

**Struktur und Magnetismus in  
epitaktisch gewachsenen  
LaMnO<sub>3</sub>/SrMnO<sub>3</sub>  
Dünnschichtsystemen**

von

Markus Waschk

**Diplomarbeit in Physik**

vorgelegt der

**Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften**  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

im

Juni 2012

angefertigt am

Jülich Centre for Neutron Science JCNS und Peter Grünberg Institut PGI -  
Streumethoden  
Forschungszentrum Jülich

Prof. Thomas Brückel

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Aachen, den 5. Juni 2012

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physik des gewählten Systems</b>	<b>3</b>
2.1	Magnetische Anisotropien . . . . .	3
2.2	Eigenschaften des Volumenmaterials . . . . .	5
2.3	Dünne Schichten und Schichtsysteme . . . . .	13
2.3.1	Grenzflächenmagnetismus . . . . .	14
2.3.2	Magnetismus in Lanthanmanganat . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>17</b>
3.1	Molekularstrahlepitaxie für Oxide . . . . .	18
3.1.1	Aufbau der Oxid-MBE . . . . .	18
3.1.2	Theorie des Wachstums . . . . .	20
3.1.3	Ratenmessung . . . . .	23
3.2	In-situ Charakterisierung . . . . .	24
3.2.1	Streutheorie . . . . .	25
3.2.2	Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) . . . . .	29
3.2.3	Low Energy Elektron Diffraction (LEED) . . . . .	33
3.3	Röntgenreflektometer und -diffraktometer . . . . .	38
3.3.1	Bruker AXS D8 Reflektometer . . . . .	38
3.3.2	Reflektometrie . . . . .	39
3.3.3	Anpassung der Messdaten . . . . .	45
3.3.4	Diffraktometrie . . . . .	46
3.4	SQUID-Magnetometer . . . . .	47
3.5	Neutronenreflektometer . . . . .	49
3.5.1	Neutronen Reflektometer D17 . . . . .	49
3.5.2	Grundlagen der Neutronenstreuung . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Rezeptentwicklung</b>	<b>53</b>
4.1	Substrat . . . . .	53
4.2	Schichtwachstum . . . . .	54
4.2.1	Wachstumstemperaturen . . . . .	54
4.2.2	Aufdampfraten . . . . .	58
4.2.3	Beeinflussung der Aufdampfraten . . . . .	58
4.2.4	Berechnung der Aufdampfraten für $\text{LaMnO}_3$ und $\text{SrMnO}_3$ . . . . .	60
4.3	Herstellung der Mehrfachsichten . . . . .	63

4.3.1	Der Weg zum Multilayer . . . . .	63
4.3.2	Herstellung eines Multilayers . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Auswertungen und Ergebnisse</b>	<b>75</b>
5.1	Multilayer . . . . .	75
5.1.1	Strukturelle Eigenschaften . . . . .	75
5.1.2	Magnetisierung . . . . .	79
5.2	Schichtsysteme für SQUID-Messungen . . . . .	82
5.2.1	Probenaufbau . . . . .	82
5.2.2	Ergebnisse . . . . .	82
5.2.3	Grenzflächenmodell . . . . .	91
5.3	Auswertung . . . . .	91
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>95</b>
	<b>Literatur- und Quellenverzeichnis</b>	<b>104</b>
	<b>Anhang</b>	<b>104</b>
<b>A</b>	<b>LEED- und RHEED-Aufnahmen der SQUID-Proben</b>	<b>105</b>



Spin- und Orbitalordnungen, sowie multiferroische und supraleitende Eigenschaften [2]. Gerade Heterostrukturen aus ferromagnetischen und ferroelektrischen Materialien können zu einer Kopplung von Ferromagnetismus und Ferroelektrizität führen. Dies ermöglicht die Konstruktion von energieeffizienten Speichertypen, da so Magnetisierungen mittels eines elektrischen Feldes geschaltet werden könnten. So werden keine großen Ströme und somit keine großen Leistungsverluste benötigt um die Magnetisierung in einem magnetischen Speichermedium zu schalten. Dies wäre ein großer Schritt, da die Wärmeverluste in heutigen Speichertypen eine wesentliche Schranke bildet.

In Heterostrukturen aus Übergangsmetallen finden sich interessante Phänomene, die im Volumenmaterial nicht auftreten. So kann in der Grenzfläche zweier Oxidschichten eine Rekonstruktion auftreten, so dass es einen leitfähigen Zustand in der Grenzfläche gibt, während das Volumenmaterial ein Isolator ist. Ein solches Verhalten ist zwischen den beiden Isolatoren Lanthanaluminat und Strontiumtitanat ( $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ) beobachtet worden [3]. Solche Effekte können in der Grundlagenforschung genutzt werden, um zum Beispiel zweidimensionale Elektronengase zu erzeugen und so physikalische Effekte bei verringerter Dimension zu untersuchen. In Heterostrukturen, die aus Manganaten hergestellt werden, können aufgrund der orbitalen Rekonstruktion ebenfalls interessante physikalische Eigenschaften beobachtet werden. Die künstlich hergestellte Modulation der Metallionen in den Heterostrukturen kann zu einer Beeinflussung der Physik in solchen Systemen führen. Dies kann Auswirkungen auf die Ladungsdichte, den Magnetismus und die Leitfähigkeit haben. Ein System, bei dem der Magnetismus beeinflusst wird, ist das hier behandelte Vielschichtsystem aus Lanthanmanganat ( $\text{LaMnO}_3$ ) und Strontiummanganat ( $\text{SrMnO}_3$ ).  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  sind Antiferromagneten, wobei es im Grenzbereich dieser Schichten zur Ausbildung von Ferromagnetismus kommt [4]. Diese Phänomene sind durch Änderungen in der komplexen Elektronenstruktur bedingt. Gemischte Valenzen in den Grenzschichten können zu Wechselwirkungen führen, die eine ferromagnetische Spinausrichtung bevorzugen.

In dieser Diplomarbeit wurden die zwei Antiferromagneten  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  als Dünnschichtsystem auf dem Substrat  $\text{SrTiO}_3$  mit einer Oxid-MBE-Anlage (Molekularstrahlepitaxie) hergestellt (s. Kapitel 3.1.1). Sie wurden im Hinblick auf Struktur und Magnetismus untersucht. Die wichtigsten strukturellen Eigenschaften betreffen die Rauigkeit und die Schichtdicke. Durch Beiträge der magnetischen Anisotropie können Rauigkeiten die Magnetisierungsrichtung in der Schicht beeinflussen. Aus diesem Grund wurden große Anstrengungen in die Probenherstellung gesteckt, um möglichst geringe Rauigkeiten zu erreichen. Nach der Schichtstruktur ist es natürlich wichtig den Magnetismus zu untersuchen. Dazu wurde zuerst ein SQUID-Magnetometer (MPMS) von Quantum Design verwendet. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Neutronenreflektometrie, die tiefenaufgelöste Informationen innerhalb des Schichtsystems zur Verfügung stellt. Leider gab es innerhalb meiner Diplomarbeit einige Probleme mit dem Neutronenreaktor am Institut-Laue-Langevin in Grenoble, so dass es während meiner Diplomarbeit nicht möglich war Neutronenmessungen durchzuführen.

# Kapitel 2

## Physik des gewählten Systems

Nach der einleitenden Motivation des vorherigen Kapitels wird in diesem Kapitel die Theorie zu dem verwendeten System behandelt. Die Eigenschaften der korrelierten Elektronen z.B. in Übergangsmetalloxiden führen zu interessanten physikalischen Effekten, die die Eigenschaften der Materialien entscheidend beeinflussen. Dabei werden Begriffe wie die Kristallfeldaufspaltung, der Jahn-Teller-Effekt, die Austauschwechselwirkung und der Magnetismus in den  $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ -Schichtsystemen näher erläutert. Zuerst wird auf magnetische Anisotropien, anschließend auf das Volumenmaterial (bulk) eingegangen. Zum Ende dieses Kapitels werden dann speziell die dünnen Schichten behandelt.

### 2.1 Magnetische Anisotropien

Die magnetischen Eigenschaften der Festkörper werden vollständig von den Eigenschaften der Elektronen bestimmt. Durch die Bewegung der Elektronen um den Atomkern (Spin und Bahnbewegung) erhält das Elektron zwei verschiedene, damit verbundene, magnetische Momente. Dies ist zum einen das magnetische Spinmoment

$$m_z^S = 2\mu_B s_z$$

und zum anderen das magnetische Bahnmoment

$$m_z^B = \mu_B \cdot l,$$

wobei  $l$  die Nebenquantenzahl und  $s_z$  die Spinquantenzahl ist.  $\mu_B$  ist das Bohrsche Magneton [5]. Neben dem Ferro- und Antiferromagnetismus treten noch der Dia- und der Paramagnetismus auf, die nicht von der Wechselwirkung zwischen Spinmomenten abhängen. Wegen der immer vorliegenden Bahnbewegung kommt der Diamagnetismus in allen Materialien vor. Der Beitrag des Diamagnetismus ist jedoch sehr gering und wird beim Auftreten von Para- und Ferromagnetismus überkompensiert.

Für die einzelnen Energiebeiträge in einem magnetischen System gilt [6]:

$$H_{\text{ges}} = H_{\text{Zeeman}} + H_{\text{Kopplung}} + H_{\text{Austausch}} + H_{\text{Anisotropien}}.$$

$H_{\text{Zeeman}}$  beschreibt den Energiebeitrag durch Ausrichtung der Spins in einem äußeren Magnetfeld; dabei spielen Spin und Bahndrehimpuls eine Rolle. Er ergibt sich zu

$$H_{\text{Zeeman}} = g\mu_B \vec{m}_j \vec{B}.$$

Die Austauschwechselwirkung erhält den Energiebeitrag  $H_{\text{Austausch}}$ , der zu

$$H_{\text{Austausch}} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j$$

bestimmt wird mit  $J$  als Austauschkonstante.  $H_{\text{Kopplung}}$  ist der Beitrag der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen magnetischen Momenten und  $H_{\text{Anisotropien}}$  beschreibt den Beitrag von magnetischen Anisotropien. Der Magnetismus in Schichtsystemen wird durch eine Vielzahl an Phänomenen beeinflusst. Eine exakte Beschreibung aller Beiträge ist daher schwierig. Aufgrund dieser Tatsache wird hier nur der phänomenologische Zugang der Anisotropien erläutert. Magnetische Anisotropie bedeutet, dass die freie magnetische Energie des Systems von der Richtung der Magnetisierung abhängt. Es existieren einige Formen der Anisotropie, die hier kurz beschrieben werden. Diese Anisotropien sind eine Folge von Symmetriebrechung im Kristall [6, 7].

### Kristallanisotropie

Die Kristallanisotropie oder auch magnetokristalline Anisotropie ist mit den Symmetrien des Kristallgitters verbunden. Die Spins koppeln aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung an das Kristallgitter und richten sich aufgrund der Orientierung der Elektronenorbitale in bevorzugte Richtungen aus. Eine Folge der bevorzugten Spineinstellung sind die Ausprägung von leichten oder schweren Richtungen für die Magnetisierung.

### Magnetoelastische Anisotropie

Dieser Effekt tritt bei Verzerrungen eines ferromagnetischen Stoffes auf und beruht auf dem Phänomen der Magnetostriktion [7]. Durch unterschiedliche Gitterkonstanten treten zwischen zwei unterschiedlichen Schichten oder der Schicht und dem Substrat Verzerrungen auf. Die zu wachsende Schicht passt sich anfänglich an die Gitterkonstanten des Substrates bzw. der Schicht auf der sie wächst an. Nach einigen bis hin zu vielen (nach einigen Å bis hin zu einigen  $\mu\text{m}$ ) gewachsenen Monolagen relaxiert die Struktur und es stellt sich die eigentliche Gitterkonstante der wachsenden Schicht ein. Durch die Verzerrungen wird ebenfalls die Magnetisierung beeinflusst, da sie Auswirkungen auf den magnetoelastischen Energiebeitrag haben. Durch die Verringerung oder Verstärkung der magnetischen Momente kann die Gesamtenergie des Systems verringert werden.

### Oberflächen- und Grenzflächenanisotropie

An der Oberfläche bzw. Grenzfläche eines Kristalls ist die Symmetrie gebrochen, da dort geeignete Bindungspartner fehlen. Dies gilt auch für die Grenzflächen der Schichten in einem Schichtsystem. Diese Brechung der Symmetrie kann sowohl die Ausrichtung der Momente in der Ebene als auch senkrecht zu ihr bevorzugen. Bei Volumenmaterialien ist dieser Beitrag zu vernachlässigen, da das Verhältnis zwischen Volumenatomen zu Oberflächen- bzw. Grenzflächenatomen sehr groß ist. Bei dünnen Schichten hingegen gewinnen Oberflächen- und Grenzflächeneffekte an Bedeutung, so dass die Oberflächen- bzw. Grenzflächenanisotropie teils großen Einfluss hat.

### Formanisotropie

Die magnetischen Momente im Kristall wechselwirken mit den Momenten in ihrer Umgebung. Die starke Richtungsabhängigkeit des Dipolfeldes der einzelnen magnetischen Momente führt zu einer Abhängigkeit der resultierenden Energie des Systems. Das System versucht durch Reduzierung des Streufeldes die Energie zu minimieren, wobei das magnetische Dipolfeld aller magnetischen Momente Streufeld genannt wird. Diese Reduzierung ist von der Form und der Verteilung der magnetischen Momente abhängig. In einem Schichtsystem wird von den magnetischen Momenten eine Magnetisierung in der Ebene bevorzugt. Zusammen mit der Oberflächenanisotropie ist diese Anisotropie die stärkste in einem Schichtsystem.

## 2.2 Eigenschaften des Volumenmaterials

Die folgenden Ausführungen einiger wichtiger Eigenschaften orientieren sich an [8]. Viele weitere Eigenschaften der Übergangsmetalloxide werden dort detailliert beschrieben.

### Kristallstruktur

Idealerweise liegt  $\text{LaMnO}_3$  in kubischer Perowskitstruktur vor, wie auch das benutzte Substrat  $\text{SrTiO}_3$ . Bei  $\text{SrMnO}_3$  trifft das nicht zu, da es in hexagonaler Struktur vorliegt. Bei diesem Strukturtyp ist das Manganion (bzw. Titanion) raumzentriert in einer einfach kubischen Struktur und von einem Sauerstoffoktaeder umgeben, während die Lanthanionen bzw. Strontiumionen die Würfecken besetzen. Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien ist die kubische Struktur leicht verzerrt. Die Kristallstruktur und die Gitterparameter aller verwendeten Materialien ist in Abbildung 2.1 gezeigt. In pseudokubischer Näherung ergibt sich für  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  eine Gitterkonstante von etwa  $3,9 \text{ \AA}$ .  $\text{SrTiO}_3$  hingegen kommt in kubischer Form mit der Gitterkonstante  $3,91 \text{ \AA}$  vor. Die Manganionen und Lanthanionen bzw. Strontiumionen in  $\text{LaMnO}_3$  bzw.  $\text{SrMnO}_3$  haben unterschiedliche Ionenradien, wodurch die Lücken zwischen den Sauerstoffoktaedern nicht ideal gefüllt sind. Diese Tatsache führt zu Verkippungen und Verdrehungen der Sauerstoff-Oktaeder. Es bildet sich dann häufig, die in Abb. 2.1 b.) gezeigte, orthorhombische Struktur mit der Raumgruppe  $Pbnm$  für  $\text{LaMnO}_3$ , während  $\text{SrMnO}_3$  in c.) zu einer hexagonalen Zelle der Raumgruppe  $P63/m$  neigt. Für die Erklärung der Symbolik bei den Raumgruppen wird auf [10] verwiesen. Bei der in Abbildung 2.1 gezeigte Struktur ist die Einheitszelle von  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  vergrößert dargestellt. Diese Veränderung der Raumgruppe in Abhängigkeit der Ionenradien wurde bereits um 1927 von V.M. Goldschmidt in [11] beschrieben, wonach ein Material der Strukturformel  $\text{ABX}_3$  Perowskitstruktur besitzt, wenn für den sogenannten Toleranzfaktor  $T$  gilt:

$$T = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \approx 1. \quad (2.1)$$

In diesem Fall stellen  $r_A$ ,  $r_X$  und  $r_B$  die Ionenradien dar. Für  $T = 1$  findet man eine kubische Struktur. Nimmt  $T$  nun ab kommt es zu einer Strukturänderung. Eine rhomboedrische Struktur liegt zwischen  $T = 0,96$  und  $T = 1$  vor. Sinkt der Toleranzfaktor unter

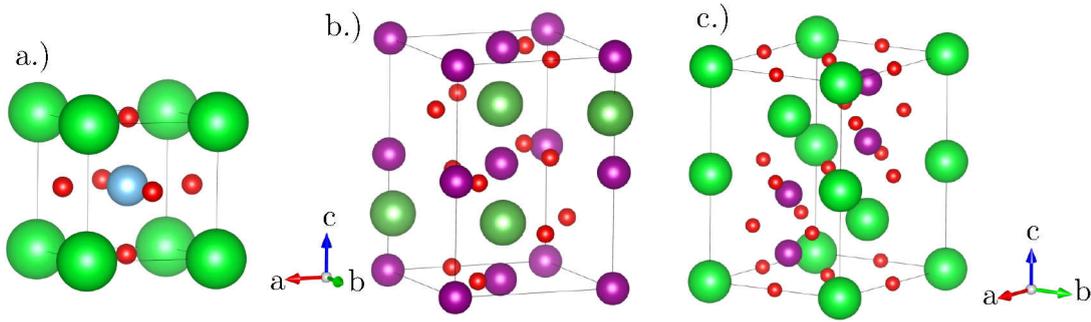


Abbildung 2.1: a.) zeigt die kubische Perowskitstruktur ( $Pm\bar{3}m$ ) von Strontiumtitanat. Die Strontiumionen sind grün, das Titanium blau und die Sauerstoffionen rot dargestellt. Die Gitterkonstanten sind  $a = b = c = 3,91 \text{ \AA}$ . b.) stellt eine orthorhombische Struktur von  $\text{LaMnO}_3$  der Raumgruppe  $Pbnm$  dar, wobei Lanthanionen grün, Manganionen violett und Sauerstoffionen rot dargestellt sind. Die Gitterparameter sind  $a = 5,54 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,75 \text{ \AA}$  und  $c = 7,69 \text{ \AA}$ . c.) beschreibt die hexagonale Struktur ( $P63/m$ ) von  $\text{SrMnO}_3$ , dabei ist  $a = b = 5,45 \text{ \AA}$  und  $c = 9,09 \text{ \AA}$ . Die Strukturdaten sind aus [9] entnommen.

Tabelle 2.1: Elektronenkonfiguration von Lanthan, Strontium, Mangan und Sauerstoff als einzelne Elemente im Grundzustand (links) und in der Verbindung  $\text{LaMnO}_3$  (LMO) bzw.  $\text{SrMnO}_3$  (SMO) (rechts).

Atom	Ion
La: $[\text{Xe}]5d^16s^2$	$\text{La}^{3+}$ : $[\text{Xe}]$
Sr: $[\text{Kr}]5s^2$	$\text{Sr}^{2+}$ : $[\text{Kr}]$
Mn: $[\text{Ar}]3d^54s^2$	$\text{Mn}_{\text{LMO}}^{3+}$ : $[\text{Ar}]3d^4$
	$\text{Mn}_{\text{SMO}}^{4+}$ : $[\text{Ar}]3d^3$
O: $[\text{He}]2s^22p^4$	$\text{O}^{2-}$ : $[\text{He}]2s^22p^6$

$T = 0,96$  so stellt sich eine orthorhombische Struktur ein. Bei  $\text{LaMnO}_3$  stellt sich somit nach Gleichung 2.1 eine orthorhombische Kristallstruktur ein.

## Elektronenkonfigurationen

In Abbildung 2.2 ist das Phasendiagramm von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  gezeigt.  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  sind Endglieder des  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  mit  $x = 0$  für  $\text{LaMnO}_3$  und  $x = 1$  für  $\text{SrMnO}_3$ . Beide Materialien sind unterhalb der Néel-Temperatur Antiferromagneten. Bei beiden Materialien wird das magnetische Moment durch das Übergangsmetall Mangan getragen. Betrachtet man die Elektronenkonfiguration eines Lanthan-, Strontium-, Mangan- und Sauerstoffions (Tabelle 2.1) wird dies auch deutlich.

Lanthan ist eigentlich fast immer positiv dreiwertig (wie alle seltene Erden), während Strontium zweiwertig ist. Sauerstoff hingegen bevorzugt eine negative und zweiwertige



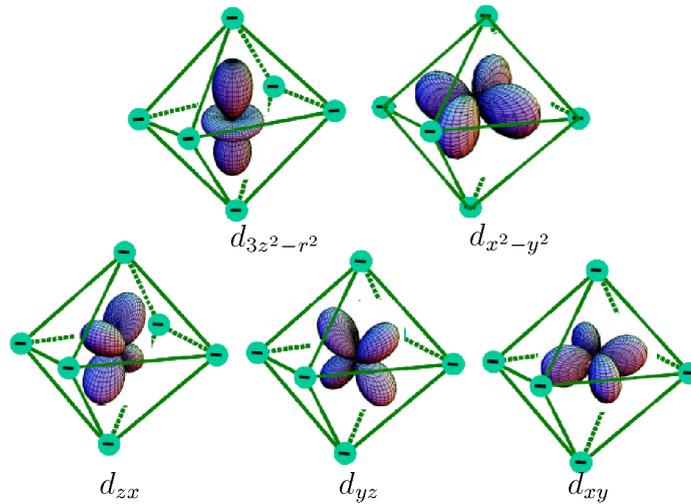


Abbildung 2.3: Kristallfeldeffekt für ein 3d-Metallion wie Mangan in einem Sauerstoffoktaeder. Die Sauerstoffatome werden durch negative Punktladungen an der Ecken des Oktaeders angenähert. Entnommen aus [14].

angegeben werden.  $\hat{H}_{\text{Mn}}(\vec{r})$  stellt hier die Hamiltonoperator des freien Manganions dar.  $V_{\text{O}}$  ist das Potential an den Positionen des Sauerstoffs. Das anisotrope Kristallfeld kann als Störung des kugelsymmetrischen Grundzustands beschrieben werden, da das Kristallfeld nicht so stark ist, dass Energiezustände unterschiedlicher Schalen vermischt werden könnten. Es ändern sich aber die Energieniveaus, was zu einer Aufhebung der zehnfachen Entartung der  $L = 2$  Zustände führt. Das bedeutet, dass der Hamilton-Operator (Gl. 2.2) in der Basis der d-Schale diagonalisiert werden muss, so dass die Eigenwerte, die die Energien der einzelnen Niveaus beschreiben, abgelesen werden können. Die Aufspaltung der fünffachen Entartung der d-Schale zu zwei Niveaus mit zwei- bzw. dreifacher Entartung ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Anhand der Stärke des Kristallfeldes können drei Fälle unterschieden werden. Im schwachen Kristallfeld ist die Spin-Bahn-Kopplung stärker als das Kristallfeld, was zur Gültigkeit der dritten Hundschen Regel führt. Das Kristallfeld kann dann nur noch die Entartung aufheben. Im Fall, dass das Kristallfeld stärker als die Spin-Bahn-Kopplung, aber kleiner als die intraatomare Austauschwechselwirkung ist, so gilt die dritte Hundsche Regel nicht mehr und damit ist  $J$  keine gute Quantenzahl mehr. Es kommt zu einer Mischung der Zustände innerhalb eines  $(L, S)$ -Terms. Ein sehr starkes Kristallfeld liegt im Bereich der quantenmechanischen Austauschwechselwirkung. Da die Austauschwechselwirkung die Grundlage der ersten beiden Hundschen Regeln ist, kann ein starkes Kristallfeld die Hundschen Regeln außer Kraft setzen. Wäre die Ladung der Sauerstoffionen auf einer Kreisoberfläche verteilt, so würde dies zwar die Gesamtenergie des Systems ändern, aber nicht die Entartung der Eigenzustände. Somit ist die Kristallfeldenergie das Ergebnis der Anordnung von Ladungen im Kristall mit geringerer Symmetrie als Kugelsymmetrie um ein Ion mit partiell gefüllter Schale.

Für Atome mit abgeschlossener Schale, die keine Multipolmomente aufweisen, wird keine Wechselwirkung mit dem externen elektrischen Feld erwartet. Bei Atomen mit nicht abgeschlossenen Schalen, bei denen die Entartung der  $2J + 1$  Grundzustandsterme nach

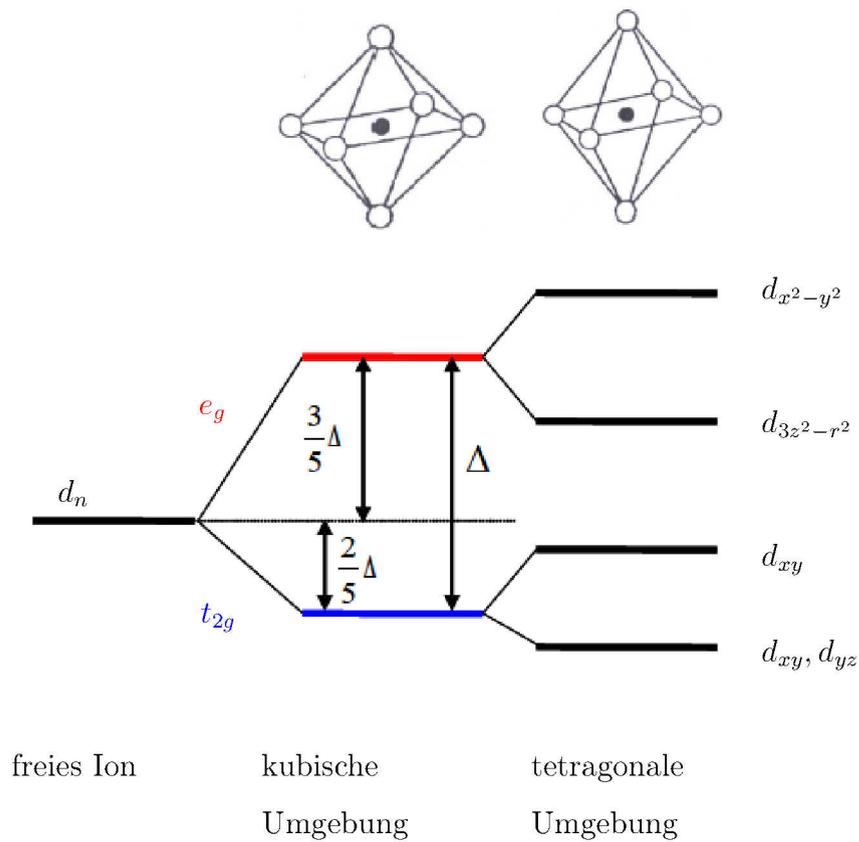


Abbildung 2.4: Aufspaltung der 3d-Zustände bei einem freien Ion, einem Ion das eine oktaedrische Sauerstoffumgebung mit kubischer Symmetrie hat und ein Ion mit einer tetragonalen Symmetrie. Hier ist  $\Delta$  die Energieaufspaltung. Durch die Reduzierung der Symmetrie wird die Entartung der Niveaus teilweise aufgehoben. Aus [14].

der Hundschen Regel durch die Wechselwirkung mit der anisotropen Ladungsverteilung aufgehoben wird, erhält man Kristallfeld-Multipletts (Unterdrückung der L-S- bzw. j-j-Kopplung). Durch den Effekt der Spin-Bahn-Wechselwirkung führt diese Wechselwirkung mit den Ladungsmultipolen zu der Kristallfeld-Anisotropie [13]. Blickt man auf die dargestellten Orbitale in Abbildung 2.3 so kann man sehen, dass die Zustände nicht alle die gleiche Energie haben. Bei den  $d_{zx}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{xy}$  Orbitalen liegen die Orbitale weiter von den Sauerstoffionen im Oktaeder entfernt. Dies führt zu einer niedrigeren Energie, als bei den  $d_{3z^2-r^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$  Orbitalen, bei denen die Orbitale näher an den Sauerstoffionen, bzw. negativen Punktladungen, liegen. Abbildung 2.4 stellt die Entartung bzw. Aufhebung der Entartung für verschiedene Symmetrien dar. Bei einem freien Ion ist die d-Schale fünffach entartet. Eine oktaedrische Umgebung mit kubischer Symmetrie führt zu einer teilweisen Aufhebung der Entartung, wobei das  $t_{2g}$ -Niveau dreifach und das  $e_g$ -Niveau zweifach entartet ist<sup>1</sup>, während eine tetragonale Symmetrie zu einer weiteren Aufspaltung in vier Niveaus führt. In dem nicht eingezeichneten Fall der orthorhombischen Umgebung ergibt sich nach [15] die vollständige Aufhebung der Entartung. Betrachtet man aber eine tetraedische Umgebung, so verhält sich die Aufspaltung umgekehrt zur oktaedrischen Umgebung. Die Kristallfeldaufspaltung liegt bei 3d-Übergangsmetallen im Bereich von einigen Elektronenvolt [eV]. Eine weitere Aufspaltung erfolgt durch eine Verzerrung der kubischen Umgebung in eine tetragonale, womit die Entartungen weiter reduziert werden. Die anisotrope Ladungsverteilung führt zu einer Aufhebung der vollen Rotationssymmetrie, so dass die magnetische Quantenzahl  $M$  keine gute Quantenzahl mehr darstellt. Bis zum jetzigen Zeitpunkt wurden nur die Orbitale diskutiert, nicht aber die Besetzung dieser mit Elektronen. Die Konkurrenz zwischen Hundscher Austauschkopplung und Kristallfeldeffekt kann zu interessanten physikalischen Eigenschaften führen. Dies wird nun am Beispiel eines  $Mn^{3+}$ -Ions behandelt. Nach den obigen Betrachtungen der Valenzen (s. Tabelle 2.1) erhält das dreiwertige Manganion einen Spin von  $S = 2$ , es liegen also alle Spins parallel. Die Besetzung der Orbitale erfolgt dabei nach den Hundschen Regeln. Je nach Stärke der Kristallfeldaufspaltung kommt es aber zu einer anderen Spinkonfiguration. Die Darstellung beider möglichen Spinkonfigurationen ist in Abbildung 2.5 abgebildet. Ist die Hundsche Austauschkopplung größer als die Kristallfeldaufspaltung behält die dritte Hundsche Regel ihre Gültigkeit, so dass ein Hochspin-Zustand entsteht, was eine Folge des intra-atomaren Austausches zwischen orthogonalen Orbitalen ist [15]. Übersteigt die Kristallfeldaufspaltung die Austauschkopplung, so bevorzugt das System eine Niederspin-Anordnung. Das Kristallfeld beeinflusst also massiv die Spinkonfiguration des Manganions. Der Energieabstand zwischen dem  $t_{2g}$ -und dem  $e_g$ -Zustand liegt bei etwa 2 eV, wobei die Hundsche Austauschwechselwirkung bei ca. 4 eV liegt, so dass sich in der Regel ein Hochspinzustand einstellt. Die oktaedrische Umgebung des Manganions führt noch zu einem weiteren Effekt, der für die Physik der komplexen Übergangsmetalloxide wichtig ist. In erster Näherung können viele Eigenschaften mittels des Einzelband-Hubbard-Hamiltonoperators [14] beschrieben werden. Dieser einfache Operator enthält bereits reichhaltige Physik [8].

---

<sup>1</sup>Die Bezeichnung der obigen Terme kommt aus der Gruppentheorie und erfolgt somit nach der irreduziblen Darstellung der Punktsymmetriegruppe.

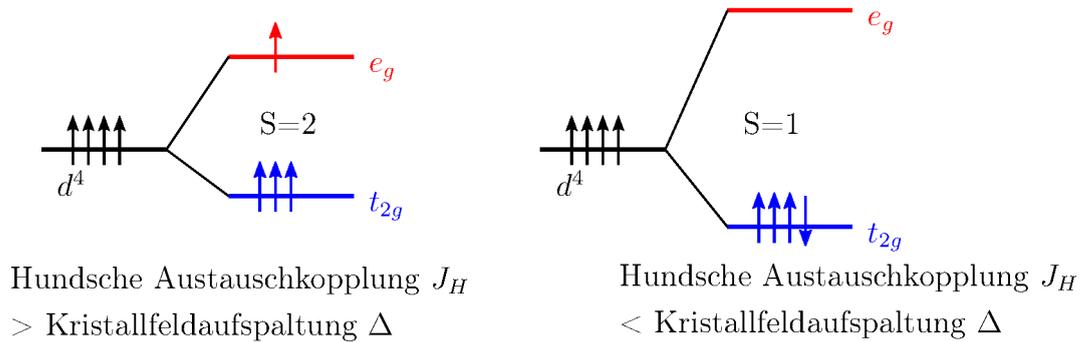


Abbildung 2.5: Besetzung der Niveaus bei konkurrierender Hundscher Austauschkopplung und Kristallfeldaufspaltung. Links ist der Hochspin-Zustand und rechts der Niederspin-Zustand abgebildet.

### Jahn-Teller-Effekt.

Ein weiterer interessanter Effekt ist der Jahn-Teller-Effekt. Die  $e_g$ - bzw. die  $t_{2g}$ -Orbitale sind zweifach bzw. dreifach entartet. Das Jahn-Teller-Theorem [13] besagt nun: „Ist die Symmetrie des Kristallfeldes so hoch, dass der Grundzustand des Ions orbital entartet ist, so ist es energetisch von Vorteil, dass sich das Kristallgitter verzerrt, um die orbitale Entartung aufzuheben.“ Für einen zeitumkehrinvarianten Hamilton-Operator heißt das, dass die Eigenzustände eines Systems mit ungerader Elektronenzahl mindestens zweifach entartet sind (Kramers-Entartung). Nur wenn die Symmetrie höher ist, so dass eine weitere Entartung auftritt (symmetriebedingt), kann der Jahn-Teller-Effekt mit einer entsprechenden Gitterverzerrung eintreten. Der Jahn-Teller-Effekt führt demnach zu einer Aufhebung bzw. Verringerung der Entartung der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitalen. Dabei fällt die zweifache Entartung des  $e_g$ -Orbitals vollständig weg und das dreifach entartete  $t_{2g}$ -Orbital spaltet in zwei Niveaus auf, wobei das niedrigere immer noch zweifach entartet ist. Der Jahn-Teller-Effekt kann durch eine Energiebetrachtung abgeleitet werden. Nach [14] ergibt sich für die elastische Energie durch die Verzerrung des Oktaeders (kooperativer Jahn-Teller-Effekt)

$$E_{\text{elas}} \propto \alpha(\delta z)^2.$$

Durch die Aufspaltung des  $e_g$ -Orbitals wird die Energie

$$E_{\text{elek}} \propto -\beta \cdot \delta z$$

gewonnen, was zu einer Gesamtenergie von

$$E_{\text{ges}} = \alpha(\delta z)^2 - \beta \cdot \delta z$$

führt. Hier sind  $\alpha$  und  $\beta$  Proportionalitätskonstanten,  $\delta z$  beschreibt die Verzerrung des Oktaeders. Da der Grundzustand durch das Energieminimum bestimmt wird, erhält man durch Ableiten der Gesamtenergie und Null setzen als Lösung die Verzerrung

$$\delta z = \frac{\beta}{2\alpha}.$$

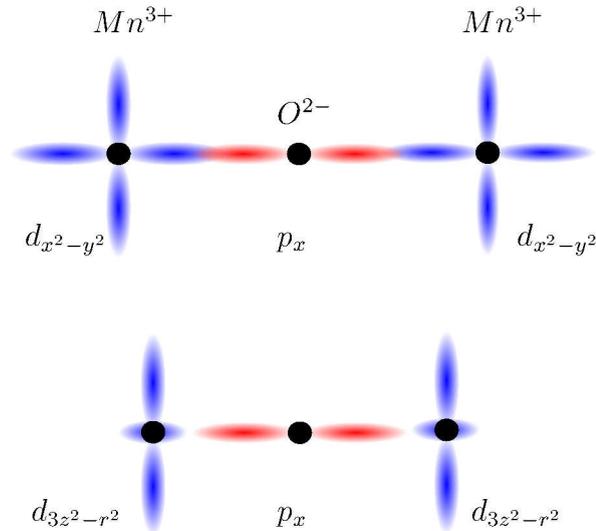


Abbildung 2.6: Darstellung des Superaustausches zwischen zwei  $Mn^{3+}$ -Ionen über ein  $O^{2-}$ -Ion. Das Hüpfmatrixelement ist bei der oberen Abbildung höher als bei der unteren, aus [14].

Bei dem kooperativen Jahn-Teller-Effekt tritt im Kristallgitter ein regelmäßiges Muster von Verzerrungen auf, was zu einem Phasenübergang mit Erniedrigung der Symmetrie führt. Für das Minimieren der elastischen Wechselwirkung wird sich ein Zustand orbitaler Ordnung einstellen, bei dem im Kristall die Elektronenorbitale periodisch besetzt werden. Ein weiterer Effekt, der zu einer orbitalen Ordnung führen kann, ist ein Austauschprozess, der Spin und orbitale Freiheitsgrade beinhaltet. Erweitert man nun das Einzelband-Hubbard-Modell, so dass an jedem Platz zwei entartete Orbitale zugelassen sind, wird auch die doppelte Besetzung mit Elektronen der gleichen Spinrichtung an einem Platz möglich. Dabei muss wieder die Hundsche Austauschkopplung berücksichtigt werden. Die Abbildung 2.6 zeigt den Superaustausch zwischen zwei Manganionen, der über ein Sauerstoffion vermittelt wird. Die Hüpfmatrixelemente (Hubbard-Modell, siehe z.B. [14]) sind nun für zwei unterschiedliche Orbitale verschieden, da der Überlapp der Wellenfunktionen eine entscheidende Rolle spielt. Dies kann zu unterschiedlichen orbitalen Ordnungen führen und damit den Magnetismus in solchen Systemen bestimmen. Im  $Mn^{4+}$ , das bei  $SrMnO_3$  vorliegt, sind die drei  $t_{2g}$ -Zustände besetzt. Dies ist mit der kubischen Symmetrie des Sauerstoff-Oktaeders zu vereinbaren. Bei einem  $Mn^{3+}$ -Ion in  $LaMnO_3$  ist der Jahn-Teller-Effekt beobachtbar, somit tritt eine Jahn-Teller-Verzerrung des Oktaeders auf. Diese Verzerrung führt zu einer Term aufspaltung der  $e_g$ -Zustände von etwa 0,6 eV.

Innerhalb der in Abbildung 2.7 gezeigten Ebenen stehen bei dem  $LaMnO_3$  die  $e_g$ -Orbitale senkrecht zueinander, somit wird eine ferromagnetische Spinordnung erwartet. Zwischen den Ebenen weisen die  $e_g$ -Orbitale nur geringen Überlapp mit den Sauerstoff-p-Orbitalen auf, was zu einer dominierenden antiferromagnetischen Superaustausch-Wechselwirkung zwischen den  $t_{2g}$ -Orbitalen führt. Die Vorhersage des Vorzeichens der Wechselwirkung kann in vielen Fällen mit der Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln vorhergesagt werden [15]. Die obigen Effekte bestimmen die physikalischen Eigenschaften des Systems

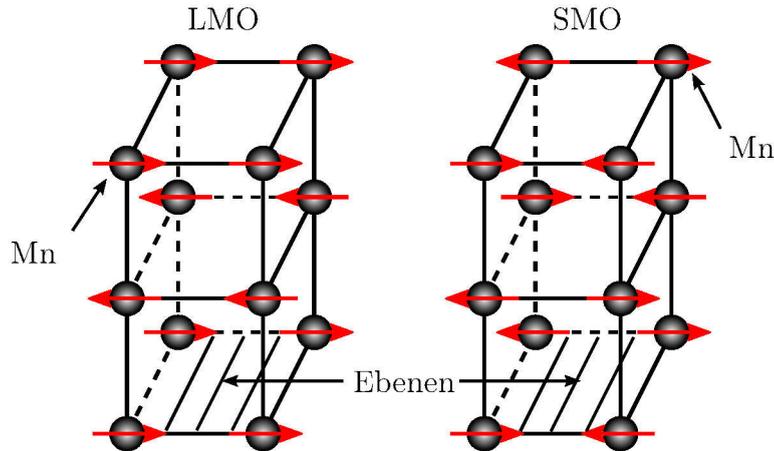


Abbildung 2.7: Darstellung der unterschiedlichen Spinkonfigurationen eines A-Typ- ( $\text{LaMnO}_3$  (LMO)) und G-Typ-Antiferromagneten ( $\text{SrMnO}_3$  (SMO)). Gezeigt sind nur die Manganatome, die das magnetische Moment tragen.

stark. Gerade bei den Dünnschichten werden diese Effekte deutlich, da aufgrund des Schichtwachstums Verzerrungen induziert werden können. Song et al. haben den Jahn-Teller-Effekt in dünnen Schichten aus  $\text{LaMnO}_3$  in [16] untersucht. Nach den obigen Einflüssen auf die Magnetisierung von  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  ergeben sich antiferromagnetische Ordnungen. Sie besitzen aber eine unterschiedliche Spinkonfiguration.  $\text{LaMnO}_3$  ist ein A-Typ-Antiferromagnet. Bei dem  $\text{SrMnO}_3$  führt die orbitale Konfiguration zu einem G-Typ-Antiferromagneten (Abbildung 2.7).

## 2.3 Dünne Schichten und Schichtsysteme

Der Abschnitt 2.2 hat die wichtigsten physikalischen Effekte aufgezeigt, die in Übermetalloxiden auftreten können. Nachdem nun das Volumenmaterial behandelt wurde, schauen wir uns dünne Schichten und Schichtsysteme an.

Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Grenzflächen zwischen  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$ , die als Schichtsystem präpariert werden. Bei der Kombination dieser zwei Antiferromagneten tritt in den Grenzbereichen der verschiedenen Lagen Ferromagnetismus auf. Durch verschiedenen Valenzen der Manganionen ( $\text{Mn}^{3+}$  ( $\text{LaMnO}_3$ ) und  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\text{SrMnO}_3$ )) kommt es zur Ausprägung von ferromagnetischen Momenten [4], da beide Valenzen in Grenzbereichen koexistieren. In den Grenzflächen kommt es zu einer geringfügigen Interdiffusion, bei der die Lanthan- bzw. die Strontiumatome in die jeweils andere Schicht diffundieren. Die unterschiedlichen Valenzen eröffnen einen weiteren Weg für den Elektronentransport. Auch bei atomar scharfen Grenzflächen kann dieser Effekt beobachtet werden, da sich die unterschiedlichen Ionen in der Grenzfläche der beiden Materialien gegenseitig beeinflussen. Die dann auftretende Wechselwirkung ist die Doppelaustausch-Wechselwirkung, die nur zwischen Übergangsmetallen verschiedener Valenzen auftritt. Sie existiert bei den reinen Materialien nicht. Die  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Elektronen sind durch die Hundische Austauschwechselwirkung sehr stark gekoppelt, so

dass der Transfer eines Elektrons von einem  $\text{Mn}^{3+}$  zu einem  $\text{Mn}^{4+}$  nur dann stattfindet, wenn die Spins der  $t_{2g}$ -Elektronen in beiden Ionen parallel gerichtet sind. Für antiparallele Orientierung der  $t_{2g}$ -Elektronen wird der Sprungprozess der  $e_g$ -Elektronen unterdrückt. Aus diesem Grund ist der Doppelaustausch in diesem Fall ferromagnetisch. Ein weiterer möglicher Grund für die Ausbildung von ferromagnetischen Momenten sind Gitterverzerrungen.

Dieser Abschnitt zeigt den aktuellen Stand der Forschung und beinhaltet eine Einführung in das Schichtsystem.

### 2.3.1 Grenzflächenmagnetismus

Das Phänomen der ferromagnetischen Grenzflächen wurde von May et al. untersucht [4]. Die Vielschichtsysteme wurden mittels einer MBE-Anlage mit Ozongenerator (s. Kapitel 3.1.1) hergestellt. Mit Hilfe von polarisierter Neutronenreflektometrie wurde der Grenzflächenmagnetismus bestätigt, wobei Unterschiede zwischen beiden möglichen Grenzflächen (Grenzfläche  $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3/\text{LaMnO}_3$ ) gefunden wurden. Die hergestellten Schichten wurden dann mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht, um die Struktur der Grenzflächen zu bestimmen. In Abbildung 2.8 a.) ist eine solche Aufnahme gezeigt. Mit Hilfe dieser Untersuchung wurde festgestellt, dass die Grenzflächen unterschiedliche Rauigkeiten aufweisen. Die  $\text{SrMnO}_3$ -Schicht schließt mit einer glatten Grenzfläche ab, hingegen zeigt die Oberfläche der abgeschlossenen  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht eine große Rauigkeit. Eine wesentliche Schlussfolgerung der Arbeit der Gruppe um May ist, dass der Magnetismus in den Grenzflächen durch die strukturellen Asymmetrien der hergestellten Schichtsysteme beeinflusst wird. Wie in Abbildung 2.8 b.) dargestellt, ist der Verlust der Magnetisierung an der  $\text{SrMnO}_3/\text{LaMnO}_3$ -Grenzfläche durch die hohe Rauigkeit von ca. vier Monolagen bedingt. Die andere Grenzfläche weist Rauigkeiten im Bereich

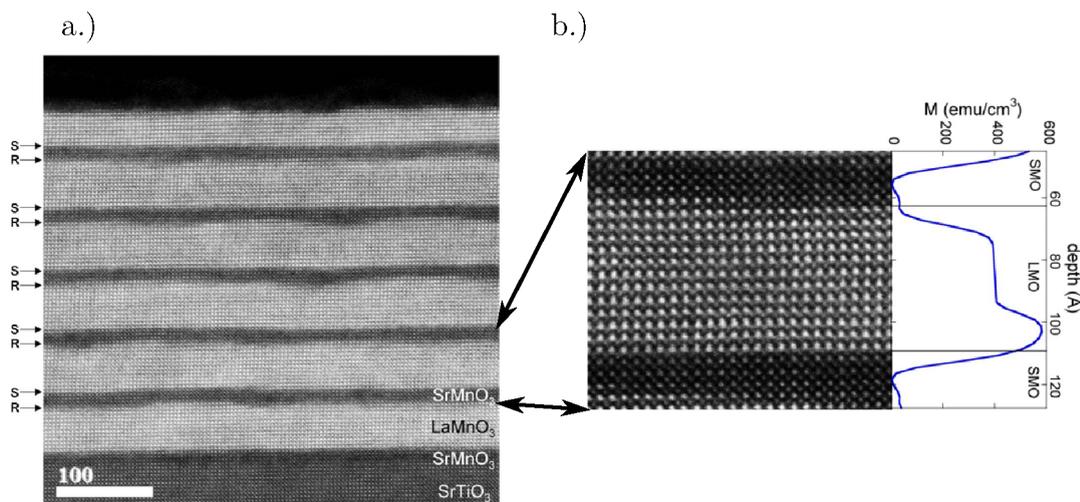


Abbildung 2.8: a.) zeigt eine Aufnahme mit einem Transmissionselektronenmikroskop eines  $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ -Schichtsystems, dabei steht R für eine raue und S für eine glatte Grenzfläche. b.) zeigt einen Ausschnitt aus a.) in Kombination mit den Daten der Magnetisierung der polarisierten Neutronenreflektometrie. Entnommen aus [4].

von ca. einer Monolage auf und dadurch erhält diese Grenzschicht eine höhere Magnetisierung. Mögliche Ursache für eine Verringerung der in-plane Magnetisierung sind die Beiträge der magnetischen Anisotropie in einem solchen System. Die Anisotropien führen zu Verkippungen der Spins, so dass der Anteil, der in der Ebene liegt, verringert wird. Eine großen Beitrag erhält die Form- und Grenzflächenanisotropie (s. Abschnitt 2.1). Die Schwächung der Magnetisierung wird auch magnetische Rauigkeit genannt.

### 2.3.2 Magnetismus in Lanthanmanganat

Der im Idealfall vorliegende A-Typ-Antiferromagnetismus des  $\text{LaMnO}_3$  kann unter bestimmten Umständen teilweise in einen Ferromagnetismus geändert werden. Der Verlauf der Magnetisierung aus Abb. 2.8 b.) zeigt, dass die Netto-Magnetisierung nicht wie erwartet gegen Null läuft (Bei einem Antiferromagneten stehen die Spins immer alternierend, so dass die Netto-Magnetisierung verschwinden sollte.). Bei einem Antiferromagneten sollte, ohne angelegtes Feld, die Gesamtmagnetisierung verschwinden, was im  $\text{LaMnO}_3$  als Dünnschicht anscheinend nicht der Fall ist. Hingegen zeigt das  $\text{SrMnO}_3$  als Dünnschicht eine verschwindende Magnetisierung. Dieser Effekt wurde von Kim und Christen in [17] untersucht. Sie haben Dünnschichtsysteme mittels Laserstrahlverdampfen (pulsed-laser Deposition (PLD)) hergestellt. Kim und Christen haben Proben mit verschiedenen Reaktionsgasmischungen angefertigt. Bei der Auswertung dieser Proben fanden sie heraus, dass die Kristallstruktur des  $\text{LaMnO}_3$  von der Sauerstoffsättigung abhängt. Dabei kann sich die Struktur, durch Erhöhen des Sauerstoffes in der Probe, von orthorhombisch ( $Pbnm$ ) zu rhomboedrisch verzerrter kubischer Struktur ( $Pm3m$ ) bis hin zu rhomboedrischen Struktur ( $R3c$ ) verändern. Gerade bei dünnen Schichten aus  $\text{LaMnO}_3$ , die auf  $\text{SrTiO}_3$  als Substrat gewachsen wurden, kommt es zu Verzerrungen, da der Schicht die kubische Struktur des Substrates aufgezwungen wird (Abschnitt 4.1). Wie schon oben erläutert, führt der kooperative Jahn-Teller-Effekt und die orbitale Ordnung zu einer antiferromagnetischen Ordnung (A-Typ) im Grundzustand eines  $\text{LaMnO}_3$  mit der richtigen Stöchiometrie. Da reale Strukturen von der behandelten idealen Struktur abweichen, erhält das  $\text{LaMnO}_3$  ein magnetisches Moment. Der Grund dafür ist nicht geklärt. Kim und Christen vermuten, dass dies durch Verkantungen der Spins oder durch Phasenseparation in kleine ferromagnetische Bereiche mit einer antiferromagnetischen Matrix geschieht. Gerade  $\text{LaMnO}_3$ -Dünnschichten sind ferromagnetisch, was unter anderem an Abweichungen von der richtigen Stöchiometrie liegt. Diese Selbstdotierung führt zu gemischten Valenzen ( $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$ ), um die Ladungsneutralität zu wahren, was zu einer Koexistenz von Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus führt (s. Abschnitt 2.2). In Abbildung 2.9 sind Magnetisierungskurven verschiedener Proben gezeigt, die mit verschiedenen Sauerstoffanteilen im Reaktionsgas hergestellt wurden. Diese wurden während des Abkühlens der Probe bei einem angelegten Feld von 2 kOe gemessen. Es wurden Proben gewählt, die mit unterschiedlichen Sauerstoffanteilen hergestellt wurden. Bei steigendem Sauerstoffanteil verschiebt sich die Curie-Temperatur zu höheren Temperaturen, wobei sich auch die Sättigungsmagnetisierung erhöht.

Nicht nur die Anwesenheit von Grenzflächen führt zu ferromagnetischen Verhalten, sondern auch Verzerrungen und Abweichungen von der richtigen Stöchiometrie des  $\text{LaMnO}_3$ . Dass der Magnetismus in  $\text{LaMnO}_3$  nicht nur auf die Grenzflächen beschränkt ist, wird

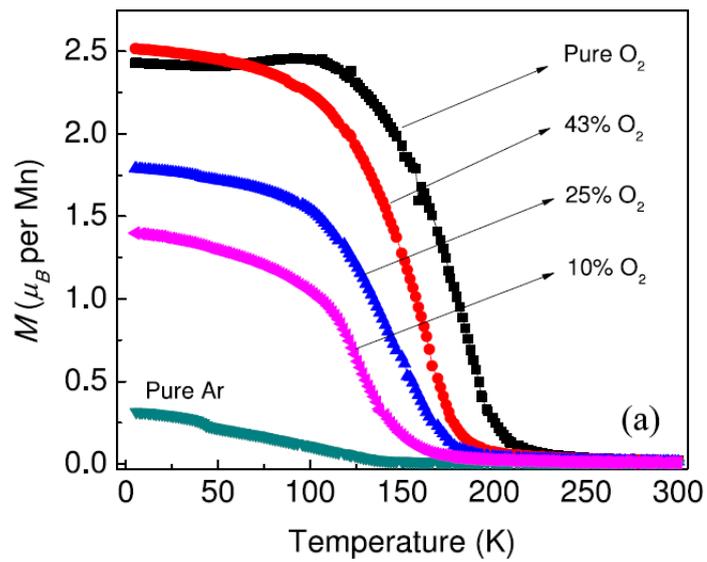


Abbildung 2.9: Temperaturabhängige Magnetisierungskurven (Field-cooled) bei 2 kOe und unterschiedlichen Sauerstoffanteilen in Argon. Entnommen aus [17].

auch aus den Neutronendaten in Abbildung 2.8 deutlich, während die Magnetisierung in  $\text{SrMnO}_3$  Werte um Null annimmt.

# Kapitel 3

## Experimentelle Methoden

Die Herstellung von dünnen Schichten mittels Molekularstrahlepitaxie ist eines der ältesten Verfahren. Die Funktionsweise einer MBE-Anlage, bei der reine Elemente thermisch verdampft werden, lässt eine Vielzahl an Möglichkeiten zu. Zum einen können die unterschiedlichsten Elemente verdampft und kombiniert werden, so dass durch Kodeposition von mehreren Elementen fast jede beliebige Verbindung geschaffen werden kann. Zum anderen können Schichten in hoher Qualität und niedrigen Schichtrauigkeiten präzise, bis auf eine Monolage, gewachsen werden. Gerade bei der Suche nach neuartigen Materialkombination ist diese Methode in der aktuellen Forschung unverzichtbar geworden. In Abschnitt 3.1 wird auf die Theorie und den Aufbau der verwendeten Anlage eingegangen. Zur Untersuchung der Schichten werden verschiedene Streumethoden benutzt. Die Streuung ist in der Physik der kondensierten Materie eine häufig genutzte Methode zur strukturellen Untersuchung einer kristallinen Probe, wobei zwischen volumensensitiven und oberflächensensitiven Methoden unterschieden wird. Für verschiedene Eigenschaften des Festkörpers werden unterschiedliche Teilchen als Sonden eingesetzt, dabei kommen Neutronen, Photonen und Elektronen in Frage. Prinzipiell wird bei den Streuprozessen zwischen elastisch (ohne Energieübertrag) und inelastisch unterschieden. Die hier verwendeten Methoden kommen, in guter Näherung, ohne die Betrachtung von inelastischen Stoßprozessen aus. Elektronen werden aufgrund ihrer geringen Eindringtiefe in Materie für oberflächensensitive Streuung eingesetzt. In dieser Arbeit wurde zur Oberflächenanalyse ein LEED (Low Energy Electron Diffraction, Abschnitt 3.2.3) und ein RHEED (Reflected High Energy Electron Diffraction, Abschnitt 3.2.2) benutzt. Zur strukturellen Aufklärung wird Röntgenstrahlung benutzt, deren Eindringtiefe eine Untersuchung des Kristallvolumens zulässt. Abschnitt 3.3 widmet sich der Röntgenstreuung, im speziellen der Röntgenreflektometrie. Neutronen sind neutrale Teilchen deren Eindringtiefe nicht von der Anzahl der Elektronen in der Atomschale abhängt und daher sehr groß ist. Neutronen tragen ein magnetisches Moment, so dass sie ideal für Streuung an magnetischen Strukturen sind, wobei die Energie und damit die Wellenlänge der Neutronen auf die zu untersuchende Struktur eingestellt ist. In dem hier vorliegenden Fall ist Neutronenreflektometrie mit dem Reflektometer D17 am Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble geplant gewesen(Abschnitt 3.5). Die Neutronenreflektometrie hätte uns Einblick in das Tiefenprofil der Magnetisierung der Grenzflächen unserer Proben gegeben. Anstelle der Neutronenreflektometrie wurde ein Ansatz gewählt, mit dem es möglich ist mit Hilfe eines

SQUID-Magnetometer Informationen zu erhalten.

### 3.1 Molekularstrahlepitaxie für Oxide

Zur Herstellung der Schichtsysteme in dieser Arbeit wurde eine Molekularstrahlepitaxie-Anlage für Oxide von DCA Instruments verwendet, die mit einer Sauerstoffplasmaquelle ausgestattet ist, um die gewünschten Oxide herstellen zu können. Die Molekularstrahlepitaxie ist ein physikalisches<sup>1</sup> Verfahren, bei dem Elemente aus verschiedenen Quellen thermisch verdampft werden. Diese können sich als freie Teilchen in einer Vakuumkammer ungehindert in Richtung Substrat ausbreiten und schließlich auf diesem kondensieren. Die nachfolgenden Abschnitte beschäftigen sich mit dem Aufbau der MBE-Anlage, der Theorie des Schichtwachstums und der Ratenmessung. Dabei wird der Ratenmessung besondere Aufmerksamkeit geschenkt, da diese wichtig und maßgeblich für die Herstellung stöchiometrischer Dünnschichtsysteme ist.

#### 3.1.1 Aufbau der Oxid-MBE

Die verwendete Molekularstrahlepitaxie-Anlage besteht aus einer Hauptkammer, einer Buffer-Line und einer Schleuse. Eine Skizze und eine technische Zeichnung der Hauptkammer ist in Abbildung 3.1 abgebildet. Für das nötige Ultrahochvakuum von  $10^{-10}$  bis  $10^{-11}$  Torr in der Hauptkammer sorgt eine Turbomolekularpumpe mit einer Scrollpumpe als Vorpumpe. Zusätzlich ist eine Kryopumpe vorhanden. Während des Wachstum wird der Druck mit einem  $\text{LN}_2$ -Kryoschild<sup>2</sup> verbessert. Dieses befindet sich um die obere

<sup>1</sup>Auch PVD - Verfahren genannt (physical vapour deposition (physikalische Gasphasenabscheidung)).

<sup>2</sup> $\text{LN}_2$  = flüssiger Stickstoff.

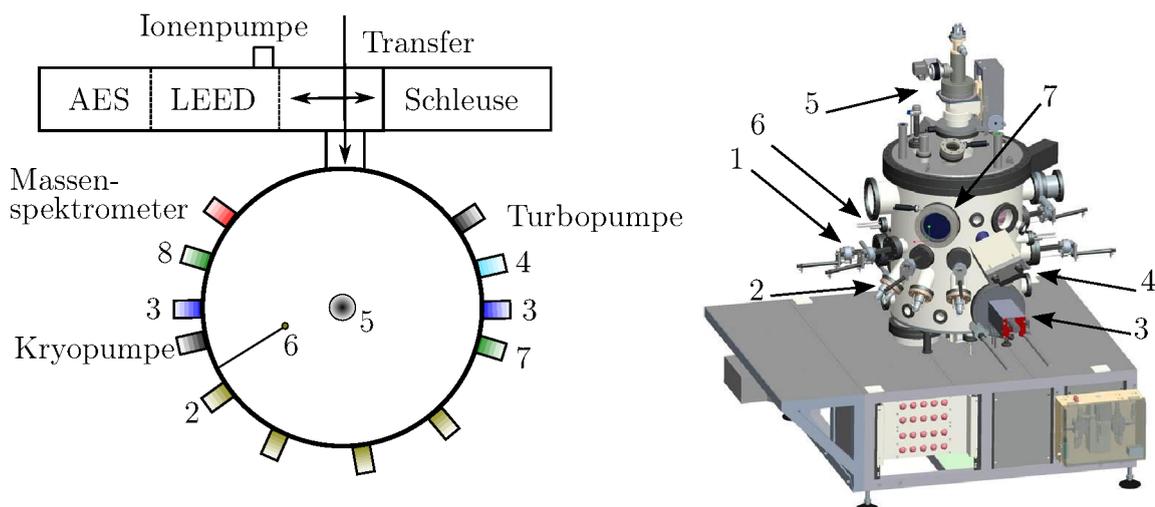


Abbildung 3.1: Links ist eine Skizze und rechts eine technische Zeichnung der verwendeten MBE M600 Hauptkammer von DCA Instruments gezeigt: 1: Shutter, 2: Effusionszellen, 3: Elektronenkanone, 4: Sauerstoffplasmaquelle, 5: Manipulator und Heizelement, 6: Schwingquarz, 7: RHEED-Schirm. Aus [18].

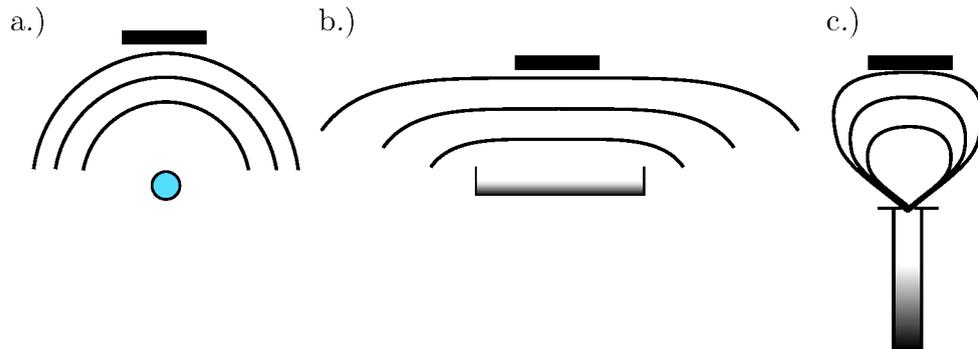


Abbildung 3.2: Darstellung dreier unterschiedlicher Effusionszellentypen. In a.) ist eine Punktquelle, in b.) ein ausgedehnter Tiegel und in c.) das Prinzip der Knudsenzelle gezeigt.

Hälfte der Kammer und sorgt dafür, dass Atome von der Probenkammer nicht reflektiert bzw. mehrfach gestreut, sondern adsorbiert werden. Die UHV Bedingungen sorgen für eine genügend große mittlere freie Weglänge<sup>3</sup>, so dass die verdampften Atome ungehindert von den Quellen zum Substrat gelangen können. Zusätzlich sorgt das Vakuum für ein Minimum an Fremdatomen, die die wachsende Schicht verunreinigen und das Schichtwachstum behindern bzw. verschlechtern könnten. Des Weiteren ist ein Massenspektrometer zur Kontrolle der Partialdrücke installiert. Zwischen der Hauptkammer und der Schleuse ist die Buffer-Line angeschlossen, die mit einem LEED-System und einem Augerspektrometer (AES) ausgestattet ist. Die Buffer-Line steht ebenfalls unter Ultrahochvakuumbedingungen, die mit Hilfe einer Ionengetterpumpe erzeugt werden. Somit ist es möglich die gewachsenen Proben direkt zu untersuchen, ohne sie vorher aus dem Vakuum zu entfernen. Ein Transfersystem ermöglicht den Transport der Proben zu den jeweiligen Stationen. Die Schleuse ist mit einer Turbomolekularpumpe und ebenfalls mit einer Scrollpumpe als Vorpumpe ausgestattet. Diese lässt Drücke bis zu  $10^{-8}$  Torr zu, so dass Proben eingeschleust und anschließend in die Buffer-Line transferiert werden können. Die Schleuse kann dabei bis  $200^{\circ}\text{C}$  ausgeheizt werden, um schnellstmöglich den Basisdruck zu erreichen.

Die Hauptkammer besitzt sechs Effusionszellen und zwei Elektronenstrahlverdampfer mit jeweils vier Tiegeln als Quellen. Für die Halterung, Heizung und Rotation der Probe ist ein Probenmanipulator vorhanden. Dieser kann Substrate in verschiedenen Haltern aufnehmen und bis zu  $1000^{\circ}\text{C}$  heizen. Die verwendeten Elemente werden in dem hier vorliegenden Fall aus den Effusionszellen verdampft. Ein geeigneter Tiegel, Wolfram für Lanthan und Aluminiumoxid für Strontium und Mangan, wird mittels einer stromdurchflossenen Heizwendel erwärmt bis die jeweiligen Elemente verdampfen. Die verwendete Art von Effusionszelle wird auch Knudsenzelle genannt. Der typische Aufbau einer Knudsenzelle ist in Abbildung 3.2 c.) gezeigt. Ein tiefer Tiegel ist wichtig, um einen gerichteten Strahl in Richtung Substrat zu erzeugen. Die Knudsenzelle unterscheidet sich von einer als punktförmig angenommenen Quelle (Abb. 3.2 a.)). Von so einer Quelle breitet sich der Molekularstrahl auf einer Kugelfläche aus, sodass ein großer Teil des verdampften Materials nicht auf dem Substrat abgeschieden wird, da das Substrat nur einen kleinen

<sup>3</sup>Bei einem Druck von  $10^{10}$  Torr liegt die mittlere freie Weglänge in der Größenordnung von  $10^3$  m.

Teil der Kreisoberfläche abdeckt. Als Konsequenz ist die Schichtdicke auf einem ebenen Substrat nicht homogen. Eine Lösung für die Schichtdickeninhomogenität ist ein ausgehnter Tiegel, der in Abbildung 3.2 b.) abgebildet ist. Die Ausdehnung des Tiegels kann als Überlagerung von vielen Punktquellen angesehen werden. Durch diese Superposition von vielen Kugelflächen entsteht eine ebene Front des Materials in Richtung Substrat. Das Problem bei einem solchen Typ liegt in der homogenen Beheizung des Tiegels und dass viel Material verschwendet wird, welches das Substrat nicht erreicht. In einer Knudsenzelle ist der Molekularstrahl auf das Substrat gerichtet und hängt von der Geometrie der Zelle ab. Die verdampften Teilchen stoßen an den Wänden des Tiegels und verlassen ihn durch eine Blende, wodurch der Molekularstrahl stark gerichtet wird. Außerdem spielt der Abstand von Effusionszelle zum Substrat eine entscheidende Rolle für die Homogenität der Schicht. Dies kann einfach erklärt werden. Bei einem großen Abstand ist die Krümmung einer Kugeloberfläche bzw. des Kegels kleiner, sodass die Unterschiede in der Dicke des Materials auf dem Substrat geringer ausfallen. Nur bei unendlich großem Abstand verschwindet die Krümmung vollständig. Kleine Abweichungen in der aufgedampften Schichtdicke kann das System durch Oberflächendiffusion beheben, um eine homogene Schicht zu erhalten. Eine weitere, technische Möglichkeit für die Verbesserung der Homogenität ist die Probenrotation während des Wachstums. Mit den technischen Gegebenheiten der verwendeten MBE ist es möglich einen zwei-Zoll-Wafer homogen zu bedampfen.

Die einzelnen Effusionszellen können durch Shutter verdeckt werden. Die nötigen Temperaturen bzw. Raten werden mit Hilfe einer Quarzwaage bestimmt. Zur in-situ Wachstumskontrolle ist ein RHEED installiert, das in Abschnitt 3.2.2 erklärt wird.

Für die Erzeugung von elementarem Sauerstoff wird eine Plasmaquelle verwendet. Diese erzeugt durch eine an einer Spule angelegte hochfrequente Spannung ein Plasma. In dem Plasma wird der molekulare Sauerstoff  $O_2$  zu atomarem Sauerstoff  $O^{x-}$  aufgespalten und anschließend in Richtung Probe beschleunigt. Der atomare Sauerstoff ist sehr reaktiv, da keine Energie mehr aufgewendet werden muss, um die Sauerstoffatome zu trennen.

### 3.1.2 Theorie des Wachstums

Beim Wachstum von dünnen Schichten spielen eine Reihe von thermodynamischen Parameter und Mechanismen, wie die Oberflächendiffusion, eine große Rolle. Daher werden in diesem Abschnitt die Grundlagen des Schichtwachstum nach [19] erklärt, um Eigenschaften, wie die Oberflächenrauigkeit der gewachsenen Schichten zu verstehen.

#### Elementarprozesse auf Oberflächen

Nach dem Verdampfen der gewünschten Atome kommt es zu einer Annäherung dieser an eine kristalline Festkörperoberfläche, dem Substrat. Die Atome des verdampften Materials treten dann mit den Substratatomen in Wechselwirkung. Dabei existiert in einem bestimmten vertikalen Abstand von der Oberfläche und in jeder beliebigen lateralen Position ein energetisches Minimum für die auftreffenden Teilchen [19]. Der absolute Wert dieses Minimums ist von der lateralen Position auf der Oberfläche abhängig, was zu einer Variation des Energieminimums in Abhängigkeit von der lateralen Position führt. Diese Variation führt zu einer Potentialenergieoberfläche, nach der die Atome ein Energieminimum finden. Wenn der zufällige Auftreffort eines Atoms nicht mit dem Minimum in

dem oben genannten Potential zusammenfällt, gibt das nur schwach gebundene Atom innerhalb weniger Gitterschwingungen seine Energie ab und findet in der gleichen Zeit ein geeignetes Potentialminimum, so dass aus dem freien Atom ein Adsorbat wird. Im Gegenzug der Energieabgabe an den Festkörper kann auch Energie aus dem Phononenspektrum des Festkörpers an die Adsorbate übertragen werden. Diese Energiezufuhr ist mit der Frequenz der Phononen getaktet und beeinflusst alle weiteren elementaren Prozesse. Alle adsorbierten Teilchen sind in einem zweidimensionalen Phasenzustand an der Oberfläche gebunden (entspricht einem vertikalen Energieminimum), können aber durch Energieaufnahme aus dem Substrat leicht verschoben werden und in ein anderes laterales Minimum gelangen. Um solche Bewegungen durchzuführen müssen die Adatome die Potentialberge der Potentialenergieoberfläche überwinden. Das Überwinden eines Potentialbergs geschieht mit der Frequenz

$$\nu_d = \nu_0 e^{-\frac{E_d}{k_b T_s}},$$

wobei  $E_d$  die Aktivierungsenergie (Höhe der Potentialberge),  $T_s$  die Substrattemperatur und  $\nu_0$  die Frequenz der Gitterschwingung ist, die zwischen  $10^{12}$  Hz und  $10^{13}$  Hz liegt (Arrhenius-Gesetz) [19].

Ein weiterer Prozess ist die Desorption der lose gebundenen Atome auf der Oberfläche. Aus dem thermischen Reservoir des Substrates kann die sogenannte Desorptionsenergie  $E_{des}$  aufgebracht werden. Diese entspricht der Adsorptionsenergie  $E_a$  mit umgekehrten Vorzeichen. Somit folgt für den Fall der Desorption

$$\nu_{des} = \nu_0 e^{-\frac{E_{des}}{k_b T_s}},$$

was der Frequenz der Desorptionsereignissen entspricht. Die Periode  $\tau = \frac{1}{\nu}$  entspricht der Zeit zwischen zwei Ereignissen im jeweiligen Fall (Diffusion oder Desorption). Wichtig ist hierbei der Unterschied zwischen  $\tau_d$  und  $\tau_{des}$ . Unterschiedliche Zeitskalen ermöglichen die Unterscheidung von Kondensationstypen. Bei geringen Substrattemperaturen ist  $\nu_{des}$  sehr klein, während  $\nu_d$  sehr groß wird. In diesem Fall bleiben alle Teilchen auf der Oberfläche und führen so lange Diffusionsbewegungen durch bis sich ein Keim bildet. Desorptionsereignisse bleiben bei niedrigen Temperaturen vernachlässigbar. In [20] wird das Kristallwachstum wie folgt beschrieben: „Jedes Atom stößt pro Sekunde ungefähr  $10^{13}$ -mal gegen seine Nachbarn. Trifft es den wachsenden Kristall an der richtigen Stelle, so ist seine Chance, wieder zurückzuspringen, um einiges kleiner, wenn die Energie niedrig ist. Indem die Atome fortwährend mit einer Rate von  $10^{13}$  Versuchen pro Sekunde über Millionen von Jahre hinweg probieren, finden sie sich nach und nach an den Stellen ein, wo sie die niedrigste Energie erreichen.“ Für das Wachstum von Oxiden spielt die Temperatur des Substrates noch eine weitere Rolle. Sie sorgt für die nötige Reaktionsenergie für das Ausbilden des Oxides. Daher muss ein Kompromiss zwischen Reaktionsenergie und einem Wachstum mit minimaler Desorption gefunden werden. Dies wird später noch einmal behandelt.

## Keimbildung

Im Gleichgewichtszustand, bei dem der Sättigungsdruck  $p_s$  über dem Substrat herrscht, finden Adsorptions- und Desorptionsvorgänge mit gleicher Wahrscheinlichkeit statt. In

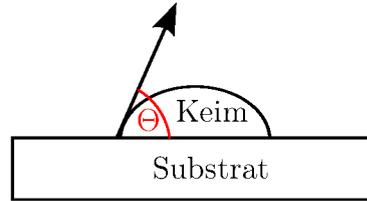


Abbildung 3.3: Keim auf einer Substratoberfläche. Der Innenwinkel zwischen Substratoberfläche und dem eingezeichneten Pfeil ist der Kontaktwinkel  $\Theta$ . Wird der Kontaktwinkel Null, so ist die Krümmung des Keimes unendlich. Somit bildet sich eine geschlossene Schicht auf dem Substrat.

diesem Gleichgewicht wird die Anzahl der adsorbierten Atome nicht mehr erhöht. Für ein Schichtwachstum muss die Wahrscheinlichkeit für einen Adsorptionsprozess größer als die für einen Desorptionsprozess sein [19]. Dies ist durch eine Erhöhung des Dampfdruckes  $p_0$  über den Sättigungsdampfdruck  $p_s$  möglich. Ein Teil der adsorbierten Atome können auf der Oberfläche Keime bilden, da ein Verband aus mehreren Atomen energetisch günstiger als ein einzelnes loses Atom ist. Diese Keime können aber trotzdem durch Freisetzung von einzelnen Atomen zerfallen. Aber bei Überschreitung einer kritischen Keimgröße, die einen Schwellwert für die Größe eines Keimes darstellt, ist es günstiger für den Keim weiter zu wachsen als durch Zerfall zu schrumpfen. Dies steht nicht im Widerspruch zu der zuerst erwähnten günstigeren Anlagerung, die ein Hüpfen von Atomen zwischen verschiedenen Keimen erlaubt. Wenn der kritische Radius überschritten wurde, stabilisiert jedes weitere Teilchen den Keim noch weiter und kann zu einer stabilen Schicht heranwachsen. Wird dieser Radius unterschritten zerfällt der Keim mit hoher Wahrscheinlichkeit. Zusätzlich kann ein stabiler Keim auch durch das Einfangen von Atomen aus der Gasphase und durch die Kollision mit Atomen, die aufgrund von Oberflächendiffusion auf der Oberfläche mobil sind, wachsen. Dabei besteht dieser Oberflächenprozess nur aus Sprüngen mit einer Länge von einer Gitterkonstante. Wenn die einzelnen Keime heranwachsen und sich letztendlich berühren wächst eine Insel heran. Für ein geschlossenes Schichtwachstum müssen die einzelnen Inseln zusammenwachsen, die dabei entstehenden Löcher und Kanäle im Zwischenraum zweier zusammengewachsenen Inseln werden durch sekundäre Nukleation aufgefüllt und eine durchgehende Schicht entsteht. Für eine geschlossene Schicht müssen die Wachstumsparameter behutsam gewählt werden. Bei einem realen Wachstum entsteht eine raue Oberfläche, bei der Inseln z.B. unabhängig voneinander wachsen. Dadurch ist das Wachstum einer geschlossenen Schicht nicht möglich. Ebenfalls spielen Oberflächenverunreinigungen eine Rolle, die die Keimform deutlich verändern können. Bei einer idealen Schicht sollte die Oberfläche parallel zu der Substratoberfläche sein, was bei einem Kontaktwinkel von  $\Theta = 0^\circ$  der Fall ist (s. Abb. 3.3). Der Kontaktwinkel wird durch verschiedene Energien bzw. chemische Potentiale beeinflusst. Dazu zählen die Oberflächen-Dampf-  $E_{OD}$ , Keim-Oberflächen-  $E_{KO}$  und Keim-Dampf-Energie  $E_{KD}$ . Mit Oberfläche ist die Substratoberfläche gemeint. Durch Verunreinigungen wird  $E_{OD}$  verringert, was nach

$$E_{OD} = E_{KO} + E_{KD} \cos(\Theta) \quad (3.1)$$

zu einem von Null verschiedenen Kontaktwinkel führt und somit nicht zu einer glatten Schicht [19]. Dies führt zu verschiedenen Wachstumsmechanismen, die während des

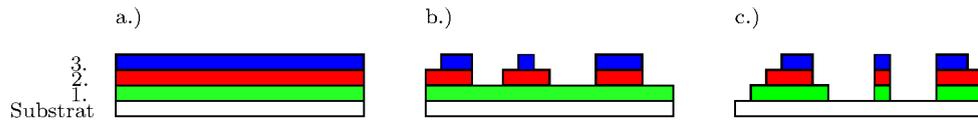


Abbildung 3.4: Dargestellt sind die drei Wachstumsmechanismen a.) Frank-van-der-Merwe, b.) Stranski-Krastanov und c.) Volmer-Weber.

Wachstum auftreten können. Bei den hier zu wachsenden Oxiden kann die Substrattemperatur nicht beliebig verringert werden um eine möglichst große Adsorption zu erreichen. Es muss berücksichtigt werden, dass die Atome auf der Oberfläche genügend Energie besitzen um  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  zu bilden. Ansonsten könnten die sehr reaktiven Sauerstoffatome mit Mangan-, Strontium- oder Lanthanatomen andere als die gewünschte Verbindung eingehen und somit wird die gewünschte Struktur nicht erreicht. In Abschnitt 4.1 wird auf diese Problematik eingegangen, um einen guten Kompromiss zwischen Beweglichkeit und Adsorption zu finden, bei dem die Desorption nur eine untergeordnete Rolle spielt. Im Prinzip ist die gewünschte Perowskitstruktur ein energetisches Minimum. Ist die Energie ausreichend hoch, können die Adatome die Potentialbarrieren auf der Oberfläche überwinden und zu Inseln zusammenwachsen.

### Wachstumsmechanismen

Während des Wachstums können verschiedene Wachstumsmechanismen für Schichten auftreten [21]. Drei verschiedenen Wachstumsmechanismen sind in Abbildung 3.4 gezeigt. Der ausschließlich durch ein zweidimensionales Wachstum geprägte Mechanismus wird Frank-van-der-Merwe-Mechanismus (a.) genannt, bei dem eine geschlossene Monolage nach der anderen wächst und somit eine glatte Oberfläche entsteht. Der zweite Mechanismus ist der so genannte Volmer-Weber-Mechanismus (c.), der durch Inselwachstum gekennzeichnet ist. Es werden hierbei keine kompletten Monolagen bzw. Schichten geschlossen, sondern die Keime wachsen zu einzelnen Inseln zusammen, die aber wiederum nicht verschmelzen. Es handelt sich hierbei um ein dreidimensionales Wachstum. Eine Kombination aus den beiden Wachstumsmoden stellt der Stranski-Krastanov-Mechanismus da. Dieser ist durch anfängliches zweidimensionales Wachstum gefolgt von Inselwachstum charakterisiert. Anfänglich wächst die Schicht noch geschlossen. Nach einiger Zeit kann die Verspannung in der Schicht durch Gitterfehlpassungen einen kritischen Punkt überschreiten, bei dem das Inselwachstum energetisch günstiger als das Lagenwachstum ist. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit kann mittels RHEED eine Aussage über den vorliegenden Wachstumsmechanismus getroffen werden.

### 3.1.3 Ratenmessung

Die in Aufdampfprozessen meist genutzte Methode zur Bestimmung der Raten ist die Quarzwaage. So auch bei der hier benutzten Oxid-MBE-Anlage. Quarzwaagen sind präzise Messwerkzeuge (bis  $0,005 \frac{\text{\AA}}{\text{s}}$ ), die aus einem Schwingkreis mit eingekoppelten Schwingquarz bestehen. Die Methode, Aufdampfraten mit Schwingquarzen zu messen, wurde bereits 1959 von Sauerbrey [22] angegeben und basiert auf der Änderung der Resonanzfre-

quenz des Schwingquarzes beim Deponieren von Masse, was durch

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta m}{m}$$

angegeben werden kann. Die gemessene Frequenzänderung ist proportional zur Rate des aufgedampften Materials. Zusätzlich hängt die Frequenzänderung auch von den Eigenschaften, wie die Fläche  $A_q$  und Dichte  $\rho_q$ , des Quarzes ab, sowie von den Eigenschaften des aufgedampften Materials. Diese sind die Dichte  $\rho$ , die auf dem Quarz bedampfte Fläche  $A$  und die Schichtdicke  $d$ . Der Unterschied zwischen  $A_q$  und  $A$  ist, dass  $A$  die bedampfte Fläche auf dem Quarz und  $A_q$  die Gesamtfläche des Quarzes ist. Für die Frequenzänderung gilt der folgende Zusammenhang [19]:

$$\Delta f = C \frac{\Delta m}{A} = C \rho d \quad (3.2)$$

wobei die Konstante

$$C = \frac{A}{A_q} \frac{f^2}{N \rho_q}$$

ein Maß für die Wäageempfindlichkeit darstellt, die die Auflösung der Waage festlegt. Die Resonanzfrequenz  $f$  beträgt hier 6 MHz. Die Frequenzkonstante  $N$  des Schwingquarzes gibt die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Dicke des Quarzes an. Die Formel 3.2 beschreibt den linearen Arbeitsbereich des Schwingquarzes. Wenn der Quarz nur noch 80 % seiner ursprünglichen Resonanzfrequenz aufweist, verhält sich der Zusammenhang zwischen Frequenz und Schichtdicke nicht mehr linear. Der Quarz muss zu diesem Zeitpunkt getauscht werden, da der Verlauf der Frequenzabnahme als Funktion der Schichtdicke dann eine unbekannte Funktion  $F(A/A_q)$  höheren Grades ist. Da die Resonanzfrequenz des Schwingquarzes insbesondere von den Temperaturen abhängt, ist eine ausreichende Kühlung der Quarzwaage notwendig. Eine zuverlässige Messung der Aufdampftrate ist nur dann möglich, wenn ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Das heißt, dass der Quarz die gleiche Temperatur wie seine Umgebung hat und sich dadurch weder aufwärmt noch abkühlt. Zusätzliche Wärme bewirkt, dass der Quarz schneller schwingt und somit die angezeigte Rate zu niedrig oder gar negativ wird. Abkühlen von Quellen oder dem Manipulator führt hingegen zu einer geringeren Resonanzfrequenz, also zu einer zu groß gemessenen Rate, da der Quarz ebenfalls abkühlt. Beim Einstellen der Raten für die Aufdampfprozesse wurde genügend lange gewartet um sicherzustellen, dass die angezeigten Rate auch der wirklichen Rate entspricht. Dies ist ein entscheidender Faktor für die Qualität der Schichten, da nur die richtige Stöchiometrie zu einem epitaktischen Wachstum mit geringer Rauigkeit führt. Die genauen Berechnung der LaMnO<sub>3</sub>- bzw. SrMnO<sub>3</sub>-Aufdampftraten werden in Abschnitt 4.2.4 durchgeführt.

## 3.2 In-situ Charakterisierung

Zu Beginn dieses Kapitels wird die Streutheorie behandelt, wobei die wichtigsten Definitionen erläutert werden. Für die kompletten Herleitungen der Streutheorie kann z.B. [23] zu Hilfe genommen werden.

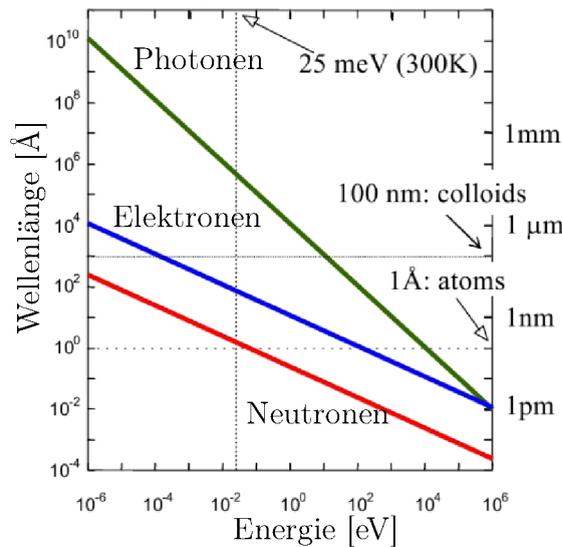


Abbildung 3.5: Vergleich der Wellenlängen von Elektronen, Photonen und Neutronen. Gezeigt ist die Wellenlänge in Abhängigkeit der Energie in zweifacher logarithmischer Auftragung. Aus [24].

### 3.2.1 Streutheorie

Als Streuteilchen kommen z.B. Elektronen, Neutronen und Photonen in Frage. Sie können bei geeigneter Wahl der Sonden und Experimentparameter Informationen über Probeneigenschaften wie Kristallstruktur, Atomabstand oder Magnetismus geben. De-Broglie postulierte, dass jedem Teilchen mit einem Impuls  $\vec{p}$  eine Wellenlänge zugeordnet werden kann. Die Wellenlänge des Teilchen muss in derselben Größenordnung wie die zu untersuchenden Strukturen sein. Durch Verändern der Energie des Teilchens kann die Wellenlänge angepasst werden. Ein Vergleich der Wellenlängen und ihrer Energieabhängigkeit ist in Abb. 3.5 gezeigt. Die Teilchen sollten keine zu große Wechselwirkung mit der Materie aufweisen, damit nur Einfachstreuung auftritt. Mehrfachstreuung führt zu einer wesentlich komplizierten Theorie und wird nicht weiter behandelt. Im weiteren Verlauf wird auf die Wellentheorie der Streuung nach [24] eingegangen.

Eine Skizze eines Streuexperimentes ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Im Fall, dass der Abstand zwischen Quelle und Probe bzw. zwischen Probe und Detektor groß im Vergleich zur Probengröße ist, kann die Fraunhofer- oder Fernfeldnäherung angewendet werden. Durch den großen Abstand kann die auf die Probe bzw. Detektor treffende Welle als ebene Welle beschrieben werden. Der Wellenvektor des einfallenden Strahls wird durch  $\vec{k}$ , der des gestreuten mit  $\vec{k}'$  und der Streuvektor durch  $\vec{Q}$  bezeichnet. Ebenfalls wird eine monochromatische Quelle vorausgesetzt. Für den Fall der elastischen Streuung kann die Beziehung

$$k = |\vec{k}| = |\vec{k}'| = k' = \frac{2\pi}{\lambda}$$

aufgestellt werden, da sich der Betrag der Wellenvektoren nicht verändert. Der Streuvektor  $\vec{Q}$  ist durch

$$\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$$

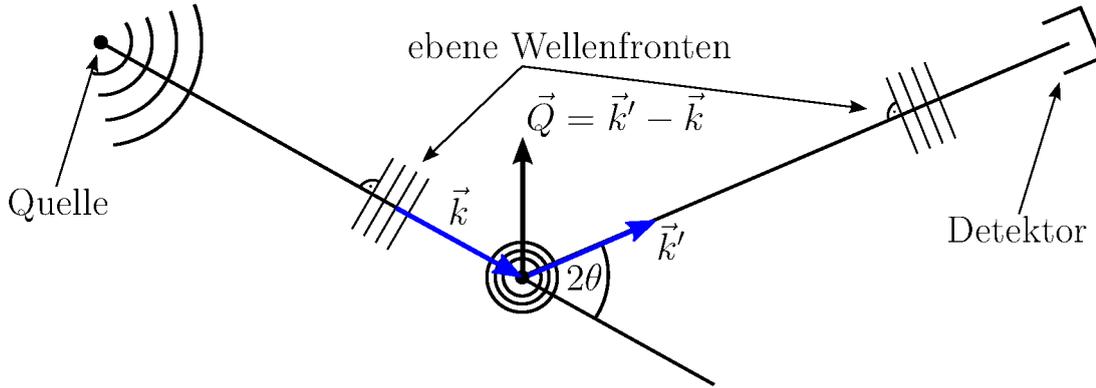


Abbildung 3.6: Skizze eines Streuexperimentes nach der Fraunhofer-Näherung (Fernfeldnäherung), bei der die Abstände Quelle-Probe und Probe-Detektor als groß angenommen werden. Die einfallende Welle mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$  wird an der Probe gestreut. Die ausfallende Welle mit dem Wellenvektor  $\vec{k}'$  trifft anschließend auf den Detektor.  $\vec{Q}$  ist der Streuvektor.

definiert, wobei  $-h\vec{Q}$  der Impulsübertrag während der Streuung auf die Probe ist. Durch einfache Berechnung erhält man den Betrag des Streuvektors zu

$$Q = |\vec{Q}| = \sqrt{k^2 + k'^2 + 2kk' \cos(2\Theta)}.$$

Der Betrag des Streuvektors wird dann zu

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta$$

zusammengefasst, wobei  $2\Theta$  der Winkel zwischen  $\vec{k}$  und  $\vec{k}'$  ist. Bei einem Streuexperiment wird nicht die Amplitude der auf den Detektor einlaufenden Wellenfront gemessen, sondern die Intensität, das Amplitudenquadrat. Dabei geht die Phaseninformation verloren, so dass bei einer Streuung entstehende reziproke Abbild der Struktur nicht direkt in ein Bild des Ortsraum rücktransformiert werden kann. Daher ist man auf Modelle angewiesen, die das Streubild aus einer angenommenen Struktur errechnen, worauf im nächsten Kapitel eingegangen wird.

Zunächst wird der Streuquerschnitt erklärt, der für das Verständnis sehr wichtig ist. Der Detektor hat die Fläche  $dS$  und überspannt somit im Abstand  $r$  den Raumwinkel  $d\Omega = dS/r^2$ . Für die Erklärung der Größen ist eine Skizze in Abbildung 3.7 abgebildet. Die Position des Detektors wird durch die Winkel  $\Phi$  und  $\Theta$  bezüglich der einfallenden Welle definiert. Die gemessene Intensität ist proportional zum Streuquerschnitt, der ein Maß für die Wahrscheinlichkeit darstellt, dass zwischen dem einfallenden Teilchen und der Materie eine Wechselwirkung stattfindet [24]. Der differentielle Streuquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  ist proportional zu der Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen durch die Wechselwirkung mit der Probe in den Raumwinkelbereich  $d\Omega$  gestreut wird. Der durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dn}{Jd\Omega} \quad (3.3)$$

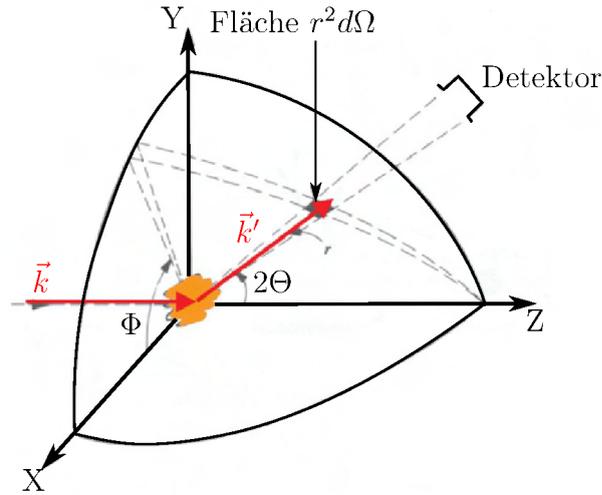


Abbildung 3.7: Geometrie zur Herleitung des Streuquerschnitts. Aus [25].

beschrieben wird, wobei  $dn$  die Anzahl der detektierten Teilchen ist.  $J$  ist der einfallende Teilchenstrom auf den Gleichung 3.3 normiert wird. Den totalen Streuquerschnitt erhält man durch die Integration über alle Raumwinkel und ergibt sich somit zu

$$\sigma = \int_0^{4\pi} \frac{d\sigma(\Theta, \Phi)}{d\Omega} d\Omega.$$

Für eine mikroskopische Berechnung des differentiellen Streuquerschnitts wird eine quantenmechanische Behandlung der Wechselwirkung von Strahlung und Probe notwendig. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion  $|\psi|^2$  ist dabei proportional zum differentiellen Streuquerschnitt. Um den Einfluss der Wechselwirkung auf die Wellenfunktion zu beschreiben wird die Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}) \right) \psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \quad (3.4)$$

mit einem Potential  $V(\vec{r})$  zu Hilfe genommen. Die Lösungen der Schrödingergleichung geben die möglichen Zustände des Systems an. Im Fall der elastischen Streuung kann die zeitliche Entwicklung durch den Faktor  $e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$  innerhalb der Wellenfunktion beschrieben werden. Durch diesen Ansatz kann eine Wellengleichung für den räumlichen Teil der Wahrscheinlichkeitsamplitude  $\psi$  aus Gleichung 3.4 gewonnen werden, was zu

$$(\Delta + k^2(\vec{r})) \psi = \frac{2m}{\hbar^2} V \psi \quad (3.5)$$

führt. Dabei ist  $k^2(\vec{r})$  durch

$$k^2(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(\vec{r}))$$

definiert. Eine typische Lösung dieser Wellengleichung im Vakuum und unter der Annahme der Fraunhofer Näherung ist eine ebene Welle, die durch

$$\psi_0 = \psi_A e^{i(\vec{k}\vec{r} - \frac{E}{\hbar}t)}$$

mit der Energie  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  beschrieben wird. Die Gl. 3.5 kann mit Hilfe der Greenschen Funktion gelöst werden. Eine mögliche Form der Greenschen Funktionen ist

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}.$$

Somit kann man die Lösung von Gleichung 3.5 angeben und es folgt

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= \psi_0 + \frac{2m}{\hbar^2} \int G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d^3 r' \\ &\approx e^{i\vec{k}\vec{r}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int V(\vec{r}') e^{-i\vec{Q}\vec{r}'} d^3 r', \end{aligned}$$

wobei  $\psi_0$  einer ebenen Welle, der Lösung im homogenen Fall ( $V = 0$ ), entspricht. Der erste Term der obigen Gleichung kann nun iterativ gelöst werden. Die Entwicklung nach den Wellenfunktionen wird als Born-Serie bezeichnet. Bei schwach wechselwirkenden Teilchen reicht die erste Ordnung der Entwicklung (zweiter Term). Bei stark wechselwirkenden Teilchen, wie zum Beispiel Elektronen, muss Mehrfachstreuung berücksichtigt werden. In diesem Fall müssen auch noch höhere Ordnungen der Born-Näherung berücksichtigt werden. Besonders im Falle der Neutronenstreuung, bei der die Wechselwirkung der Neutronen mit der Probe gering ist, reicht die erste Ordnung aus. Somit ergibt sich die Streuamplitude  $f$  in der Bornschen Näherung zu

$$f(\Theta, \phi) = \frac{m}{2\pi^2\hbar^2} \int V(\vec{r}') e^{-i\vec{Q}\vec{r}'} d^3 r', \quad (3.6)$$

mit dem Streuvektor  $\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$ . Die Streuamplitude ist dabei ein Maß für die Amplitude nach dem Streuprozess.

Das Betragsquadrat der Wellenfunktion ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Raumelement  $d^3 r$  zu finden, womit sich die Verbindung zum differentiellen Streuquerschnitt ergibt. Es gilt dann

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Theta, \phi)|^2 = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int V(\vec{r}') e^{-i\vec{Q}\vec{r}'} d^3 r' \right|^2.$$

Die Streuamplitude aus Gleichung 3.6 ist die Fouriertransformierte des Streupotentials. Wie schon oben kurz angesprochen, kann in einem realen Streuexperiment lediglich die Intensität, also das Amplitudenquadrat, gemessen werden. Dies führt zu einem Verlust der Phaseninformation, was eine Transformation in den Ortsraum unmöglich macht. Um nun die Streuinformationen zu interpretieren müssen geeignete Modelle benutzt und angepasst werden, um die nötigen Informationen aus den jeweiligen Daten zu entnehmen. Das verwendete Modell wird iterativ verbessert um eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment zu erhalten.

Die obige Formulierung kann im Falle der Röntgenstreuung umgeschrieben werden. Röntgenstrahlen streuen an der Atomhülle, also an den Elektronen, was ebenso für Elektronen als Sonden gilt. Das Streupotential ist proportional zur Elektronendichte  $n(\vec{r}')$  im Kristall, so dass man die Streuamplitude  $f$  auch als

$$f = \int n(\vec{r}') e^{i\vec{Q}\vec{r}'} d^3 r'$$

angeben kann. Setzt man nun die Fourier-Komponenten von  $n(\vec{r}')$  ein, folgt:

$$F = \sum_{\vec{G}} \int n_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}-\vec{Q})\vec{r}'} d^3r'.$$

Dabei entspricht  $F$  der aufsummierten Streuamplitude; dabei wird über reziproke Gittervektoren<sup>4</sup> summiert. Die genaue Herleitung kann in [5] nachgelesen werden. Ist der Streuvektor gleich einem reziproken Gittervektor, also  $\vec{Q} = \vec{G}$ , so verschwindet das Argument der Exponentialfunktion und es bleibt  $F = V n_{\vec{G}}$ . Ebenfalls kann man nachweisen, dass  $F$  im Falle von  $\vec{Q} \neq \vec{G}$  vernachlässigbar wird. Dies ist die Laue-Bedingung für Streuung, die äquivalent zur bekannten Bragg-Bedingung ist.

Als Nächstes werden oberflächensensitive Streumethoden eingeführt. Zum einen wird das RHEED-System behandelt, zum anderen das LEED-System. Beim RHEED führen hohe Elektronenenergien und sehr kleine Winkel zu einer Darstellung der Oberfläche, während das LEED mit senkrechten Einfall und niedrigen Elektronenenergien arbeitet. Im Anschluss an diese Abschnitte wird die Reflektometrie und Diffraktometrie behandelt.

### 3.2.2 Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)

#### Aufbau und Funktion

Ein wesentlicher Vorteil des RHEEDs für die in-situ Wachstumskontrolle von wachsenden Schichten ist die flache Geometrie mit Elektroneneinfallswinkel von ca.  $1^\circ$  bis  $3^\circ$ . Die Elektronenkanone und der Schirm können so angeordnet werden, dass das Wachstum nicht behindert wird. Eine Skizze einer typischen RHEED-Geometrie ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Abbildung 3.1 zeigt die Lage in der Hauptkammer der MBE-Anlage. Die nötigen Elektronen werden mit einem stromdurchflossenen Filament, meist aus Wolfram, mittels Glühemission erzeugt. Die ausgetretenen Elektronen werden auf eine Energie von 15 keV beschleunigt und mittels Elektronenoptiken kollimiert und fokussiert bis sie auf die zu untersuchende Probe treffen. Um ausreichende mittlere freie Weglängen für die Elektronen zu garantieren werden Hochvakuum-Bedingungen benötigt. Bei RHEED-Aufnahmen,

<sup>4</sup>Für die Beschreibung des reziproken Gitters wird z.B. auf [5] verwiesen.

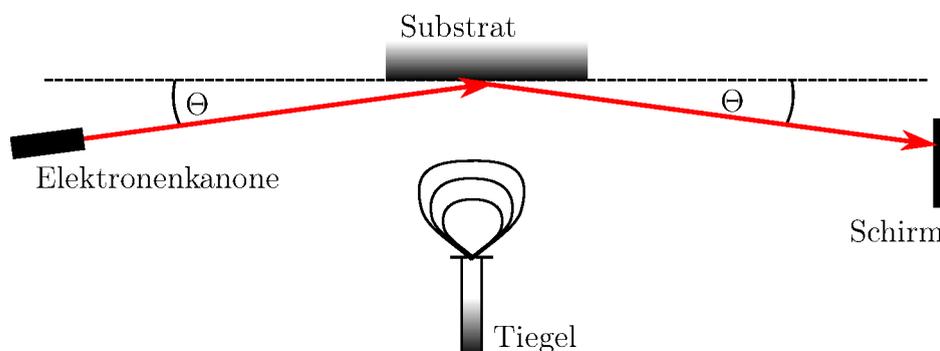


Abbildung 3.8: Schematisch wird hier die Streugeometrie des RHEED-Systems gezeigt, die eine Kontrolle des Wachstums ermöglicht.

die unter Sauerstoffdruck von der Größenordnung  $10^{-6}$  Torr gemacht werden ist der Anteil diffus gestreuter Elektronen höher als bei dem Basisdruck der MBE, was zu einem möglichen Kontrastverlust der Reflexe führt [26]. Die mittlere freie Weglänge  $l$  ergibt sich zu

$$l = \frac{k_B T}{\sigma_{O_2} p},$$

wobei  $p$  der Druck in der Kammer und  $\sigma_{O_2}$  der Wirkungsquerschnitt für die Streuung von Elektronen mit der Energie von 15 keV an Sauerstoff ist. Für einen Sauerstoffdruck von  $10^{-6}$  Torr ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von ca. 3000 m während die mittlere freie Weglänge bei einem Basisdruck von  $10^{-10}$  bei etwa  $3 \cdot 10^7$  m liegt. Für die Intensität, die den RHEED-Schirm erreicht gilt

$$I \sim e^{-\frac{d}{l}}, \quad (3.7)$$

wobei  $d$  die Wegstrecke durch die Vakuumkammer ist. Setzt man nun die Druckwerte in Gleichung 3.7 ein, so erhält man eine Abweichung von etwa 0,01 %. Eine Beeinträchtigung sollte somit nicht sichtbar sein.

Von der Probe aus werden die Elektronen in Richtung eines Schirms gestreut und dort durch Fluoreszenz in sichtbares Licht umgewandelt. Die auf dem Schirm sichtbaren Reflexe werden mit einer CCD-Kamera gefilmt. Da Elektronen durch Magnetfelder, z.B. von bewegten Shutter, abgelenkt werden, ist eine  $\mu$ -Metall Abschirmung nötig.

Um die Qualität der Schicht während des Wachstums, in-situ, zu kontrollieren wird das RHEED verwendet. Bei der Untersuchung mit dem RHEED sollen die etwa  $10^{15}$  Oberflächenatome pro  $\text{cm}^2$  gegen  $10^{23}$  Volumenatome pro  $\text{cm}^3$  abgebildet werden. Oberflächen-sensitive Röntgenstreuung ist nur für Einfallswinkel unterhalb des Totalreflektionswinkels möglich. Oberhalb des Totalreflektionswinkel dringen die Röntgenstrahlen in den Kristall ein und die Oberflächensignale werden von den viel stärkeren Volumensignalen überdeckt [27]. Der Vorteil des RHEEDs ist der einfache Aufbau, während die Verwendung von Röntgenstrahlung technisch komplizierter ist. Der Nachteil von Elektronen als Messsonden ist deren hohe Wechselwirkung mit Materie. Daher ist eine Berücksichtigung von Mehrfachstreuung innerhalb der Materie nötig. Dadurch kann man nicht mehr die Analogie eines optischen Beugungsexperimentes benutzen, d.h. die Bornsche Näherung ist nicht mehr ausreichend. Aufgrund der Schwierigkeiten in der theoretischen Beschreibung dieser Streueignisse wird nur eine qualitative Auswertung ausgeführt. Bei einem RHEED werden hochenergetische Elektronen, deren Wellenlänge durch

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

beschrieben wird, in streifenden Einfall an der Probe gestreut und bilden somit die Oberfläche ab [27]. Die Eindringtiefe der Elektronen, die nur einige Monolagen beträgt, und der streifende Einfall dieser führen zu Veränderungen in der Streutheorie, da die Streuung an einer zweidimensionalen Struktur stattfindet. Die Theorie für die Streuung muss also aufgrund der verringerten Dimension angepasst werden. In den folgenden zwei Abschnitten wird kurz die Theorie der Oberflächenstreuung erklärt.

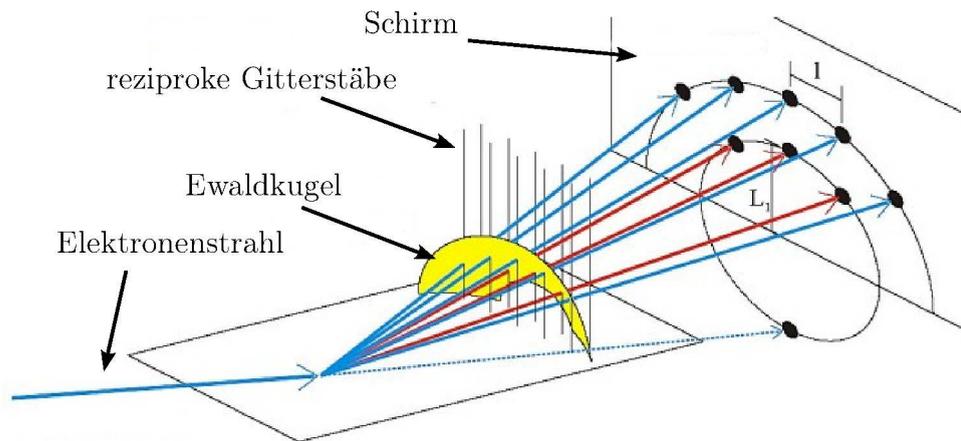


Abbildung 3.9: Dargestellt ist die Streuung an einer Oberfläche in der RHEED Geometrie. Der einfallende Elektronenstrahl trifft unter streifendem Einfall auf die Probe und wird dort in Richtung des Fluoreszenzschirms gestreut. In einem idealen Experiment, bei dem es keine Rauigkeiten der Oberfläche und Unschärfen des Elektronenstrahls gibt, kommt es zur Ausbildung von Punktreflexen mit verschiedenen Ordnungen. Diese liegen auf den sog. Laue-Ringen, aus [26].

### Oberflächenstreuung

Für die elastische Streuung an einer dreidimensionalen Struktur gelten die drei Laue-Gleichungen

$$\vec{Q} \cdot \vec{a} = 2\pi h, \quad \vec{Q} \cdot \vec{b} = 2\pi k \quad \text{und} \quad \vec{Q} \cdot \vec{c} = 2\pi l,$$

wobei  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  die Vektoren des dreidimensionalen Gitters sind und die  $h$ ,  $k$  und  $l$  die Millerschen Indizes des reziproken Gitters. Durch die Einschränkung auf zwei Dimensionen verschwindet der Beitrag der dritten Laue-Gleichung, was streng genommen nur für eine ideale zwei dimensionale Oberfläche gilt. Somit gilt

$$\vec{Q} \cdot \vec{a} = 2\pi h \quad \text{und} \quad \vec{Q} \cdot \vec{b} = 2\pi k.$$

In realen Oberflächen haben die Elektronen eine endliche Eindringtiefe und die dritte Laue-Gleichung erhält einen kleinen Beitrag. Die Herleitung der Laue-Gleichung im Zweidimensionalen kann in [27] nachgelesen werden. Im zweidimensionalen Fall gibt es, als Konsequenz der fehlenden dritten Laue-Gleichung, Gittersäulen anstatt Gitterpunkte, was Abbildung 3.9 dargestellt. Dies führt dazu, dass die Laue-Bedingung für beliebige Reflexe erfüllt wird (also beliebige  $(hk)$ ), da die Gitterstäbe die Ewald-Kugel immer schneiden. Die einfallenden Elektronen werden an der Probe gestreut und auf dem Schirm sichtbar gemacht. Es bilden sich dort Laue-Ringe mit verschiedenen Ordnungen  $n$  auf denen eine endliche Anzahl Reflexe liegen. Bei einer idealen Oberfläche, die keine Rauigkeit aufweist, liegen Punktreflexe auf einem Laue-Ring, da eine Gittersäule in genau einem Punkt die Ewald-Kugel schneidet. Bei realen Oberflächen, die mehr oder weniger große Oberflächenrauigkeiten besitzen, kommt es zu Veränderungen. Rauigkeiten führen zu diffuser Streuung, bei der der Ausfallswinkel eine Unschärfe besitzt, so dass aus den Punktreflexen Striche bzw. Linien werden. Die Gittersäule tangiert die Ewaldkugel nun nicht mehr

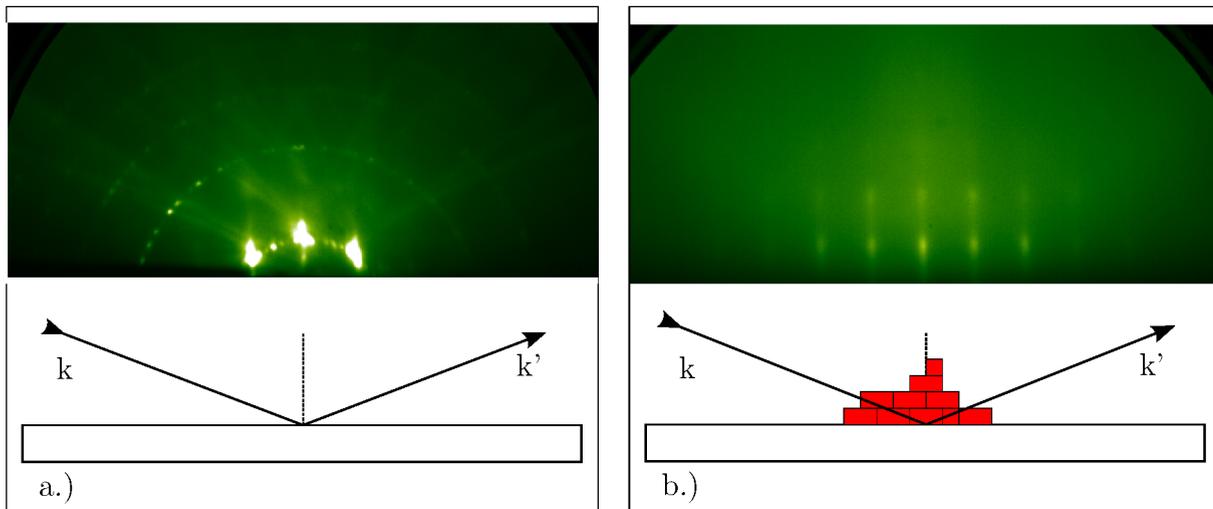


Abbildung 3.10: RHEED-Aufnahme eines gereinigten Silizium-Substrates ist in a.) dargestellt. Hier liegt eine glatte Oberfläche vor, so dass es zu Punktreflexen in höheren Ordnungen kommt. Die niedrigen Ordnungen sind streifenförmig. In b.) ist eine auf  $\text{SrTiO}_3$  gewachsene  $\text{LaMnO}_3$  Schicht gezeigt. Dort ist es zu Inselwachstum gekommen. Neben den Reflexen der Oberfläche sind auch weitere Reflexe zu sehen, die der Streuung an einer dreidimensionalen Struktur entsprechen (Unterbrechung der Striche). Unter den jeweiligen RHEED - Aufnahmen ist die Streuung an der Oberfläche skizziert.

nur in einem Punkt. Gerade bei kleinen Winkeln bzw. niedrigen Ordnungen ist dieser Effekt deutlich sichtbar, da die Ewaldkugel dort sehr steil verläuft. Weitere Beiträge für eine Strahlaufweitung sind Unschärfen in der Energie der einfallenden Elektronen und dem Winkel, die zu Unschärfen im Einfallsvektor  $\vec{k}$  führen. Eine weitere Anwendung des RHEEDs ist die Untersuchung und Identifikation der vorliegenden Wachstumsmoden [26]. Wenn die Schicht nicht nach dem Frank-van-der-Merwe-Mechanismus, sondern unter Ausbildung von Inseln auf der Oberfläche wächst, verändert sich das Streubild. Die einfallenden Elektronen werden nicht mehr nur an der Oberfläche gestreut, sondern durchdringen die Insel. Dies ist eine Streuung an einem dreidimensionalen Objekt und die dritte Laue-Gleichung muss wieder beachtet werden, so dass ein dreidimensionales Streubild erwartet wird. In Abbildung 3.10 ist in a.) eine gereinigte Substratoberfläche mit einem RHEED untersucht worden. Es sind die oben erklärten Strichreflexe zu sehen, da die Oberflächenrauigkeit gering ist und es keine größeren Inseln gibt. Außerdem sind Kikuchi-Linien zu sehen, die durch inelastische Streuprozesse innerhalb der Probe entstehen. Sie sind auf Seishi Kikuchi um 1928 zurückzuführen und treten im Beugungsbild auf, wenn die Probe eine ausreichende Schichtdicke aufweist. Sie entstehen also nicht an den Oberflächen sondern im Volumen der Probe [28]. Des Weiteren ist ihr Auftreten ein Hinweis für die Qualität der Kristallstruktur, da die Probe weitgehend fehlerfrei sein muss. In b.) hingegen hat sich beim Wachstum einer  $\text{LaMnO}_3$  Schicht auf  $\text{SrTiO}_3$  eine Insel gebildet (s. Wachstumsmoden). Daher ist dort nicht das Oberflächenstreubild, sondern ein Volumestreubild der Elektronen zu sehen. Eine weitere Möglichkeit der Kontrolle ist das Messen der Intensität eines Reflexes. Die Intensität gibt ebenfalls Auskunft über die Rauigkeit der Schicht. Während des Wachstums, beim Aufbauen der einzelnen Monolagen, verändert

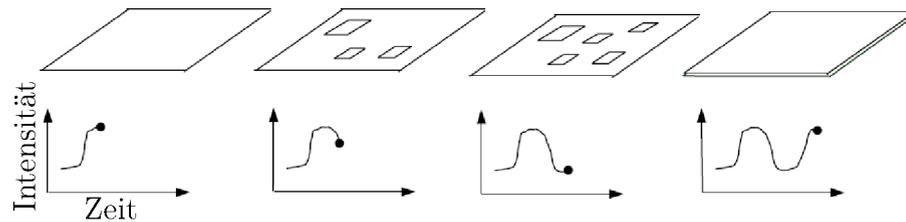


Abbildung 3.11: Skizze zur Erklärung von RHEED Oszillationen. Die Schicht baut sich von links nach rechts auf, aus [29].

sich die Intensität. Eine Skizze zur Veranschaulichung von so genannten RHEED Oszillationen ist in Abb. 3.11 zu finden. Fängt das Wachstum an einer abgeschlossenen und glatten Schicht an, so hat hier die Intensität ein Maximum. Die Ursache dafür liegt in der geringeren Rauigkeit für abgeschlossene Atomlagen im Gegensatz zu unvollständigen Atomlagen. Bei der halben Lage ist die Intensität bei einem Minimum und steigt wieder bis zum Abschließen der Lage an. Diese Oszillation der Intensität kann benutzt werden, um Monolagen genau abzuschließen und somit die Schichtrauigkeiten möglichst gering zu halten.

### 3.2.3 Low Energy Elektron Diffraction (LEED)

LEED ist eine weitere oberflächensensitive Analysemethode zur Überprüfung der gewachsenen Schichten, bei der Elektronen mit niedriger Energie verwendet werden (ca. 50 eV bis 300 eV) [19, 27].

#### Aufbau und Funktion

In Abbildung 3.12 ist eine einfache Skizze einer LEED-Apparatur gezeigt. Bei einem LEED treffen die Elektronen parallel zur Oberflächennormalen der Probe ein und werden zurückgestreut. Dieser Aufbau macht es unmöglich das Wachstum direkt zu untersuchen, da Elektronenkanone und Schirm den Teilchenfluss von den Effusionszellen zum Substrat behindern würden. Wichtig für eine gute Fokussierung des Elektronenstrahls ist ein geringer Abstand zwischen Elektronenkanone und Probe.

In der Elektronenkanone werden Elektronen freigesetzt, die dann in Richtung Probe beschleunigt werden. Dabei werden sie zusätzlich kollimiert und fokussiert und werden an der Probe zurück in Richtung Schirm gestreut<sup>5</sup>. Auf dem Schirm werden die Elektronen in sichtbares Licht umgewandelt, was mittels Fluoreszenz geschieht. Die Elektronen haben aber beim LEED eine zu geringe Energie um eine Fluoreszenz auszulösen. Aus diesem Grund werden sie kurz vor dem Schirm noch auf etwa 5 keV beschleunigt. Der direkte Strahl bzw. der (00) Reflex wird durch die Elektronenkanone verdeckt, da diese in der Mitte des Schirms eingebaut ist. Das entstandene Bild ist ein Abbild des reziproken Raums und kann zur Bestimmung der lateralen Gitterkonstanten benutzt werden. Darüber hinaus erlangt man qualitative Aussagen über die Qualität der Schicht, da die Größe

<sup>5</sup>Technische Details können z.B. in [27] nachgelesen werden.

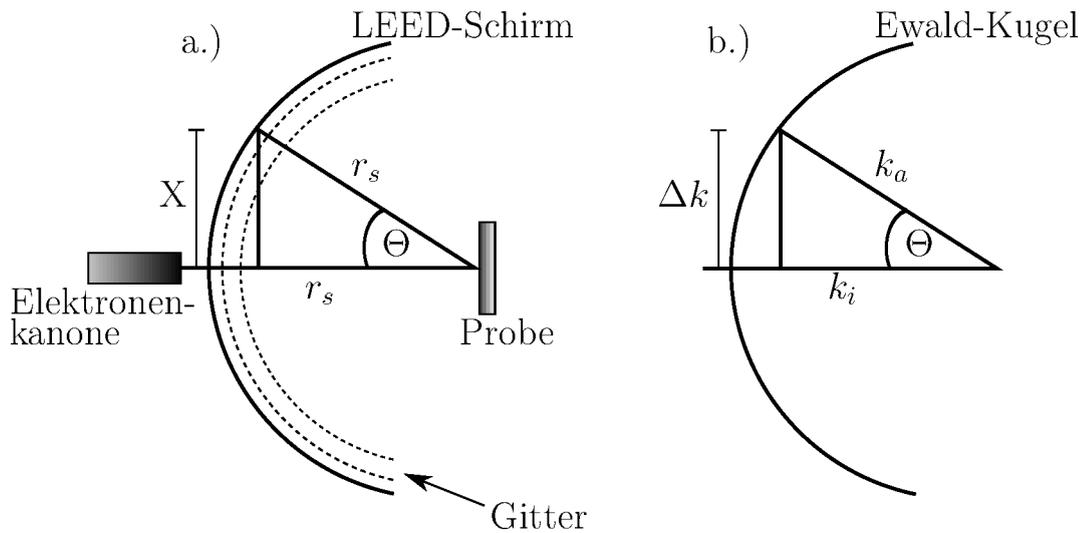


Abbildung 3.12: In a.) ist die Skizze eines LEED-Systems gezeigt. Die Elektronen verlassen die Elektronenkanone in Richtung Probe und werden zurück reflektiert. Die eingezeichneten Gitter werden zur Beschleunigung der Elektronen in Richtung Schirm benötigt. Auf die Darstellung der übrigen Elektronenoptiken wird verzichtet. b.) zeigt die Äquivalenz im reziproken Raum.

und Intensität der Reflexe in Zusammenhang mit der Oberflächenrauigkeit und Ordnung steht. Je schärfer die Reflexe, umso besser ist die Ordnung der Oberfläche. Wenig geordnete Schichten, bzw. Schichten mit hoher Rauigkeit weisen ein diffuses Bild auf, wobei die Breite der Reflexe umgekehrt proportional zur Größe der einkristallinen Bereiche ist. Im Prinzip ist der Kontrast zwischen Reflex und Hintergrund wichtig für die Beurteilung der Schicht. Aufgrund der oben genannten Eigenschaften spielt das LEED eine große Rolle im Wachsen von dünnen Schichten, da jede Oberfläche der Schichten und des Substrates auf ihre Qualität hin untersucht werden kann. Dabei sieht man die Struktur und Überstruktur der Oberfläche.

### Oberflächenrekonstruktion

Die Überstruktur entsteht aufgrund von fehlenden Bindungspartnern an einer Grenzfläche, was zu einer Neuordnung der Oberflächenatome führt. Die Überstruktur wird auch Oberflächenrekonstruktion genannt. Eine mögliche rekonstruierte Oberfläche ist in Abb. 3.13 gezeigt. a.) zeigt einen unverzerrten Volumenschnitt mit der Gitterkonstante  $d$ , der durch einen Schnitt durch ein Volumenmaterial entsteht. In b.) ist eine rekonstruierte Oberfläche gezeigt, bei der die Atome neu angeordnet sind. Sie fallen in energetisch günstigere Positionen als im theoretischen Volumenschnitt, da ihnen Bindungspartner an der Oberfläche fehlen. Diese Oberfläche enthält somit eine andere Gitterkonstante  $d'$  als das Volumenmaterial. In einem LEED Bild wird somit im Falle einer Oberflächenrekonstruktion eine Unterstruktur sichtbar. Im reziproken Raum führt dies zu Reflexen mit geringeren Abstand, was c.) zeigt.

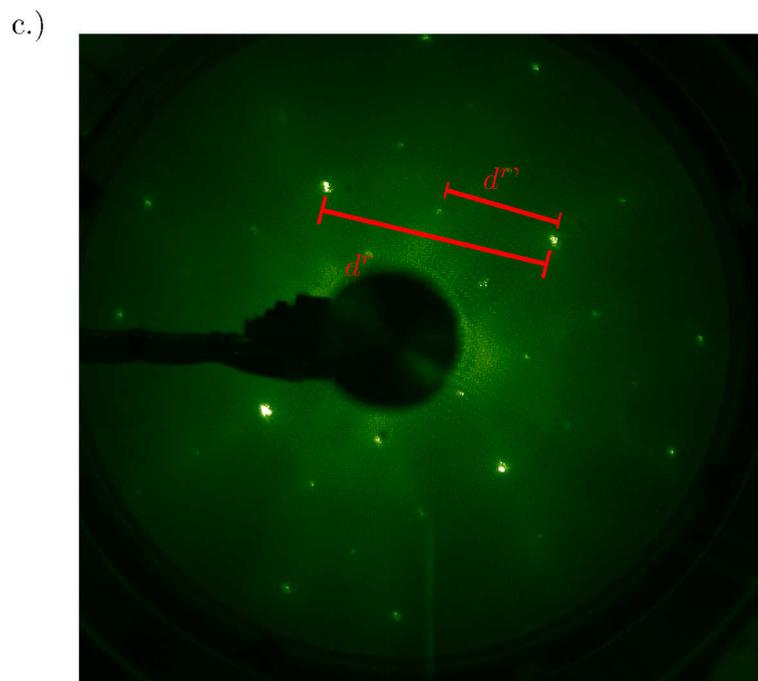
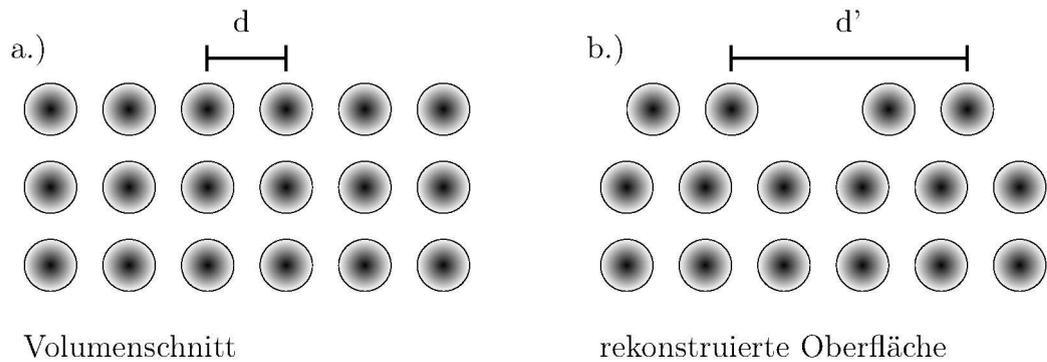


Abbildung 3.13: Beschreibung der Rekonstruktion einer Oberfläche. a.) und b.) beschreiben den Ortsraum, c.) den reziproken Raum. In c.) sind die schwächeren Reflexe durch die Rekonstruktion bedingt. Die stärkeren Reflexe sind die eigentliche Struktur aus der Streuung an nicht rekonstruierten Atomlagen unter der Oberfläche.

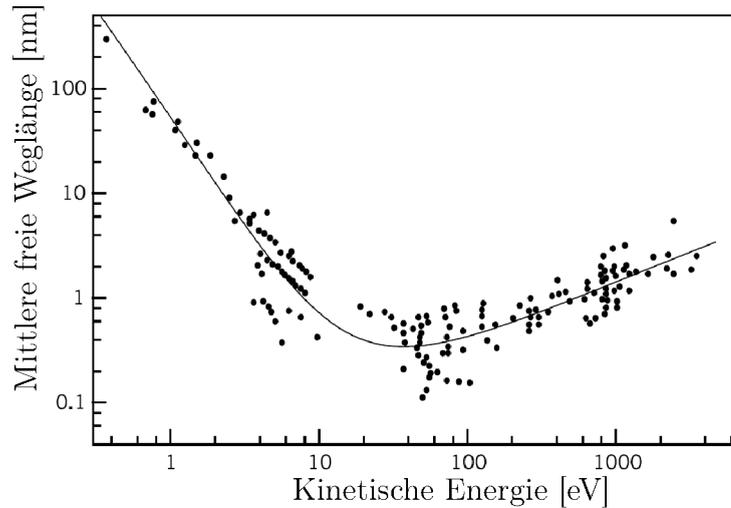


Abbildung 3.14: *Mittlere freie Weglänge für Elektronen in Materie für eine Vielzahl unterschiedlicher Elemente. Die eingezeichnete Linie ist eine über viele Elemente gemittelte Universalcurve, aus [30].*

## Grundlagen

Elektronen haben in Materie, wie oben kurz erläutert, aufgrund ihrer ausgeprägten Wechselwirkung nur geringe Eindringtiefen, gerade in dem oben genannten Energiebereich. Die mittlere freie Weglänge von niederenergetischen Elektronen in einem Festkörper wird hauptsächlich durch die Wechselwirkung mit Plasmonen begrenzt. In Abbildung 3.14 ist eine Universalcurve für die mittlere freie Weglänge von Elektronen gezeigt. Elektronen in dem verwendeten Energiebereich haben Eindringtiefen im Bereich von einigen Monolagen, so dass nur die obersten Monolagen abgebildet werden. Dies führt wieder zu der Annahme aus Abschnitt 3.2.2, der Streuung an einer zweidimensionalen Struktur. Die Gitterstäbe schneiden für beliebige Miller'sche Indizes  $(hk)$  die Ewaldkugel, so dass Bragg-Reflexe auftreten, da die Laue-Bedingung immer erfüllt<sup>6</sup> wird. Für die Beschreibung der essentiellen Eigenschaften der Schicht ist die kinematische Theorie wieder ausreichend.

Die Bedingung für das Auftreten eines elastischen Bragg-Reflexes ist durch die zur Oberfläche parallele Komponente des Streuvektors gegeben [27]. Die Bedingung

$$Q_{\parallel} = k'_{\parallel} - k_{\parallel}$$

muss gleich eines reziproken Oberflächenvektors  $G_{\parallel}$  sein. Dies ist die sogenannte Laue-Bedingung für spekuläre Streuung. Diese Bedingung wird aufgrund der oben beschriebenen Gittersäulen immer erfüllt, wie in Abbildung 3.15 a.) gezeigt ist. Für die senkrechte Komponente  $Q_{\perp}$  existiert eine solche Bedingung nicht. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass aufgrund der fehlenden dritten Laue-Bedingung, für alle Streugeometrien und Elektronenenergien, ein LEED-Bild auftritt. Diese Betrachtungen gelten nur im Grenzfall eines echten zweidimensionalen Gitters, was bei einem richtigen LEED Experiment aufgrund der endlichen Eindringtiefe der Elektronen in einige Atomlagen nicht gegeben ist. Je tiefer die Elektronen in die Oberfläche eindringen, umso größer wird der Beitrag

---

<sup>6</sup>Für Strukturen mit Fernordnung.

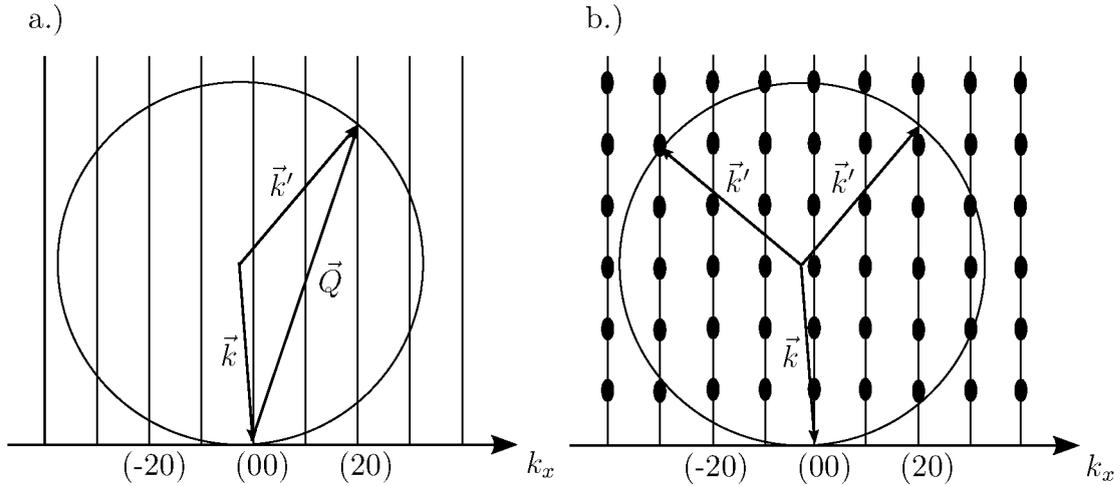


Abbildung 3.15: Dargestellt ist die Konstruktion der Streubedingung in a.) für ein ideales zweidimensionales Gitter und in b.) für ein reales Gitter, bei dem die Elektronen durch die ersten Atomlagen dringen. In Anlehnung an [27].

von  $k_{\perp}$ . Daher kommt es zu einer Intensitätsmodulation der Bragg-Reflexe, da die dritte Laue-Bedingung für größere Eindringtiefen immer mehr an Bedeutung gewinnt. In Abbildung 3.15 b.) ist der Fall einer realen Oberfläche gezeigt. Dort haben die reziproken Gittersäulen periodische Maxima. Schneidet die modulierte reziproke Gittersäule die Ewald-Kugel in einem Maximum so entsteht ein starker Reflex, ansonsten ein schwacher. Im Extremfall eines dreidimensionalen Gitters werden die Gittersäulen zu Punkten und nur dort, wo ein Gitterpunkt auf der Ewald-Kugel liegt ist ein Reflex beobachtbar. Das heißt, dass die Laue-Bedingung in diesem Fall nur für bestimmte Miller'sche Indizes (hkl) erfüllt wird.

Die Informationen über die Oberfläche werden nur aus einem Oberflächenbereich, mit einem Durchmesser der kleiner als die Kohärenzlänge des Elektronenstrahls ist, gewonnen. Für herkömmliche LEED-Systeme ist der Durchmesser auf  $\approx 100 \text{ \AA}$  begrenzt. Es existieren zwei Ursachen für die Limitierung der Kohärenz in Zeit und Raum. Zum Einen ist das die endliche Unschärfe der Energie  $\Delta E$ , zum Anderen spielt die Winkelaufweitung des Strahls  $2\beta$  eine Rolle. Die Energieunschärfe ist nach [27] durch

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{m} k \Delta k$$

gegeben und ist mit der Unschärfe des Wellenvektors (zeitliche Inkohärenz (Index  $t$ ))

$$\Delta k^t = k \frac{\Delta E}{2E}$$

verbunden. Daher gilt für die parallele Komponente:

$$\Delta k_{\parallel}^t \simeq k\beta \frac{\Delta E}{E}. \quad (3.8)$$

Die Aufweitung des Elektronenstrahls führt zu einer Unschärfe als Konsequenz der räumlichen Inkohärenz (Index  $s$ ):

$$\Delta k_{\parallel}^s \simeq 2k\beta. \quad (3.9)$$

Da die beiden Beiträge zur Unschärfe unabhängig sind, wird die totale Unschärfe in  $k_{\parallel}$  durch Einsetzen von Gl. 3.8 und 3.9 zu

$$\Delta k_{\parallel} = \sqrt{(\Delta k_{\parallel}^t)^2 + (\Delta k_{\parallel}^s)^2}$$

bestimmt. Die Heisenbergsche Unschärferelation

$$\Delta r_c \Delta k \simeq 2\pi$$

führt zum Kohärenzradius  $\Delta r_c$ , dessen Ergebnis durch Einsetzen zu

$$\Delta r_c \simeq \frac{\lambda}{2\beta\sqrt{1 + (\Delta E/2E)^2}} \quad (3.10)$$

führt. Ein typischer Wert für die Strahlaufweitung ist  $\approx 10^{-2^\circ}$  und für die Energieunschärfe  $\approx 0,5 \text{ eV}$ . Bei einer Elektronenenergie von  $100 \text{ eV}$  führt dies zu einem Kohärenzradius von etwa  $100 \text{ \AA}$ .

Bei einer Untersuchung mittels LEED wird nur ein kleiner Bereich auf der Oberfläche untersucht, der durch Gleichung 3.10, dem Kohärenzradius, bestimmt ist. Wenn die Ordnung des Kristalls auf einen Oberflächenbereich innerhalb des Kohärenzradius beschränkt ist, so ist die Intensität der Reflexe abgeschwächt und der diffuse Untergrund wird größer. Ist  $\Delta r_c$  kleiner als ein Bereich mit Ordnung, so wird die größte Intensität erreicht. Durch mechanisches Abrastern der gesamten Oberfläche kann die vollständige Probenoberfläche untersucht werden. Dadurch lassen sich Aussagen über die makroskopische Fernordnung machen.

### 3.3 Röntgenreflektometer und -diffraktometer

Eine wichtige Methode zur Beurteilung der Schichten ist das Röntgenreflektometer (XRR) mit dem bei kleinen Winkeln die Schichtdicken und Rauigkeiten der gewachsenen Schichten untersucht werden können. Außerdem kann bei großen Winkeln Diffraktometrie (XRD) durchgeführt werden. Diese gibt Aufschluss über die kristalline Qualität der Schichten und über die Gitterkonstanten senkrecht zur Probenoberfläche. Im weiteren Verlauf wird zuerst das verwendete Reflektometer erklärt und anschließend auf die Theorie der Reflektometrie und Auswertung eingegangen.

#### 3.3.1 Bruker AXS D8 Reflektometer

Für die Reflektometriemessungen wurde das Reflektometer D8 der Firma Bruker AXS verwendet, das in Abb. 3.16 dargestellt ist. Die Röntgenstrahlen werden mit einer  $\text{Cu-K}_{\alpha}$  Röntgenquelle erzeugt. Dabei werden Elektronen, die mittels eines Wolframfilaments erzeugt werden, in Richtung der Anode mit ca.  $40 \text{ kV}$  beschleunigt. Beim Auftreffen der Elektronen auf die Kupferanode entsteht die gewünschte charakteristische  $\text{Cu-K}_{\alpha}$  Strahlung, aber auch Bremsstrahlung. Der divergente Röntgenstrahl trifft dann auf einen Göbelspiegel und wird kollimiert und monochromatisiert, sodass die Intensität optimiert wird. Der Göbelspiegel besteht aus mehreren parabolisch gekrümmten Schichten. Die weitere

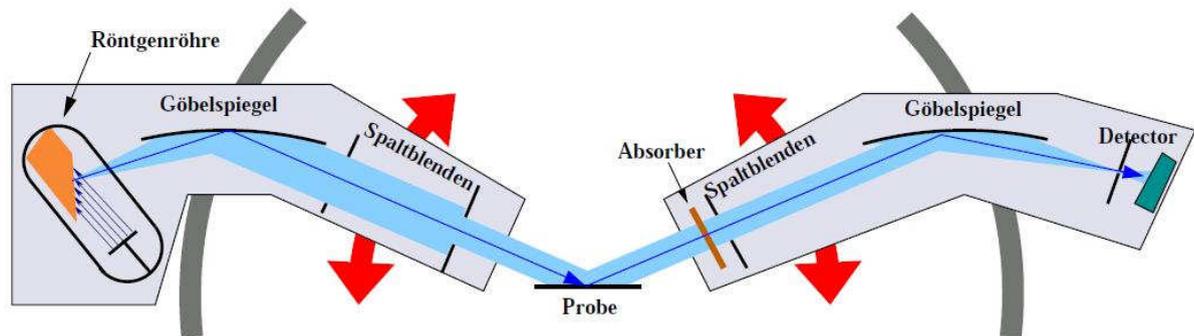


Abbildung 3.16: Skizze des Strahlengangs des verwendeten Röntgenreflektometers Bruker AXS D8 Advanced. Die in der Röntgenröhre entstehende Röntgenstrahlung wird mittels eines Göbelspiegels weitgehend monochromatisiert. Durch austauschbare Spaltblenden kann die Größe des Strahls auf die zu untersuchende Probe angepasst werden. Nach der Streuung durchläuft der Strahl eine weitere Blende. Sie schirmt die diffus gestreute Strahlung ab. Ein weiterer Göbelspiegel vor dem Detektor sorgt für eine weitere Filterung unerwünschter Wellenlängen, aus [31].

Kollimation des Strahls durch Blenden ist für die richtige Ausleuchtung der Probe und die Auflösung des Strahls wichtig. Sie wird durch Einschieben von Schlitzblenden realisiert. Nach der Streuung auf der Probe durchläuft der Strahl die gleichen Elemente, bis er auf den Detektor trifft. Dieser ist ein Punktdetektor, bestehend aus einem Szintillator, der die auftreffenden Photonen zählt. Um den Arbeitsbereich des Detektors optimal auszunutzen wird ein automatischer Absorber im Strahlengang benutzt.

Die Röntgenröhre und der Detektor können sich unabhängig voneinander bewegen, so dass sowohl die spekuläre ( $\alpha_i = \alpha_f$ ), als auch die diffuse Streuung ( $\alpha_i \neq \alpha_f$ ) gemessen werden kann. Zusätzlich kann der Probenhalter in der Höhe verstellt werden. Ein weiterer Freiheitsgrad ist die Neigung des Probenhalters parallel zum Strahl, um mögliche Verkippen der Probe auszugleichen. Mit Hilfe dieses Reflektometers können Informationen über Rauigkeiten und Schichtdicken in kürzester Zeit gewonnen werden.

Das Reflektometer verfügt ebenfalls über die Möglichkeit größere Winkel anzufahren, so dass Röntgendiffraktometrie möglich ist. Aufgrund der Geometrie bleiben aber nur die Reflexe senkrecht zur Oberfläche erreichbar, so dass die Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche bestimmt werden kann.

### 3.3.2 Reflektometrie

Die Röntgenreflektometrie gibt Aufschluss über die Schichtstruktur der gewachsenen Schichten indem sie das Elektronendichteprofil senkrecht zur Oberfläche abbildet. Somit ist sie empfindlich auf den Übergang zwischen zwei Materialien (wenn die Elektronenanzahl unterschiedlich ist) und somit sind Rauigkeiten und Übergangsschichten zugänglich. Die Kristallinität spielt hier keine Rolle, da aufgrund des streifenden Einfalls mit Röntgenstrahlung größere Strukturen ( $Q$  klein), wie z.B. Schichtdicken, und nicht die Kristallstruktur untersucht wird. In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Reflektometrie beschrieben und ein möglicher Algorithmus für die Anpassung an die experimentellen Da-

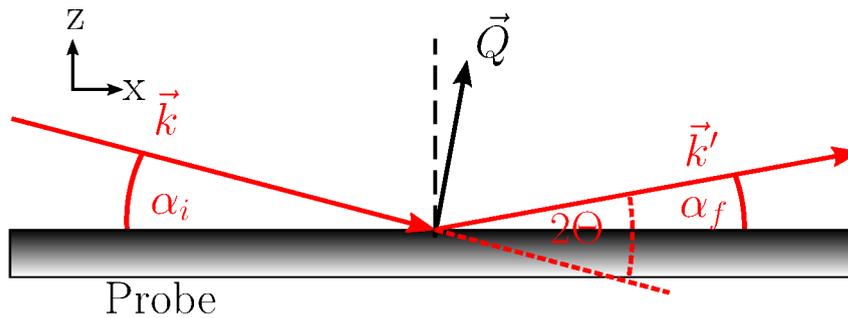


Abbildung 3.17: Streuung an einer Probe unter streifendem Einfall. Im Fall der spekulären Streuung steht der Streuvektor  $\vec{Q}$  senkrecht auf der Oberfläche.

ten gezeigt.

In Abbildung 3.17 ist eine Skizze der Streugeometrie einer Reflektometriemessung dargestellt. Ein kollimierter Röntgenstrahl trifft unter dem Winkel  $\alpha_i < 10^\circ$  auf die Probe und wird dort teilweise reflektiert, ein Teil des Strahl transmittiert in die Probe. Zum einen gibt es spekuläre Streuung, das heißt, dass Einfallswinkel und Ausfallswinkel gleich sind. In diesem Fall steht der Streuvektor  $\vec{Q}$  senkrecht auf der Probenoberfläche. Zum anderen kommt es zu diffuser Streuung, die meist durch Oberflächenrauigkeit verursacht wird. Bei der diffusen Streuung existiert eine von Null verschiedene Intensität auch auf dem nicht spekulären Pfad. Der Streuvektor steht in diesem Fall nicht mehr senkrecht auf der Oberfläche. Der parallele Anteil des Streuvektors ist somit größer als Null. Die Komponenten des Streuvektors lassen sich als

$$Q_x = \frac{2\pi}{\lambda}(\cos \alpha_f - \cos \alpha_i), \quad Q_y = 0, \quad Q_z = \frac{2\pi}{\lambda}(\sin \alpha_f + \sin \alpha_i)$$

darstellen [32]. Bei der spekulären Streuung bleibt aufgrund von  $\alpha_i = \alpha_f$  nur  $Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \alpha_i$  übrig, der Streuvektor muss parallel zur Oberflächennormalen verlaufen. Der nicht-spekuläre Fall läuft auf die Auswertung von  $Q_x$  und  $Q_z$  hinaus, was später wieder aufgegriffen wird.

### Spekuläre Streuung bzw. Reflektivität

Die spekuläre Reflektivität stellt eine Vielzahl von Informationen über die Probe bereit. Sie gibt z.B. tiefenaufgelöste Informationen über die lateral gemittelten Ordnungsparameter, wie z.B. Schichtdicken und Rauigkeiten. Gerade diese beiden Parameter spielen in dem hier vorliegenden System eine große Rolle, da physikalische Eigenschaften davon abhängen. Daher ist ein genaues Verständnis beider Effekte für die Anpassung und Interpretation der Messdaten wichtig.

In Abbildung 3.18 ist die Reflektion und Brechung an einer einzelnen Schicht skizziert. Der eintreffende Strahl wird zuerst an der Oberfläche reflektiert und gebrochen. Der an der Oberfläche gebrochene Strahl wird dann an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht wieder reflektiert. Der dort in das Substrat gebrochene Strahl transmittiert durch das als unendlich angenommene Substrat und wird nicht mehr reflektiert. Die reflektierten Strahlen können sowohl konstruktiv als auch destruktiv interferieren. Das Auftreten von

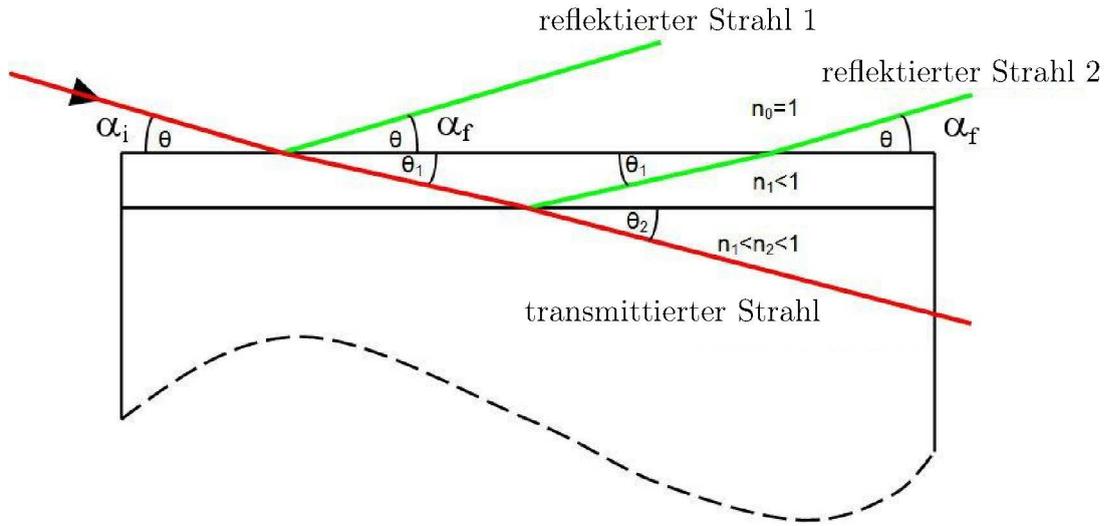


Abbildung 3.18: Reflexion an einer einzelnen Schicht auf einem Substrat. Das Substrat wird im Vergleich zur Schicht als unendlich dick angenommen. Aus [33].

maximaler Intensität folgt der Bragg-Gleichung

$$2d \sin \Theta = n\lambda,$$

wobei  $\Theta$  der Einfallswinkel,  $d$  die Schichtdicke der Einzelschicht,  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Welle und  $n$  die Beugungsordnung ist.

Die untersuchten Kristalle können als Kontinuum betrachtet werden, so dass die spekuläre Reflektivität analog zur klassischen Optik betrachtet werden kann [34]. Es werden angepasste Brechungsindizes für die Beschreibung der Reflexion und Brechung benutzt. Wie die Brechung von sichtbarem Licht kann die Brechung von Röntgenstrahlen mit Hilfe des Snellius-Gesetzes

$$n_0 \cos \alpha_i = n_1 \cos \alpha_f$$

beschrieben werden. Dabei ist  $n_0$  der Brechungsindex der Luft oder des Vakuums über der Probe,  $n_1$  der Brechungsindex der Schicht. Somit ist die Brechung an der Oberfläche beschrieben. Die Gleichung kann ebenfalls für weitere Grenzschichten benutzt werden. Der Brechungsindex eines aus beliebigen Elementen  $j$  zusammengesetzten Materials ist durch

$$n = 1 - \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 \sum_{j=1}^n \frac{N_A \rho_j}{A_j} f_j \quad (3.11)$$

gegeben [35], mit der Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung, dem klassischen Elektronenradius  $r_0 = 2,818 \text{ fm}$ , der Avogadrozahl  $N_A$ , der Atommasse des  $j$ -ten Elements  $A_j$ , der partiellen Massendichte des  $j$ -ten Elements  $\rho_j$  und dem Atomformfaktor des  $j$ -ten Elements  $f_j$ . Der das Streuvermögen beschreibende Atomformfaktor kann als

$$f = f_0 + f' - i f''$$

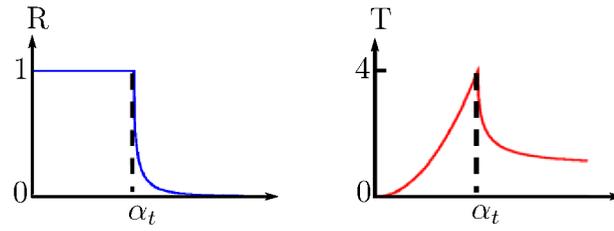


Abbildung 3.19: Reflektivität und Transmittivität ohne Absorption als Funktion des Einfallswinkels. Aus [32].

geschrieben werden, wobei  $f'$  und  $f''$  Korrekturgrößen sind, die durch Dispersion und Absorption verursacht werden. Besonders in der Nähe von Absorptionskanten liefern diese einen großen Beitrag zu  $f$ , was im Fall von resonanter Streuung wichtig ist. Mit komplexen  $f$  wird auch der Brechungsindex  $n$  komplex, der sich dann zu

$$n = 1 - \delta + i\beta$$

ergibt. Man erhält dann mit Gleichung 3.11 für  $\delta$

$$\delta = \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \sum_j \frac{\rho_j}{A_j} (Z_j - f'_j)$$

und für  $\beta$

$$\beta = \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \sum_j \frac{\rho_j}{A_j} f''_j.$$

Für die meisten Materialien wird der Brechungsindex für harte Röntgenstrahlung kleiner als eins. Dies ist der Grund für das Auftreten von Totalreflexion beim Übergang von Luft/Vakuum in die Schicht. Der Grenzwinkel der Totalreflexion kann mittels des Snellius-Gesetzes bestimmt werden und zwar zu

$$\alpha_t = \frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{n_1}{n_0}.$$

Nur bei größeren Winkeln ( $\alpha_i > \alpha_t$ ) tritt Transmission auf. Die Anteile der reflektierten bzw. der transmittierten Welle werden durch die aus der Optik bekannten Fresnelschen Formeln beschrieben. Für den Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizienten (Abb. 3.19) ergibt sich dann

$$R = \left| \frac{\alpha_i - n\alpha_t}{\alpha_i + n\alpha_t} \right|^2,$$

$$T = \left| \frac{2\alpha_i}{\alpha_i + n\alpha_t} \right|^2.$$

Ein simulierte Kurve eines  $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ -Mehrlagensystem mit 20 Wiederholungen ist in Abbildung 3.20 gezeigt. Bei kleinen Winkeln müsste die Kurve eigentlich horizontal bis zum Grenzwinkel der Totalreflexion verlaufen. Bei einem realen Experiment muss

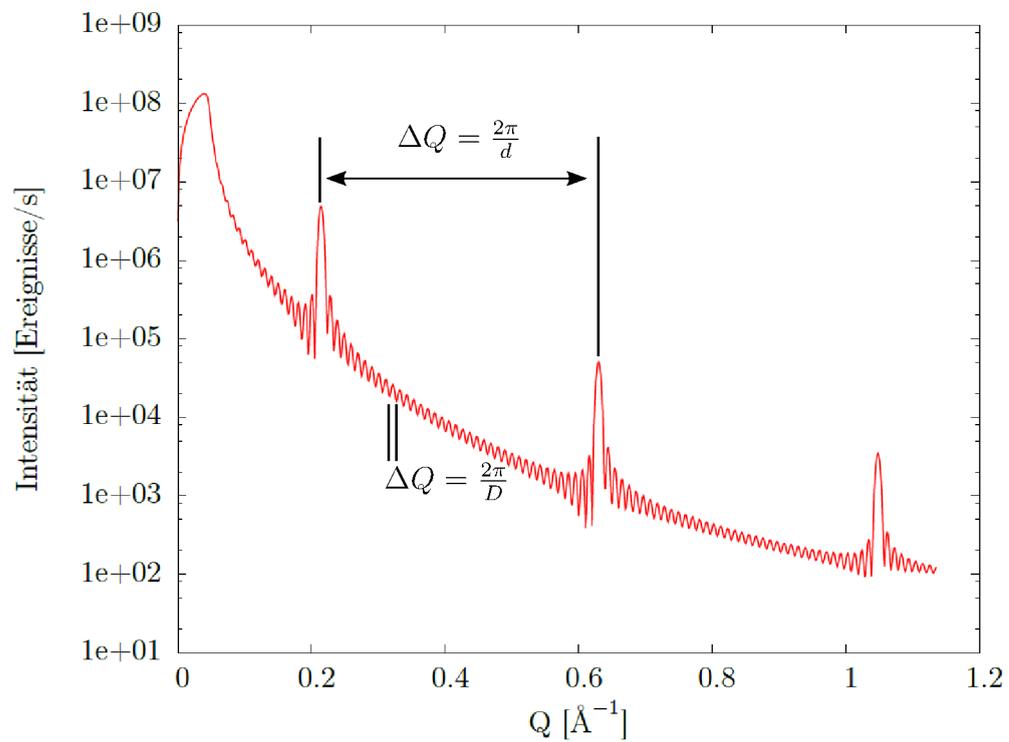


Abbildung 3.20: *Simulierte Röntgenreflektometrie für ein  $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ -Schichtsystem mit 20 Wiederholungen. Die Schichtdicken betragen jeweils  $15 \text{\AA}$  und die Rauigkeiten wurden auf  $1 \text{\AA}$  festgelegt.  $d$  ist die Schichtdicke eines Bilayers und  $D$  ist die Gesamtschichtdicke.*

aber aufgrund der Geometrie eine Beleuchtungskorrektur erfolgen. Beim Erhöhen des Einfallswinkel wird die beleuchtete Fläche auf der Probe größer. Wenn  $d_s$  die Blendengröße und  $d_p$  die Probengröße in Strahlrichtung ist, so folgt für den Winkel  $\Theta_{\max}$ , bei dem die Probe vollständig beleuchtet wird:

$$\Theta_{\max} = \arcsin \frac{d_s}{d_p}.$$

In der Simulation ist eine solche Beleuchtungskorrektur integriert. Wenn der Einfallswinkel den Winkel  $\alpha_t$  überschreitet fällt die Intensität für eine ideal glatte Grenzfläche mit  $I \propto \frac{1}{Q_z^4}$  aufgrund der immer größer werdenden Transmission ab. Rauigkeiten führen zu steigenden diffusen Anteil, so dass die Intensität auf dem spekulären Pfad noch schneller abnimmt. Die Intensitätsminima und Maxima werden durch destruktive und konstruktive Interferenz verursacht, sie werden auch Kiessig-Oszillationen genannt. Aus diesen Oszillationen lassen sich die Schichtdicken in der Kleinwinkelnäherung und für den Bereich, in dem die kinematische Näherung gilt, über

$$\Delta Q \approx \frac{2\pi}{d}$$

bestimmen. Im Fall eines Multilayers sind die Gesamtschichtdicke und die Schichtdicke eines Bilayers, also eine Wiederholung, überlagert. Im Bezug auf Abbildung 3.20 beschreibt  $D$  die Gesamtschichtdicke und  $d$  die Dicke eines Bilayers. Bei einer großen Anzahl von Bilayer-Wiederholungen und damit einer großen Gesamtschichtdicke kann die Gesamtschichtdicke nicht mehr aufgelöst werden, da die Abstände der Oszillationen unter der Auflösungsgrenze des Reflektometers liegen.

### Diffuse Streuung

Die diffuse Streuung bei der Reflektometrie enthält Informationen über laterale Strukturen, also über Strukturen parallel zur Substratoberfläche. Dies können zum Beispiel Informationen über korrelierte Rauigkeiten oder andere Inhomogenitäten sein [33]. Dabei werden die Röntgenstrahlen an einer modulierten Grenzfläche gebeugt, was zu Streuwinkel von  $\alpha_f \neq \alpha_i$  führt (Abb. 3.21). Bei der diffusen Streuung ist es nötig die Distorted Wave Born Approximation (DWBA) anzuwenden, da die Bornsche Näherung nicht mehr ausreichend ist. In der DWBA wird das Streupotential jeder Schicht in eine Summe aus einem exakt lösbaren Teil und einem Störteil aufgeteilt. Der exakt lösbare Teil ist eine Mittelung über die lateralen Parameter und führt zur spekulären Streuung. Der Störteil des Potentials behandelt die Fluktuationen relativ zu den gemittelten Parametern als kleine Störung innerhalb der Störungstheorie.

Bei einer realen Oberfläche lassen sich Rauigkeiten der Oberfläche und der Grenzflächen nicht ausschließen. Dies führt immer zu einer Überlagerung von diffuser- und spekulärer Streuung. Ein einfaches Modell zur Beschreibung der Rauigkeiten der Schichten wird in [33] gezeigt. Dort wird angenommen, dass die Höhenkoordinate  $z$  einer Gaußverteilung folgt, die als

$$P(\Delta z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta z^2}{2\sigma^2}\right)$$

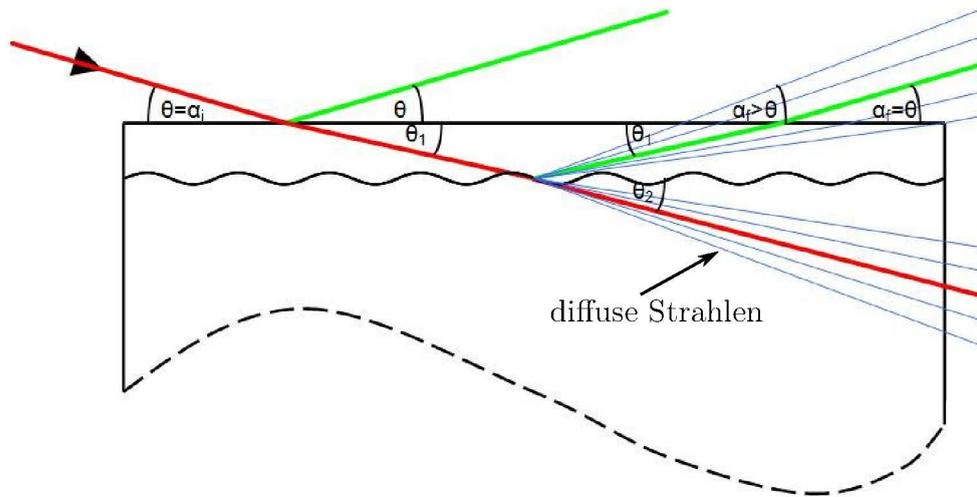


Abbildung 3.21: Reflexion an einer einzelnen Schicht auf einem Substrat. Die Grenzfläche zwischen dem Substrat und der Schicht weist Rauigkeiten auf. Dies führt zu diffuser Streuung außerhalb des spekulären Pfades (blaue Linien). Aus [33].

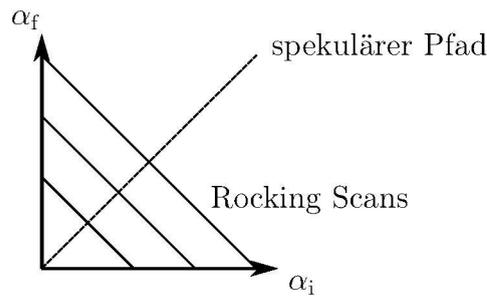


Abbildung 3.22: Erklärung des 'Rocking Scans'.  $\alpha_i$  ist der Einfallswinkel,  $\alpha_f$  der Ausfallswinkel. Beim spekulären Pfad gilt die Bedingung  $\alpha_i = \alpha_f$ , während beim Rocking Scan  $\alpha_i + \alpha_f = \text{const}$  gilt.

dargestellt wird, dabei ist  $\sigma$  die Standardabweichung der Höhe und  $\Delta z$  der Höhenunterschied zu einer festgelegten Normoberfläche.

Um nun die wahre spekuläre Intensität zu erhalten muss der diffuse Teil von dem spekulären subtrahiert werden. Nur so lassen sich alle Informationen, gerade die der Rauigkeiten, zuverlässig entnehmen. Um die diffuse Streuung zu messen werden 'Rocking Scans' gemacht, bei denen  $\alpha_i + \alpha_f = \text{const}$  ist. So kann eine Karte der Streuung erstellt werden. Auf die Auswertung und Charakteristika dieser Karte wird später detailliert eingegangen.

### 3.3.3 Anpassung der Messdaten

Um nach der Messung der Reflektivität die nötigen Informationen zu bekommen ist es nötig ein geeignetes Modell zur Hilfe zunehmen. Anschließend wird die theoretische Kurve bzw. Simulation an die Messdaten angepasst. Wie oben schon erwähnt, führt die Messung der Intensität zum Verlust der Information der Streuphase (Phasenproblem). Durch die fehlende Streuphase ist es nicht mehr möglich eine Fouriertransformation aus dem rezi-

proben Raum in den Ortsraum durchzuführen und somit die Struktur im Ortsraum zu erhalten. Somit müssen Modelle verwendet werden, die durch Variationen der Modellparameter auf die Messdaten angepasst werden.

Ein Algorithmus zur Simulation von Reflektivitäten ist der Parratt-Algorithmus der im Jahr 1954 in [36] veröffentlicht wurde. Dieser nutzt die Fresnel-Formeln und führt zu einer rekursiven Formel für die Simulation von Vielfachschichten. Diese Rekursionsformel gibt das Amplitudenverhältnis der reflektierten und transmittierten Welle zu

$$X_n = \frac{R_n}{T_n} = \frac{R_{n,n+1} + X_{n+1}e^{2ik_{z,n+1}z_n}}{1 + R_{n,n+1}X_{n+1}e^{2ik_{z,n+1}z_n}}e^{-2ik_{z,n}z_n}$$

an, wobei der Index  $R_{n,n+1}$  den Reflexionskoeffizienten beim Eindringen der Welle aus Schicht  $n$  in Schicht  $n + 1$  beschreibt.  $k_{z,n+1}$  ist die  $z$ -Komponente des Wellenvektors in Schicht  $n + 1$  und  $z_n$  ist die mittlere Lage der  $n$ -ten Schicht in Bezug zur ersten Grenzschicht der Oberfläche. Der Parratt-Formalismus kann nun noch um ein Rauigkeitsmodell erweitert werden. Dies kann z.B. in [37] nachgelesen werden.

### 3.3.4 Diffraktometrie

Im Gegensatz zur Reflektometrie dient die Diffraktometrie zur Auflösung von atomaren Strukturen. Die Messungen werden bei Winkeln  $\alpha_i > 10^\circ$  durchgeführt, wodurch man ein großes  $Q$  erhält. Ein weiterer Zugang zu großen  $Q$  ist die Verkleinerung der Wellenlänge der Röntgenstrahlung, die bei dem verwendeten Reflektometer nicht veränderbar ist. Bei Messungen mit dem Reflektometer erhält man nur den Zugang zu den Gitterkonstanten senkrecht zur Oberfläche.

Durch das Messen von Bragg-Reflexen lässt sich die Gitterkonstante bestimmen. Die Bragg-Gleichung

$$2d_{\text{hkl}} \sin \Theta = n\lambda$$

wird dabei zur Bestimmung von  $d_{\text{hkl}}$ , dem Abstand der Netzebene (hkl), verwendet. Um die Gitterkonstante zu erhalten wird die Beziehung

$$d_{\text{hkl}} = \frac{2\pi}{|G_{\text{hkl}}|}$$

verwenden, wobei  $|G_{\text{hkl}}|$  ein reziproker Gittervektor ist.

Die Diffraktometrie an dünnen Schichten führt neben einem Bragg-Reflex zu weiteren Nebenmaxima. Sie entstehen durch die Interferenz an den Grenzflächen der Schicht und ähneln den aus der Reflektometrie bekannten Kiessig-Oszillationen [38]. Sie folgen der Beziehung

$$I = N_{(\text{hkl})}^2 u_{(\text{hkl})}^2 \frac{\sin^2 \phi}{\phi^2} \quad \text{mit} \quad \phi = \frac{2\pi N_{(\text{hkl})} d_{(\text{hkl})} \Delta\Theta}{\lambda} \cos \Theta, \quad (3.12)$$

wobei  $N_{(\text{hkl})}$  die Anzahl der Netzebenen mit deren Abstand  $d_{(\text{hkl})}$ ,  $u_{(\text{hkl})}$  die Streuamplitude einer einzelnen Netzebene und  $\Delta\Theta = \Theta - \Theta_{(\text{hkl})}$  die Abweichung um den Braggreflex bei dem Winkel  $\Theta_{(\text{hkl})}$  ist. Eine grafische Darstellung von Gleichung 3.12 ist in Abbildung 3.23

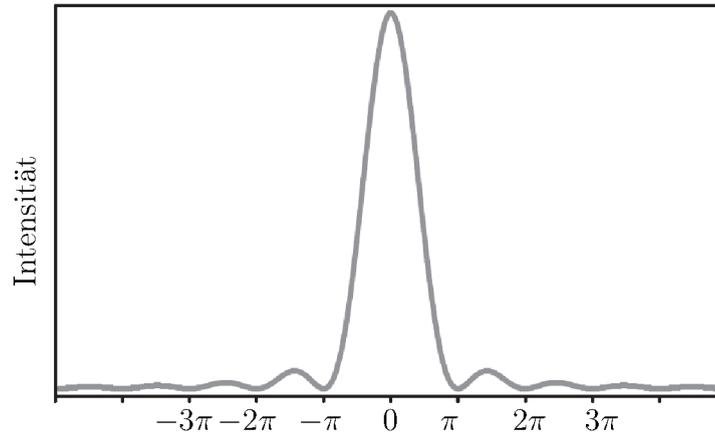


Abbildung 3.23: Grafische Darstellung von Gleichung 3.12, aus [38].

gezeigt. Bei homogen gewachsenen Schichten ist die Schichtdicke  $d = N_{(\text{hkl})}d_{(\text{hkl})}$ . Somit folgt nach [38] für die Schichtdicke  $d$ :

$$d = \frac{\lambda}{2\Delta\Theta_{\pi} \cos \Theta}.$$

Hierbei ist  $\Delta\Theta_{\pi}$  die Winkeldifferenz zwischen zwei Nullstellen. Diese Strukturen neben den Bragg-Reflexen sind nur bei sehr geringer Rauigkeit der Grenzflächen zu beobachten.

### 3.4 SQUID-Magnetometer

Da die Neutronenmesszeit ausgefallen ist, mussten erste Aussagen über den Magnetismus in  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers gemacht werden. Dazu wurde ein MPMS (Magnetic Property Measurement System) der Firma Quantum Design verwendet.

Das MPMS besteht aus einem SQUID<sup>7</sup> Magnetometer, das sehr kleine magnetische Momente detektieren kann [5]. Der Aufbau des MPMS ist in Abb. 3.24 gezeigt. Ein SQUID-Magnetometer ist im Prinzip ein Fluss-nach-Spannungs-Konverter mit dem das elementare Flussquant  $h/2e$  aufgelöst werden kann. Der Aufbau eines SQUID besteht aus einem supraleitenden Ring, der an ein oder zwei Stellen durch sog. Josephson-Kontakte unterbrochen ist. Interferenzeffekte des durchfließenden Stroms durch ein Magnetfeld innerhalb des Rings machen eine sehr genaue Auflösung des magnetischen Flusses möglich. Bei dem hier verwendeten MPMS können externe Magnetfelder im Bereich von  $\pm 7$  Tesla angelegt werden, wobei die Feldhomogenität über einen Bereich von 4 cm gerade einmal 0,01 % beträgt. Desweiteren können die Proben in einem Temperaturbereich von 5 bis 330 K vermessen werden. Weitere Informationen über das hier verwendete System können in [39] nachgelesen werden.

<sup>7</sup>Superconducting Quantum Interference Device

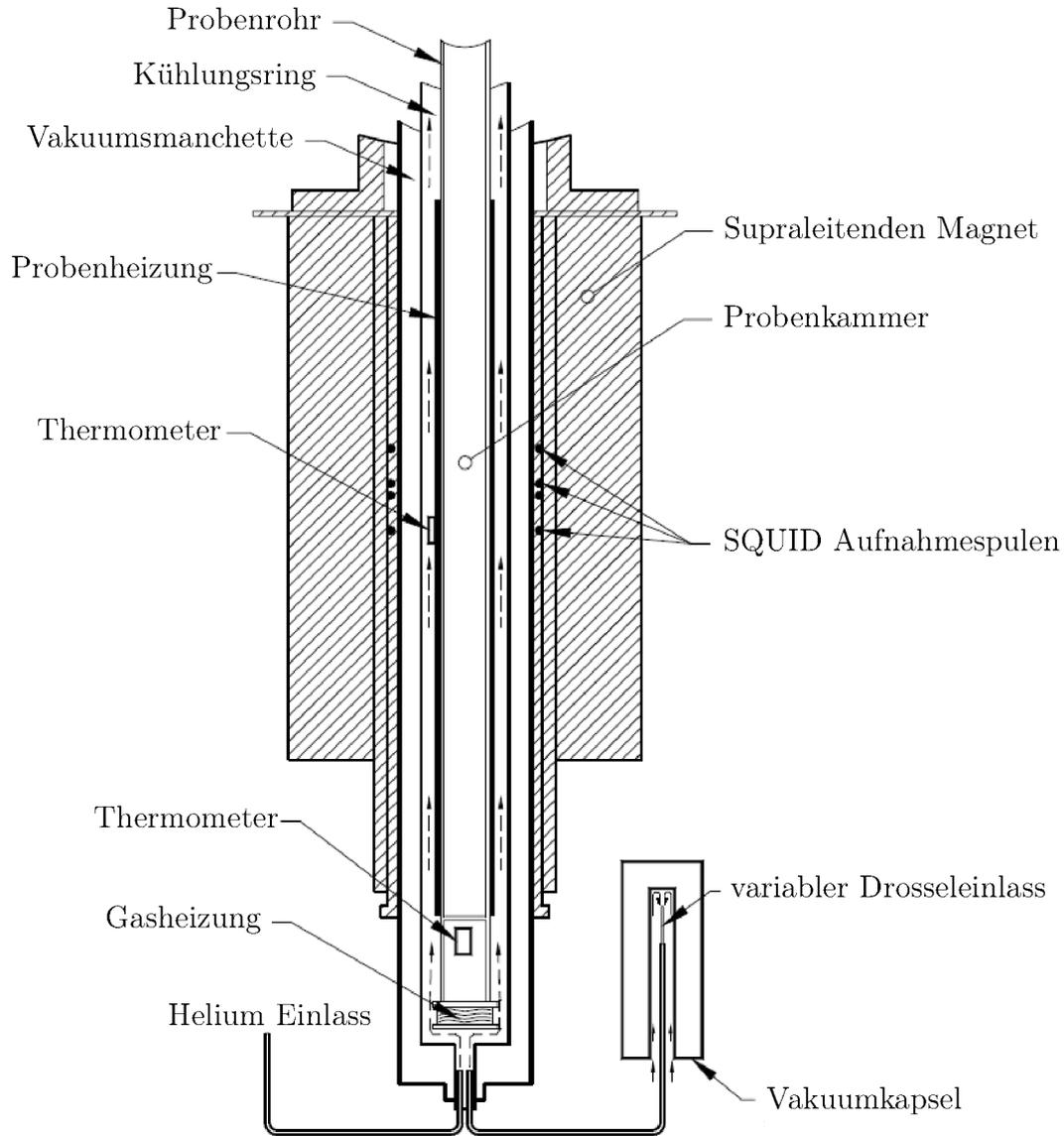


Abbildung 3.24: Aufbau des MPMS von Quantum Design. Die Probe wird innerhalb der Probenkammer bewegt. Die Aufnahmespulen umschließen einen Teil der Probenkammer. Die magnetische Probe wird nun so bewegt, dass sie die Spulen durchläuft (von vollständig innerhalb bis außerhalb der Spule und umgekehrt). Durch den geänderten magnetischen Fluss wird nach dem Induktionsgesetz eine Spannung in den Spulen induziert [20]. Der dann folgende Strom durchläuft eine weitere Spule, die an einen SQUID gekoppelt ist. Dieser misst das Magnetfeld der Spule, das durch den durchlaufenden Strom entsteht. Entnommen aus [39].

## 3.5 Neutronenreflektometer

Wie am Anfang dieses Kapitel erwähnt bieten Neutronen als Messsonden viele Möglichkeiten. Da sie als neutrale Teilchen nicht mit dem Coulombpotential der Atomelektronen wechselwirken ist ihre Eindringtiefe größer als die der Röntgenphotonen. Neutronen besitzen ein magnetisches Moment, was zur Unterscheidung der nuklearen und der magnetischen Struktur genutzt werden kann. Dass Neutronen überhaupt ein magnetisches Moment haben, liegt an der Tatsache, dass Neutronen keine Elementarteilchen sind, sondern aus Quarks aufgebaut sind, welche ihrerseits eine Ladung tragen. Die Streulängen  $b$  der Neutronen hängen nicht systematisch von der Kernladungszahl ab, so dass unterschiedliche Isotope eines Atoms deutlich unterschiedliche Streulängen besitzen können, so dass sie durch Neutronenstreuung unterscheidbar sind. So kann es auch vorkommen, dass es Kontrast zwischen zwei unterschiedlichen Materialien entweder für Röntgen oder Neutronen gibt. In dem hier behandelten System sind die nuklearen Streulängen fast identisch, so dass kein struktureller Kontrast erwartet wird. Durch diesen Umstand wird bei der Neutronenstreuung nur der magnetische Kontrast abgebildet, während die Streuung mit Röntgenstrahlung ausschließlich einen strukturellen Kontrast enthält. Eine Überlagerung von struktureller und magnetischer Information im Streubild ist somit nicht vorhanden. Trotz der ausgefallenen Neutronenmesszeit möchte ich kurz das Neutronenreflektometer und einige Grundlagen behandeln, da Neutronstreuung ideal für die Untersuchung der Schichten gewesen wäre.

### 3.5.1 Neutronen Reflektometer D17

Für die Neutronenreflektometrie sollte das Neutronenreflektometer D17 am Institut-Laue-Langevin (ILL) in Grenoble benutzt. In Abb. 3.25 ist ein schematischer Aufbau des Reflektometers gezeigt. Der Forschungsreaktor am ILL hat den Vorteil eines großen Neutronenflusses. Der Fluss am Probenort im D17 ist  $9,6 \cdot 10^9$  n/s/cm<sup>2</sup>, so dass aufgrund des geringen Untergrundes eine empfindliche Reflektivitätsmessung möglich ist [40]. Die Messungen in dieser Arbeit sollten mit einem Superspiegel als Polarisator mit anschließender Polarisationsanalyse durchgeführt werden. Da der erwartete Ferromagnetismus erst bei niedrigen Temperaturen auftritt sollte ein Kryostat benutzt werden, der es erlaubt Temperaturen von 10 K zu erreichen.

Das D17 arbeitet mit einer Wellenlänge von  $5,4 \text{ \AA}$  und einer Wellenlängenunschärfe von  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0,04$ . Der Messbereich des D17 liegt zwischen  $0,005 \text{ \AA}^{-1}$  und  $1,5 \text{ \AA}^{-1}$  [40]. Nachdem die Neutronen im Reaktor aufgrund von Kernspaltungsreaktionen freigesetzt wurden, werden sie über Neutronenleiter zum Reflektometer transportiert und durchlaufen anschließend einen auswählbaren Monochromator. Nach der Streuung auf der Probe treffen sie auf den Detektor, der die auftreffenden Neutronen zählt<sup>8</sup>. Im Strahlengang ist ein Spin-Flipper installiert, der die Spinrichtung eines einfallenden Neutrons umdreht. Das D17 besitzt einen Flächendetektor, der es ermöglicht, spekuläre und diffuse Streuung gleichzeitig zu messen. In dem geplanten Experiment sollte auf die Messung der diffusen Streuung verzichtet werden. Aufgrund der niedrigen Rauigkeiten ist der Anteil der diffusen Streuung relativ gering.

<sup>8</sup>Für die Funktionsweise eines Neutronendetektors sei auf die Fachliteratur verwiesen.

Für die Auswertung der Reflektivitätsmessungen kann der in Abschnitt 3.3.3 gezeigte Algorithmus so angepasst werden, dass er auch auf Neutronenstreuung passt. Unter der Berücksichtigung von magnetischen Momenten oder ganzen magnetischen Schichten können die Daten simuliert und angepasst werden.

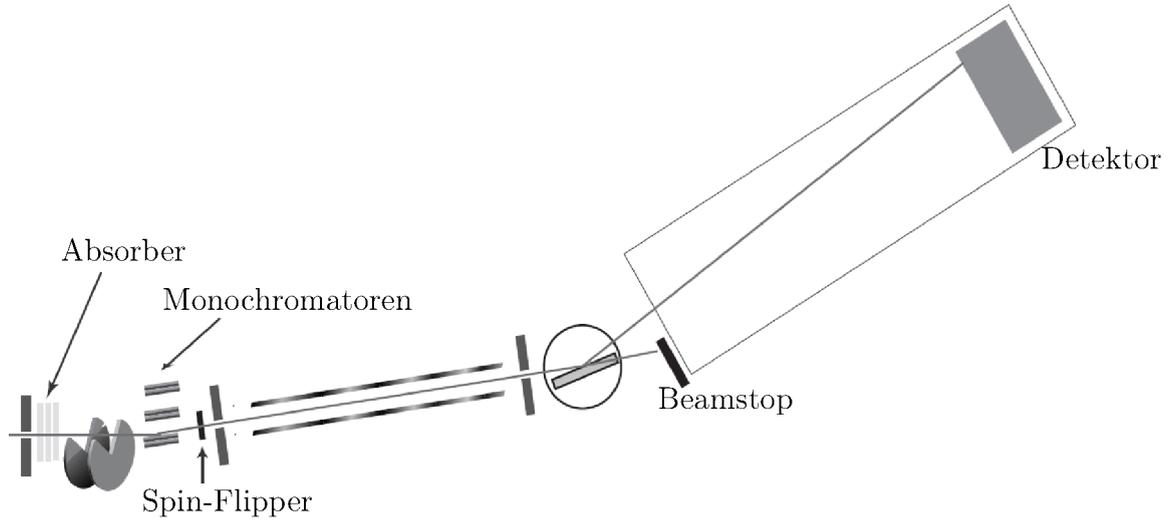


Abbildung 3.25: Skizze des Neutronenreflektometers D17 am ILL in Grenoble. Aus [40].

### 3.5.2 Grundlagen der Neutronenstreuung

Aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung des magnetischen Moments des Neutrons mit dem Magnetfeld der Probe, das durch die Spins der ungepaarten Elektronen und dem magnetischen Moment des Bahndrehimpulses hervorgerufen wird, muss das gesamte Wechselwirkungspotential für Neutronen um den Term

$$V_{mag} = -\gamma_n \mu_N \vec{\sigma} \vec{B}$$

erweitert werden, wobei  $\mu_N = -1,91\mu_K = -1,91\frac{e\hbar}{2m_p}$  ist. Der Spinoperator  $\vec{\sigma}$  ist dabei aus den Pauli-Spinmatrizen zusammengesetzt. Aus dem erweiterten Wechselwirkungspotential kann nun der differentielle Wirkungsquerschnitt zu

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = (\gamma_n r_0)^2 \left| \frac{1}{2\mu_B} \langle \sigma'_z | \vec{\sigma} \vec{M}_\perp(\vec{Q}) | \sigma_z \rangle \right|^2 \quad (3.13)$$

berechnet werden. In dieser Gleichung kommen nur die  $\sigma_z$ -Matrizen vor. Dies bedeutet, dass sich die Spinrichtung der Neutronen in z-Richtung, der Quantisierungsachse, ändern. Ergänzend dazu trägt nur die Komponente der Magnetisierung senkrecht zum Streuvektor  $\vec{Q}$  zum differentielle Wirkungsquerschnitt bei. Aus diesem Grund ist es möglich die Magnetisierung in dieser Richtung zu messen.

Um nun magnetische Eigenschaften zu untersuchen werden polarisierte Neutronen verwendet, das heißt, dass der Spin eines Großteils der Neutronen in dieselbe Richtung ausgerichtet ist. Die Polarisierung der Neutronen wird durch gerichtete Magnetfelder aufrecht

erhalten. Die Polarisierung der an der Probe gestreuten Neutronen wird anschließend analysiert. Die Wellenfunktion der Neutronen wird als Wellenfunktion mit zwei Komponenten geschrieben:

$$\psi(\vec{r}) \rightarrow \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\vec{r}) \\ \psi_{\downarrow}(\vec{r}) \end{pmatrix}$$

In Bezug auf die Quantisierungssache beschreibt  $\psi_{\uparrow}$  die Neutronen mit Spin nach oben und  $\psi_{\downarrow}$  die mit Spin nach unten. Wenn nun das Wechselwirkungspotential aus der nuklearen und der magnetischen Wechselwirkung

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m}b\rho_N - \gamma_n\mu_N\vec{\sigma}\vec{B}$$

zusammen mit der Wellenfunktion in die Schrödingergleichung eingesetzt wird, erhält man ein gekoppeltes Gleichungssystem, das für das Verständnis der Polarisationsanalyse wichtig ist. Nach einigen Umformungen erhält man nun

$$\psi_{\uparrow}''(\vec{r}) + \left[ k^2 - 4\pi b\rho_N + \frac{2m\gamma_n\mu_n}{\hbar^2}B_{\parallel} \right] \psi_{\uparrow}(\vec{r}) + \frac{2m\gamma_n\mu_n}{\hbar^2}B_{\perp}\psi_{\downarrow}(\vec{r}) = 0 \quad (3.14)$$

$$\psi_{\downarrow}''(\vec{r}) + \left[ k^2 - 4\pi b\rho_N - \frac{2m\gamma_n\mu_n}{\hbar^2}B_{\parallel} \right] \psi_{\downarrow}(\vec{r}) + \frac{2m\gamma_n\mu_n}{\hbar^2}B_{\perp}\psi_{\uparrow}(\vec{r}) = 0. \quad (3.15)$$

Dabei ist  $B_{\parallel}$  das Magnetfeld der Probe parallel zum Führungsfeld des Experimentes und  $B_{\perp}$  senkrecht dazu. Beide stehen aber senkrecht zum Streuvektor  $\vec{Q}$ . In Gleichung 3.13 wurde gezeigt, dass nur Momente gemessen werden können, deren Momente senkrecht zum Streuvektor liegen. Dies ist aufgrund der Formanisotropie bei dünnen Schichten häufig der Fall. Bei geringen Rauigkeiten steht, wie schon in Kapitel 3.3 erwähnt, der Streuvektor senkrecht auf der Probenoberfläche. Der Anteil des parallelen Beitrages des Streuvektors ist aufgrund von geringer diffuser Streuung zu vernachlässigen.

Aus Gleichung 3.14 und 3.15 können jetzt einige wichtige Schlussfolgerungen gezogen werden. So kann man erkennen, dass es vier verschiedene Prozesse gibt: zwei Spin-Flip-Prozesse (SF) und zwei nicht-Spin-Flip-Prozesse (NSF). Bei den NSF-Prozessen bleibt die Spinrichtung erhalten, während sie sich bei den SF-Prozessen ändert. Die Reflektivität

$$R^{\uparrow\downarrow,\uparrow\downarrow} = |\langle \psi_{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) | \hat{r} | \psi_{\uparrow\downarrow}(\vec{r}) \rangle|^2$$

beschreibt die vier möglichen Prozesse, die auch Kanäle genannt werden. Für die Komponenten der Magnetisierung der Probe in  $B_{\parallel}$ -Richtung gibt es Intensitäten in den NSF-Kanälen, wobei das obige Gleichungssystem entkoppelt ist. Es werden Anteile der nuklearen und magnetischen Streuung gemessen, wobei deren Anteile an der Streuung bei magnetischen Proben in gleicher Größenordnung liegt. Im  $\uparrow\uparrow$ -Kanal, bei dem das einfallende sowie das gestreute Neutron den Spin nach oben haben, wird der Beitrag der magnetischen Streuung zu der nuklearen addiert und im  $\downarrow\downarrow$ -Kanal, bei dem das Neutron den Spin nach unten beibehält, subtrahiert. Die Komponenten der Magnetisierung, die in  $B_{\perp}$ -Richtung liegen, liefern bei der Streuung Intensitäten in den SF-Kanälen, was zu einem gekoppelten Gleichungssystem führt. In den SF-Kanälen wird also ein rein magnetisches Signal gemessen. Diese Messungen können tiefenaufgelöste Informationen über die Magnetisierungen in der Probe liefern. Die obigen Herleitungen sind in Anlehnung an [24] und [32] angefertigt.



# Kapitel 4

## Rezeptentwicklung

### 4.1 Substrat

Als Substrat für das Schichtwachstum wird einseitig poliertes  $\text{SrTiO}_3$  (STO) der Firma Crystek in (100) - Orientierung verwendet, die als "Epitaxy-ready" deklariert sind und somit keine weitere Präparation außerhalb des Vakuums nötig ist. Es genügt, die Substrate innerhalb des Vakuums zu heizen um die Oberflächenadsorbate zu entfernen. Strontiumtitanat kristallisiert in der Perowskitstruktur (Abb. 2.1 a.)) in kubischer Symmetrie mit der Gitterkonstante  $d = 3,905 \text{ \AA}$ .  $\text{SrTiO}_3$  ist aufgrund der geringen Abweichungen der Gitterkonstanten von  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  das ideale Substrat, so dass die beiden Materialien epitaktisch wachsen können.

#### Substratvorbereitungen

Bevor die  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  Schichten gewachsen werden können muss das Substrat  $\text{SrTiO}_3$  noch von möglichen Adsorbaten auf der Oberfläche im Ultrahochvakuum gereinigt werden. Bei nicht präparierten Substraten ist kein oder nur ein schwaches LEED-Bild sichtbar. Elektronen besitzen nur eine geringe Eindringtiefe und streuen nur an der unreinigten Oberfläche, die keine periodische Struktur besitzt. Die Reinigung geschieht mittels Tempern des Substrates mit dem AES-Manipulator in der Buffer-Line. Dabei kann die Temperatur am Thermoelement abgelesen werden. Eine genauere Methode der Temperaturmessung ist die Messung mit einem Pyrometer. Ein Pyrometer misst die Strahlung, die das Substrat aussendet. Mittels Auswertung des ausgesendeten Spektrums kann die Temperatur bestimmt werden. Grundlage dafür ist die sogenannte Schwarzkörperstrahlung und das Plancksche Strahlungsgesetz [41]. Da das Substrat nicht einem schwarzen Körper entspricht muss der Emissionsgrad des Substrates berücksichtigt werden.

Ein typisches Adsorbat ist Kohlenstoff, das sich aber bei einer Temperatur von etwa  $500^\circ \text{C}$  von der Oberfläche löst. Daher wird das  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat für einige Stunden, meist über Nacht, auf  $500^\circ \text{C}$  geheizt. Beim Hochheizen muss der Druck beobachtet werden, da dieser, je nach Verschmutzungsgrad, schnell steigt. Danach sollte der Druck wieder zu  $10^{-10}$  Torr relaxieren. Anschließend wird die Temperatur langsam erhöht, wobei wieder der Druck in der Kammer ausschlaggebend ist, wie schnell die Temperatur erhöht wird. Bei  $1000^\circ \text{C}$  (Pyrometer:  $750^\circ \text{C}$ ) wird das Substrat für ein bis zwei Stunden gehalten, um

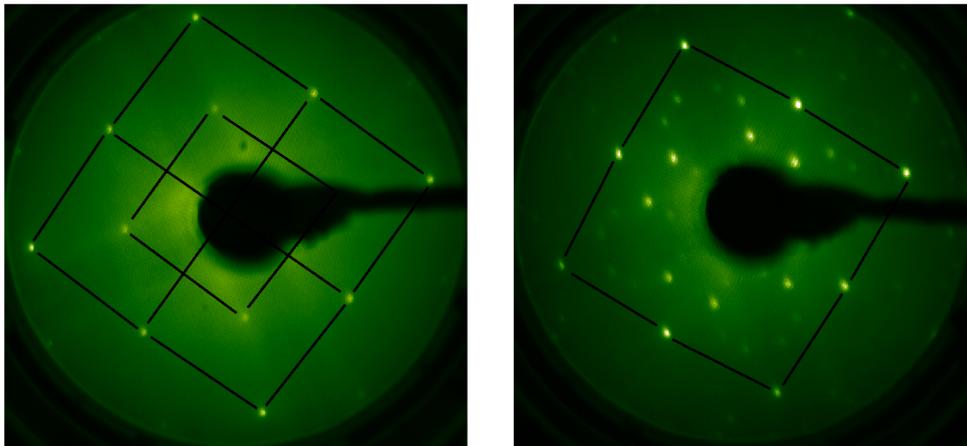


Abbildung 4.1: LEED Bilder eines  $\text{SrTiO}_3$ -Substrates nach der Präparation bei einer Elektronenenergie von 100 eV. Neben den Reflexen einer nicht rekonstruierten Oberfläche treten bei einer Rekonstruktion weitere Reflexe auf. Bei dem rechten Bild ist eine Rekonstruktion der Oberfläche sichtbar (Überstruktur). Wann eine Rekonstruktion auftritt ist unklar. Identische Vorbereitungsprozesse können entweder zu einer oder keiner Rekonstruktion führen. Zur Erklärung der Rekonstruktion siehe Kapitel 3.2.3.

dann kurzzeitig auf 1200° C (Pyrometer: 900° C) geheizt zu werden. Anschließend wird ein LEED-Bild (Abb. 4.1) und ein AES-Spektrum aufgenommen, um sicherzustellen, dass die Oberfläche gereinigt ist. Im LEED Bild sind dann scharfe Reflexe sichtbar. Adatome verschlechtern die Oberfläche und liefern einen Anteil zur diffusen Streuung, die sich durch Ausschmieren der Reflexe im LEED bemerkbar macht. In einigen Fällen kommt es bei der Vorbehandlung der Substrate zu einer Rekonstruktion der Oberfläche (s. Kapitel 3.2.3: Die Rekonstruktion führt zu zusätzlichen Reflexen im LEED Bild, deren Abstand der Reflexe kleiner ist als die des Volumenmaterials.) Eine rekonstruierte Oberfläche ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

## 4.2 Schichtwachstum

### 4.2.1 Wachstumstemperaturen

Zur Herstellung dünner Schichten ist es wichtig die richtige Substrattemperatur zu finden um ein bestmögliches epitaktische Wachstum zu gewährleisten. Die theoretischen Ansätze zum Wachstum wurden in Kapitel 3.1.2 eingeführt. Zu niedrige Temperaturen führen zu einem nicht epitaktischen oder polykristallinen Wachstum. Bei zu hohen Temperaturen kommt es ebenfalls zu Problemen im Wachstumsprozess. Um die richtige Substrattemperatur zu wählen wurden verschiedene Proben hergestellt und diese miteinander verglichen.

#### Lanthanmanganat

Bei den ersten Wachstumsversuchen wurden  $\text{LaMnO}_3$  Schichten bei verschiedenen Temperaturen gewachsen und im Augerspektrometer untersucht. Bei dem Augerspektrometer

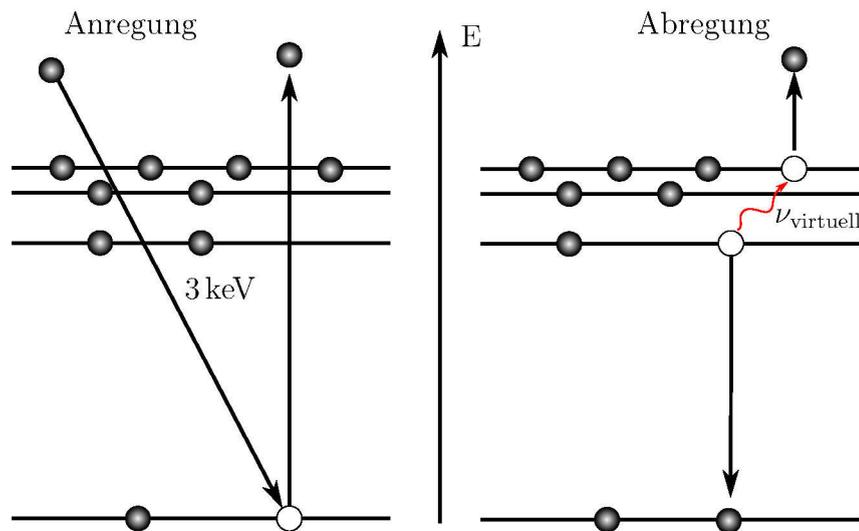


Abbildung 4.2: Skizze zur Erklärung der Augerelektronen. Ein Atom wird durch ein auftreffendes Elektron mit 3 keV ionisiert und befindet sich in einem angeregten Zustand. Ein tiefliegender und frei gewordene Zustand wird durch ein Elektron aus höheren Energieniveaus wieder besetzt. Die dabei frei gewordene Energie wird an ein weiteres Elektron übergeben, das wieder das Atom verlässt. Dieses Elektron nennt man Augerelektron. Es besitzt elementspezifische Energien.

werden Elektronen mit 3 kV in Richtung Probenoberfläche beschleunigt. Dabei werden aus tiefliegenden Energieniveaus Elektronen gelöst, deren Position durch höher liegende Elektronen besetzt werden. Die dabei freiwerdende Energie kann entweder in Form eines Photons abgegeben oder auf ein anderes Elektron übertragen werden, welches je nach Energie des besetzten Zustands das Atom verlassen kann. So entsteht ein elementspezifisches Spektrum von Elektronen unterschiedlicher Energie, das analysiert wird. (Abb. 4.2). Jedes Element besitzt charakteristische Augerspektren, somit ist die chemische Zusammensetzung der Oberflächen analysierbar. Das 'Handbook of Auger Electron Spectroscopy' [42] enthält die Augerspektren von vielen Elementen, so dass eine zusammengesetzte Kurve aus den einzelnen Spektren erstellt werden kann. Diese Kurve entsteht durch Addition der elementspezifischen Spektren. Dabei wird eine Gewichtung angewendet, die das Vorkommen des Elementes berücksichtigt. Bei der Herstellung einer Probe bei 1200° C (Pyrometer: 900° C) und anschließender Analyse ist aufgefallen, dass die Lanthansignale stark abgeschwächt sind, während die Manganpeaks noch sichtbar sind. Das Sauerstoffsignal bei 500 eV dominiert das Spektrum immer. Diese Abschwächung ist in Abbildung 4.3 oben mit der roten Kurve dargestellt. Aufgrund dieser Messung ist zu vermuten, dass die Stöchiometrie auf der Oberfläche nicht stimmt. Aus diesem Grund wurden verschiedene Proben mit Lanthan und Mangan bei unterschiedlichen Temperaturen (25° C (RT), 1000° C (Pyrometer: 750° C) und 1200° C (Pyrometer: 900° C)) aber sonst gleichen Parametern, gewachsen. Die benutzten Parameter sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Zum Einen wird vermutet, dass aufgrund der hohen Wachstumstemperaturen das Mangan sich bevorzugt auf der Oberfläche der Schicht absetzt und somit das Lanthan verdeckt. Zum anderen kann die hohe Temperatur zu Desorption nach der Adsorption führen, so dass das Lanthan nicht in der Probe bleibt, sondern wieder ins Vakuum gestreut wird. Dies konnte nicht

Tabelle 4.1: *Wachstumsparameter der gewachsenen LaMnO<sub>3</sub>-Schichten. Die angegebenen Raten sind die von den reinen Elementen.*

La Rate	Mn Rate	O-Fluss	Dicke
0,3 $\frac{\text{Å}}{\text{s}}$	0,12 $\frac{\text{Å}}{\text{s}}$	0,1 sccm	$\approx 360 \text{ Å}$

weiter untersucht werden, da wir keine Möglichkeit besitzen, ein Augerspektrum tiefenaufgelöst aufzunehmen. Bei der Messung bei Raumtemperatur (25° C) sind Mangan und Lanthan Signale beide sichtbar. In Abbildung 4.3 oben wird dies durch die schwarze Kurve dargestellt. Jedoch ist bei dieser Temperatur ein epitaktisches Wachstum nicht denkbar. Signifikante Signale treten für 1000° C<sup>1</sup> auf (blaue Kurve in Abb. 4.3 oben). Zum Vergleich ist in Abb. 4.3 unten ein Vergleich mit einer Kurve gezeigt, die mit Daten aus [42] gewonnen wurde. Dabei wurde nur ein Ausschnitt von 350 eV bis 800 eV gewählt, da in diesem Bereich die interessanten Peaks liegen. Bei kleinen Energien (kleiner als ca. 80 eV) bildet man sehr stark die Charakteristik des Elektronenanalysators ab, daher ist eine zuverlässige Bestimmung von Peaks dort nicht möglich. Offensichtlich ist die Oberfläche bei dieser Temperatur wie gewünscht. Nachdem nun die optimale Wachstumstemperatur, bei der die Stöchiometrie stimmt, gefunden wurde, ist es notwendig, die kristalline Struktur der gewachsenen Probe zu untersuchen. Dafür wird eine Probe auf SrTiO<sub>3</sub> gewachsen. Dabei ist aufgefallen, dass die Rauigkeit der Oberfläche bei 1000° C nicht optimal ist, was mit dem LEED untersucht wurde. Je größer die Rauigkeit der Schicht, desto breiter werden die Reflexe. (siehe Kapitel 3.2.3). Daher werden die LaMnO<sub>3</sub>-Schichten nicht bei 1000° C gewachsen, sondern bei 900° C. Die so gewachsene Probe wurde wieder mit dem AES und LEED untersucht. Das Augerspektrum unterscheidet sich nicht von der bei 1000° C gewachsenen Probe, hingegen die LEED Aufnahme ist schärfer und enthält mehr Kontrast. Eine gewachsene LaMnO<sub>3</sub>-Schicht ist in Abbildung 4.9 gezeigt.

### Strontiummanganat

Für SrMnO<sub>3</sub> haben wir keine Veränderungen im Augerspektrum bei unterschiedlichen Wachstumstemperaturen gefunden, nachdem dieselben Tests wie bei dem Lanthanmanganat durchgeführt wurden. Das bestmögliche Wachstum, im Hinblick auf Messungen mit dem LEED-System und der Diffraktometrie, wurde bei einer Substrattemperatur von 1200° C (Pyrometer: 900° C) gefunden. Diese Wachstumstemperatur wurde bei der Herstellung aller SrMnO<sub>3</sub>-Schichten benutzt. Niedrigere Temperaturen im Aufdampfprozess führt zu Oberflächen mit hohen Rauigkeiten. LEED-Bilder der gewachsenen SrMnO<sub>3</sub>-Schichten sind z.B. in Abbildung 4.8 gezeigt.

---

<sup>1</sup>Temperaturen ohne den Zusatz 'Pyrometer' sind mit dem Thermoelement im Probenheizer gemessen.

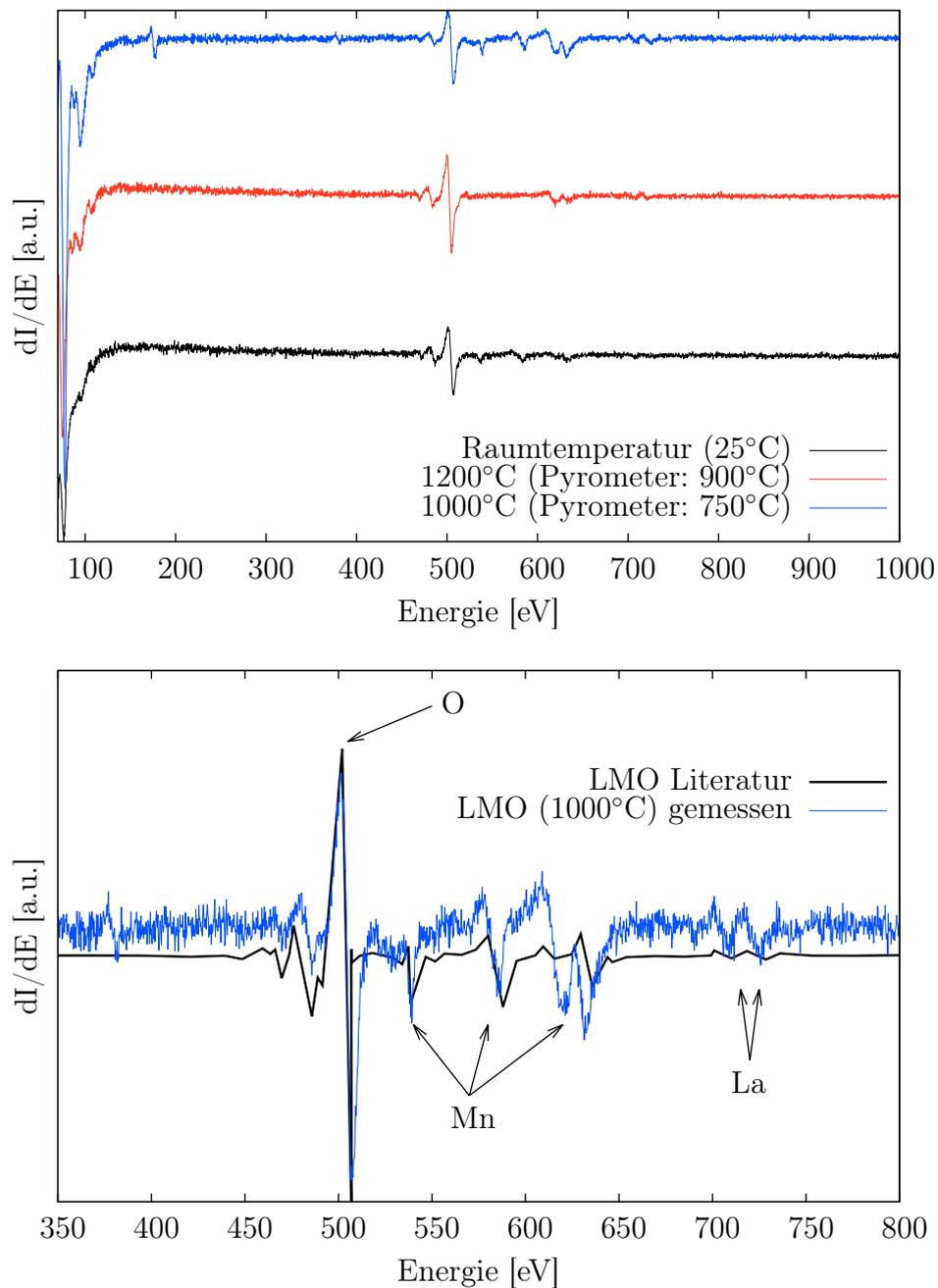


Abbildung 4.3: oben: AES-Spektren von  $\text{LaMnO}_3$  für drei verschiedene Wachstumstemperaturen. Die Proben wurden mit gleichen Raten gewachsen. Die Messdaten sind zum besseren Vergleich vertikal verschoben. Der Peak bei ca. 150 eV ist ein Artefakt. unten: Ausschnitt aus der Messung bei  $1000^\circ\text{C}$  mit eingezeichneter Vergleichskurve mit Daten aus [42]. Die Vergleichskurve ist eine Kombination aus den einzelnen Spektren der Elemente Lanthan, Mangan und Sauerstoff. Eingezeichnet sind die markanten Peaks von Lanthan, Mangan und Sauerstoff. Zum besseren Vergleich ist die Vergleichskurve nach unten verschoben.

### 4.2.2 Aufdampfraten

Für die Materialien  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  muss die richtige Stöchiometrie beachtet werden. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Funktionsweise der Quarzwaagen, der Abhängigkeit der Aufdampfraten von dem in der Vakuumkammer herrschenden Sauerstoffpartialdruck, sowie der Bestimmung der Raten für die richtige Stöchiometrie und die Berechnung der  $\text{LaMnO}_3$ - und  $\text{SrMnO}_3$ -Raten aus den Raten der einzelnen Elemente.

### 4.2.3 Beeinflussung der Aufdampfraten

Bei den Vorbereitungen und Durchführungen des epitaktischen und stöchiometrischen Wachstum von  $\text{SrMnO}_3$  kam die Frage auf, ob der geänderte Druck durch den Sauerstoff Auswirkungen auf die eingestellten Raten hat, da die Raten immer unter UHV-Bedingungen eingestellt werden. Erst nach dem Einstellen der Raten wird der Sauerstoffpartialdruck auf ca.  $3 \cdot 10^{-6}$  Torr eingestellt. Die nachfolgenden Tests wurden zuerst mit Stickstoff gemacht, da wir davon ausgehen, dass verdampftes Mangan in Sauerstoffumgebung zu  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$  oder  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  auf der Quarzwaage reagiert und somit eine größere Masse hat, die zu einer offensichtlichen Ratenänderung führt. Über die Ratenänderung des reinen Mangan lässt sich somit keine Aussage treffen, dasselbe gilt auch für Strontium. Um die Dampfdruckkurven zu messen wurde ohne Sauerstoff- bzw. Stickstofffluss eine Rate eingestellt, die der gewünschten Wachstumsrate entspricht. Nach der Stabilisierung der Raten wurde langsam der jeweilige Partialdruck erhöht. Dafür wurde entweder der Gasfluss am MFC (Massenflussregler) geändert oder der Druck direkt manuell am Eckventil der Plasmaquelle eingestellt. Die Druckkurven wurden bei steigenden, sowie bei abnehmenden, Drücken eingestellt. Dabei wurde ein relevanter Druckbereich  $1 \cdot 10^{-9}$  bis  $1 \cdot 10^{-5}$  Torr gewählt.

In Abbildung 4.4 a.) wird die Messung von Mangan unter Stickstoff gezeigt. Die große Streuung der Messwerte ist durch die Empfindlichkeit der Quarzwaage auf geänderte Bedingung zurück zu führen. Der allgemeine Verlauf ist trotzdem eindeutig und interpretierbar. Bei der gezeigten Messung unter Stickstoff kann man keinen signifikanten Anstieg der Raten bei geänderten Druck erkennen. Daraus kann man schließen, dass die Erhöhung des Druckes in dem relevanten Bereich keine messbare Ratenänderung verursacht.

Bei den Messungen unter Sauerstoff (Abb. 4.4 c.) und d.) kann man Einflüsse erkennen. In d.) scheint diese Erklärung nicht ganz zu stimmen. Es kommt nicht nur zu einer Oxidation der Elemente auf dem Quarz, sondern auch zu einer Oxidation der Elemente im Tiegel [43]. Aufgrund dieser Oxidation der Materialoberfläche im Tiegel kommt es zu einer Verringerung der verdampften Teilchen. Die oxidierte Oberfläche blockiert die Verdampfung des Materials, da ein Oxid eine deutlich höhere Schmelztemperatur besitzt. Der leichte Anstieg bei niedrigen Sauerstofffluss (b.) deutet auf eine unvollständige Oxidation des Materials auf dem Quarz hin. Erhöht man nun weiter den Sauerstofffluss und somit den Sauerstoffpartialdruck kommt es zu einer Sättigung mit Sauerstoff. Wird der Sauerstoffpartialdruck weiter erhöht wird die Oxidation der Materialien in den Tiegel stärker und führt zu einem Abfall der Raten. Als Konsequenz dieser Messungen sollte der Sauerstofffluss nicht über ca. 0,15 sccm (entspricht einem Druck von  $5 \cdot 10^{-6}$  Torr) geregelt werden. Unterhalb dieses Flusses beeinflusst der Sauerstofffluss die Raten nicht, was die Stickstoffmessungen bestätigen.

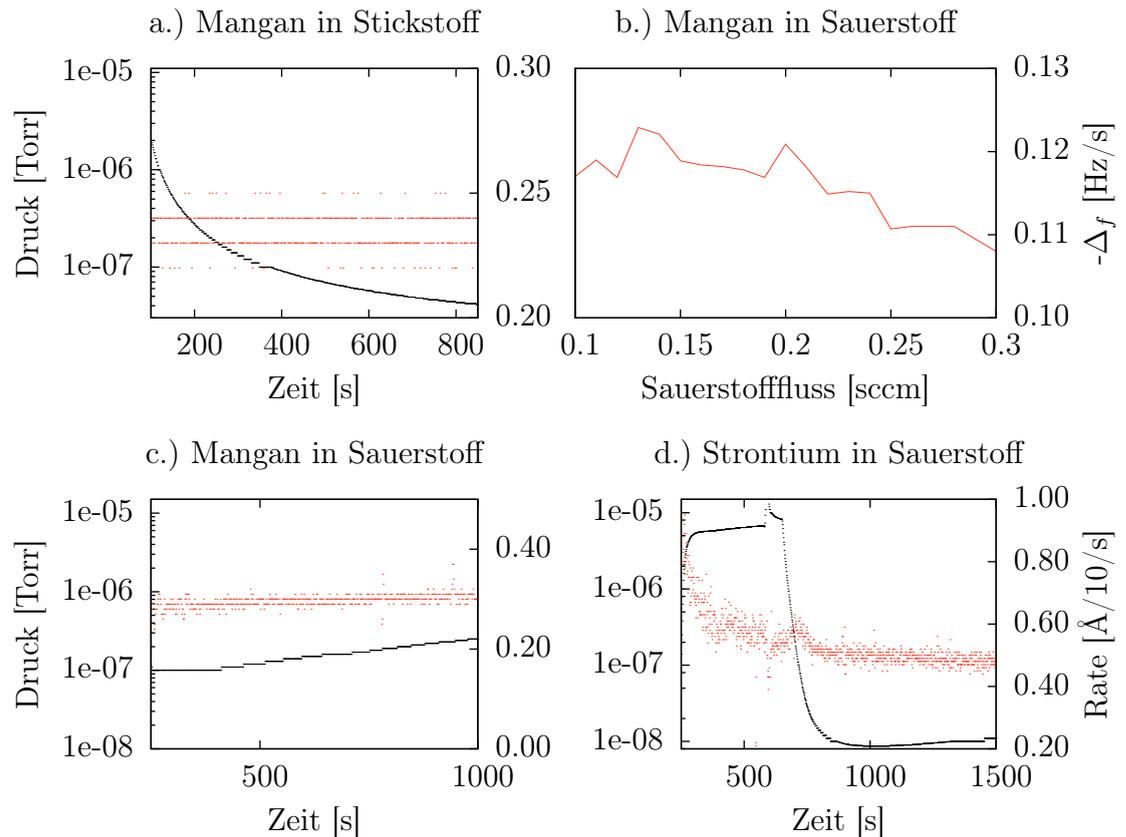


Abbildung 4.4: Druckkurven der verwendeten Elemente Mangan und Strontium. a.) zeigt Mangan bei  $990^\circ\text{C}$  in Stickstoffatmosphäre, b.) zeigt die Abhängigkeit der Mangan-Frequenzänderung bei  $900^\circ\text{C}$  vom Sauerstofffluss. c.) zeigt Mangan und d.) Strontium in Sauerstoffatmosphäre. Die roten Kurven zeigen die mittels Quarzwaagen gemessene Rate bzw. Frequenzänderung, die schwarzen den in der Vakuumkammer gemessenen Druck in Torr des jeweiligen Gases.

Eine chemische Analyse einiger Proben ergab, dass die Stöchiometrie von  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  innerhalb der Fehler der Messmethode auf etwa 10% stimmt. Diese Abweichungen in der Stöchiometrie können noch verringert werden. Einige Verfahren dafür werden von Haeni et al. beschrieben, z.B. in [44]. Aufgrund der Oxidation der Quellen ist es vor jedem Wachstum nötig, die Quellen für längere Zeit auf der Verdampfungstemperatur auszuheizen. Dies ist nötig um die Oxidationsschicht auf den Quellen zu entfernen. Nur so lässt sich eine stabile Rate erreichen, weil eine Ratenkontrolle während dem Wachstums nicht möglich ist.

Die in Abschnitt 4.3.1 benutzten Wachstumstemperaturen sind daher nur schwierig miteinander zu vergleichen. Trotz gewissenhafter Ausheizprozesse vor dem Wachstum von Schichten bleiben Oxide zurück. Diese Oxide führen zu unterschiedlichen Raten bei gleichen Temperaturen. Daher ist es sinnvoll nur die Rate bzw. die Frequenzänderung des Schwingquarzes als Maßstab zu nehmen und nicht sich nicht auf die Temperatur verlassen.

#### 4.2.4 Berechnung der Aufdampfraten für $\text{LaMnO}_3$ und $\text{SrMnO}_3$

Da für den Aufdampfprozess zwei Elemente aus den Effusionszellen verdampft werden, muss zuerst die richtige Rate eingestellt werden, so dass Lanthan bzw. Strontium und Mangan in gleichen Teilen in der Probe vorhanden sind. Dazu wird nicht die Aufdampfrate betrachtet, sondern die Frequenzänderung des Schwingquarzes, da bei der Rate weitere Parameter einfließen (siehe Abschnitt 3.1.3). Der Zusammenhang zwischen Frequenzänderung und Atomzahl wird durch

$$\alpha \cdot \Delta f_i = m_{a;i} \cdot \Delta n_i \quad (4.1)$$

$$i = \{\text{La}, \text{Sr}, \text{Mn}\}$$

beschrieben, wobei  $\Delta n_i$  die Änderung der Anzahl der Atome,  $m_{a;i}$  die atomare Masse und  $\alpha$  einen Proportionalitätsfaktor beschreiben. Gleichung 4.1 folgt aus der Beziehung

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta m}{m}.$$

Für die richtige Stöchiometrie muss die Anzahl der Atome der jeweiligen Verbindungen gleich sein. So folgt für  $\Delta n_{\text{Mn}} = \Delta n_{\text{La,Sr}}$

$$\Delta f_j = \frac{m_{a;j}}{m_{a;\text{Mn}}} \cdot \Delta f_{\text{Mn}} = \frac{M_j}{M_{\text{Mn}}} \cdot \Delta f_{\text{Mn}}$$

mit

$$j = \{\text{La}, \text{Sr}\},$$

wobei  $M_j$  die molare Masse der jeweiligen Elemente ist. Die Frequenzänderung des Mangan wird als Referenz genutzt, da dieses in beiden Verbindungen vorkommt. Es wird somit vermieden, dass bei der Wahl einer anderen Referenz die Raten nach jeder gewachsenen Schicht neu eingestellt werden müssen.

Tabelle 4.2: Dichten und interatomare Abstände von des reinen Strontium, Lanthan und Mangan. Der Atomabstand  $d$  ist der theoretische Kugelradius der Atome, wenn Dichte und Anzahl der Atome berücksichtigt werden.

Element	Dichte	Atomabstand $d$
Strontium	$2,63 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$3,9 \text{ \AA}$
Lanthan	$6,17 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$3,34 \text{ \AA}$
Mangan	$7,44 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	$2,30 \text{ \AA}$

Als nächstes interessieren die eigentlichen Raten des  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  in Abhängigkeit von den Lanthan- bzw. Strontiumraten. Dabei spielt die Struktur von Lanthan, Strontium und Mangan eine wesentliche Rolle. Aus dem Volumen der Elementarzelle und der Anzahl der Atome in der Elementarzelle berechnet sich die Dichte  $\rho$ . Aus der Dichte und der Atommasse folgt das Volumen eines Atoms bzw. der interatomare Abstand zweier Atome (Kugelmodell),

$$V = \frac{M_i}{\rho} \quad \text{und} \quad d = \sqrt[3]{V},$$

wobei  $M_i$  der atomaren Masse entspricht. Es handelt sich hierbei nicht um das wirkliche Atomvolumen, da eine vollständige Raumerfüllung der Atome im Kristallgitter natürlich nicht erreicht wird. Die Werte für die verwendeten Materialien sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Um Aussagen über die  $\text{LaMnO}_3$ - oder  $\text{SrMnO}_3$ -Aufdampfrate zu bekommen, wird ein gedachtes Einheitsvolumen mit Lanthan- bzw. Strontiumatome bedampft und mittels der Abstände aus Tabelle 4.2 die Anzahl der Atome in diesem Volumen berechnet (s. Abbildung 4.5). Man hat nun die Anzahl der aufgedampften Atome, die in eine  $\text{LaMnO}_3$  Elementarzelle eingebaut werden. Betrachtet man jetzt die Elementarzelle von  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$ , deren Gitterparameter in Richtung der Oberflächennormalen etwa  $3,9 \text{ \AA}$  betragen, so kann man die Änderung der Rate verstehen, da die Lanthan bzw. Manganeinheit zelle kleiner als die des  $\text{LaMnO}_3$  ist. Somit ergibt sich

$$\left(\frac{d_j}{d_J}\right)^3 \cdot X_j = X_J$$

mit

$$J = \{\text{LMO}, \text{SMO}\} \quad \text{und} \quad j = \{\text{La}, \text{Sr}\},$$

dabei steht  $X$  für die jeweilige Aufdampfrate. Mit den Werten aus Tabelle 4.2 ergibt sich für das Aufdampfen von  $\text{LaMnO}_3$  die Aufdampfrate zu  $1,6 \cdot X_{\text{La}}$ . Da die Gitterkonstante für  $\text{SrMnO}_3$  dem ausgerechneten Atomabstand entspricht, ist die  $\text{SrMnO}_3$ -Rate mit der Strontiumrate identisch.

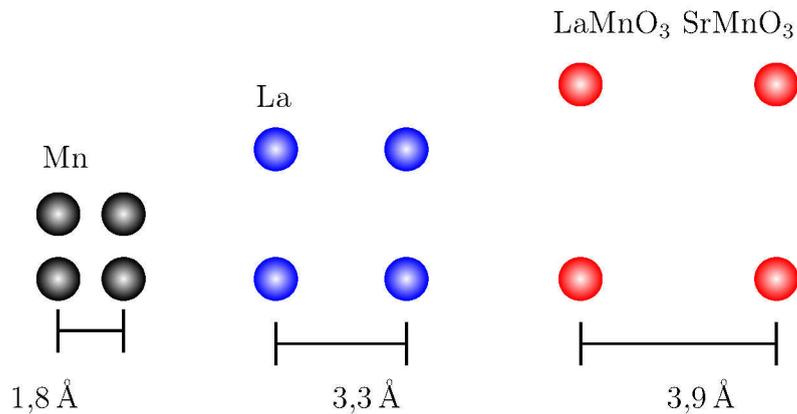


Abbildung 4.5: Gezeigt sind die unterschiedliche Größen der Einheitsvolumen für Mangan, Lanthan und LaMnO<sub>3</sub>. Skaliert man diese auf gleich große Volumene, so wird klar, dass die Manganrate kleiner sein muss als die Lanthanrate. Da LaMnO<sub>3</sub> nun die noch größere Gitterkonstante hat, wird die LaMnO<sub>3</sub>-Rate größer als die des Lanthans.

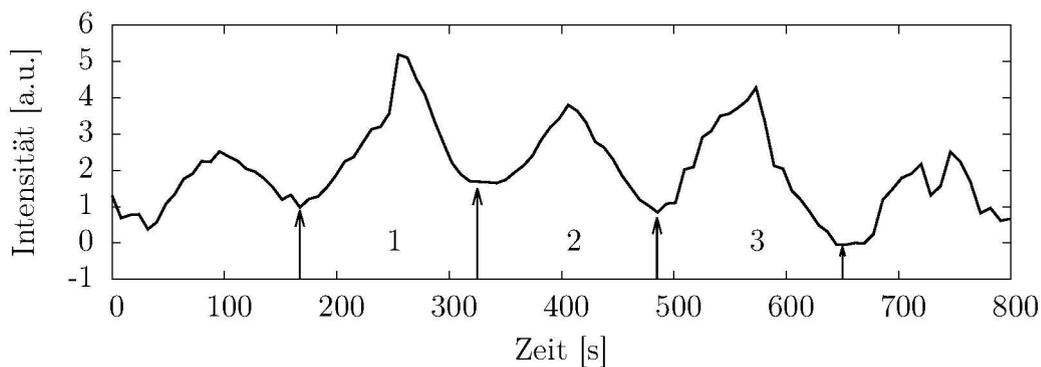


Abbildung 4.6: Ausschnitt der RHEED Oszillationen einer wachsenden SrMnO<sub>3</sub>-Schicht. Abstand 1 entspricht 160 s, Abstand 2 159 s und Abstand 3 166 s, daraus folgt im Mittel eine Wachstumszeit von 162 s pro Monolage. Bei dem aufgenommenen Datensatz wurde der Untergrund subtrahiert und die Daten geglättet.

Um die obige Rechnung zu überprüfen werden während eines Wachstums einer SrMnO<sub>3</sub>-Schicht RHEED Oszillationen beobachtet. Aus Abbildung 4.6 folgt eine mittlere Wachstumszeit für eine Monolage von ungefähr 162 s. Die Einstellungen des RHEEDs waren nicht optimal gewählt, so dass keine sinusförmigen Oszillationen sichtbar sind. Während der Aufnahme der RHEED Oszillationen kam es zu Intensitätsschwankungen die auf die geringe Stabilität des verwendeten RHEED-Systems zurückzuführen ist. Druckschwankungen und Shutterbewegungen beeinflussen die RHEED Intensität (s. oben). Die eingestellte Strontium Aufdampfrate beträgt  $0,024 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$ , was ebenfalls, nach obiger Rechnung, für das Aufdampfen von SrMnO<sub>3</sub> gilt. Daraus folgt dann eine Wachstumszeit von 158 s pro Monolage, was im Rahmen der Ablesefehler der Oszillationen und durch einen Unterschied in der verwendeten Gitterkonstante von 3,9 Å für SrMnO<sub>3</sub> gut übereinstimmt.

## 4.3 Herstellung der Mehrfachsichten

Dieser Abschnitt behandelt die Herstellung von Einzelschichten bis hin zu den Mehrfachsichten. Für die Herstellung eines Schichtsystems sind einige Schritte nötig bis die Schichten in guter Qualität hergestellt werden können. Nach einer chemischen Analyse einiger Proben sind die Fehler auf die angegebenen Rate mit etwa 10 % abzuschätzen.

### 4.3.1 Der Weg zum Multilayer

Bei der Herstellung eines Systems an einer MBE Anlage sind viele Schritte bis zum gewünschten System nötig. Nachdem die Punkte Substrat und Wachstumstemperaturen in den vorherigen Abschnitten abgeschlossen wurden, kann mit dem Wachstum einzelner Schichtsysteme begonnen und deren Qualität untersucht werden. Um sich langsam an die Mehrlagenschichten anzunähern wurden zuerst einzelne Schichten hergestellt. Nachdem die Wachstumsparameter für die einzelnen Schichten optimiert wurden, konnte  $\text{LaMnO}_3$  auf  $\text{SrMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  auf  $\text{LaMnO}_3$  gewachsen werden. Die Schichten wurden anschließend und/oder während des Wachstums mit den in Kapitel 3.2 eingeführten Methoden charakterisiert. Die Startparameter für das Wachstum wurden recherchiert, damit wir erste Anhaltspunkte für das Schichtwachstum erhalten. In [45] wurden Schichtsysteme aus  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  mit einer Ozon-MBE hergestellt. Die dort angegebene Wachstumstemperatur liegt bei  $700^\circ\text{C}$  und der in der Vakuumkammer herrschende Druck war  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr. Die Temperatur ist nur ein Hinweis, da über die Messung der Temperatur keine Aussage getroffen wurde.

Da Oxide langsam wachsen sollten, haben wir niedrige Raten gewählt. Ein weitere Einschränkung in der Rate ist der Sauerstoffpartialdruck. Wie bereits erwähnt, hängt die Rate vom Sauerstoffpartialdruck ab, der zu einer Erniedrigung dieser führt. Bei hohen Raten müsste der Sauerstoffpartialdruck ebenfalls erhöht werden, was wiederum die Quellen beeinflusst. Daher mussten wir, für eine ausreichende Sauerstoffsättigung der Probe und Stabilität der Quellen, die Raten niedrig wählen.

### Strontiummanganat auf Strontiumtitanat

Das Wachstum fand bei einer Manganatemperatur von  $925^\circ\text{C}$  und bei einer Strontiumtemperatur von  $440^\circ\text{C}$  statt. Das Substrat wurde auf eine Temperatur von  $1100^\circ\text{C}$  geheizt. Die Tabelle 4.3 zeigt die Frequenzänderungen von Mangan und Strontium und die Rate von Strontium, sowie den Sauerstofffluss und die Wachstumstemperatur. Durch die Überlegungen in Kapitel 4.2.4 ist die Wachstumsrate des  $\text{SrMnO}_3$  mit der Strontiumrate identisch. Der eingestellte Sauerstofffluss von 0,15 sccm führte zu einem Druck von

Tabelle 4.3: *Wachstumsparameter für  $\text{SrMnO}_3$  auf  $\text{SrTiO}_3$ .*

$\Delta f_{Sr}$	$r_{Sr}$	$\Delta f_{Mn}$	$\text{O}_2 - \text{Fluss}$	$T_{\text{Substrat}}$
$0,047 \frac{\text{Hz}}{\text{s}}$	$0,024 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$	$0,029 \frac{\text{Hz}}{\text{s}}$	0,15 sccm	$1100^\circ\text{C}$

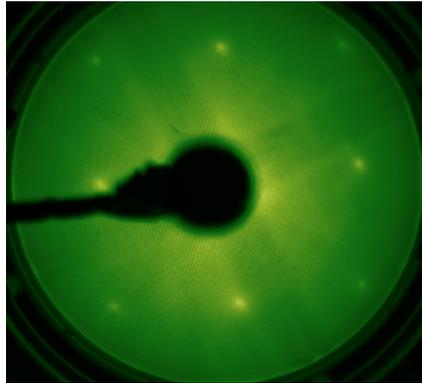


Abbildung 4.7: LEED-Bild der  $SrMnO_3$ -Schicht bei einer Elektronenenergie von 100 eV.

Tabelle 4.4: Optimierte Wachstumsparameter für  $SrMnO_3$  auf  $SrTiO_3$  .

$\Delta f_{Sr}$	$r_{Sr}$	$\Delta f_{Mn}$	O <sub>2</sub> -Fluss	$T_{Substrat}$
$0,1043 \frac{Hz}{s}$	$0,045 \frac{\text{Å}}{s}$	$0,066 \frac{Hz}{s}$	0,15 sccm	1200°C

$6 \cdot 10^{-6}$  Torr. Da es sich hierbei um eine der ersten  $SrMnO_3$ -Schichten handelt, wurde eine dünne Schicht gewachsen. Erst nach einer Optimierung der Raten ist es sinnvoll eine dicke Schicht zu wachsen, da es ansonsten vorkommen kann, dass das epitaktische Wachstum nicht durchgehend auftritt. Die Wachstumszeit von 900s führte zu einer berechneten Schichtdicke von 21,6 Å. Im Anschluss an das Wachstum wurde die Probe in Sauerstoff abgekühlt, wobei der Sauerstoffpartialdruck aus dem Wachstumsprozess beibehalten wurde. Die Messung mit dem RHEED während des Wachstums zeigte, dass die Rauigkeiten hoch sind und dass eher ein Inselwachstum vorliegt. Die XRR-Messung ergab Rauigkeiten von 10 bis 15 Å. In Abbildung 4.7 ist ein LEED-Bild bei 100 eV gezeigt. Die Reflexe sind verschmiert und, außer den vier hellen Spots, sehr schwach. Der fehlende Kontrast ist durch die vermutete erhöhte Rauigkeit bedingt. Bei dieser Probe sieht man, dass die gewählten Parameter schon recht gut sind, aber noch weiter optimiert werden können. Es wurde vermutet, dass die Schicht am Anfang nicht optimal auf dem  $SrTiO_3$  wächst. Bei den nächsten Versuchen wurden einige Wachstumsparameter verändert. Dazu zählen Wachstumstemperatur, Rate und Sauerstofffluss. Die endgültigen Parameter sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Der Sauerstofffluss wurde auf 0,15 sccm erhöht und ebenfalls wurde die Wachstumstemperatur erhöht. Die LEED-Aufnahmen in Abbildung 4.8 a.) und b.) zeigen die Ergebnisse der optimierten Parameter. Der Kontrast und die Schärfe der LEED-Peaks sind deutlich verbessert. Es sind auch deutlich mehr Reflexe sichtbar. In c.) ist eine RHEED-Aufnahme dargestellt. Dort sind, wie bereits erklärt, die niedrigen Ordnungen Striche, während die höheren Ordnungen durch Punktreflexe auf den Laue-Ringe zu sehen sind. Dabei ist der Kontrast etwas schwach, so dass es schwierig ist, alle Ringe zu sehen.

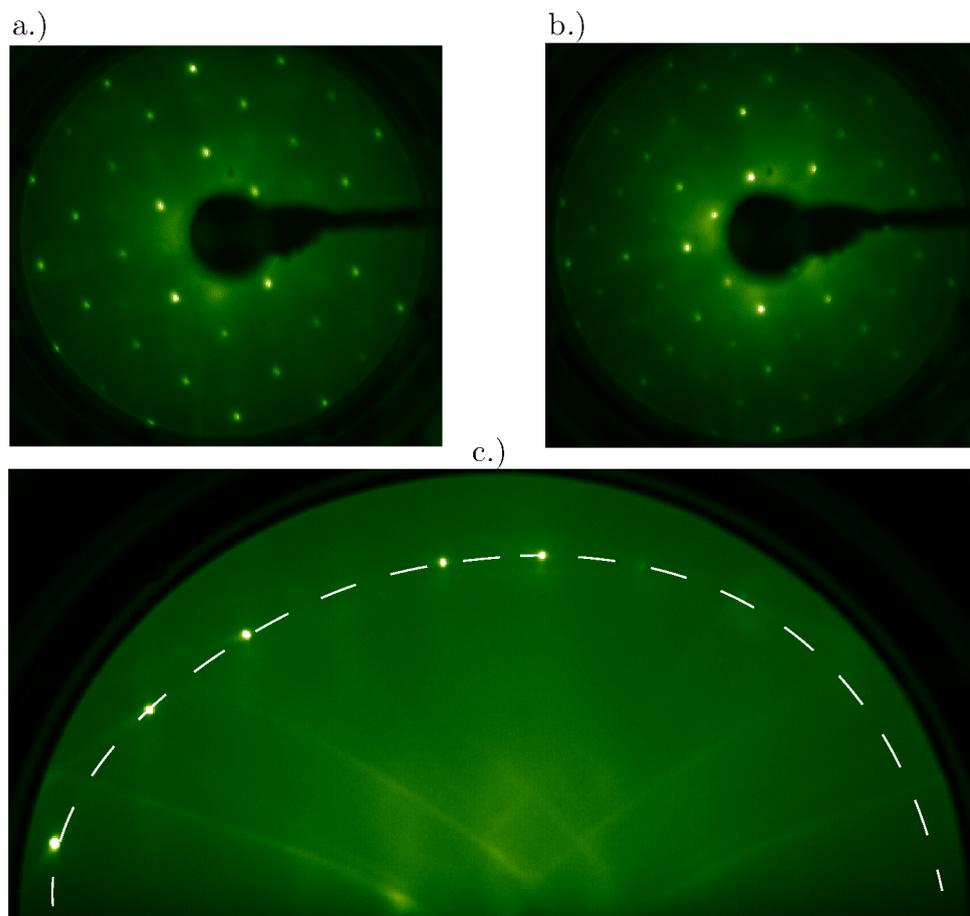


Abbildung 4.8: In a.) ist die optimierte SMO-Schicht bei 100 eV. Im Vergleich zu Abbildung 4.7 sind schärfere und kontrastreichere Reflexe sichtbar. b.) ist eine Aufnahme bei 200 eV. c.) zeigt die abschließende RHEED-Aufnahme.

### Lanthanmanganat auf Strontiumtitanat

Für das Wachstum des  $\text{LaMnO}_3$  wurden die in Abschnitt 4.2.1 gewonnenen Erkenntnisse berücksichtigt und die Substrattemperatur auf  $900^\circ\text{C}$  festgelegt. Für das Wachstum betrug die Temperatur  $967^\circ\text{C}$  für Mangan und  $1613^\circ\text{C}$  für Lanthan. Die daraus resultierenden Raten und Frequenzänderungen sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Zum Proben-

Tabelle 4.5: *Wachstumsparameter für  $\text{LaMnO}_3$  auf  $\text{SrMnO}_3$ .*

$\Delta f_{La}$	$r_{La}$	$\Delta f_{Mn}$	$\text{O}_2$ -Fluss	$T_{\text{Substrat}}$
$0,126 \frac{\text{Hz}}{\text{s}}$	$0,035 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$	$0,04 \frac{\text{Hz}}{\text{s}}$	0,15 sccm	$900^\circ\text{C}$

wachstum wurde ein Sauerstofffluss von 0,15 sccm eingestellt. Der resultierende Druck in der Kammer betrug dann  $4,7 \cdot 10^{-6}$  Torr. Die Wachstumszeit der Schicht war 1200 s. Nach den Überlegungen zu den Wachstumsraten gilt für die Rate des LMO in Abhängigkeit der Lanthanrate:

$$r_{LMO} = 1,3 \cdot r_{La} = 1,3 \cdot 0,035 \frac{\text{Å}}{\text{s}} = 0,0455 \frac{\text{Å}}{\text{s}}. \quad (4.2)$$

Nach Gleichung 4.2 ergibt sich mit den 1200 s Wachstumszeit eine Schichtdicke von  $55 \text{ Å}$ . In Abbildung 4.9 sind LEED-Bilder bei 130 eV und 200 eV gezeigt. Dort sind scharfe Reflexe mit deutlichen Kontrastunterschied sichtbar, was auf eine niedrige Rauigkeit der Schicht hinweist. Um dies quantitativ zu erfassen wurden die Reflektometriedaten ausgewertet (Abbildung 4.10). Für die Simulation und Anpassung der Simulation an die Messdaten wurde das Programm GenX verwendet [46]. Es ergeben sich die in der Abbildung tabellierten Werte für die Dicke  $d_{LMO}$  der LMO-Schicht und die Rauigkeit der Schicht  $\sigma_{LMO}$  und des Substrates  $\sigma_{STO}$ . Die mit Gleichung 4.2 berechnete Schichtdicke deckt sich mit der Dicke innerhalb der Fehler aus der Simulation. Die Rauigkeiten liegen bei circa einer Monolage, was ein sehr gutes Ergebnis ist. Die in diesem Abschnitt gewählten Parameter wurden bei den weiteren Schichten benutzt.

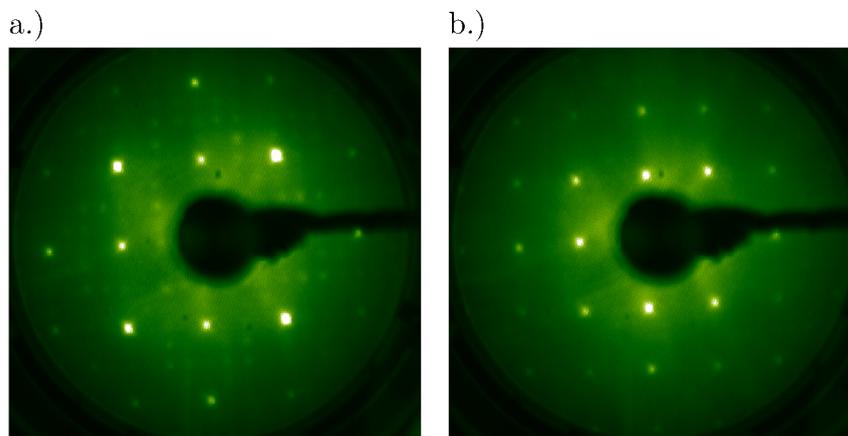


Abbildung 4.9: Gezeigt sind zwei LEED-Aufnahmen der gewachsenen LMO-Schicht bei 130 eV (a.) und 200 eV (b.).

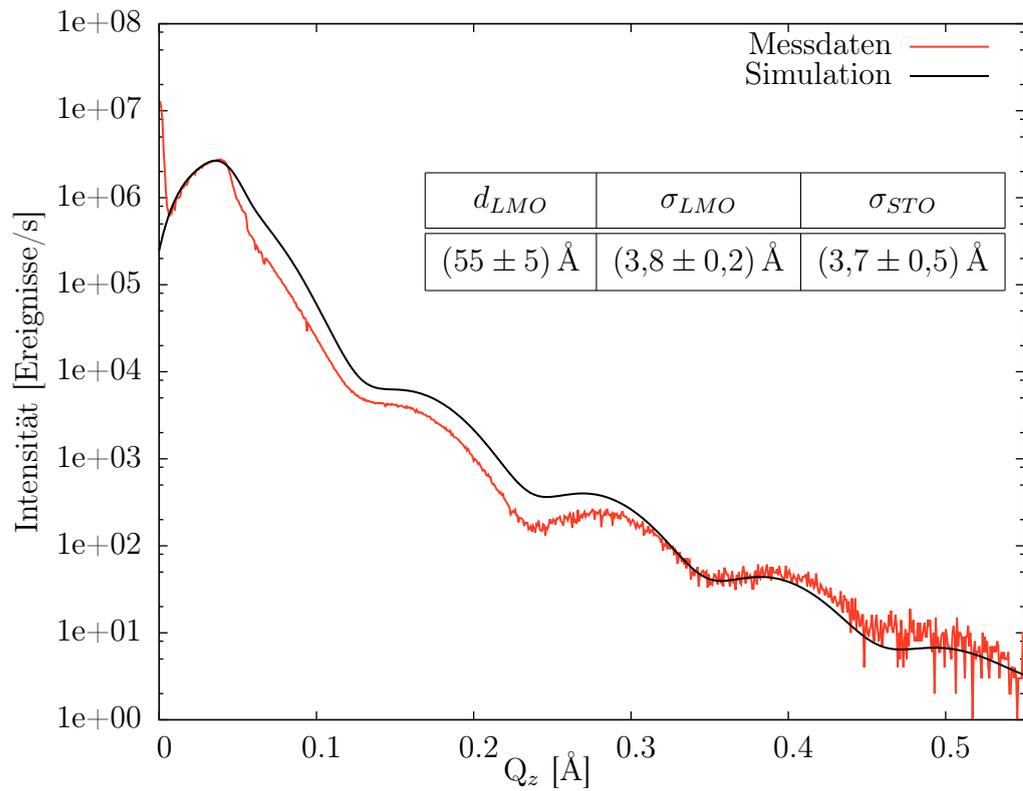


Abbildung 4.10: Reflektometriemessung (rot) der Probe und eine Simulation (schwarz) für die hergestellte LMO-Schicht. Angegeben sind  $\text{LaMnO}_3$ -Schichtdicke und Rauigkeiten der  $\text{SrTiO}_3$ - bzw.  $\text{LaMnO}_3$ -Oberflächen aus der Simulation inklusive der Fehler aus der Anpassung der Simulation. Offensichtliche und nicht korrigierbare systematische Fehler schränken die Aussagekraft der berechneten Fehler ein.

### Schichtsystem mit drei Lagen

Nachdem das Schichtwachstum von  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  optimiert wurde, wurde anschließend das Wachstum für mehrere Lagen optimiert. Dabei wurden Schichtsysteme mit drei Lagen gewachsen, damit jeder Übergang bzw. jede Grenzfläche auftritt. Dies bedeutet, dass  $\text{LaMnO}_3$  auf  $\text{SrMnO}_3$  gewachsen wird und umgekehrt. Die Wachstumsraten wurden, im Gegensatz zu den einzelnen Schichten, geringer gewählt. Der Grund dafür ist, dass wir dem System beim Wachstum mehrerer Lagen mehr Zeit geben, langsames Wachstum führt zu besseren Ergebnissen. Es muss ebenfalls nur ein Kompromiss zwischen Wachstumszeit und Wachstumsrate gefunden werden, gerade beim Wachstum von Viellagenschichten, da diese Gesamtschichtdicken von vielen hundert Nanometern aufweisen können.

Die Temperaturen der Effusionszellen waren  $920^\circ\text{C}$  für Mangan,  $485^\circ\text{C}$  für Strontium und  $1538^\circ\text{C}$  für Lanthan. Die daraus resultierenden Raten und Frequenzänderungen des Quarzes sind in Tabelle 4.6 aufgelistet. Das Sauerstoffplasma wurde bei einer Leistung von 250 W betrieben. Der Druck in der Vakuumkammer betrug  $6 \cdot 10^{-6}$  Torr. Die erste Schicht, die hier gewachsen wurde, ist  $\text{LaMnO}_3$  bei einer Temperatur von  $900^\circ\text{C}$ . Im Anschluss wird eine  $\text{SrMnO}_3$ -Schicht bei  $1200^\circ\text{C}$  aufgedampft, gefolgt von einer weiteren Schicht  $\text{LaMnO}_3$ . Alle drei Schichten wurden in jeweils 20 min gewachsen. Die aus den Wachstumsraten und -zeiten resultierenden Schichtdicken sind:

$$d_{\text{LMO}} = 21 \text{ \AA},$$

$$d_{\text{SMO}} = 25 \text{ \AA}.$$

Während des Wachstum wurden die Schichten mit dem RHEED kontrolliert. Eine Aufnahme der ersten Schicht  $\text{LaMnO}_3$  und der  $\text{SrMnO}_3$ -Schicht sind in Abbildung 4.11 abgebildet. Die Striche implizieren ein Lagenwachstum. Nach den in-situ Analysen wurde das Röntgenreflektometer benutzt. Die Rauigkeiten der Schichten und des Substrates liegen bei nur einer Monolage. Damit ist es gelungen, eine Schicht herzustellen, die nur geringe Rauigkeiten aufweist. Die Schichtdicken aus der Anpassung der Simulation auf die Messdaten sind  $d_{\text{LMO1}} = (22 \pm 1) \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{SMO}} = (24 \pm 1) \text{ \AA}$  und  $d_{\text{LMO2}} = (20 \pm 1) \text{ \AA}$ , wobei LMO1 die unterste und LMO2 die oberste Schicht ist. Die mittels Röntgenreflektometrie ermittelten Schichtdicken decken sich innerhalb der Fehler aus der Anpassung mit den Schichtdicken aus der Quarzmessung.

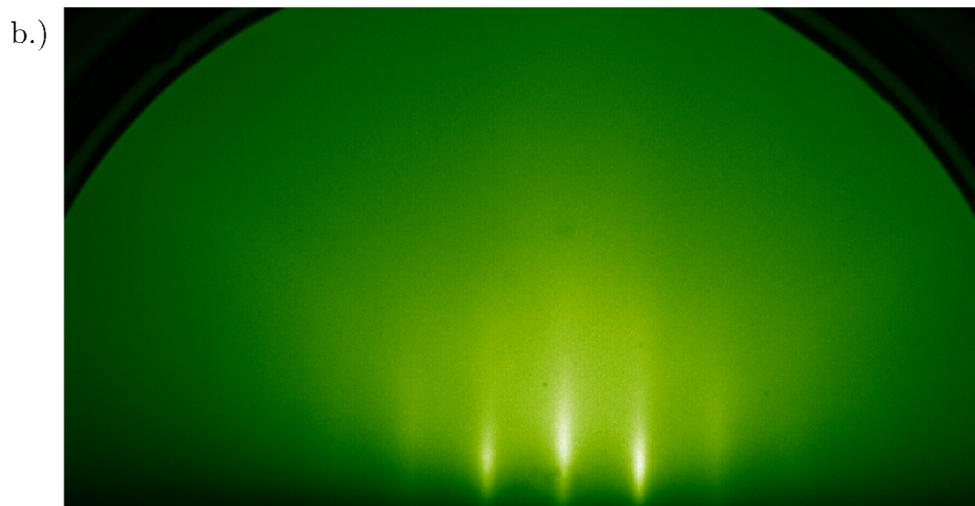
Nach der Charakterisierung der Schichtstruktur wird die Kristallstruktur der Schicht untersucht. Mittels des Reflektometers ist es möglich Diffraktometrie durchzuführen. Dabei können aber nur die Komponenten gemessen werden, die senkrecht zur Oberfläche liegen. Für die Diffraktometriemessung wird der (100)-Reflex des Substrates eingestellt, es wird also an den (100)-Ebenen gestreut, die parallel zur Oberfläche orientiert sind.

Tabelle 4.6: *Wachstumsparameter für  $\text{LaMnO}_3$  auf  $\text{SrTiO}_3$  .*

$\Delta f_{\text{La}}$	$r_{\text{La}}$	$\Delta f_{\text{Mn}}$	$\Delta f_{\text{Sr}}$	$r_{\text{Sr}}$	$\text{O}_2$ -Fluss
$0,063 \frac{\text{Hz}}{\text{s}}$	$0,014 \frac{\text{\AA}}{\text{s}}$	$0,025 \frac{\text{Hz}}{\text{s}}$	$0,04 \frac{\text{Hz}}{\text{s}}$	$0,021 \frac{\text{\AA}}{\text{s}}$	0,15 sccm



Erste Schicht  $\text{LaMnO}_3$



$\text{SrMnO}_3$

Abbildung 4.11: Gezeigt sind die RHEED-Aufnahmen der ersten  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht in a.) und der  $\text{SrMnO}_3$ -Schicht in b.). Höhere Laue-Ordnungen sind nicht sichtbar, was auf technische Probleme mit dem RHEED zurückzuführen ist.

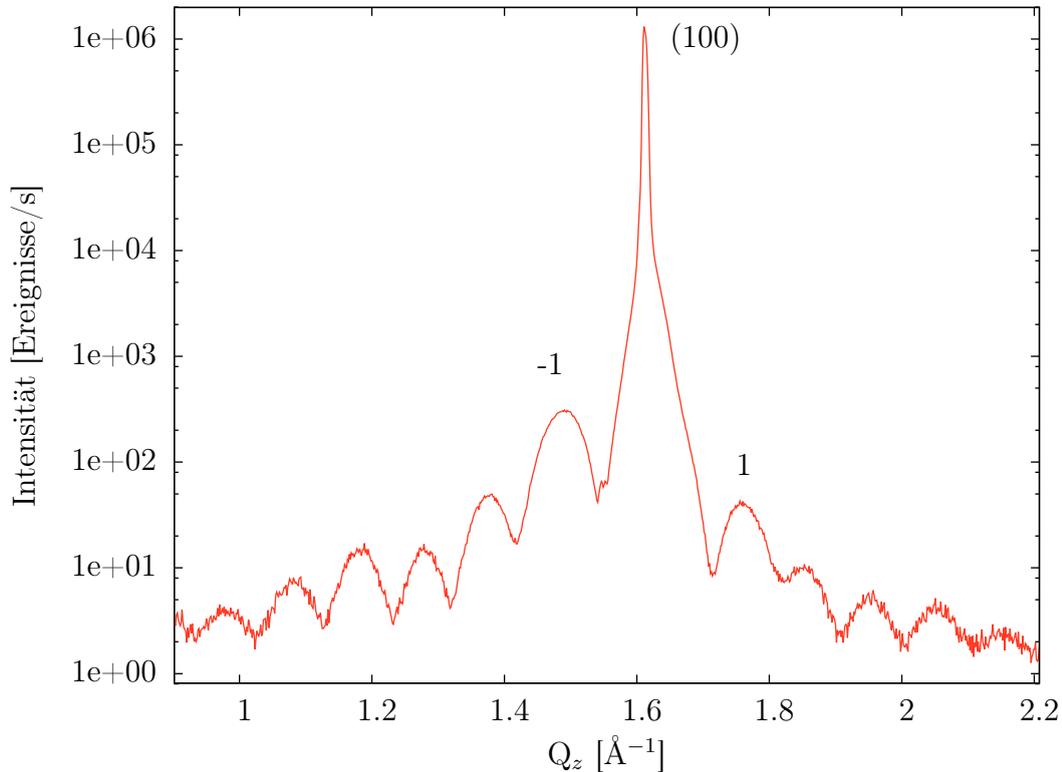


Abbildung 4.12:  $(100)$ -Reflex der gewachsenen Schicht aus  $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3/\text{LaMnO}_3$  auf  $\text{SrTiO}_3$ . Die Schichtdickenoszillationen aufgrund der Interferenz zwischen Atom- und Schichtstruktur sichtbar, was eine kristalline Struktur und geringe Rauigkeit vermuten lässt.

Nach [9] ergibt sich für den Streuwinkel  $2\Theta = 22,8^\circ$ . Aufgrund der Perowskitstruktur beträgt die Intensität des  $(100)$ -Reflexes nur ein Zehntel der Streuintensität des  $(200)$ -Reflexes. Der Grund hierfür liegt in dem Struktur- und Formfaktor für die Streuung [5]. Trotz der höheren Intensität des  $(200)$ -Reflexes wird der  $(100)$ -Reflex gewählt, da bei steigenden Winkeln die Schichtdickenoszillationen verschwinden, bzw. schwächer werden (Gleichung 3.12). Den Schichtpeak direkt zu suchen ist nicht möglich, da der Substratpeak viel stärker ist. Einige Monolagen werden gegen eine Substratdicke von einem halben Millimeter abgebildet. Zu höheren Winkeln kann man aufgrund der Interferenz zwischen Schichtstruktur und atomarer Struktur wieder Schichtdickenoszillationen finden. Diese Interferenz ist ein Anzeichen für eine kristallin und epitaktisch gewachsene Probe mit geringer Rauigkeit. Der scharfe Peak in Abbildung 4.12 ist der Substratpeak. Durch die Schichtdickenoszillationen kann der, nah beim Substratreflex liegende Schichtreflex, durch Abzählen abgeschätzt werden. Dies ist aber nicht unproblematisch, da man sich für einen Peak entscheiden muss. Zählt man falsch, so trifft man nicht den Schichtreflex der niedrigsten Ordnung. Hier wurden die in Abbildung 4.12 mit 1 und  $-1$  bezeichneten Reflexe nächst höherer Ordnung (erste Ordnung) gewählt. Der Schichtreflex liegt dann zwischen den Ordnungen 1 und  $-1$  und somit in der Nähe des Substratreflexes. Damit liegt auch die Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche im Bereich von  $3,9 \text{ \AA}$ . Berücksichtigt man

die Breite des Substratreflexes, so können die Gitterkonstanten für  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  zwischen  $3,8 \text{ \AA}$  und  $3,95 \text{ \AA}$  liegen. Die Ursache der möglichen Abweichungen von der vermuteten Gitterkonstante sind Verzerrungen, die die Schicht durch das Substrat bekommt.

### 4.3.2 Herstellung eines Multilayers

Da nur eine geringe Magnetisierung der Grenzschichten vermutet wird, werden Multilayer hergestellt. Diese sind nötig, damit genügend Material und somit genügend magnetische Momente für die Neutronenstreuung zur Verfügung stehen. Für die Intensität  $I$  der gestreuten Neutronen gilt nach [25]:

$$I \propto N^2,$$

wobei  $N$  die Anzahl der Wiederholungen des Viellagensystems ist. Die Breite der Peaks nimmt mit  $\sqrt{N}$  ab. Die Fläche der Probe fließt linear in die Intensität ein, so dass gilt

$$I \propto N.$$

Daher sollten die Proben für die Neutronenstreuung eine möglichst große Fläche besitzen und viele Wiederholungen der  $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ -Doppelschichten aufweisen. Hier wird nun das verwendete Rezept für das Wachstum eines zwanzigfachen Multilayer gezeigt und ebenfalls die in-situ Charakterisierungen. Die Röntgenreflektometrie und -diffraktometrie werden im nächsten Kapitel ausgewertet.

Das in Abbildung 4.13 skizzierte System wurde hergestellt, wobei in der Abbildung nur eine der insgesamt zwanzig Wiederholungen dargestellt ist. Aus diesem Grund wurden die Wachstumsraten angehoben, da ansonsten das Wachstum des Multilayer mehrere Tage in Anspruch nehmen würde. Im Vorfeld dieser Erhöhung wurden Wachstumsversuche bei höheren Raten durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Raten geeignet sind.  $\text{LaMnO}_3$  wurde bei einer Substrattemperatur von  $900^\circ \text{C}$  (Pyrometer:  $790^\circ \text{C}$ ) und  $\text{SrMnO}_3$  bei  $1200^\circ \text{C}$  (Pyrometer:  $1000^\circ \text{C}$ ) gewachsen. Die eingestellten Raten und Frequenzänderungen sind in Tabelle 4.7 aufgelistet. Das Sauerstoffplasma wurde mit einem Sauerstofffluss von  $0,15 \text{ sccm}$  und einer Leistung von  $250 \text{ W}$  betrieben. Aufgrund des Sauerstoffflusses stellte sich ein Druck von  $4 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$  ein. Das verwendete Substrat zeigte eine Oberflächenrekonstruktion. Das Wachstum wurde mittels RHEED kontrolliert. Einige Aufnahmen sind in Abbildung 4.14 gezeigt. In a.) neigte das System zu Inselwachstum bzw.

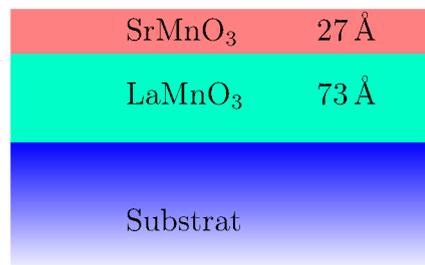


Abbildung 4.13: Substrat und erste Doppelschicht des Viellagensystems. Insgesamt sind es 20 Wiederholungen. Das Verhältnis der Schichtdicken folgte nach den Ansätzen von [4]. Nach den in Tabelle 4.7 aufgelisteten Raten ergab sich eine Wachstumszeit von 495 s für  $\text{SrMnO}_3$  und 1540 s für  $\text{LaMnO}_3$ .

Tabelle 4.7: Wachstumsparameter für  $\text{LaMnO}_3$  auf  $\text{SrTiO}_3$  .

$\Delta f_{La}$	$r_{La}$	$\Delta f_{Mn}$	$\Delta f_{Sr}$	$r_{Sr}$	$\text{O}_2$ -Fluss
$0,1647 \frac{\text{Hz}}{\text{s}}$	$0,037 \frac{\text{\AA}}{\text{s}}$	$0,065 \frac{\text{Hz}}{\text{s}}$	$0,1037 \frac{\text{Hz}}{\text{s}}$	$0,055 \frac{\text{\AA}}{\text{s}}$	0,15 sccm

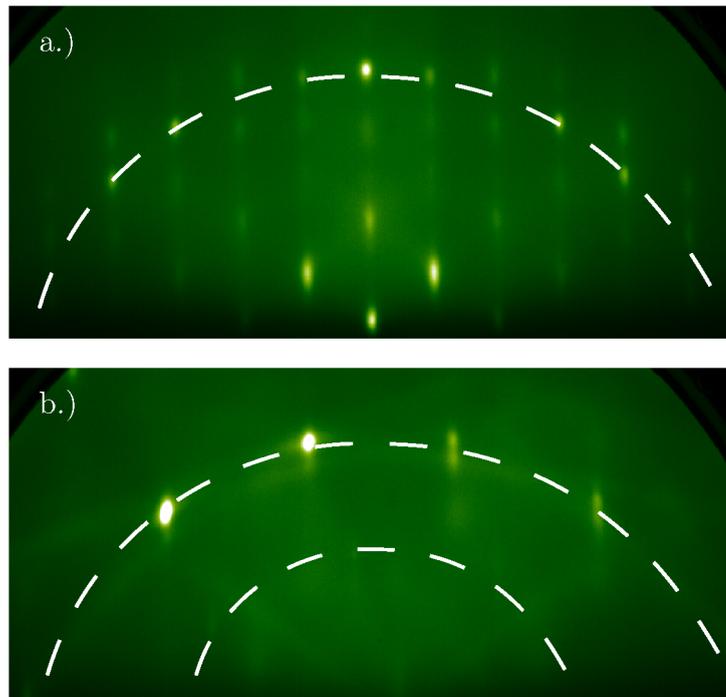


Abbildung 4.14: Zwei RHEED Aufnahmen während des Wachstums. In a.) sieht man Ansätze eines dreidimensionalen Streubild bei der ersten  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht, wodurch eine hohe Rauigkeit vermutet wurde. Dieses dreidimensionale Streubild verschwand nach einigen Lagen wieder. Die zehnte  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht ist in b.) gezeigt. Die RHEED-Bilder wurden bei den jeweiligen Wachstumstemperaturen erstellt.

höheren Rauigkeiten, was durch die schwächeren, gleichmäßig angeordneten Reflexe sichtbar wird. Nach einigen Lagen verschwand dieses Inselwachstum wieder und die Schicht wurde wieder glatt. Die zehnte Schicht ist in b.) dargestellt. Die  $\text{SrMnO}_3$  zeigten kein solches Verhalten, sondern wuchsen immer unter Ausbildung eines Streubildes wie in Abbildung 4.11 gezeigt. Im Anschluss an den Wachstumsprozess wird erneut ein RHEED-Bild der Probe gemacht, allerdings bei  $450^\circ\text{C}$  (Abbildung 4.15 b.)). Nach dem Transfer aus der Hauptkammer in die Buffer-Line wird die Oberfläche mit dem LEED-System untersucht (Abbildung 4.15 a.)). Nach den in-situ Charakterisierungen kann man annehmen, dass die Schichten unter Ausbildung von geringen Rauigkeiten gewachsen sind.

Die Wachstumsparameter aus diesem Kapitel wurden für das Wachsen der übrigen Proben benutzt.

Die weitere Auswertung des gewachsenen Multilayers wird in Kapitel 5 beschrieben, da das Wachstum und die Auswertung der Multilayer ein Hauptziel dieser Arbeit waren.

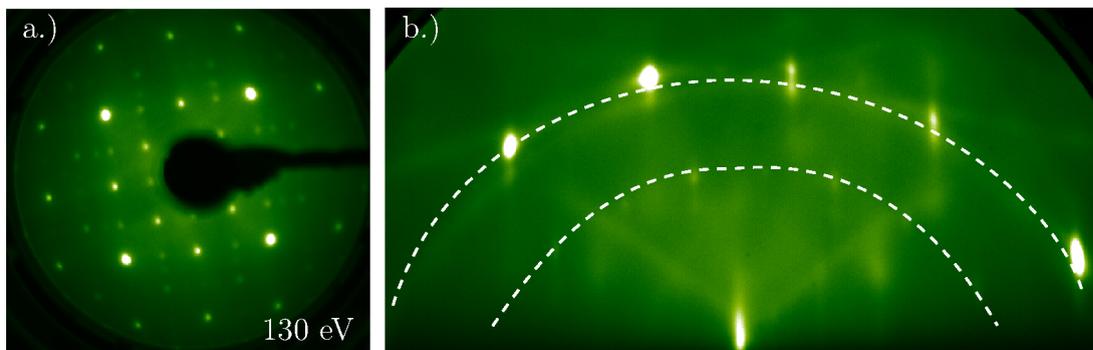


Abbildung 4.15: Im Anschluss an das Wachstum wurde ein RHEED-Bild b.) bei  $450^{\circ}\text{C}$  gemacht. Man kann in niedrigster Ordnung die Striche und in höheren Ordnungen die Laue-Reflexe auf den Laue-Ringen sehen. Zur weiteren Oberflächenanalyse wurde anschließend ein LEED-Bild a.) aufgenommen. Scharfe Reflexe deuten auf eine glatte Oberfläche. Des Weiteren ist eine Rekonstruktion der Oberfläche zu sehen.



# Kapitel 5

## Auswertungen und Ergebnisse

Im vorherigen Kapitel wurde die Entwicklung geeigneter Wachstumsparameter, von der Einzelschicht bis hin zu einem Vielschichtsystem, ausführlich diskutiert.

Da der Grenzflächenmagnetismus ursprünglich mit polarisierten Neutronen bestimmt werden sollte, wurde zuerst ein Vielschichtsystem gewachsen, um bei geringen Schichtdicken trotzdem genügend Material für die Streuung zur Verfügung zu haben. Als es sich herausstellte, dass Neutronenmessungen innerhalb dieser Arbeit nicht mehr möglich wären, wurde ein einfacherer Probenaufbau gewählt. Die Proben wurden anschließend mit einem SQUID-Magnetometer untersucht, um die magnetischen Eigenschaften zu charakterisieren. Im folgenden Kapitel werden zuerst die Ergebnisse des Multilayers vorgestellt, dann wird ausführlich auf den alternativen Messansatz eingegangen.

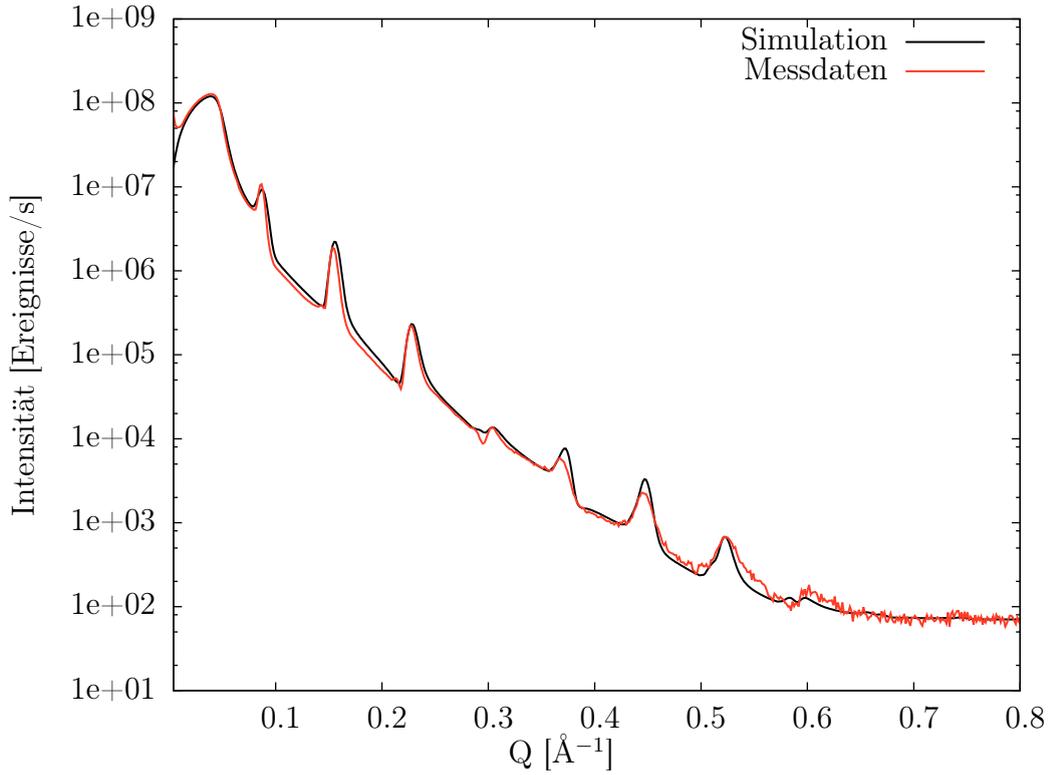
### 5.1 Multilayer

#### 5.1.1 Strukturelle Eigenschaften

##### Spekuläre Streuung

Das folgende Kapitel behandelt die Charakterisierung des  $[\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3]_{20}/\text{SrTiO}_3$ -Multilayers mit einer  $\text{LaMnO}_3$ -Schichtdicke von  $73 \text{ \AA}$  und  $\text{SrMnO}_3$ -Schichtdicke von  $27 \text{ \AA}$ . Als erstes wurde die Schichtstruktur untersucht. In Abbildung 5.1 sind Reflektometrie-messdaten und eine angepasste Simulation gezeigt. Bei höheren  $Q$  (ab  $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ ) sind die Peaks in der Simulation schärfer als in den Messdaten. Der Grund dafür liegt in der Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in das Schichtsystem. Bei größer werdenden Einfallswinkeln dringen die Röntgenstrahlen tiefer in die Schichten ein, so dass die Informationen aus der Streuung an den tiefer liegenden Schichten zunehmen. Eine mögliche Erklärung der Verbreiterung der Schichtpeaks ist eine Ab- bzw. Zunahme der Schichtdicken infolge von Ratenänderungen während des Wachstums. Um dies genauer zu untersuchen können ortsaufgelöste Methoden benutzt werden, wie z.B. die Transmissionselektronenmikroskopie.

Aus der Anpassung der Simulation an die Messdaten ergeben sich Rauigkeiten in der Größenordnung einer Monolage für die  $\text{LaMnO}_3$ - und  $\text{SrMnO}_3$ -Schichten, während die Rauigkeit des Substrates bei  $1 \text{ \AA}$  liegt. Die Schichtrauigkeiten sind innerhalb ihrer Fehler



$d_{LMO}$	$\sigma_{LMO}$	$d_{SMO}$	$\sigma_{SMO}$	$\sigma_{STO}$
$(62 \pm 3) \text{ \AA}$	$(3,4 \pm 0,2) \text{ \AA}$	$(20 \pm 1) \text{ \AA}$	$(4 \pm 0,3) \text{ \AA}$	$(2,7 \pm 0,2) \text{ \AA}$

Abbildung 5.1: XRR-Messdaten und Simulation des  $[LaMnO_3/SrMnO_3]_{20}/SrTiO_3$ -Multilayers und Parameter aus der Anpassung der Simulation. Bei größeren Winkeln fällt eine Verbreiterung der Reflexe auf. Bei der Simulation wurde eine Ab- bzw. Zunahme der Schichtdicken berücksichtigt, die die Verbreiterung der Reflexe erklärt. Die Schichtdicke des  $LaMnO_3$  nimmt um 0,1 % zu, während die  $SrMnO_3$ -Schichtdicke um 1 % abnimmt. Eine Erklärung dafür liefert eine Ab- bzw. Zunahme der Raten in dem Wachstumszeitraum. Auf die Stabilität der Quellen wurde bereits eingegangen.

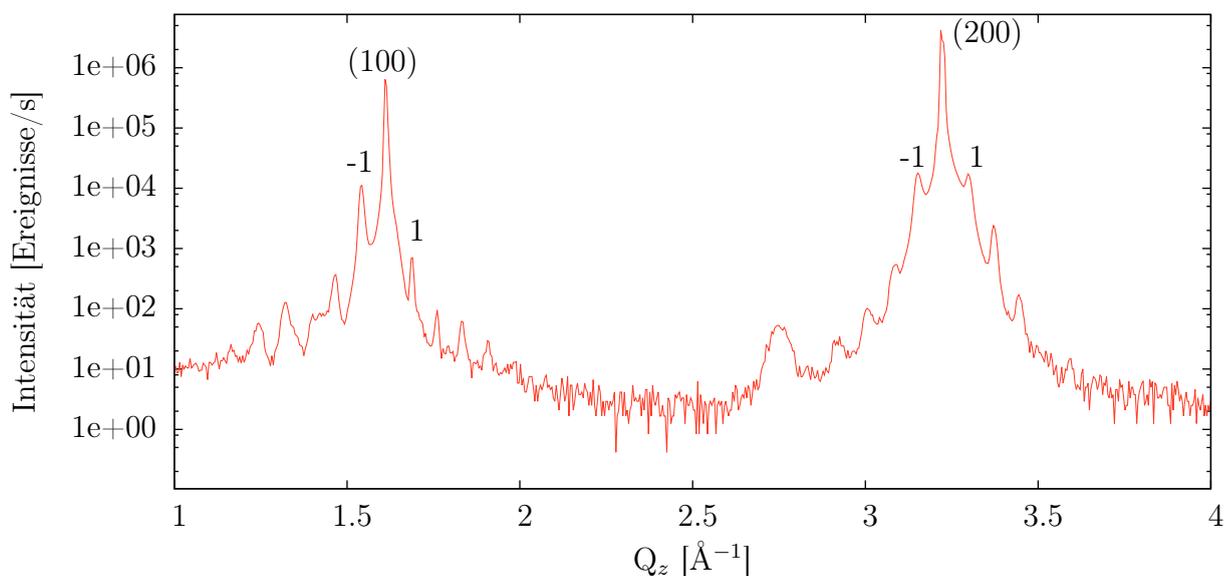


Abbildung 5.2: *Diffraktometriemessung des (100)- und (200)-Reflexes. Bilayeroszillationen sind sichtbar und die nächst höhere Ordnung ist mit  $-1$  bzw.  $1$  bezeichnet. Die starke Verbreiterung der Peaks ist durch die Bremsstrahlung bedingt.*

vergleichbar, so dass Unterschiede in den unterschiedlichen Grenzflächen nicht gefunden wurden. Somit ist es gelungen sehr gute Schichten herzustellen, die mit Schichten von z.B. Schlom et al., im Hinblick auf Rauigkeiten, vergleichbar sind. Vergleicht man die Schichtdicken, die mit den Schwingquarzen gemessen wurden, mit denen, die aus der Reflektometrie folgen, so fallen Unterschiede auf. Diese Unterschiede sind auf ein falsches Quarztooling zurückzuführen<sup>1</sup>. Das Tooling der Quarze berücksichtigt die Geometrie bzw. die Lage der Quarze in der Hauptkammer.

Nach den Reflektometriemessungen wurden Diffraktometriemessungen gemacht (Abbildung 5.2). Die Peaks resultieren von dem Substrat. Außerdem sind Bilayeroszillationen sichtbar. Oszillationen der Gesamtschichtdicke sind nicht mehr sichtbar. Aufgrund der hohen Gesamtschichtdicke von 164 nm können die Oszillationen der Gesamtschichtdicke mit dem verwendeten Reflektometer nicht mehr aufgelöst werden. Die Lage der Nebenmaxima  $1$  und  $-1$  lässt den Schluss zu, dass die Gitterkonstante senkrecht zur Oberfläche wieder sehr nah an der Substratgitterkonstante liegt (3,91 Å). Eine nähere Bestimmung der Gitterkonstante war bei der gegebenen Instrumentauflösung nicht möglich. Ohne einen hochauflösenden Monochromator ist der Bremsberg, der durch Bremsstrahlung entsteht, deutlich sichtbar. Bremsstrahlung besitzt keine diskreten, sondern kontinuierlich verteilte Energien. Diese überlagern die charakteristische Cu-K<sub>α</sub>-Linie und machen die Auswertung von Reflexen mit geringer Intensität in der Nähe von starken Reflexen unmöglich.

<sup>1</sup>Falsches Tooling hat keinen Einfluss auf die Stöchiometrie der Proben, da für die Kalibrierung die Frequenzänderungen berücksichtigt wurden.

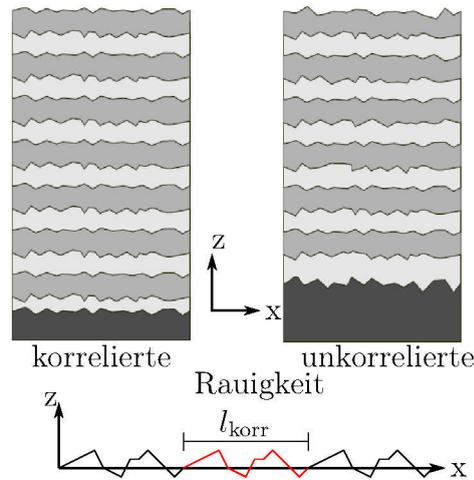


Abbildung 5.3: oben: Rauigkeitsmodell für Dünnschichtsysteme. Bei einem korrelierten System gibt es sich wiederholende Strukturen sowohl lateral als auch vertikal. Bei einem unkorrelierten System sind die Grenzflächen unabhängig voneinander. Aus [47]. unten: Skizze zur Definition der lateralen korrelierten Rauigkeit.

### Diffuse Streuung

Neben der spekulären ( $\alpha_i = \alpha_f$ ) wurde die diffuse ( $\alpha_i \neq \alpha_f$ ) Streuung ausgewertet. Diese enthält Informationen über laterale, also innerhalb der Schicht, liegende Strukturen, wozu die korrelierte Rauigkeit zählt. Korrelierte Rauigkeiten sind Strukturen die sich innerhalb der Schicht oder senkrecht zur Schicht mit einer Korrelationslänge periodisch wiederholen. Ein Beispiel für eine korrelierte Rauigkeit ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Die gemessene diffuse Streuung ist in Abbildung 5.4 (rechts) gezeigt. In spekulärer Richtung ( $\alpha_i = \alpha_f$ ) liegen die Braggreflexe der Bilayerschichtdicke, ihre Ausdehnung wird durch Bragg-Sheets beschrieben. Die eingezeichneten Yoneda-Linien treten aufgrund von Mehrfachstreuung an den Grenzflächen auf (siehe auch Abschnitt 3.3.2).

Um Aussagen über die lateralen Strukturen zu erhalten wird ein Rocking Scan ausgewertet, der auf einem Bragg-Reflex (schwarze Linie) liegt. Die Ellipse (Bragg-Sheet) mit großer Halbachse in Richtung der Linie deutet auf diffuse Streuung aufgrund von lateralen korrelierten Rauigkeiten hin. Grundsätzlich ist der Anteil der diffusen Streuung bei dieser Probe gering, es werden daher auch große Korrelationslängen erwartet. Große Korrelationslängen sind ein Hinweis für gute Oberflächen. Um nun Aussagen über die Korrelationen zu erhalten wird in den ausgewählten Rocking Scan eine Gauß-Funktion angepasst. Der Fitbereich wird zwischen den Yoneda-Peaks und dem spekulären Bragg-Reflex gewählt, ohne dass der spekuläre Reflex in die Anpassung mit eingeht. Der Grund dafür ist, dass die spekuläre Streuung die diffuse Streuung überlagert. Der aus der Anpassung erhaltene Wert für die Korrelationslänge ist:

$$l_{x,\text{korr}} = \frac{2\pi}{\Delta Q_x} = (140 \pm 20) \text{ nm},$$

wobei  $\Delta Q_x$  die Halbwertsbreite der angepassten Gauß-Funktion ist (Die Definitionen von  $Q_x$  und  $Q_z$  wurden in Kapitel 3.3.2 eingeführt.). Neben der lateralen Korrelationslänge

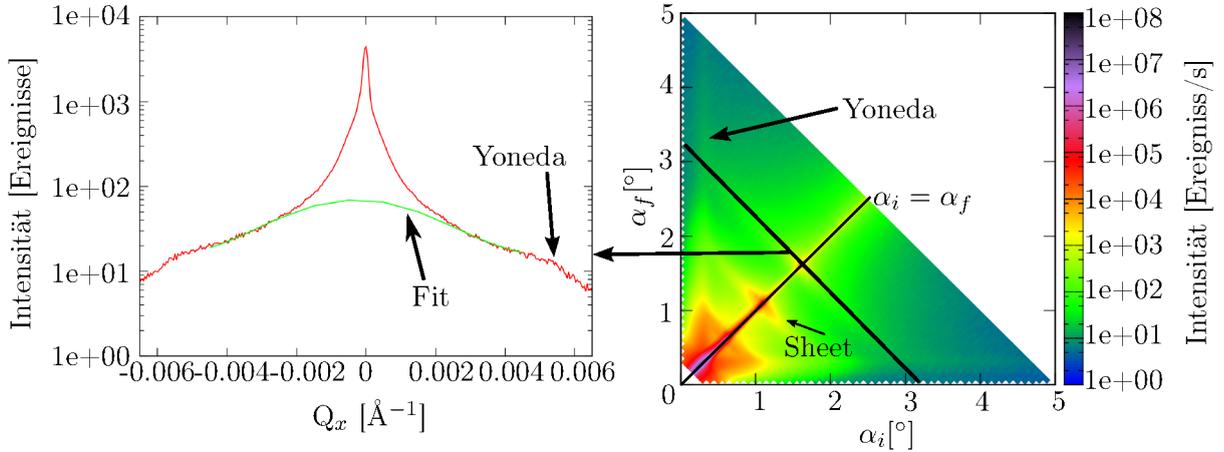


Abbildung 5.4: Messung der diffusen Streuung mit Rocking Scans (rechts). Ein ausgewerteter Rocking Scan ist links gezeigt.

erhält man aus der Breite der Bragg-Sheets in spekulärer Richtung Informationen über die vertikale Korrelationslänge, die sich nach einer Gauß-Anpassung zu

$$l_{z,\text{korr}} = \frac{2\pi}{\Delta Q_z} = (47 \pm 2) \text{ nm}$$

ergibt. Es wurde der Bragg-Peak auf dem spekulären Pfad bei  $1,6^\circ$  vermessen. Der Fehler auf der vertikalen Korrelationslänge ist deutlich geringer, da die Anpassung nicht so stark fehlerbelastet, wie bei der lateralen Korrelationslänge, ist (Intensität ist deutlich größer, wodurch der Untergrund an Einfluss verliert). Nach den Reflektometriemessungen ist die Gesamtschichtdicke ca. 164 nm. Im Vergleich zu der vertikalen Korrelationslänge ist das System somit nicht vollständig korreliert.

Die spekuläre Streuung enthält auch einen Beitrag, der aus der diffusen Streuung kommt. Für die Bestimmung der Schichtdicken muss dieser Beitrag heraus gerechnet werden. Deshalb subtrahiert man von der spekulären Reflektivität eine Kurve, die leicht neben dem spekulären Pfad liegt. So erhält man eine echte Reflektivität (true-specular). Bei der hier vorliegenden Probe ergab die echte Reflektivität keine anderen Ergebnisse, da die Probe aufgrund von geringen Rauigkeiten nur wenig diffuse Streuung verursacht. Aus diesem Grund wurde bei den weiteren Proben auf eine Messung des diffusen Untergrundes verzichtet, weil dies auch immer mit einem großen Zeitaufwand verbunden ist.

### 5.1.2 Magnetisierung

Nach der strukturellen Charakterisierung wurden mit dem SQUID-Magnetometer die magnetischen Eigenschaften untersucht. Dafür wurden Temperaturkurven beim Abkühlen in einem angelegten Magnetfeld gemessen. Im Abstand von 2 K wurde das magnetische Moment der Probe gemessen. Diese Messmethode wird auch als „Field-Cooling“ bezeichnet. In Abbildung 5.5 ist schematisch der theoretische Verlauf der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Oberhalb der Curie-Temperatur existiert keine ferromagnetische Ordnung. Bei  $B = 0$  liegt nach [48] ein Phasenübergang zweiter Ordnung vor.

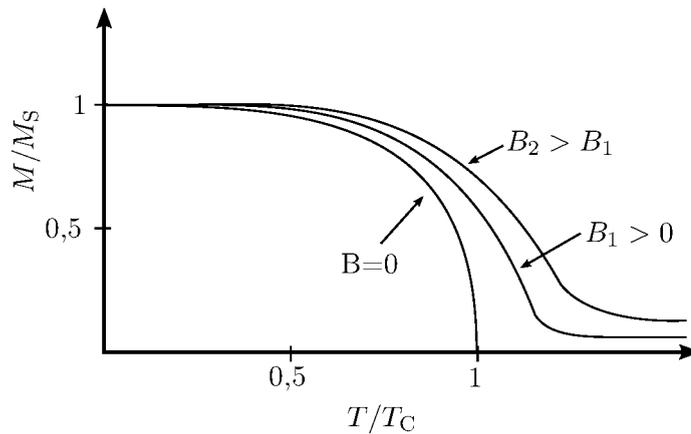


Abbildung 5.5: Magnetisierung eines Ferromagneten als Funktion der Temperatur bei drei unterschiedlichen angelegten Magnetfeldern, nach [48].

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der magnetischen Messung des 20-fachen Multilayers. Das magnetische Moment pro Manganatom bezieht sich auf die Manganatome im  $\text{LaMnO}_3$  (s. Abschnitt 5.2).

$T_C$	$M_S$ (10 K)	$\frac{M_S}{V_{\text{LMO}}}$	$\frac{M_S}{\text{Mn-Atom}}$
[K]	[ $\text{Am}^2$ ]	[ $\frac{\text{Am}^2}{\text{cm}^3}$ ]	[ $\mu_B$ ]
$255 \pm 10$	$5,87 \cdot 10^{-7}$	$0,26 \pm 0,01$	1,7

Die Ordnung des Phasenübergangs ist die Ordnung der niedrigsten Ableitung der freien Energie, die beim Übergang einen Sprung macht. Der Ordnungsparameter bei einem ferromagnetischen Phasenübergang ist die Magnetisierung. Der Verlauf der Magnetisierung wird durch die Molekularfeldnäherung beschrieben [5,48]. Um die Magnetisierung zu messen muss ein kleines Feld angelegt werden, nachdem sich die Spins in der Probe ausrichten und somit die Magnetisierung größer und messbar wird. Die Magnetisierungskurven für  $B > 0$  in Abbildung 5.5 verändern sich durch ein angelegtes Magnetfeld. In diesem Feld existiert für Ferromagneten immer ein energetischer Vorteil für die Ausrichtung der Spins in Feldrichtung. Der Phasenübergang existiert nun streng genommen nicht mehr und es kommt zur einer Aufweitung des Übergangs.

Die hier gemessenen Kurven wurden aufgrund der Aufweitung bei möglichst kleinen Feldern gemessen. Außerdem ist die Bestimmung der Curie-Temperatur bei hohen Magnetfeldern schwierig. Das angelegte Feld betrug  $50 \text{ Oe} = 5 \text{ mT}$ . In Abbildung 5.6 wird die Messung des Multilayers gezeigt. Es ergibt sich eine Curie-Temperatur von ca.  $(255 \pm 10) \text{ K}$ . Die Bestimmung der Curie-Temperatur geschah durch Anpassung einer geeigneten Kurve, die den gedachten Verlauf im Fall  $B = 0$  widerspiegelt. Eine exakte analytische Anpassung der Daten ist schwierig, da die Anzahl der unbekannt Parameter in der Molekularfeldnäherung hoch ist.

Eine Zusammenfassung aller Messergebnisse ist in Tabelle 5.1 gezeigt. Der Diamagnetismus der Proben kann bei den hier benutzten kleinen Magnetfeldern vernachlässigt

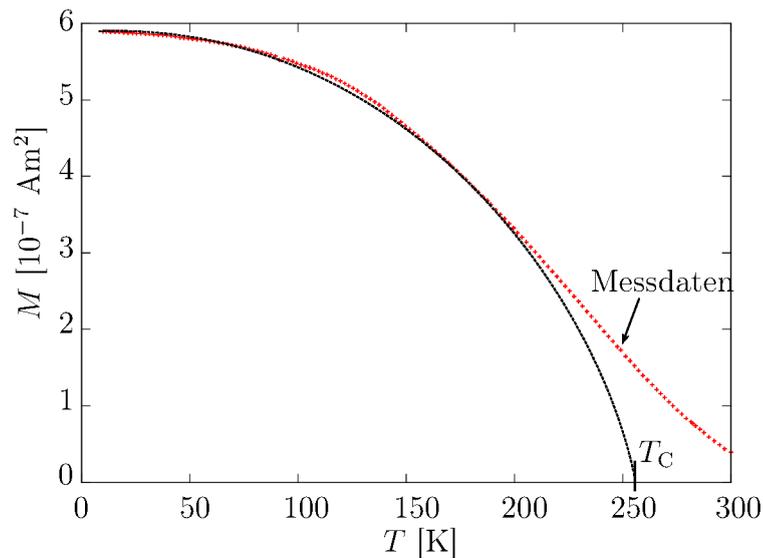


Abbildung 5.6: Messung des magnetischen Moments beim Abkühlen in einem magnetischen Feld von 5 mT. Die schwarze Kurve ist der theoretische Verlauf ohne Magnetfeld um die Curie-Temperatur bestimmen zu können.

werden, da dieser Beitrag proportional zum angelegten Magnetfeld ist [48] und etwa zwei Größenordnungen niedriger als der Ferromagnetismus ist (bei 5 mT). Bei sehr großen Magnetfeldern kann es zu einem signifikanten Beitrag des Diamagnetismus kommen. Bei einer Hysteresemessung, bei der das magnetische Moment der Probe in Abhängigkeit des angelegten Feldes gemessen wird, ist kein signifikanter diamagnetischer Beitrag messbar (Abbildung 5.7). Die Probe erreicht nach ca. 1 T die Sättigung und bleibt anschließend innerhalb des Messbereichs konstant. Ein starkes diamagnetisches Moment hätte zur Folge, dass die Hysteresekurve nach Erreichen der Sättigung abfällt. Dieses Abfallen ist durch den, mit dem Magnetfeld, immer stärker werdenden Diamagnetismus bedingt. Dass die

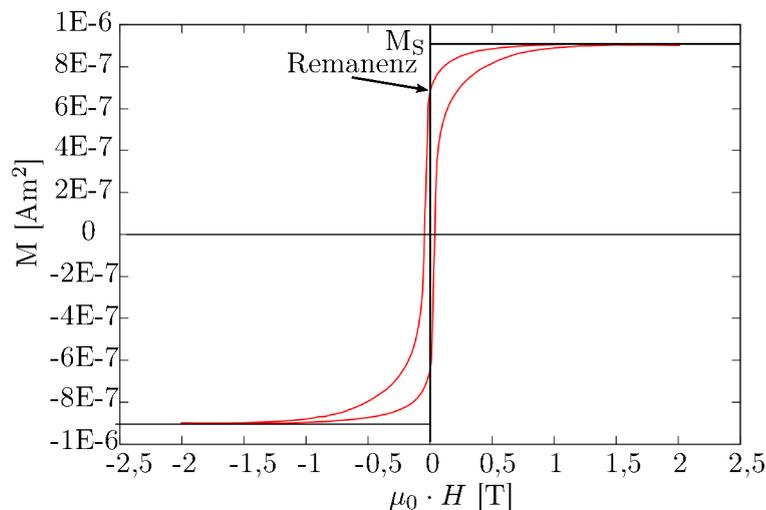


Abbildung 5.7: Hysteresemessung des Multilayers im Bereich von  $-2$  bis  $2$  T bei 10 K. Eingezeichnet ist das Sättigungsmoment  $M_S$  und die Remanenz.

Probe überhaupt eine Aufspaltung in der Hysterese zeigt, bestätigt die Vermutung von einer ferromagnetischen Ordnung unterhalb der Curie-Temperatur. Das gesamte magnetische Moment der Probe steigt bei steigendem Magnetfeld bis alle einzelnen magnetischen Momente in Feldrichtung ausgerichtet sind (Sättigungsmoment). Setzt man das angelegte Magnetfeld wieder auf null, so bleibt ein Nettomoment übrig.

## 5.2 Schichtsysteme für SQUID-Messungen

Es wurden nun Proben hergestellt, die für SQUID-Messungen geeignet sind. Diese Messmethode erlaubt es, im Gegensatz zu Messungen mit Neutronen, mit einfacheren Schichten zu arbeiten. Trotzdem sind Aussagen über den Magnetismus in der Probe und über den Einfluss der Grenzflächen möglich. Das verwendete SQUID-Magnetometer erlaubt nur die Bestimmung des magnetischen Moments innerhalb der Schichtebene, nicht aber den Anteil senkrecht zu dieser. Dieser Umstand ist durch die Konstruktion des MPMS bedingt.

### 5.2.1 Probenaufbau

Um den Magnetismus in einzelnen Schichten abzuschätzen, wurden  $\text{LaMnO}_3$ - und  $\text{SrMnO}_3$ -Schichten gewachsen. Für die Messung des Grenzflächenmagnetismus wurden Schichten mit unterschiedlichen  $\text{LaMnO}_3$ - und konstanten  $\text{SrMnO}_3$ -Schichtdicken gewachsen; dabei handelt es sich um  $\text{SrMnO}_3/\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Schichten. Die  $\text{SrMnO}_3$ -Schichtdicken wurden bei diesen Proben konstant gehalten und nur die Dicke des  $\text{LaMnO}_3$  variiert. Eine schematische Darstellung der konstruierten Schichten ist in Abbildung 5.8 gezeigt. Mit Hilfe diesem Schichtsystem sollte untersucht werden, ob der ferromagneti-

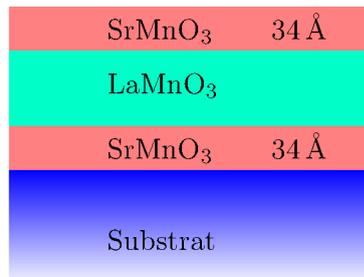


Abbildung 5.8: Konstruktion der Proben für den SQUID-Ansatz. Zwischen zwei 34 Å  $\text{SrMnO}_3$ -Schichten liegt eine  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht. Die Schichtdicke dieser  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht wird variiert.

sche Beitrag homogen durch die  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht verursacht wird und in wie weit die Grenzflächen zu einem erhöhten Beitrag führen.

### 5.2.2 Ergebnisse

Die Schichten wurden mit den in Kapitel 4 erarbeiteten Parameter gewachsen und anschließend strukturell und magnetisch charakterisiert. Die Ergebnisse werden hier für jede gewachsene Probe beschrieben.

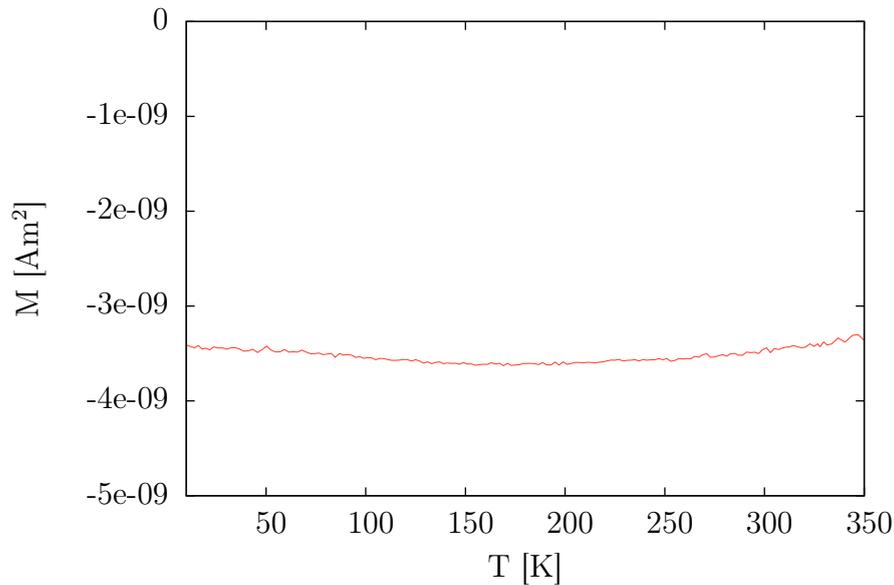


Abbildung 5.9: *Magnetisches Moment in Abhängigkeit von der Temperatur einer SrMnO<sub>3</sub>-Einzelschicht. Die Messung erfolgte bei 5 mT im Bereich von 350 bis 10 K (Field-Cooled).*

### Probe 0

Zu Beginn wurden die einzelne SrMnO<sub>3</sub>-Schicht mit 120 Å Schichtdicke charakterisiert. Die Messung der Temperaturkurve erfolgte bei 5 mT in einem Bereich von 350 bis 10 K (Abbildung 5.9). Es wurde ausschließlich geringer Diamagnetismus gemessen, der von der Schicht und dem Substrat ausgeht. Der Beitrag des Substrates ist deutlich größer als der der Schicht, da das Substrat natürlich mehr Masse besitzt. Im Anschluss an die Messung der SrMnO<sub>3</sub>-Schicht wurde trotzdem ein unbedampftes Substrat magnetisch charakterisiert. Innerhalb der Messgenauigkeit kam bei der gemessenen Temperaturkurve heraus, dass der Beitrag der SrMnO<sub>3</sub> nicht vom Substratbeitrag zu trennen ist. Im folgenden Verlauf wurde eine diamagnetische Korrektur berücksichtigt, die nötig ist, da nur relativ dünne Schichten gewachsen werden. Bei dem deutlich dickeren Vielschichtsystem führte eine Korrektur zu keinen signifikanten Änderungen in der Magnetisierung, da mehr als zwei Größenordnungen zwischen der Magnetisierung des ferromagnetischen LaMnO<sub>3</sub> und dem diamagnetischen Substrat liegen.

### Probe 1: LaMnO<sub>3</sub>

Als zweites wurde eine LaMnO<sub>3</sub>-Schicht als Referenz gewachsen um die Magnetisierung des LaMnO<sub>3</sub> zu untersuchen. Das eigentlich antiferromagnetische Material erhält aufgrund von stöchiometrischen Abweichungen und Fehlstellen eine geringe ferromagnetische Ordnung (Kapitel 2.3.2).

Bei der Auswertung der Reflektometriedaten fiel auf, dass die Anpassung der Simulationsparameter sehr schwierig ist. Als Beispiel ist in Abbildung 5.10 die LaMnO<sub>3</sub>-Schicht dargestellt. Unter der Annahme einer homogenen Dichte in der LaMnO<sub>3</sub>-Schicht ergibt die Simulation den schwarzen Verlauf. Die Messdaten zeigen zusätzlich zu den Schichtdi-

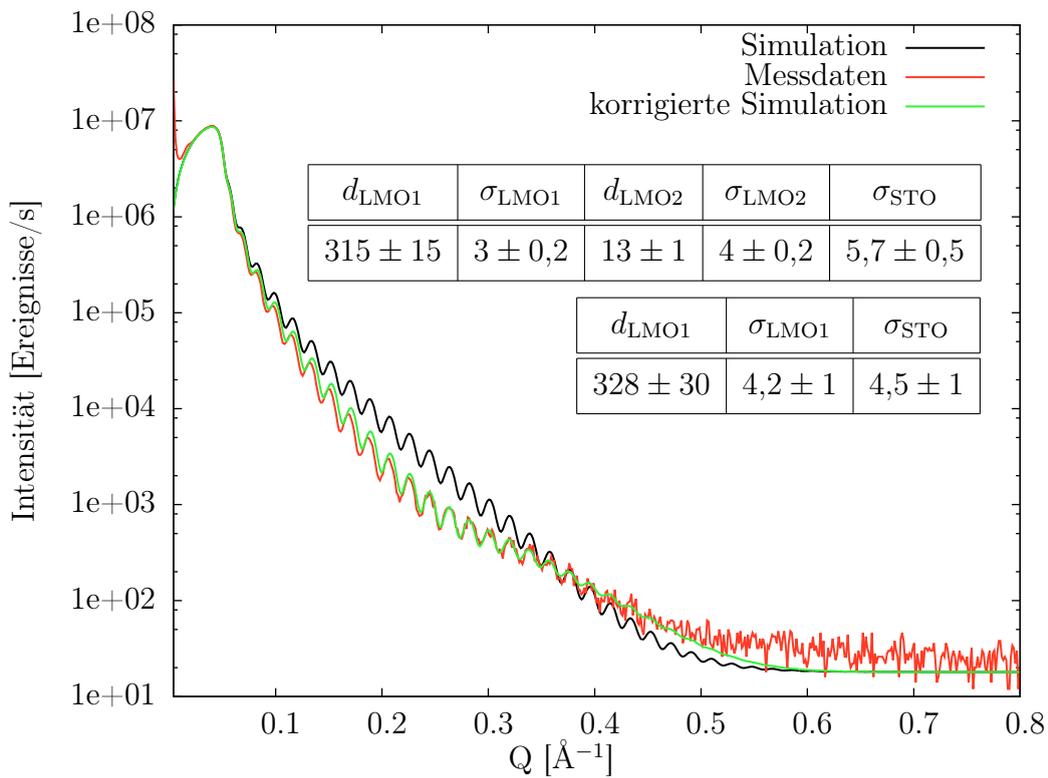


Abbildung 5.10: Reflektometriemessung der  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht und die Ergebnisse zweier Simulationen. Die schwarze Kurve (Werte in unterer Tabelle) wurde unter der Voraussetzung einer homogenen  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht erstellt. Für eine bessere Anpassung wurde für die grüne Kurve eine Deckschicht aus  $\text{LaMnO}_3$  eingeführt, die nicht vollständig mit Sauerstoff gesättigt ist, wodurch sich auch die Dichte um 10% verringert hat. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in der obigen Tabelle aufgelistet (Alle Werte in  $\text{Å}$ ).

kenoszillationen eine längere Periode, was vermuten lässt, dass die Schicht nicht homogen ist und es einen Bereich gibt, der sich in der Dichte, z.B. durch verringerten Sauerstoffanteil, unterscheidet. Bei oxidischen Dünnschichten kann es vorkommen, dass die obersten Monolagen nicht mit Sauerstoff gesättigt sind. Ursache kann zum Beispiel ein zu niedriger Sauerstoffpartialdruck beim Abkühlen sein, der dazu führt, dass der Sauerstoff aus der Probe in das Vakuum diffundiert. Der Grund dafür sind dann große Unterschiede im chemischen Potential für Vakuum und Probe. Die Veränderungen der Simulationsparameter wurden mit der Annahme gemacht, dass eine Deckschicht mit geringerer Dichte existiert (als LMO2 bezeichnet). Die Dichte der Deckschicht ist dabei 10 % geringer als die darunter liegende  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht. Außerdem ist die Sauerstoffsättigung nicht vollständig erreicht.

Im Anschluss wurde der (100)-Reflex mit XRD untersucht (Abbildung 5.11). Es sind eindeutige Oszillationen der Schichtdicke sichtbar, die auf eine Probe mit geringer Rauigkeit und auf kristallines Wachstum hinweisen. Bei der Auswertung fiel auf, dass der mit '?' bezeichnete Peak nicht eindeutig den Oszillationen zugeordnet werden kann. Aufgrund der nicht vollständigen Sauerstoffsättigung der Probe wurde bereits eine geänderte Dichte in den obersten ein bis zwei Nanometern vermutet. Dadurch kann es zu einer Veränderung der Gitterkonstante gekommen sein, die sich durch eine andere Peakposition im XRD-Bild darstellt. Bei dem untersuchten Multilayer wurde ein durch den Substratpeak überlagerter Schichtpeak vermutet aber durch die verringerte Dichte und damit vergrößerte Gitterkonstante ist der Schichtpeak verschoben. Rechnet man nun die Gitterkonstante  $d$  mit der Bragg-Gleichung aus, so erhält man  $d = 3,98 \text{ \AA}$ , was einer Abweichung von ca. 5 % entspricht. Um weitere Informationen über die Kristallstruktur zu erhalten, müssten auch die Gitterkonstanten parallel zur Oberfläche vermessen werden, was innerhalb dieser Arbeit nicht mehr möglich war.

Die Ergebnisse der wichtigsten Parameter aus der magnetischen Charakterisierung sind in der Tabelle in der Abbildung 5.12 gezeigt. Die Kurve ist eine Field-Cooled Kurve bei 5 mT, es wurde also das magnetische Moment bei einem angelegten Feld beim Abkühlen gemessen. Nach den Ergebnissen aus Probe 0, wonach  $\text{SrMnO}_3$  keine ferromagnetische Ordnung besitzt, tragen nur die Manganionen im  $\text{LaMnO}_3$  den Magnetismus. Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf das magnetische Moment pro Manganatom in Einheiten von  $\mu_B$  ( $1\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$ ) angegeben. Dabei bezieht sich diese Darstellung nur auf die Manganionen im  $\text{LaMnO}_3$ . Da die ferromagnetischen Grenzbereiche in  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht ausgedehnt sind, werden diese natürlich mit berücksichtigt. Die Anzahl der Manganatome in der  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht ergibt sich aus den bestimmten Schichtdicken und der gemessenen Probenfläche.

Aus den Messungen des magnetischen Moments kann man die Curie-Temperatur bestimmen. Der Phasenübergang zur ferromagnetischen Ordnung zeichnet sich durch eine sprunghafte Erhöhung der Magnetisierung bzw. des magnetischen Moments aus. Die Aufweitung aufgrund des angelegten Feldes fällt hier gering aus, so dass die Curie-Temperatur relativ genau zu  $(145 \pm 5) \text{ K}$  bestimmt werden kann.

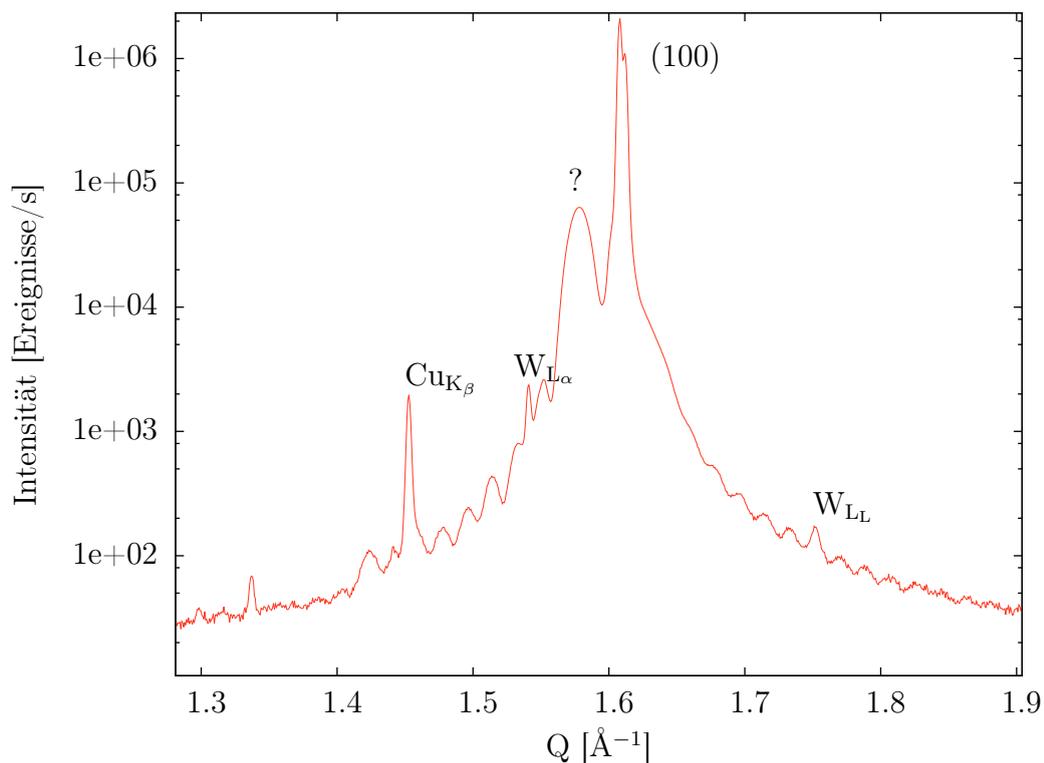


Abbildung 5.11: XRD-Messung des (100)-Substratreflexes von Probe 1. Zusätzlich sind die Linien anderer Übergänge bzw. Elemente sichtbar. Diese entstehen durch Verunreinigung der Kupferanode mit Wolfram (Wolframglühwendel zum Erzeugen der Elektronen in der Kathode). Der verwendete Monochromator kann diese Intensitäten nicht ausreichend gut unterdrücken. Bei dem '?' bezeichneten Peak kann nicht eindeutig festgestellt werden, ob dieser ein Reflex höherer Ordnung (Oszillationen) oder der gesuchte Schichtpeak ist.

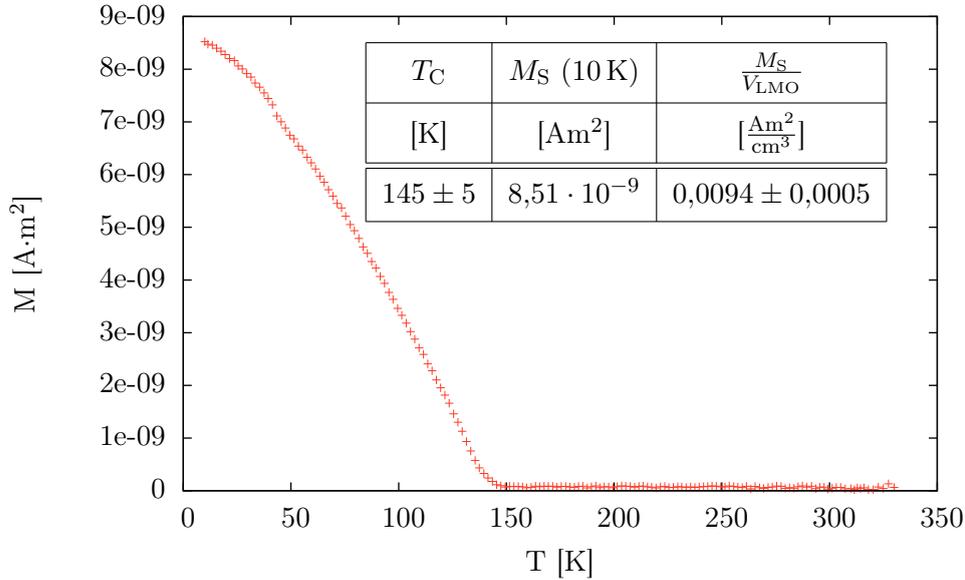
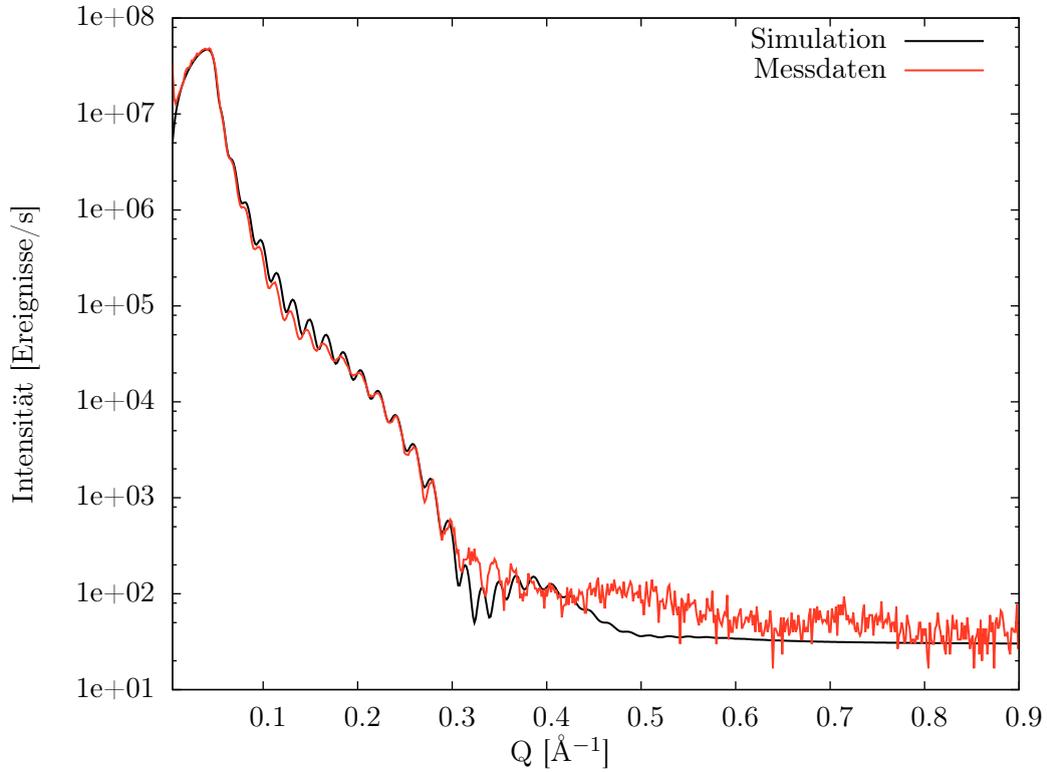


Abbildung 5.12: Messung des magnetischen Moments einer  $LaMnO_3$ -Schicht mit  $328 \text{ \AA}$  beim Abkühlen in einem Magnetfeld von  $5 \text{ mT}$ . Es ergibt sich ein magnetisches Moment von  $0,06\mu_B$  pro Manganatom. Bei den weiteren Proben wird auf die Messkurve verzichtet, da die Verläufe sich bei allen Proben gleich verhalten.

## Probe 2

Die zweite gewachsene Probe wurde nach dem Aufbau aus Abbildung 5.8 gewachsen. Die Reflektometriemessung und die Schichtparameter sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Auch bei Probe 2 gab es Probleme bei der Anpassung der Simulation an die Messdaten. Es musste die Dichte der oberen  $SrMnO_3$  und der  $LaMnO_3$ -Schicht leicht verändert werden. Trotz Variation der Simulationsparameter und Einfügen von Deckschichten bzw. Veränderungen in der Dichte war eine bessere Anpassung nicht möglich. Das Verhalten oberhalb von  $0,3 \text{ \AA}^{-1}$  ließ sich nicht besser simulieren. Zusätzlich stimmen die berechneten  $SrMnO_3$ -Schichtdicken nicht mit den Werten der Schwingquarze überein. Ein Grund für den Unterschied kann wieder das Tooling der Quarze sein oder aber die Rate ist im Laufe des Wachstums nicht stabil gewesen. Dies wäre auch eine mögliche Erklärung für die leicht unterschiedliche Dichten (3 – 5%) der Lanthanmanganat- und Strontiummanganatschichten.

Anschließend wurde der Magnetismus der Probe untersucht. Dabei wurde wieder eine Temperaturkurve gemessen, bei der im Abstand von  $2 \text{ K}$  das magnetische Moment gemessen wurde. Daraus ergaben sich die Werte in Tabelle 5.2. Das magnetische Moment wurde wieder auf das  $LaMnO_3$ -Volumen normiert, was der Magnetisierung der  $LaMnO_3$ -Schicht entspricht und als gemittelttes magnetisches Moment pro Manganatom in Einheiten von  $\mu_B$  angegeben.



$d_{\text{SMO1}}$	$\sigma_{\text{SMO1}}$	$d_{\text{LMO}}$	$\sigma_{\text{LMO}}$	$d_{\text{SMO2}}$	$\sigma_{\text{SMO2}}$	$\sigma_{\text{STO}}$
$30 \pm 5$	$5 \pm 1$	$307 \pm 10$	$3 \pm 0,5$	$20 \pm 5$	$6 \pm 1$	$3 \pm 0,5$

Abbildung 5.13: XRR-Messung von Probe 2. In der eingezeichneten Tabelle sind die Simulationsparameter in Å aufgelistet. Die Herkunft der Oszillationen zwischen  $Q = 0,4 \text{ \AA}^{-1}$  und  $Q = 0,9 \text{ \AA}^{-1}$  ist unbekannt. Keine der ausprobierten Simulationen konnte die Oszillationen erfassen.

Tabelle 5.2: Werte aus der Field-Cooling-Kurve für Probe 2.

$T_C$	$M_S (10 \text{ K})$	$\frac{M_S}{V_{\text{LMO}}}$	$\frac{M_S}{\text{Mn-Atom}}$
[K]	[ $\text{Am}^2$ ]	[ $\frac{\text{Am}^2}{\text{cm}^3}$ ]	[ $\mu\text{B}$ ]
$187 \pm 8$	$1,33 \cdot 10^{-8}$	$0,022 \pm 0,001$	0,15

### Probe 3

Die Ergebnisse aus der Reflektometriemessung sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Bei den Simulationen des Schichtsystems fiel wieder auf, dass Änderungen in der Dichte nötig sind um die Simulationskurve anzupassen. Außerdem wurde als oberste Schicht eine Deckschicht benötigt, die mit halber Dichte des  $\text{SrMnO}_3$  angenommen wurde. Sie wurde auf  $(12 \pm 3) \text{ \AA}$  bestimmt mit einer Rauigkeit von  $(6 \pm 1) \text{ \AA}$ .

Die Werte aus der magnetischen Charakterisierung sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.

Tabelle 5.3: Werte aus der Reflektometriemessung von Probe 3. Alle Werte sind in  $\text{Å}$  angegeben.

$d_{\text{SMO1}}$	$\sigma_{\text{SMO1}}$	$d_{\text{LMO}}$	$\sigma_{\text{LMO}}$	$d_{\text{SMO2}}$	$\sigma_{\text{SMO2}}$	$\sigma_{\text{STO}}$
$42 \pm 10$	$7 \pm 1$	$195 \pm 10$	$5,3 \pm 0,7$	$21 \pm 5$	$3,1 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,5$

Tabelle 5.4: Werte aus der Field-Cooling-Kurve für Probe 3.

$T_C$	$M_S$ (10 K)	$\frac{M_S}{V_{\text{LMO}}}$	$\frac{M_S}{\text{Mn-Atom}}$
[K]	[ $\text{Am}^2$ ]	$\left[\frac{\text{Am}^2}{\text{cm}^3}\right]$	[ $\mu\text{B}$ ]
$153 \pm 3$	$4,71 \cdot 10^{-8}$	$0,097 \pm 0,005$	0,65

### Probe 4

Auch bei der vierten Probe sind Schwierigkeiten bei der Anpassung der Simulation aufgetreten. Die Ergebnisse der Reflektometrie sind in Tabelle 5.5 und die der magnetischen Messung sind in Tabelle 5.6 gezeigt.

Tabelle 5.5: Werte aus der Reflektometriemessung von Probe 4. Alle Werte sind in  $\text{Å}$  angegeben.

$d_{\text{SMO1}}$	$\sigma_{\text{SMO1}}$	$d_{\text{LMO}}$	$\sigma_{\text{LMO}}$	$d_{\text{SMO2}}$	$\sigma_{\text{SMO2}}$	$\sigma_{\text{STO}}$
$39 \pm 6$	$3 \pm 0,5$	$21,1 \pm 2$	$3 \pm 0,5$	$35,5 \pm 3$	$5 \pm 0,5$	$3 \pm 0,5$

Tabelle 5.6: Werte aus der Field-Cooling-Kurve für Probe 4.

$T_C$	$M_S$ (10 K)	$\frac{M_S}{V_{LMO}}$	$\frac{M_S}{\text{Mn-Atom}}$
[K]	[Am <sup>2</sup> ]	$\left[\frac{\text{Am}^2}{\text{cm}^3}\right]$	[ $\mu_B$ ]
$198 \pm 5$	$1,18 \cdot 10^{-8}$	$0,23 \pm 0,01$	1,49

### Auffälligkeiten von Probe 1 bis 4

Bei allen Proben sind Probleme mit der Sauerstoffsättigung festgestellt worden, daher waren die Anpassungen der Simulationen auf die Reflektometriedaten schwierig. Der Grund für die Probleme mit der Sauerstoffsättigung der Proben liegt möglicherweise in der Sauerstoffversorgung. Während des Wachstums ist aufgefallen, dass der Stickstoffpartialdruck in der Kammer deutlich höher als erwartet war. Dies könnte auf ein Leck in der Sauerstoffversorgung hindeuten. Die oben aufgezeigten Werte der Reflektometrie-Anpassungen sind daher mit Fehlern behaftet, die teilweise über 10 % liegen, was an der schlechten Übereinstimmung zwischen Messdaten und Simulation liegt. Aus diesem Grund sind auch die Rauigkeitswerte sehr ungenau. Aus den obigen Werten kann man aber dennoch feststellen, dass die Rauigkeiten in derselben Größenordnung von ein bis zwei Monolagen liegen.

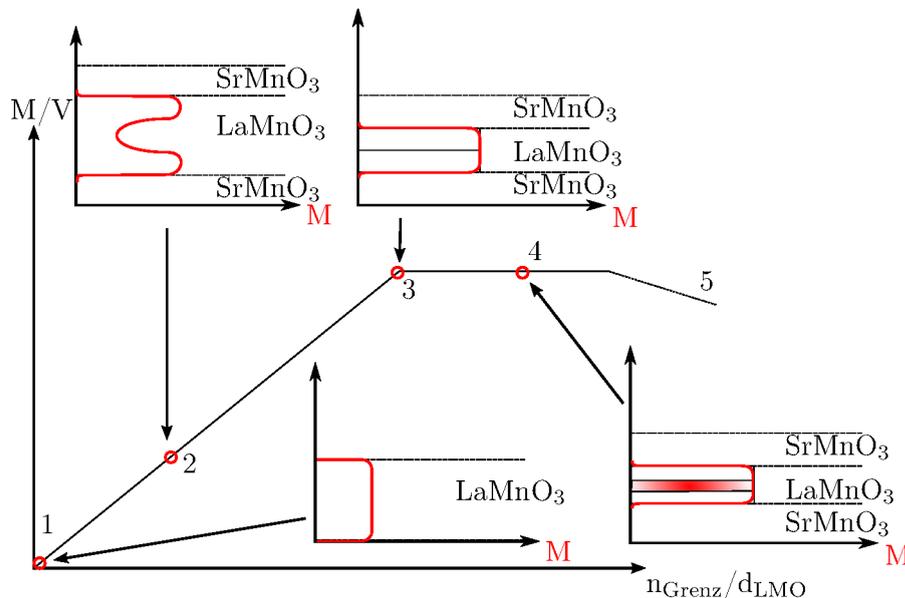


Abbildung 5.14: Darstellung des erwarteten Verlaufs des magnetischen Moments pro cm<sup>3</sup> LaMnO<sub>3</sub> (Magnetisierung) der für das SQUID-Magnetometer konstruierten Proben in Abhängigkeit von  $n_{\text{Grenz}}/d_{\text{LMO}}$ , wobei  $n_{\text{Grenz}}$  die Anzahl der Grenzschichten in der Probe und  $d_{\text{LMO}}$  die Schichtdicke des LaMnO<sub>3</sub> ist.

### 5.2.3 Grenzflächenmodell

Die Proben 1 bis 4 wurden so gewählt, dass die Abhängigkeit der Magnetisierung von der  $\text{LaMnO}_3$ -Schichtdicke sichtbar wird. Vermutet wird der in Abbildung 5.14 gezeigte Verlauf der Magnetisierung in Abhängigkeit von  $n_{\text{Grenz}}/d_{\text{LMO}}$ , wobei  $n_{\text{Grenz}}$  die Anzahl der Grenzschichten in der Probe ist. Zu motivieren ist dieser Ansatz durch die Annahme, dass Ferromagnetismus, der durch die Grenzflächen verursacht wird, vorhanden ist. Eine Schicht  $\text{LaMnO}_3$  enthält keine Grenzflächen und stellt den Anfang der Kurve da (1). Eine einzelne Schicht  $\text{LaMnO}_3$  kann auch als Grenzfall verstanden werden, bei dem die Schichtdicke des  $\text{LaMnO}_3$  so groß gewählt wird, so dass die magnetischen Grenzbe-  
reiche in Gegensatz zum Volumen der  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht vernachlässigt werden können. Verkleinert man die Schichtdicke des  $\text{LaMnO}_3$ , so wird der Anteil der Grenzflächenmagnetisierung stetig größer (2) und die Magnetisierung nimmt zu. Verkleinert man nun die Schichtdicke weiter, so können die ferromagnetisch geordneten Gebiete, die durch die Grenzflächen verursacht werden, zusammen laufen. Von der Grenzschicht aus gibt es einen Bereich in der  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht, der unterhalb der Curie-Temperatur eine ferromagnetische Ordnung enthält. Die Ausdehnung dieses Bereichs liegt nach [4] innerhalb von einigen Monolagen. Die Magnetisierung wird an dem Berührungspunkt der ferromagnetischen Bereiche vollständig durch diese getragen, da kein reines  $\text{LaMnO}_3$  mehr vorliegt (3). Dies ist der Punkt an dem eine Sättigung der Magnetisierung eintritt. Ein weiteres Verkleinern der Schichtdicke bewirkt keinen weiteren Anstieg der Magnetisierung, da das System gesättigt ist (4). Dabei wird angenommen, dass die Magnetisierung, innerhalb des durch die Grenzschichten verursachten ferromagnetischen Bereichs, homogen ist. Bei einer weiteren Verringerung könnte es aber dazu kommen, dass sich die Magnetisierung verringert, da andere Effekte bei sehr dünnen Schichten eine Rolle spielen. Mit dem SQUID wird die Magnetisierung in der Schichtebene gemessen. Effekte wie z.B. die Grenzflächen- oder Formanisotropie können die laterale Magnetisierung verringern, indem die Magnetisierung aus der Ebene hinaus gedreht wird (5). Der Betrag der Magnetisierung wird jedoch nicht geändert.

## 5.3 Auswertung

Alle gewachsenen Schichten in dieser Arbeit zeigen sehr niedrige Rauigkeitswerte, die im Bereich von ein bis zwei Monolagen liegen. Neben der Reflektrometriemessungen ergaben die Diffraktometriemessungen eine weitere Bestätigung der niedrigen Rauigkeitswerte, da Schichtdickenoszillationen um den (100)-Reflex deutlich sichtbar waren. Außerdem ergab sich damit, dass die Schichten kristallin gewachsen sind. Die LEED- und RHEED-Bilder der Proben 1 bis 4 sind im Anhang A zu finden. Scharfe Reflexe und starker Kontrast bei RHEED und LEED weisen ebenfalls auf glatte Oberflächen hin, die nur einen geringen Anteil diffuser Strahlung haben. Die Untersuchung der Gitterkonstanten des  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  senkrecht zu Oberfläche waren mit der verfügbaren Auflösung des Reflektometers nicht präzise zu bestimmen. Man konnte aber zeigen, dass die Gitterkonstanten von beiden verwendeten Materialien nah bei der Gitterkonstanten des Substrates liegen. Zusätzlich zeigten sich bei den letzten Proben Probleme, die auf eine unvollständige Sauerstoffsättigung der Proben zurückzuführen sind. Diese Probleme mit der Sauerstoffsättigung führen

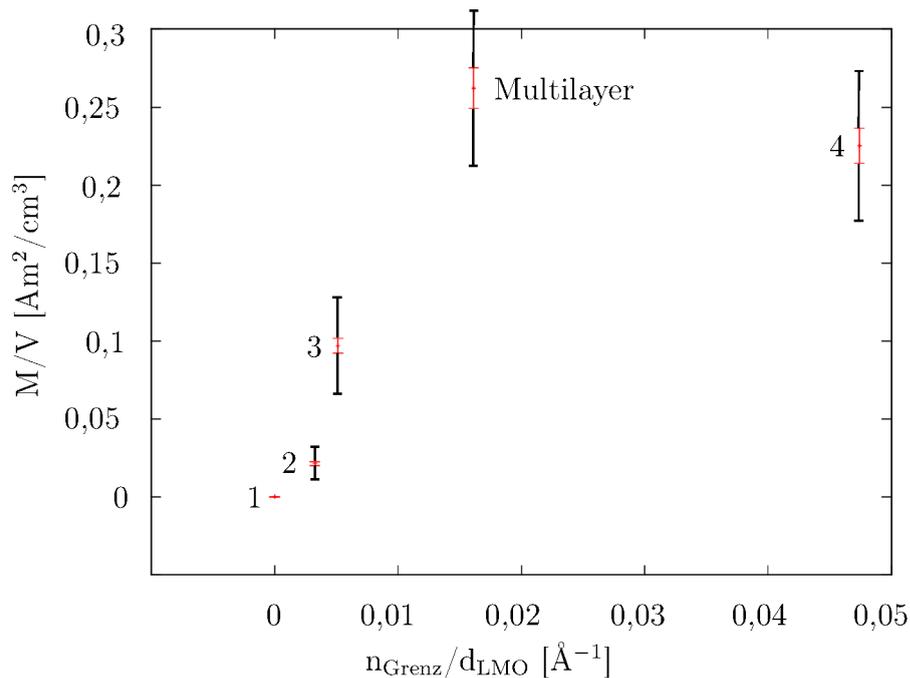


Abbildung 5.15: Darstellung der SQUID-Ergebnisse. Gezeigt ist das auf das  $\text{LaMnO}_3$ -Volumen normierte magnetische Moment in Abhängigkeit von der inversen  $\text{LaMnO}_3$ -Schichtdicke. Neben den für die SQUID-Messungen konstruierten Proben ist das 20-fache Multilayer eingezeichnet. Die roten Fehlerbalken sind die berechneten Fehler aus den Messungen, die schwarzen Fehlerbalken stellen den Fehler durch fehlenden Sauerstoff in der Probe dar.

nach Kapitel 2.3.2 zu einem starken Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der  $\text{LaMnO}_3$ -Schichten, auf die im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

Der eigentliche Antiferromagnet  $\text{LaMnO}_3$  zeigt unterhalb der Sprungtemperatur ein ferromagnetisches Verhalten (Probe 1). Hingegen zeigt  $\text{SrMnO}_3$  und  $\text{SrTiO}_3$  kein solches Verhalten. Dort waren nur geringe diamagnetische Momente messbar. Erst bei viel größeren als den verwendeten Magnetfeldern ( $> 2 \text{ T}$ ), waren große diamagnetische Momente nachweisbar. Die Proben 1 bis 4 wurden trotzdem um einen diamagnetischen Beitrag korrigiert.

Erste Hinweise auf einen Grenzflächenbeitrag zur Magnetisierung wurden bereits bei dem untersuchten Multilayer sichtbar. Das SQUID-Magnetometer misst nur den in der Schichtebene liegenden Anteil der magnetischen Momente. Durch geringe Rauigkeitswerte wird vermutet, dass die magnetischen Anisotropien zu einer bevorzugten lateralen Ausrichtung der Momente in der Probe führen. Das Schichtsystem weist eine ca. 28-fach höhere Magnetisierung als die einzelne  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht auf. Dies bestätigt die Vermutung, dass die Grenzflächen die Magnetisierung stark erhöhen. Zusätzlich liegt die Curie-Temperatur des Multilayers deutlich höher ( $255 \text{ K}$  gegen  $145 \text{ K}$ ), was ein weiterer Hinweis auf einen Grenzflächenbeitrag ist.

Nach dem ersten Hinweis auf einen Beitrag der Grenzfläche zur Magnetisierung wurden die SQUID-Proben hergestellt und ausgewertet. Die Ergebnisse der Magnetisierungsmessung sind in Abbildung 5.15 gezeigt. Die Fehler auf die Messpunkte sind hauptsächlich

auf die Flächenbestimmung der Proben zurückzuführen. Bei den Aufdampfprozessen wird nicht die ganze Probe bedampft, da die Probe an den Ecken auf dem Probenhalter aufliegt und somit abgeschirmt wird. Zusätzlich mussten Proben gebrochen werden um die richtige Größe für die SQUID-Messung zu erhalten. Die Flächenbestimmung geschah durch Abfotografieren der Probe inklusive einem Maßstab. Die Auswertungen der Flächen erfolgten mit einem Grafikprogramm, das die Pixel in einer markierten Fläche zählt. Mit Hilfe des Maßstabes ist somit die Umrechnung der Pixelfläche in Quadratzentimeter möglich. Die Fehler auf die Flächen wurden somit auf 5 bis 10 % festgelegt, wobei Ableseungenauigkeiten und Unschärfen im Foto den Hauptbeitrag zum Fehler lieferten (rote Fehlerbalken). Schaut man sich die Messpunkte in Abbildung 5.15 an, so kann man Aussagen über das Verhalten des Magnetismus treffen. Mit abnehmender  $\text{LaMnO}_3$ -Schichtdicke pro Grenzfläche steigt das auf das  $\text{LaMnO}_3$ -Volumen normierte magnetische Moment, was den Erwartungen der Magnetisierung entspricht. Allerdings ist es aufgrund der wenigen Messpunkte schwierig den genauen Verlauf zu interpretieren.

Da die Sauerstoffsättigung einen großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften hat, erhöht sich der relative Fehler der Messpunkte deutlich. Nach Kapitel 2.3.2 kann man einen zusätzlichen Fehler bestimmen, der durch fehlenden Sauerstoff verursacht wird. Dieser Fehler kann mit ca. 25 % auf das magnetische Moment (Abbildung 5.15) und ca. 15 % auf die Curie-Temperatur abgeschätzt werden (Abbildung 5.16) (schwarze Fehlerbalken). Zusätzlich ist das in Abschnitt 5.1 charakterisierte Multilayer eingezeichnet. Dieses weist eine deutlich größere Magnetisierung pro Grenzschicht als die übrigen Proben auf. Der Grund dafür ist in den zuletzt gewachsenen Proben zu suchen. Einige, wahrscheinlich technische, Probleme führten zu einer unvollständigen Sauerstoffsättigung und zu Inhomogenitäten in den Schichtdicken. Wenn der durch den Sauerstoff verursachte zusätzliche Fehler berücksichtigt wird, so kann man auch das Multilayer in die Daten einordnen. Es ergeben sich dann zwei verschiedene mögliche Verläufe. Zum einen kann das Multilayer, unter Berücksichtigung der Fehler, den Sättigungspunkt bilden (Abbildung 5.14). Ein weiteres Verkleinern der Schichtdicke führt dann nicht mehr zu einer Erhöhung der Magnetisierung. Zum Anderen ist es möglich, dass die Messpunkte der Proben und des Multilayers auf einer Geraden liegen, und der Sättigungspunkt nach Probe 4 zu finden ist. Geht man nun davon aus, dass beide Grenzbereiche gleiche Ausdehnung besitzen (Rauigkeiten beider Grenzflächen sind vergleichbar) kann man abschätzen, wie groß die magnetischen Grenzbereiche sind. Unter Berücksichtigung der  $\text{LaMnO}_3$ -Schichtdicken ergeben sich Ausdehnungen senkrecht zur Oberfläche zwischen ca. 3 und 8 Monolagen, was von der Lage des Sättigungspunktes abhängt.

Die festgestellten unterschiedlichen Curie-Temperaturen sind ebenfalls nach [17] von der Sauerstoffsättigung und der Stöchiometrie abhängig (Abbildung 5.16). In der Abbildung sind die schwarzen Fehlerbalken die Unsicherheit der Curie-Temperatur aufgrund der nicht vollständigen Sauerstoffsättigung der Probe. Man sieht einen Trend, dass bei steigender  $\text{LaMnO}_3$ -Schichtdicke die Curie-Temperatur abnimmt. Die Probe 1, bei der keine Grenzflächen vorhanden sind, bildet die niedrigste Curie-Temperatur. Innerhalb der großen Fehler kann man vermuten, dass die Grenzflächen auch Einfluss auf die Curie-Temperatur haben und somit die magnetischen Eigenschaften in einem Schichtsystem entscheidend beeinflussen. So kann es sein, dass die Grenzflächen den Magnetismus innerhalb der Probe stabilisieren, so dass die ferromagnetische Ordnung erst bei deutlich höheren Temperatu-

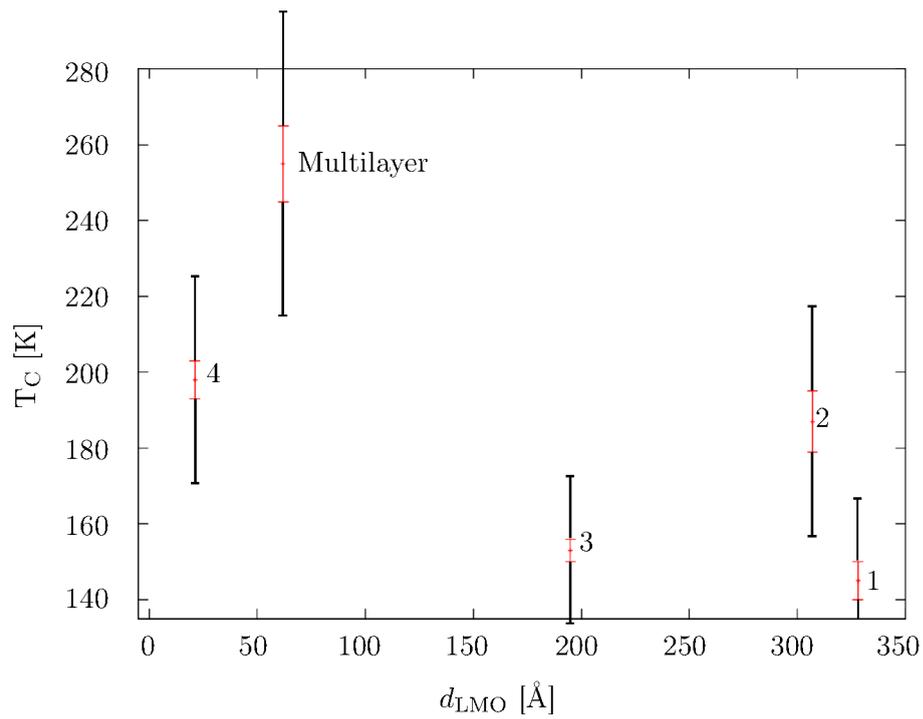


Abbildung 5.16: Curie-Temperaturen aus den gemessenen Temperaturkurven. Die roten Fehlerbalken folgen aus den Anpassungen der Kurven, die schwarzen Fehlerbalken stellen die Unsicherheit des Wertes aufgrund von fehlenden Sauerstoff in der Probe dar.

ren verloren geht. Das Multilayer zeigt von allen Proben die höchste Sprungtemperatur ist aber aufgrund der großen Fehler trotzdem mit Probe 4 vergleichbar.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Diplomarbeit wurden epitaktische  $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ -Schichtsysteme hergestellt und charakterisiert. Dabei wurden die Wachstumsparameter bei zahlreichen und zeitintensiven Wachstumsprozessen optimiert. So sind Schichten und Schichtsysteme entstanden, die eine geringe Rauigkeit aufweisen. Diese Rauigkeiten liegen innerhalb von ein bis zwei Monolagen des aufgedampften Materials. Solche niedrigen Rauigkeiten sind ein sehr gutes Ergebnis, wenn man berücksichtigt, dass nicht nur ein Element aufgedampft wurde. Jeweils zwei Elemente wurden aufgedampft, wobei die Wachstumsgeschwindigkeit niedrig genug und der Sauerstoffpartialdruck hoch genug war, damit die aufgedampften Materialien vollständig auf dem Substrat oxidierten. Außerdem konnte gezeigt werden, dass es keine strukturellen Unterschiede zwischen den  $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ - und  $\text{SrMnO}_3/\text{LaMnO}_3$ -Grenzflächen gibt. Die Rauigkeiten beider Grenzflächen sind innerhalb ihrer Fehler vergleichbar.

Zusätzlich konnte bisher gezeigt werden, dass  $\text{SrMnO}_3$  und  $\text{SrTiO}_3$  keine ferromagnetischen Ordnungen besitzen.  $\text{LaMnO}_3$  jedoch weist Ferromagnetismus unterhalb von 145 K auf, obwohl es sich hierbei eigentlich um einen Antiferromagneten handelt. Der Ferromagnetismus wird in der  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht vermutlich durch Abweichungen in der Stöchiometrie verursacht. Diese Abweichungen verursachen gemischte Valenzzustände des Mangans, so dass eine Austauschwechselwirkung für ferromagnetische Ordnungen existieren kann. Zusätzlich kann ein ferromagnetisches Moment übrigbleiben, wenn die Einheitszellen nicht vollständig sind. Lässt man eine Schicht Manganatome weg, so bleibt ein magnetisches Moment übrig. Die Schichtsysteme mit  $\text{SrMnO}_3$  zeigen aber eine deutlich höhere Magnetisierung. Diese erhöhte Magnetisierung wird durch die Grenzschichten verursacht. Dieser Beitrag ist deutlich größer als der, der einzelnen  $\text{LaMnO}_3$ -Schicht. Bei abnehmender  $\text{LaMnO}_3$ -Schichtdicke nimmt der Anteil der Grenzflächenmagnetisierung im Gegensatz zum Schichtvolumen zu, so dass eine steigende Volumenmagnetisierung in Abhängigkeit der  $\text{LaMnO}_3$ -Schichtdicken beobachtet wurde. Zusätzlich wurde eine Beeinflussung der Curie-Temperaturen in Abhängigkeit von der Schichtdicke gemessen. Bei steigenden Grenzflächenbeitrag steigt auch die Curie-Temperatur innerhalb der Fehler. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass der Magnetismus, der durch die Grenzflächen entsteht, die ferromagnetische Ordnung in den Proben stabilisiert und somit deutlich höhere Curie-Temperaturen verursacht. Während der Auswertung der Proben aus Kapitel 5.2 fiel auf, dass die Sauerstoffsättigung in den Proben noch nicht vollständig ist. Nach [17]

hängt die Magnetisierung entscheidend von der Sauerstoffsättigung und der Stöchiometrie in der Probe ab. Daher ist es wichtig die Stöchiometrie inklusive der Sauerstoffsättigung der Proben exakt zu bestimmen. Die uns bekannten chemischen Methoden haben nicht die dafür nötige Genauigkeit, gerade für die Bestimmung der Sauerstoffstöchiometrie. Kleinste Abweichungen im Sauerstoffgehalt können das empfindliche System korrelierter Elektronen stören und somit die magnetischen und auch die elektrischen Eigenschaften beeinflussen.

### Ausblick

Der nächste Schritt wird die genaue Untersuchung der Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften der Schichtsysteme von der Stöchiometrie insbesondere von der Sauerstoffsättigung. In einer untersuchten  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ -Probe konnte festgestellt werden, dass bei dünnen Schichten die Sauerstoffsättigung durch Ausheizen im Vakuum oder unter Sauerstoffatmosphäre beeinflusst werden kann. Beim Heizen im Vakuum verliert die Probe Sauerstoff, was sich in einer veränderten Gitterkonstante bemerkbar macht (Der Schichtreflex verschiebt sich.). Dieser Prozess ist reversibel. Durch Heizen in Sauerstoff lässt sich die Ausgangsposition wieder erreichen [49]. Mit Hilfe dieses Mechanismus kann man Rückschlüsse auf die Sauerstoffkonzentration ziehen und somit diesen Einfluss untersuchen, vorausgesetzt, man kennt die Peakpositionen einer vollständig gesättigten Probe. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten System liegt die Gitterkonstante der Schicht sehr nah an der des Substrates. Es sind somit Diffraktometriemessungen mit hochauflösenden Monochromatoren nötig, um den Einfluss auf die Gitterkonstante zu bestimmen. Außerdem kann damit überprüft werden, ob einkristallines oder mehrkristallines Wachstum auftritt. Insbesondere ist es nötig, die Gitterparameter in der Schichtebene zu bestimmen, damit eine genaue Kenntnis der vorliegenden Kristallstruktur ermöglicht wird.

Ein weiterer Schritt wäre, dass man mit Hilfe der RHEED-Oszillationen die Stöchiometrie noch genauer einstellt und Monolagen exakt abschließt. Somit kann der Effekt der Stöchiometrieabweichungen auf den Magnetismus verringert werden und der Einfluss der Grenzflächen genauer untersucht werden. Außerdem können durch das Wachstum von atomar scharfen Grenzflächen die Effekte der Rauigkeiten auf das magnetische System untersucht werden. Insbesondere kann dann die Beeinflussung der magnetischen Anisotropien gezielt untersucht werden, indem glatte mit rauen Grenzflächen verglichen werden. Da sich die verwendete MBE-Anlage noch im Anfangsstadium befindet und es noch etliche Probleme gibt, konnten die RHEED-Oszillation nicht zuverlässig und zu jeder Zeit beobachtet werden um Monolagen exakt abzuschließen. Neben den Charakterisierungen mittels Röntgenstreuung wäre eine Analyse der gewachsenen Schichten mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erstrebenswert, da damit ortsaufgelöste Aufnahmen des Probenquerschnitts möglich sind. Die Röntgenstreuung hingegen liefert nur Informationen über die Rauigkeiten, die über die Schicht gemittelt sind. Mit einem TEM könnte somit die Struktur der Grenzschichten genauer analysiert werden.

Die in dieser Arbeit nicht möglichen Neutronenexperimente sind ein weiteres wichtiges Hilfsmittel in der Untersuchung der Grenzflächenrauigkeiten. Da die Streulängen von  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{SrMnO}_3$  fast identisch sind, ist kein struktureller Kontrast zu erwarten

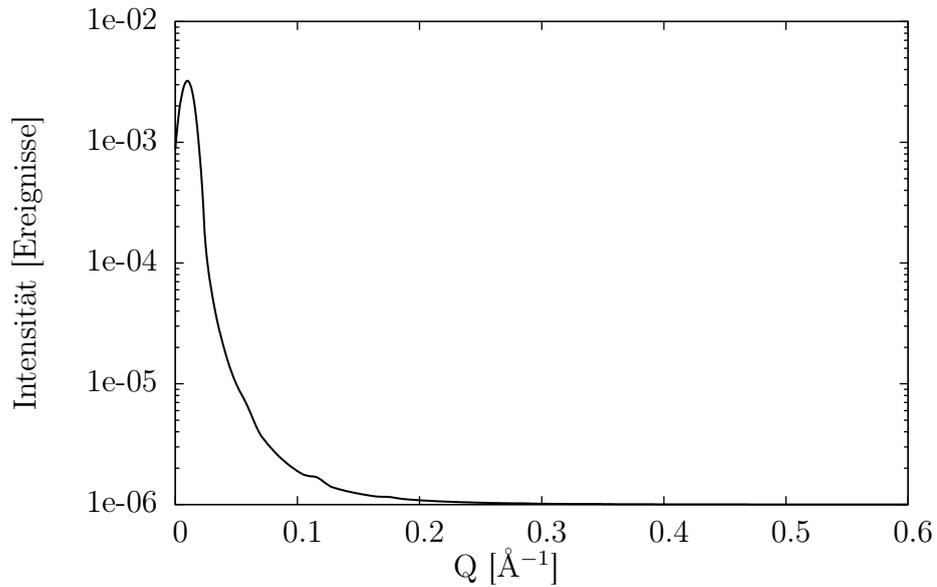


Abbildung 6.1: *Simulation eines Neutronenexperimentes mit dem Parametern des charakterisierten Multilayers wobei der ( $\uparrow\uparrow$ )-Kanal identisch mit dem ( $\downarrow\downarrow$ )-Kanal ist. Es wurde kein Magnetismus berücksichtigt und somit nur die Struktur abgebildet. Der fehlende Kontrast macht aber eine strukturelle Analyse mit Neutronen unmöglich.*

(Abbildung 6.1). Dies ist erfreulich, da wir die strukturellen Information aus der Röntgenstreuung gewinnen können und nur die magnetischen Strukturen in der Probe sichtbar werden, da Neutronen stark mit den magnetischen Momenten in der Probe wechselwirken (Abbildung 6.2). Die in den Abbildungen gezeigten Simulationen berücksichtigen die strukturellen Parameter des charakterisierten Multilayers, das für polarisierte Neutronenstreuung konstruiert wurde. Den Simulationen zufolge, sollte dieses Multilayer ausreichende Signale liefern, so dass die ferromagnetischen Bereiche in der Probe aufgelöst werden können. Nach der Neutronenmessung sollte eine Simulation auf die Messdaten der Neutronenstreuung und Röntgenstreuung angepasst werden. Durch eine geeignete Wahl der Simulationsparameter können Auswirkungen der Struktur, wie z.B. Rauigkeiten, auf den Magnetismus untersucht werden. Trotz dem Beleg, dass beide möglichen Grenzflächen sich in ihrer Struktur nicht unterscheiden, bietet die Neutronenstreuung die Möglichkeit, dass magnetische Rauigkeiten untersucht werden können. Das bedeutet, dass durch die tiefenaufgelöste Neutronenmessung die Lokalisierung der magnetischen Rauigkeiten möglich ist. Ein weiterer Punkt ist dann der Vergleich zwischen Struktur und Magnetismus, womit Rückschlüsse auf den Magnetismus in Abhängigkeit von strukturellen Parametern möglich sind. Für diese Analyse können dann gezielt Rauigkeiten während des Wachstums erzeugt werden. Eine Möglichkeit die Rauigkeiten des Systems zu Beeinflussung ist z.B. die Wahl von niedrigeren Wachstumstemperaturen, die zu weniger Diffusion auf der Probenoberfläche führen.

Abschließend kann gesagt werden, dass oxidische Dünnschichtsysteme eine Vielzahl von Möglichkeiten besitzen und viele Faktoren bei der Herstellung erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften wie den Magnetismus haben. Diese Arbeit hat viele der wesentlichen

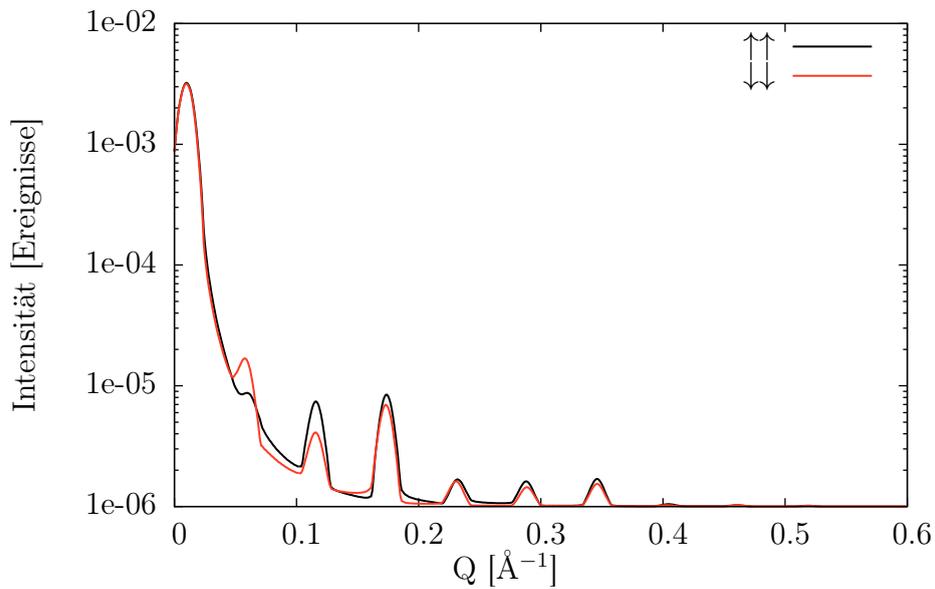


Abbildung 6.2: Simulation eines Neutronenexperimentes mit dem Parametern des charakterisierten Multilayers wobei der ( $\uparrow\uparrow$ )-Kanal von dem ( $\downarrow\downarrow$ )-Kanal unterschieden wird. Es wird ein magnetischer Bereich an beiden Grenzflächen von  $10 \text{ \AA}$  angenommen, wobei die Magnetisierung  $2\mu_{\text{B}}/\text{Mn-Atom}$  beträgt. Das restliche  $\text{LaMnO}_3$  erhält die gemessenen  $0,06\mu_{\text{B}}/\text{Mn-Atom}$ . Somit wäre eine Untersuchung des Multilayers mit Neutronen grundsätzlich möglich.

Parameter aufgezeigt und zeigt somit den Weg um mit diesem System gewünschte Eigenschaften genau einzustellen und verstehen zu können. Bei genaueren Verständnis der Mechanismen, die die verschiedenen magnetischen Beiträge liefern, ist es vielleicht möglich neuartige Systeme in der Informationstechnologie zu entwickeln.

# Danksagungen

Ich möchte mich bei Allen ganz herzlich bedanken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

**Prof. Thomas Brückel** danke ich herzlich für die Möglichkeit, dass ich am Institut für Streumethoden meine Diplomarbeit schreiben konnte.

**Prof. Uwe Klemradt** danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

**Dr. Alexander Weber** danke ich für Betreuung und Unterstützung während dieser Arbeit. Die vielen Diskussionen haben sehr viel Spaß gemacht und haben zu meinem allgemeinen physikalischen Verständnis beigetragen.

**Paul Zakalek und Markus Schmitz** danke ich für die Unterstützung beim Probenwachstum, für die vielen Diskussionen und für das Lesen meiner Diplomarbeit.

**Dr. Ulrich Rücker** danke ich für die Beantwortung von Fragen aller Art, besonders bei Fragen zur Auswertung von Streudaten.

**Arthur Glavic** danke ich für die Hilfe bei Computer- und Simulationsproblemen und für die Bereitstellung seines Programms zur Bearbeitung der verschiedenen Messdaten.

Außerdem danke ich allen anderen Kollegen am Institut für Streumethoden, die mich sehr gut aufgenommen und mich immer als vollwertigen Mitarbeiter behandelt haben. Besonders dank geht natürlich auch meine Bürokollegen, die mir bei Fragen und Problemen immer zur Seite standen. Dr. Sabine Pütter möchte ich auch noch für das Lesen meiner Diplomarbeit herzlich danken. Zu guter Letzt möchte ich mich noch bei meiner Familie, insbesondere bei meiner Schwester, und meinen Freunden bedanken, die mich in stressigen Zeiten immer unterstützt haben.



# Literaturverzeichnis

- [1] SCHUBERT, J. ; LOPES, J.M.J.: High k-gate oxides. In: BLÜGEL, S. (Hrsg.) ; BRÜCKEL, T. (Hrsg.) ; WASER, R. (Hrsg.) ; SCHNEIDER, C. M. (Hrsg.): *Electronic Oxides - Correlation Phenomena, Exotic Phases and Novel Functionalities*, Forschungszentrum Jülich, Institut für Festkörperforschung, 2010
- [2] HWANG, H. Y. ; IWASA, Y. ; KAWASAKI, M. ; KEIMER, B. ; NAGAOSA, N. ; TOKURA, Y.: Emergent phenomena at oxide interfaces. In: *Nature Materials* 11 (2012), Nr. 2, 103–113. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3223>
- [3] BREITSCHAFT, M. ; TINKL, V. ; PAVLENKO, N. ; PAETEL, S. ; RICHTER, C. ; KIRTLEY, J. R. ; LIAO, Y. C. ; HAMMERL, G. ; EYERT, V. ; KOPP, T. ; MANNHART, J.: Two-dimensional electron liquid state at LaAlO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> interfaces. In: *Phys. Rev. B* (2010)
- [4] MAY, S. J. ; SHAH, A. B. ; VELTHUIS, S. G. E. ; FITZSIMMONS, M. R. ; ZUO, J. M. ; ZHAI, X. ; ECKSTEIN, J. N. ; BADER, S. D. ; BHATTACHARYA, A.: Magnetically asymmetric interfaces in a LaMnO<sub>3</sub>/SrMnO<sub>3</sub> superlattice due to structural asymmetries. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), 174409. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.174409>
- [5] KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. Bd. 14. Oldenbourg, 2005
- [6] BLÜGEL, S. ; KOCH, R. ; ALLENSPACH, R.: Magnetische Anisotropie. In: DEDERICHS, P.H. (Hrsg.) ; GRÜNBERG, P. (Hrsg.): *Magnetische Schichtsysteme*, Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Festkörperforschung, 1999
- [7] BERGMANN ; SCHAEFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik - Festkörper*. Bd. 6. de Gruyter, 2005
- [8] BLÜGEL, S. (Hrsg.) ; BRÜCKEL, T. (Hrsg.) ; WASER, R. (Hrsg.) ; SCHNEIDER, C. M. (Hrsg.): *Electronic Oxides - Correlation Phenomena, Exotic Phases and Novel Functionalities*. Forschungszentrum Jülich, Institut für Festkörperforschung, 2010
- [9] FIZ KARLSRUHE: *ICSD - Inorganic Crystal Structure Database*. <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>. Version: 2012
- [10] DAUTER, Zbigniew ; JASKOLSKI, Mariusz: How to read (and understand) Volume A of *International Tables for Crystallography*: an introduction for nonspecialists. In: *Journal of Applied Crystallography* 43 (2010). <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889810026956>

- [11] GOLDSCHMIDT, V. M.: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII. (1927/1928)
- [12] HEMBERGER, J. ; KRIMMEL, A. ; KURZ, T. ; NIDDA, H.-A. Krug v. ; IVANOV, V. Y. ; MUKHIN, A. A. ; BALBASHOV, A. M. ; LOIDL, A.: Structural, magnetic, and electrical properties of single-crystalline  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0.4 < x < 0.85$ ). In: *Phys. Rev. B* 66 (2002). <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.094410>
- [13] LEŽAIĆ, M.: Crystal field theory and Jahn-Teller effect. In: BLÜGEL, S. (Hrsg.) ; T.BRÜCKEL (Hrsg.) ; WASER, R. (Hrsg.) ; SCHNEIDER, C.M. (Hrsg.): *Electronic Oxides - Correlation Phenomena, Exotic Phases and Novel Functionalities*, Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Festkörperforschung, 2010
- [14] BRÜCKEL, T.: *Vorlesung: Korrelierte Elektronensysteme*. Forschungszentrum Jülich, 2011
- [15] BLÜGEL, S.: Exchange interactions. In: BLÜGEL, S. (Hrsg.) ; BRÜCKEL, T. (Hrsg.) ; WASER, R. (Hrsg.) ; SCHNEIDER, C. M. (Hrsg.): *Electronic Oxides - Correlation Phenomena, Exotic Phases and Novel Functionalities*, Forschungszentrum Jülich, Institut für Festkörperforschung, 2010
- [16] SONG, J. H. ; LEE, K. B. ; JEONG, Y. H.: Resonant X-ray scattering and cooperative Jahn-Teller effect in  $\text{LaMnO}_3$  thin films. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272-276 (2004). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885303024703>. – Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2003)
- [17] KIM, H S. ; CHRISTEN, H M.: Controlling the magnetic properties of  $\text{LaMnO}_3$  thin films on  $\text{SrTiO}_3$  (100) by deposition in a  $\text{O}_2$  /Ar gas mixture. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2010), Nr. 14, 146007. <http://stacks.iop.org/0953-8984/22/i=14/a=146007>
- [18] REICHOW, Jens: *DCA MBE M600 Handbuch*. Rev 01/2010. : DCA Instruments, 2010
- [19] EISENMENGER-SITTNER, Christoph: *Vorlesung: "Physik und Technologie dünner Schichten"*. TU Wien. [http://sxs.ifp.tuwien.ac.at/forschung/duenne\\_schichten/german/index\\_g.htm](http://sxs.ifp.tuwien.ac.at/forschung/duenne_schichten/german/index_g.htm). Version: 2008
- [20] FEYNMAN, R. P. ; LEIGHTON, R. B. ; SANDS, M.: *Feynman Vorlesungen über Physik (Band 2): Elektromagnetismus und Struktur der Materie*. Bd. 5. Oldenbourg, 2010
- [21] DITTMANN, R.: Thin film deposition. In: BLÜGEL, S. (Hrsg.) ; BRÜCKEL, T. (Hrsg.) ; WASER, R. (Hrsg.) ; SCHNEIDER, C. M. (Hrsg.): *Electronic Oxides - Correlation Phenomena, Exotic Phases and Novel Functionalities*, Forschungszentrum Jülich, Institut für Festkörperforschung, 2010
- [22] SAUERBREY, G. Z.: Use of quartz vibration for weighing thin films on a microbalance. In: *Journal for physics* 155 (1959), S. 202–212

- [23] ANGST, M. (Hrsg.) ; BRÜCKEL, T. (Hrsg.) ; RICHTER, D. (Hrsg.) ; ZORN, R. (Hrsg.): *Scattering Methods for Condensed Matter Research: Towards Novel Application at Future Sources*. Forschungszentrum Jülich, 2012
- [24] BRÜCKEL, T. (Hrsg.) ; HEGER, G. (Hrsg.) ; RICHTER, D. (Hrsg.) ; R.ZORN (Hrsg.): *Neutron Scattering - Laboratory Course - Lectures*. Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek Verlag, 2008
- [25] BRÜCKEL, T. (Hrsg.) ; HEGER, G. (Hrsg.) ; RICHTER, D. (Hrsg.) ; ROTH, G. (Hrsg.) ; ZORN, R. (Hrsg.): *Neutron Scattering - Laboratory Course - Lectures*. Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek Verlag, 2010
- [26] KLEIN, Jürgen: *Epitaktische Heterostrukturen aus dotierten Manganaten*, Universität Köln, Diss., 2001
- [27] LÜTH, H.: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Bd. 5th ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010
- [28] BRAUN, Wolfgang: *Applied RHEED - Reflection High-Energy Electron Diffraction during Crystal Growth*. Springer Verlag, 1999
- [29] RINALDI, Fernando: *Annual Report, Basics of MBE*. Universität Ulm, 2002
- [30] LAUBSCHAT, C.: *Photoelektronenspektroskopie und LEED-Analyse*. Technische Universität Dresden, 2010
- [31] GLAVIC, A.: *Interferenzlithographie zur Erzeugung magnetischer Nanostrukturen*, RWTH Aachen, Diplomarbeit, 2008
- [32] RÜCKER, U. ; KENTZINGER, E.: Thin Film Systems: Scattering under Grazing Incidence. In: URBAN, K. (Hrsg.) ; SCHNEIDER, C. M. (Hrsg.) ; BRÜCKER, T. (Hrsg.) ; BLÜGEL, S. (Hrsg.) ; TILLMAN, K. (Hrsg.) ; SCHWEIKA, W. (Hrsg.) ; LENTZEN, M. (Hrsg.): *Probing the Nanoworld*, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2007
- [33] KENTZINGER, E. ; RÜCKER, U.: Surfaces, interfaces and thin films investigated by neutron reflectometry. In: BRÜCKEL, T. (Hrsg.) ; HEGER, G. (Hrsg.) ; RICHTER, D. (Hrsg.) ; ROTH, G. (Hrsg.) ; ZORN, R. (Hrsg.): *Neutron Scattering - Laboratory Course - Lectures*, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2010
- [34] SEEK, O.H. ; KENTZINGER, E.: Continuum description: Grazing Incidence Neutron Scattering. In: BRÜCKEL, T. (Hrsg.) ; HEGER, G. (Hrsg.) ; RICHTER, D. (Hrsg.) ; ZORN, R. (Hrsg.): *Neutron Scattering - Laboratory Course*, Forschungszentrum Jülich, 2005
- [35] MÜLLER, L. ; CAMELE, D. ; WALDORF, M.: *Röntgenbeugung und Reflektometrie - Versuchsanleitung*. II. Physikalisches Institut B, RWTH Aachen, 2008
- [36] PARRATT, L. G.: Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. In: *Phys. Rev.* 95 (1954), 359–369. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.95.359>

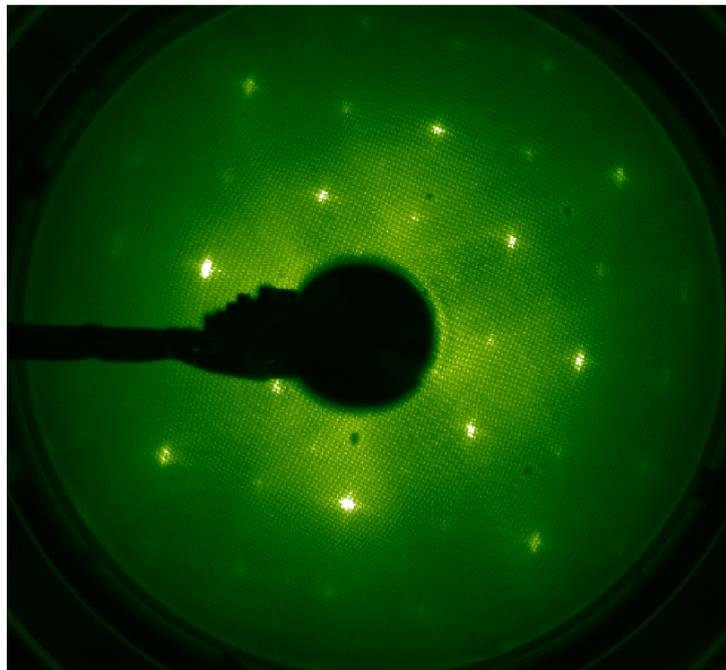
- [37] HÖFERT, Oliver: *Herstellung und Charakterisierung von Eisenoxidschichten*, Universität Osnabrück, Diplomarbeit, 2009
- [38] RINGPFEIL, Clemens: *Entwicklung und Anwendung einer Doppel-Magnetron-Sputterzelle für die in-situ Charakterisierung dünner Schichten mit Röntgenmethoden*, Universität Wuppertal, Diss., 2007
- [39] QUANTUM DESIGN: *Magnetic Property Measurement System*, 2005
- [40] CUBITT, R. ; FRAGNETO, G.: D17: the new reflectometer at the ILL. In: *Applied Physics A* (2002). <http://dx.doi.org/10.1007/s003390201611>
- [41] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Experimentalphysik, Bd. 3. Atome, Moleküle und Festkörper*. Spr, 2005
- [42] CHILDS, Kenton D.: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Inc., 1995
- [43] SCHLOM, D.: *private Unterhaltung*. 2012
- [44] HAENI, J.H. ; THEIS, C.D. ; SCHLOM, D.G.: RHEED Intensity Oscillations for the Stoichiometric Growth of SrTiO<sub>3</sub> Thin Films by Reactive Molecular Beam Epitaxy. In: *Journal of Electroceramics* 4 (2000), 385-391. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1009947517710>
- [45] BHATTACHARYA, A. ; ZHAI, X. ; WARUSAWITHANA, M. ; ECKSTEIN, J. N. ; BADER, S. D.: Signatures of enhanced ordering temperatures in digital superlattices of (LaMnO<sub>3</sub>)<sub>m</sub>/(SrMnO<sub>3</sub>)<sub>2m</sub>. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), Nr. 22, 222503. <http://link.aip.org/link/?APL/90/222503/1>
- [46] BJÖRCK, Matts ; ANDERSSON, Gabriella: GenX: an extensible X-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution. In: *Journal of Applied Crystallography* 40 (2007), Nr. 6, 1174–1178. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889807045086>
- [47] BUSCH, Ingo: *Röntgenreflektometrie und diffuse Röntgenstreuung zur Charakterisierung von Grenzflächenrauigkeiten und Grenzflächenmorphologien im Bereich der Nanometrologie*, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Diss., 2004
- [48] BLUNDELL, Stephen: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford, 2004
- [49] ZAKALEK, P.: *private Unterhaltung*. 2012

## Anhang A

# LEED- und RHEED-Aufnahmen der SQUID-Proben

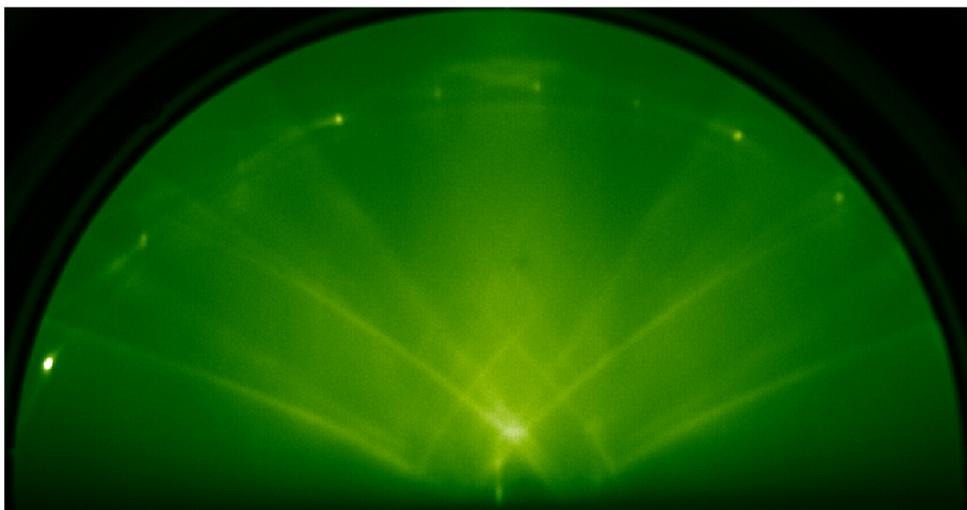
Der Vollständigkeit halber werden hier die aufgenommenen RHEED- und LEED-Aufnahmen der Schichten gezeigt, die für den alternativen SQUID-Ansatz gewachsen wurden.

### Probe 1

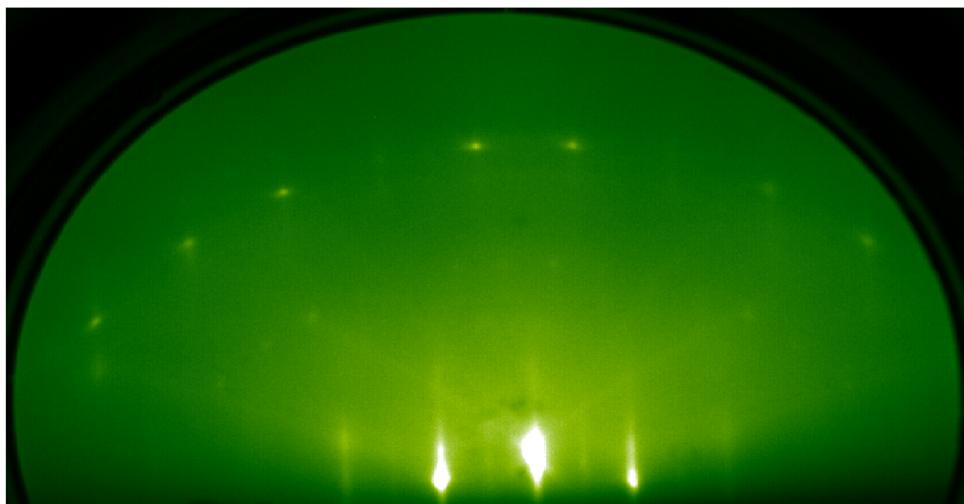


LEED-Bild bei 130 eV.

Abbildung A.1: *LEED-Bild von Probe 1.*



RHEED-Bild vom Substrat bei Raumtemperatur.

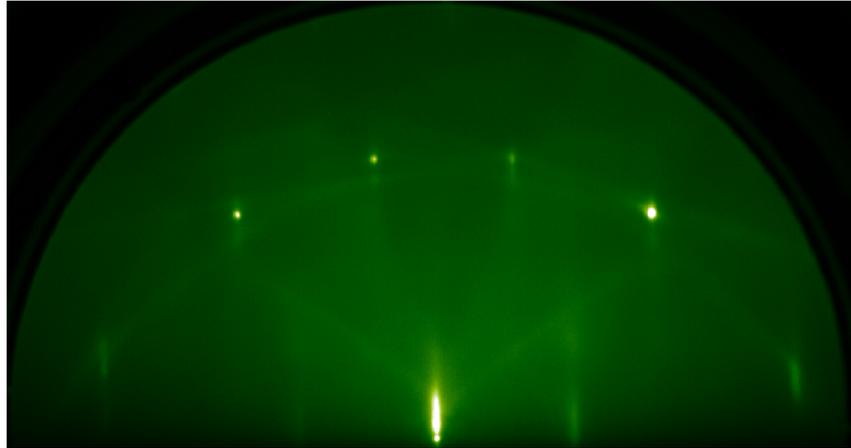


RHEED-Bild des gewachsenen  $\text{LaMnO}_3$  bei  $700^\circ\text{C}$ .

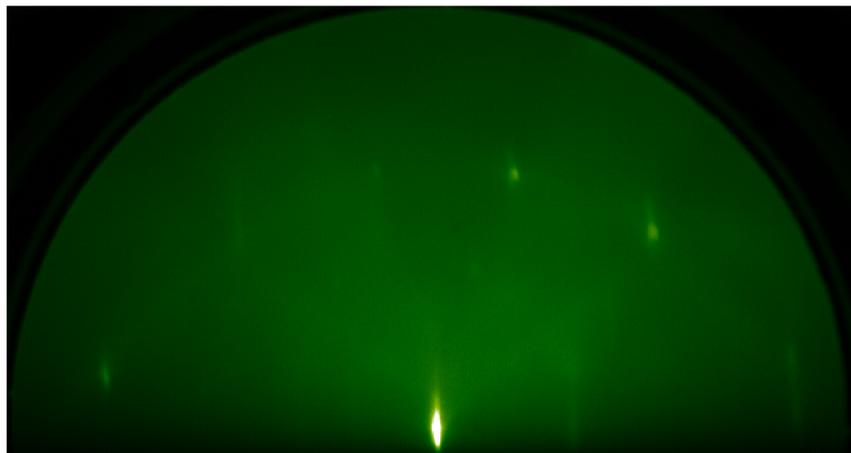
Abbildung A.2: *RHEED-Bilder von Probe 1.*

---

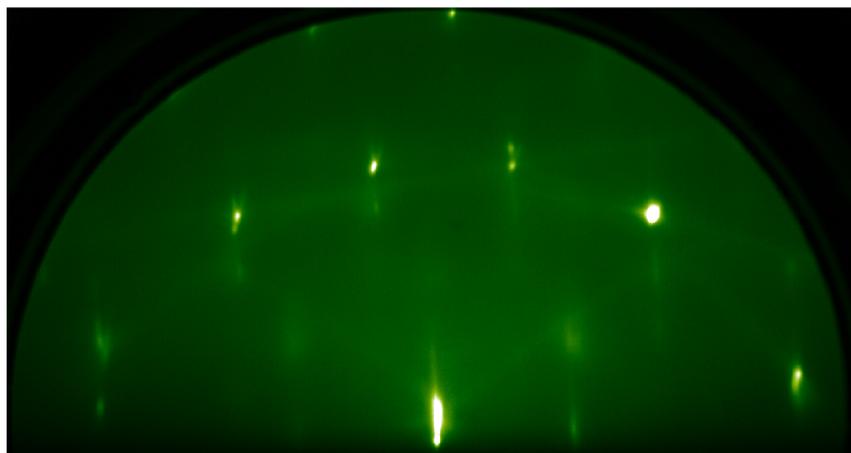
Probe 2



Erste SMO-Schicht bei 700° C

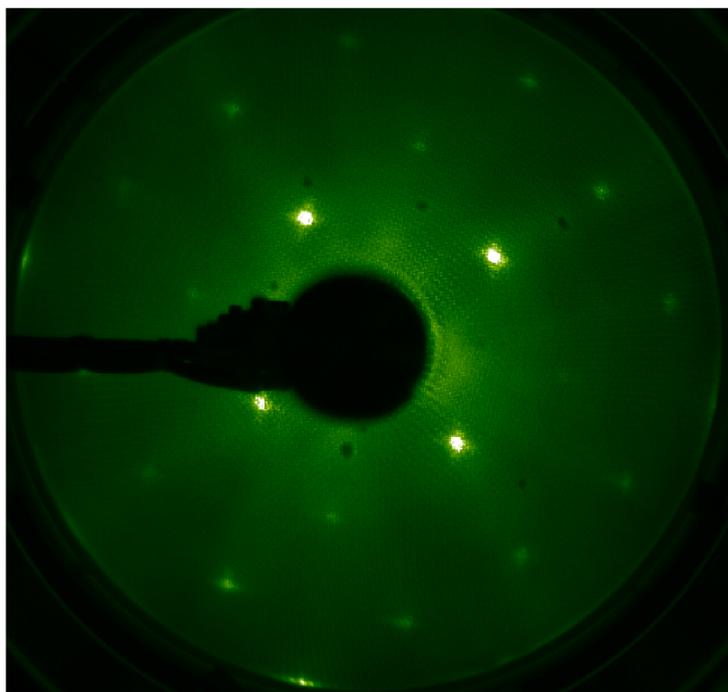


LMO-Schicht bei 700° C



Zweite SMO-Schicht bei 60° C

Abbildung A.3: *RHEED-Bilder von Probe 2.*



LEED-Bild der obersten SMO-Schicht bei 130eV.

Abbildung A.4: *LEED-Bild von Probe 2.*

---

### Probe 3

Die RHEED-Bilder sehen den Aufnahmen aus Probe 2 ähnlich, es folgen nur die LEED-Bilder.

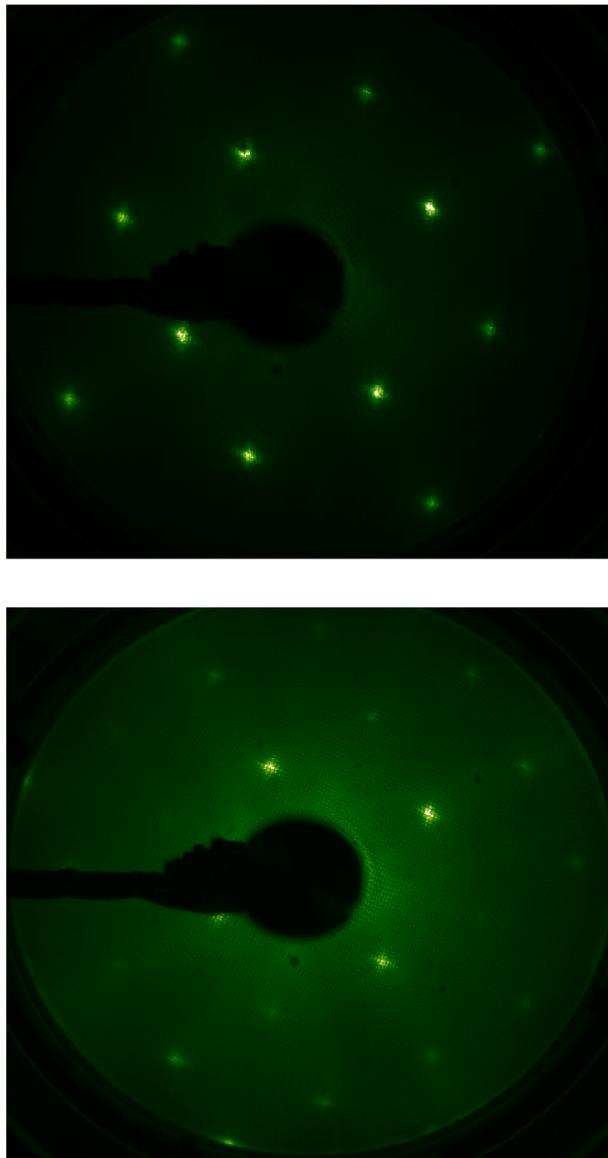
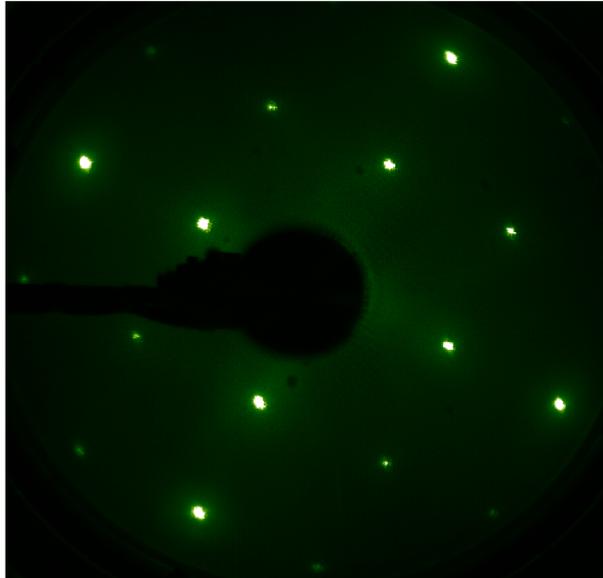


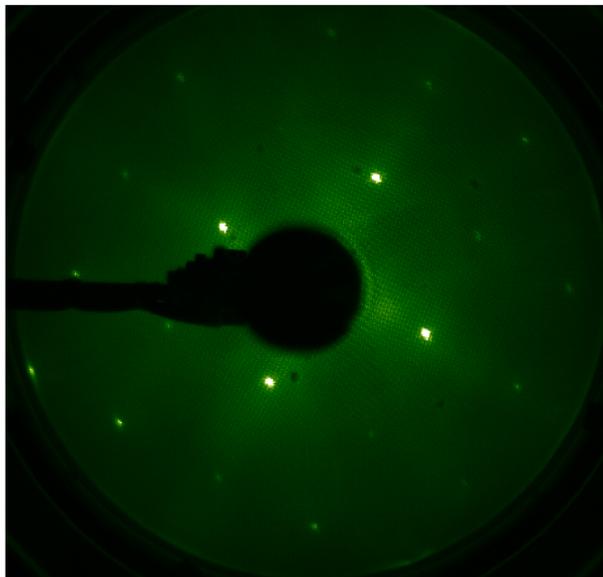
Abbildung A.5: *LEED-Bilder von Probe 3 bei 90 und 130 eV.*

**Probe 4**

Hier werden ebenfalls nur die LEED-Bilder gezeigt.



LEED Probe 4 bei 100 eV



LEED Probe 4 bei 130 eV

Abbildung A.6: *LEED-Bilder von Probe 4 bei 100 und 130 eV.*