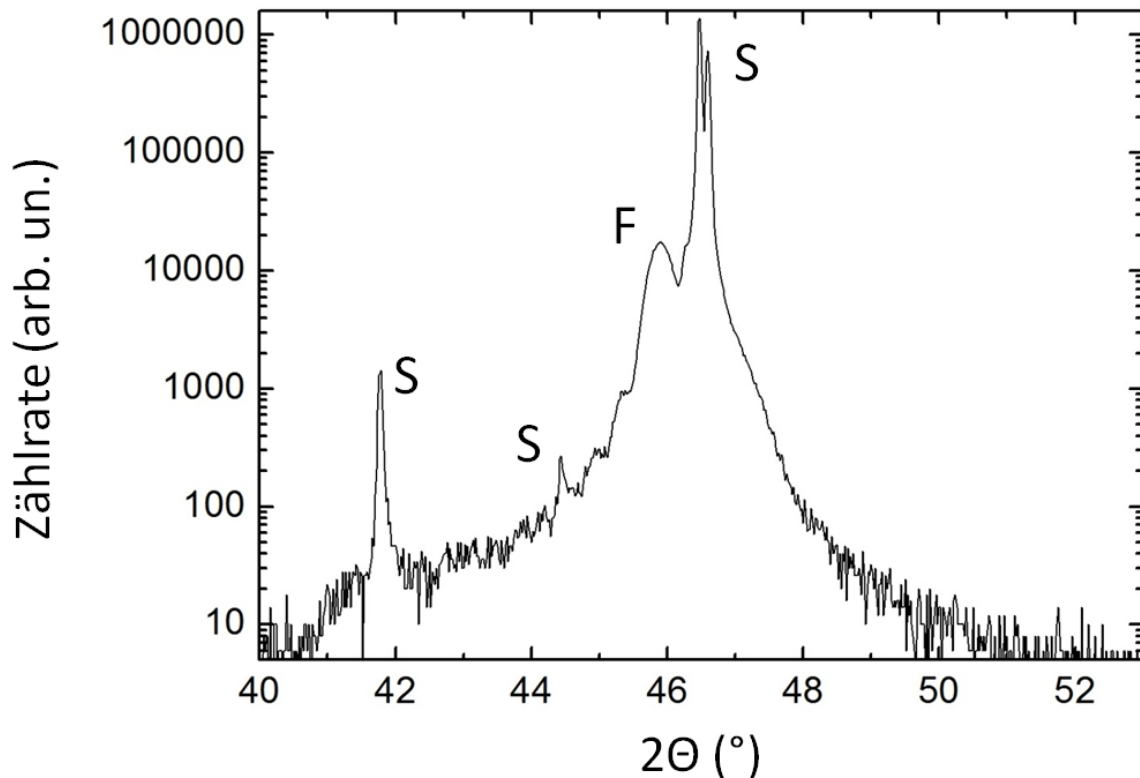


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramm um die (002)-Reflexe einer SRO (26,7 nm)/STO-Probe in (001)-Orientierung. Reflexe des STO-Substrates sind mit S markiert, Filmreflexe mit F.

Die Sättigungsmagnetisierung bei 30 K liegt mit etwa $3,8 \mu_B/\text{FU}$ um mehr als einen Faktor drei höher als der Wert bei Raumtemperatur und stimmt mit dem theoretischen Wert von $3,66 \mu_B/\text{FU}$ gut überein. Den generellen Verlauf der Sättigungsmagnetisierung zeigt Abb. 4.4 unten. Hier ist die Messung der Magnetisierung einer LSMO (30 nm)/STO-Probe im Temperaturintervall von 40 K bis 380 K zu erkennen, gemessen unter Anlegen eines konstanten magnetischen Feldes von 500 Oe.

Abb. 4.5 zeigt ein Röntgendiffraktogramm einer SRO (26,7 nm)/STO-Probe, welche in (001)-Orientierung deponiert wurde. Hier wird nur der Bereich um die (002)-Reflexe des STO-Substrates und der dünnen SRO-Schicht gezeigt. Aus der Position des (002)-Reflexes der SRO-Schicht (F) ergibt sich eine Gitterkonstante senkrecht zur Probenoberfläche von $3,95 \text{ \AA}$, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Terai et al. ist [92]. An der Position dieses Maximums wurde ein ω -Scan zur Untersuchung der Orientierung durchgeführt. Dies ergab einen FWHM-Wert von $0,07^\circ$ für die Rocking-Kurve dieses Reflexes. Dieser Wert ist bestimmt durch die untere Auflösungsgrenze der Röntgenanlage und zeigt, dass die SRO-Schicht sehr einheitlich orientiert aufwächst. Die Dicke des dünnen Films wurde mit Hilfe von Röntgenreflektometrie zu 26,7 nm bestimmt. Die Kissig-Oszillationen konnten bis zu einem Wert $2\theta=2,5^\circ$ beobachtet werden. Zur weiteren Charakterisierung der SRO-Probe wurde die Oberfläche mit Hilfe von AFM untersucht. Abb. 4.6 zeigt einen Ausschnitt von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ auf der Oberfläche der beschriebenen Probe. Die Oberfläche gibt die Stufen, die durch den Fehlschnitt der TiO_2 -terminierten STO-Substratoberfläche entstehen, wieder. Auf den Stufen

ist keine messbare Rauigkeit zu detektieren. Dies impliziert zusammen mit den Daten der Röntgenuntersuchungen einen Step-flow-Wachstumsmodus. Die Untersuchungen wurden an Schichten bis zu einer Dicke von 100 nm vorgenommen. Dies prädestiniert dünne Schichten diesen Materials als Grundelektrode in einem heteroepitaktischen Bilagensystem zur Messung der ferroelektrischen Domänenstruktur ferroelektrischer dünner Schichten.

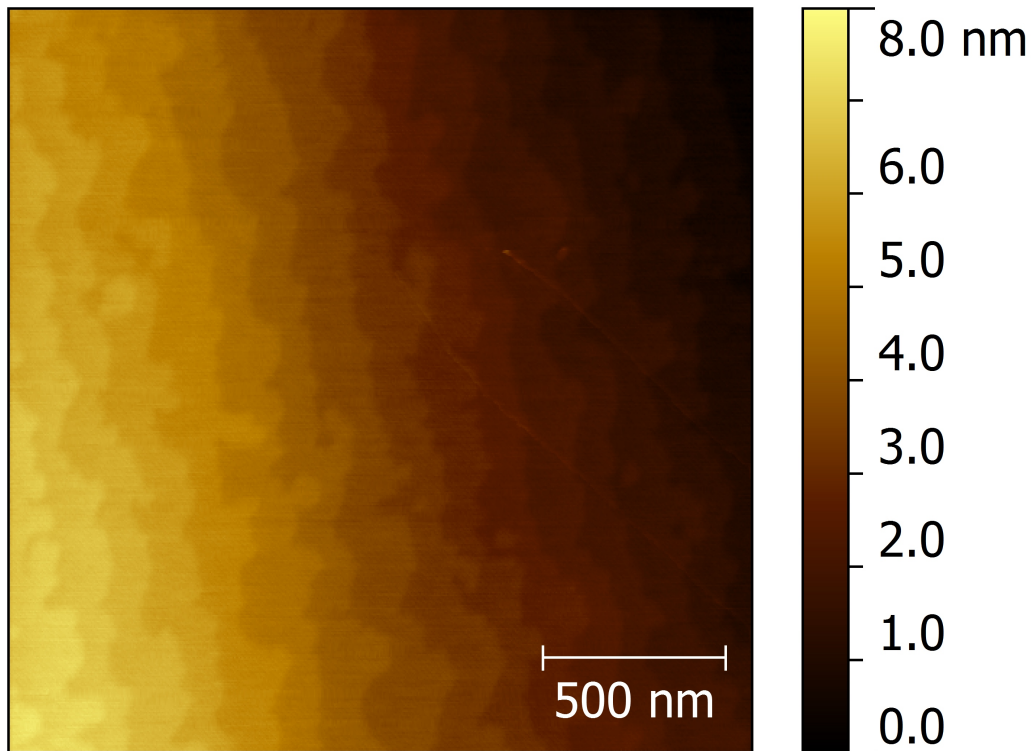


Abbildung 4.6: AFM-Topographie einer SRO (26,7 nm)/STO-Probe.

Dazu ist neben den strukturellen Eigenschaften des Schichtsystems auch eine ausreichend hohe Leitfähigkeit der Grundelektrode zur Messung der ferroelektrischen Eigenschaften der zu untersuchenden Schicht wichtig. Zur Überprüfung des spezifischen Widerstandes von SRO-Schichten wurde eine SRO (26,7 nm)/STO-Probe auf einer Kryostatprobenplattform fixiert und mit Hilfe von Aluminiumdraht kontaktiert. Die Kontakte wurden zur Messung in einer Van-der-Pauw-Geometrie sehr nahe an den Kanten in den vier Ecken der Probe platziert. So entsteht auf dem $5 \times 5 \text{ mm}^2$ großen Substrat eine quadratische Anordnung der Kontakte, die eine Messung in Van-der-Pauw-Geometrie ermöglicht [93]. Zwischen zwei benachbarten Kontakten wird ein Strom angelegt, während an den gegenüberliegenden Kontakten die abfallende Spannung gemessen wird. Simultan wird die gleiche Messung der Spannung unter Anlegen des Stroms unter einer Drehung der Kontakte um einen Winkel von 90° durchgeführt.

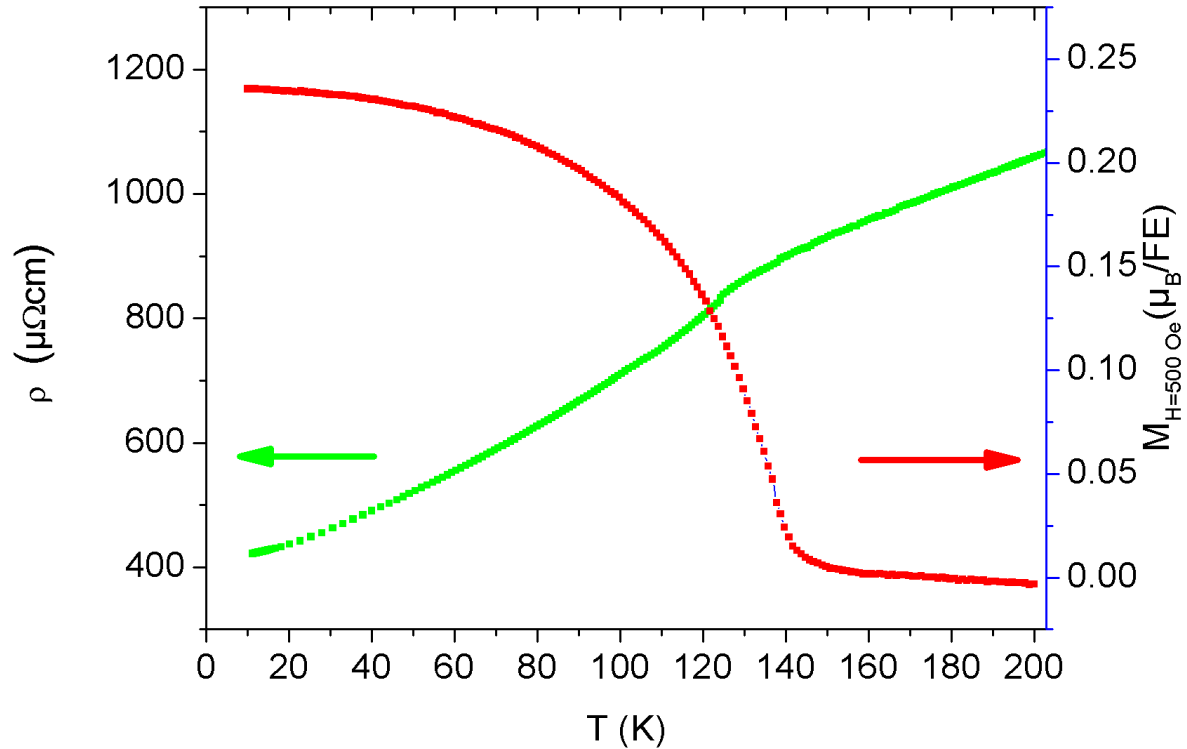


Abbildung 4.7: Messung des spezifischen Widerstandes und der Magnetisierung bei einem konstanten magnetischen Feld von 500 Oe einer SRO (26,7 nm)/STO-Probe, aufgetragen gegen die anliegende Temperatur.

Da sich die Widerstände in den beiden Richtungen um weniger als einen Faktor zwei unterscheiden, kann durch Bildung des Mittelwertes der beiden gemessenen Widerstände unter Vernachlässigung des Korrekturfaktors f der spezifische Widerstand mit folgender Formel bestimmt werden [93]:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} f \bar{R}. \quad (4.3)$$

Die Auftragung dieses spezifischen Widerstandes gegen die Temperatur ist in Abb. 4.7 dargestellt. Quantitativ liegen die Werte für den gesamten Temperaturbereich etwa um einen Faktor drei bis vier über denen aus der Literatur [94]. Dies kann auf eine nicht vollständige Sauerstoffsättigung zurückgeführt werden.

Durch einen Temperprozess könnte die Leitfähigkeit, durch Verringerung der Anzahl der Sauerstofffehlstellen, verringert werden. Charakteristisch ist der Knick in der Widerstandskurve bei etwa 135 K, der den Übergang zu der ferromagnetischen Phase unterhalb der kritischen Temperatur kennzeichnet [94]. Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der beschriebenen SRO-Schicht wurde zunächst eine Messung des magnetischen Moments unter Änderung des angelegten Feldes vorgenommen. Die beschriebene Messung wird in Abb. 4.8 gezeigt. Die Kurve des magnetischen Moments besitzt die Form einer Hysterese eines Ferromagneten [95]. Die gemessene Probe zeigt ein deutlich höheres Koerzitivfeld in Vergleich zu einer LSMO-Schicht ähnlicher Dicke. Die Sättigungsmagnetisierung von etwa $0,5 \mu_B/\text{FE}$ bestätigt

Ergebnisse von Terai et al. an SRO-Schichten gleicher Dicke [92]. In dieser Konfiguration ist es nicht möglich das vollständige magnetische Moment der Schicht zu bestimmen, da dieses bei verspannt aufwachsenden Schichten aus der Ebene der Probenoberfläche zeigt [92]. Dieser Winkel ist abhängig von der Schichtdicke, dem Ausmaß der Verspannung und der Temperatur. Zur Bestimmung der kritischen Temperatur der dünnen Schicht wurde eine Messung des magnetischen Moments der Probe mit einem konstanten magnetischen Feld von 500 Oe unter Variation der Temperatur zwischen 10 K und 200 K vorgenommen. Dies ergab einen Wert für die kritische Temperatur von etwa 135 K, was in guter Übereinstimmung mit Messungen anderer Gruppen steht [92].

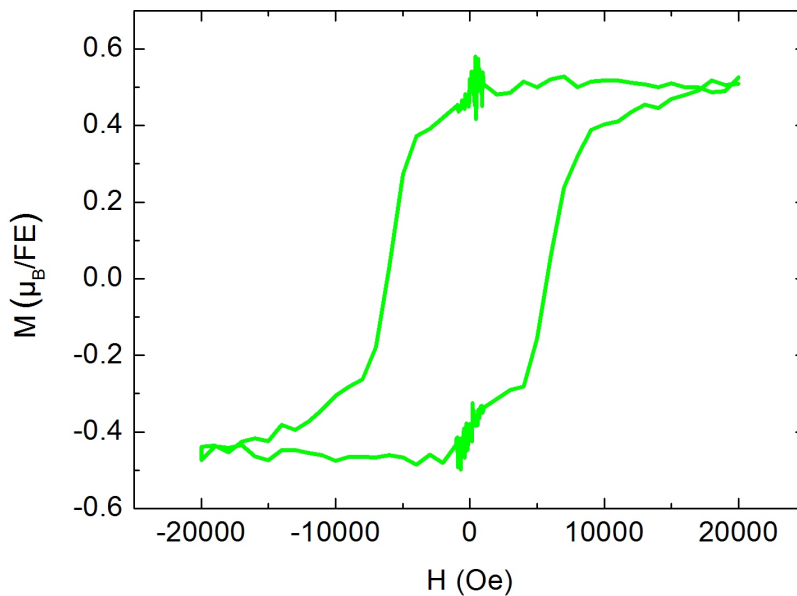


Abbildung 4.8: Messung des magnetischen Moments einer SRO (26,7 nm)/STO-Probe bei einer Temperatur von 10 K. Das magnetische Feld wird parallel zur Probenoberfläche angelegt.

4.3 Untersuchung der Austauschkopplung an der LSMO/BFO-Zwischenschicht

Besonderes Interesse gilt in dieser Arbeit der Untersuchung der Kopplung an der Grenzfläche einer ferromagnetischen LSMO-Schicht und einer multiferroischen BFO-Schicht. Die Charakterisierung der LSMO-Schichten im vorherigen Abschnitt bildet die Basis für das Verständnis der folgenden SQUID-Magnetometriemessungen zur Untersuchung des magnetische Moments einer LSMO (5 nm)/BFO (8 nm)/STO-Probe. Abb. 4.9 zeigt eine Messung des magnetischen Moments der beschriebenen Probe bei einer konstanten Temperatur von 3 K. Das magnetische Feld wurde parallel zu der langen Kante des Substrats in einem Bereich von -1400 Oe bis 1400 Oe variiert. Die schwarzen und roten Messpunkte wurden an der gleichen Probe jedoch unter verschiedener Vorbehandlung gemessen. Vor der schwarzen Messkurve wurde die Probe auf eine Temperatur von 350 K, oberhalb der kritischen Temperatur von LSMO, erhitzt. Von dort wurde die Probe unter einem konstanten magnetischen Feld von +1000 Oe langsam heruntergekühlt. Das Feld wurde so gewählt, dass sich das magnetische Moment von LSMO in Sättigung befindet. Durch dieses Kühlverfahren bis unterhalb der sogenannten

Blocking-Temperatur, können die Spins an der Grenzfläche von Ferromagneten und Antiferromagneten eingefroren werden [41, 38]. Diese Temperatur ist für jedes Zwischenschichtsystem aus Antiferro- und Ferromagneten unterschiedlich und liegt für dieses System bei etwa 110 K [41]. Aus diesem Ausrichten der Spins an der Grenzschicht resultiert eine horizontale Verschiebung der Hysterese des magnetischen Moments der LSMO-Schicht. Die Probe der roten Messkurve wurde vor der Messung auf gleiche Weise, jedoch unter einem magnetischen Feld von -1000 Oe vorbereitet.

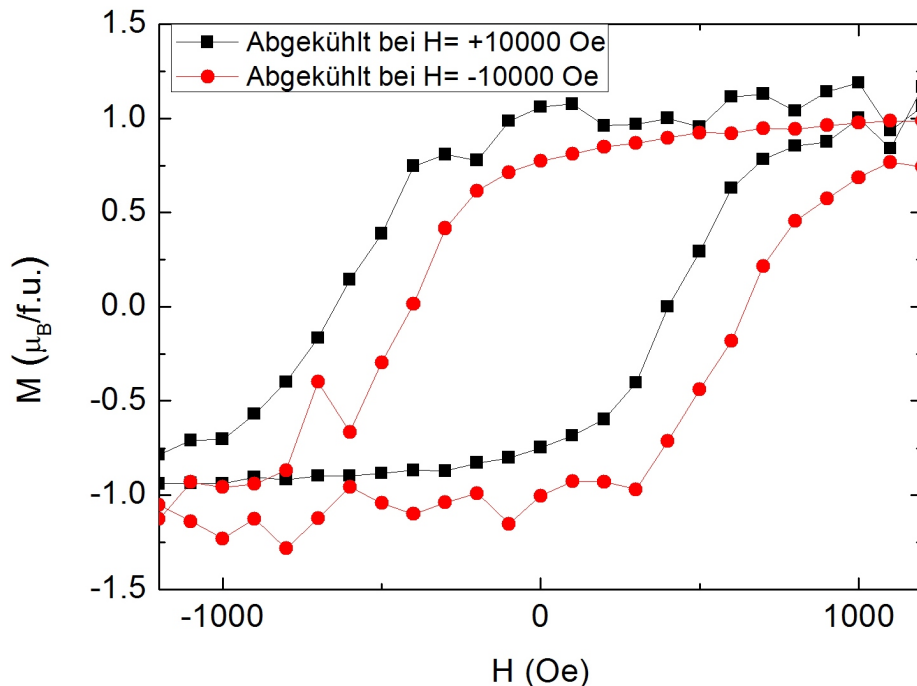


Abbildung 4.9: Messung des magnetischen Moments einer LSMO (5 nm)/BFO (8 nm)/STO-Proben. Die schwarze und rote Kurve wurden aufgenommen nach einem Erhitzen der Probe über 350 K und abkühlen bei ± 1000 Oe bis zur Messtemperatur von 3 K.

Die erkennbare Verschiebung der Hysteresekurve entlang der Magnetfeldachse wird Exchange-Bias-Effekt genannt [96]. Aufgrund der komplizierten Effekte und möglichen Kopplungsmechanismen an den Grenzflächen der komplexen Materialien besteht noch keine einheitliche Erklärung für diese Verschiebung. Eine etablierte Erklärung bietet das Vorhandensein unkompensierter Spins an der Grenzfläche zwischen Ferromagnet und Antiferromagnet [97]. Daher kann dieser Effekt nur als qualitatives Maß für die Austauschkopplung an Grenzflächen benutzt werden. Hier konnte eine durch den EB-Effekt bedingte Verschiebung von etwa 260 Oe ermittelt werden. Dies zeigt eine Austauschkopplung an der BFO/LSMO-Zwischenschicht. Dieser Effekt konnte auch durch andere Gruppen an diesem System gemessen werden, wobei sogar noch größere Verschiebungen festgestellt werden konnten [38, 54]. Die Hysteresekurve zeigt ein deutlich höheres Koerzitivfeld, das auf eine Kopplung zum antiferromagnetischen BFO an der Zwischenschicht zurückgeführt werden kann. Weiterhin könnte die unterschiedliche Verspannung der LSMO-Schicht zur Verformung der Hysterese beitragen. Zusätzlich ist eine vertikale Verschiebung entlang der Achse der Magnetisierung der beiden Hysterese zu erkennen. Dies kann auf unkompensierte Spins an der Grenzfläche der antiferromagnetischen

und ferromagnetischen Schicht zurückgeführt werden [98, 99]. Dies könnte auch auf die Bildung einer ferromagnetischen BFO-Monolage an der Grenzfläche hindeuten [100].

Die Messungen zum EB-Effekt wurden auf gleiche Weise wiederholt mit dem Unterschied, dass die Hysteresen bei verschiedenen konstanten Temperaturen gemessen wurden. Eine Messung des EB-Effekt bei einer Temperatur von 10 K zeigt eine EB-Verschiebung von etwa 100 Oe. Eine weitere Messung bei einer Temperatur von 40 K zeigte keine messbare Verschiebung mehr. Der Temperaturverlauf der EB-Verschiebung wird in Abb. 4.10 illustriert. Der letzte Messpunkt wurde bei einer Temperatur von 40 K aufgenommen. Dies ist gleichzeitig die niedrigste erreichbare Temperatur zur Untersuchung der magnetischen Domänenstruktur mit Hilfe von Photoemissionselektronenmikroskopie. Diese Untersuchung wird in den folgenden Abschnitten ausführlich behandelt.

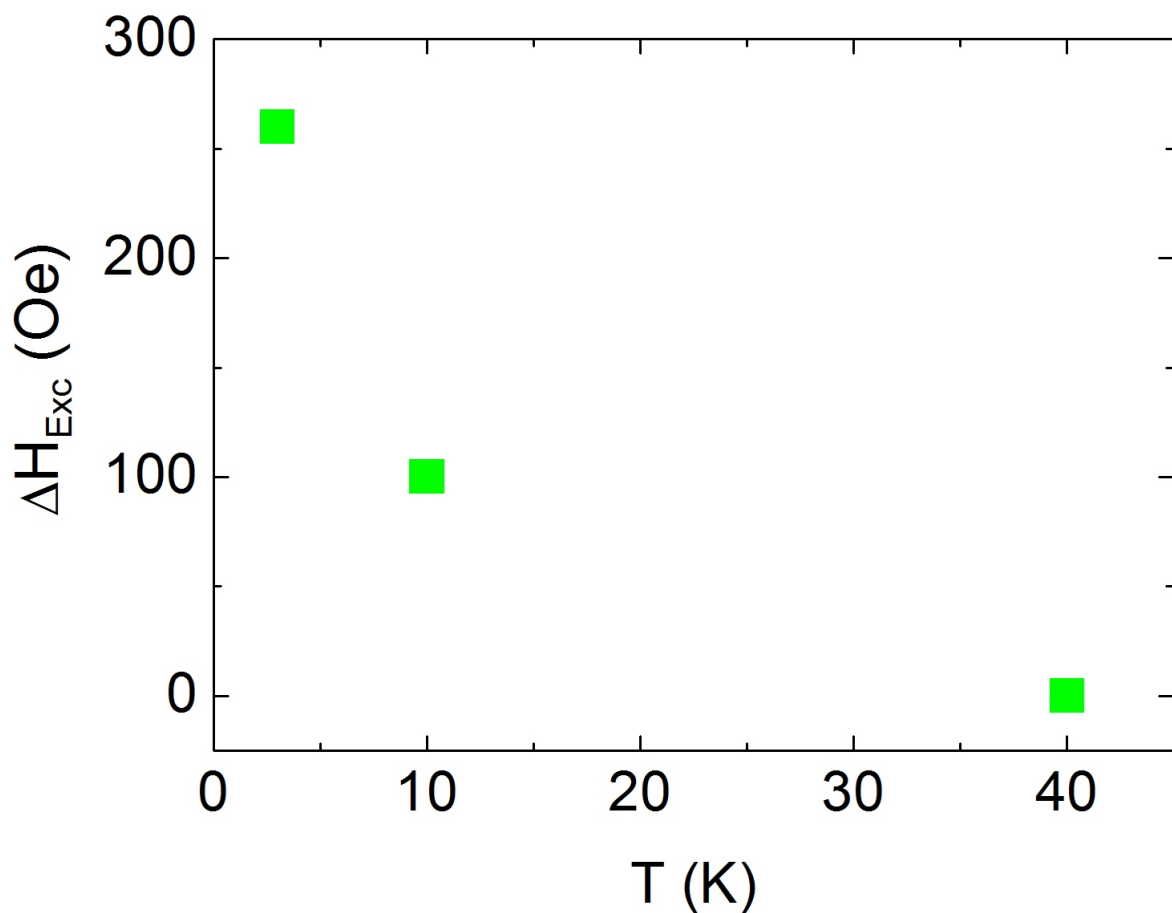


Abbildung 4.10: Messung der EB-Verschiebung einer LSMO (5 nm)/BFO (8 nm)/STO-Probe bei verschiedenen Temperaturen.

4.4 Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) an magnetischen Schichten mit Hilfe von zirkularem (XMCD) und linearem (XMLD) magnetischen Röntgendichroismus

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von LSMO/BFO-Multilagen wird eine Technik benötigt, die eine an die niedrigen Schichtdicken der magnetischen Schichten angepasste Informationstiefe besitzt. Gleichzeitig wird zur Abbildung der Domänenstruktur eine hohe laterale Auflösung benötigt. Zusätzlich dazu kann eine vollständige Analyse der Kopplungsmechanismen nur durchgeführt werden, falls es möglich ist, sowohl die ferromagnetische Domänenstruktur der LSMO-Schicht als auch die antiferromagnetische Domänenstruktur der BFO-Schicht abzubilden. Die Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Simone Finizio aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Kläui durchgeführt. Eine Technik die dies ermöglicht ist Photoelektronenemissionsmikroskopie (PEEM). Hierbei handelt es sich um eine Abbildungsmethode, die eine elementspezifische Absorption von Photonen ausnutzt [24].

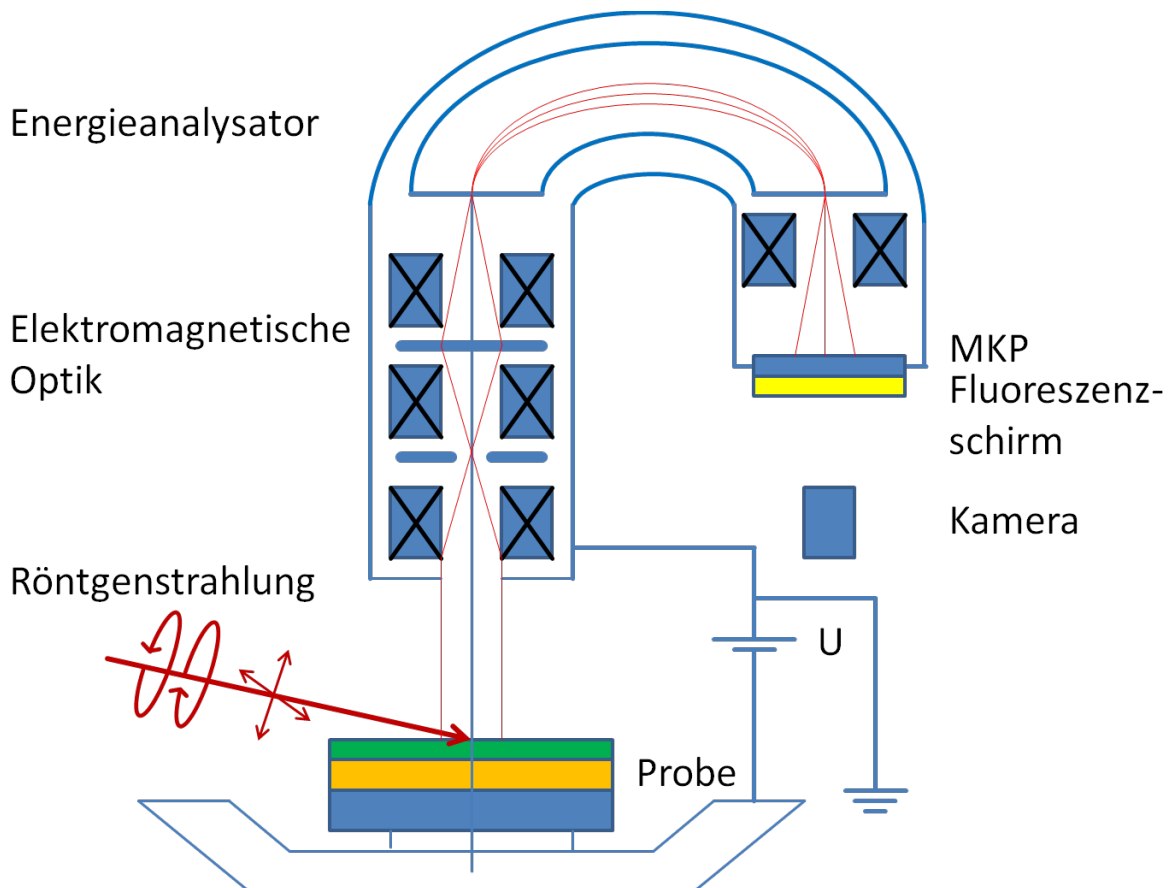


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Bildentstehung in einem Photoemissionselektronenmikroskop.

Während dies auch mit Laborphotonenquellen möglich ist, die nicht elementspezifisch sind, findet die Untersuchung der Proben in dieser Arbeit ausschließlich durch Nutzung von Synchrotronstrahlung statt. Diese besitzt im Verhältnis zu Laborquellen den Vorteil um mehrere

Größenordnung höheren Photonenflusses und einer frei wählbaren Energie der Photonen in einem Bereich von etwa 100 eV bis 1000 eV, was eine elementspezifische Untersuchung erlaubt. Die Technik basiert auf der Absorption von Photonen einer charakteristischen Energie durch die Atome eines Element des untersuchten Materials. Dazu wird vor Beginn der Untersuchung ein Röntgenabsorptionsspektrum in einem breiten Energiebereich gemessen, um die Absorptionskante des zu untersuchenden Zustands des betreffenden Elements zu bestimmen. Mit Hilfe von Anregung mit Photonen dieser Energie lassen sich so gezielt spezifische Übergänge anregen.

4.4.1 Der XMCD-Effekt

Durch Stöhr et al. konnte erstmals gezeigt werden, dass es durch Verwendung von zirkular polarisierten Photonen möglich ist, Zustände in ferromagnetischen Materialien abhängig ihrer Magnetisierungsrichtung anzuregen [101]. Diese Methode wird XMCD-PEEM genannt und erlaubt die Untersuchung von ferromagnetischen Schichtsystemen vieler verschiedener Materialien. Die Entwicklung einer solchen Methode wurde in erster Linie durch ein aufkommendes starkes Interesse an magnetischen Mikrostrukturen zur Verwendung als Speichermedium angetrieben. Basierend darauf folgt eine kompakte Erklärung des Funktionsprinzips von XMCD-PEEM. Eine ausführliche Erklärung der Funktionsweise ist in der Arbeit von G. Schönhense zu finden [24].

Der erste Schritt besteht in der Anregung eines Zustands in einer unteren Schale eines Elements der zu untersuchenden Verbindung durch zirkular polarisiertes Röntgenlicht. Der finale Zustand der Photoanregung liegt knapp oberhalb der Absorptionskante im Bereich der unbesetzten d-Bänder oberhalb der Fermikante (siehe Abb. 4.12 a)). Da die so angeregten Rumpfstände charakteristische Energien besitzen, kann durch Wahl der Energie eine elementspezifische Anregung erreicht werden. Hierbei liegt auf der Seite des Minoritätsspins eine niedrige unbesetzte Zustandsdichte vor, während auf der Seite des Majoritätsspins eine hohe Dichte an unbesetzten Zuständen verfügbar ist. Dies bewirkt eine Asymmetrie in dem Absorptionskoeffizienten μ bezüglich der Spinrichtung der angeregten Zustände in Abhängigkeit der Helizität der anregenden Photonen.

$$\Delta\mu \propto \Delta(\vec{M} \cdot \vec{P}) \quad (4.4)$$

Hier bezeichnet $\Delta\mu$ den Unterschied im Absorptionskoeffizienten und $\Delta(\vec{M} \cdot \vec{P})$ den Unterschied des Skalarprodukts der Richtungen von Magnetisierung \vec{M} des untersuchten Materials und der Polarisation \vec{P} der verwendeten Photonen. Für den Fall eines Übergangsmetalls (z.B. Fe, Mn) werden zumeist unbesetzte 3d-Zustände aus den 2p-Zuständen angeregt. Die angeregten Zustände gehören im Absorptionsspektrum zu den L-Zuständen. Die Übergangswahrscheinlichkeit zu den 4s-Zuständen ist gemäß den Übergangsregeln nur mit etwa 5% gegeben [102]. Diese sind weniger stark lokalisiert und besitzen deutlich weniger Überlapp mit den Orbitalen der Photonen. Essentiell hierbei ist, dass die erzeugten Photoelektronen eine effektive Spinpolarisation σ_i besitzen. Beim Absorptionsprozess wird ein Bahndrehimpuls von $\pm\hbar$ übertragen. Da bei den Ausgangsniveaus eine Spin-Bahn-Aufspaltung besteht, sind die Elektronenzustände keine reinen Spinzustände.

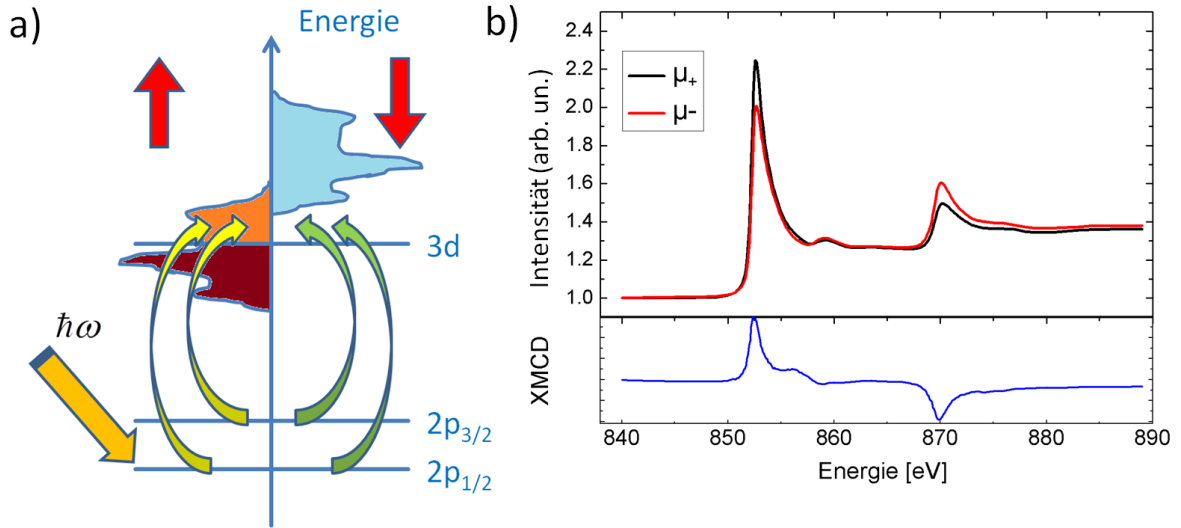


Abbildung 4.12: a) Schematische Darstellung des Zustandsschemas eines Halbmetalls. b) Röntgenabsorptionsspektrum im kontinuierlichen Bereich einer amorphen Ni-Schicht. Adaptiert von [101]. Das Absorptionsspektrum zeigt die Intensitäten unter Verwendung von zirkular rechts (rot) und links (schwarz) polarisierter Röntgenstrahlung. Darunter in blau das resultierende XMCD-Spektrum.

Dies führt zu einem teilweisen Übertrag des Bahndrehimpulses auf den Spin der Elektronen. Durch Analyse der Clebsch-Gordon-Koeffizienten können die Wahrscheinlichkeiten für die Übergänge und die daraus resultierenden Spinpolarisationen errechnet werden. Regt man einen Zustand mit Licht einer bestimmten Polarisation an, so können sich so deutliche Unterschiede für Majoritäts- und Minoritätselektronen ergeben. Dies führt bei dem XMCD-Effekt zu einem Unterschied in den beiden Spektren unter Benutzung von rechts- und links-zirkular polarisiertem Licht.

Um Rückschlüsse auf die Magnetisierungszustände der Probe schließen zu können, wird die Tatsache ausgenutzt, dass die unbesetzten 3d-Niveaus durch die Austauschkopplung aufgespalten sind.

Eine Möglichkeit zur Berechnung der Absorptionskoeffizienten bietet sich in der Anwendung von Fermis goldener Regel (Formel 4.5). Diese erlaubt die Ermittlung der Absorptionskoeffizienten für parallele Ausrichtung μ^+ von \vec{P} und \vec{M} und antiparallele Ausrichtung μ^- zwischen Polarisation der Photonen und der Elektronenspins. Unter Berücksichtigung der spinaufgespaltenen Zustandsdichte $\rho(E)$ an der Fermikante werden die Ausgangszustände $|i\rangle$ mit der Übergangsmatrix $W(E)$ in die Endzustände $|f\rangle$ überführt.

$$\mu^\pm(E) \propto \sum_{|f\rangle>|i\rangle} |\langle f|W(E)|i\rangle|^2 \cdot (\rho_{|f\rangle}(E) \pm \langle \sigma_z \rangle \Delta\rho_{|f\rangle}(E)) \quad (4.5)$$

mit

$$\rho_{|f\rangle}(E) = \rho_{|f\rangle}^+(E) + \rho_{|f\rangle}^-(E) \quad (4.6)$$

und

$$\Delta\rho_{|f>}(E) = \rho_{|f>}^+(E) - \rho_{|f>}^-(E) \quad (4.7)$$

Der beschriebene Lochzustand zerfällt durch Fluoreszenz oder durch Bildung eines Auger-Elektrons. Im zweiten Fall gibt dieses Auger-Elektron im Umfeld der Erzeugung seine Energie durch eine Elektronenkaskade an Elektronen niedrigerer Energie ab. So entsteht eine hohe Menge an Sekundärelektronen, deren Anzahl in guter Näherung proportional zum primären Absorptionsprozess ist. Die Sekundärelektronen, die aus der Probenoberfläche austreten, werden durch die Elektronenoptik fokussiert, verstärkt und detektiert.

Abb. 4.11 zeigt den Aufbau eines PEEMs, so wie es im Rahmen dieser Arbeit benutzt wurde. Unten befindet sich die Dünnschichtprobe, welche mit Röntgenlicht verschiedener Polarisierung bestrahlt wird. Darüber befindet sich ein System von elektromagnetischen Linsen, die zur Fokussierung der austretenden Elektronen dienen. Zusätzlich werden die Elektronen durch eine Kontrastblende fokussiert. Dabei stehen zur genauen Kalibrierung des Elektronenstrahls Blenden verschiedener Größe zur Verfügung. Die Elektronen durchlaufen eine Ausgangsblende, die sie im Bezug auf ihre Energie selektiert. Die selektierten Elektronen treffen auf einen Multikanalanalysator.

Dort erzeugen die Elektronen gemäß ihrer Intensität und Position Photonen. Diese werden auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht und mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Eine genaue und ausführliche Erklärung der Bilderzeugung ist in [24, 101] zu finden.

Durch ein Abrastern der Probe kann so eine räumlich aufgelöste Intensitätsverteilung der Sekundärelektronen erreicht werden, welche direkt proportional zur Anregung durch mit links oder rechts polarisiertem Röntgenphotonen ist. Aus der Detektion der Sekundärelektronen resultiert eine Informationstiefe von 2-10 nm die etwa durch die mittlere freie Weglänge der Elektronen in der dünnen Schicht gegeben ist und somit stark materialabhängig ist [102].

Der bereits beschriebene XMCD-Effekt besteht aus einer Absorption von links oder rechts zirkular polarisiertem Licht, die abhängig von der Ausrichtung der Magnetisierung der Probe auftritt. Es gibt zwei Möglichkeiten zur Quantifizierung dieser Asymmetrie.

$$\Delta I_{XMCD} = I_{RZP} - I_{LZP} \quad (4.8)$$

In dieser ersten Möglichkeit bezeichnen $I_{RZP,LZP}$ die Intensitäten der detektierten Sekundärelektronen direkt an der Absorptionskante, während ΔI_{XMCD} deren Differenz beschreibt. In der zweiten Variante wird diese Differenz auf die Gesamtintensität normiert und ergibt eine einheitenlose Größe, die durch die Asymmetrie A_{XMCD} gegeben ist.

$$A_{XMCD} = \frac{I_{RZP} - I_{LZP}}{I_{RZP} + I_{LZP}} \quad (4.9)$$

Abb. 4.12 zeigt hierzu zwei Röntgenabsorptionsspektren einer polykristallinen Ni-Schicht. Zur Analyse ihrer ferromagnetischen Eigenschaften werden die Intensitäten der detektierten Elektronen im Bezug auf die Energie der Photonen der Röntgenstrahlung ausgewertet. Die Abbildung lässt bereits erkennen, dass an den L_3 -Absorptionskanten von Ni leichte Unterschiede in der Intensität bestehen. Im Inset wurden diese gemäß Formel 4.8 ausgewertet und gegen die Energie aufgetragen. Dies zeigt den beschriebenen XMCD-Effekt durch Entstehung

eines Maximums und eines Minimums im Bereich der Absorptionskante der $L_{3,2}$ Zustände von Ni.

Zusammen mit den bereits beschriebenen Vorteilen macht dies die Technik besonders interessant zur Analyse von Multilagensystemen aus sehr dünnen magnetischen Schichten. Die laterale Auflösung ist durch die Fokussierung und Detektion der Sekundärelektronen durch die Elektronenoptik begrenzt. Vorteilhaft hingegen ist, dass die Elektronenoptik eine Abbildung von Strukturen in einer sehr weiten Größenskala zwischen 1 mm und wenigen μm erlaubt [24].

4.4.2 Der XMLD-Effekt

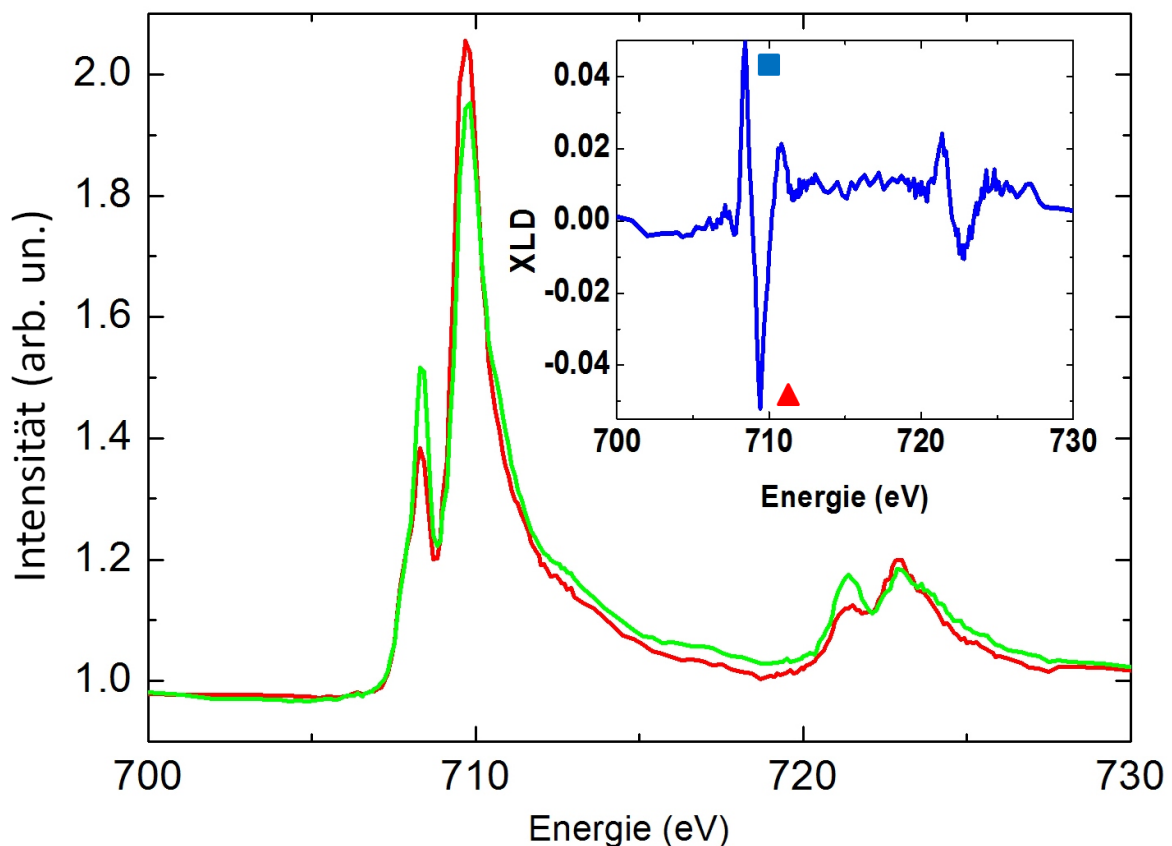


Abbildung 4.13: Röntgenabsorptionsspektrum an der Fe-L Kante im kontinuierlichen Bereich einer LSMO (5 nm)/BFO (8 nm)/STO-Nb-Probe. Das Absorptionsspektrum zeigt die Intensitäten unter Verwendung von linear horizontal (rot) und vertikal (grün) polarisierter Röntgenstrahlung. Der Inset zeigt den resultierenden XMLD-Effekt. Das Maximum und Minimum im XMLD-Effekt, die zur Bilderzeugung benutzt werden, sind durch ein blaues Quadrat und ein rotes Dreieck gekennzeichnet.

Zusätzlich zum beschriebenen XMCD-Effekt lässt sich durch Verwendung von linear polarisiertem Licht ein XNLD (X-ray natural linear dichroism)- und ein XMLD (X-ray Magnetic Linear Dichroism)-Effekt beobachten. Der XNLD-Effekt beruht auf einem Dichroismus, der

aufgrund einer inhomogenen Ladungsträgerverteilung auftritt, wie sie zum Beispiel bei Ferroelektrika zu beobachten ist. Zum XMLD-Effekt kommt es durch eine axiale Fernordnung von Spins, wie es beispielsweise bei G-Typ-Antiferromagneten zu beobachten ist. Der Effekt führt zu Unterschieden in der Absorption von linear polarisiertem Licht unter Änderung der Polarisationsrichtung im Bezug auf die Ausrichtung der antiferromagnetischen Spins. Dieser Effekt wird in Abb. 4.13 beobachtet. Das Röntgenabsorptionsspektrum einer LSMO (5 nm)/BFO (8 nm)/STO-Nb-Probe zeigt den Energiebereich der Fe $L_{2,3}$ Zustände. Hier sind deutliche Unterschiede in den Absorptionsspektren der beiden linearen Polarisationsrichtungen zu erkennen. In der rechten oberen Ecke wurde die beiden Spektren mit Hilfe von Formel 4.10 ausgewertet.

$$A_{XLD} = \frac{I_{LH} - I_{LV}}{I_{LH} + I_{LV}} \quad (4.10)$$

Zur Abbildung der magnetischen Domänenstruktur kann die Probenoberfläche unter Nutzung von Photonen einer festen Polarisation und Energie abgerastert werden. Anhand der im Voraus erstellten Röntgenabsorptionsspektren kann die Energie und Polarisation der Photonen so gewählt werden, dass die Intensitätsunterschiede in der Abbildung charakteristisch für die Richtung der Magnetisierung im Bezug auf die Polarisationsrichtung der Röntgenstrahlung sind. Im Fall von XMCD-PEEM wird dazu die Energieposition des Intensitätsmaximums des Röntgenabsorptionsspektrums des jeweiligen Zustands gewählt. Der Bildbereich wird nacheinander mit zirkular rechts und links polarisiertem Licht abgerastert. Die Daten werden gemäß Formel 4.9 ausgewertet.

Abb. 4.14 a) zeigt rechts oben eine XMCD-PEEM-Aufnahme am L_3 Zustand von Mn einer LSMO (5 nm)/BFO (8 nm)/STO-Nb-Probe. Die Röntgenstrahlung trifft unter einem Winkel von etwa 16° zwischen Probenoberfläche und der Strahlrichtung auf die zu untersuchende Region. Das entstehende Bild ist in Grautönen dargestellt. Dabei sind Bereiche entgegengesetzter Magnetisierung dunkel und hell dargestellt. Dies lässt eine Analyse der Domänenstruktur zu. Der Kontrast in dieser Abbildung lässt vermuten, dass nur Domänen zweier verschiedener Magnetisierungsrichtungen vorhanden sind. Um diese Aussage zu untermauern wären allerdings Messungen unter Drehung der Projektion der einfallenden Röntgenstrahlung in der Ebene der Probenoberfläche nötig. Damit wäre eine Analyse der Domänen mit einer Magnetisierungsrichtung senkrecht zu den in dieser Abbildung hell und dunkel dargestellten Domänen möglich. Zur Abbildung der antiferromagnetischen Domänenstruktur mit Hilfe von XLD-PEEM wird ebenfalls zuerst ein Röntgenabsorptionsspektrum vorgenommen. Um einen Kontrast zu erzielen, der eine Interpretation der Spinausrichtung der verschiedenen Domänen zulässt, stehen zwei Möglichkeiten zur Wahl von Energie und Polarisation zur Verfügung. Um einen möglichst starken Kontrast zu erreichen, kann als Energie der Röntgenstrahlung das Intensitätsmaximum des gewünschten Zustand gewählt werden. Dazu ist in Abb. 4.13 die Position des Intensitätsmaximums des L_3 -Zustandes von Fe mit einem Quadrat markiert. Die Probe wird unter Verwendung dieser Energie mit linear horizontal und vertikal polarisiertem Licht abgerastert. Als Alternative können bei den beiden Messungen statt zwei verschiedener Polarisierungen Photonen zwei verschiedener Energien aber gleicher linearer Polarisation verwendet werden. Dabei werden die im XLD-Spektrum erkennbaren Energien des Maximums und Minimums (in Abb. 4.13 mit blauen Quadrat und einem roten Dreieck markiert) eines jeweiligen Zustand gewählt werden. Dies kann ebenfalls zu einem aussagekräftigen Kontrast führen.

Abb. 4.14 zeigt die Geometrie zwischen Röntgenstrahlung und den beiden gewählten Linearpolarisationsrichtungen. Dabei ist das am L_3 -Zustand von Fe angefertigte XLD-PEEM Bild

einer LSMO (5 nm)/BFO (8 nm)/STO-Nb-Probe in Abb. 4.14 b) zu erkennen. Der Kontrast ist zwischen weiß und schwarz signifikant für die Ausrichtung der Spins in Richtung parallel und senkrecht in der Ebene der Probenoberfläche zur Einfallsrichtung der Röntgenstrahlung. Diese Art der Abbildung erlaubt eine Analyse der Richtung der antiferromagnetischen Domänen in der Ebene der Probenoberfläche. Auch hier müssen zur vollständigen Analyse der Ausrichtung der magnetischen Domänen, wie oben beschrieben, weitere Messungen unter verschiedenen Winkeln vorgenommen werden, um eine Unterscheidung der Komponenten der einzelnen Domänen vornehmen zu können.

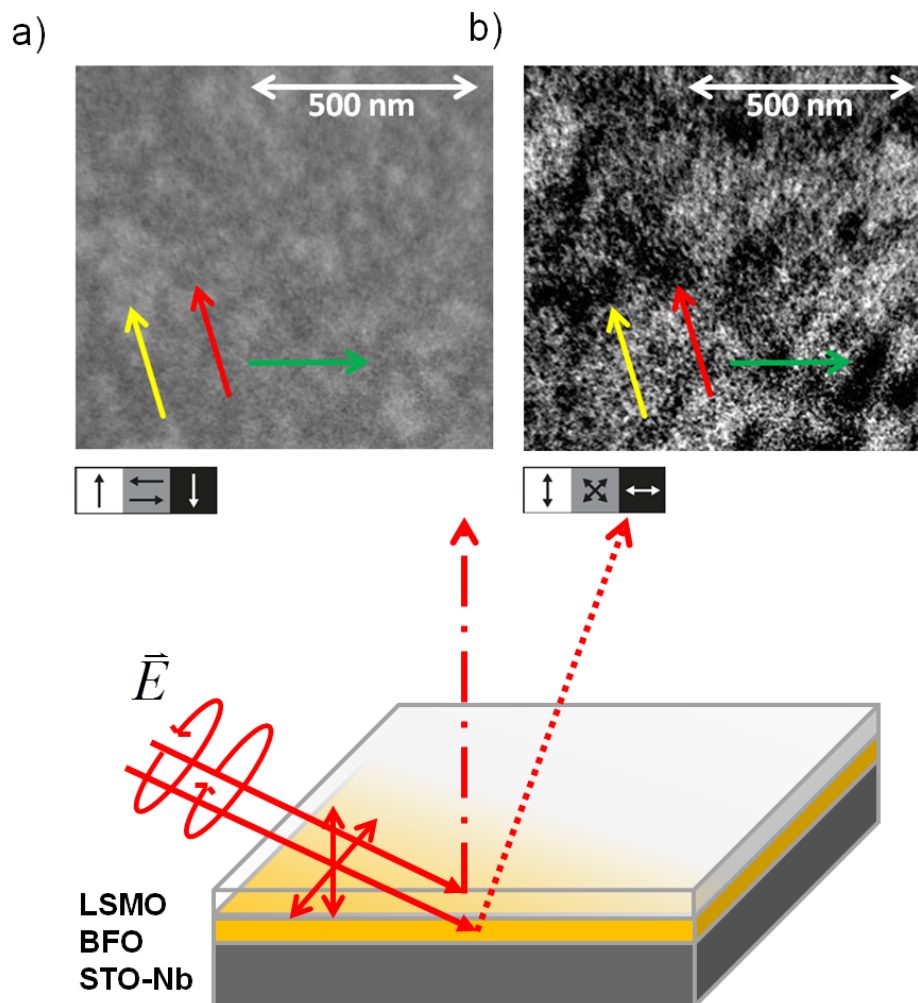


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der Abbildung der ferromagnetischen a) und antiferromagnetischen b) Domänenstruktur einer LSMO (5 nm)/BFO (8 nm)/STO-Nb-Probe durch XMCD- und XMLD-PEEM.

4.5 PEEM-Abbildung des multiferroischen BFO/LSMO-Bilagensystem

In diesem Abschnitt wird die Kopplung an der LSMO/BFO-Zwischenschicht untersucht. Die Kopplung der ferromagnetischen Domänen der LSMO-Schicht zu den antiferromagnetisch angeordneten Spins geht auf Austauschkopplung an der Zwischenschicht zurück und ist Gegenstand vielfältiger Forschung [85, 103]. Während in einem vorherigen Abschnitt bereits mit Hilfe von Messungen des EB-Effekts eine qualitative Untersuchung der Austauschkopplung vorgenommen wurde, wird in diesem Abschnitt die Austauschkopplung an der Zwischenschicht auf mikroskopischem Niveau untersucht [104]. Dazu werden die Techniken XMCD- und XLD-PEEM verwendet. Deren Informationstiefe erlaubt eine Untersuchung der Domänenstruktur beider dünner Schichten [105].

4.5.1 Untersuchung der ferromagnetischen Domänenstruktur der LSMO-Schicht von LSMO/BFO-Multilagenproben

Mit Hilfe von XMCD-PEEM wurde die ferromagnetische Domänenstruktur einer 5 nm dicken LSMO-Schicht untersucht. Die Dicke von 5 nm wird nicht weiter unterschritten, da diese eine Senkung der Sättigungsmagnetisierung und der kritischen Temperatur zur Folge hat [41]. Weiterhin wird über eine ein bis zwei Monolagen dicke Schicht an der Oberfläche von LSMO-Schichten berichtet, die keine ferromagnetischen Eigenschaften besitzt [106]. Die LSMO-Schicht wurde heteroepitaktisch auf einer 8 nm dicken BFO-Schicht auf einem Niobium dotierten STO-Substrat in (001)-Orientierung deponiert. Die Dicke der BFO-Schicht gewährleistet eine sehr niedrige Rauigkeit. Eine noch niedrigere Dicke würde zu einer starken Abnahme der ferroelektrischen Polarisierung führen [107]. Es wurde auf der $5 \times 10 \text{ mm}^2$ großen Oberfläche der Probe an verschiedenen Positionen die Domänenstruktur abgebildet. In den Aufnahmen zeigten sich stark unterscheidende Domänenkonfigurationen. Dies kann auf eine leicht unterschiedliche Oberflächenstruktur der verwendeten STO-Nb Substrate zurückgeführt werden, was durch AFM-Messungen an Substraten der gleichen Lieferung bestätigt werden konnte. Die Niob-Dotierung der STO-Einkristalle induziert Fehlstellen in der Kristallstruktur und führt zu einer schlechteren Kontrollierbarkeit der Oberflächenstruktur. Die resultierende Leitfähigkeit der STO-Substrate ist jedoch notwendig, um Entladungen während der PEEM-Messung zu verhindern, die durch Aufladungseffekte der sonst nur schwach leitfähigen Probe entstehen.

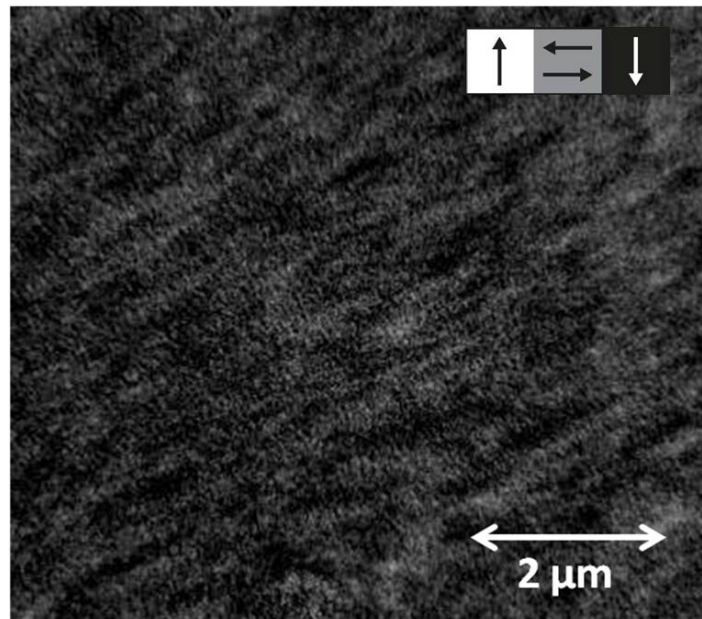


Abbildung 4.15: XMCD-PEEM Abbildung der ferromagnetischen Domänenstruktur einer LSMO (5 nm)/BFO (8 nm)/STO-Nb-Probe.

Die Messung in Abb. 4.15 wurde an der Absorptionskante des Mn L_3 -Zustands mit einer Photonenenergie von 640,5 eV angefertigt. An dieser Position der Probe ist eine Domänenstruktur zu erkennen, welche eine starke uniaxiale Komponente besitzt. Diese kann auf die Stufenstruktur der verwendeten TiO_2 terminierten STO-Substrate in (001)-Orientierung zurückgeführt werden [108]. Dabei verlaufen die Domänen bei LSMO-Schichten von sehr niedriger Dicke parallel zu den Kanten der Stufen, die auf TiO_2 -terminierten Substraten anzutreffen sind. Das Bild wurde bei einer Temperatur von 40 K im Rahmen einer Strahlzeit an BESSY-II an der SPEEM-Strahllinie VE49-PGM-a angefertigt. Auch hier konnte bei Proben dieser Lagenstruktur und Dicke der LSMO-Schicht erst ab etwa einer Temperatur von 200 K eine ferromagnetische Domänenstruktur abgebildet werden. Dies wurde einheitlich an vielen Positionen der Probenoberfläche verifiziert.

Zur Untersuchung des Temperaturverhaltens der Domänenstruktur wurde eine feste Position des homogenen Bereichs der Probe in einem weiten Temperaturbereich untersucht. Der Temperaturbereich wird nach unten durch die bestmögliche Kühlung der Probe durch einen Kryostaten, der mit Hilfe von flüssigem Helium gekühlt wird, auf 40 K begrenzt. Oberhalb einer Temperatur von 200 K konnte kein signifikanter Kontrast oder ein möglicher XMCD-Effekt beobachtet werden. In diesem Temperaturbereich konnten an einer Position stark unterschiedliche Domänenstrukturen beobachtet werden. Abb. 4.16 zeigt XMCD-PEEM-Aufnahmen im homogenen Bereich einer LSMO (5 nm)/BFO (8 nm)/STO-Nb-Probe. Die Aufnahmen wurden am L_3 Mn-Zustand unter Verwendung von zirkular rechts und links polarisiertem Licht angefertigt.

Dabei wurden die Bilder a) - c) an der exakt gleichen Stelle an einer Strahlzeit an BESSY-II aufgenommen, während die Aufnahme von d) im Rahmen einer Strahlzeit am Synchrotron SLS an der Strahllinie SIM (X11MA) an einer anderen Position der gleichen Probe aufgenommen worden ist. Zu jedem Bild wurde eine Fourier-Transformation des untersuchten Bereiches

hinzugefügt. Angefangen bei der höchsten Temperatur zeigt Abbildung d) eine sehr gleichmäßige Streifenstruktur mit gleicher Ausrichtung aller Domänen. Aufgrund der Größe und der starken uniaxialen Anisotropie, kann diese Domänenstruktur nicht auf eine Kopplung zur BFO-Schicht an der Zwischenschicht zurückgeführt werden. Ähnliche Domänenkonfigurationen konnten in 50 nm dicken LSMO-Schichten beobachtet werden [109].

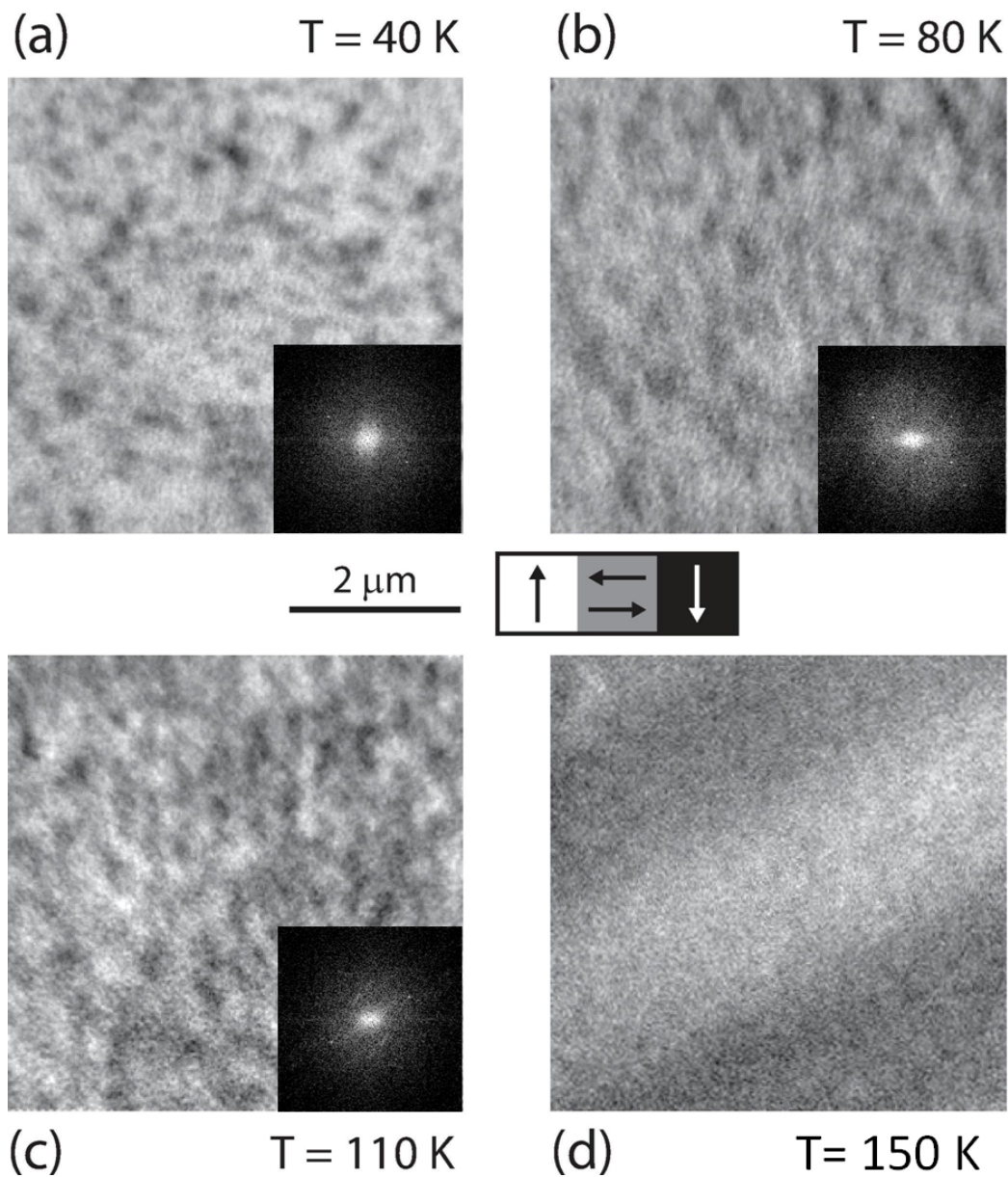


Abbildung 4.16: XMCD-PEEM-Abbildungen der ferromagnetischen Domänenstruktur von LSMO einer LSMO (5 nm)/BFO (8 nm)/STO-Nb-Probe bei den angegebenen Temperaturen.

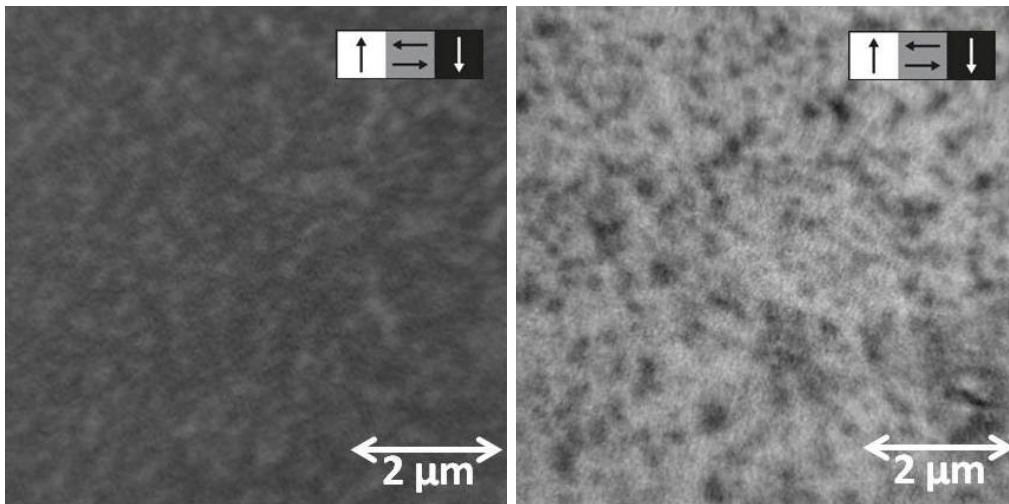


Abbildung 4.17: XMCD-PEEM-Abbildungen der ferromagnetischen Domänenstruktur von LSMO einer LSMO (5 nm)/BFO (8 nm)/STO-Nb-Probe vor und nach Anlegung eines magnetischen Feldes H in der Ebene der Probenoberfläche.

In den Untersuchungen von Reeve et al. änderte sich jedoch die Form der Domänen nicht [109]. Ähnlich zu den Beobachtungen von Reeve et al., konnten in Abb. d) streifenförmige Domänen mit einer Breite von mehreren Mikrometer Durchmesser gefunden werden. Ab etwa einer Temperatur von 100 K lässt sich die Formation von deutlich kleineren Domänen beobachten [109]. Dies steht im Gegensatz zu den Untersuchungen von Reeve et al. Dort änderte sich die Domänenstruktur von LSMO-Schichten nicht für den gesamten untersuchten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 30 K. In Abb. 4.16 c) ist ein XMCD-PEEM-Bild einer LSMO (5 nm)/BFO (8 nm)/STO-Nb-Probe zu erkennen. Die Messung wurde an der gleichen Probe wie in Teil d), jedoch an nicht exakt der gleichen Position bei einer Temperatur von 110 K durchgeführt. Dieses Bild zeigt Domänen deutlich unterschiedlicher Größe und Form. Es wurden Domänen, mit einer Größe im Bereich von mehreren 100 nm gefunden. Die Fouriertransformation zeigt eine schwache uniaxiale Komponente, allerdings ist diese nicht so stark ausgeprägt wie sie in Teil d) zu erkennen ist.

Eine weitere Verringerung der Temperatur auf 80 K führt zu einer leichten Verstärkung der uniaxialen Komponente, wie in Abb. 4.16 b) zu erkennen. Das weitere Absenken der Temperatur auf 40 K führt zu einer deutlich unterschiedlichen Domänenstruktur. Teilabbildung a) zeigt eine Messung bei einer Temperatur von 40 K an der gleichen Position wie in b) und c). Die Domänenstruktur zeigt eine deutlich schwächere uniaxiale Komponente. Die beobachteten Domänen sind deutlich kleiner als bei der vorherigen Abbildung. Zusätzlich zeigt die Fouriertransformation des Bildes keine starke Richtungsabhängigkeit. Die hier beobachteten Domänen sind den ferroelektrischen Domänen von BFO in Form und Größe sehr ähnlich. Dies deutet auf eine Kopplung zur Domänenstruktur der BFO-Schicht an der Zwischenschicht hin, die nur bei niedrigen Temperaturen zu beobachten ist. Um die Kopplung der ferromagnetischen Domänen der LSMO-Schicht zur BFO-Schicht weiter qualitativ untersuchen, wurde die dünne Schicht in einem homogenen Magnetfeld positioniert.

Das magnetische Feld liegt in der Ebene der Probenoberfläche parallel zur Einfallsrichtung der Röntgenstrahlung an. Dabei wurde ein XMCD-PEEM-Bild an einer identischen Position vor und nach Anlegen des magnetischen Feldes aufgenommen. Die deutliche Änderung des

Kontrasts zeigt, dass es möglich ist, die Magnetisierung der LSMO-Schicht in der Ebene der Probenoberfläche zu schalten. In diesem Fall ist es gelungen, die Magnetisierung der LSMO-Schicht fast vollständig umzukehren. Nach der Invertierung ist ebenfalls keine Richtungsabhängigkeit in der Magnetisierung der Domänen zu erkennen. Dies zeigt die ferromagnetische Natur der Schicht in der Ebene der Probenoberfläche. Aufgrund der Handhabung des verwendeten Elektromagneten, konnte der hysteretische Charakter der Magnetisierung an dieser Stelle nicht untersucht werden.

Während der Analyse der ferromagnetischen Domänenstruktur der LSMO-Schicht wurde zur Untersuchung einer möglichen Kopplung an der Zwischenschicht die antiferromagnetische Domänenstruktur der multiferroischen BFO-Schicht untersucht. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit XLD-PEEM verwendet. Vor der Untersuchung der Kopplung an der Zwischenschicht und dem Vergleich der Domänenstruktur, erfolgt eine ausführliche Analyse der antiferromagnetischen Domänenstruktur der BFO-Schicht.

4.5.2 Untersuchung der antiferromagnetischen Domänenstruktur der bedeckten BFO-Schicht von LSMO/BFO-Multilagenproben

Da die ferroelektrische Polarisation in der Einheitszelle von BFO in $\langle 111 \rangle$ -Richtung zeigt, besitzen BFO-Schichten, die in (001)-Orientierung deponiert wurden, vier mögliche Ausrichtungen in der Ebene der Probenoberfläche (siehe Abb. 4.18 d)). Die Untersuchung mit XLD-PEEM erlaubt die Analyse der Richtung der antiferromagnetischen Domänen in dieser Ebene. Weiterhin ist XLD-PEEM auch sensitiv auf eine inhomogene Ladungsdichte, wie sie durch ferroelektrische Domänen auftritt. Im vorherigen Kapitel wurde bereits gezeigt, dass BFO-Schichten eine ferroelektrische Polarisation besitzen. Chu et al. hat gezeigt [39], dass für dünne BFO-Schichten Richtung und Form der ferroelektrischen Domänen deckungsgleich mit der antiferromagnetischen Domänenstruktur sind. Dies trifft nicht auf einkristalline Volumenproben zu. An diesen ist es möglich Unterschiede in ferroelektrischer und antiferromagnetischer Domänenstruktur zu finden [110]. Auf der Basis dieser Ergebnisse kann mit Hilfe von XLD-PEEM eine Analyse der antiferromagnetischen BFO-Schicht erfolgen [111]. Zu Beginn wurde ein Röntgenabsorptionsspektrum eines Bereichs der beschriebenen Probe angefertigt.

In Abb. 4.13 sind Spektren aufgetragen, die unter Benutzung von linear horizontal und vertikal polarisiertem Licht an der Absorptionskante der Fe $L_{2,3}$ Zustände angefertigt wurden. Rechts ist der resultierende XLD-Effekt abgebildet. Das Spektrum zeigt einen XLD-Effekt für den L_2 und L_3 Zustand. Während der Effekt im L_3 -Zustand stärker ausgeprägt ist, kann der größere Abstand des lokalen Maximums und Minimums im L_2 Zustand zu einer höheren Auflösung im XLD-PEEM-Bild führen. Um die besten Bedingungen zur Bildgebung der antiferromagnetischen Struktur zu ermitteln wurden XLD-PEEM-Bilder an der gleichen Position unter Benutzung der Energien der beiden Zuständen angefertigt.

Der Vergleich von Bildern, die unter Benutzung der beiden Energiepaare gemacht wurden, ergab eine identische Domänenstruktur, die schärfere Abgrenzungen der Domänen zueinander auf dem Bild des L_2 -Zustandes zeigt, aber einen deutlich schwächeren Kontrast zwischen hellen und dunklen Domänen. Die weitere Bildgebung erfolgt am Fe L_3 -Zustand, da die Untersuchung der antiferromagnetischen Eigenschaften der BFO-Schicht unter einer LSMO-Schicht bereits eine starke Abschwächung des Kontrastes bewirkt. Die Abbildung der Domänenstruktur der BFO-Schicht, die erst an der Grenze der Informationstiefe der Methode beginnt, erfordert eine Optimierung auf den größtmöglichen Kontrast.

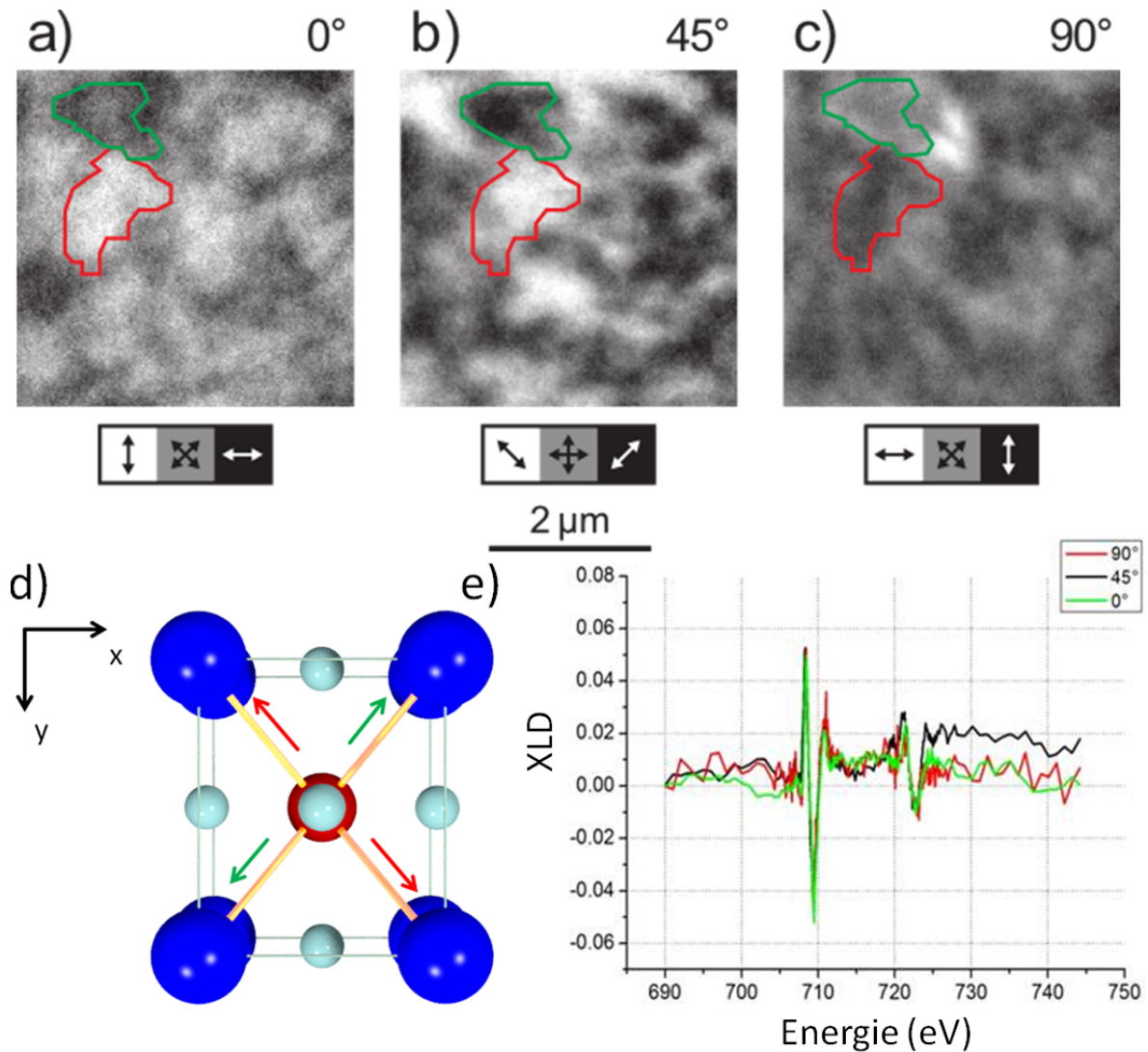


Abbildung 4.18: a) XMLD-PEEM-Bilder der identischen Position an der Fe L_3 -Kante einer LSMO (5 nm)/BFO (8 nm)/STO-Nb-Probe unter einer Drehung der Probe von a) 0° , b) 45° und c) 90° . d) Projektion der Einheitszelle von BFO in der xy-Ebene. e) XMLD-Spektren an gleicher Position unter einem Winkel von 0° , 45° und 90° .

Zur Analyse der beschriebenen Domänenstruktur wurde ein Bereich der untersuchten Probe mit Hilfe von XLD-PEEM abgebildet. Zur Analyse der Ausrichtung der Domänen wurde die Probe nach der Abbildung manuell um einen Winkel von 45° gedreht und die Messung wurde wiederholt. Dieser Vorgang wurde mit einer Drehung um insgesamt 90° durchgeführt. Abb. 4.18 zeigt die XLD-PEEM-Bilder eines identischen Bereichs unter den Winkeln von a) 0° , b) 45° und c) 90° im Bezug auf die Projektion auf der Probenoberfläche zur Richtung der einfallenden Röntgenstrahlung wiederholt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Bilder so verarbeitet, dass die gezeigten Bereiche deckungsgleich sind und sich nur durch die abgebildete Domänenstruktur unterscheiden. Um die Abbildung eines übereinstimmenden Bereichs in allen drei Bildern zu untersuchen, wurden Strukturen grün und rot umrandet. In den Bildern treten gemäß der Erklärung der Graustufen drei mögliche Schattierungen auf. Während in

schwarz und weiß Domänen dargestellt werden, die vertikal oder horizontal ausgerichtet sind, erscheinen alle Domänen die im Winkel von 45° ausgerichtet sind grau. Durch eine nicht exakte Ausrichtung der Kristallachse im Bezug auf die Röntgenstrahlung und durch Artefakte, die durch die Oberflächentopographie erzeugt werden, sind auch weitere Graustufen zu beobachten.

In Abb. 4.18 a) treten Domänen in den drei vorhergesagten Graustufen auf. Nach einer Drehung um 45° ändern diese ihre Schattierung. Der rot markierte Bereich wechselt von grau zu einem weißen Bereich. Die Legende in der ersten Abb. und die modifizierte Legende im zweiten Bereich erlauben eine Deutung der Ausrichtung in einem Winkel von 45° . Der grün markierte Bereich wechselt von dunkelgrau zu schwarz. Die Analyse des Kontrast der mittleren Abb. erlaubt eine Beschränkung der weißen und schwarzen Bereiche auf zwei zueinander parallele Ausrichtungen. Das ist möglich, da hier weiß und schwarz entlang der durch die Einheitszelle gegebenen möglichen Ausrichtungen verlaufen. Dies deutet darauf hin, dass die Ausrichtungen der grünen und roten Domäne senkrecht zueinander stehen. Der Vergleich mit Abb. 4.18 c) bestätigt diese Vermutung, da die Bereiche hier mit zu Abb. 4.18 a) invertiertem Kontrast auftreten. Weiterhin lässt der deutlich stärkere Kontrast in der Messung unter 45° im Verhältnis zu den anderen beiden Messungen die Vermutungen zu, dass die Domänen entlang der Projektion der $\langle 111 \rangle$ -Richtung ausgerichtet sind. In Abb. 4.18 e) sind die XLD-Spektren eines identischen Bereiches der untersuchten Probe unter verschiedenen verwendeten Winkeln abgebildet. Dabei ist unter allen drei Winkeln im L_3 - und L_2 -Zustand jeweils ein starker und annähernd gleich großer XLD-Effekt zu erkennen.

4.6 Untersuchung des Kopplungsmechanismus an der BFO/LSMO-Grenzfläche mittels XLD- und XMCD-PEEM

Ein Fokus der aktuellen Forschung mit Hilfe von XMCD und XMLD liegt auf der Grenzflächenkopplung der multiferroischen LSMO/BFO-Multilagenproben [100, 112]. Dies ergänzt die Ergebnisse des makroskopischen EB-Effekts um eine Abbildung der Kopplung auf einer mikroskopischen Längenskala. Durch einen Vergleich der Domänenstruktur der ferromagnetischen LSMO-Schicht und der multiferroischen BFO-Schicht mit Hilfe von XLD- und XMCD-PEEM wurde versucht, eine mögliche Kopplung zu untersuchen. Abb. 4.14 zeigt a) ein XMCD-PEEM und b) ein XLD-PEEM-Bild an der gleichen Position einer LSMO (5 nm)/BFO (8 nm)/STO-Probe. Die Aufnahmen wurden bei einer Temperatur von 40 K durchgeführt.

Dabei stellen auf dem XMCD-Bild weiße und schwarze Bereiche die entgegengesetzten vertikalen Richtungen der ferromagnetischen Magnetisierung in der Ebene dar, während grau die beiden in der Ebene senkrecht dazu befindlichen Richtungen bezeichnet. Im XLD-Bild steht weiß für die beiden Richtungen der multiferroischen Domänen von BFO, die im XMCD-Bild weiß und schwarz dargestellt sind, während schwarz die beiden dazu senkrecht stehenden Richtungen bezeichnet. Grau sind hier die vier Richtungen dargestellt, welche im Winkel von 45° zu diesen Richtungen zu finden sind. Durch verschiedenfarbige Pfeile wurden zum Vergleich der Domänenform und -größe identische Positionen auf beiden Bildern markiert. Bereits eine oberflächliche Untersuchung zeigt, dass keine deckungsgleichen Domänenstruktur oder vollständige Kopplung zu beobachten ist. An der Position, die durch den roten Pfeil gekennzeichnet ist, befinden sich in beiden Bildern Strukturen ähnlicher Form. Eine Analyse der Ausrichtung der Domänen ergibt eine vertikale Ausrichtung für die ferromagnetischen Domänen der LSMO-Schicht und eine horizontale Ausrichtung der antiferromagnetischen Domänen

der BFO-Schicht. Obwohl die Form der Domänen sich stark ähnelt, kann aus deren zueinander senkrechten Ausrichtung nicht auf eine Kopplung der Ausrichtung der Domänen geschlossen werden. Die ähnliche Form der Domänen kann auch durch Größe und Form von Kristalliten gegeben sein.

Zur Untersuchung des Wachstums des Schichtsystems wurde eine Messung der Orientierung der beiden Schichten mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie vorgenommen. Dies ergab einen FWHM-Wert im ω -Scan des (001)-Reflex der BFO-Schicht von etwa $0,03^\circ$. Weiterhin wurden mit Hilfe von Vierkreisdiffraktometrie der (111)- und (103)-Reflex der BFO-Schicht dieser Probe untersucht. Dabei konnte eine tetragonale Symmetrie für die BFO-Schicht und ein cube-on-cube Wachstum beobachtet werden. Daraus lässt sich für die Schichten dieser Dicke ein vollständig verspanntes Wachstum schließen.

Die Oberflächentopographie der Probe wurde während jeder Messung mit Hilfe von Elektronenmikroskopie überprüft und zeigte in diesen Aufnahmen keinerlei detektierbare Struktur auf der Oberfläche. Eine Messung mit Hilfe von Kontakt-AFM mit einer sehr feinen SNL-10-Spitze ergab eine sehr schwach ausgeprägte Oberflächenstruktur mit einer Rauigkeit im Bereich weniger Å. Daraus kann geschlossen werden, dass die Schichten nahezu vollständig verspannt und einkristallin aufwachsen. Natürlich kann der Einfluss der Kristallitstruktur nicht vollständig ausgeschlossen werden. Zur weiteren Untersuchung der Kopplung wurde die Probe an verschiedenen Positionen auf der Probenoberfläche der gleichen Untersuchung unterzogen.

Bilder in dieser Art der Darstellung erlauben nur einen sehr begrenzten Vergleich der Ausrichtung der Domänen, da gleiche Graustufen XLD- und XMCD-PEEM nicht gleichen Ausrichtungen entsprechen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde im Folgenden mit Hilfe des Programms ImageJ eine zweifarbige Darstellung sowohl für das XMCD- als auch das XLD-PEEM-Bild gewählt. In dieser Darstellung entsprechen gleiche Farben in den Bildern gleichen Ausrichtungen der Domänen. Bereiche mit Domänen horizontaler Ausrichtung werden in den Bildern grün dargestellt, während Domänen vertikaler Ausrichtung blau dargestellt werden. In Abb. 4.19 sind oben zwei XMCD-PEEM Bilder an der gleichen Position vor und nach Anlegen eines magnetischen Feldes in Richtung der Probenoberfläche zu erkennen.

Unten ist das XLD-PEEM-Bild der gleichen Position zu erkennen, welches nach der magnetischen Polung gemessen wurde. Diese Aufnahme stimmt mit einer Aufnahme vor Anlegung des magnetischen Feldes überein und bestätigt die Annahme, dass ein magnetisches Feld dieser Stärke und Richtung keinen Einfluss auf die antiferromagnetische Domänenstruktur der BFO-Schicht hat. Zur Veranschaulichung wurden die Bilder in ein Gitter eingeteilt und mit Koordinaten versehen. Diese Abbildung ermöglicht einen direkten Vergleich der Domänenstruktur im Bezug auf deren Ausrichtung.

Ein Vergleich der beiden oberen XMCD-PEEM-Bilder zeigt, dass sich die Domänenstruktur durch Anlegung des magnetischen Feldes verändert hat. Die Form der Domänen unterscheidet sich vor und nach der Schaltung der Magnetisierung in der Ebene der Probenoberfläche stark.

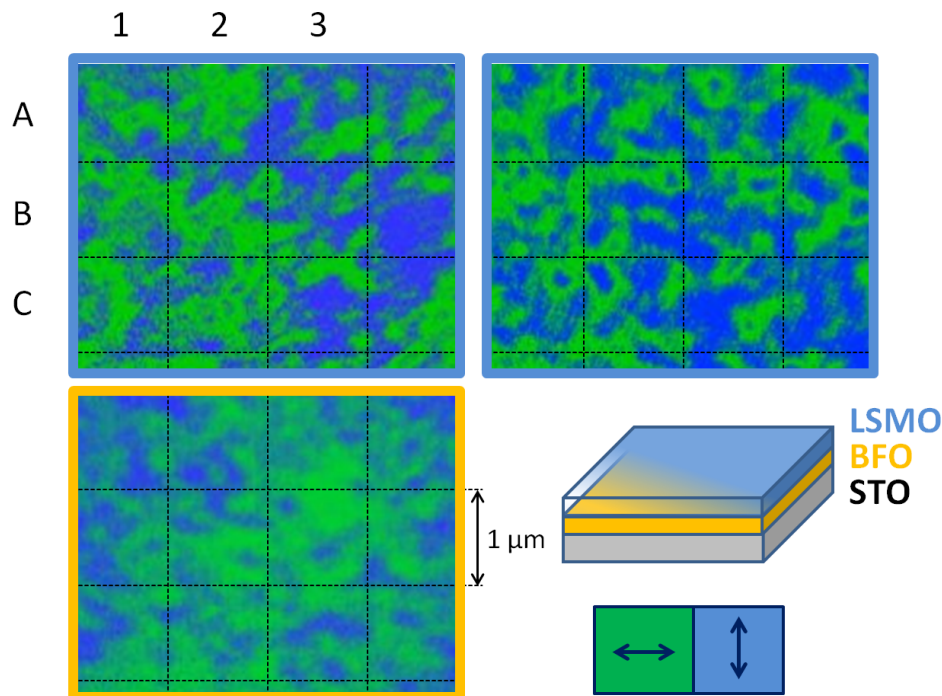


Abbildung 4.19: Vergleich der ferromagnetischen Domänenstruktur von LSMO (oben) und der antiferromagnetischen Domänenstruktur von BFO (unten) einer LSMO (5 nm)/BFO (8 nm)/STO-Nb-Probe, dargestellt durch eine einheitliche Farbgebung für Domänen in horizontaler und vertikaler Richtung.

Dies kann als Argument dafür verwendet werden, dass die Domänenstruktur zwar durch die Kristallitstruktur beeinflusst sein kann, jedoch nicht durch diese dominiert wird. Es folgt ein Vergleich der Bilder in den einzelnen Quadranten. Dabei wird das XMCD-PEEM Bild (oben links) vor der Magnetisierung mit einem externen Magnetfeld mit dem XLD-PEEM-Bild (unten) verglichen.

Während in A1-A3 und B3 dem rechten nicht beschrifteten Bereich der Bilder keine starke Korrelation zu beobachten ist, weisen B1-B2 und C1-C3 Strukturen auf, die eine erkennbare Übereinstimmung in Richtung und Form besitzen. Daraus kann vermutet werden, dass keine einheitliche Kopplung in Richtung und Form der Domänenstruktur an der Zwischenschicht bei einer Temperatur von 40 K besteht. Weiterhin zeigt ein Vergleich zwischen dem zweiten XMCD-PEEM-Bild (rechts) nach der Anlegung des magnetischen Feldes deutlich weniger Übereinstimmungen mit dem XLD-PEEM-Bild als zum ersten XMCD-PEEM-Bild.

Zum weiteren Vergleich der verschiedenen Domänenstrukturen, wurde durch Aufbringen einer Schattenmaske vor der Deposition der LSMO-Schicht ein Bereich geschaffen, der nicht mit LSMO bedeckt ist. Dieser Bereich erlaubt eine Untersuchung der BFO-Schicht mit Hilfe von PFM. Leider ist dies nicht in Bereichen möglich, in denen die BFO-Schicht mit einer leitfähigen LSMO-Schicht bedeckt ist. Dies verhindert durch Kurzschließen der angelegten Spannung eine signifikante Untersuchung der ferroelektrischen Domänenstruktur.

Das Bild der PFM-Phase der Probe im beschriebenen Bereich wird in Abb. 4.20 gezeigt. Die erkennbaren Domänen ähneln in Form und Größe stark der Domänenstruktur, die in den XLD-PEEM-Bildern der Probe zu erkennen sind. Die Abbildung der Domänenstruktur mit

Hilfe von XLD-PEEM und PFM an der gleichen Position wurde versucht. Eine Untersuchung der BFO-Schicht mit Hilfe von XLD-PEEM in Bereichen ohne eine LSMO-Schicht darauf war nicht möglich. Der Grund dafür sind Ladungseffekte auf der isolierenden BFO-Schicht, die eine Bildgebung verhindern. Deshalb kann aus diesen Messungen nur vermutet werden, dass die Annahme anderer Gruppen [39] über die Übereinstimmung von ferroelektrischer und antiferromagnetischer Domänenstruktur zutreffend ist.

Durch eine Schaltung der ferroelektrischen Polarisation und somit auch der antiferromagnetischen Ordnung von BFO könnte die Kopplung weiter untersucht werden. Diese Möglichkeit wurde auch in der Planung dieses Experiments mit in Betracht gezogen. Das Anlegen einer Spannung zwischen dem leitfähigen STO-Nb-Substrat und der LSMO-Schicht ermöglicht ein Schalten der ferroelektrischen Polarisation der BFO-Schicht senkrecht zur Probenoberfläche. Bei dem Versuch, dies in-situ innerhalb des PEEM-Aufbaus zu realisieren, kam es sehr schnell zu einem Spannungsdurchbruch. Dies kann bei der Verwendung einer homogenen Probe einer Fläche von $5 \times 10 \text{ mm}^2$, aufgrund der sehr niedrigen Dicke der isolierenden BFO-Schicht und der verhältnismäßig großen Fläche der Elektrode, als sehr wahrscheinlich angesehen werden. Zusätzlich besitzt BFO als dünne Schicht verhältnismäßig hohe Leckströme [63]. Zur Optimierung kann in späteren Experimenten der Leckstrom der BFO-Schicht durch eine höhere Schichtdicke und einen Tempersschritt nach der Deposition bei hohem Sauerstoffdruck und hoher Temperatur deutlich abgesenkt werden [113]. Weiterhin können durch Mikrostrukturierung der Multilagenstruktur kleinere Strukturen geschaffen werden, die zusätzlich das Risiko von Stromdurchbrüchen an Punktdefekten minimieren.

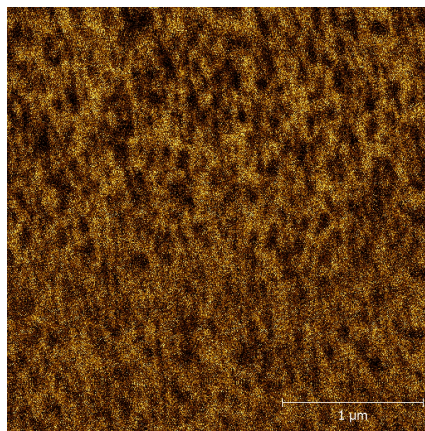


Abbildung 4.20: Bild der PFM-Phase einer BFO (8 nm)/STO-Probe.

4.7 Zusammenfassung

Die Erforschung der Zwischenschichtkopplung an der Grenzschicht zwischen zwei ferroischen dünnen Schichten ist von hohem Interesse [41, 38, 114]. In diesem Kapitel lag der Fokus auf der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften. Als Grundlage dafür werden vergleichend dünne, ferromagnetische LSMO- und SRO-Schichten charakterisiert. Zusätzlich zu dem bereits bekannten LSMO wird in Form von SRO ein Material optimiert, das in Abhängigkeit der Schichtdicke eine Magnetisierung besitzt, die aus der Ebene der Probenoberfläche zeigt. Die kritische Temperatur von SRO konnte hier mit Magnetometriemessungen und Leitfähigkeitsmessungen übereinstimmend auf einen Wert von 135 K bestätigt werden [48].

Auf der Basis dieser Ergebnisse und den optimierten Herstellungsbedingungen wurde in diesem Kapitel das LSMO/BFO-Multilagensystem auf die Austauschkopplung an der Zwischenschicht zwischen der ferromagnetischen LSMO-Schicht und der multiferroischen BFO-Schicht untersucht. Die Austauschkopplung an der Zwischenschicht kann mit Hilfe von Exchange-Bias-Messungen makroskopisch untersucht werden [97]. Der messbare EB-Effekt dient als qualitativer Indikator für die Austauschkopplung an der Zwischenschicht zwischen einer ferromagnetischen und einer antiferromagnetischen Schicht. Hier konnte bei einer Temperatur von 3 K eine starke EB-Verschiebung von 260 Oe beobachtet werden, die allerdings bei einer Temperatur von 40 K nicht mehr detektierbar war [114]. Die horizontale Verschiebung der Hysteresen deutet auf eine Austauschkopplung hin, während die vertikale Verschiebung auf das Vorhandensein von unkompenzierten Spins an der Zwischenschicht spricht.

Die Temperatur von 40 K ist für die weitere Untersuchung der Proben von besonderer Bedeutung, da dies die tiefste Temperatur zur Messung mit Hilfe von XMCD- und XLD-PEEM darstellt. Dabei wurde XMCD-PEEM benutzt, um die ferromagnetischen Eigenschaften der LSMO-Schicht der LSMO/BFO/STO-Probe abzubilden. Durch den XMCD-Effekt konnte die ferromagnetische Natur der Domänenstruktur bewiesen werden [101]. Diese Beobachtung konnte weiterhin durch Schalten der ferromagnetischen Magnetisierung mit Hilfe eines externen magnetischen Feldes untermauert werden. Zur Untersuchung der antiferromagnetischen Domänenstruktur wurde mit XLD-PEEM eine Technik angewandt, die ebenfalls auf der Bestrahlung mit polarisiertem Röntgenlicht basiert [24]. Eine besondere Stärke dieser Technik konnte ausgenutzt werden, indem eine nur 5 nm dünne LSMO-Schicht auf der BFO/STO-Probe deponiert wurde. Da die Informationstiefe von XLD-PEEM in dem gleichen Bereich liegt, konnte so die antiferromagnetische Domänenstruktur unter der ferromagnetischen LSMO-Schicht abgebildet werden. Dies erlaubt eine nicht-invasive Untersuchung der Kopplung an der Zwischenschicht durch Abbildung der Domänenstruktur beider ferroischen Schichten. Eine temperaturabhängige Abbildung der ferromagnetischen Domänenstruktur der LSMO-Schicht zeigte, dass diese erst unter einer Temperatur von etwa 200 K abzubilden war. Dies wurde bereits durch Béa et al. [46] beobachtet und kann auf die Austauschkopplung an der Zwischenschicht zurückgeführt werden. Während bei einer Temperatur von 200 K die Domänen in einer Größe von mehreren Mikrometern und in Linienform zu beobachten waren, konnten bei niedrigen Temperaturen Domänen beobachtet werden, deren Größe im Bereich von 50-250 nm liegt. Die Form und Größe dieser Domänen ähnelt stark den antiferromagnetischen Domänen der BFO-Schicht. Durch vergleichende Messungen der beiden Domänenstrukturen an der gleichen Position konnte keine vollständig identische Domänenstruktur beobachtet werden. In einem ausführlichen Vergleich der beiden Domänenstrukturen wurden Bereiche untersucht, die Domänen mit gleicher Richtung und gleicher Form aufweisen. Diese Bereiche nahmen etwa die Hälfte der untersuchten Fläche ein. Daraus konnte keine eindeutige und quantitative Aussage über die Stärke der Kopplung an der Zwischenschicht getroffen werden.

Zusammenfassend konnte die Zwischenschichtkopplung an Domänen an der LSMO/BFO-Grenzschicht mit einer Auflösung weit unter 100 nm beobachtet und qualitativ beschrieben werden. Dabei konnte eine starke Temperaturabhängigkeit der Domänenstruktur der LSMO-Schicht gezeigt werden. Eine weitere quantitative Untersuchung der Zwischenschichtkopplung kann beispielsweise durch Schalten der ferroelektrischen Polarisation erfolgen. Da eine starke Kopplung zwischen der ferroelektrischen und der antiferromagnetischen Domänenstruktur von BFO besteht, könnten so mögliche Änderungen der Domänenstruktur der ferromagnetischen LSMO-Schicht bewirkt werden.

Kapitel 5

Die leitfähige LaAlO_3 (LAO)/ SrTiO_3 (STO)-Grenzfläche

Der leitfähige Zustand an der LAO/STO-Grenzfläche ist von hohem wissenschaftlichen Interesse [115, 116, 117]. Die Entstehung dieses Zustandes wird mit Hilfe des Modells der polaren Katastrophe erklärt, wobei auch die Existenz von Sauerstofffehlstellen und die Vermischung von Kationen an der Grenzfläche beobachtet werden. Durch eine Untersuchung der Transporteigenschaften von Proben die im Rahmen dieser Arbeit präpariert werden, können Rückschlüsse auf den Leitungsmechanismus gemacht werden. Der Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes wird im Folgenden beschrieben und ermöglicht eine Implementierung des Grenzflächensystems in ein Feldeffektbauteil [118].

5.1 Kristallstruktur und Eigenschaften der Perowskite Strontiumtitanat und Lanthanaluminat

Das hier untersuchte Grenzflächensystem entsteht an der Grenzfläche zwischen Lanthanaluminat (LAO) und Strontiumtitanat (STO). Beide Verbindungen gehören der Materialgruppe der Perowskite an [17]. Die Bezeichnung Zwischenschicht wird benutzt, um anzudeuten, dass es sich um einen Bereich mit einer räumlichen Ausdehnung handelt, der die zweidimensionale Grenzfläche beinhaltet.

STO kann durch eine kubische Einheitszelle mit der Punktgruppe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ beschrieben werden. Strontiumtitanat besitzt in Volumenform eine Gitterkonstante von $3,905 \text{ \AA}$. Als Substrat für eine Vielzahl von dünnen Schichten wird STO in dieser Arbeit verwendet. So können Bismutferrit, Manganite, Bariumtitanat und Strontiumruthanat Schichten aufgrund der niedrigen Differenz der Gitterkonstanten in der Ebene zwischen dünner Schicht und Substrat auf STO heteroepitaktisch abgeschieden werden [39]. Mit einer Bandlücke von $3,2 \text{ eV}$ ist STO ein elektrischer Isolator.

Lanthanaluminat kann durch eine pseudokubische Einheitszelle mit einer Gitterkonstanten von $3,82 \text{ \AA}$ beschrieben werden. Mit einer Bandlücke von $5,6 \text{ eV}$ stellt es ebenfalls einen Isolator dar.

5.2 Das zweidimensionale Elektronengas an der LAO/STO-Zwischenschicht

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Untersuchung von Grenzflächensystemen. Hier sind solche Systeme von besonderem Interesse, die durch Kopplungsphänomene oder Rekonstruktion an der Grenzschicht Eigenschaften aufweisen, welche die beiden aufeinandertreffenden Materialien als Volumenprobe oder dünne Schicht nicht besitzen [21, 119]. Dieser Abschnitt behandelt die Grenzschicht von Lanthanaluminat (LaAlO_3 , LAO) und Strontiumtitanat (SrTiO_3 , STO). Die Herstellung und Untersuchung beschränkt sich dabei auf die Grenzschicht zwischen TiO_2 und LaO in (001)-Orientierung im Bezug auf die pseudokubischen Einheitszellen der beiden Perowskite. In dieser Kristallrichtung kann der Perowskit mit ABO_3 -Struktur als geschichtete Verbindung mit alternierenden Lagen von AO und BO_2 betrachtet werden (siehe Abb. 5.1). Dies führt im Fall von LAO zu abwechselnden Lagen aus LaO und AlO_2 und zu SrO und TiO_2 für STO. Daraus resultieren zwei mögliche Konfiguration an der heteroepitaktischen LAO/STO-Zwischenschicht. Die AlO_2/SrO -Zwischenschicht tritt elektrisch isolierend auf. Im starken Kontrast dazu kommt es an der LaO/TiO_2 -Zwischenschicht zur Bildung eines leitfähigen Zustandes. Dieser Zustand wurde zuerst 2004 von Ohtomo et al. [22] präpariert und untersucht. Die leitfähige Variante des Zwischenschichtzustandes wird in Abb. 5.1 dargestellt.

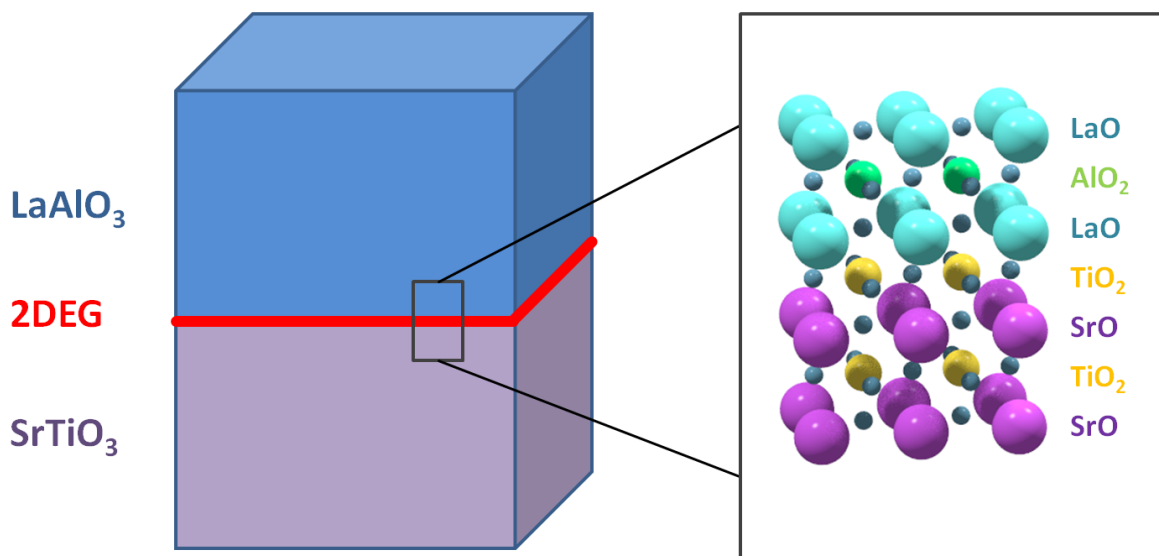


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Atomanordnung zum Auftreten des quasi-2DEG an der LAO/STO-Grenzfläche.

Das quasi-zweidimensionale Elektronengas (quasi-2DEG) tritt auf an der TiO_2/LaO -Grenzschicht. Seine Ausdehnung wurde hier nicht markiert, da diese noch Gegenstand aktueller Forschung ist [120]. Auch aus diesem Grund wird der leitfähige Zustand als quasi-zweidimensional bezeichnet [115, 116, 117]. Zur Erklärung der Existenz des quasi-2DEG an der LaO/TiO_2 -Zwischenschicht bestehen mehrere Theorien, wobei keiner der möglichen Erklärungsansätze in der Lage ist, alle beobachteten physikalischen Phänomene der Grenzschicht zu erklären [25]. Der erste und am meisten verwandte Ansatz ist das Modell einer polaren Diskontinuität oder auch polaren Katastrophe genannt [15]. Zur Veranschaulichung dieses Modells ist eine genaue-

re Analyse der Schichtung der Atomlagen in der Umgebung der Grenzfläche notwendig. Zur Erklärung, wird die Schichtung der Lagen des Perowskits in $\langle 001 \rangle$ -Richtung anhand von Abb. 5.2 betrachtet. Dabei handelt es sich im Fall von STO um ladungsneutrale Schichten aus $\text{Sr}^{2+}\text{O}^{-2}$ und $\text{Ti}^{4+}(\text{O}_2)^{4-}$, während im Fall von LAO die alternierenden Schichten nicht ladungsneutral sind. Hier besitzen die Lagen $\text{La}^{3+}\text{O}^{2-}$ und $\text{Al}^{3+}(\text{O}_2)^{4-}$ jeweils eine Ladung q von ± 1 im Bezug auf eine Einheitszelle. In Volumenform führt die abwechselnde Ladung von ± 1 zur Ladungsneutralität. Die Situation an Oberflächen und Grenzflächen stellt einen Sonderfall dar. In Abb. 5.2 ist links neben der Ladung q der Schichten und der Ladungsdichte ρ , das elektrische Feld E skizziert, das zwischen den geladenen Schichten besteht. Dieses elektrische Feld in der LAO-Schicht führt ausgehend von der Grenzfläche zu einem divergierenden elektrischen Potential, daher die Bezeichnung polare Katastrophe [15]. Erlaubt man einen Ladungstransfer zwischen den einzelnen Schichten und die gemischten Valenzen die daraus resultieren, so kann durch Transfer einer halben Elektronenladung $e/2$ von der Oberfläche in Richtung der Grenzfläche die Divergenz des Potentials verhindert werden. Dies wird in Abb. 5.2 rechts illustriert. Daraus ergibt sich ein alternierendes, elektrisches Feld und ein ausgeglichenes Potential. Gemischte Valenzen an der Zwischenschicht $\text{Ti}^{3,5+}(\text{O}_2)^{4-}$ führen zur Bildung von Ti^{3+} - und Ti^{4+} -Zuständen. Es kommt zur Bildung freier Elektronen in Form eines quasi-2DEG, was experimentell durch Transportmessungen bestätigt wurde [22, 115, 116], die durch Transportmessungen an Proben aus eigener Präparation im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden. Eine weitere Verifizierung dieses Modells konnte durch die Untersuchung der Zwischenschicht mit Photoelektronenspektroskopie mit Hilfe von Synchrotronstrahlung erbracht werden [121]. Hier ist es gelungen Ti^{3+} Zustände an der Grenzschicht nachzuweisen, was als Hinweis auf die Bildung der freien Elektronen gesehen werden kann [122]. Die Beobachtung von Ti^{3+} -Zuständen kann durch die optischen Experimente (SHG, Second Harmonics Generation) von Drera et al. bekräftigt werden [123]. Allerdings müsste diesem Modell entsprechend auch an der AlO_2/SrO -Grenzschicht durch Ladungsausgleich ein positive Ladung von $e/2$ auftreten und zur Bildung eines leitfähigen Zustands führen. Die Leitfähigkeit, die aus den an der Grenzfläche entstehenden positiven Ladungsträgern resultieren müsste, konnte durch Transportmessungen nicht bestätigt werden [22]. Diese Beobachtungen sind durch das Modell der polaren Katastrophe nur sehr begrenzt erklärbar.

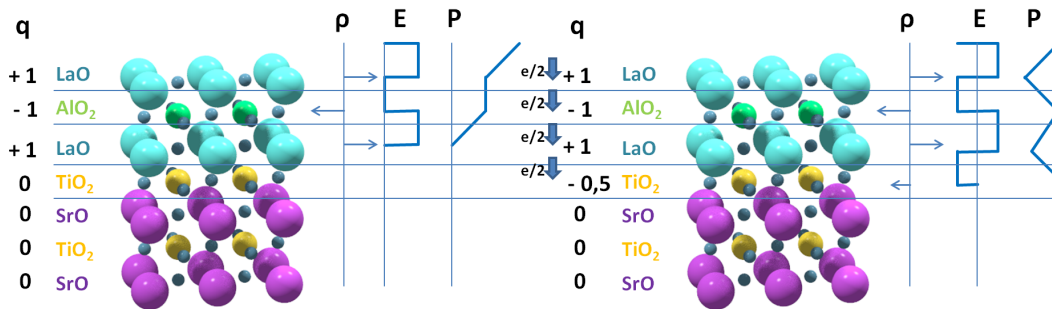


Abbildung 5.2: Skizze des Verlaufs des elektrischen Feldes und des Potentials im Modell der polaren Katastrophe. Adaptiert von [15].

Weiterhin konnte durch Thiel et al. [115, 119] gezeigt werden, dass sich der leitfähige Zustand an der Grenzfläche erst ab einer LAO-Schichtdicke von 4 Einheitszellen bildet. Auch diese Beobachtung lässt sich nur sehr begrenzt durch dieses Modell erklären.

Die Existenz von Sauerstofffehlstellen in einem variablen Bereich um die Grenzschicht kann ebenfalls zu einer Bildung von Ladungsträgern an der Zwischenschicht, als auch im Substratmaterial führen. Der Einfluss von Sauerstofffehlstellen wurde anhand des Druckes während der Herstellung der Proben analysiert [124, 22]. Diese Untersuchung ergab, dass Proben, bei welchen die LAO-Schicht mit einem Sauerstoffdruck von 10^{-6} mbar deponiert wurde, eine sehr hohe Leitfähigkeit besitzen. Dies ist auf die Erzeugung von Sauerstofffehlstellen im Volumen des STO-Substrates in der Nähe der Grenzfläche zurückzuführen [22].

Im Vergleich dazu weisen Proben, deren LAO-Schicht bei einem Depositionsdruck von 10^{-3} mbar deponiert wurden, eine deutlich niedrigere elektrische Leitfähigkeit auf. Die aus dem niedrigen Sauerstoffpartialdruck während der Deposition resultierende, hohe Leitfähigkeit kann durch einen Temperprozess bei 550 °C und 200 mbar Sauerstoffpartialdruck auf das Niveau der Proben zurückgeführt werden, die bei höheren Sauerstoffdrücken hergestellt wurden [125]. Bei dem genannten sehr niedrigen Depositionsdruck von 10^{-6} mbar, weisen LAO-Schichten mit einer Dicke unterhalb der kritischen Dicke von 4 Einheitszellen eine beträchtliche elektrische Leitfähigkeit an der Zwischenschicht auf. Die Leitfähigkeit dieser Proben verschwindet vollständig nach einem Temperprozess mit den genannten Parametern [125]. Weiterhin besitzen solche Proben vor dem Tempern eine hohe Photoleitfähigkeit [126]. Der Tempersschritt führt bei Proben, deren LAO-Schicht bei 10^{-3} mbar hergestellt wurden, zu keiner großen Veränderung der Transporteigenschaften [125], wie es auch an Proben die im Rahmen dieser Arbeit präpariert wurden, beobachtet wurde.

Experimentell konnten Hinweise auf die Unordnung der verschiedenen Kationen und Anionen an der LAO/STO-Grenzschicht gefunden werden [127]. Dabei wird vermutet, dass das Austauschen von Kationen und Anionen beim Zusammentreffen von LAO und STO zur Bildung neuer Valenzen führt, welche einen leitfähigen Zustand erzeugen können [128]. So wurde von Nakagawa et al. [15] mit Hilfe von Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) im Transmissionselektronenmikroskop nachgewiesen, dass die LaO/TiO_2 -Grenzschicht deutlich rauer ist als die AlO_2/SrO -Grenzschicht. Willmott et al. [129] haben auf ähnliche Weise eine Dicke der leitfähigen Grenzschicht von etwa 3 Einheitszellen nachgewiesen. Eine genaue Erforschung der Entstehung der atomaren Unordnung an der Grenzschicht, als auch deren Wirkung auf die Transporteigenschaften der LAO/STO-Zwischenschicht sind nötig, um ein breites Verständnis der Leitungsmechanismen zu gewährleisten [130].

Neben den beschriebenen Modellen und den dazu erbrachten experimentellen Daten werden eine Vielzahl verschiedener Methoden angewandt, um die Herkunft des quasi-2DEG an der LAO/STO-Grenzschicht zu erforschen [131]. Einige dieser Untersuchungen deuten auf eine elektronische Rekonstruktion an der Zwischenschicht [132]. Entsprechend dem aktuellen Stand der Forschung kann von einer Kombination der Einflüsse zu einem Gesamtbild ausgegangen werden. Dabei können verschiedene Phänomene den unterschiedlichen Leitungsmechanismen zugeordnet werden. So kann die Beeinflussbarkeit durch ein elektrisches Feld sowohl durch die Verschiebung von Sauerstofffehlstellen in der LAO-Schicht [133] als auch durch die Wirkung des Potentials auf die rekonstruierten Elektronenzustände an der Grenzschicht zurückgeführt werden. Weiterhin wurde auch ein supraleitender Zustand bei einer Temperatur unter 500 mK beobachtet [134, 135]. Zusätzlich wurden bei sehr niedrigen Temperaturen ein ferromagnetisches Moment in der Ebene der Probenoberfläche nachgewiesen [136]. Da ferromagnetische Zustände und ein supraleitender Grundzustand im Allgemeinen nicht zusammen in einem Materialsystem auftreten [137], kann dies als Hinweis auf mehrere Leitungsmechanismen gedeutet werden [137].

Das Zwischenschichtsystem findet bereits Anwendung in verschiedenen Bauteilgeometrien. Reyren et al. konnte zeigen, dass es möglich ist, Spins von einer ferromagnetischen Co-Schicht durch die isolierende LAO-Schicht zu injizieren [138]. Li et al. ist gelungen das quasi-2DEG in ein kapazitives Bauteil mit einer sehr hohen Kapazität zu integrieren [139].

In diesem Kapitel werden LAO/STO-Zwischenschichtproben mit Hilfe des neu aufgebauten Laserablationssystems hergestellt. Ein wichtiger Bestandteil der Forschung auf diesem Gebiet stellt die Überprüfung der Transporteigenschaften der quasi-2DEG Proben dar. Nur durch einen genauen Vergleich der Eigenschaften in Bezug auf die verwendeten Depositionsparameter erlaubt eine Analyse der möglichen Leitungsmechanismen. Einer Beschreibung des Herstellungs- und Charakterisierungsprozess folgt eine Untersuchung des Einflusses eines elektrischen Feldes auf die Leitfähigkeit an der Zwischenschicht. Besonderes Interesse gilt dabei der Manipulation der Leitfähigkeit an der Zwischenschicht auf mikroskopischem Maßstab.

5.3 Präparation des LAO/STO-Zwischenschichtsystems

Die Herstellung von heteroepitaktischen Zwischenschichtsystemen komplexer Oxide erfordert ein hohes Maß an Präzision und Sauberkeit sowohl bei der Präparation der STO-Substratoberflächen, als auch während des gesamten Depositionsprozesses. Erst die präzise Kontrolle aller Parameter erlaubt die reproduzierbare Herstellung solcher Multilagensysteme. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten LAO/STO-Zwischenschichtproben wurden ausschließlich in der im Kapitel zu den experimentellen Methoden beschriebenen Laserablationskammer hergestellt. Zur heteroepitaktischen Deposition von LAO auf TiO₂-terminierten STO-Substraten unter Bildung des zweidimensionalen, leitfähigen Zustands werden Substrattemperaturen von bis zu 800 °C benötigt. Das System aus zwei transferierbaren Heizblöcken erlaubt das Erreichen von Substrattemperaturen von bis zu 875 °C. Da der Präparationsprozess ohne ein Belüften der Kammer während der Probenherstellung möglich ist, kann der Basisdruck dauerhaft unter 10⁻⁷ mbar gehalten werden, wodurch die Qualität der Proben zusätzlich verbessert werden kann.

Da das quasi-2DEG nur an der Grenzfläche zwischen TiO₂-terminierten STO und LAO existiert, werden in dieser Arbeit ausschließlich LAO-Schichten auf TiO₂ terminierten STO-Substraten in (001)-Orientierung deponiert. Dabei ist die sorgfältige Präparation der Oberfläche essentiell, da diese direkt die Eigenschaften des Zwischenschichtzustandes beeinflussen kann [140]. Nach Herstellung und Lieferung der STO-Substrate (Crystec, Berlin) werden diese in drei Schritten in Aceton, Isopropanol und destilliertem Wasser jeweils 10 min gereinigt und mit Druckluft getrocknet. Da die Substrate in <001>-Richtung aus alternierenden Lagen von SrO und TiO₂ bestehen, besitzen sie an der Oberfläche eine Mischterminierung aus SrO und TiO₂. Mit einem chemischen Prozess, gefolgt von einem Ausheizen in einem Sauerstoffflussofen ist es möglich die Terminierung auf TiO₂ zu begrenzen [141, 142].

Dazu wurde eine Lösung, basierend auf verdünnter gepufferter Flußsäure hergestellt. Die Substrate werden für 30 s in die Lösung eingetaucht. Durch den vorherigen Aufenthalt der Substrate in Wasser hat sich an der Oberfläche Strontiumhydroxid gebildet, das durch die Flußsäure gezielt angegriffen wird [143]. Die Reaktion wird mit destilliertem Wasser gestoppt. Nach einem wiederholten Reinigungsprozess wurden die Proben in einer Keramikschaale in einem Sauerstoffflussofen platziert. Zum Tempern wurden die Proben mit 8 K/min bis auf 950 °C unter einem kontrolliertem Sauerstofffluss erhitzt, die Temperatur wird für 90 min gehalten und mit der gleichen Rate zurück auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Da die Vollständig-

keit der Terminierung ausschlaggebend ist für die Transporteigenschaften des quasi-2DEG, wurde die Oberfläche jedes Substrates an mehreren Stellen vor der Deposition mit Hilfe von AFM überprüft. Diese Methode erlaubt keine Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche, das heißt es ist nicht möglich zwischen einer SrO- und TiO_2 -Terminierung zu unterscheiden [141, 142].

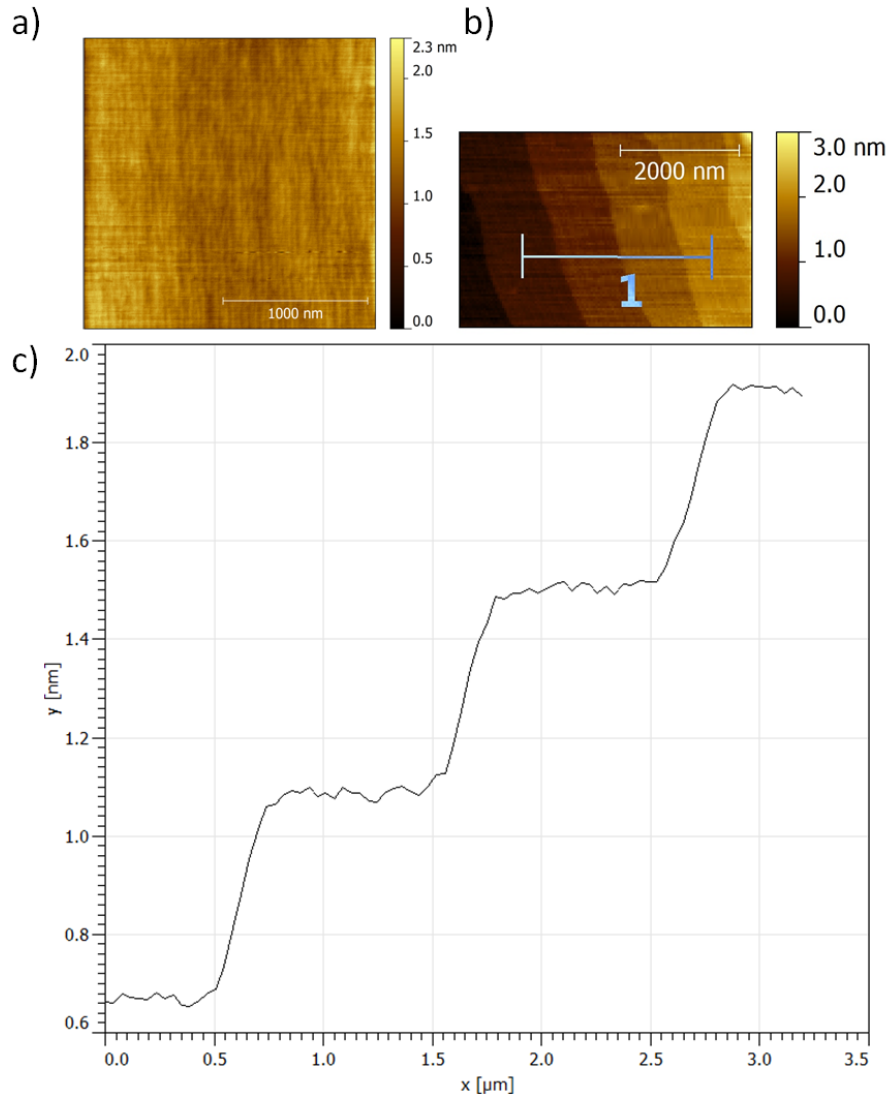



Abbildung 5.3: Oberflächentopographie eines STO-Substrats a) vor und b) nach dem Präparationsvorgang. c) Linienscan zur Bestimmung der Höhe der Stufen des präparierten Substrats.

Da die Terminierung durch den chemischen Prozess vorgegeben ist, wird nur deren Vollständigkeit untersucht. Dazu kann die Oberflächentopographie auf Vorhandensein einer regelmäßigen und möglichst ununterbrochenen Stufenstruktur untersucht werden. Diese Stufen besitzen eine Höhe von $3,905 \text{ \AA}$, was der Höhe einer Einheitszelle in $\langle 001 \rangle$ -Richtung entspricht. Aus dem Auftreten dieser Stufenstruktur kann zusammen mit der Funktionsweise des chemischen Präparationsprozesses auf eine einheitliche TiO_2 -Terminierung der Substratoberfläche geschlossen werden [144].

In Abbildung 5.3 werden oben die beiden Oberflächentopographien eines Substrates a) vor und b) nach der Präparation gegenübergestellt. Auf der Oberfläche des unpräparierten Substrats ist keine einheitliche Stufenstruktur zu erkennen. In Abb. 5.3 b) ist die Oberflächentopographie eines terminierten Substrates zu erkennen, welche eindeutig die vorhergesagte glatte Oberfläche besitzt, die durch regelmäßige Stufen unterbrochen ist. Die Stufen entstehen durch einen Fehlschnitt bei dem Schneid- und Polierprozess in der Herstellung der Substrate. Zur Gewährleistung einer hohen und reproduzierbaren Qualität der Substrate, wurden zur Optimierung und zur Messung der Transporteigenschaften nur Substrate mit niedrigem, kontrollierten Fehlschnitt verwendet, die einen Fehlschnitt von kleiner als $0,1^\circ$ besitzen.

Der Fehlschnitt lässt sich durch einen Linienscan überprüfen, wie im unteren Bereich der Abb. 5.3 zu erkennen ist. Hier wurde ein Linienprofil senkrecht zur Stufenrichtung erstellt, um die Höhe und den Abstand der Stufen zu bestimmen. Es konnte eine Stufenlänge von etwa 850 nm und eine Stufenhöhe von etwa 4 Å gemessen werden. Die Höhen der Stufen stimmen im Rahmen der Messungenauigkeit mit der Gitterkonstanten von STO in dieser Orientierung überein. Aus diesen Werten lässt sich ein Fehlschnitt von $0,03^\circ$ errechnen. Dieser sehr niedrige Wert konnte auch durch Röntgendiffraktometrie Messungen bestätigt werden.



Parameter	Wert
T_{Dep} [°C]	800
p_{Dep} [mbar]	$1,0 \times 10^{-3}$
E_{Dep} [J/cm ²]	1,2
f_{Dep} [Hz]	1
r_{Dep} [Å/s]	0,16

Abbildung 5.4: Heizersystem während Deposition und Depositionsparameter von LAO.

Vor der AFM-Messung werden die Substrate nochmals durch das oben beschriebene Verfahren in Aceton, Isopropanol und destilliertem Wasser gereinigt, da durch den Temperprozess im Ofen Verschmutzungen auf die Probenoberfläche gelangen können. Die Substrate müssen entweder sofort verwendet oder angemessen gelagert werden. Die erreichte Terminierung und Sauberkeit der Oberfläche wird unter Umgebungsbedingungen innerhalb etwa eines Tages verschlechtert, sodass die Transporteigenschaften der damit hergestellten Proben deutlich beeinträchtigt werden. Zur Bewahrung der Terminierung können die Substrate in reinem Isopropanol oder unter Hochvakuum gelagert werden. Es entstehen keine Beeinträchtigungen durch die Lagerung in Isopropanol. Da aber durch Ablagerung von Staubpartikeln und anderer Verunreinigungen eine erneute Reinigung der Substrate nach dem Entfernen aus der Flüssigkeit nötig ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit weitgehend darauf verzichtet, die Substrate so zu lagern. Stattdessen wurden die Substrate in der auf Hochvakuum gepumpten Transferkammer platziert.

Zur Deposition müssen die Substrate direkt auf den Heizerblock mit Leitsilber fixiert werden, da nur so Temperaturen von 800°C erreicht werden können. Eine Präparation auf Probenhal-

tern und das anschließende Aufbringen der Probenhalter auf dem Heizerblock führt zu einer maximalen Substrattemperatur von $650\text{ }^\circ\text{C}$. Die Depositionsparameter sind zur Übersicht in Tabelle 5.4 abgebildet. Das Substrat wird auf dem Heizerblock in die Laserablationskammer transferiert. Dort wird es auf die Depositionstemperatur von $800\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Dies geschieht unter einem Sauerstoffdruck von 10^{-3} mbar, um die Bildung von Sauerstofffehlstellen im STO-Substrat zu vermeiden. Diese hätten eine Leitfähigkeit des Substrates zur Folge und würden die Messung der Transporteigenschaften des quasi-2DEG verfälschen. Die Verwendung eines moderaten Sauerstoffdruckes von 10^{-3} mbar gewährleistet eine hohe Sauerstoffsättigung des Zwischenschichtsystems. Ein niedrigerer Depositionsdruck kann dazu führen, dass die Leitfähigkeit des quasi-2DEG deutlich erhöht wird und auch dazu, dass die Eigenschaften des quasi-2DEG durch Sauerstofffehlstellen dominiert werden [125].

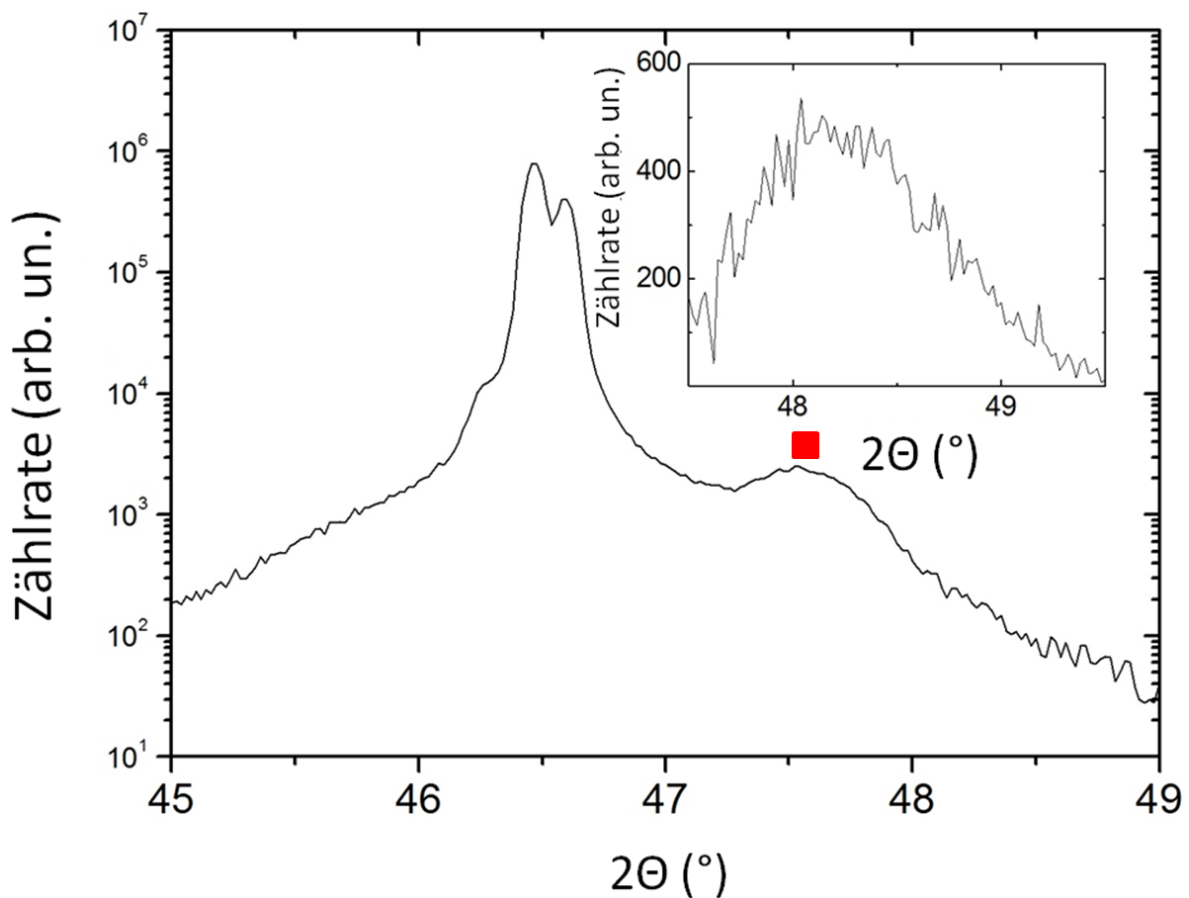


Abbildung 5.5: Röntgendiffraktogramm einer LAO (15 nm)/STO-Probe in (001)-Orientierung. Der Inset zeigt das Röntgendiffraktogramm einer LAO (6,5 nm)/STO-Probe. Da der Filmreflex dieser LAO-Schicht nur in der Schulter des Substratreflexes auftritt und eine niedrige Intensität besitzt, wurde hier die Form des Substratreflexes simuliert und von der Gesamtintensität abgezogen.

Diese Proben zeigen eine sehr hohe Leitfähigkeit, welche aber durch ein nachträgliches Tempern unter 200 mbar Sauerstoffpartialdruck und etwa $550\text{ }^\circ\text{C}$ Substrattemperatur um drei bis vier Größenordnungen gesenkt werden konnte. Der Wachstumsmodus der LAO-Schicht ist

entscheidend für die Qualität der Probe. Aus diesem Grund wurde eine sehr niedrige Laserenergie und Repetitionsrate gewählt.

Da es mit dem aktuellen Aufbau nicht möglich ist das Schichtwachstum in-situ zu überwachen, wurden Schichten verschiedener Dicken angefertigt und deren Dicke mit Hilfe von Röntgenreflektometrie bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass es beim heteroepitaktischen Wachstum von LAO auf STO zu Verspannung kommt, was die Symmetrie und Abmessungen der Einheitszelle sehr dünner LAO-Schichten stark beeinflusst [115]. Sehr dünne Schichten wachsen, ähnlich wie beim heteroepitaktischen Wachstum von BFO, vollständig verspannt mit der durch das STO-Substrat vorgegebenen Gitterkonstanten von $3,905 \text{ \AA}$ in der Ebene der Probenoberfläche auf. Diese weicht von der Gitterkonstanten von LAO in Volumenform ($3,821 \text{ \AA}$) um $2,2 \%$ ab. Abb. 5.5 zeigt ein Röntgendiffraktogramm des (002)-Reflexes einer LAO (15 nm)/STO-Probe. Dabei resultiert der Wert von $2\theta = 47,6^\circ$ für die Position des Maximums zu einer Gitterkonstanten senkrecht zur Ebene von $3,81 \text{ \AA}$. Dazu zeigt der Inset in Abb. 5.5 ein Röntgendiffraktogramm einer LAO (6,5 nm)/STO-Probe in (001)-Orientierung. Die (001)- und (002)-Reflexe der dünnen Schicht sind aufgrund der sehr niedrigen Dicke und der sehr ähnlichen Gitterkonstante zu der des Substrats im Diffraktogramm nur als eine schwache Schulter auf der rechten Seite des Substratreflexes zu erkennen. Bei Reflexen einer höheren Ordnung ist die Intensität der Reflexe der sehr dünnen Schichten nicht mehr detektierbar. Deshalb wurde im Diffraktogramm durch Simulation die Form des Substratreflexes bestimmt und vom bestehenden Intensitätsverlauf subtrahiert. Die Bestimmung der Position des Maximums des (002)-Reflexes der 6,5 nm dicken LAO-Schicht ergibt einen Wert von $2\theta = 48,2^\circ$, was einer Gitterkonstanten von $3,74 \text{ \AA}$ entspricht.

Mit ansteigender Dicke der LAO-Schicht lässt der Einfluss, der durch die Diskrepanz zwischen Gitterkonstanten von Substrat und dünner Schicht entsteht, nach. Dies führt ab einer Dicke von etwa 20 Einheitszellen der LAO-Schicht zu einer Relaxation der Gitterkonstanten in Richtung des Wertes für Volumenproben. Auf der Oberfläche von Proben solcher Dicke bilden sich Risse, die zu einem Aufbrechen der zusammenhängenden Oberfläche führen [115].

Aus diesem Grund wird die Schichtdicke hier bei einer niedrigen Dicke bestimmt, um sicherzustellen, dass die Schicht vollständig verspannt ist. Dadurch ist gewährleistet, dass aus der erhaltenen Dicke eine signifikante Depositionsrate errechnet werden kann. In Abb. 5.6 ist eine Röntgenreflektometriemessung einer 63 \AA dicken LAO-Schicht auf einem SrTiO_3 -Substrat zu erkennen. Dabei werden die grünen Messpunkte durch die schwarze Simulation angenähert. Die Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung durch Röntgendiffraktometrie kann dabei bis zu ein Angstrom betragen. Zusätzlich lassen sich auch die Rauigkeiten an den verschiedenen Grenzflächen simulieren. Hier wurden Standardwerte von jeweils 4 \AA verwendet. Daraus lässt sich bei einer Repetitionsrate von 1 Hz und der gegebenen Depositionszeit eine Depositionsrate von $0,25 \text{ \AA/s}$ errechnen.

Bei einer typischen LAO-Schichtdicke von 6 Einheitszellen resultiert die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Schichtdicke von einem Å in eine Ungenauigkeit der Depositionsrate von etwa $0,3 \text{ \AA}$, was etwa einem Laserpuls entspricht. Damit erreicht die Dickenmessung eine mit gängigen in-situ Messmethoden, wie z.B. RHEED oder Ellipsometrie, vergleichbare Genauigkeit.

Da die Topographie wichtige Informationen über Kristallqualität und Wachstumsmodus enthält, werden die Oberflächen von allen Proben vor und nach der Deposition untersucht. Diese Messungen werden mit Hilfe von Rasterkraftmikroskopie im Kontaktmodus vorgenommen. Die verwendeten SNL-10 Spitzen besitzen einen sehr geringen Radius von 2-10 nm, was eine genaue Messung der Topographie gewährleistet. In Abb. 5.7 ist eine Topographie einer 6

Einheitszellen dicken LAO/STO-Probe in (001)-Orientierung zu erkennen. Auf der sehr glatten Oberfläche ist eindeutig die regelmäßige Stufenstruktur zu erkennen. Es handelt sich hier um die durch die Oberfläche des Substrates gegebene Stufenstruktur, die sich durch dessen Fehlschnitt ergibt. Das Auftreten dieser Struktur ist ein weiteres Merkmal für eine sehr gute Kristallqualität und einen step-flow- oder layer-by-layer-Wachstumsmodus.

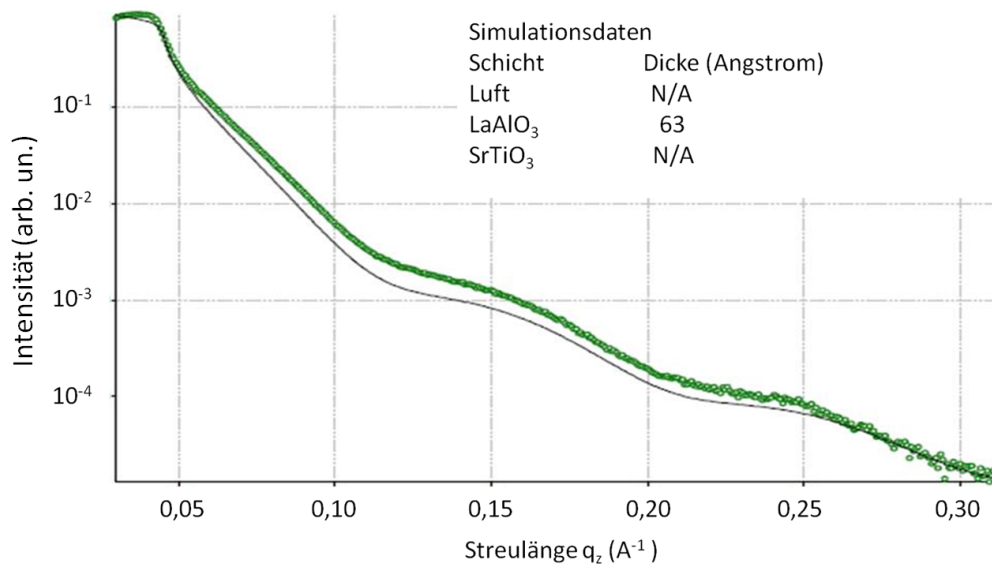


Abbildung 5.6: Röntgenreflektometriemessung mit Parrat-Simulation [30] einer LAO (6,3 nm)/STO-Probe.

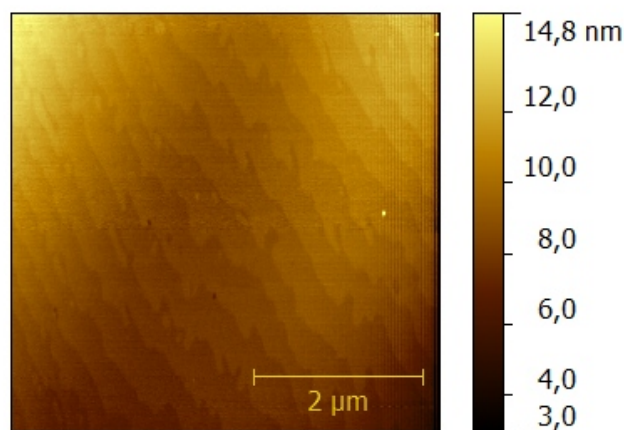


Abbildung 5.7: Topographie einer sechs Einheitszellen dicken LAO-Schicht, deponiert auf STO in (001)-Orientierung.

5.4 Transporteigenschaften des leitfähigen Zustandes an der LAO/STO-Zwischenschicht

Eine zentrale Rolle in der Untersuchung des quasi-2DEG an der LAO/STO-Grenzfläche kommt der Bestimmung der elektrischen Transporteigenschaften zu. Hierbei konnte bereits gezeigt werden, dass eine gezielte Manipulation der Transporteigenschaften durch Variation der Depositionsparameter möglich ist [115, 116]. Die hier gezeigten Daten wurden ausschließlich mit den im vorherigen Abschnitt aufgeführten Parametern hergestellt. Die eigene Herstellung der Proben stellt einen großen Vorteil dar und gewährleistet eine Reproduzierbarkeit der Proben im Bezug auf ihre Präparation.

Es bietet sich an, den Widerstand des leitfähigen Zustandes in Form eines Flächenwiderstandes anzugeben, da es sich um ein quasi-zweidimensionales System handelt [116].

$$R_F = \frac{b}{l}R \quad (5.1)$$

Nach diesem Zusammenhang kann aus dem in einem Bereich gemessenen Widerstand mit Hilfe der Breite b und Länge l der Fläche der Flächenwiderstand errechnet werden, welcher die Einheit Ω besitzt. Um die Lage des leitfähigen Zustandes zu bestimmen wurde überprüft, ob die Oberfläche der Probe leitfähig ist. Eine Kontaktierung mit Hilfe von Leitsilber auf der Oberfläche der LAO-Schicht einer LAO (6 EZ)/STO-Probe führte zu einem Widerstand oberhalb von 100 M Ω . Dies bestätigt, dass sich die Leitfähigkeit nicht an der Oberfläche der LAO-Schicht messen lässt. Da sich der leitfähige Bereich unterhalb der isolierenden LAO-Schicht befindet, muss diese zum Kontaktieren überwunden werden.

Die Beschädigung der LAO-Schicht mit Hilfe eines Skalpells stellt eine Variante zur Herstellung einer Verbindung zur Zwischenschicht dar. Ein ohmscher Kontakt wird durch Deposition einer Goldschicht auf den beschädigten Bereich hergestellt. Diese Goldschicht kann mit Leitsilber und einem Kupferdraht kontaktiert werden. Dieses Verfahren führte allerdings zu sehr hohen Kontaktwiderständen. Diese könnten durch Tempern der Goldschicht gesenkt werden, da dies zu einer Diffusion von Goldatomen durch die Isolationsschicht führt. Da hierdurch auch die Transporteigenschaften des quasi-2DEG verändern werden, wurde dies nicht versucht.

Eine bessere Möglichkeit, einen ohmschen Kontakt zur Zwischenschicht herzustellen besteht im Bonden mit Aluminiumdraht. Dabei wird ein dünner Aluminiumdraht mit Hilfe einer Nadel auf die Probenoberfläche geheftet. Dies geschieht mit Hilfe einer einstellbaren Kraft und die Spitze wird bei Berührung der Oberfläche in eine Ultraschallschwingung versetzt. Hierdurch ist es möglich nach Optimierung von Anpresskraft und Ultraschallintensität einen reproduzierbaren Kontakt zur Zwischenschicht herzustellen. Die so hergestellten Kontakte besitzen einen deutlich niedrigeren Kontaktwiderstand, der weit unter einem M Ω liegt.

In Abb. 5.8 ist der Temperaturverlauf des Flächenwiderstandes einer LAO (6 EZ)/STO-Probe zu erkennen, welcher in einer quadratischen Anordnung der Kontakte an den Ecken der 5x5 mm² großen Probe, in einer Van-der-Pauw-Geometrie gemessen wurde. Kontaktiert wurde diese Probe durch Bonden mit Aluminiumdraht. Der Inset zeigt die typische Geometrie bei Verwendung dieser Kontakte. Der Widerstand zeigt unter einer Variation der Temperatur zwischen etwa 10 K und Raumtemperatur (RT) eine Änderung um einen Faktor von $\frac{R_{RT}}{R_{11K}} = \frac{9860\Omega}{225\Omega} = 43,8$. Dies stimmt überein mit dem charakteristisch großen Restwiderstandsverhältnis von bis zu 100, das in Messungen an ähnlichen Proben durch Mannhart et al. [115, 125] ermittelt wurde und dient als ein Merkmal für eine hohe Qualität des quasi-2DEG

an der Zwischenschicht. Proben dieser Qualität werden weltweit nur von einer sehr begrenzten Anzahl Gruppen präpariert.

Zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte wurden Hall-Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Dazu wurde ebenfalls in der quadratischen Geometrie ein Strom zwischen zwei diagonal gegenüberliegenden Kontakten angelegt und an den anderen beiden senkrecht dazu die Hall-Spannung gemessen. Dabei wurden die Proben in einem homogenen Magnetfeld positioniert, sodass die Feldlinien senkrecht zur Probenoberfläche verlaufen. Dies bewirkt, dass die Elektronen unter Anlegung eines magnetischen Feldes senkrecht zu ihrer Stromrichtung abgelenkt werden. Um dies auszugleichen entsteht eine Spannung, die diesen Effekt kompensiert. Diese Spannung heißt Hallspannung und wird verwendet um die Ladungsträgerdichte n_F aus Formel 5.2 zu errechnen. Hier bezeichnet I den Strom durch das quasi-2DEG, B_z das magnetische Feld senkrecht zur Probenoberfläche, q die Ladung eines Ladungsträgers und U_H die gemessene Hallspannung [116].

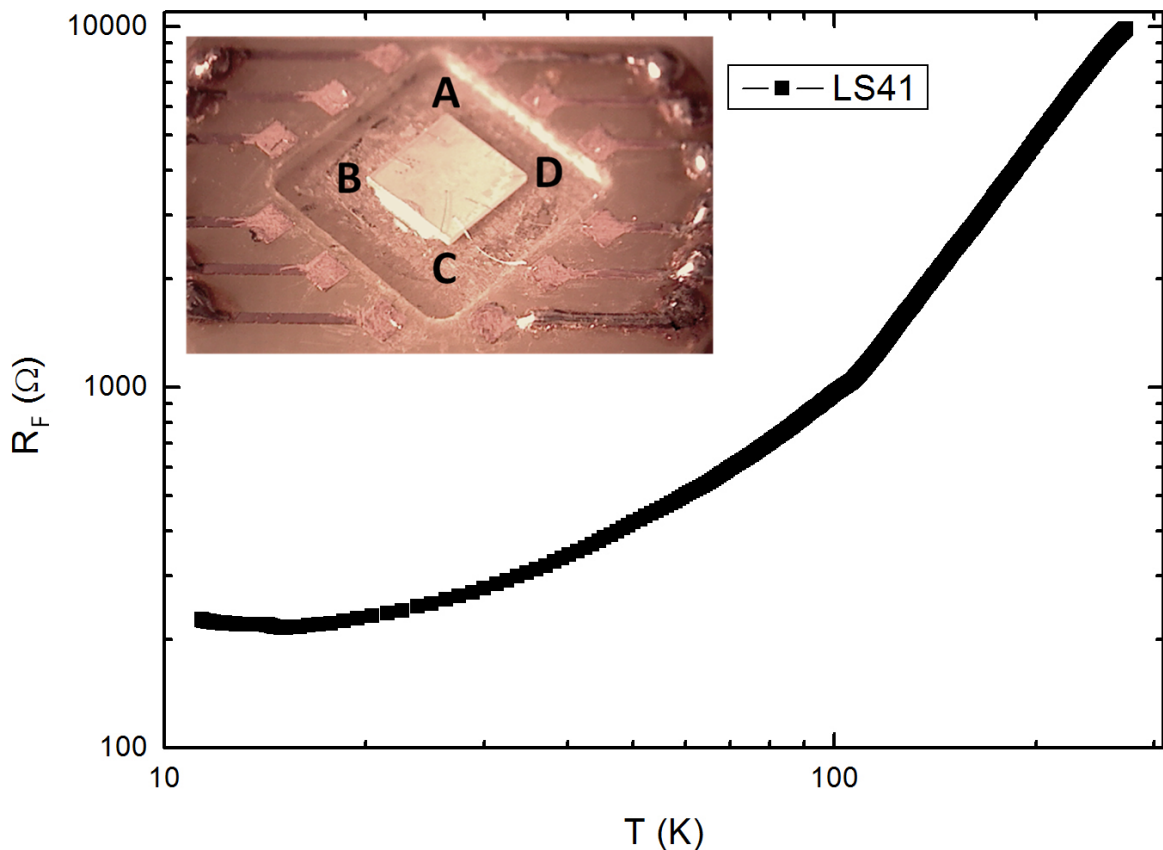


Abbildung 5.8: Temperaturverlauf des Flächenwiderstandes einer LAO (6 EZ)/STO-Probe, gemessen in Van-der-Pauw-Geometrie.

$$n_F = \frac{IB_z}{qU_H} \quad (5.2)$$

Unter Variation des magnetischen Feldes bei konstanter Temperatur kann durch Bestimmung des Verhältnisses U_H/B_z die Flächenladungsträgerkonzentration n_F bestimmt werden.

Abschnitt 5.4: **Transporteigenschaften des quasi-2DEG an der LAO/STO-Zwischenschicht**

Diese wird für den zweidimensionalen Zustand auf die Fläche normiert angegeben. Bei einer Temperatur von 50 K ergibt sich ein Wert von $5,7 \times 10^{13} \text{ 1/cm}^2$, während die Messung bei einer Temperatur von 265 K einen Wert von $14 \times 10^{13} \text{ 1/cm}^2$ ergibt. Daraus resultieren 0,09 und 0,21 e/EZ an der Grenzfläche für die niedrige und hohe Temperatur. Diese Wert weichen stark von der Ladungsträgerdichte von $40 \times 10^{13} \text{ 1/cm}^2$ ab, die durch das Modell der polaren Katastrophe vorhergesagt werden. Ein Vorhandensein von e/2 pro Einheitszelle kann durch unsere Ergebnisse nicht bestätigt werden. Auch die starke Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration kann nicht durch das Modell erklärt werden. Zur weiteren Analyse kann mit Hilfe der beiden Werte die Mobilität μ der Ladungsträger errechnet werden.

$$\mu = \frac{1}{qn_F R_F} \quad (5.3)$$

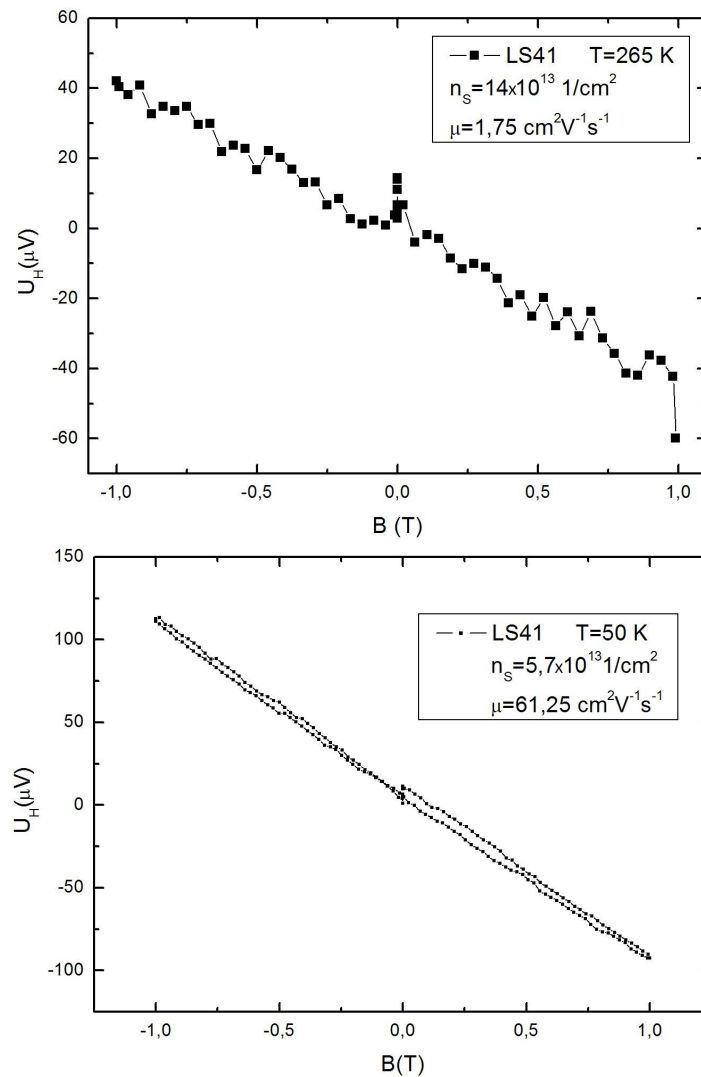


Abbildung 5.9: Hallmessungen zur Bestimmung der Flächenladungsträgerdichte einer LAO (6 EZ)/STO-Probe bei 265 K und 50 K.

Daraus ergeben sich bei Temperaturen von 50 K und 265 K Werte von 1,75 cm²/Vs und 61,25 cm²/Vs für die Mobilität. Dies erklärt den großen Unterschied der Flächenwiderstände bei den verschiedenen Temperaturen. Die Messungen dienen zur Verifizierung der Transporteigenschaften des leitfähigen Zustandes an der TiO₂/LaO-Zwischenschicht des LAO/STO-Systems. Zwar konnten für die Mobilität nicht die sehr hohen Werte von C. Cancellieri et al. erreicht werden [125], dennoch stimmen die Werte mit denen der anderen auf diesem Gebiet forschenden Gruppen überein [115, 116]. Auf der Basis dieser Werte wird ein Verfahren zur Mikrostrukturierung des Zwischenschichtsystems eingeführt, das die Grundlage für eine Untersuchung der Transporteigenschaften auf einer mikroskopischen Längenskala unter vorgegebener Geometrie darstellt [145].

5.5 Mikrostrukturierung des LAO/STO-Zwischenschichtsystems

Die Mikrostrukturierung von LAO/STO-Zwischenschicht-Proben ermöglicht die Verwendung des quasi-2DEG in der Konstruktion von Bauteilen [138, 116]. Diese erlauben den Einsatz der Technologie in der Nanoelektronik, beispielsweise als Basis für einen Feldeffekttransistor [146]. Bei der Mikrostrukturierung gilt es, scharfe und präzise Grenzen zur Umgebung zu definieren, welche elektrisch isolierend sind. Das Standardverfahren zur Mikrostrukturierung von Dünnschichtproben in der Halbleiterindustrie stellt Ionenstrahlätzen dar. Jedoch wird durch Ionenstrahlätzen die isolierende Oberfläche des STO-Substrates leitfähig. Dies geschieht durch Induzieren von Sauerstofffehlstellen in der Perowskitstruktur des Substrats. Eine Möglichkeit dies zu umgehen ist die Verwendung einer die Struktur umrandenden Maske aus einer amorphen LAO-Schicht [145, 147]. Dazu wird das Negativ einer Struktur durch eine Maske mit Fotolack definiert. Auf diese wird eine amorphe isolierende Schicht deponiert. Durch ein Ablösen des Fotolack, bleibt nur noch das Negativ der Maske zurück. Darauf wird eine epitaktische LAO-Schicht deponiert. Abb. 5.10 zeigt die Struktur, die durch eine solche Maske auf den Fotolack geprägt werden kann.

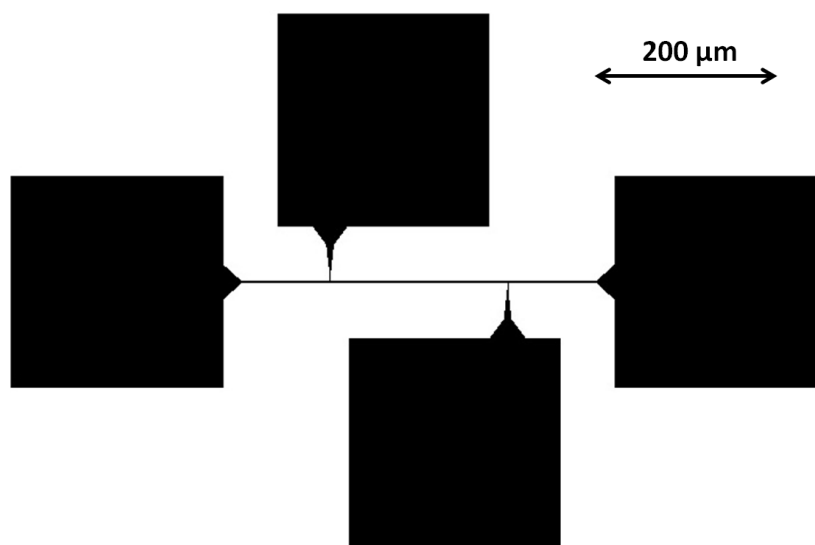


Abbildung 5.10: Schematische Zeichnung der Photolithographiemaske zur Mikrostrukturierung der amorphen Struktur.

Im Einzelnen wird das STO-Substrat vor der Strukturierung gründlich gereinigt. Um Wasser von der Oberfläche zu entfernen, wird das Substrat für 5 min auf 120 °C erhitzt. Auf die saubere Oberfläche wird eine Schicht Fotolack (ma -d 315, microresist) aufgebracht. Diese wird auf dem Spinner für 5 s bei 300 Umdrehungen/min und für 30 s bei 3000 Umdrehungen/min präpariert. Zur Härtung der Lackschicht wird die Probe bei 90 °C für 5 min ausgebacken. Nach einer Abkühlzeit von weiteren 5 min wird das Substrat unter der Fotomaske positioniert. Auf dieser können mit den vorhandenen Masken Strukturen zur Messung des Vierpunktwiderstandes verschiedener Länge und Breite der Leiterbahn erstellt werden. Nach einer Belichtung mit UV-Licht für 15 s wird die Probe für 25 s mit dem Entwickler überträufelt. Durch den Entwicklungsprozess wird der Fotolack an allen belichteten Stellen entfernt. Die Reinigung wird durch 5 s bei 500 Umdrehungen/min und 20 s bei 4000 Umdrehungen/min zentrifugieren im Spinner mit Hilfe von destilliertem Wasser und anschließenden Trocknen mit Druckluft vorgenommen. Die mit Fotolack strukturierte Probe wird auf einen Heizerblock mit Leitsilber aufgeklebt und in die Laserablationskammer transferiert. Dort wird, unter Benutzung der Depositionsbedingungen zur heteroepitaktischen Deposition von LAO, eine 5-20 nm dicke amorphe LAO-Schicht deponiert. Dies geschieht mit dem Unterschied, dass die Schicht in diesem Fall bei Raumtemperatur abgeschieden wird, da jede Erhitzung weit über 100 °C die Fotolackstrukturen zerstören würde.

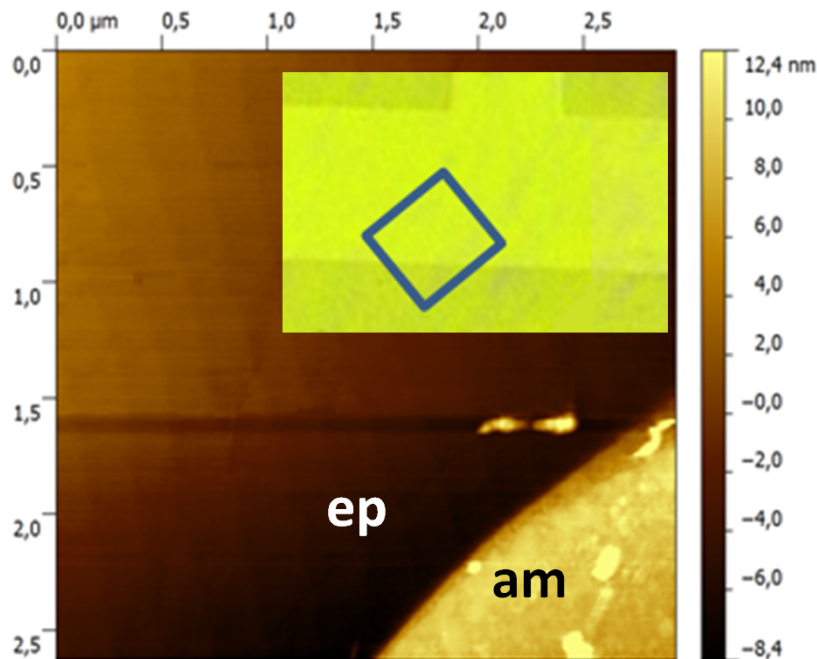


Abbildung 5.11: Topographie einer mikrostrukturierten LAO/STO-Probe in der Nähe der Randregion zwischen amorphem und epitaktischem LAO. Der Inset zeigt eine Lichtmikroskopieaufnahme der gleichen Probe, auf der durch ein blaues Rechteck schematisch die Position der Rastermikroskopiemessung markiert ist.

Nach dem Ausbau der Probe und dem Lösen vom Heizerblock, wird diese für 10 min in Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Dies führt zur Auflösung des organischen Fotolacks. Somit entsteht auf der Probenoberfläche das Negativ der anfänglichen Maske. Durch eine

anschließende Deposition einer heteroepitaktischen LAO-Schicht von einer Dicke von mindestens 4 EZ kann so ein räumlich eng begrenztes quasi-2DEG geschaffen werden. Dabei ist nur die Zwischenschicht zwischen epitaktischem LAO und STO leitfähig, während die Zwischenschicht unter der amorphen Maske nicht leitfähig ist. Da die Sauberkeit und Terminierung der Oberfläche vor der Deposition entscheidend für die Eigenschaften des quasi-2DEG sind, werden die Oberflächen aller Proben vor und nach der Deposition durch Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die Oberflächentopographie einer solchen Probe ist in Abb. 5.11 zu erkennen. Es handelt sich um eine LAO-Schicht, die auf einem TiO_2 -terminierten Substrat in (001)-Orientierung heteroepitaktisch mit einer Dicke von 6 EZ deponiert wurde.

In der tieferen Region wurde die LAO-Schicht heteroepitaktisch auf das STO-Substrat deponiert (in Abb. 5.11 mit *ep* gekennzeichnet), was durch die auf der Oberfläche abgebildeten Stufen zu erkennen ist. Dadurch wird das Wachstum von LAO in dieser Region im step-flow Wachstumsmodus demonstriert. Begrenzt wird diese Region durch den durch die Lithographie vorgegebenen amorphen Bereich (mit *am* gekennzeichnet). Die amorphe Schicht besitzt eine Dicke von etwa 10 nm, die 6 Einheitszellen dicke LAO-Schicht wächst ebenfalls amorph auf diesem Bereich auf. In der oberen rechten Ecke ist eine Lichtmikroskopie der benutzten Maske zu erkennen, in der der Bereich der aufgenommenen Oberflächentopographie schematisch durch ein blaues Rechteck markiert ist.

In Abb. 5.12 werden alle Strukturierungsschritte in einer Übersicht dargestellt. Dies geschieht mit Hilfe eines Querschnitts im strukturierten Bereich der Probe. Die Dimensionierung der Leiterbahnen und Strukturen werden hier durch den nasschemischen Prozess auf etwa eine minimale Breite der Leiterbahnen von $2 \mu\text{m}$ begrenzt.

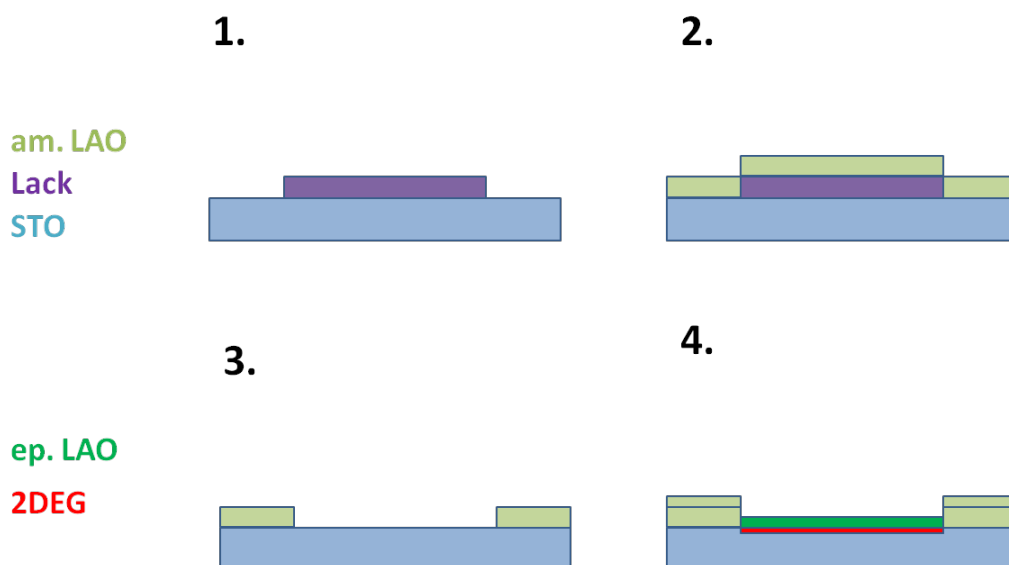


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung der Prozessschritte zur Verwendung einer amorphen Maske zur Mikrostrukturierung einer LAO/STO-Probe. 1. Deposition der strukturierten Fotolackschicht, 2. Deposition der amorphen LAO-Schicht, 3. Lösen der Fotolackschicht, 4. Deposition der epitaktischen LAO-Schicht.

5.6 Manipulation der Leitfähigkeit des quasi-2DEG durch ein elektrisches Feld

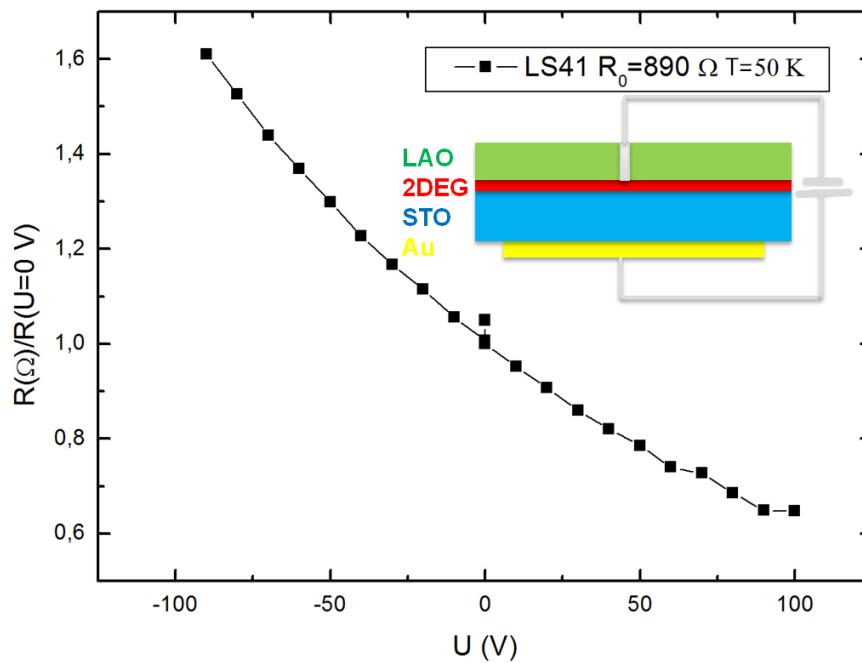


Abbildung 5.13: Flächenwiderstand einer LAO (6 EZ)/STO-Probe unter Einfluss eines elektrischen Feldes senkrecht zur Probenoberfläche.

Von besonderem Interesse ist im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss eines elektrischen Feldes auf das quasi-2DEG. Es kann vermutet werden, dass der quasi-zweidimensionale Charakter des leitfähigen Zustands zu einer starken Abhängigkeit der Transporteigenschaften von einem elektrischen Feld senkrecht zur Ebene führt. Die Beeinflussung der Ladungsträgerkonzentration in einem Leiter durch ein elektrisches Feld wird vielfach in der Mikroelektronik verwendet. Feldeffekttransistoren finden eine breite Anwendung in Prozessoren. Bereits im Vorfeld wurde von Mannhart et al. eine große Abhängigkeit der Transporteigenschaften des quasi-2DEG von einem elektrischen Feld senkrecht zur Probenoberfläche gezeigt [119]. Sogar eine Verschiebung der kritischen Temperatur für den supraleitenden Zustand ist mit Hilfe eines elektrischen Feldes gelungen [148]. Erste Versuche diesen Mechanismus in ein Feldeffekt-Bauteil zu integrieren, konnten die Funktionalität solcher Bauteile demonstrieren [146, 118].

Dies wird im Folgenden an nach den beschriebenen Depositionsbedingungen hergestellten Proben untersucht. Diese Messungen wurden zur Untersuchung des Temperaturverhalten des Flächenwiderstandes in einem Helium-Kryostaten vorgenommen. Das elektrische Feld wird zwischen dem quasi-2DEG und einer Elektrode auf der Substratrückseite angelegt. Dazu wird die Substratunterseite mit Leitsilber beschichtet und der Zwischenschichtzustand mit einem Aluminiumbond kontaktiert. Die Gleichspannung zur Anlegung des elektrischen Feldes wird mit Hilfe einer potentialfreien Spannungsquelle (fug, MCN350-650) so angelegt, dass der negative Pol an der Elektrode an der Substratrückseite anliegt. Dies gewährleistet, dass die angelegte Spannung die Vierpunkt-Messung des Widerstandes des quasi-2DEG nicht beeinflusst. Die Messung wurde in einer Van-der-Pauw Geometrie durchgeführt. Es handelt sich um

eine 6 Einheitszellen dicke LAO-Schicht auf einem TiO₂-terminierten STO-Substrat. Abb. 5.13 zeigt den Flächenwiderstand unter Variation der Spannung senkrecht zur Probenoberfläche, normiert auf den Widerstand ohne Vorhandensein einer Spannung. Das Anlegen einer Spannung von ± 100 V resultiert in einer Änderung des Flächenwiderstandes jeweils um etwa die Hälfte seines Wertes. Dies kann auf die Polarisierbarkeit des STO-Substrates zurückgeführt werden und bestätigt die Ergebnisse der Arbeit von Thiel et al. [115]. Dies zeigt, dass die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben verschiedenste Möglichkeiten zur Integration des Zwischenschichtsystems in Feldeffektbauteile zur Verfügung stellen. Eine bereits genannte Variante stellt die Nutzung des Zwischenschichtsystems als kapazitives Bauteil dar. Eine der vielversprechendsten neuen Anwendungen die aus dieser Feldabhängigkeit resultieren, wird im folgenden Kapitel erstmals in mikrostrukturierter Form durch Implementierung einer ferroelektrischen BFO-Schicht umgesetzt. Zusätzlich erlaubt die Manipulation mit Hilfe eines elektrischen Feldes in Kombination mit der eingeführten Mikrostrukturierung die Durchführung von Transportmessungen mit einer vorgegebenen Geometrie.

5.7 Untersuchung der elektrischen Polarisierung des LAO/STO-Zwischenschichtsystems mit Hilfe von PFM

Im vorherigen Abschnitt wurde der Einfluss auf die Transporteigenschaften durch ein elektrisches Feld senkrecht zur Probenoberfläche untersucht. Die Verwendung von PFM erlaubt die Manipulation des quasi-2DEG mit Hilfe eines elektrischen Feldes auf einer mikroskopischen Längenskala [28]. Zusätzlich ermöglicht das Anlegen einer Gleichspannung zwischen einer Grundlektrode unter der ferroelektrischen Schicht und einer leitfähigen AFM Spitze das Schreiben von Geometrien gleicher Polarisierung in Richtung senkrecht zur Probenoberfläche.

Eine dünne Schicht kann als ferroelektrisch bezeichnet werden, falls es möglich ist, mit Hilfe eines elektrischen Feldes zwischen zwei spontanen Polarisationszuständen zu schalten. Es wird davon ausgegangen, dass die dünne LAO-Schicht, die auf dem TiO₂-terminierten STO-Substrat deponiert wird, isolierend und in Volumenform nicht elektrisch polarisierbar ist [17]. Untersuchungen von C. W. Bark et al. [133] ergaben, dass es durchaus möglich ist, die LAO-Schicht auf dem quasi-2DEG elektrisch zu beeinflussen. Dabei wurde gezeigt, dass die Polarisierung der LAO-Schicht unter Benutzung von PFM-Lithographie manipuliert werden kann. Dies kann durch eine PFM-Messung gezeigt werden [133]. Eine Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Polarisierung ergab eine von der Dicke der LAO-Schicht und der Verspannung zwischen LAO-Schicht und Substrat abhängige Relaxation der Polarisationszustände [133]. Zusätzlich wurde hier eine Untersuchung der Oberflächenladung, die durch den Schreibprozess auf der Probenoberfläche deponiert wurde, unternommen. Dies ist von besonderer Wichtigkeit, da Messungen anderer Gruppen ergaben, dass die Transporteigenschaften des quasi-2DEG durch Deposition von Ladung auf der Probenoberfläche stark beeinflusst werden können [149]. Dies kann als weitere Möglichkeit zur Manipulation der Transporteigenschaften des quasi-2DEG durch ein elektrisches Feld senkrecht zur Probenoberfläche angesehen werden. Diese Untersuchungen wurden in Form einer Vorcharakterisierung an den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten LAO/STO-Zwischenschichtsystemen durchgeführt. Bei den Messungen mit Hilfe von PFM fungierte das quasi-2DEG als Grundlektrode für die Untersuchung der LAO-Schicht. Zur Kontaktierung wurde die Zwischenschicht mit Hilfe eines Aluminiumbonds mit dem Probenhalter verbunden, welcher in Verbindung mit dem leitfähigen PFM-Tisch

Abschnitt 5.7: PFM-Untersuchung der elektrischen Polarisation des LAO/STO-Systems

steht. Die Untersuchung einer LAO (6 EZ)/STO-Probe, die in (001)-Orientierung heteroepitaktisch deponiert wurde, ergab ohne vorherige Manipulation keinen messbaren Kontrast in PFM-Phase oder Amplitude. Zur Untersuchung der elektrischen Polarisation der LAO-Schicht wurde ein Rechteck mit einer Spannung von + 6 V zwischen quasi-2DEG und der leitfähigen AFM-Spitze abgerastert. Darin zentriert wurde ein kleinerer Bereich in diesem Rechteck mit einer entgegengesetzten Spannung von - 6 V abgerastert. In der linken oberen Ecke von Abb. 5.14 sind die verschiedenen lithographierten Bereiche mit den dazugehörigen Gleichspannungen skizziert. Die vier Teilbilder dieser Abbildung zeigen Darstellungen der Phase des PFM-Signals der beschriebenen Probe.

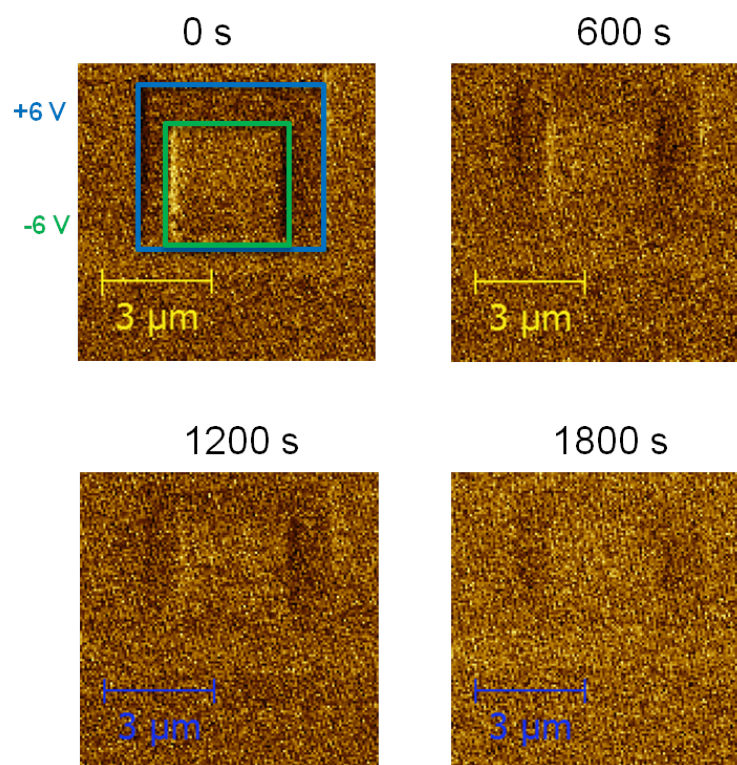


Abbildung 5.14: Bilder der PFM-Phase des lithographierten Bereichs einer LAO (6 EZ)/STO-Probe nach verschiedenen Zeitintervallen nach dem PFM-Lithographieprozess.

Die simultan aufgenommene Oberflächentopographie korrespondiert nicht zur PFM-Lithographie und zeigt die typischen Stufen, die durch den Fehlschnitt des Substrates gegeben sind. In allen Teilbildern ist die PFM-Phase, gemessen an der gleichen Position nach verschiedenen Zeitintervallen, dargestellt. Als Messparameter wurden eine verhältnismäßig hohe Frequenz von 0,5 Hz mit 256 Linien pro Bild gewählt, um in dem untersuchten Zeitraum möglichst viele Bilder aufnehmen zu können. Die angegebene Zeit beschreibt in allen Fällen den Startzeitpunkt der Messung. Das erste Bild wurde direkt nach der Lithographie aufgenommen und zeigt die lithographierten Bereiche in einem klaren Kontrast. Auch in der zweiten Aufnahme nach 10 Minuten ist die Lithographie noch zu erkennen. Nach 20 Minuten ist eine deutliche Abnahme des Kontrast zu erkennen, während der Kontrast nach 30 Minuten nahezu vollständig verschwunden ist. Die beschriebene starke, zeitliche Relaxation der ferroelektrischen

Polarisation konnte durch diese Messserie bestätigt werden. Dies deutet darauf hin, dass es möglich ist die dünne LAO-Schicht zu polarisieren oder elektrisch zu manipulieren. Da die beobachtete Polarisation nicht bleibend ist und eine zeitliche Relaxation zum Ausgangszustand stattfindet, kann man nicht von einer ferroelektrischen Schicht sprechen [133].

Die sehr ähnlichen Ergebnisse von C. W. Bark et al. führen zu der Deutung, dass diese Polarisation durch die Bewegung von Sauerstofffehlstellen zwischen der Zwischenschicht und der Probenoberfläche entsteht [133]. Durch Anlegen einer Spannung können die Fehlstellen entweder zur Zwischenschicht oder in Richtung der Oberfläche gezogen werden. Deren Beobachtung, dass die Relaxationszeit in deren Versuchen mit der Dicke der LAO-Schicht zunimmt, unterstützt diese Vermutung. Weiterhin gelang es C. W. Bark et al. diese Behauptung mit einer Messung des Widerstandes des quasi-2DEG weiter zu untermauern [133]. Es entstehen zwei voneinander stark unterschiedliche Widerstandszustände, von denen einer ebenfalls das beschriebene Relaxationsverhalten aufweist.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die untersuchten LAO-Schichten, in Übereinstimmung mit den Messungen von C. W. Bark et al. [133], durch Anlegen einer Spannung zwischen quasi-2DEG und einer leitfähigen Spitze, in ihrer Polarisation manipulierbar sind. Dabei handelt es sich nicht um ein ferroelektrisches Verhalten. Weiterhin konnte durch die Bestätigung dieser Ergebnisse unter Nutzung von PFM die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von C. W. Bark et al. an den Proben, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, gezeigt werden. Diese Ergebnisse stellen einen wichtigen Teil der Charakterisierung der Eigenschaften des Zwischenschichtsystems dar und bieten die Grundlage für die im Folgenden untersuchte Manipulation der Leitfähigkeit des quasi-2DEG durch eine ferroelektrische Schicht.

5.8 Zusammenfassung

Der leitfähige Zustand an der LAO/STO-Zwischenschicht stellt ein sehr interessantes Forschungsthema dar [150, 139, 135], sowohl in der Untersuchung der Leitungsmechanismen [121], als auch zur Verwendung des Zwischenschichtsystems als Feldeffekttransistor [146]. Einleitend wurde die Optimierung der heteroepitaktischen Deposition von LAO auf einem TiO₂-terminierten STO-Substrat in (001)-Orientierung an dem vorhandenen Laserablationssystem erläutert. Dabei wurde gezeigt, dass die strukturellen Eigenschaften der sehr dünnen LAO-Schichten stark von der Verspannung zwischen Substrat und dünner Schicht abhängen. Aus dieser Beziehung resultiert eine Grenze für die Dicke der LAO-Schicht von etwa 20 Einheitszellen [115]. In der folgenden Messung der Transporteigenschaften des quasi-2DEG wurden Ladungsträgerkonzentration, Mobilität und Flächenwiderstand für Temperaturen unterhalb von Raumtemperatur ermittelt. Durch diese Messung konnte eine Ladungsträgerdichte gemessen werden, die mit der Temperatur deutlich ansteigt. Die Ergebnisse bei 265 K und 50 K konnten in Werte von 0,21 e/EZ und 0,09 e/EZ umgerechnet werden. Die Werte können nicht die vorhergesagte e/2 pro EZ bestätigen, stehen aber in guter Übereinstimmung mit den Gruppen [22, 116, 115], die in der Lage sind, diese Proben mit reproduzierbaren Eigenschaften zu präparieren. Daraus kann gefolgert werden, dass der leitfähige Zustand nicht ausschließlich durch das Modell der polaren Katastrophe zu erklären ist.

Zur Vereinfachung der Untersuchung der Eigenschaften des Systems wurde eine Methode zur Mikrostrukturierung des quasi-2DEG unter der epitaktischen LAO-Schicht an der LAO/STO-Grenzschicht eingeführt [145]. Dieses macht sich eine amorphe Maske aus LAO zu Nutze, welche vor der heteroepitaktischen Deposition der LAO-Schicht auf der Substratoberfläche de-

poniert und strukturiert wird [145]. Da der leitfähige Zustand nur an der heteroepitaktischen Zwischenschicht von LAO/STO entsteht, kann dieser so auf die Bereiche begrenzt werden, an denen die LAO-Schicht direkt auf das Substrat deponiert wurde. Durch die Einführung dieser Methode wird die spätere Konstruktion von mikrostrukturierten Bauteilen durch Photolithographie mit einer minimalen Objektgröße von etwa $2 \mu\text{m}$ ermöglicht.

Besonderes Interesse gilt dem Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Leitfähigkeit des Zwischenschichtzustandes. Messungen von Thiel et al. [115] zeigen, dass es möglich ist, den Widerstand des quasi-2DEG durch Anlegen eines elektrischen Feldes senkrecht zur Probenoberfläche bedeutend zu manipulieren. Durch Anlegen einer Spannung zwischen einer Elektrode auf der Rückseite des Substrates und dem quasi-2DEG konnten in dieser Arbeit Änderungen der Leitfähigkeit um bis zu 50 % beobachtet werden. Diese Art der Manipulation wurde bereits auf verschiedene Weise in Feldeffektbauteile integriert [146]. Zur Erforschung dieses Effekts auf einer mikroskopischen Längenskala wurden LAO/STO-Proben mit PFM untersucht. Mit Hilfe dieser Technik wurde bereits im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass Strukturen homogener ferroelektrischer Polarisation senkrecht zur Probenoberfläche lithographiert werden können. Aus der Anwendung dieser Technik unter Benutzung des quasi-2DEG selbst als Grundelektrode resultierte eine elektrische Polarisierbarkeit der LAO-Schicht [133]. Da große Teile der Polarisation innerhalb von weniger als 60 Minuten relaxieren [133], eignet sich diese Technik nur begrenzt zur dauerhaften Manipulation der Leitfähigkeit an der LAO/STO-Zwischenschicht. Aus dieser Technik und der starken Manipulierbarkeit der Leitfähigkeit des Zwischenschichtzustandes durch ein elektrisches Feld resultieren dennoch ein hohes Potential zur Konstruktion von Bauteilen und der Erforschung der Eigenschaften des Zwischenschichtzustandes. Daher werden diese Ergebnisse als Grundlage für eine weitere Untersuchung im nächsten Kapitel genutzt. Durch die heteroepitaktische Deposition einer ferroelektrischen BFO-Schicht auf dem LAO/STO-System, wird dem System mit der schaltbaren Polarisation der BFO-Schicht ein weiterer Freiheitsgrad zur Beeinflussung der Transporteigenschaften des quasi-2DEG hinzugefügt und die Konstruktion eines ferroelektrischen Feldeffektransistor durchgeführt.

Kapitel 6

Manipulation der Transporteigenschaften des quasi-2DEG durch eine multiferroische BFO-Schicht

Die Ergebnisse zu den Transporteigenschaften des LAO/STO-Zwischenschichtsystems und dessen Manipulierbarkeit mit Hilfe eines elektrischen Feldes werden in diesem Kapitel mit der ferroelektrischen Polarisierung einer BFO-Schicht kombiniert. Dies ermöglicht nach einer Optimierung des Multilagensystems die Manipulation der Leitfähigkeit an der Grenzfläche durch eine Schaltung der ferroelektrischen Polarisierung der BFO-Schicht, die darauf deponiert wurde.

6.1 Mikroelektronische Bauteile auf der Basis von oxidischen Grenzflächensystemen

Das oxidische LAO/STO-Zwischenschichtsystem hat sich als vielversprechendes Modellsystem zur Untersuchung der elektronischen Rekonstruktion an Grenzflächen erwiesen [115, 120]. Bereits im vorherigen Abschnitt wurden die Transporteigenschaften des quasi-2DEG untersucht. Dabei wurde ein Schwerpunkt auf die Beeinflussung der Leitfähigkeit des Zwischenschichtzustandes durch ein elektrisches Feld gelegt [146]. Dies wird anhand einer neuen Funktionalität, die durch die Eigenschaften des Systems entsteht, illustriert. Ein weiteres Beispiel zeigt die Verwendung einer ferroelektrischen Schicht zur Erweiterung der bestehenden Funktionalität eines Feldeffektbauteils. Die beiden gezeigten Arbeiten nutzen die Beeinflussung der Transporteigenschaften des quasi-2DEG durch elektrische Ladungen aus. Dennoch unterscheiden sie sich deutlich in ihrer Herangehensweise. Während in der ersten Arbeit die Eigenschaften des Zwischenschichtsystems gezielt durch die leitfähige Spitze eines Rasterkraftmikroskops strukturiert werden, werden im zweiten Fall die Ladungsträger an der LAO/STO-Grenzschicht durch eine ferroelektrische Schicht beeinflusst.

Cen et al. [149] nutzten eine Gleichspannung zwischen leitfähiger AFM Spitze und dem quasi-2DEG um die Eigenschaften der Zwischenschicht durch Deposition von Ladung auf der Oberfläche der LAO-Schicht zu manipulieren. Die Benutzung des AFMs erlaubt das Schreiben von

beliebigen Strukturen bis zu einer Größe von wenigen Nanometern auf der Probenoberfläche. Die Deposition von Ladung auf der Probenoberfläche führt zu einer Spiegelung der Ladungsverhältnisse an der LAO/STO-Zwischenschicht. Dies wird in Abb. 6.1 an einer Position auf einer mit Hilfe der leitfähigen Spitze eines AFMs geschriebenen Linie in y-Richtung gezeigt. Transparent wird der Potentialverlauf an der Grenzfläche senkrecht zum Verlauf der Linie in der Ebene der Probenoberfläche in x-Richtung dargestellt. Dieser zeigt, dass durch Anlegen einer positiven Spannung eine Ladungsträgerdichte an der LAO/STO-Grenzfläche induziert wird. Diese führt bei ausreichend hoher Dichte positiver Ladungsträger zu einem leitfähigen Zustand durch Anreicherung von Ladungsträgern an der Grenzfläche.

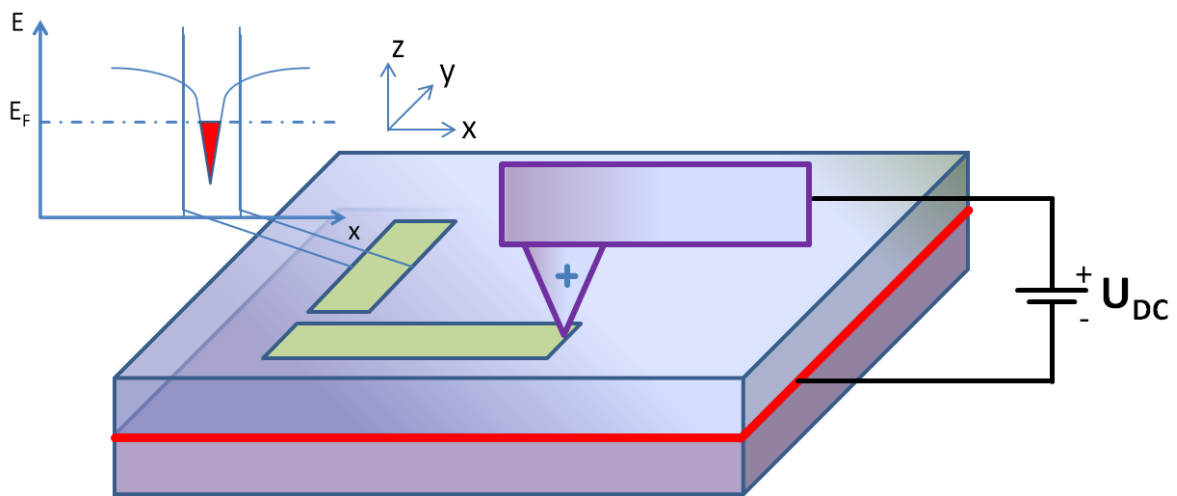


Abbildung 6.1: Schreibprozess einer Leiterbahn auf der LAO-Oberfläche einer LAO (3,5 EZ)/STO-Probe durch eine leitfähige AFM-Spitze. Transparent wird der Potentialverlauf in x-Richtung in einem Querschnitt der in y-Richtung verlaufenden Leiterbahn dargestellt. Adaptiert von [149].

Die Untersuchung von Proben mit einer LAO-Schichtdicke von 3,5 Einheitszellen, gerade unterhalb der Grenze von 4 Einheitszellen, die zur Entstehung des quasi-2DEG an der Zwischenschicht nötig sind, zeigte einen Metall-Isolator-Übergang. Die isolierende Zwischenschicht konnte durch Abrastern der Probenoberfläche mit einer Spannung zwischen leitfähiger AFM-Spitze und der Zwischenschicht in einen leitfähigen Zustand versetzt werden. Dabei entstehen leitfähige Bereiche durch Abrastern mit einer positiv geladenen AFM-Spitze. Durch diese Technik konnten leitfähige Leiterstrukturen bis zu einer minimalen Breite von 2 nm auf die Probenoberfläche geschrieben werden. Diese werden in Abb. 6.1 durch grüne Bereiche auf der Probenoberfläche dargestellt. Durch Abfahren einer Linie auf der Oberfläche mit einer negativen Spannung quer über die Leiterbahn kann diese unterbrochen werden [149], wie es links unten in der Abbildung vorgenommen wurde. Das Abrastern der gleichen Linie mit entgegengesetzter Spannung führt zu einer Wiederherstellung der leitfähigen Leiterbahn. Dieser reversible Schaltprozess macht die Technik zu einer neuen Methode zur Herstellung von nanostrukturierten Bauteilen [149].

Diese führen zu einer Modulation der Ladungsträgerdichte an der LAO/STO-Grenzschicht durch Ladungsträger aus dem STO-Substrat oder der LAO-Schicht. In der linken Ecke ist

das elektronische Potential an der LAO/STO-Schicht, welches durch Spiegelung der Ladungsverteilung an der Oberfläche der LAO-Schicht entsteht, illustriert. Der Verlauf des Potentials ist in der x-Richtung in der Ebene der Probenoberfläche skaliert und auf den Querschnitt einer Leiterbahn zentriert. Es ist zu erkennen, dass die Modulation der Ladungsträgerdichte durch die positive Oberflächenladung in diesem Modell zur Bildung freier Ladungsträger an der Grenzschicht führt. Durch diese Technik konnten durch mehrere Gruppen [149, 151] Strukturen wie z.B. eine Feld-Effekt-Transistor (FET)-Schaltung oder einfache Schaltergeometrien realisiert werden, wie sie auch Anwendung in bestehenden Technologien finden könnten. In Abb. 6.1 ist das Beispiel einer sehr kompakten lateralen Tunnelbarriere gezeigt [149]. Diese besteht zwischen den beiden rechtwinklig zueinander angeordneten grünen Linien. Durch Abfahren eines Bereichs zwischen den Linien mit der zum Schreibprozess entgegengesetzten Spannung kann ein wieder elektrisch isolierender Bereich geschaffen werden, der hier als Tunnelbarriere fungiert.

Zusätzlich konnte das Verständnis der Leitfähigkeit an der LAO/STO-Zwischenschicht durch den schaltbaren Metall-Isolator-Übergang stark erweitert und gezeigt werden, dass auch ein leitfähiger Zustand mit einer LAO-Schichtdicke unterhalb 4 Einheitszellen geschaffen werden kann. Eine Schwäche dieser Technik im Bezug auf die Implementierung in die aktuelle Mikroelektronik ist die zur Strukturierung notwendige Benutzung einer leitfähigen AFM-Spitze zur Anlegung einer Spannung zwischen dieser und dem quasi-2DEG. Dies erfordert eine Manipulation der Ladungsträgerdichte an der Zwischenschicht der Probe mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops.

Das zweite Beispiel behandelt eine ebenfalls sehr interessante Möglichkeit zur Beeinflussung der Leitfähigkeit des quasi-2DEG durch Deposition einer ferroelektrischen Schicht auf dem Zwischenschichtsystem [152]. Hier wird auf LAO/STO-Zwischenschichtsysteme mit LAO-Schichten verschiedener Dicke eine ferroelektrische PZT-Schicht deponiert. Die zwei spontanen Polarisationszustände in Richtung senkrecht zur Probenoberfläche ergänzen das Zwischenschichtsystem mit einem weiteren Freiheitsgrad [152]. Mit Hilfe einer Spannung zwischen einer leitfähigen AFM-Spitze und dem quasi-2DEG, kann zwischen den beiden Polarisationszuständen geschaltet werden. Dies führt zu einem um bis zu zwei Größenordnungen unterschiedlichen Widerstand für die beiden Polarisationszustände von PZT senkrecht zur Probenoberfläche. Die beiden möglichen Polarisationszustände der ferroelektrischen PZT-Schicht werden in Abb. 6.2 dargestellt. Dabei werden durch \pm -Zeichen die Ladungsverhältnisse an den Grenzflächen zwischen LAO und STO und LAO und Atmosphäre gekennzeichnet. Die Polarisation der ferroelektrischen PZT-Schicht führt zur Bildung von zwei entgegengesetzt geladenen Grenzflächen. Dies kann mit den Platten eines Kondensators verglichen werden [152]. Ähnlich zum ersten Beispiel führt hier die Ladungsverteilung an der LAO/PZT-Grenzschicht zu einer Modulation der Ladungsträgerdichte an der LAO/STO-Zwischenschicht.

In dem folgenden Abschnitt wird die Optimierung des heteroepitaktischen Wachstums einer multiferroischen BFO-Schicht auf dem LAO/STO-Zwischenschichtsystem beschrieben. Diese wurde vorgenommen, um in Form der BFO-Schicht eine ferroelektrische Schicht zur Manipulation der Leitfähigkeit des quasi-2DEG zu etablieren. Mit den beiden beschriebenen Arbeiten als Basis, wird so eine Probengeometrie hergestellt, welche durch die ferroelektrische BFO-Schicht zwei schaltbare Zustände zur Manipulation des Widerstandes des quasi-2DEG besitzt. Als bedeutenden Schritt in Richtung einer Verwendung der Multilagenstruktur als ferroelektrischer Feldeffekttransistor, wird im Rahmen dieser Arbeit eine Technik zur Mikrostrukturierung der Probenstruktur angewendet. Zusätzlich dazu wird mit Hilfe einer leitfähigen Elektrode eine Möglichkeit zur Schaltung der ferroelektrischen Polarisation ohne die Verwendung einer

Abschnitt 6.2: Wachstum der BFO-Schicht auf dem LAO/STO-Zwischenschichtsystem

AFM-Spitze erforscht. Weiterhin stellt die zusätzlich vorhandene antiferromagnetische Ordnung der BFO-Schicht ein Potential zur Ausnutzung der magneto-elektrischen Kopplung in der BFO-Schicht dar.

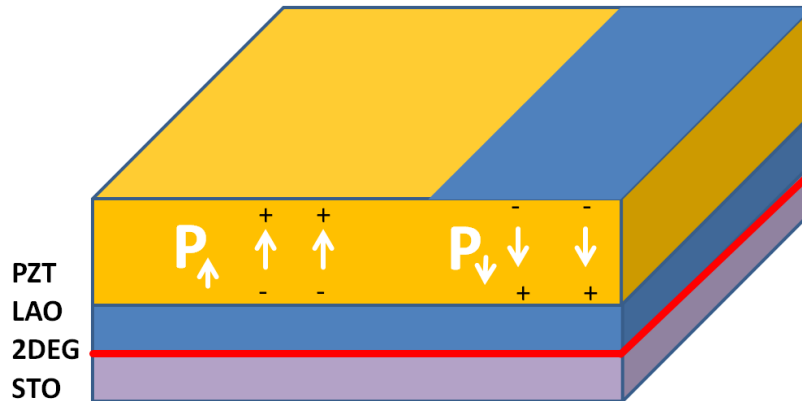


Abbildung 6.2: Darstellung zur Schaltung der Polarisation einer ferroelektrischen PZT-Schicht auf dem quasi-2DEG an der LAO/STO-Zwischenschicht und den dabei vorhandenen Ladungsverteilungen an den Grenzflächen. Adaptiert von [152].

6.2 Wachstum und Optimierung der ferroelektrischen BFO-Schicht auf dem LAO/STO-Zwischenschichtsystem

In diesem Abschnitt wird die Optimierung des Wachstums einer multiferroischen BFO-Schicht auf dem LAO/STO-Zwischenschichtsystem beschrieben. Diese wird *in-situ* auf das Zwischenschichtsystem deponiert. Dies geschieht mit den in Kapitel 3 und 4 für das Wachstum von BFO und LAO vorgestellten Depositionsparametern. Zur Veranschaulichung des Sauerstoffpartialdrucks und der Substrattemperatur während des Depositionsprozesses, wurden diese in Abb. 6.3 zusammengefasst. Dabei wird die Substrattemperatur nach der Deposition der LAO-Schicht im Verlauf von 30 min auf 580 °C gesenkt, der Sauerstoffdruck wird dabei auf $1,0 \times 10^{-2}$ mbar erhöht. Nach der Deposition der BFO-Schicht wird die Probe bei dem vorhandenen Depositionsdruck in Verlauf von etwa 60 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Verringerung des Leckstroms durch die BFO-Schicht kann *in-situ* ein weiterer Tempersschritt für 30 min bei einer Temperatur von 550 °C und einem Sauerstoffdruck von 200 mbar angefügt werden.

Zur Untersuchung der Kristallstruktur wird eine homogene, nicht strukturierte BFO (40 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie untersucht. Zur Bestimmung der Dicke wurde eine Röntgenreflektometriemessung durchgeführt. Da diese Methode nicht auf Proben jeder Dicke und nur bei Proben von ausreichend großer homogener Oberfläche anwendbar ist, wurde mit Hilfe der Dicke dieser Probe eine Depositionsrate errechnet. Abb. 6.4 zeigt ein Röntgendiffraktogramm der (001)- und (002)-Reflexe des STO-Substrates und der dünnen BFO-Schicht der beschriebenen Probe.

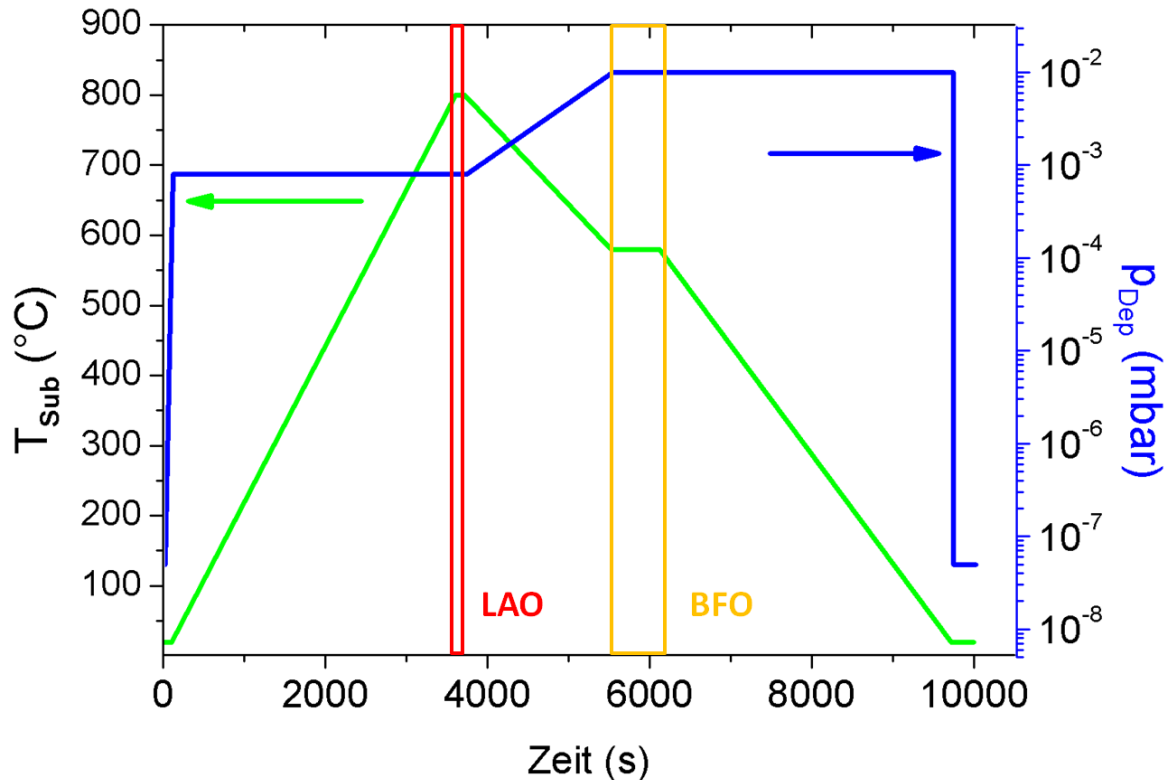


Abbildung 6.3: Verlauf von Depositionsdruck und Substrattemperatur während der Probenherstellung einer BFO/LAO/STO-Multilagenstruktur.

Eine Analyse der Position der (001)- und (002)-Reflexe der dünnen Schicht ergibt eine Gitterkonstante senkrecht zur Ebene der Probenoberfläche von $4,08 \text{ \AA}$. Dieses Ergebnis stimmt mit dem Wert überein, der im Kapitel 3 für BFO-Schichten bestimmt wurde, die in dieser Dicke ohne LAO-Grundsicht direkt auf dem STO-Substrat deponiert wurden. Dies bestätigt die Erwartung, dass der Einfluss einer dünnen, epitaktisch voll verspannten Grundsicht auf die strukturellen Eigenschaften klein ist. Weiterhin wurde mit Hilfe eines ω -Scans des (001)-Reflexes der dünnen BFO-Schicht die Orientierung der dünnen Schicht untersucht. Aus einer Simulation der Form der Rocking-Kurve ergibt sich für FWHM ein Wert von etwa $0,1^\circ$. Dies zeigt, dass das Wachstum mit einer sehr guten Orientierung nicht bedeutend gestört wird durch die 6 Einheitszellen dicke LAO-Grundsicht. Weiterhin ist die Form der Rocking-Kurve durch die Kombination einer Lorentz- und einer Gauß-Intensitätsverteilung zu nähern. Dies deutet auf eine teilweise Relaxation der epitaktischen Verspannung der BFO-Schicht durch Bildung struktureller Defekte hin. Um das Wachstum der BFO-Schicht auf dem Zwischenschichtsystem weiter zu untersuchen, wurden die Schichten mit verschiedenen Dicken präpariert.

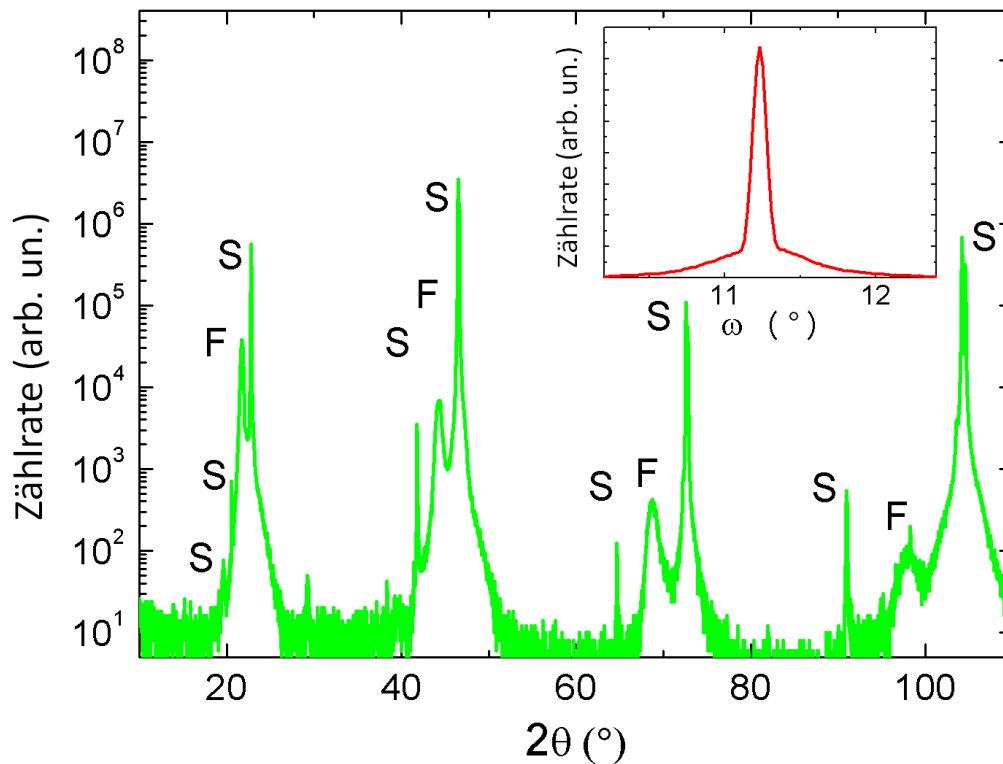


Abbildung 6.4: Röntgendiffraktogramm einer BFO (40 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe. Alle Reflexe des Substrats sind mit S, alle Filmreflexe mit F markiert. Der Inset zeigt den ω -Scan des (001)-Reflexes der BFO-Schicht.

Ähnlich zum Wachstum von BFO-Schichten direkt auf STO-Substraten in (001)-Orientierung, kann auch in diesem Fall mit der 6 EZ dicken LAO-Grundschrift beobachtet werden, dass sich die Wachstumseigenschaften der dünnen BFO-Schichten unter Verspannung stark für verschiedene Dicken unterscheiden. Eine Oberflächentopographie einer BFO (8 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe auf einem TiO₂-terminierten STO-Substrat in (001)-Orientierung ist in Abb. 6.5 links oben zu erkennen. Die Stufen der Substratoberfläche sind hier nicht mehr sichtbar, wodurch layer-by-layer und step-flow Wachstum für die oberen Lagen der BFO-Schicht ausgeschlossen werden kann. Stattdessen zeigt die Oberfläche eine sehr niedrige Rauigkeit (RMS < 1 nm) und eine stufenartige Bildung von Inseln, die die Höhe weniger Einheitszellen besitzen. Dies kann als Hinweis auf Wachstum im Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus gedeutet werden, also auf den Übergang von reinem Lagenwachstum zu Inselwachstum. Diese Untersuchungen werden an einer Probe mit einer BFO-Schicht einer Dicke von etwa 40 nm wiederholt. Abb. 6.5 zeigt oben rechts eine Oberflächentopographie dieser Probe in einem Ausschnitt von 4 μm^2 . Die Oberfläche dieser Probe zeigt bereits eine deutlich höhere Rauigkeit und die Bildung von Kristalliten. Diese besitzen etwa eine Größe von 100-200 nm. Durch Röntgendiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass auch diese Filme ebenfalls eine sehr gute Orientierung besitzen. Die in Abb. 6.5 gezeigte Oberflächentopographie einer BFO (100 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe besitzt eine Rauigkeit, die etwa eine Größenordnung höher ist, als die der Probe mit einer 40 nm dicken BFO-Schicht. Proben, die eine Rauigkeit dieser Größenordnung (RMS > 15 nm) besitzen, sind nicht mehr ausreichend gut zur Untersuchung

der ferroelektrischen Polarisation mit Hilfe von PFM geeignet. Aus diesem Grund werden im Folgenden nur Proben mit BFO-Schichten bis zu einer Dicke von 40 nm untersucht, da diese Proben noch sehr präzise mit PFM zu untersuchen und manipulieren sind.

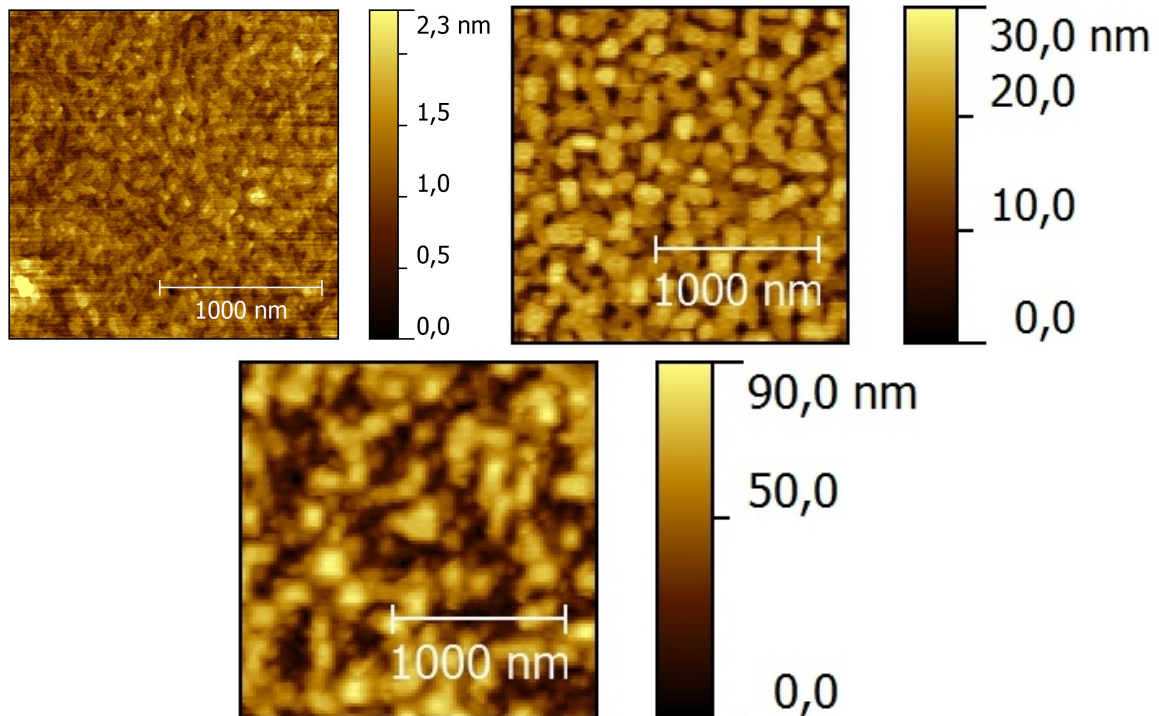


Abbildung 6.5: AFM-Topographien einer BFO (8 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe (links), einer BFO (40 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe (rechts) und einer BFO (100 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe (unten).

Zur genauen Bestimmung der Transporteigenschaften wurde bereits in einem vorherigen Abschnitt die Mikrostrukturierung des LAO/STO-Zwischenschichtsystems mit Hilfe einer amorphen LAO-Maske vorgestellt (siehe Abb. 6.6, Schritte 1.-4.). Diese Methode der Strukturierung bietet auch zur Untersuchung der BFO/LAO/STO-Multilagensysteme große Vorteile. Die Strukturierung erlaubt sowohl die Messung der Leitfähigkeit des quasi-2DEG in einer festen Geometrie, als auch die Änderung der ferroelektrischen Polarisation der BFO-Schicht auf sehr genau variierbaren Flächen.

Zum Aufbringen der BFO-Schicht auf das bereits strukturierte Zwischenschichtsystem wurden zwei verschiedene Techniken verwendet. Da in ersten Versuchen die Wirkung der ferroelektrischen BFO-Schicht auf die Leitfähigkeit des quasi-2DEG an der LAO/STO-Zwischenschicht nicht bekannt war, wurde eine Geometrie gewählt, in welcher die epitaktische BFO-Schicht nur in genau abgegrenzten Bereichen direkt auf die leitfähigen Bereiche des Zwischenschichtsystems deponiert wurde (siehe Abb. 6.6). Dazu wurden die Schritte zur Aufbringung einer amorphen Maske bei Raumtemperatur wiederholt (Schritte 5.-8.). Eine Zusammenfassung aller hierzu nötigen Strukturierungsschritte ist in Abb. 6.6 zu erkennen. Dabei wurde die Geometrie der oberen, amorphen Maske so gewählt, dass sich in allen Bereichen außer vier schmalen Streifen eine 10 nm dicke amorphe LAO-Schicht zwischen dem heteroepitaktischen Zwischenschichtsystem und der BFO-Schicht befindet. Dadurch sollte der direkte Einfluss der

Abschnitt 6.2: Wachstum der BFO-Schicht auf dem LAO/STO-Zwischenschichtsystem

BFO-Schicht auf die Transporteigenschaften in diesen Bereichen minimiert werden. Zusätzlich wächst die BFO-Schicht auf der amorphen LAO-Schicht ebenfalls amorph auf, wodurch deren ferroelektrische Polarisation stark vermindert oder vollständig unterdrückt wird. Abb. 6.7 e) zeigt eine Topographie, die mit Hilfe von AFM aufgenommen wurde. In der linken, oberen Ecke sind grafisch die Positionen der Aussparungen der oberen amorphen Maske markiert.

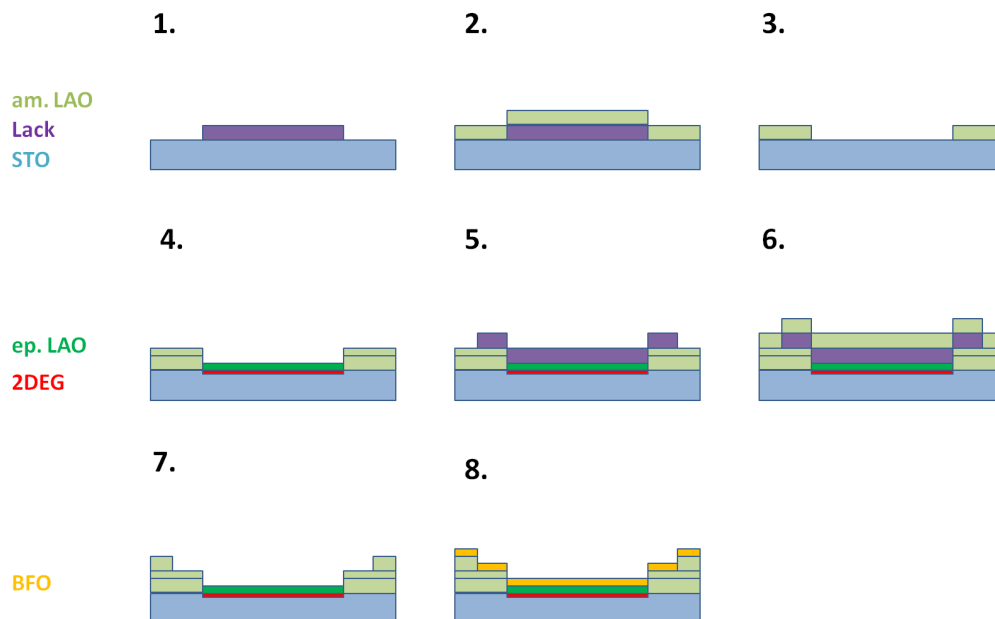


Abbildung 6.6: Schema zu den einzelnen Herstellungsschritten der Mikrostrukturierung von BFO/LAO/STO-Multilagenproben.

Hierzu wurde als Basis eine Maske für eine Vier-Punkt-Geometrie mit einer $250 \mu\text{m}$ langen und $20 \mu\text{m}$ breiten Leiterbahn verwendet. Die Topographie zeigt einen Bereich, in dem die BFO-Schicht heteroepitaktisch auf dem Zwischenschichtsystem deponiert wurde und durch die amorphen Bereiche umgeben ist. An einer der Kanten wurde mit Hilfe eines Profils die Höhe der amorphen Maske überprüft und durch einen Linienscan eine Höhe von $8,5 \text{ nm}$ bestätigt (mit 1 markiert).

Es konnte verifiziert werden, dass der Widerstand des quasi-2DEG allgemein leicht angestiegen ist, im Vergleich zu ähnlichen Proben mit Zwischenschichtsystemen ohne direkten Kontakt zu einer ferroelektrischen Schicht. Eine Messung des Widerstandes eines 1 mm langen und $20 \mu\text{m}$ breiten Stegs einer BFO (15 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe ist in Abb. 6.8 zu erkennen. Hier wurde mit Hilfe von Aluminiumdraht ein 1 mm langer Bereich, eines $50 \mu\text{m}$ breiten Stegs gebondet.

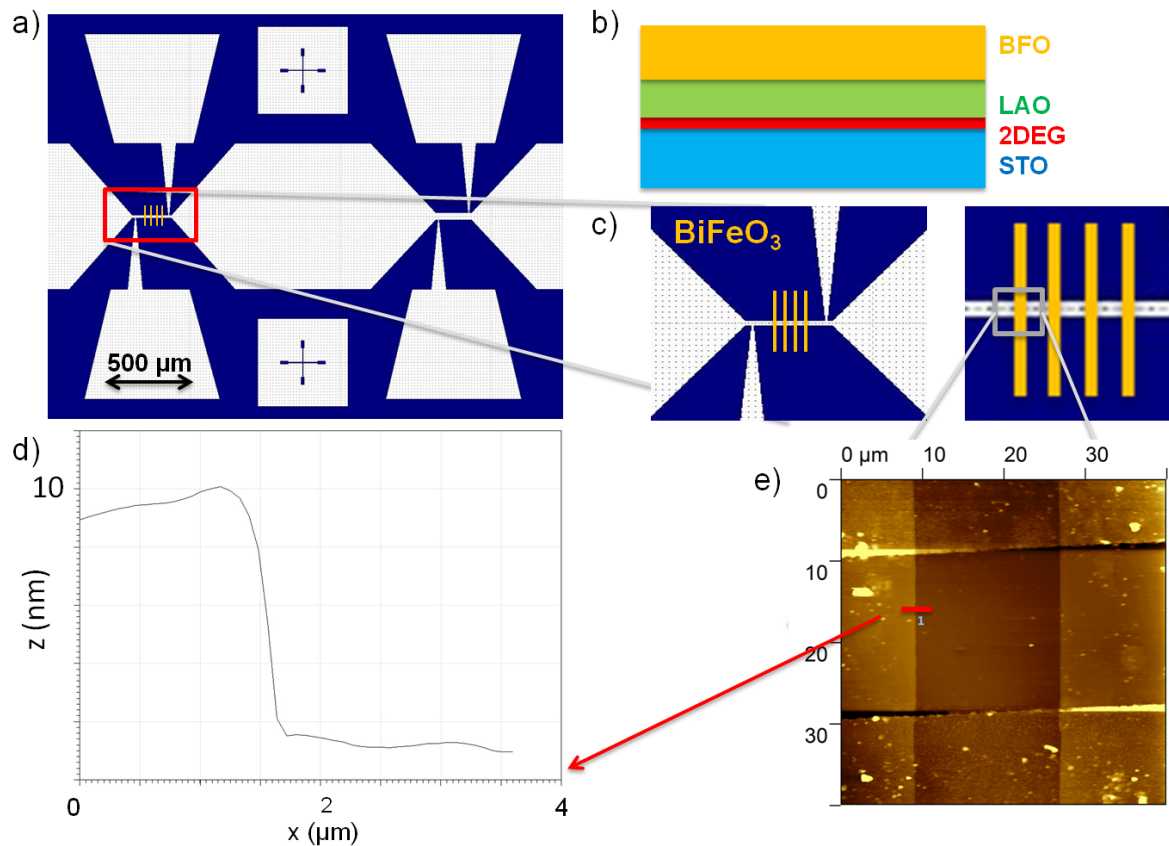


Abbildung 6.7: a) Geometrie zur Markierung der amorphen Maske mit Elektronenstrahlithographie der BFO/LAO/STO-Multilagenstruktur in b). c) Ausschnitt der vier streifenförmigen Bereiche, in denen BFO heteroepitaktisch deponiert wurde. d) Linienscan an der Kante zwischen amorpher Umrandung und dem epitaktischen Bereich. e) AFM-Topographie im heteroepitaktischen Bereich einer BFO (10 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe, umrandet von zwei Masken bestehend aus amorphen LAO-Schichten.

Der Widerstand dieses Abschnitts des Stegs wird in einer Vierpunkt-Geometrie, wie in Abb. 6.8 links oben zu erkennen, gemessen. Der Vergleich des Widerstandes bei RT und bei 15 K ergibt ein Restwiderstandsverhältnis (Residual Resistance Ratio, RRR) von $(270 \text{ K})/R(15 \text{ K}) = 101$. Dies wird auch durch Messungen von C. W. Bark et al. an homogenen Proben mit ferroelektrischen PZT-Schichten bestätigt [152] und zeigt den niedrigen Einfluss der nicht homogen ausgerichteten ferroelektrischen Polarisation auf den Flächenwiderstand des quasi-2DEG. Diese Auswirkungen auf den Flächenwiderstand in den nicht manipulierten Bereichen beeinträchtigen die Untersuchung der Schaltung der ferroelektrischen Polarisation in abgerasterten Bereichen nicht. Daher wurde in der weiteren Probenpräparation die Fertigung einer zweiten amorphen LAO-Maske nicht mehr vorgenommen. Die fortan verwendete Maskengeometrie wird in Abb. 6.7 gezeigt. Dabei wird der Bereich, in dem die Substratoberfläche durch eine amorphe Maske bedeckt wird, blau dargestellt.

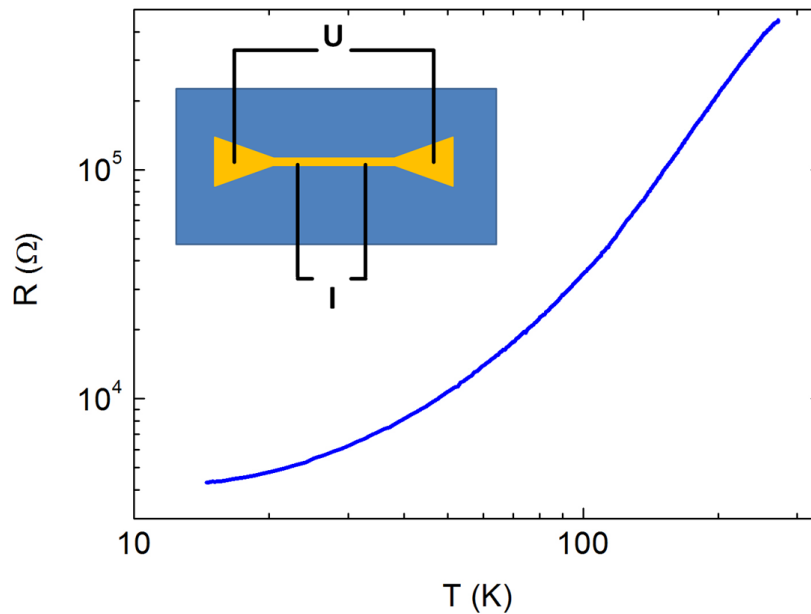


Abbildung 6.8: Messung des Widerstandes einer mikrostrukturierten BFO (15 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe.

6.3 Schaltung der ferroelektrischen Polarisation einer BFO-Schicht zwischen einer leitfähigen AFM-Spitze und dem quasi-2DEG

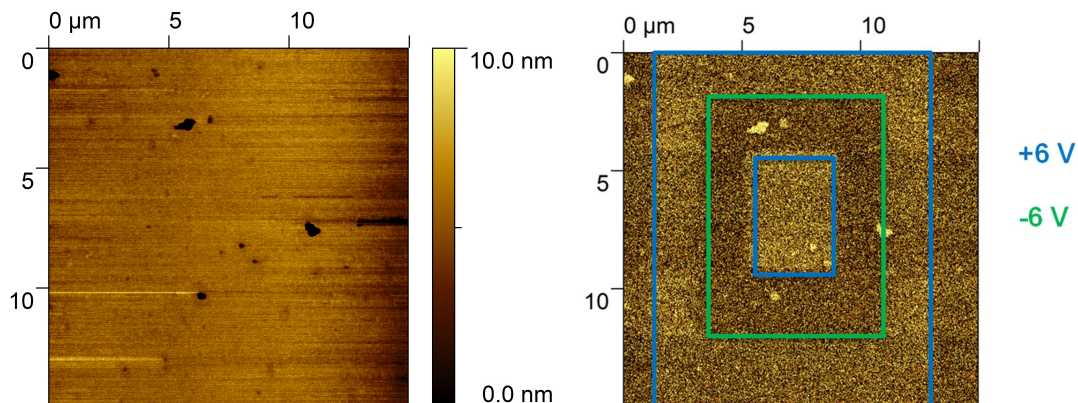


Abbildung 6.9: Oberflächentopographie und Bild der PFM-Phase einer BFO (40 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe. In dem Bild der PFM-Phase sind blau und grün Bereiche markiert, die mit einer Gleichspannung von ± 6 V abgerastert wurden.

In diesem Abschnitt wird das Schalten und die Untersuchung der ferroelektrischen Polarisation der BFO-Schicht, die heteroepitaktisch auf dem Zwischenschichtsystem abgeschieden wurde, behandelt. Dabei wurde zur Strukturierung die im vorherigen Abschnitt beschriebene Maskengeometrie verwendet. Der Schaltprozess wurde mit Hilfe einer Spannung zwischen einer leitfähigen AFM-Spitze und dem quasi-2DEG als Grundelektrode realisiert. Diese Me-

thode wurde bereits in Kapitel 3 als PFM-Lithographie vorgestellt. Der Unterschied besteht hier in der Benutzung der leitfähigen LAO/STO-Zwischenschicht als Grundlektrode. Diese wird mit Hilfe von Aluminiumbonds durch die isolierende LAO-Schicht kontaktiert. Zu Beginn wurde überprüft, welche Spannung benötigt wird, um die spontane Polarisation der ferroelektrischen BFO-Schicht zu schalten. Dazu wird ein kleiner Bereich mit ansteigender Spannung abgerastert und mit Hilfe von PFM auf seine Polarisation untersucht. Ab einem gewissen Wert, steigt der Kontrast zwischen zwei Bereichen entgegengesetzter Polarisation in Richtung senkrecht zur Oberfläche nicht weiter an. Erhöht man die Gleichspannung über diesen Wert hinaus, kommt es zur Beschädigung der Multilagenstruktur durch thermische Erwärmung. Abb. 6.9 zeigt die Topographie (links) und das Bild der PFM-Phase (rechts) einer BFO (10 nm)/LAO/STO-Probe. Das quasi-2DEG wurde mit Hilfe eines Aluminiumbond kontaktiert, das Kontaktpad wurde mit dem leitfähigen Tisch verbunden, auf dem die Probe befestigt wurde. In diesem Fall wurde der äußere, blau umrandete Bereich mit einer Gleichspannung von +6 V abgerastert, das innere Rechteck mit einer Spannung von -6V und darin wieder ein weiteres Rechteck mit einer Spannung von +6 V. Anschließend wurde dieser Bereich mit Hilfe von PFM untersucht, was einen eindeutigen Kontrast gemäß den lithographierten Bereichen ergab. Eine Wiederholung dieser Messung nach mehreren Stunden ergab keine zeitliche Änderung im lithographierten Bereich. Dies steht im Kontrast zu den PFM-Messungen an LAO/STO-Proben, welche im vorherigen Kapitel beschrieben wurden. Dort konnte auch eine Lithographie in die LAO-Schicht geschrieben werden, welche aber im Zeitraum von weniger als einer Stunde vollständig relaxiert war. Da Ferroelektrizität gegeben ist durch eine Schaltbarkeit mit Hilfe eines elektrischen Feld zwischen zwei spontanen, elektrischen Polarisationszuständen, kann dies als Beweis für ein ferroelektrisches Verhalten der BFO-Schicht in dieser Konfiguration gedeutet werden.

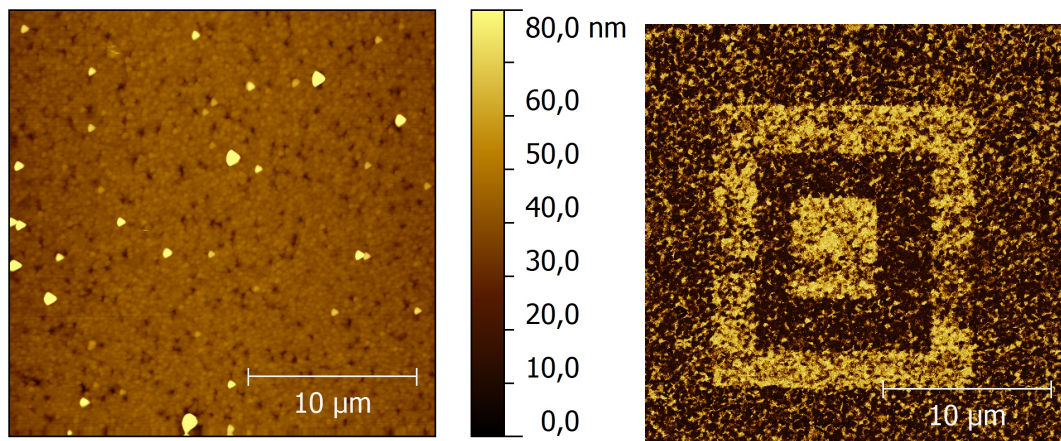


Abbildung 6.10: AFM-Topographie und Bild der PFM-Phase einer BFO (100 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe.

Auch kann hier davon ausgegangen werden, dass es sich nicht um die Deposition von Ladung auf der Oberfläche der LAO-Schicht handelt, da diese durch die BFO-Schicht von der leitfähigen AFM-Spitze isoliert ist. Zur Untersuchung der ferroelektrischen Polarisation von Proben mit einer BFO-Schicht höherer Dicke, wurde eine PFM-Lithographie mit anschließender Darstellung des lithographierten Bereichs mit Hilfe von PFM an einer mikrostrukturierten BFO (100 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe vorgenommen. Auch diese Probe zeigt in dem

Bild der PFM-Phase die mit einer Gleichspannung von +8 V und -8 V geschriebene PFM-Lithographie mit einem deutlichen Kontrast. Dieser Kontrast ist vergleichbar mit dem bei Messungen von Proben mit dünneren BFO-Schichten und einer leitfähigen Schicht als Grundelektrode. Im Gegensatz zu der Aufnahme einer Probe mit einer 40 nm dicken BFO-Schicht in Abb. 6.9, die in den lithographierten Bereichen einen sehr homogenen Kontrast zeigt, sind in dieser Aufnahme der PFM-Phase in den hellen, lithographierten Bereichen Kristallite und auch größere Bereiche zu erkennen, die nicht die gewünschte Polarisation besitzen. Dies zeigt, dass es hier nicht mehr möglich ist, die Polarisation ausreichend gut zu kontrollieren. Daraus und aus der mit der Dicke stark ansteigenden Rauigkeit der Oberfläche wurde für die weiteren Probenherstellung ein Wert von 8 nm - 40 nm für die Dicke der BFO-Schicht gewählt.

6.4 Manipulation des Widerstandes des quasi-2DEG an der LAO/STO-Grenzfläche durch Schalten der ferroelektrischen Polarisation von BFO

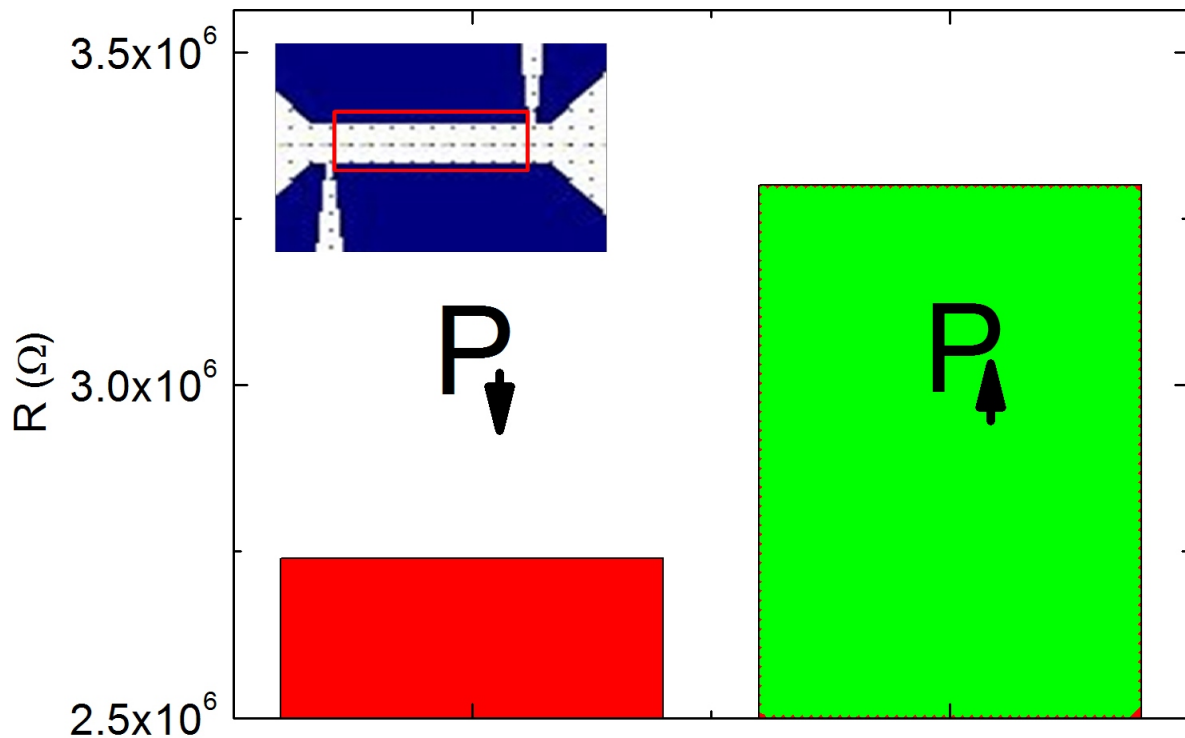


Abbildung 6.11: Widerstand eines $200 \mu\text{m}$ langen und $20 \mu\text{m}$ breiten Stegs, abhängig des Polarisationszustandes der BFO-Schicht einer mikrostrukturierten BFO (15 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe. Der Inset zeigt schematisch die Leitergeometrie und den abgerasterten Bereich.

In diesem Abschnitt wird das demonstrierte Schalten der ferroelektrischen Polarisation mit Hilfe einer Gleichspannung zwischen der leitfähigen AFM-Spitze und dem quasi-2DEG genutzt, um den Widerstand des Zwischenschichtsystems zu manipulieren. Dazu wurde mit Hilfe einer amorphen Maske eine mikrostrukturierte BFO (40 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe

hergestellt. Die Geometrie der Struktur wurde mit Hilfe von Elektronenstrahlolithographie gemäß Abb. 6.10 ausgewählt [153]. Hier werden die Eigenschaften eines $200\ \mu\text{m}$ langen und $50\ \mu\text{m}$ breiten Stegs vermessen. Der Widerstand dieses Bereichs wird mit Hilfe einer Vierpunkt-Messung bestimmt, wie in Abb. 6.8 gezeigt. In einer ersten Messung wurde in einem kleinen Bereich mit Hilfe einer PFM-Lithographie überprüft, welche Spannung zum vollständigen Schalten der Polarisation verwendet werden muss. Dies ergab, dass ein Wert von $\pm 12\ \text{V}$ für den Schaltprozess verwendet werden kann. Mit dieser Spannung wurde die Fläche von $50 \times 200\ \mu\text{m}^2$ abgerastert, um die maximale Differenz des Widerstandes zwischen den beiden Polarisationszuständen zu vermessen. Dabei wurde die Probe mit einer Spannung von $-12\ \text{V}$ abgefahren, was in einen Widerstandswert von $3,32\ \text{M}\Omega$ resultierte. Nach einem weiteren Abrastern mit der Spannung von $+12\ \text{V}$ ergab sich ein Wert von $2,74\ \text{M}\Omega$. Daraus resultiert eine maximale Änderung des Widerstandes von $21\ \%$ für diese Art der Schaltung. Die Werte wurden jeweils nach einer Wartezeit von 5-10 Minuten nach dem Schalten gemessen, da direkt nach dem Schaltprozess ein Drift des Widerstandes beobachtet wurde. Dieser ist in Richtung der Widerstandsänderung und relaxiert zu den angegebenen Werten. Der Drift kann auf die Wirkung der Gleichspannung auf das quasi-2DEG selbst gedeutet werden. Die Spannung bewirkt eine Widerstandsänderung, die bei Raumtemperatur im Verlauf mehreren Minuten relaxiert. Die Zeitskala der Relaxation lässt auf das Vorhandensein von dynamischen Defektzuständen, wie Sauerstofffehlstellen, im Bereich der Zwischenschicht schließen [115].

Die nach dieser Zeit beobachtbaren, konstanten beiden Widerstandswerte lassen eine Interpretation der Ergebnisse zu. Ähnlich zu dem Verhalten unter Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen dem quasi-2DEG und einer Elektrode auf der Rückseite des Substrates, wird auch hier die Ladungsträgerdichte an der Grenzfläche durch den elektrischen Feldeffekt beeinflusst. Dabei kann dem hohen Widerstandswert, der mit einer negativen Spannung zwischen AFM-Spitze und dem quasi-2DEG erzeugt wurde, eine Polarisation zugeordnet werden, die von der negativ geladenen LAO/BFO-Grenzschicht zu der BFO-Oberfläche zeigt (siehe Abb. 6.12). Das durch die negativ geladene LAO/BFO-Grenzschicht erzeugte elektrische Feld erzeugt eine Spiegelung der Ladungsverhältnisse an der LAO/STO-Zwischenschicht und führt dort zu einer Elektronen-Verarmung [152]. Besitzt die BFO-Schicht die entgegengesetzte Polarisation, so führt die positiv geladene LAO/BFO-Grenzschicht zu einer Anreicherung von Elektronen an der LAO/STO-Zwischenschicht.

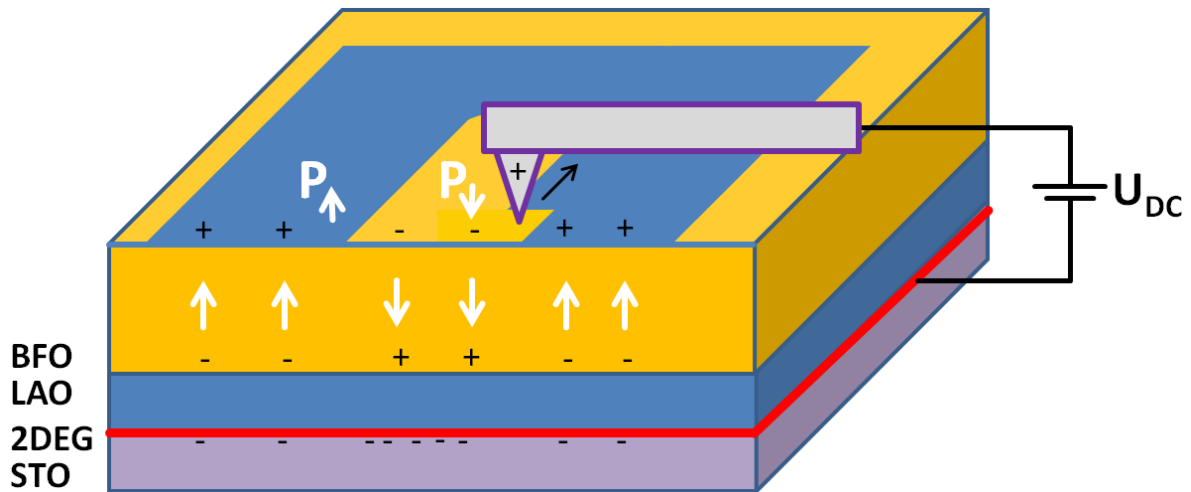


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung der Polarisationszustände des BFO/LAO/STO-Multilagensystems. Durch Abfahren der Probenoberfläche mit einer positiven Spannung an der AFM-Spitze werden Bereiche mit der Polarisation P_{\downarrow} (gelb) geschrieben. Gezeigt sind die Polarisationszustände und die daraus resultierenden Ladungen an den Grenzflächen. Dabei ergibt sich aus der positiv geladenen LAO/BFO-Grenzfläche eine Anreicherung von Elektronen an der LAO/STO-Zwischenschicht und aus der negativ geladenen LAO/BFO-Grenzfläche eine Elektronen-Verarmung.

Der beobachtbare Drift könnte auch auf die schnell relaxierende Polarisation der LAO-Schicht zurückgeführt werden oder auf die Deposition von Ladung auf der Probenoberfläche während des Schreibprozesses. Die wiedergegebenen Werte sind zeitlich konstant über einen Zeitraum von mehreren Stunden. Abb. 6.11 zeigt die Widerstandszustände der beiden Polarisationszustände und im Inset den abgerasterten Bereich auf der Probengeometrie. In einer Messserie wird überprüft, ob die Änderung des Widerstandes proportional zur polarisierten Fläche ist. Dazu wurde hier als Ausgangspunkt die gesamte Fläche des $200 \mu\text{m}$ langen und $50 \mu\text{m}$ breiten Steg mit einer Spannung von $+12 \text{ V}$ abgerastert. Dies führte zu einem Widerstand von $2,74 \text{ M}\Omega$ für den Startpunkt der Messung.

Zur Untersuchung der Proportionalität des Widerstandes zur polarisierten Fläche wurde der Steg in Segmente mit einer Fläche von $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ aufgeteilt. Jedes einzelne Segment wurde mit einer Reptitionsrate von 2 Hz und 512 pro Bild abgerastert. Eine niedrigere Anzahl an Linien pro Bild bei gleicher Größe des abgerasterten Bereichs führte zu einer niedrigeren relativen Widerstandsänderung. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei einer Anzahl von 256 Linien auf einer Bildlänge von $50 \mu\text{m}$ der Abstand zwischen zwei Linien etwa 200 nm beträgt. Da die Korngröße der BFO-Schicht darunter liegt, kann dies zu einem nicht vollständigen Schalten der BFO-Schicht führen. Aus diesem Grund wurde die Fläche bei einer Bildgröße von $2500 \mu\text{m}^2$ mit der höchstmöglichen Anzahl an Linien, hier 512 , abgerastert. Nach dem Abrastern des ersten Segments wurde mit Hilfe des Schrittmotors des AFM-Tisches die Probe unter dem AFM-Kopf herausgefahren und in einer Vierpunkt-Geometrie mit Hilfe einer Stromquelle (Keithley 2400) bei einem Strom von $1 \mu\text{A}$ gemessen. Zur Fortsetzung der Messung wurde die Probe mit Hilfe der Schrittmotoren genau an die vorherige Stelle zurückgefahren und um $50 \mu\text{m}$ entlang des Stegs verschoben.

Abb. 6.13 zeigt die beschriebene Messung des Widerstandes des Stegs, abhängig von der mit

einer Gleichspannung von -12 V abgerasterten Fläche. Der Fehler in der Fläche resultiert aus der Unsicherheit von etwa $5 \mu\text{m}$ beim Verfahren der Position mit Hilfe der Schrittmotoren des AFM-Tisches. Der für die Messung des Widerstands angenommene Fehler folgt aus der Ablesungenauigkeit. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Widerstandsänderung in % und der mit einer Gleichspannung von -12 V abgerasterten Fläche. Dies kann als Beweis für die direkte Abhängigkeit des Widerstandes von der Polarisation der ferroelektrischen BFO-Schicht gewertet werden. Auch hier sind alle gemessenen Werte zeitlich konstant über einen Zeitraum von mehreren Stunden. Weiterhin beträgt die Dauer der Messung aufgrund der präzisen und aufwendigen Justage und Abwarten bis zur vollständigen Relaxation der Widerstandswerte mehrere Stunden. Nach der Messung wurde der gesamte Steg erneut mit einer Gleichspannung von $+12$ V abgerastert, was wieder zu dem Anfangswert für den Widerstand führte.

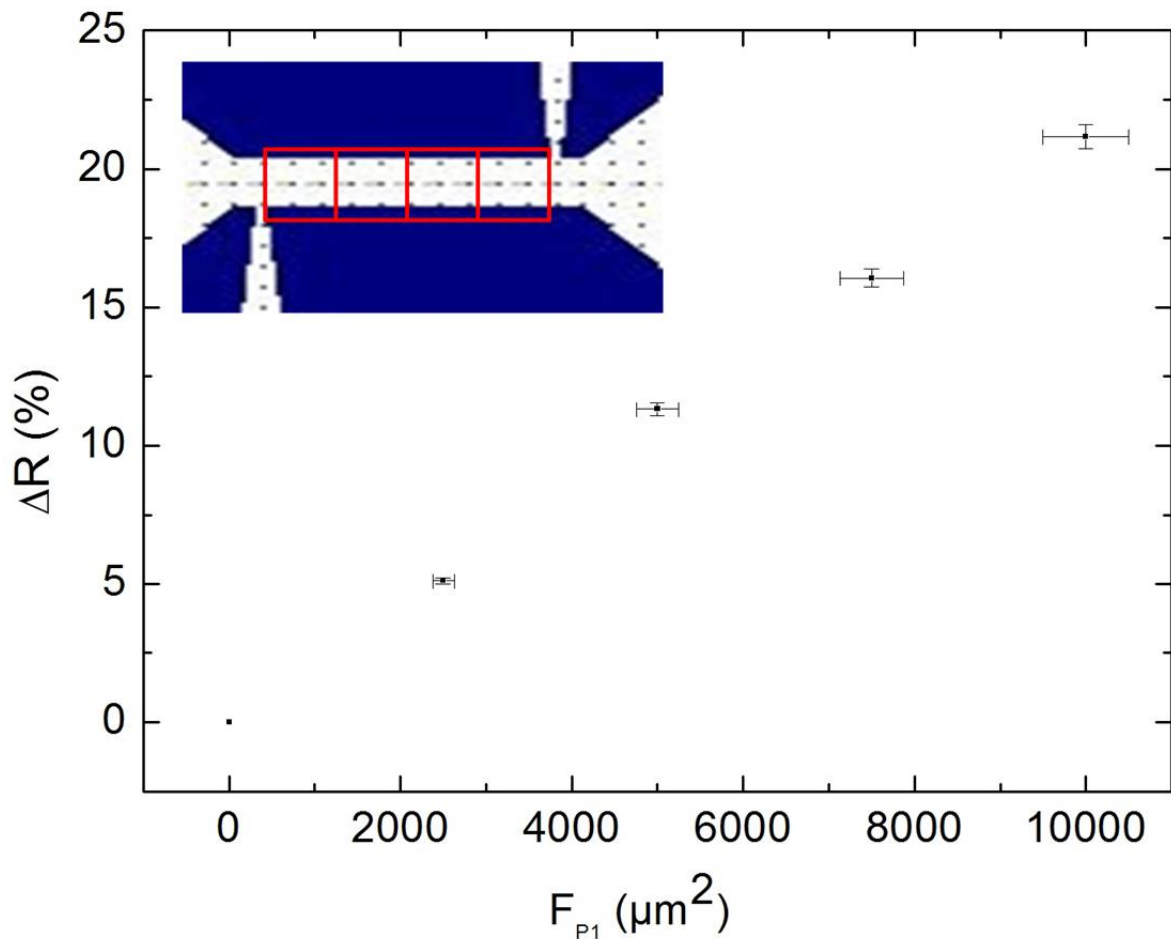


Abbildung 6.13: Widerstandsänderung des skizzierten Stegs in Abhängigkeit zur polarisierten Fläche der BFO-Schicht einer mikrostrukturierten BFO (40 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe.

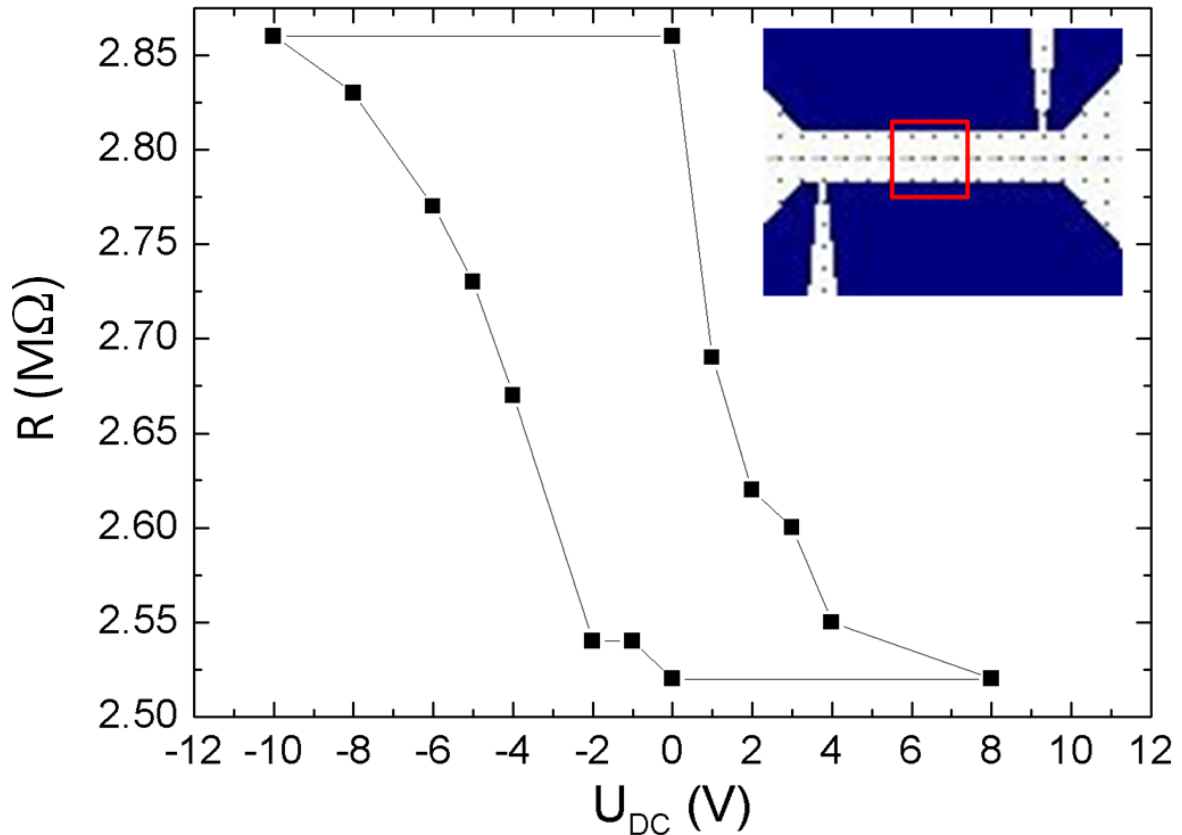


Abbildung 6.14: Widerstand eines $200 \mu\text{m}$ langen und $50 \mu\text{m}$ breiten Stegs einer BFO (40 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe, abhängig von der Gleichspannung die beim Abrastern einer Fläche von $50 \times 60 \mu\text{m}^2$ verwendet wurde.

Mit dieser Messung konnte die reproduzierbare Manipulation des Widerstandes durch Schalten der Polarisation der ferroelektrischen Schicht gezeigt werden. Auf diese Weise war es möglich den Widerstand des Stegs durch Variation der abgerasterten, geschalteten Fläche kontinuierlich zu ändern. Dies eröffnet eine Möglichkeit zur Speicherung von Information in Form der ferroelektrischen Polarisation der BFO-Schicht. Der Ausleseprozess kann durch Bestimmung des Widerstandes des Stegs an der LAO/STO-Grenzschicht vorgenommen werden. Der Einfluss der ferroelektrischen BFO-Schicht auf den Widerstand des quasi-2DEG an der LAO/STO-Zwischenschicht wurde durch Variation der Gleichspannung, die beim Abrasterprozess verwendet wurde, untersucht. Dabei sollte eine ferroelektrische Polarisation ein hysteretisches Verhalten für die Polarisation als Funktion der angelegten Spannung aufweisen. Dies wird im Folgenden durch Abrastern einer gleichbleibenden Fläche auf dem mikrostrukturierten Steg einer BFO (40 nm)/LAO (6 EZ)/STO-Probe untersucht. Dabei wurde in diesem Fall die Fläche von $60 \times 50 \mu\text{m}^2$ zu Beginn mit einer Spannung von -12 V abgerastert und der Widerstand des Stegs mit einer ansteigenden Spannung der entgegengesetzten Polung manipuliert. Als Basis der Messung wurde der PFM-Aufbau so konfiguriert, dass der Widerstand des Stegs während dem Abrasterungsprozess durch die AFM-Spitze gemessen werden kann. Dadurch konnte eine *in-situ* Änderung des Widerstandes während des Prozesses gemessen werden. Es konnte beobachtet werden, wie sich der Widerstand bei Abrastern einer Fläche unter Anlegung einer Gleichspannung kontinuierlich ändert. Allerdings kommt es dabei zu Stö-

rungseffekten in der Messung des Widerstandes des Stegs, durch die Spannung, die zwischen quasi-2DEG und AFM-Spitze anliegt. So ist es nicht möglich, den Widerstand des Stegs zu messen, während eine Wechselspannung zwischen AFM-Spitze und quasi-2DEG anliegt. Während dem Abrastern mit einer Gleichspannung ist die Messung des Widerstandes möglich. Allerdings wurden die Widerstandsänderungen durch das elektrische Feld der Gleichspannung selbst dominiert, wodurch die Änderungen durch die Polarisation der BFO-Schicht während des Abrastern kaum erkennbar waren. Weiterhin führt auch das Abrastern der Oberfläche ohne eine angelegte Spannung zu leichten Änderungen im Widerstand, die nach Entfernen der Nadel von der Oberfläche vollständig relaxieren. Aufgrund dieser hohen Sensitivität der Transporteigenschaften des quasi-2DEG auf äußere elektrische Einflüsse, wurden alle Widerstandswerte im Folgenden nur nach Entfernen der AFM-Spitze von der Oberfläche und Ausschalten der Wechsel- und Gleichspannungen gemessen.

Um den Startpunkt für die zu benutzende Gleichspannung zu finden, wurde durch Abrastern mit ansteigender Spannung zwischen leitfähiger Spitze und dem quasi-2DEG die Spannung ermittelt, ab der sich der Widerstand des quasi-2DEG in Sättigung befindet. Dies führte zu Werten von -10 V und $+8$ V als negative und positive Begrenzung der Spannungsskala in der folgenden Messung. Ausgehend von dem Zustand, in dem die BFO-Schicht maximal mit einer negativen Spannung gepolt ist (P_{\uparrow}), wurde die Spannung in kleineren Schritten bis zur entgegengesetzten maximalen Polarisation (P_{\downarrow}) abgerastert. Die Gleichspannung wurde nach Abrastern der Fläche ausgeschaltet und die AFM-Spitze wurde von der Oberfläche weg in einen Stand-by Modus arretiert. Es konnte ein hysteretisches Verhalten der Widerstandsänderung in Abhängigkeit zu der angelegten Spannung beobachtet werden (siehe Abb. 6.14). Dies bedeutet, dass es möglich ist, den Zustand des Widerstandes durch Anlegen einer hohen Spannung in Sättigung zu bringen. Während das Anlegen einer tieferen Spannung in der gleichen Polung keinen Effekt hat, kann eine große Änderung durch Anlegen von kleinen Spannungen der entgegengesetzten Polung erzielt werden. Aus diesem Effekt resultiert, dass nicht entlang der ganzen Strecke der Hysterese für alle möglichen Spannungen Messpunkte aufgenommen werden können, die eine Änderung des Widerstandes zeigen. Stattdessen ist es nur möglich, ausgehend von einem Sättigungszustand erneut Messpunkte durch Anlegung einer Spannung in entgegengesetzter Polung aufzunehmen. Die resultierende Hysterese zeigt eine leichte Verschiebung zu negativen Spannungen.

Weiterhin erlauben die vorhandenen Ergebnisse die Interpretation, dass der Widerstand des quasi-2DEG direkt abhängig von der ferroelektrischen Polarisation der BFO-Schicht ist. Diese zeigt ein hysteretisches Verhalten unter Anlegen einer Spannung. Die präparierten Proben erlauben durch die sehr kontrollierte Manipulation der Leitfähigkeit des quasi-2DEG eine Anwendung in der Mikroelektronik als ferroelektrisches Feldeffektbauteil.

6.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der vorherigen Forschungen und Optimierungen zur Kombination des quasi-2DEG mit einer multiferroischen BFO-Schicht genutzt. Die Herstellung des komplexen BFO/LAO/STO-Multilagensystems erfordert eine ständige Kontrolle der verschiedenen Parameter der Einzelschichten. Mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie und AFM-Messungen konnten eine sehr gute Orientierung und eine Oberfläche mit einer niedrigen Rauigkeit ($\text{RMS} < 1 \text{ nm}$) bei Proben mit einer BFO-Schichtdicke bis zu 40 nm verifiziert werden. Die Mikrostrukturierung der Multilagenstrukturen ermöglichte die Konstruktion eines ferroelektrischen Feldeffektbauteils mit dem quasi-2DEG unter der LAO-Schicht als Leiterstruktur [145]. Dazu wurde eine spezielle Geometrie zur Strukturierung der amorphen LAO-Maske eingesetzt. Durch diese Strukturierung war es möglich die Änderungen des Widerstandes des quasi-2DEG an der LAO/STO-Zwischenschicht in einer Vierpunktgeometrie zu messen.

Die ferroelektrische Polarisierung der BFO-Schicht wurde genutzt, um die Leitfähigkeit an der LAO/STO-Zwischenschicht zu manipulieren. Dazu wird zuerst eine PFM-Lithographie von Proben mit BFO-Schichten mit einer Dicke von 5 nm bis 100 nm vorgenommen. Durch eine darauffolgende Darstellung des lithographierten Bereichs mit PFM konnte deren Wirkung verglichen werden. Diese Untersuchung ergab einen maximalen Kontrast zwischen den beiden Polarisationsrichtungen senkrecht zur Probenoberfläche bei höheren Dicken der BFO-Schicht. Da die Rauigkeit der Multilagenproben mit ansteigender Dicke der BFO-Schicht zunimmt, wurden alle Untersuchungen der Transporteigenschaften des quasi-2DEG bei einer mittleren Dicke von 40 nm durchgeführt. Die Polarisierung konnte in der gegebenen Probengeometrie mit einer Gleichspannung zwischen dem quasi-2DEG und der leitfähigen AFM-Spitze in einem Bereich einer mikrostrukturierten Leiterstruktur geschaltet werden.

Dieser Prozess ermöglicht ein Schalten zwischen zwei Widerstandszuständen. Diese sind spontan und unterscheiden sich um etwa 21 %. Es findet keine zeitliche Relaxation über mehrere Tage statt. Die Manipulation des Widerstands durch die ferroelektrische Polarisierung der BFO-Schicht wird mit Hilfe von Messungen unter Abrastern mit einer Gleichspannung von verschieden großen Flächen auf der Leiterbahn verifiziert. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Widerstandsänderung auf einer Fläche von $50 \times 250 \mu\text{m}^2$ proportional zur Fläche ist, auf der die Polarisierung der BFO-Schicht umgepolt wurde. Weiterhin konnte durch Variation der Gleichspannung beim Abrastern ein hysteretisches Verhalten beim Widerstand beobachtet werden. Dies kann als Beweis für die Manipulation des Widerstandes an der Zwischenschicht mit Hilfe der ferroelektrischen Polarisierung der BFO-Schicht gedeutet werden.

Die Manipulierbarkeit des Widerstandes an der LAO/STO-Zwischenschicht durch die ferroelektrische Polarisierung kann auf die Bildung einer geladenen Schicht an der LAO/BFO-Grenzfläche zurückgeführt werden. Das aus der Ladung dieser Grenzfläche resultierende elektrische Feld sorgt für eine Spiegelung der Ladungsverteilung an der LAO/STO-Zwischenschicht. Dies führt für eine positiv geladene LAO/BFO-Grenzfläche zu einer Anreicherung von Elektronen und für den Fall einer negativ geladenen LAO/BFO-Grenzfläche zu einer Elektronen-Verarmung an der LAO/STO-Zwischenschicht. Diese geänderte Ladungsträgerdichte lässt sich durch zwei von der ferroelektrischen Polarisierung abhängige Widerstandszustände messen.

Ein Widerstandsunterschied dieser Größe ermöglicht die Implementierung der Technologie zur Speicherung von Daten. Da der Widerstand mit sehr niedrigen Strömen ausgelesen werden kann und die Multilagenstruktur mit einer Dicke von deutlich weniger als 10 nm realisiert werden kann, bietet dies ein Potential zur Speicherung von Daten. In einem Prozess ständiger Miniaturisierung stellt die Nutzung eines Zwischenschichtsystems einen neuen Weg dar.

Zusammengefasst werden die Ergebnisse des Kapitels anhand von Abb. 6.15. Die Abbildung stellt schematisch eine BFO/LAO/STO-Multilagenprobe mit einer mikrostrukturierten Leiterstruktur unter Benutzung des quasi-2DEG dar. An der hier vergrößert dargestellten LAO/STO-Grenzfläche tritt durch elektronische Rekonstruktion ein leitfähiger Bereich auf. Auf der blauen Leiterbahn ist ein Bereich markiert, auf dem ein Bild der PFM-Phase der BFO-Schicht aufgenommen wurde. Das Bild der PFM-Phase zeigt einen mit Hilfe einer PFM-Lithographie strukturierten Bereich und illustriert so die Manipulierbarkeit der ferroelektrischen Polarisation der BFO-Schicht.

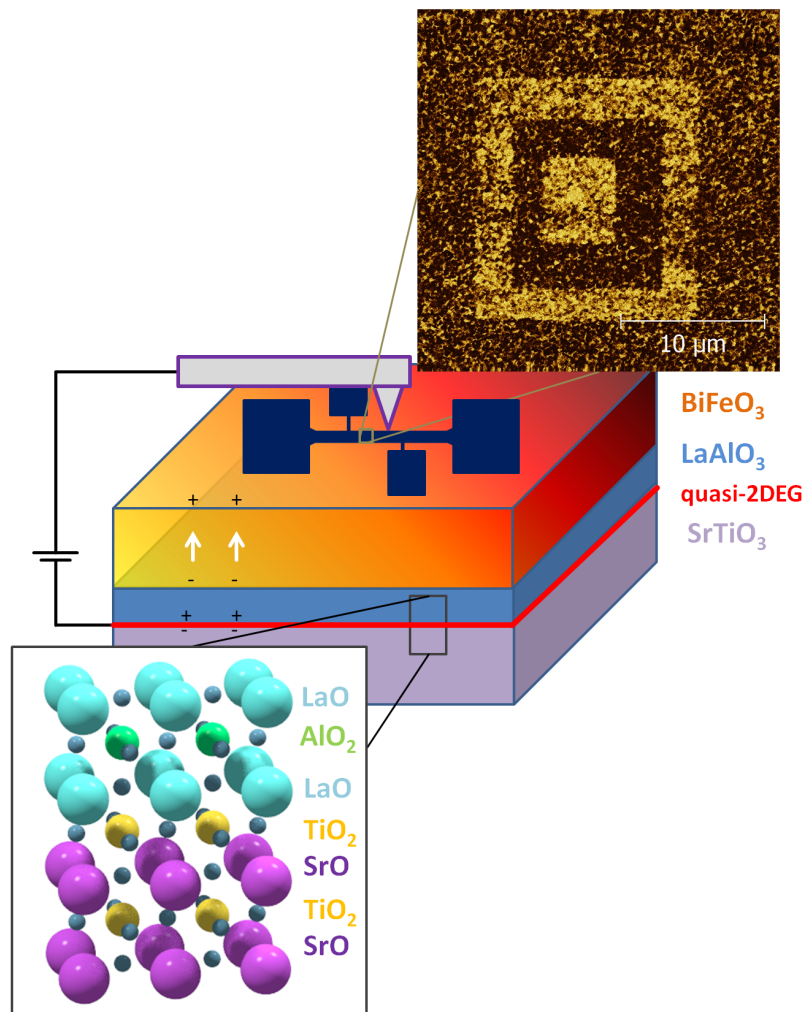


Abbildung 6.15: Schematische Darstellung einer mikrostrukturierten BFO/LAO/STO-Multilagenprobe.

Kapitel 7

Fazit und Zusammenfassung

Das Verständnis der Kopplungs- und Rekonstruktionsprozesse an Zwischenschichtsystemen komplexer oxidischer Materialien stellte das Hauptziel dieser Arbeit dar. An heteroepitaktischen Zwischenschichten konnten Effekte und Eigenschaften beobachtet werden, die nicht bei den einzelnen Materialien als dünne Schicht oder als Volumenprobe existieren [21]. Deren Untersuchung wurde durch eine reprozierbare Präparation durch ein im Rahmen dieser Arbeit konstruiertes und aufgebautes Laserablationssystem ermöglicht.

Zur Untersuchung der Eigenschaften der Zwischenschichtsysteme ist eine Kenntnis der Vorgänge beim Wachstum der Schichten essentiell [4]. Dazu wurden im zweiten Kapitel die Grundlagen der heteroepitaktischen Deposition und die möglichen Wachstumsmodi beschrieben. Da alle im Weiteren untersuchten Proben mit dem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Laserablationssystem hergestellt wurden, folgte eine detaillierte Beschreibung der neuen und verbesserten Teile des Systems, die für eine Präparation von Zwischenschichtsystemen mit einer hohen Präzision und Reproduzierbarkeit von großer Bedeutung sind. Ergänzend wurden alle Techniken beschrieben die zur Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften der Schichten eingesetzt wurden. Ein Schwerpunkt lag dabei auf der Beschreibung von Piezokraftmikroskopie, einer Technik, die eine Abbildung der ferroelektrischen Domänenstruktur der dünnen Schichten erlaubt [33]. Auch diese Technik wurde im Rahmen dieser Arbeit implementiert in der Arbeitsgruppe und vielfältig eingesetzt.

Der Fokus des folgenden Kapitels lag auf dem Wachstum und der Charakterisierung der strukturellen und ferroelektrischen Eigenschaften von multiferroischen BiFeO_3 (BFO)-Schichten. Bei der Wahl der Wachstumsbedingungen für BFO als dünne Schicht konnten durch Optimierung von Stöchiometrie, Oberflächenrauigkeit und der Kristallitstruktur dünne Schichten hergestellt werden, die den Ergebnissen der etablierten Gruppen auf diesem Gebiet entsprechen [63]. BFO-Schichten, die auf einem STO-Substrat in (001)-Orientierung unter kompressiver Verspannung deponiert wurden, zeigten bis zu einer Dicke von etwa 80 nm eine tetragonale Symmetrie der pseudokubischen Einheitszelle. Bei Schichten einer höheren Dicke konnte eine rhomboedrische Symmetrie mittels Vierkreisdiffraktometrie beobachtet werden. Die Deposition auf Substraten unter noch größerer kompressiver Verspannung führte zur Beobachtung von BFO-Schichten in tetragonalen Phasen mit einem stark erhöhten Verhältnis c/a zwischen den Gitterkonstanten senkrecht und parallel zur Substratoberfläche [77]. An Schichten auf LaAlO_3 (LAO)-Substraten konnte eine supertetragonale Phase mit einem c/a -Verhältnis von 1,24 beobachtet werden, deren Einheitszelle stark von der Volumenerhal-

tung abweicht [77]. Die Implementierung einer $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LSMO)-Grundschrift führte schon bei einer Dicke von 20 nm zur vollständigen Relaxation der supertetragonalen Phase. Die ferroelektrische Domänenstruktur der BFO-Schichten wurde mit Hilfe von PFM sowohl abgebildet, als auch gezielt manipuliert. Die Analyse der ferroelektrischen Domänen zeigte in einigen Fällen einen dominanten Einfluss der Kristallitstruktur auf die Domänenstruktur. Die hier durchgeführte Implementierung eines PFM-Aufbaus, der zusätzlich eine Abbildung der Domänenstruktur in der Ebene der Probenoberfläche erlaubt, ermöglichte eine Untersuchung der räumlichen Ausrichtung der ferroelektrischen Domänen. Bei der Auswertung dieser Ergebnisse unter Einbeziehung der möglichen Polarisationsrichtungen, die durch die Symmetrie der Einheitszelle gegeben sind, zeigten sich Messartefakte. Diese wurden auf eine gegenseitige Beeinflussung der Komponenten senkrecht und parallel zur Probenoberfläche in der Detektion der PFM-Phase zurückgeführt [82].

Als Basis der Untersuchung der Austauschkopplung an der Grenzschicht zwischen einer ferromagnetischen LSMO-Schicht und einer antiferromagnetischen und ferroelektrischen BFO-Schicht werden die ferromagnetischen und strukturellen Eigenschaften von LSMO- und SrRuO_3 -Schichten charakterisiert.

Ein makroskopischer Nachweis der Austauschkopplung an der LSMO/BFO-Zwischenschicht wurde durch Exchange Bias (EB)-Magnetometrie Messungen erbracht [100]. Bei einer Temperatur von 5 K und 10 K konnte ein EB-Effekt von 260 Oe und 100 Oe beobachtet werden, der bei 40 K bereits nicht mehr detektierbar war. Durch XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism)- und XMLD (X-ray Magnetic Linear Dichroism)-PEEM (Photoemission Electron Microscopy) konnten die ferromagnetischen und antiferromagnetischen Domänenstrukturen der beiden Schichten abgebildet werden.

Die antiferromagnetische Domänenstruktur der BFO-Schicht konnte durch die 5 nm dicke LSMO-Schicht hindurch beobachtet werden. Die Abbildung der Domänenstruktur unter verschiedenen Winkeln erlaubte eine Identifizierung der vier verschiedenen Polarisationsrichtungen, die in BFO-Schichten in (001)-Orientierung in der Ebene der Probenoberfläche vorhanden sind. Im Gegensatz zur bei Raumtemperatur vorhandenen antiferromagnetischen Domänenstruktur von BFO konnte die ferromagnetische Domänenstruktur der LSMO-Schicht nur unter einer Temperatur von 200 K gefunden werden. Eine Absenkung der Temperatur führte zu starken Änderungen der Domänenstruktur. Bei einer Temperatur von 40 K traten Domänenformen und -größen auf, die qualitativ mit der Domänenstruktur der BFO-Schicht übereinstimmen. Eine Analyse der Form und Ausrichtung der Domänen der beiden Schichten an der gleichen Position führte zu dem Ergebnis, dass die Domänenstruktur an einigen Stellen deutliche Übereinstimmungen aufweisen, die Domänenstrukturen aber nicht vollständig identisch sind. Ein Bild der PFM-Phase der BFO-Schicht an einer anderen Position der gleichen Probe zeigte ebenfalls eine der antiferromagnetischen Domänenstruktur von BFO stark ähnelnde Domänenstruktur. Daraus folgte die Interpretation, dass es die Änderungen der Domänenstruktur der LSMO-Schicht auf eine Kopplung hindeuten, die aber bei der niedrigsten erreichbaren Temperatur des PEEMs nicht vollständig ausgeprägt ist.

Ein Zwischenschichtsystem mit völlig anderen Eigenschaften ist in Form eines leitfähigen Zustandes an der LAO/STO-Grenzschicht zu beobachten [22]. Das Modell der polaren Katastrophe zur Beschreibung des leitfähigen Zustandes an der Zwischenschicht wurde vorgestellt [15]. Weitere mögliche Einflüsse auf die Leitfähigkeit an der Zwischenschicht wurden ergänzend diskutiert [125, 127].

Einer Optimierung des Präparations- und Depositionsprozesses von LAO auf TiO₂-terminierten Substraten folgte eine Untersuchung der Transporteigenschaften in einem weiten Temperaturbereich. Der Flächenwiderstand zeigte ein hohes Restwiderstandsverhältnis von $R(265\text{ K})/R(50)=43$. Durch Messungen der Ladungsträgerdichte wurde ein Verhältnis der Mobilität von $\mu(265\text{ K})/\mu(50\text{ K})=1/35$ ermittelt werden. Diese Ergebnisse stimmen mit denen der wenigen etablierten Gruppen auf diesem Gebiet überein und fungieren als Basis für die folgenden Experimente [115, 116, 125].

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit lag auf der Beeinflussung der Leitfähigkeit des quasi-2DEG mit Hilfe eines elektrischen Felds. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen einer Elektrode auf der Rückseite des Substrat und dem quasi-2DEG gelang es Widerstandsänderungen von über 50 % zu erzielen. Durch PFM-Lithographie konnten Hinweise auf eine elektrische Polarisierbarkeit der LAO-Schicht gefunden werden, die aber nicht auf eine ferroelektrische Polarisierung zurückzuführen ist.

Basierend auf den oben genannten Resultaten wurde der leitfähige Zwischenschichtzustand mit einer BFO-Schicht kombiniert, um die multiferroische Funktionalität des BFO zur Manipulation der Leitfähigkeit des Zwischenschichtzustandes zu nutzen.

Da eine hohe ferroelektrische Polarisierung und eine ausreichend hohe elektrische Isolation zur Schaltung der ferroelektrischen Polarisierung von Vorteil sind, wurden BFO-Schichten in einem moderaten Intervall der Dicke von 15-40 nm optimiert. An diesen Proben konnten mit Hilfe von PFM die ferroelektrische Polarisierung abgebildet und ferroelektrische Strukturen lithographiert werden. Die Mikrostrukturierung von BFO/LAO/STO-Multilag in einer Vierpunkt-Geometrie wurde durch Elektronenstrahlolithographie realisiert.

Diese Bauteilgeometrie erlaubte die Messung des Widerstandes eines Stegs (siehe Abb. 6.15) unter Schaltung der ferroelektrischen Polarisierung zwischen dem quasi-2DEG und einer leitfähigen AFM-Spitze. Durch diesen Schaltprozess konnten an dem beschriebenen Steg Widerstandsunterschiede von 21 % erzielt werden. Die Widerstandsänderung zeigte eine lineare Abhängigkeit zur Fläche, in der die Polarisierung der BFO-Schicht geschaltet wurde. Die Messung des Widerstandes des quasi-2DEG unter Variation der Spannung unter Abrastern einer festen Fläche führte zu einem hysteretischen Verhalten.

Die Kombination der beiden Systeme führt zu einem resistiven Bauteil, das zwei schaltbare Widerstandszustände besitzt und somit als Speichereinheit verwendbar ist.

Zusammenfassend konnten im Rahmen dieser Arbeit Grenzflächensysteme präpariert werden, die als Modellsystem zum Verständnis der Kopplungsphänomene fungierten.

Die Erforschung von BFO-Schichten unter epitaktischer Verspannung zeigte eine nicht volumenerhaltende, supertetragonale Phase. Da Messungen anderer Gruppen zeigten, dass diese Phase eine deutlich erhöhte ferroelektrische Polarisierung besitzt [77], könnte durch die Implementierung dieser Phase in bestehende Technologien eine deutliche Verbesserung der Funktionalität erzielt werden. Zu der Untersuchung des absoluten Wertes der Polarisierung der dünnen Schichten, könnte ein Sawyer-Tower-Aufbau benutzt werden [57]. Ergänzend würde eine Motorisierung der Drehung des PFM-Probenstischs zu einer reproduzierbareren Bestimmung der Ausrichtung der ferroelektrischen Domänen führen. Zur Verbesserung der Materialeigenschaften der Schichten könnte zusätzlich die Dotierung von BFO erprobt werden, die beispielsweise zu einem höheren, resultierenden ferromagnetischen Moment oder niedrigeren Leckströmen durch die Schichten führen könnte. Die Optimierung dieser Schichten könnte durch die Implementierung eines Hochdruck-RHEED-Systems stark vereinfacht werden. Zusätzlich würde

dieses ein kontrolliertes Wachstum von Übergittern einzelner Monolagen von BFO-Schichten verschiedener Dotierung erlauben, was zu einem Materialsystem mit völlig neuen Eigenschaften führen würde.

Durch Untersuchung der Austauschkopplung konnte die Wichtigkeit der Betrachtung der Kopplung auf einer mikroskopischen Längenskala gezeigt werden. Eine Untersuchung der Domänenstrukturen des LSMO/BFO-Systems mit Hilfe von XMCD- und XMLD-PEEM bei Temperaturen unter 10 K würde eine Vergleichbarkeit des makroskopischen EB-Effekts und der mikroskopischen Kopplung der Domänen ermöglichen. Dabei würden Transmissionsmikroskopiemessungen des Grenzflächenbereichs zu einer tieferen Analyse der Kopplungsphänomene führen. Das bessere Verständnis der Kopplung auf der Größenskala einzelner Domänen hat eine Konstruktion von Bauteilen zum Ziel, die eine kontrollierte Schaltung der ferroelektrischen Polarisation der BFO-Schicht in der Ebene der Probenoberfläche und senkrecht dazu auf der Längenskala einzelner Domänen verwenden. Da die ferroelektrische Polarisation magnetoelektrisch zur antiferromagnetischen Ordnung der Spins der BFO-Schichten gekoppelt ist, kann so auch die antiferromagnetische Domänenstruktur beeinflusst werden [42]. In der bestehenden Multilagenstruktur kann dies zur Manipulation der Kopplung an der BFO/LSMO-Grenzfläche und des bestehenden EB-Effekt genutzt werden.

Das mikrostrukturierte BFO/LAO/STO-Multilagensystem kann als ein in Fläche und Dicke sehr kompaktes, resistives Bauteil genutzt werden. Die fortschreitende Miniaturisierung der Bauteile in der Mikroelektronik stellt immer höhere Anforderungen an die Forschung. Hier kann durch dieses System eine Möglichkeit zur Speicherung von Daten durch ein Bauteil sehr geringer Dicke und Fläche geschaffen werden. Die Konstruktion eines digital ansteuerbaren Permanentspeicherelements, basierend auf dieser Technologie, wurde bereits begonnen und könnte einen ersten Prototypen eines neuen, sehr kompakten ferroelektrischen Feldeffekttransistors darstellen.

Literaturverzeichnis

- [1] D. G. Schlom, J. H. Haeni, J. Lettieri, C. D. Theis, W. Tian, J. C. Jiang, X. Q. Pan. Oxide nano-engineering using MBE. *Materials Science and Engineering: B*, 87(3):282 – 291, 2001.
- [2] N.N. Ledencov. Growth processes and surface phase equilibria in molecular beam epitaxy. *Springer tracts in modern physics, Berlin*, 156, 1999.
- [3] R. Behrisch, H. H. Anderson. Physical sputtering of single element solids. *Topics in applied physics, Springer, Berlin*, 47, 1981.
- [4] R. H. Mitchell. Advances in the growth and characterization of multiferroic oxide thin films. *Mat. Sc. and Eng. R*, 68:89–133, 2010.
- [5] H. Zabel, S.D. Bader. Magnetic Heterostructures. *Springer, STMP(227)*, 2008.
- [6] S. S. P. Parkin. Giant tunneling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers. *Nature Mater.*, 3:862–867, 2004.
- [7] W. Hänsch, T. Vogelsang, R. Kircher, M. Orłowski. Carrier transport near the Si/SiO₂ interface of a MOSFET. *Solid-State Electronics*, 32(10):839 – 849, 2004.
- [8] V. Garcia, S. Fusil, K. Bouzehouane, S. Enouz-Vedrenne, N. D. Mathur, A. Barthelemy, M. Bibes. Giant tunnel electroresistance for non-destructive read-out of ferroelectric states. *Nature*, 460:81–84, 2009.
- [9] N. A. Spaldin, S.-W. Cheong, R. Ramesh. Multiferroics: past, present, and future. *Physics today*, feature article:38, 2010.
- [10] R. E. Jones Jr., P. Zurcher, P. Chu, D. J. Taylor, Y. T. Li, B. Jiang, P. D. Maniar, S. J. Gillespie. Memory applications based on ferroelectric and high-permittivity dielectric thin films. *Microelectronic Engineering*, 29(1-4):3–10, 1995.
- [11] M. Suzuki, T. Ami. A proposal of epitaxial oxide thin film structures for future oxide electronics. *Materials Science and Engineering: B*, 41(1):166–173, 1996.
- [12] A. Roy, R. Gupta, A. Garg. Multiferroic memories. *Advances in Condensed Matter Physics*, (926290), 2012.
- [13] H. Ishiwara. Impurity substitution effects in BiFeO₃ thin films, From a viewpoint of FeRAM applications. *Current Applied Physics*, 12(3):603–611, 2012.
- [14] H. Achard, H. Macé, L. Peccoud. Device processing and integration of ferroelectric thin films for memory applications. *Microelectronic Engineering*, 29(1-4):19–28, 1995.
- [15] N. Nakagawa, H. Y. Hwang, D. A. Muller. Why some interfaces cannot be sharp. *Nat. Mat.*, 5:204–209, 2006.
- [16] G. J. H. M. Rijnders, G. Koster, D. H. A. Blank, H. Rogalla. In situ monitoring during pulsed laser deposition of complex oxides using reflection high energy electron diffraction under high oxygen pressure. *Appl. Phys. Lett.*, 70(14):1888–1890, 1997.

-
- [17] R. H. Mitchell. Perovskites - Modern and Ancient. *Almaz Press Inc.*, 2002.
- [18] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 442:759, 2006.
- [19] J. R. Teague, R. Gerson, W. J. James. Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃. *Sol. St. Com.*, 8:1073, 1970.
- [20] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, J.-M. Triscone. Interface physics in complex oxide heterostructures. *Annu. Rev. Condens. Matter. Phys.*, 2011.2:141–165, 2006.
- [21] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, Y. Tokura. Emergent phenomena at oxide interfaces. *Nat. Mat.*, 11:103–113, 2012.
- [22] A. Ohtomo, H. Y. Hwang. A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface. *Nature*, 427:423, 2004.
- [23] A. Gruverman, O. Kolosov, J. Hatano, K. Takahashi, H. Tokumoto. Domain structure and polarization reversal in ferroelectrics studied by atomic force microscopy. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 13(3):1095, 1995.
- [24] G. Schönhense. Imaging of magnetic structures by photoemission electron microscopy. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 11:9517–9547, 1999.
- [25] H. Chen, A. M. Kolpak, S. Ismail-Beigi. Electronic and magnetic properties of SrTiO₃/LaAlO₃ interfaces from first principles. *Adv. Mater.*, 22:2881–2899, 2010.
- [26] L. W. Martin, R. Ramesh. Multiferroic and magnetoelectric heterostructures. *Acta Mater.*, 60(6-7):1359–6454, 2012.
- [27] T. Young. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Mat. Sc. and Eng. R*, 1804.
- [28] C. Mix, G. Jakob. Multiferroic und structural properties of BiFeO₃ close to the strain induced phase transition on different substrates. *J. Appl. Phys.*, 113(17D907), 2013.
- [29] J. Brentano. Focussing method of crystal powder analysis by X-rays. *Proc. Phys. Soc. London*, 38(184), 1924.
- [30] C. Braun. Parrat32 Software for reflectivity. *HMI, Berlin*, 1999.
- [31] V. Holy, U. Pietsch, T. Baumbach. High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers. *Springer, STMP(149)*, 1999.
- [32] D. A. Bonnell, S. V. Kalinin, A. L. Khokin, A. Gruveman. Piezoresponse Force Microscopy: A Window into Electromechanical Behavior at the Nanoscale. *University of Pennsylvania, Department Papers (MSE):9–1–2009*, 2009.
- [33] B. J. Rodriguez, A. Gruverman, A. I. Kingon, R. J. Nemanich. Piezoresponse force microscopy for piezoelectric measurements of III-nitride materials. *J. of Cryst. Growth*, 246:252–258, 2002.
- [34] D. Damjanovic. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Rep. Prog. Phys.*, 61:1267–1324, 1998.
- [35] N. A. Spaldin. Fundamental size limits in ferroelectricity. *Science*, 304:1606, 2004.
- [36] V. M. Goldschmidt. Die Gesetze der Krystallochemie. *Die Naturwissenschaften*, 21:477–485, 1926.
- [37] W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussmann. An Introduction to the Rock Forming Minerals. *Prentice Hall, Harlow*, 1992.
- [38] Y. H. Chu, L. M. Martin, M. H. Holcomb, R. Ramesh. Controlling magnetism with multiferroics. *materials today*, 10(10):15–23, 2007.

- [39] Y. H. Chu, M. P. Cruz, C.-H. Yang, L. W. Martin, P.-L. Yang, J.-X. Zhang, K. Lee, P. Yu, L.-Q. Chen, R. Ramesh. Domain Control in Multiferroic BiFeO₃ through Substrate Vicinality. *Adv. Mat.*, 19:2662–2666, 2007.
- [40] G. Catalan, J. F. Scott. Physics and Applications of Bismuth Ferrite. *Adv. Mat.*, 21:2463–2485, 2009.
- [41] H. Béa, M. Gajek, M. Bibes, A. Barthelemy. Spintronics with multiferroics. *J. Phys: Condens. Matter*, 20(434221), 2008.
- [42] J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan. Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films. *Adv. Mater.*, 23:1062–1087, 2011.
- [43] S. V. Kiselev, R. P. Ozerov, G. S. Zhdanov. Detection of magnetic order in ferroelectric BiFeO₃ by neutron diffraction. *Sov. Phys. Dokl.*, 7:742–744, 1963.
- [44] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, E. Streichele. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *J. Phys. C*, 15:4835–4846, 1982.
- [45] H. Béa, M. Bibes, A. Barthelemy, K. Bouzehouane, E. Jacquet, A. Khodan, J.-P. Contour, S. Fusil, F. Wyczisk, A. Forget, D. Lebeugle, D. Colson, M. Viret. Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO₃ epitaxial thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 87(072508), 2005.
- [46] H. Béa, M. Bibes, M. Sirena, G. Herranz, K. Bouzehouane, E. Jacquet, S. Fusil, P. Paruch, M. Dawber, J.-P. Contour, A. Barthélémy. Combining half-metals and multiferroics into epitaxial heterostructures for spintronics. *Appl. Phys. Lett.*, 88(062502), 2006.
- [47] N. Spaldin, M. Fiebig. The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics. *Science*, 309:391–392, 2005.
- [48] G. Koster, L. Klein, W. Siemons, G. Rijnders, J. S. Dodge, C. B. Eom, D. H. A. Blank, M. Beasley, R. Malcolm. Structure, physical properties, and applications of SrRuO₃ thin films. *Rev. Mod. Phys.*, 84:253–298, 2012.
- [49] A. Vailionis J. Verbeeck S. van Aert M. Luysberg S. Bals G. van Tendeloo E. P. Houwman G. Koster D. H. A. Blank G. Rijnders H. Boschker, M. Huijben. Optimized fabrication of high-quality La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ thin films considering all essential characteristics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(20):205001, 2011.
- [50] D. Walker, P. A. Thomas, S. P. Collins. A comprehensive investigation of the structural properties of PZT thin films grown by PLD. *Phys. St. Sol. A*, (8):1799–1803, 2009.
- [51] M. Opel, S. Geprägs, E. P. Menzel, A. Nielsen, D. Reisinger, K.-W. Nielsen, A. Brandlmaier, F. D. Czeschka, M. Althammer, M. Weiler, S. T. B. Goennenwein, J. Simon, M. Svete, W. Yu, S.-M. Hühne, W. Mader, R. Gross. Novel multifunctional materials based on oxide thin films and artificial heteroepitaxial multilayers. *physica status solidi (a)*, 208(2):232–251, 2011.
- [52] J. W. Seo, E. E. Fullerton, F. Nolting, A. Scholl, J. Fompeyrine, J.-P. Locquet. Antiferromagnetic LuFeO₃ thin films and their effect on exchange bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(26):264014, 2008.
- [53] N. A. Benedek, C. J. Fennie. Why are there so few perovskite ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(26):13339–13349, 2013.
- [54] S. M. Wu, S. A. Cybart, D. Yi, J. M. Parker, R. Ramesh, R. C. Dynes. Full Electric Control of Exchange Bias. *Phys. Rev. Lett.*, 110:067202, 2013.
- [55] E. Y. Tsybmal, H. Kohlstedt. Tunneling Across a Ferroelectric. *Science*, 313:181, 2006.
- [56] K. M. Rabe, M. Dawber, C. Lichtensteiger, C. H. Ahn, J.-M. Triscone. Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective, Modern Physics of Ferroelectrics: essential Background. *Springer Verlag, Topics in Physics*(105), 2007.

-
- [57] C.B. Sawyer, C. H. Tower. Rochelle Salt as a Dielectric. *Phys. Rev.*, 35:269, 1930.
- [58] J. F. Scott. Ferroelectrics go bananas. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(2):021001, 2008.
- [59] F. Yan, S. Miao, T. J. Zhu, M. O. Lai, L. Lu. Strain effect on the surface potential and nanoscale switching characteristics of multiferroic BiFeO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 100:132907, 2012.
- [60] D. Misra, S. Palmer. Laser ablated thin films of YBCO: the nature and origin of the particulates. *Physica C*, 176:43, 1991.
- [61] T. P. O'Brien, J. F. Lawler, J. G. Lunney, W. J. Blau. The effect of laser fluence on the ablation and deposition of YBCO. *Material Science and Engineering*, B13:9, 1992.
- [62] H. I. Choi, S. W. Kim, J. W. Kim, D. Do, S. S. Kim, W. J. Kim, M. H. Lee, J. S. Park, H. J. Cho, D. J. Kim, J. H. Cho, T. K. Song. Thickness-dependent Ferroelectric Behaviours of (111)-Textured Polycrystalline Pseudo-cubic BiFeO₃ Films. *Journal of Korean Physical Society*, 60(2):288, 2012.
- [63] H. Béa, M. Bibes, X.-H. Zhu, S. Fusil, K. Bouzehouane, S. Petit, J. Kreisel, A. Barthelemy. Crystallographic, magnetic, and ferroelectric structures of bulklike BiFeO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 93(072901), 2008.
- [64] H. Liu, P. Yang, K. Yao, J. Wang. Growth rate induced monoclinic to tetragonal phase transition in epitaxial BiFeO₃ (001) thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 98:102902, 2011.
- [65] N. Dix, R. Muralidharan, M. Varela, J. Fontcuberta, and F. Sánchez. Mapping of the epitaxial stabilization of quasi-tetragonal BiFeO₃ with deposition temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 100:122905, 2012.
- [66] P. Scherrer. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlung. *Göttinger Nachrichten*, 2:98, 1918.
- [67] Y. Shuai, S. Zhou, S. Streit, H. Reuther, D. Bürger, S. Slesazek, T. Mikolajick, M. Helm, H. Schmidt, Heidemarie. Reduced leakage current in BiFeO₃ thin films with rectifying contacts. *Appl. Phys. Lett.*, 98(23):232901, 2011.
- [68] V. Shelke, V. N. Harshan S. Kotru, A. Gupta. Effect of kinetic growth parameters on leakage current and ferroelectric behavior of BiFeO₃ thin films. *J. of Appl. Phys.*, 106:104114, 2009.
- [69] M. D. Rossell, R. Erni, M. P. Prange, J.-C. Idrobo, W. Luo, R. J. Zeches, S. T. Pantelides, R. Ramesh. Atomic Structure of Highly Strained BiFeO₃ Thin Films. *Phys. Rev. Lett.*, 108(047601), 2012.
- [70] J. M. Rondinelli, N. A. Spaldin. Structure and properties of functional oxide thin films: Insights from electronic-structure calculations. *Advanced Materials*, 23(30):3363–3381, 2011.
- [71] D. Mazumdar, V. Shelke, M. Iliev, S. Jesse, A. Kumar, S. V. Kalinin, A. P. Baddorf, A. Gupta. Nanoscale Switching Characteristics of Nearly Tetragonal BiFeO₃ Thin Films. *Nano Lett.*, 10(7):2555–2561, 2010.
- [72] R. Ramesh, N. A. Spaldin. Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nature Mater.*, 6(21), 2007.
- [73] C. Ederer, N. A. Spaldin. Effect of Epitaxial Strain on the Spontaneous Polarization of Thin Film Ferroelectrics. *Phys. Rev. Lett.*, 95(257601), 2005.
- [74] C.-J. Cheng, C. Lu, Z. Chen, L. You, L. Chen, J. Wang, T. Wu. Thickness-dependent magnetism and spin-glass behaviors in compressively strained BiFeO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 98:242502, 2011.

- [75] R. J. Zeches, M. D. Rossell, J. X. Zhang, A. J. Hatt, Q. He, C.-H. Yang, A. Kumar, C. H. Wang, A. Melville, C. Adamo, G. Sheng, Y.-H. Chu, J. F. Ihlefeld, R. Erni, C. Ederer, V. Gopalan, L. Q. Chen, D. G. Schlom, N. A. Spaldin, L. W. Martin, R. Ramesh. A Strain-Driven Morphotropic Phase Boundary in BiFeO₃. *326(5955):977–980*, 2009.
- [76] D. Ricinchi, K.-Y. Yun, M. Okuyama. A mechanism for the 150 μCcm^{-2} polarization of BiFeO₃ films based on first-principle calculations and new structural data. *J. Phys: Condens. Matter*, 18:L97–L105, 2006.
- [77] J.X. Zhang, Q. He, M. Trassin, W. Luo, D. Yi, M.D. Rossell, P. Yu, L. You, C.H. Wang, C.Y. Kuo, J.T. Heron, Z. Hu, R.J. Zeches, H.J. Lin, A. Tanaka, C.T. Chen, L.H. Tjeng, Y.-H. Chu, R. Ramesh. Microscopic Origin of the Giant Ferroelectric Polarization in Tetragonal-like BiFeO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 107:147602, 2011.
- [78] H.X. Lu, J.L. Zhao, J.R. Sun, J. Wang, B.G. Shen. Ferroelectric domain structure of the BiFeO₃ film grown on different substrates. *Physica B: Condensed Matter*, 406:305–308, 2011.
- [79] L. You, N. Theng Chua, K. Yao, L. Chen, J. Wang. Influence of oxygen pressure on the ferroelectric properties of epitaxial BiFeO₃ thin films by pulsed laser deposition. *Phys. Rev. B*, 80:024105, 2009.
- [80] A. T. Zayak, X. Huang, J. B. Neaton, K. M. Rabe. Structural, electronic, and magnetic properties of SrRuO₃ under epitaxial strain. *Phys. Rev. B*, 74:094104, 2006.
- [81] X. Ke, P. P. Zhang, S. H. Baek, J. Zarestky, W. Tian, C. B. Eom. Magnetic structure of epitaxial multiferroic BiFeO₃ films with engineered ferroelectric domains. *Phys. Rev. B*, 82:134448, 2010.
- [82] F. Peter, A. Rüdiger, R. Waser. Mechanical crosstalk between vertical and lateral piezoresponse force microscopy. *Rev. of Sci. Instr.*, 77:036103, 2006.
- [83] P. Maksymovych, M. Huijben, M. Pan, S. Jesse, N. Balke, Y.-H. Chu, H. Jung Chang, A. Y. Borisevich, A. P. Baddorf, G. Rijnders, D. H. A. Blank, R. Ramesh, S. V. Kalinin. Ultrathin limit and dead-layer effects in local polarization switching of BiFeO₃. *Phys. Rev. B*, 85:014119, 2012.
- [84] N. M. Aimon, D. Hun Kim, H. Kyoon Choi, C. A. Ross. Deposition of epitaxial BiFeO₃/CoFe₂O₄ nanocomposites on (001) SrTiO₃ by combinatorial pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 100:092901, 2012.
- [85] J. P. Velev, S. S. Jaswal, E. Y. Tsymlal. Multi-ferroic and magnetoelectric materials and interfaces. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 369:3069–3097, 2011.
- [86] F. Zavaliche, T. Zhao, H. Zeng, F. Straub, M. P. Cruz, P.-L. Yang, D. Hao, R. Ramesh. Electrically Assisted Magnetic Recording in Multiferroic Nanostructures. *Nano Lett.*, 7(6):1586–1590, 2007.
- [87] S. M. Wu, S. A. Cybart, P. Yu, D. Rossell, J. X. Zhang, R. Ramesh, R. C. Dynes. Reversible electric control of exchange bias in a multiferroic field-effect device. *Nature Mater.*, 9:756761, 2010.
- [88] R. Guo, L. You, Y. Zhou, Z. Shiuh Lim, X. Zou, L. Chen, R. Ramesh, J. Wang. Non-volatile memory based on the ferroelectric photovoltaic effect. *Nature Com.*, 4:1990:1–5, 2013.
- [89] J. Shin, A. Y. Borisevich, V. Meunier, J. Zhou, E. Ward Plummer, S. V. Kalinin, A. P. Baddorf. Oxygen-Induced Surface Reconstruction of SrRuO₃ and its Effects on the BaTiO₃ Interface. *ACS Nano*, 4(7):4190, 2010.
- [90] G. Srinivasan A. Gupta V. Shelke, D. Mazumdar. The role of SrRuO₃ bottom layer in strain relaxation of BiFeO₃ thin films deposited on lattice mismatched substrates. *J. of Appl. Phys.*, 109:07D914, 2011.

-
- [91] W. Westerburg. Spinpolarisierter Transport in epitaktischen Manganoxid- und Doppelperowskitschichten. *Dissertation*, Universität Mainz, 2000.
- [92] K. Terai, T. Ohnishi, M. Lippmaa, H. Koinuma, M. Kawasaki. Magnetic Properties of Strain-Controlled SrRuO₃ Thin Films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43(L227), 2004.
- [93] L. J. van der Pauw. A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape. *Philips Technical Review*, 20(8):220–224, 1958.
- [94] Q. Gan, R. A. Rao, C. B. Eom, J. L. Garrett, M. Lee. Direct measurement of strain effects on magnetic and electrical properties of epitaxial SrRuO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 72(978), 1998.
- [95] L. Klein, J. S. Dodge, C. H. Ahn, J. W. Reiner, L. Mieville, T. H. Geballe, M. R. Beasley, A. Kapitulnik. Transport and magnetization in the badly metallic itinerant ferromagnet SrRuO₃. *J. Phys. Cond. Matt.*, 8(10111), 1996.
- [96] W. H. Meiklejohn, C. P. Bean. New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.*, 102(1413), 1956.
- [97] J. Nogués, I. Schuller. Exchange Bias. *J. of Mag. and Mag. Mater.*, 192:203–232, 1999.
- [98] H. Ohldag, T. J. Regan, J. Stöhr, A. Scholl, F. Nolting, J. Lüning, C. Stamm, S. Anders, R. L. White. Spectroscopic identification and direct imaging of interfacial magnetic spins. *Phys. Rev. Lett.*, 87(24):247201, 2001.
- [99] H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting, E. Arenholz, S. Maat, A. T. Young, M. Carey, J. Stöhr. Correlation between exchange bias and pinned interfacial spins. *Phys. Rev. Lett.*, 91(1):17203, 2003.
- [100] P. Yu, Y.-H. Chu, R. Ramesh. Interface Ferromagnetism and Orbital Reconstruction in Bi-FeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Heterostructures. *materials today*, 15:320–327, 2012.
- [101] J. Stöhr, H. A. Padmore, S. Anders, T. Stammler, M. R. Scheinfein. Principles of x-ray magnetic dichroism spectromicroscopy. *Surf. Rev. and Lett.*, 5(6):1297–1308, 1998.
- [102] J. Stöhr. Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy. *J. Magn. Magn. Mater.*, 200:470–497, 1999.
- [103] M. B. Holcomb, L. W. Martin, A. Scholl, Q. He, P. Yu, C.-H. Yang, S. Y. Yang, P.-A. Glans, M. Valvidares, M. Huijben, J. B. Kortright, J. Guo, Y.-H. Chu, R. Ramesh. Probing the evolution of antiferromagnetism in multiferroics. *Phys Rev. B*, 81:134406, 2010.
- [104] C. M. Schneider, O. de Haas, U. Muschiol, N. Cramer, A. Oelsner, M. Klais, O. Schmidt, G. H. Fecher, W. Jark, G. Schönhense. Photoemission microscopy from magnetically coupled thin-film systems. *J. of Magn. and Magn. Mater.*, 233:14–20, 2001.
- [105] C. M. Schneider, I. Krug, M. Müller, F. Matthes, A. Kaiser, C. Wiemann, S. Cramm, H.-J. Elmers, F. Wegelin, A. Krasnyuk, S.A. Nepijko, G. Schönhense. Investigating spintronics thin film systems with synchrotron radiation. *Rad. Phys. and Chem.*, 78:S5–S10, 2009.
- [106] Å. F. Monsen, F. Song, Z. S. Li, J. E. Boschker, T. Tybell, E. Wahlström, J. W. Wells. Surface stoichiometry of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ during in vacuo preparation; A synchrotron photoemission study. *Surf. Sc.*, 606:1360–1366, 2012.
- [107] J.L. Zhao, H.X. Lu, J.R. Sun, B.G. Shen. Thickness dependence of piezoelectric property of ultrathin BiFeO₃ films. *Physica B: Condensed Matter*, 407:2258–2261, 2012.
- [108] T. Tanuchi, R. Yashara, H. Kumigashira, M. Kubota, H. Okazaki, T. Wakita, T. Yokoya, K. Ono, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma. Thickness dependence of magnetic domain formation in La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ epitaxial thin films studied by XMCD&PEEM. *Surf. Sc.*, 601:4690–4693, 2007.
-

- [109] R. Reeve, C. Mix, M. König, M. Förster, G. Jakob, M. Kläui. Magnetic domain structure of LSMO thin-films probed at variable temperature with scanning electron microscopy with polarization analysis. *Appl. Phys. Lett.*, 102(122407), 2013.
- [110] R. Moubah, M. Elzo, S. El Moussaoui, D. Colson, N. Jaouen, R. Belkhou, M. Viret. Direct imaging of both ferroelectric and antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ single crystal using x-ray photoemission electron microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 100:042406, 2012.
- [111] Y. H. Chu, T. Zhao, M. P. Cruz, Q. Zhan, P. L. Yang, L. W. Martin, M. Huijben, C. H. Yang, F. Zavaliche, H. Zheng, R. Ramesh. Ferroelectric size effects in multiferroic BiFeO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 90:252906, 2007.
- [112] M. J. Calderón, S. Liang, R. Yu, J. Salafranca, S. Dong, S. Yunoki, L. Brey, A. Moreo, and E. Dagotto. Magnetoelectric coupling at the interface of BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ multilayers. *Phys. Rev. B*, 84:024422, 2011.
- [113] Z. We, G. Hu, S. Fan, C. Yang, W. Wu, Y. Zhou, X. Chen, S. Cui. Effects of annealing process and Mn substitution on structure and ferroelectric properties of BiFeO₃ films. *Thin Solid Films*, 517:4497–4501, 2009.
- [114] P. Yu, J.-S. Lee, S. Okamoto, M. D. Rossell, M. Huijben, C.-H. Yang, Q. He, J. X. Zhang, S. Y. Yang, M. J. Lee, Q. M. Ramasse, R. Erni, Y.-H. Chu, D. A. Arena, C.-C. Kao, L. W. Martin, R. Ramesh. Interface Ferromagnetism and Orbital Reconstruction in BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Heterostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 105:027201, 2010.
- [115] S. P. Thiel. Study of Interface Properties in LAO/STO Heterostructures. *Dissertation, Universität Augsburg*, 2009.
- [116] M. Huijben. Interface Engineering for Oxide Interfaces: Tuning electronic properties by controlled growth. *Dissertation, Universität von Twente, Niederlande*, 2006.
- [117] M. Breitschaft. Elektronische Charakterisierung von LAO/STO-Grenzflächen mittels Rastertunnelspektroskopie. *Dissertation, Universität Augsburg*, 2010.
- [118] R. Jany, C. Richter, C. Woltmann, G. Pfanzelt, B. Förg, M. Rommel, T. Reindl, U. Waizmann, J. Weis, J. A. Mundy, D. A. Muller, H. Boschker, J. Mannhart. Monolithically Integrated Circuit from Functional Oxides. *Adv. Mat. Interfaces*, pages 1–7, 2013.
- [119] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, J. Mannhart. Tunable Quasi-Two-Dimensional Electron Gas at Oxide Heterostructures. *Science*, 313:1942–1945, 2006.
- [120] J. Mannhart, D. H. A. Blank, H. Y. Hwang, A. J. Millis, J.-M. Triscone. Two-Dimensional Electron Gases at Oxide Interfaces. *MRS Bulletin*, 33:1027–1034, 2008.
- [121] M. Sing, G. Berner, K. Götz, A. Müller, A. Ruff, A. Wetscherek, S. Thiel, J. Mannhart, S. A. Pauli, C. W. Schneider, P. R. Willmott, M. Gorgoi, F. Schäfers, R. Claessen. Profiling the Interface Electron Gas of LaAlO₃/SrTiO₃ Heterostructures with Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 102(176805), 2009.
- [122] Y. Y. Chu, Y. F. Liao, V. T. Tra, J. C. Yang, W. Z. Liu, Y. H. d Chu, J. Y. Lin, J. H. Huang, J. Weinen, S. Agrestini, K.-D. Tsuei, D. J. Huang. Distribution of electronic reconstruction at the n-type LaAlO₃/SrTiO₃ interface revealed by hard x-ray photoemission spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 99(26):262101, 2011.
- [123] G. Drera, F. Banfi, F. Federici Canova, P. Borghetti, L. Sangaletti, F. Bondino, E. Magnano, J. Huijben, M. Huijben, G. Rijnders, D. H. A. Blank, H. Hilgenkamp, A. Brinkman. Spectroscopic evidence of in-gap states at the SrTiO₃/LaAlO₃ ultrathin interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 98(5), 2011.

-
- [124] A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, J. Börjesson, E. Olsson, T. Claeson, D. Winkler. Effect of oxygen vacancies in the SrTiO₃ substrate on the electrical properties of the LaAlO₃/SrTiO₃ interface. *Phys. Rev. B*, 75:121404, 2007.
- [125] C. Cancellieri, N. Reyren, S. Garglio, A. D. Caviglia, A. Fete, J.-M. Triscone. Influence of the growth conditions on the LaAlO₃/SrTiO₃ interface electronic properties. *Eur. Phys. Lett.*, 91(17004), 2010.
- [126] A. Rastogi, R. C. Budhani. Solar blind photoconductivity in three-terminal devices of LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures. *Opt. Lett.*, 37(3):317–319, 2012.
- [127] L. Qiao, T. C. Droubay, T. Varga, M. E. Bowden, V. Shutthanandan, Z. Zhu, T. C. Kaspar, S. A. Chambers. Epitaxial growth, structure, and intermixing at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface as the film stoichiometry is varied. *Phys. Rev. B*, 83:085408, 2011.
- [128] S. A. Chambers, M. H. Engelhard, V. Shutthanandan, Z. Zhu, T.C. Droubay, L. Qiao, P.V. Sushko, T. Feng, H. D. Lee, T. Gustafsson, E. Garfunkel, A. B. Shah, J.-M. Zuo, Q.M. Ramesse. Instability, intermixing and electronic structure at the epitaxial LaAlO₃/SrTiO₃ (001) heterojunction. *Surf. Sc. Rep.*, 65:317–352, 2010.
- [129] P. R. Willmott, S. A. Pauli, R. Herger, C. M. Schlepütz, D. Martoccia, B. D. Patterson, B. Delley, R. Clarke, D. Kumah, C. Cionca, Y. Yacoby. Structural Basis for the Conducting Interface between LaAlO₃ and SrTiO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 99(155502), 2007.
- [130] A. Rubano, M. Fiebig, D. Paparo, A. Marino, D. Maccariello, U. Scotti di Uccio, F. Miletto Granozio, L. Marrucci, C. Richter, S. Paetel, J. Mannhart. Spectral and spatial distribution of polarization at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface. *Phys. Rev. B*, 83:159906, 2011.
- [131] M. Stengel, P. Aguado-Puente, N. A. Spaldin, J. Junquera. Band alignment at metal/ferroelectric interfaces: Insights and artifacts from first principles. *Phys. Rev. B*, 83:235112, 2011.
- [132] M. Sing, G. Berner, K. Goss, A. Müller, A. Ruff, A. Wetscherek, S. Thiel, J. Mannhart, S. A. Pauli, C. W. Schneider, P. R. Willmott, M. Gorgoi, F. Schäfers, R. Claessen. Profiling the Interface Electron Gas of LaAlO₃/SrTiO₃ Heterostructures with Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 102:176805, 2009.
- [133] C. W. Bark, P. Sharma, Y. Wang, S. H. Baek, L. Lee, S. Ryu, C. M. Folkman, T. R. Paudel, A. Kumar, S. V. Kalinin, A. Sokolov, E. Y. Tsybal, M. S. Rzchowski, A. Gruverman, C. B. Eom. Switchable Induced Polarization in LaAlO₃/SrTiO₃ Heterostructures. *Nano Lett.*, 12(4):1766–1771, 2012.
- [134] S. Gariglio, N. Reyren, A. D. Caviglia, J.-M. Triscone. Superconductivity at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21(164213), 2009.
- [135] N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. Fitting Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Rüetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J.-M. Triscone, J. Mannhart. Superconducting Interfaces Between Insulating Oxides. *Science*, 317(1196), 2009.
- [136] A. Brinkman, M. Huijben, M. van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, W. G. van der Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank, H. Hilgenkamp. Magnetic effects at the interface between non magnetic oxides. *Nature Mater.*, 6:493–496, 2007.
- [137] N. Pavlenko, T. Kopp, E. Y. Tsybal, G. A. Sawatzky, J. Mannhart. Magnetic and superconducting phases at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface: The role of interfacial Ti 3d electrons. *Phys. Rev. B*, 85:020407, 2012.
- [138] N. Reyren, M. Bibes, E. Lesne, J.-M. George, C. Deranlot, S. Collin, A. Barthélémy, H. Jaffrès. Gate-Controlled Spin Injection at LaAlO₃/SrTiO₃ Interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 108:186802, 2012.
-

- [139] L. Li, C. Richter, J. Mannhart, R. C. Ashoori. Coexistence of magnetic order and two-dimensional superconductivity at LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces. *Nat. Phys.*, 7:762–766, 2011.
- [140] A. H. G. Prinsen. Nucleation and growth on SrTiO₃ substrates characterized by ex-situ AFM. *Bachelor Thesis*, University of Twente, 2007.
- [141] T. Ohnishi, K. Shibuya, M. Lippmaa, D. Kobayashi, H. Kumgashira. Preparation of thermally stable TiO₂-terminated SrTiO₃ (100) substrate surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 85(2):272–274, 2004.
- [142] D. Kobayashi, H. Kumgashira, M. Oshima, T. Ohnishi, M. Lippmaa. High-resolution synchrotron-radiation photoemission characterization for atomically-controlled SrTiO₃(001) substrate surfaces subjected to various surface treatments. *J. Appl. Phys.*, 96(12):7183, 2004.
- [143] G. Koster, B. L. Kropman, G. Rijnders, D. H. A. Blank, H. Rogalla. Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide. *Appl. Phys. Lett.*, 73:2920–2922, 1998.
- [144] A. Biwas, P. B. Rossen, C.-H. Yang, W. Siemons, M.-H. Jung, I. K. Yang, R. Ramesh, Y. H. Jeong. Universal Ti-rich termination of atomically flat SrTiO₃ (001), (110) and (111) surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 98(0510904), 2011.
- [145] N. Banerjee, M. Huijben, G. Koster, G. Rijnders. Direct patterning of functional interfaces at oxide heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 100(4):041601, 2012.
- [146] B. Förg, C. Richter, J. Mannhart. Field-effect devices utilizing LaAlO₃-SrTiO₃ interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 100(5):053506, 2012.
- [147] C. W. Schneider, S. Thiel, G. Hammerl, C. Richter, J. Mannhart. Microlithography of electron gases formed at interfaces in oxide heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 89(12):122101, 2006.
- [148] A. D. Caviglia, S. Gariglio, N. Reyren, D. Jaccard, T. Schneider, M. Gabay, S. Thiel, G. Hammerl, J. Mannhart, J.-M. Triscone. Electric field control of the LaAl₃/SrTiO₃ ground state. *Nature*, 456:624–627, 2008.
- [149] C. Cen, S. Thiel, J. Mannhart, J. Levy. Oxide Nanoelectronics on Demand. *Science*, 323:1026–1030, 2009.
- [150] J. Mannhart, D. G. Schlom. Oxide Interfaces - An Opportunity for Electronics. *Science*, 327:1607, 2010.
- [151] Y. Xie, C. Bell, T. Yajima, Y. Hikita, H. Y. Hwang. Charge Writing at the LaAlO₃/SrTiO₃ Surface. *Nano Lett.*, 10:2588–2591, 2010.
- [152] V. T. Tra, J.-W. Chen, P.-C. Huang, B.-C. Huang, Y. Cao, C.-H. Yeh, H.-J. Liu, E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, J.-Y. Lin, Y.-C. Chen, M.-W. Chu, P.W. Chiu, Y.-P. Chiu, L.-Q. Chen, C.-L. Wu, Y.-H. Chu. Ferroelectric Control of the Conduction at the LaAlO₃/SrTiO₃ Heterointerface. *Adv. Mater.*, 25(24):3357–3364, 2013.
- [153] D. Stornaiuolo, S. Gariglio, N. J. G. Couto, A. Fete, A. D. Caviglia, G. Seyfarth, D. Jaccard, A. F. Morpurgo, J.-M. Triscone. In-plane electronic confinement in superconducting LaAlO₃/SrTiO₃ nanostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 101:222601, 2012.

VERÖFFENTLICHUNGEN

Mix, C., Jakob, G.
Multiferroic and structural properties of BiFeO_3 close to the strain induced phase transition on different substrates
J. Appl. Phys. 113, 17D907, (2013)

Reeve, R. M., Mix, C., König, M. et. al.
Magnetic domain structure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin-films probed at variable temperature with scanning electron microscopy with polarization analysis
Appl. Phys. Lett. 102, 122407, (2013)

Vogel-Schäuble, N., Jäger, T., Mix, C. et. al.
Thermal conductivity of thermoelectric Al-substituted ZnO thin films
Phys. Stat. Sol. RRL, 1-4, (2013)

Jäger, T., Mix, C., Schwall, M. et. al.
Epitaxial growth and thermoelectric properties of TiNiSn and $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}$ thin films
Thin Solid Films 520, 1010, (2011)

Finizio, S., Foerster, M., Vaz, C.A.F., Mix, C. et al.
Electrical-field control of magnetism mediated by strain in Ni nanostructures fabricated on pre-poled PMN-PT (011)
Spin 1, No. 1 (2013) 1-7 (2013)

Mix, C., Finizio, S., Buzzi, M. et al.
Direct observation of temperature dependent magnetic domain structure of the multiferroic $\text{BiFeO}_3/\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{MnO}_3$ bilayer system by XLD- and XMCD-PEEM
J. of Appl. Phys., in Vorbereitung (2014)

Mix, C., Finizio, S., Jakob, G. et al.
Manipulation of the conductivity at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface by the ferroelectric polarization of a BiFeO_3 ad-layer
Appl. Phys. Lett., in Vorbereitung (2014)

DANKSAGUNG

Aus Datenschutzgründen entfernt.

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel verfasst habe.

Ich habe bisher keinen Promotionsversuch unternommen.

Mainz, den

LEBENS LAUF

Aus Datenschutzgründen entfernt.