

## Verspannungsinduzierter anomaler Hall-Effekt in epitaktischen Sr<sub>1-x</sub>CaxIrO<sub>3</sub> Dünnschichten

Robert Andreas Gruhl

### Angaben zur Veröffentlichung / Publication details:

Gruhl, Robert Andreas. 2025. "Verspannungsinduzierter anomaler Hall-Effekt in epitaktischen Sr<sub>1-x</sub>CaxIrO<sub>3</sub> Dünnschichten." Augsburg: Universität Augsburg.

### Nutzungsbedingungen / Terms of use:

licgercopyright

Dieses Dokument wird unter folgenden Bedingungen zur Verfügung gestellt: / This document is made available under these conditions:

**Deutsches Urheberrecht**

Weitere Informationen finden Sie unter: / For more information see:

<https://www.uni-augsburg.de/de/organisation/bibliothek/publizieren-zitieren-archivieren/publiz/>



**Verspannungsinduzierter anomaler  
Hall-Effekt in epitaktischen  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{IrO}_3$   
Dünnschichten**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Dr. rer. nat.**

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität Augsburg

von

**Robert Andreas Gruhl**

Augsburg, Januar 2025



Erstgutachter: Prof. Dr. Philipp Gegenwart  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Vasily Moshnyaga  
Tag der mündlichen Prüfung: 13.03.2025

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Perowskit-Struktur . . . . .	5
2.2	Elektronische Struktur . . . . .	7
2.2.1	Kristallfeldaufspaltung . . . . .	7
2.2.2	Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	9
2.3	Dünnschichtwachstum . . . . .	10
2.3.1	Mikroskopische Prozesse . . . . .	10
2.3.2	Makroskopische Prozesse . . . . .	12
2.3.3	Gitterfehlanpassung . . . . .	13
2.4	Galvanomagnetische Effekte . . . . .	15
2.4.1	Normaler Hall-Effekt . . . . .	16
2.4.2	Anomaler Hall-Effekt . . . . .	17
2.4.3	Topologischer Hall-Effekt . . . . .	21
2.4.4	Magnetwiderstand . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>27</b>
3.1	Metallorganische Aerosol Deposition . . . . .	27
3.1.1	Funktionsweise . . . . .	27
3.1.2	Ellipsometrie . . . . .	30
3.1.3	Verwendete Substrate . . . . .	32
3.2	Röntgenstrukturanalyse . . . . .	32
3.2.1	Röntgenbeugung . . . . .	33
3.2.2	Reziproke Raumkarten . . . . .	34
3.2.3	Röntgenreflektometrie . . . . .	36
3.3	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	38
3.4	Elektrischer Transport . . . . .	39

3.5	Focused Ion Beam . . . . .	41
3.6	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	44
3.7	Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .	45
3.7.1	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie . . . . .	48
3.7.2	Zirkularer magnetischer Röntgendichroismus . . . . .	50
3.7.3	Linearer Röntgendichroismus . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Effekte der Substitution in <math>\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{IrO}_3</math></b>	<b>53</b>
4.1	Verwendete Materialsysteme . . . . .	54
4.1.1	Strontiumtitanat . . . . .	54
4.1.2	Strontiumiridat . . . . .	54
4.1.3	Calciumiridat . . . . .	57
4.1.4	Substituiertes $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{IrO}_3$ . . . . .	57
4.2	Probenherstellung . . . . .	58
4.2.1	Einstellung der Ausgangsmaterialien $\text{SrIrO}_3$ und $\text{CaIrO}_3$ . . . . .	58
4.2.2	Herstellung der substituierten Filme . . . . .	64
4.3	Strukturelle Eigenschaften . . . . .	65
4.3.1	Strukturelle Charakterisierung . . . . .	65
4.3.2	Einfluss der Substitution . . . . .	72
4.3.3	Bestimmung der Calcium Konzentration . . . . .	75
4.4	Elektrische Transporteigenschaften . . . . .	79
4.4.1	Temperaturabhängigkeit des Widerstands . . . . .	79
4.4.2	Hall-Effekt . . . . .	81
4.4.3	Magnetwiderstand . . . . .	88
4.5	Elektronische Struktur . . . . .	90
4.5.1	Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .	90
4.5.2	Linearer Röntgendichroismus . . . . .	95
4.6	Magnetische Eigenschaften . . . . .	97
4.6.1	Zirkularer magnetischer Röntgendichroismus . . . . .	97
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>103</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>113</b>

# Kapitel 1

---

## Einleitung

---

Übergangsmetalloxide mit Perowskit-Struktur stellen eine große Materialklasse dar, die eine Vielzahl verschiedener physikalischer Phänomene aufweist und daher stark im Fokus der Forschung steht. Materialien mit  $3d$ -Übergangsmetallen haben in der Vergangenheit viel Aufmerksamkeit erlangt aufgrund des Auftretens von diversen magnetischen Ordnungen, Hochtemperatursupraleitung [1] und kolossalem Magnetwiderstand [2]. Diesen Phänomenen liegt ein komplexes Zusammenspiel der Ladungs-, Spin-, Gitter- und orbitalen Freiheitsgrade zugrunde [3].

Zuletzt rückten  $5d$ -Übergangsmetalloxide zunehmend in den Fokus der Forschung aufgrund des Wechselspiels zwischen Elektronen-Wechselwirkungen und einer starken Spin-Bahn-Kopplung, die eine vergleichbare Größe aufweisen und damit die Eigenschaften der Materialien gemeinsam beeinflussen. Dies führt zur Ausbildung zahlreicher neuer Phasen wie Spin-Bahn Mott-Isolatoren, Quantum Spin Liquids und topologische Semimetalle [4–6].

Ein prominentes Beispiel für diese Phänomene stellt die Ruddlesden-Popper Serie  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$  dar, in der es zu einem Phasenübergang vom Spin-Bahn Mott-Isolator  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  mit verkipptem Antiferromagnetismus hin zum paramagnetischen Dirac-Semimetall  $\text{SrIrO}_3$  kommt [7].

$\text{SrIrO}_3$  ist als Materialsystem von großem Interesse, da sich seine Eigenschaften von externen Kontrollparametern, wie Verspannung oder Schichtdicke, stark verändern lassen. Dies ermöglicht es einen Metall-Isolator Übergang auszulösen [8–11] oder magnetische Ordnung zu erzeugen [12, 13].

In dieser Arbeit wird chemischer Druck per Substitution von Sr durch Ca in Form von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{IrO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$  Dünnschichten als Kontrollparameter eingesetzt,

um dessen Effekt auf die physikalischen Eigenschaften der Filme zu untersuchen. Dieses Materialsystem ist bisher noch wenig erforscht, da die Perowskit-Struktur der beiden Ausgangsmaterialien,  $\text{SrIrO}_3$  und  $\text{CaIrO}_3$ , metastabil ist, weshalb lediglich polykristalline Proben per Hochdrucksynthese hergestellt werden können. In Dünnschichten ist es jedoch möglich, diese Kristallstruktur mittels epitaktischer Stabilisierung zu realisieren [14].

In dieser Arbeit werden erstmals  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{IrO}_3$  Dünnschichten systematisch über den gesamten Substitutionsbereich  $0 \leq x \leq 1$  hinweg untersucht. Dafür werden die Filme mittels Metallorganischer Aerosol Deposition hergestellt, was eine Vakuum-freie Depositionstechnik darstellt, die eine präzise Kontrolle der Substitution ermöglicht. Die Perowskit-Struktur kann über den gesamten Substitutionsbereich hinweg stabilisiert werden. Bei kleinen Substitutionsleveln kommt es zur Ausbildung eines auffälligen Maximums der out-of-plane-Gitterkonstante. Diese Beobachtung wird vom Auftreten eines anomalen Hall-Effekts über weite Teile des Substitutionsbereichs hinweg begleitet, was ein Anzeichen für eine magnetische Ordnung der Filme darstellt. Weil das naheliegende Szenario einer ferromagnetischen Ordnung jedoch ausgeschlossen werden kann, könnte dies ein Hinweis auf eine mögliche antiferromagnetische Ordnung sein, die in Kombination mit dem anomalen Hall-Effekt wiederum auf Altermagnetismus hindeuten könnte.

### **Aufbau dieser Arbeit**

In Kapitel 2 dieser Arbeit werden die theoretischen Grundlagen erläutert, die im weiteren Verlauf der Arbeit benötigt werden. Dabei wird zunächst die Perowskit-Struktur samt ihrer elektronischen Struktur beschrieben. Anschließend folgen die Grundlagen des Dünnschichtwachstums, bevor zum Abschluss des Kapitels auf verschiedene galvanomagnetische Effekte eingegangen wird, mit besonderem Augenmerk auf diverse Arten des Hall-Effekts.

Im darauffolgenden Kapitel 3 werden die experimentellen Methoden beschrieben, welche im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden. Dabei wird zunächst die Dünnschichtsynthese mittels Metallorganischer Aerosol Deposition samt Wachstumskontrolle per optischer in-situ Ellipsometrie erläutert. Im Anschluss folgt die Röntgenstrukturanalyse, in welcher auf Röntgenbeugung, reziproke Raumkarten und Röntgenreflektometrie eingegangen wird. Danach wird die Untersuchung der Dünnschichtoberfläche mittels Rasterkraftmikroskopie beschrieben. Anschließend werden die

---

elektrischen Transportmessungen dargelegt. Es folgt die Beschreibung der Präparation von Dünnschichten mit einem Focused Ion Beam, an die sich Untersuchungen der Mikrostruktur mittels Transmissionselektronenmikroskopie anschließen. Den Abschluss von Kapitel 3 bildet ein Abschnitt zur Röntgenabsorptionsspektroskopie, in dem dargelegt wird, wie die strukturellen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften der Proben untersucht werden. Dabei kommen Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie, zirkularer magnetischer Röntgendichroismus und linearer Röntgendichroismus zum Einsatz.

Es folgt Kapitel 4, in dem die Ergebnisse der Untersuchungen präsentiert werden, wobei das Augenmerk auf den Effekten der Substitution auf das untersuchte Materialsystem liegt. Dabei erfolgt zunächst eine Einführung in die physikalischen Eigenschaften und den aktuellen Stand der Forschung zu den Materialien  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrIrO}_3$ ,  $\text{CaIrO}_3$  und zum substituierten  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{IrO}_3$ . Anschließend wird die Herstellung der Ausgangsmaterialien und der substituierten Dünnschichten erläutert. Danach werden die strukturellen Eigenschaften der Probenserie beschrieben. Es folgen die elektrischen Transporteigenschaften mit besonderem Fokus auf den Messungen des Hall-Effekts. Die elektronische Struktur der Proben wird anhand von Röntgenabsorptionsspektroskopie und linearem Röntgendichroismus untersucht. Im letzten Abschnitt von Kapitel 4 werden die Messungen des zirkularen magnetischen Röntgendichroismus analysiert, anhand derer die magnetischen Eigenschaften der Proben bestimmt werden.

Am Ende der Arbeit erfolgt in Kapitel 5 eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse mit einer Einordnung in den aktuellen Stand der Forschung und einen Ausblick auf mögliche zukünftige Forschung zum Thema der substituierten Iridate.



## Kapitel 2

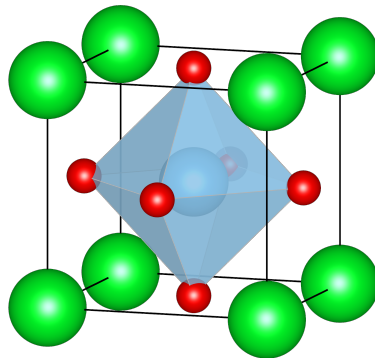
---

### Theoretische Grundlagen

---

#### 2.1 Perowskit-Struktur

Die in dieser Arbeit untersuchten Übergangsmetalloxide mit der Summenformel  $ABO_3$  weisen die Perowskit-Struktur auf. In Abbildung 2.1 ist die Einheitszelle der kubischen Perowskit-Struktur dargestellt. Raumzentriert auf dem B-Platz in der Mitte befindet sich das Übergangsmetallkation, welches von Sauerstoffanionen oktaedrisch koordiniert wird. Diese Sauerstoffoktaeder bestimmen maßgeblich die physikalischen Eigenschaften der Materialien. In den Ecken der Einheitszelle befin-



**Abbildung 2.1:** Einheitszelle der kubischen Perowskit-Struktur mit der Formel  $ABO_3$ . Die A-Platz Kationen (grün) befinden sich auf den Ecken der Einheitszelle. In der Mitte befindet sich das B-Platz Kation (blau), das von einem Oktaeder umgeben ist, welches von den Sauerstoff Anionen (rot) gebildet wird. Erstellt mit VESTA [15].

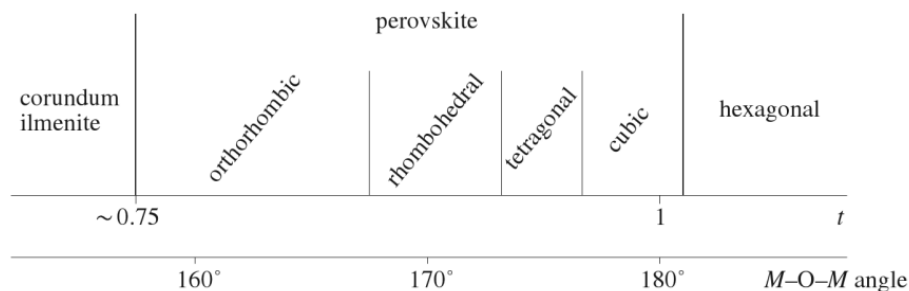
det sich der A-Platz, welcher in der Regel von Kationen der Erdalkalimetalle oder Lanthanoide eingenommen wird.

Ob es zur Bildung der kubischen Perowskit-Struktur kommt, hängt von den Atomradien  $R$  der vorliegenden Ionen ab. Diese Beziehung wird in der Goldschmidt-schen Regel durch den Toleranzfaktor

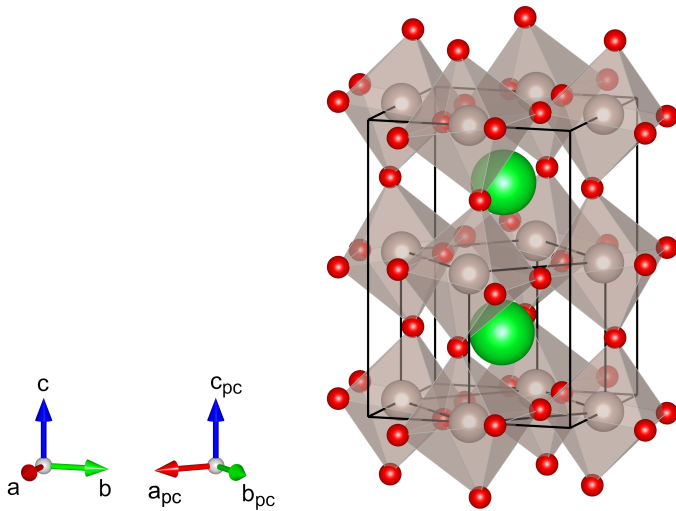
$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.1)$$

beschrieben [16]. Die kubische Perowskit-Struktur liegt bei  $t = 1$  vor. Bei Werten von  $t > 1$  wird die Perowskit-Struktur instabil und es bilden sich hexagonale Polytypen aus [17]. Bei  $t < 1$  treten kooperative Rotationen und Verkippungen der Sauerstoffoktaeder auf, was zur Bildung der tetragonalen, rhomboedrischen und orthorhombischen Perowskit-Struktur führt. Sinkt der Wert weiter ( $t < 0,75$ ), so kommt es zur Ausbildung anderer Kristallstrukturen anstelle der Perowskit-Struktur [18]. Diese Abhängigkeit der Kristallstruktur vom Toleranzfaktor  $t$  ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Neben der Struktur wird auch der Bindungswinkel M–O–M zwischen zwei benachbarten Übergangsmetallatomen beeinflusst. Dieser Winkel hat großen Einfluss auf die Wechselwirkungen, welche über die p-Orbitale des Sauerstoffs erfolgen, und damit auf die physikalischen Eigenschaften der Kristalle.

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialsysteme liegen in der orthorhombischen Perowskit-Struktur vor, deren Einheitszelle in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Aufgrund von Verkippung und Rotation der Sauerstoffoktaeder ist die Einheitszelle



**Abbildung 2.2:** Darstellung der auftretenden Kristallstrukturen in Abhängigkeit vom Toleranzfaktor  $t$ . Zusätzlich ist der Bindungswinkel M–O–M zwischen zwei benachbarten Übergangsmetallatomen über das verbindende Sauerstoffatom dargestellt [18].



**Abbildung 2.3:** Einheitszelle der orthorhombischen Perowskit-Struktur. Die Sauerstoffoktaeder um die B-Platz Kationen sind verzerrt. Dadurch ist die Einheitszelle auf vier chemische Formeleinheiten vergrößert. Zusätzlich zur orthorhombischen ist die pseudo-kubische Einheitszelle eingezeichnet, die um einen Winkel von  $45^\circ$  verkippt ist. Erstellt mit VESTA [15].

im Vergleich zur kubischen Struktur vergrößert und umfasst vier chemische Formeleinheiten. Für die Gitterparameter gilt  $a \neq b \neq c$ . Innerhalb dieser vergrößerten Einheitszelle lässt sich näherungsweise eine pseudo-kubische Einheitszelle definieren, welche in der Abbildung markiert ist. Diese Einheitszelle ist um  $45^\circ$  gedreht, sodass sie entlang der orthorhombischen  $[110]$ -Richtung zeigt. Ihre Gitterkonstante berechnet sich wie folgt

$$a_{pc} \approx c/2 \approx \frac{\sqrt{a^2 + b^2}}{2} \quad (2.2)$$

aus den Werten der orthorhombischen Einheitszelle.

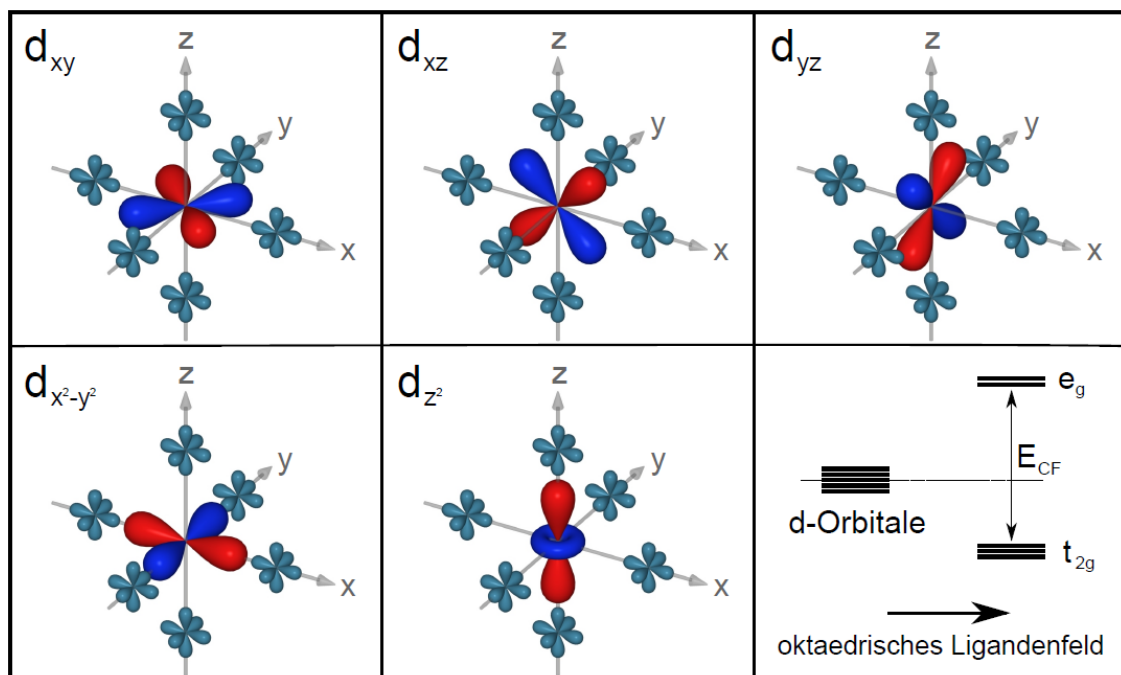
## 2.2 Elektronische Struktur

### 2.2.1 Kristallfeldaufspaltung

In den betrachteten Materialsystemen sind die äußeren d-Elektronen der Übergangsmetalle maßgeblich für die physikalischen Eigenschaften verantwortlich. In

einzelnen Atomen sind diese Zustände entartet. In der Perowskit-Struktur liegen die Übergangsmetallionen allerdings innerhalb der Sauerstoffoktaedern, welche die elektronische Struktur der d-Elektronen beeinflussen. Dieser Effekt wird als Kristallfeldaufspaltung bezeichnet.

In Abbildung 2.4 sind die d-Orbitale im oktaedrischen Kristallfeld der Sauerstoff p-Orbitale grafisch dargestellt. Dabei kommt es zu einer Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen dieser verschiedenen Atome. Diese Abstoßung führt dazu, dass die  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$  Orbitale, welche in Richtung der Sauerstoffatome zeigen, ein höheres Energieniveau aufweisen. Sie bilden einen zweifach entarteten Zustand, der mit  $e_g$  bezeichnet wird. Die anderen drei d-Orbitale ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ ) weisen aufgrund ihrer Ausrichtung zwischen den Sauerstoffatomen ein geringeres Energieniveau auf und bilden den dreifach entarteten Zustand  $t_{2g}$  [20]. Kommt es zu Verzerrungen der Sauerstoffoktaeder, so werden diese Zustände weiter aufgespalten.



**Abbildung 2.4:** Grafische Darstellung der fünf d-Orbitale im oktaedrischen Kristallfeld der Sauerstoff p-Orbitale und die resultierende Kristallfeldaufspaltung um  $E_{CF}$  zwischen den  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitalen [19].

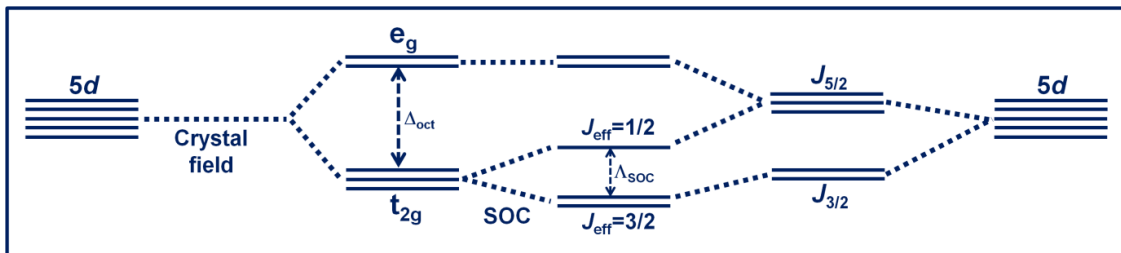
### 2.2.2 Spin-Bahn-Kopplung

Die Spin-Bahn-Kopplung (SOC) ist eine Wechselwirkung zwischen Spin und Bahndrehimpuls von Elektronen in Atomen. Betrachtet man den einfachen Fall eines Wasserstoffatoms, so liegt ein Elektron mit Spin  $s$  und Bahndrehimpuls  $l$  vor. Im Ruhesystem des Elektrons stellt der Bahndrehimpuls eine Kreisbahn des Atomkerns um das Elektron dar, was ein Magnetfeld am Ort des Elektrons zur Folge hat. In diesem Magnetfeld kann sich der Elektronenspin  $s_z = \pm \frac{1}{2}\hbar$  entweder parallel oder antiparallel ausrichten. Dabei kommt es zu einer Aufspaltung der Energieniveaus  $E_n$  um die Werte [21]

$$E_{n,l,s} = E_n + \frac{\mu_0 Z e^2}{8\pi m_e^2 r^3} (s \cdot l).$$

Hier beschreibt  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante,  $Z$  die Kernladungszahl,  $e$  die Elementarladung,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $r$  den Abstand des Elektrons zum Atomkern und  $l$  die Drehimpulsquantenzahl. So bewirkt die Spin-Bahn-Kopplung eine Aufspaltung der Spektrallinien, was als Feinstruktur bezeichnet wird.

Betrachtet man Atome mit mehreren Elektronen, so nimmt die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung für die äußeren Elektronen proportional mit  $Z^2$  zu [23]. Im Fall der hier untersuchten Iridate ( $Z_{\text{Ir}} = 77$ ) beträgt die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung etwa 0,4 eV. Dies führt dazu, dass in 5d-Übergangsmetalloxiden die Spin-Bahn-Kopplung, die Coulomb-Abstoßung und die Kristallfeldaufspaltung alle in der gleichen Größenordnung vorliegen und die physikalischen Eigenschaften gleichermaßen



**Abbildung 2.5:** Energieaufspaltung aufgrund von Kristallfeld und Spin-Bahn-Kopplung in Perowskiten mit 5d Übergangsmetallen. Auf beiden Seiten außen sind die entarteten 5d-Zustände der freien Atome dargestellt. Das oktaedrische Kristallfeld  $\Delta_{\text{oct}}$  bewirkt eine Aufspaltung in  $t_{2g}$  und  $e_g$ . Die Spin-Bahn-Kopplung spaltet die 5d-Zustände in  $J_{3/2}$  und  $J_{5/2}$  auf. Wirken beide Effekte zusammen, so wird das  $t_{2g}$  Triplett durch die Spin-Bahn-Kopplung  $\Delta_{\text{SOC}}$  in ein  $J_{\text{eff}} = 3/2$  Dublett und ein  $J_{\text{eff}} = 1/2$  Singulett aufgespalten [22].

beeinflussen [24].

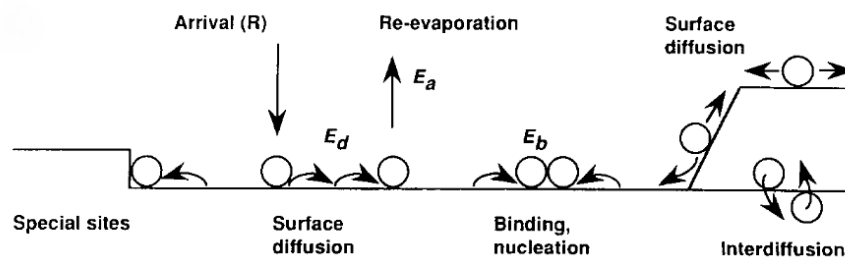
Die Spin-Bahn-Kopplung formt die elektronische Struktur der  $5d$ -Übergangsmetalloxide im Zusammenspiel mit der Kristallfeldaufspaltung (Kap. 2.2.1), was in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Auf der rechten Seite bewirkt die SOC eine Aufspaltung der  $5d$ -Zustände in ein  $J_{3/2}$  Dublett und ein  $J_{5/2}$  Triplett. Sind die  $5d$ -Zustände durch das Kristallfeld bereits aufgespalten in  $t_{2g}$  und  $e_g$ , so führt die Spin-Bahn-Kopplung  $\Lambda_{SOC}$  zu einer weiteren Aufspaltung des  $t_{2g}$  Triplets in ein  $J_{\text{eff}} = 3/2$  Dublett und ein  $J_{\text{eff}} = 1/2$  Singulett.

## 2.3 Dünnschichtwachstum

In dieser Arbeit wird die Technik der Metallorganische Aerosol Deposition (Abschnitt 3.1) für das Wachstum der Dünnschichten verwendet, was eine Art der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) ist. Bei der Deposition von Dünnschichten mit der CVD-Methode laufen verschiedene mikroskopische und makroskopische Prozesse ab, die im Folgenden näher erläutert werden. Anschließend wird die dabei zwischen Dünnschicht und Substrat auftretende Gitterfehlanpassung beschrieben.

### 2.3.1 Mikroskopische Prozesse

Als mikroskopische Prozesse beim Schichtwachstum werden die Vorgänge bezeichnet, die auf atomarer Ebene ablaufen. In Abbildung 2.6 sind diese grafisch dargestellt. Die Grundlage für das Schichtwachstum bildet die Adsorption einzelner Moleküle aus der Gasphase auf die Oberfläche des Substrats. Anschließend diffundieren



**Abbildung 2.6:** Grafische Darstellung der verschiedenen mikroskopischen Prozesse, die beim Dünnschichtwachstum auf der Substratoberfläche ablaufen, und die zugehörigen Energien [25].

diese Moleküle entlang der Oberfläche, bis einer der folgenden Prozesse abläuft: Reevaporation in die Gasphase, Keimbildung, Vereinigung mit bestehenden Keimen, Interdiffusion mit dem Substrat oder Anlagerung an Defekte wie Stufen im Substrat [26].

Der Ausgangspunkt für das Dünnschichtwachstum ist ein gasförmiger Präkursor. Nähern sich dessen Moleküle der Substratoberfläche bis auf wenige Atomabstände, so kommt es zu einer Anziehung aufgrund von van-der-Waals-Kräften. Wird bei dieser Wechselwirkung genug vom Impuls des Moleküls in die Substratoberfläche dissipiert, verlässt es diese nicht wieder. Es kann sich allerdings noch entlang der Oberfläche bewegen. Dieser Prozess der Adsorption findet mit der Einfangwahrscheinlichkeit  $\delta$  statt [27].

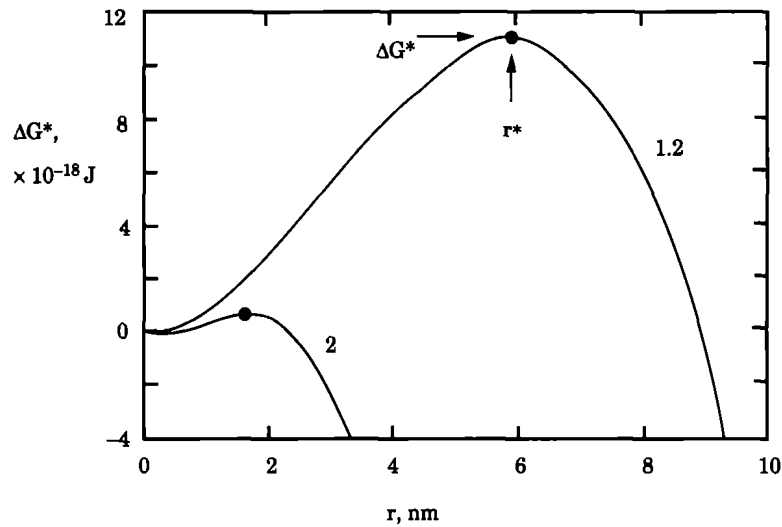
Beim Schichtwachstum trifft ein Molekülfluss  $J_i$  auf die Oberfläche des Substrats. Der Anteil dieses Flusses, der chemisch reagiert und zur Bildung des Films beiträgt, wird als Reaktionsrate  $R_r$  bezeichnet. Diese wird für ein ein-komponentiges System mit CVD-Methode beschrieben durch

$$R_r(T_s) = J_i \left[ \frac{\delta}{1 + \frac{\nu_{0d}}{\nu_{0r}} \exp\left(-\frac{E_r - E_d}{RT_s}\right)} \right] = J_i \xi, \quad (2.3)$$

wobei  $E_d$  die molare Energie der Adsorption,  $E_r$  die chemische molare Aktivierungsenergie,  $\nu_{0d,0r}$  die dazugehörigen Frequenzfaktoren,  $R$  die Gaskonstante und  $T_s$  die Substrattemperatur beschreibt. Der gesamte Vorfaktor lässt sich als Reaktionswahrscheinlichkeit  $\xi$  zusammenfassen [27].

Zusätzlich tritt auch eine temperaturabhängige Reevaporation der adsorbierten Moleküle in die Gasphase mit der Rate  $J_v(T_s)$  auf. Unter Berücksichtigung dieses Prozesses beschreibt der Netto-Depositionsfluss  $J_r(T_s) = R_r(T_s) - J_v(T_s)$  die Rate, mit welcher der Dünnschicht wächst. Für die Deposition werden Temperaturbereiche gewählt, in denen die chemische Reaktion aktiviert wird, die Reevaporation aber noch nicht dominiert, sodass ein positiver Netto-Depositionsfluss erreicht wird [27].

Nach der Adsorption bewegen sich die Atome über die Substratoberfläche und es kann zur spontanen Ausbildung von Clustern aus mehreren Atomen mit Radius  $r$  kommen. Für diese Cluster liegt eine Gibbs-Energie vor, deren Änderung  $\Delta G$  einen negativen Volumenbeitrag ( $\propto r^3$ ) und einen positiven Oberflächenbeitrag ( $\propto r^2$ ) aufweist. In Abbildung 2.7 ist  $\Delta G$  beispielhaft als Funktion von  $r$  dargestellt. Än-



**Abbildung 2.7:** Klassisches Nukleationsverhalten von Wasser für zwei verschiedene Übersättigungsverhältnisse mit markierter kritischer Keimgröße  $r^*$  [27].

derungen der Clustergröße  $r$  laufen in Richtung abnehmender Energie  $-d(\Delta G)/dr$  ab. Kleine Cluster lösen sich daher mit der Zeit auf und lediglich Cluster, welche die kritische Keimgröße  $r^*$  überschritten haben, wachsen weiter an [28].

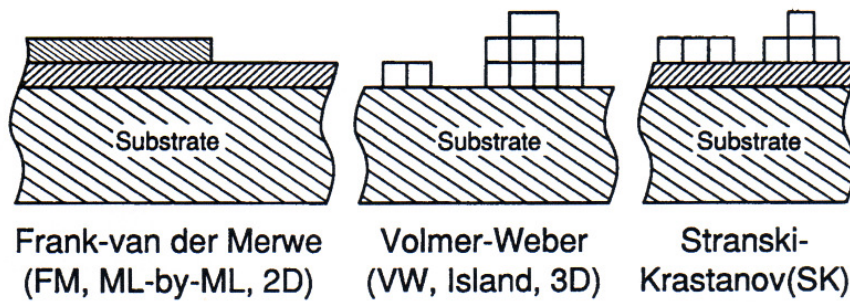
Anstelle dieser dreidimensionalen Cluster kann es auch zu zweidimensionalem Wachstum kommen. Entscheidend dafür sind die Oberflächenspannungen von Substrat  $\gamma_s$ , Dünnschichtoberfläche  $\gamma_f$  und der Grenzfläche zwischen beiden  $\gamma_i$ . Gilt für diese Größen

$$\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s,$$

so wird ein zweidimensionales Wachstum energetisch begünstigt. Eine weitere Voraussetzung dafür ist, dass die Atome des Films ausreichend weit über die Oberfläche diffundieren können, um sich auf diese Weise anordnen zu können [27].

### 2.3.2 Makroskopische Prozesse

Die makroskopischen Prozesse beschreiben die Wachstumsmoden von Dünnschichten, welche sich stark auf die Morphologie der Filme auswirken. Dabei wird zwischen drei verschiedenen Moden unterschieden, welche in Abbildung 2.8 dargestellt sind. Beim Frank-van der Merwe Wachstum handelt es sich um Lagenwachstum, bei dem eine Monolage nach der anderen wächst. Entscheidend dafür ist eine starke Anziehung



**Abbildung 2.8:** Darstellung der drei verschiedenen Wachstumsmoden dünner Filme [29].

zwischen den adsorbierten Atomen und der Substratoberfläche, um das Wachstum vollständiger Monolagen zu ermöglichen. Diese Wachstumsmode führt zu einer sehr glatten Oberfläche, was eine Voraussetzung für hochwertige Heterostrukturen ist.

Das Volmer-Weber Wachstum stellt dagegen ein dreidimensionales Inselwachstum mit rauher Oberfläche dar. Hier ist die Bindung der deponierten Atome untereinander größer als zum Substrat. Dies führt zur Bildung von dreidimensionalen Inseln, ohne dass geschlossene Monolagen entstehen, was eine erhöhte Rauigkeit der Oberfläche zur Folge hat.

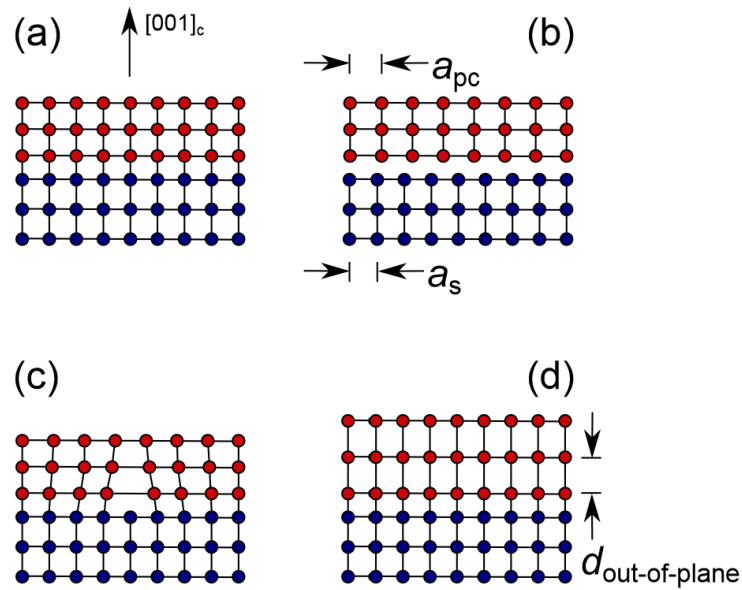
Das Stranski-Krastanov Wachstum ist eine Mischform der zwei vorherigen, bei der einige Monolagen glatt aufeinander wachsen, bevor sich die Art des Wachstums ändert und es im weiteren Verlauf zu Inselwachstum kommt [26, 27].

### 2.3.3 Gitterfehlanspassung

Beim Wachstum epitaktischer Dünnfilme ist entscheidender Parameter, wie stark sich die Gitterkonstanten von Substrat und Film unterscheiden. Die Gitterfehlanspassung stellt ein Maß dafür dar. Für ein Substrat mit Gitterkonstante  $a_s$  und einem Film mit Gitterkonstante  $a_f$  ist diese definiert als [28]

$$f = \frac{a_f - a_s}{(a_f + a_s)/2} \approx \frac{a_f - a_s}{a_s}. \quad (2.4)$$

Damit epitaktisches Wachstum möglich ist, darf  $f$  nicht zu groß werden. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, wie diese Fehlanpassung ausgeglichen wird. In Abbildung 2.9 sind vier davon dargestellt für den Fall eines kubischen Films auf einem



**Abbildung 2.9:** Darstellung verschiedener Arten von Grenzflächen aufgrund von Gitterfehlanpassung: (a) kohärent verspannungsfrei, (b) inkohärent, (c) semikohärent und (d) kohärent verspannt [30] nach [27].

kubischen Substrat. Im Folgenden werden diese Beispiele näher beschrieben.

Liegt keine Gitterfehlanpassung vor, wie dies beispielsweise bei homoepitaktischem Wachstum der Fall ist, so setzt sich die Kristallstruktur des Substrats ohne Anpassungen im Film weiter fort (Abb. 2.9(a)).

Liegt eine kleine Gitterfehlanpassung vor, so wird diese über Verspannungen im Film kompensiert (Abb. 2.9(d)). Dies geschieht über eine Streckung oder Stauchung ( $f < 0$  oder  $f > 0$ ) der in-plane-Gitterkonstante, was wiederum zu einer Stauchung oder Streckung der out-of-plane-Gitterkonstante führt. Diese biaxialen Verspannungen und die daraus resultierenden elastischen Verformungen lassen sich mit dem dreidimensionalen Hookeschen Gesetz beschreiben. Dabei ergibt sich für die relative Änderung der beiden Gitterkonstanten

$$\varepsilon_{\text{oop}} = -\frac{2\nu}{1-\nu}\varepsilon_{\text{ip}}, \quad (2.5)$$

wobei  $\nu$  die Poissonzahl beschreibt [27]. In diesem Fall passt sich die in-plane-Gitterkonstante vom Film  $a_f$  der des Substrats  $a_s$  an. Somit lassen sich die elasti-

schen Verformungen schreiben als

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{ip}} &= \frac{a_s - a_f}{a_f} \\ \varepsilon_{\text{oop}} &= \frac{c_f - a_f}{a_f},\end{aligned}\tag{2.6}$$

wobei  $c_f$  die aufgrund der Verspannung veränderte out-of-plane-Gitterkonstante des Films beschreibt. Durch Einsetzen von Gleichung 2.6 in Gleichung 2.5 und anschließendes Umformen ergibt sich

$$c_f = \frac{\nu + 1}{1 - \nu} a_f - \frac{2\nu}{1 - \nu} a_s.\tag{2.7}$$

Mit dieser Gleichung kann die out-of-plane-Gitterkonstante eines Filmes vorhergesagt werden, solange die Bulk-Gitterkonstante und die Poissonzahl bekannt sind.

Bei größeren Gitterfehlpassungen kommt es zur Ausbildung von Versetzungen an der Grenzfläche, um die unterschiedlichen Gitterkonstanten weiter kompensieren zu können (Abb. 2.9(c)). Dies geschieht, sobald die Verspannungsenergie für das Verformen des Films so groß wird, dass die Ausbildung der Versetzungen die gesamte Energie des Dünnsfilms minimiert [27].

Bei einer noch größeren Fehlanpassung kommt es zur Ausbildung von inkohärenten Grenzflächen (Abb. 2.9(b)). In diesem Fall weist der Film eine andere Periodizität der Atome als das Substrat auf, da die Unterschiede auch über die Ausbildung von Versetzungen nicht mehr kompensiert werden können. Diese Art der Grenzfläche kann ebenfalls dann auftreten, wenn die chemische Bindung zwischen Film und Substrat sehr schwach ist [27].

## 2.4 Galvanomagnetische Effekte

Wird ein stromdurchflossener Leiter einem externen Magnetfeld ausgesetzt, so können verschiedene galvanomagnetische Effekte auftreten. Im Rahmen dieser Arbeit werden diverse elektrische Effekte dieser Art untersucht, bei denen das externe Magnetfeld eine Änderung des elektrischen Widerstands bewirkt. Im Folgenden werden der normale, anomale und topologische Hall-Effekt sowie der Magnetwiderstand beschrieben.

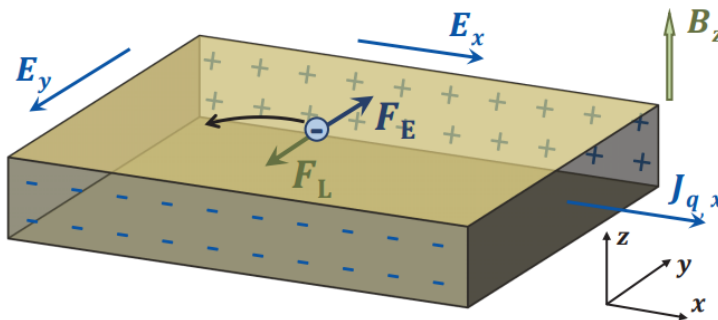
### 2.4.1 Normaler Hall-Effekt

Der normale Hall-Effekt (NHE) tritt auf, wenn sich ein stromdurchflossener Leiter in einem transversalen Magnetfeld  $\mathbf{B}$  befindet, wie es in Abbildung 2.10 dargestellt ist. In diesem Fall wirkt eine Lorentzkraft  $\mathbf{F}_L = -q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$  auf die Ladungsträger mit der Ladung  $q$ , welche diese senkrecht zum Stromfluss ablenkt. Durch diesen Prozess sammeln sich Ladungsträger an den Stirnseiten des Leiters an, was ein elektrisches Feld  $E_y$  in  $y$ -Richtung erzeugt. Die daraus resultierende Kraft  $F_E = -qE_y$  kompensiert im stationären Zustand genau die Lorentzkraft, sodass kein Stromfluss entlang der  $y$ -Richtung stattfindet, sondern lediglich eine Hall-Spannung entsteht [31]. Der spezifische Widerstand mit Spannungsabfall entlang der  $y$ -Richtung

$$\rho_{xy}^{\text{NHE}} = R_H B \quad (2.8)$$

wird als spezifischer Hall-Widerstand bezeichnet. Dieser Wert steigt proportional mit der Stärke des Magnetfelds an. Über die Hall-Konstante  $R_H = -\frac{1}{nq}$  lässt sich daraus die Ladungsträgerkonzentration  $n$  im Leiter bestimmen [31].

Tragen in einem Material mit Elektronen und Löchern zwei Arten von Ladungsträgern zum Stromfluss bei, so reicht diese einfache Definition der Hall-Konstante nicht mehr aus. Stattdessen wird das Zweiband-Modell verwendet, in welches beide Ladungsträgerarten einfließen. Auf diese Weise lässt sich die Hall-Konstante unter



**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung des normalen Hall-Effekts. Ein Leiter, der sich im Magnetfeld  $B_z$  befindet, wird von einem Strom  $J_q$  in  $x$ -Richtung durchflossen. Die Ladungsträger werden durch die Lorentzkraft  $F_L$  in  $y$ -Richtung abgelenkt, was ein elektrisches Feld erzeugt. Es stellt sich ein Gleichgewicht aus der resultierenden Kraft  $F_E$  und  $F_L$  ein [31].

Vernachlässigung der Beiträge, die proportional zu  $B^2$  sind, ausdrücken als

$$R_H = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{q (n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2}, \quad (2.9)$$

wobei  $\mu_e$  die Mobilität der Elektronen und  $\mu_h$  die der Löchern beschreibt [32]. Diese Definition findet vor allem bei Halbleitern und Semimetallen Anwendung, in denen neben Elektronen auch Löcher zum Ladungstransport beitragen. Ähneln sich beide Arten hinsichtlich ihrer Dichte und Mobilität, so kann  $R_H$  sehr kleine Werte annehmen.

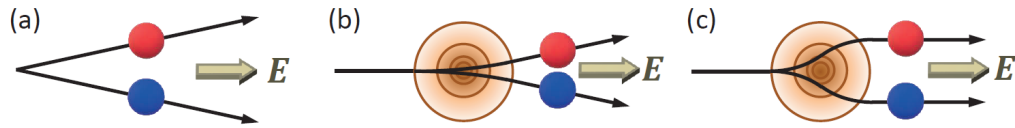
### 2.4.2 Anomaler Hall-Effekt

Der anomale Hall-Effekt (AHE) tritt in Ferromagneten als Konsequenz der Spin-Bahn-Kopplung auf [33]. Wird der transversale Widerstand eines stromdurchflossenen Ferromagneten im externen Magnetfeld gemessen, so ist der AHE proportional zur Magnetisierung und tritt zusätzlich zum NHE auf. Der transversale Gesamtwiderstand kann mit der empirischen Formel

$$\rho_{xy} = \rho_{xy}^{\text{NHE}} + \rho_{xy}^{\text{AHE}} = R_H B + R_s M_z \quad (2.10)$$

beschrieben werden, wobei der zweite Term den AHE darstellt [34, 35]. Dabei beschreibt  $R_s$  die Proportionalitätskonstante zwischen Magnetisierung und anomalem Hall-Widerstand, deren Größe von zahlreichen Materialeigenschaften abhängt.

Der AHE setzt sich aus einem intrinsischen Beitrag und den extrinsischen Beiträgen durch Skew-Scattering und Side-Jump zusammen [36]. In Abbildung 2.11 sind diese drei Mechanismen grafisch dargestellt. Im Folgenden werden sie näher erläutert.



**Abbildung 2.11:** Grafische Darstellung der drei Mechanismen, die zum anomalen Hall-Effekt beitragen. Beim intrinsischen Effekt (a) erhalten die Elektronen eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum Stromfluss abhängig von ihren Spin-Ausrichtungen (blau und rot). Der Skew-Scattering Mechanismus (b) beschreibt die Spin-abhängige Streuung an neutralen Störstellen nach oben oder unten. Ein seitlicher Versatz (c) bei einem solchen Streuprozess wird hingegen als Side-Jump Mechanismus bezeichnet [31].

### Intrinsischer Mechanismus

Dem intrinsischen Mechanismus des AHE liegt die Topologie der Bandstruktur zugrunde, wobei das Konzept der geometrischen Phase eine entscheidende Rolle spielt. Er tritt in idealen Kristallen ohne Defekte auf und wird daher als intrinsisch bezeichnet. In vielen Materialien mit einer starken Spin-Bahn-Kopplung dominiert der intrinsische Beitrag den AHE [36].

Um das zugrunde liegende Konzept der geometrischen Phase zu erläutern, ist in Abbildung 2.12 ein grafisches Beispiel dargestellt. Der Vektor  $\mathbf{R}$  befindet sich auf einer Kugel und ist parallel zu deren Oberfläche ausgerichtet. Findet nun ein Paralleltransport dieses Vektors entlang eines geschlossenen Pfades  $\Gamma$  auf der Kugeloberfläche statt, so liegt nach einem Umlauf zurück am Ausgangspunkt eine Drehung um den Winkel  $\alpha$  vor. Diese Drehung stellt ein Beispiel für einen geometrischen Phasenfaktor aufgrund der Topologie des Pfades dar. Findet der Transport des Vektors hingegen auf einer abgeflachten Version des Pfades  $\Gamma$  statt, so entsteht dabei kein geometrischer Phasenfaktor [31].

Dieses Konzept lässt sich auf die Quantenzustände von Bloch-Wellen in Festkörpern übertragen. Dazu wird ein Zustand adiabatisch entlang einer geschlossenen Schleife durch den Zustandsraum bewegt. Beim Erreichen des Ausgangspunktes kann ein geometrischer Phasenfaktor auftreten, welcher als Berry-Phase bezeichnet wird [37].

Für die Herleitung der Berry-Phase wird ein System mit dem Parametervektor  $\mathbf{R}$  betrachtet, das sich adiabatisch entlang des Pfades  $\Gamma$  bewegt. Zum Zeitpunkt  $t_0$  liegt der Eigenzustand  $|\Psi(t_0)\rangle = |m[\mathbf{R}(t_0)]\rangle$  mit der Eigenenergie  $\varepsilon_m(t_0)$  und dem

Bandindex  $m$  vor. Durch die adiabatische Änderung von  $\mathbf{R}$  tritt ein sich zeitlich ändernder Eigenzustand  $|m(t)\rangle$  auf. Unter der Annahme, dass keine Entartung und somit keine Überschneidung der Energieniveaus vorliegt, lässt sich die zeitabhängige Wellenfunktion schreiben als [31]

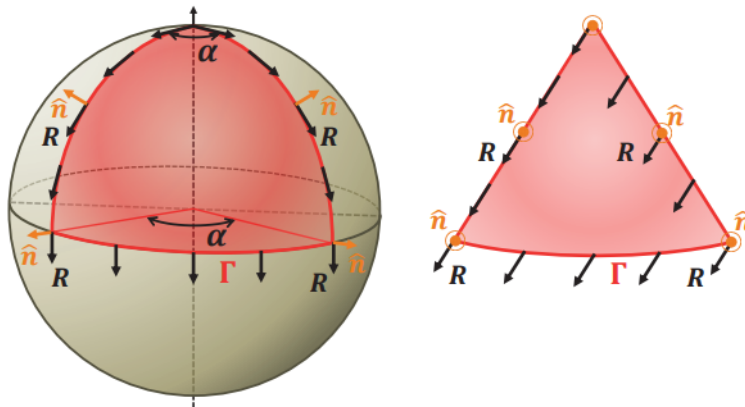
$$|\Psi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \varepsilon_m(t') dt'\right) \exp(i\gamma_m(t)) |m[\mathbf{R}(t_0)]\rangle. \quad (2.11)$$

Hier beschreibt die erste Exponentialfunktion eine dynamische Phase und die zweite eine geometrische Phase  $\gamma_m(t)$ . Letztere stellt eine eichinvariante Größe dar, die nur von der Geometrie des Phasenraums und dem darin gewählten Pfad abhängt [37]. Diese geometrische Phase lässt sich ausdrücken als

$$\begin{aligned} \gamma_m(t) &= i \int_{t_0, \Gamma}^t \langle m[\mathbf{R}(t')] | \frac{d}{dt} | m[\mathbf{R}(t')] \rangle \cdot dt' \\ &= i \int_{\mathbf{R}(t_0), \Gamma}^{\mathbf{R}(t)} \langle m[\mathbf{R}(t)] | \nabla_{\mathbf{R}} | m[\mathbf{R}(t)] \rangle \cdot d\mathbf{R} = \int_{\mathbf{R}(t_0), \Gamma}^{\mathbf{R}(t)} \mathbf{A}_m(\mathbf{R}) \cdot d\mathbf{R} \end{aligned} \quad (2.12)$$

mit dem Mead-Berry-Vektorpotential  $\mathbf{A}_m = i \langle m[\mathbf{R}(t)] | \nabla_{\mathbf{R}} | m[\mathbf{R}(t)] \rangle$ . Mithilfe dieses Ausdrucks lässt sich die Berry-Krümmung

$$\mathbf{F}_m(\mathbf{R}) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \mathbf{A}_m(\mathbf{R}) \quad (2.13)$$



**Abbildung 2.12:** Paralleltransport des Vektors  $R$  entlang des geschlossenen Pfades  $\Gamma$  auf einer Kugeloberfläche (links) und einer abgeflachten Version davon (rechts). Im ersten Fall entsteht durch den Transport eine Drehung um den Winkel  $\alpha$  [31].

definieren [31]. Diese ist entscheidend für den intrinsischen Beitrag zum AHE, welcher aufgrund der Topologie der Bandstruktur auftritt. Die intrinsische Hall-Leitfähigkeit eines idealen Kristalls mit den Eigenzuständen  $|n, \mathbf{k}\rangle$  und Eigenwerten  $\varepsilon_n(\mathbf{k})$  des Bloch-Hamiltonian ist gegeben durch [36]

$$\sigma_{ij}^{\text{AHE, int}} = -\varepsilon_{ijl} \frac{e^2}{\hbar} \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^s} f(\varepsilon_n(\mathbf{k})) \mathbf{F}_n(\mathbf{k}). \quad (2.14)$$

Hier beschreibt  $\varepsilon_{ijl}$  den antisymmetrischen Tensor und  $f(\varepsilon_n(\mathbf{k}))$  die Fermi-Verteilung. Diese Formel lässt sich selbst für komplexe Materialien noch präzise auswerten.

Der intrinsische Beitrag zum anomalen Hall-Widerstand zeigt eine quadratische Abhängigkeit vom longitudinalen Widerstand  $\rho_{xx}$  in der Form [31, 38]

$$\frac{\rho^{\text{AHE, int}}}{n} = \text{const} \cdot \rho_{xx}^2. \quad (2.15)$$

Es kann auch in Antiferromagneten (AFM) ein anomalen Hall-Effekt auftreten. Voraussetzung dafür ist ein nicht verschwindendes Integral der Berry-Krümmung im  $\mathbf{k}$ -Raum. Diese Bedingung wird in nicht kollinearen AFM erfüllt, sodass es in diesem Fall zum Auftreten eines AHE kommen kann [39, 40].

Dieses Phänomen eines AHE in Antiferromagneten wird als neue magnetische Klasse betrachtet und als Altermagnetismus bezeichnet [41].

### Skew-Scattering Mechanismus

Neben dem intrinsischen Beitrag zum AHE gibt es noch extrinsische Beiträge, die auf spinabhängigen Streuprozessen der Elektronen unter Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung basieren. Der Skew-Scattering Mechanismus ist einer dieser extrinsischen Mechanismen. Er wurde erstmals von Smit beschrieben [42, 43].

Skew-Scattering lässt sich im Rahmen des semiklassischen Boltzmann Transports beschreiben und hängt proportional von der Lebenszeit der Bloch-Zustände ab. Durch die Spin-Bahn-Kopplung entsteht eine Vorzugsrichtung bei der Streuung, die von der Ausrichtung des Elektronenspins abhängt [36]. Bei diesen Streuprozessen werden die Leitungselektronen senkrecht zur ihrer Bewegungsrichtung um einen spinabhängigen Winkel in der Größenordnung  $10^{-2}$  rad abgelenkt [44].

Die betrachteten Streuprozesse beeinflussen neben dem transversalen auch den

longitudinalen Widerstand. Daher ist der anomale Hall-Widerstand  $\rho^{\text{AHE, skew}}$  proportional zum Längswiderstand. Außerdem ist er proportional zur Spin-Polarisierung der Elektronen, welche in einem Bandferromagneten wiederum proportional zur Magnetisierung  $M$  ist. Somit gilt für den anomalen Hall-Widerstand aufgrund von Skew-Scattering [31, 42]

$$\rho^{\text{AHE, skew}} \propto \rho_{xx} M(B_{\text{ext}}). \quad (2.16)$$

### Side-Jump Mechanismus

Der zweite extrinsische Beitrag zum AHE entsteht durch den Side-Jump Mechanismus. Die Namensgebung beruht auf dem seitlichen Versatz, den ein Elektron dabei durch einen Streuprozess erfährt. Erstmals wurde dieser Mechanismus von Berger beschrieben [45].

Trifft ein Elektron auf ein sphärisches Streuzentrum unter Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung, so erfährt der Wellenvektor des Elektrons  $\mathbf{k}$  einen vertikalen Versatz der Größe  $\frac{1}{6}k\hbar^2/m^2c^2$ , ohne dass sich jedoch die Richtung von  $\mathbf{k}$  ändert [36]. Daraus ergeben sich seitliche Ablenkungen in der Größenordnung  $\delta \approx 10^{-10} - 10^{-11}$  m, deren Richtung von der Spin-Ausrichtung des Elektrons abhängt [46]. Da sowohl die Größe des seitlichen Versatzes als auch die Streurrate proportional zum Längswiderstand  $\rho_{xx}$  sind, gilt für den Beitrag des Side-Jump zum anomalen Hall-Widerstand [31]:

$$\rho^{\text{AHE, sj}} \propto \rho_{xx}^2 M(B_{\text{ext}}). \quad (2.17)$$

Damit liegt die gleiche Abhängigkeit vom Längswiderstand vor wie im Fall des intrinsischen Beitrags, was eine Trennung dieser beiden Beiträge erschwert.

### 2.4.3 Topologischer Hall-Effekt

Der topologische Hall-Effekt (THE) tritt in Materialien auf, die räumlich uneinheitliche, nicht kollineare oder chirale Spin-Strukturen aufweisen. Dem THE liegt ebenfalls das Konzept der geometrischen Phase zugrunde wie schon im Fall des intrinsischen AHE. Bewegen sich die Leitungselektronen durch das Material, so sind sie an die lokale Magnetisierung gekoppelt, die von der Spin-Struktur abhängt. Dadurch sammeln sie eine Berry-Phase im Realraum an, der die Topologie der

Spin-Strukturen zugrunde liegt [47]. Darin unterscheidet sich dieser Effekt vom intrinsischen AHE, bei welchem eine Berry-Phase im Impulsraum angesammelt wird. Außerdem wird keine SOC für die Entstehung des THE benötigt [48].

Das Auftreten des THE soll im Folgenden am Beispiel eines Elektrons hergeleitet werden, das sich durch eine räumlich oder zeitlich inhomogene magnetische Textur  $\mathbf{M}(\mathbf{r},t)$  bewegt. Die zeitabhängige Schrödingergleichung für diesen Fall lautet

$$i\hbar\partial_t|\psi\rangle = \left[ \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\mathbf{1} - J\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r},t) \right] |\psi\rangle, \quad (2.18)$$

wobei  $\psi$  die Wellenfunktion,  $\mathbf{1}$  die  $2 \times 2$ -Einheitsmatrix,  $J > 0$  die ferromagnetische Austauschwechselwirkung und  $\boldsymbol{\mu}$  das magnetische Moment des Elektrons beschreiben [49]. Im adiabatischen Limit richtet sich das magnetische Moment des Elektrons kontinuierlich an der lokalen Magnetisierung aus, wodurch es eine Berry-Phase ansammelt [48]. Daher wird eine Rotation der Quantisierungsrichtung von der  $\hat{z}$ -Richtung in die Richtung der lokalen Magnetisierung  $\hat{\mathbf{M}}(\mathbf{r},t)$  durchgeführt. Durch diese Rotation treten ein Skalar- und ein Vektorpotential auf, die als Störungen des Hamilton-Operators behandelt werden können. Diese lassen sich als elektromagnetische Potentiale der Form

$$\mathcal{A}_\sigma^e = \langle \sigma | \mathbf{A}^e | \sigma \rangle = (i\hbar/q^e) \langle \psi_\sigma | \nabla | \psi_\sigma \rangle \quad (2.19)$$

$$\mathcal{V}_\sigma^e = \langle \sigma | V^e | \sigma \rangle = (i\hbar/q^e) \langle \psi_\sigma | \partial_t | \psi_\sigma \rangle \quad (2.20)$$

ausdrücken, wobei  $\sigma$  die Majoritäts- oder Minoritätsspins beschreibt und  $q^e$  eine emergente Ladung darstellt [49]. Diese Potentiale haben die Form eines Berry-Vektor-Potentials und können in ein emergentes elektrisches Feld  $\mathbf{E}_\sigma^e = -\nabla\mathcal{V}_\sigma^e - \partial_t\mathcal{A}_\sigma^e$  und ein emergentes magnetisches Feld  $\mathbf{B}_\sigma^e = \nabla \times \mathcal{A}_\sigma^e$  umgerechnet werden. Dabei ergibt sich

$$\mathbf{B}_\sigma^e = \mp \frac{\hbar}{2q^e} \frac{\epsilon_{ijk}}{2} \hat{\mathbf{M}} \cdot \left( \partial_j \hat{\mathbf{M}} \times \partial_k \hat{\mathbf{M}} \right) \quad (2.21)$$

$$\mathbf{E}_\sigma^e = \mp \frac{\hbar}{2q^e} \hat{\mathbf{M}} \cdot \left( \partial_i \hat{\mathbf{M}} \times \partial_t \hat{\mathbf{M}} \right), \quad (2.22)$$

wobei das obere (untere) Vorzeichen für das Elektronenband mit Minoritätsspin (Majoritätsspin) gilt [49]. Aufgrund des emergenten magnetischen Feldes entsteht

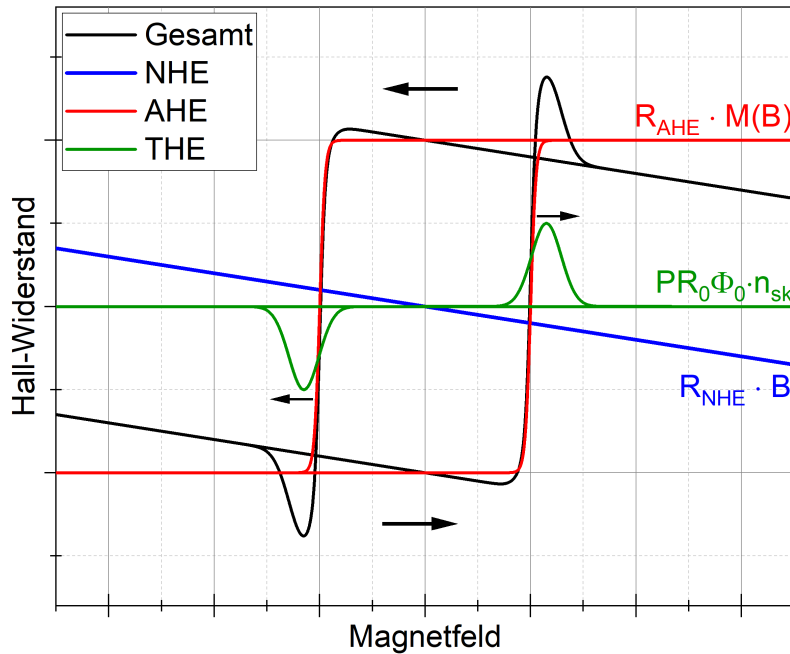
eine Lorentzkraft  $\mathbf{F}_L = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B}^e$ , die auf das Leitungselektron mit der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  wirkt. Dies führt zu dem zusätzlichen topologischen Hall-Beitrag

$$\rho_{xy}^{\text{THE}} = PR_0B^e, \quad (2.23)$$

wobei  $P$  die Spin-Polarisierung der Leitungselektronen beschreibt und  $R_0$  eine Kopplungskonstante darstellt [50]. Liegen dem topologischen Hall-Effekt Skyrmionen zugrunde, so lässt sich das emergente Magnetfeld als  $B^e = \Phi_0 n_{\text{SK}}$  mit der Skyrmionendichte  $n_{\text{SK}}$  und dem magnetischen Flussquant  $\Phi_0$  beschreiben. Der gesamte Hall-Widerstand in diesem Fall ist die Summe der drei Komponenten

$$\rho_{xy} = \rho_{xy}^{\text{NHE}} + \rho_{xy}^{\text{AHE}} + \rho_{xy}^{\text{THE}} = R_H B + R_{\text{AHE}} M + PR_0 \Phi_0 n_{\text{SK}}. \quad (2.24)$$

In Abbildung 2.13 sind simulierte Daten einer Hall-Messung dargestellt, in der alle drei Komponenten auftreten. Der NHE stellt eine lineare Funktion dar, deren Steigung durch einen Fit im Hochfeld-Bereich bestimmt werden kann. Der AHE hat die Form einer Hysterese und ist bei hohen Magnetfeldern gesättigt. Der Ver-



**Abbildung 2.13:** Simulierte Messung des Hall-Effekts als Summe der drei Komponenten NHE, AHE und THE [51].

lauf ähnelt der Magnetisierung eines Ferromagneten und kann durch eine Tangens hyperbolicus Funktion genähert werden. Der THE weist zwei Peaks mit unterschiedlichen Vorzeichen auf, die sich in der Nähe der Koerzitivfelder befinden, da dort Skyrmionen auftreten. Sie können durch Gauß-Kurven genähert werden.

#### 2.4.4 Magnetwiderstand

Als Magnetwiderstand wird die Änderung des longitudinalen elektrischen Widerstands  $\rho_{xx}(B)$  als Funktion eines angelegten Magnetfeldes senkrecht zum Stromfluss bezeichnet. Dabei wird die relative Änderung des Widerstands

$$\text{MR} = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} = \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (2.25)$$

betrachtet [31]. Für diese Arbeit sind der positive und der negative Magnetwiderstand relevant, welche im Folgenden näher beschrieben werden.

##### Positiver Magnetwiderstand

Der positive Magnetwiderstand tritt in allen nicht-magnetischen Leitern auf. Das angelegte Magnetfeld bewirkt, dass sich die Leitungselektronen auf gekrümmten Landau-Bahnen bewegen. Dies führt zu einer Verkleinerung der effektiven freien Weglänge  $l$  zwischen zwei Streuprozessen. Der dadurch entstehende Anstieg des elektrischen Widerstands lässt sich mit der Kohler-Regel [52]

$$\text{MR} = F\left(\frac{B}{\rho(0)}\right) = F(\omega_c\tau) \quad (2.26)$$

beschreiben, wobei  $\omega_c$  die Zyklotronfrequenz und  $\tau$  die mittlere Zeit zwischen zwei Streuprozessen ist.  $F$  stellt eine Funktion dar, die von den materialspezifischen Eigenschaften des untersuchten Leiters abhängt. Der positive Magnetwiderstand ist symmetrisch in positiver und negativer Feldrichtung. Bei kleinen Feldern tritt in der Regel eine quadratische Abhängigkeit  $\text{MR} \propto B^2$  auf [31].

##### Negativer Magnetwiderstand

Ein negativer Magnetwiderstand tritt in ferromagnetischen Materialien auf. Dieser Effekt hängt stark von der elektronischen Struktur der Ferromagneten ab. In

3d-Übergangsmetallen überlagern sich  $d$ - und  $s$ -Bänder an der Fermi-Energie. Die Leitfähigkeit wird dabei durch die  $s$ -Elektronen dominiert [53].

Bei Streuprozessen finden hauptsächlich Übergänge von den  $s$ -Zuständen in die  $d$ -Zustände statt. Bei niedrigen Temperaturen  $T \ll T_c$  sind die unbesetzten  $d$ -Zustände antiparallel, sodass nur für die Hälfte der  $s$ -Elektronen dieser Übergang auftreten kann, wodurch der elektrische Widerstand abfällt. Wird zusätzlich ein Magnetfeld angelegt, so kann die Spin-Polarisation ansteigen und es sind weniger Übergänge von  $s$  nach  $d$  möglich. Dies zeigt sich im Auftreten eines negativen Magnetwiderstands [20].

Zur Beschreibung dieses Phänomens wurde ein Zweistrom-Modell entwickelt. Dabei wird der Strom von Majoritäts- und Minoritätsband separat betrachtet. Die elektrische Leitfähigkeit setzt sich aus beiden parallel zusammen. Zwischen diesen Zuständen können Übergänge durch Spin-Misch-Streuung auftreten [54].



## Kapitel 3

---

### Experimentelle Methoden

---

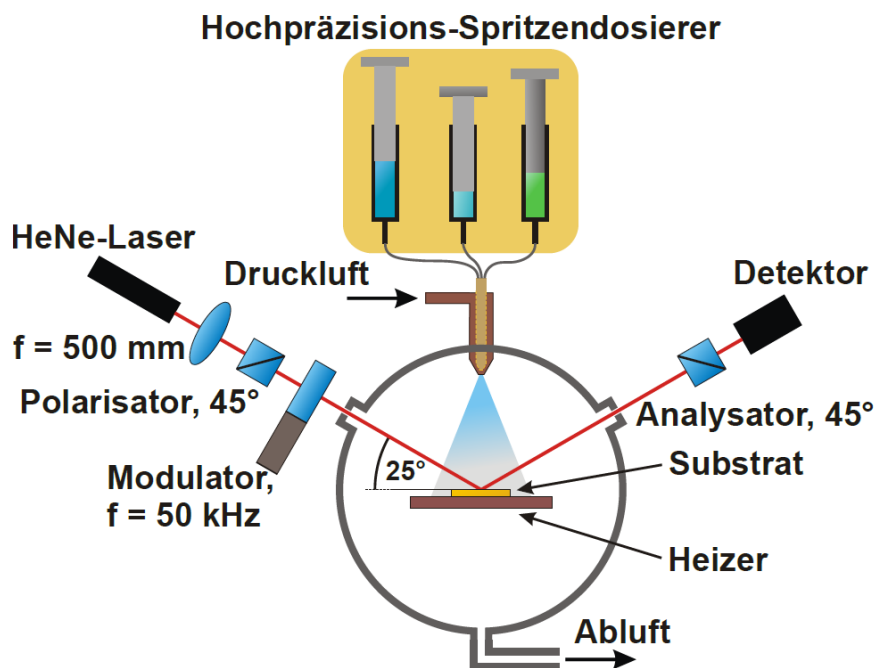
#### 3.1 Metallorganische Aerosol Deposition

Sämtliche Dünnschichten in dieser Arbeit wurden mit der Technik der Metallorganischen Aerosol Deposition (MAD) hergestellt. Dieses Verfahren ermöglicht das epitaktische Wachstum oxidischer Schichten und Heterostrukturen mit hoher Präzision. Die Grundlage bildet dabei eine Pyrolysereaktion der metallorganischen Präkursoren an dem geheizten Substrat, die unter Luftatmosphäre bei einem hohen Sauerstoffpartialdruck von  $p_{\text{O}_2} \approx 0,2$  bar abläuft. Dadurch unterscheidet sich diese Technik stark von den gängigen Depositionsverfahren wie der *Pulsed Laser Deposition* (PLD) oder *Molecular Beam Epitaxy* (MBE), bei denen die Deposition im Vakuum erfolgt. Ein Vorteil der MAD-Technik liegt darin, dass sie sich gut für die Substitution von Materialien eignet. Da jeder Probe eine Mischung mehrerer Präkursoren zugrunde liegt, lässt sich die Komposition leicht variieren. Dies wurde bereits für die Substitution von Ruthenaten [55, 56] und Manganaten [57–62] ausgenutzt. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Substitution von Strontium durch Calcium in Iridaten untersucht.

Im Folgenden wird zunächst die grundlegende Funktionsweise der Technik vorgestellt und dann die Wachstumskontrolle mittels optischer in-situ Ellipsometrie beschrieben. Abschließend wird auf die verwendeten Substrate eingegangen.

##### 3.1.1 Funktionsweise

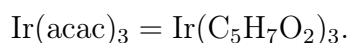
Der schematische Aufbau einer MAD-Anlage mit optischer in-situ Ellipsometrie ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Basis für die Deposition bildet eine Lösung



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung einer MAD-Anlage mit optischer in-situ Ellipsometrie zur Wachstumskontrolle [63].

aus metallorganischen Präkursoren in einem organischen Lösungsmittel. Diese Lösung wird mittels eines Hochpräzisions-Spritzendosierers über eine pneumatische Düse in die MAD-Kammer gesprüht. Dadurch entsteht ein Aerosol, das am geheizten Substrat eine Pyrolysereaktion durchläuft. Hierbei verbrennen die organischen Bestandteile der Lösung und die Metalle oxidieren. Die entstandenen Metalloxide adsorbieren auf der Oberfläche des Substrats und formen dort den Dünnsfilm. Dieser Wachstumsprozess kann mittels optischer in-situ Ellipsometrie kontrolliert werden. Die in dieser Arbeit verwendete MAD-Anlage mit zugehöriger Software wurde von Sven Esser im Rahmen seiner Dissertation entworfen und aufgebaut [64].

Die Grundlage für die Dünnsfilme stellen Metall-Acetylacetonate als Präkursoren dar. Die verwendeten Präkursoren mit einer Reinheit von mindestens 97% wurden von *Sigma-Aldrich* und *Strem Chemicals* bezogen. Die chemische Summenformel des Iridium-Präkursors lautet beispielsweise



Um die oxidischen Filme mit der Zusammensetzung  $ABO_3$  herzustellen, werden die zwei benötigten Präkursoren im Stoffmengenverhältnis

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{m_A M_B}{M_A m_B} \quad (3.1)$$

abgewogen. Dabei beschreibt  $m_{A,B}$  die abgewogenen Massen und  $M_{A,B}$  die molaren Massen. In der Regel stimmt die chemische Zusammensetzung der deponierten Filme nicht mit dem Stoffmengenverhältnis der Präkursoren überein, sodass eine Korrektur des Stoffmengenverhältnisses notwendig wird, um im Film die gewünschte Stöchiometrie von 1 : 1 zu erreichen. Dazu wird ein empirischer Korrekturfaktor  $\kappa_{A/B}$  bestimmt, mit dem die optimale Stöchiometrie erzielt wird. Dieser Wert muss für jedes Probensystem anhand der physikalischen Eigenschaften der deponierten Dünnschichten bestimmt werden. Nach dem Abwiegen der Präkursoren unter Berücksichtigung des entsprechenden Wertes von  $\kappa_{A/B}$  werden beide zusammen mit einer Konzentration von  $c_B = 0,02 \text{ mol/l}$  in 3 ml Dimethylformamid (DMF) gelöst. Dabei kommt ein Ultraschallbad zum Einsatz, damit eine Lösung ohne Rückstände gewährleistet wird.

Das gewünschte Substrat wird in der MAD-Kammer mithilfe einer Wolframklammer auf den Heizer aus Siliziumcarbid geklemmt. Bei dem Heizer handelt es sich um einen Quader mit den Maßen  $110 \times 20 \times 5 \text{ mm}$ , der von dem Hersteller *CeramTec* aus dem Material „Rocar SiG (SiSiC)“ gefertigt wurde. Hierbei handelt es sich um Siliziumcarbid für die Anwendung bei Temperaturen bis zu  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ , dessen Hohlräume mit metallischem Silizium infiltriert sind [65]. Dieser Heizer wird resistiv geheizt und parallel mit Wasser und dem Luftfluss der Düse gekühlt. Auf diese Weise wird das Substrat über einen Zeitraum von 15 min auf eine Temperatur von  $T_{\text{Dep}} = 700 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt. Die Temperatur wird mithilfe eines IMPAC-Pyrometers IGA 140/23 des Herstellers *LumaSense Technologies* gemessen. Dieses ermöglicht eine Messung der Temperatur im Bereich von  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Berücksichtigung des Emissionsgrads  $\epsilon$  von Siliziumcarbid. Da die Oberfläche des Heizers durch jeden Heiz- und Depositionsvorgang beansprucht wird, kommt es zu Verfärbungen und einem Aufrauen der Oberfläche. Daher wird der Heizer in regelmäßigen Intervallen (nach etwa 5-10 Proben) abgeschliffen, wobei als Schleifmittel eine Mischung aus Borcarbid mit einer Körnung von 400 und Wasser zum Einsatz kommt.

Für den Depositionsprozess wird die Lösung durch die pneumatische Düse als Aerosol mit einer Tröpfchengröße von  $\sim 20 \mu\text{l}$  auf das geheizte Substrat gesprüht [57]. Dies geschieht mittels des *Syrdos2* Spritzendosierers des Herstellers *HiTec Zang GmbH*, wobei Spritzen mit einem Volumen von  $500 \mu\text{l}$  zum Einsatz kommen. Diese ermöglichen eine Präzision von  $\sim 10 \text{ nl}$  beim deponierten Volumen, was etwa  $1/100$  einer Monolage (ML) entspricht. Die verwendeten Depositionsgeschwindigkeiten liegen je nach Materialsystem bei  $0,15 - 1 \text{ ML/s}$ . Nachdem der Depositionsvorgang abgeschlossen ist, wird das Substrat über einen Zeitraum von  $15 \text{ min}$  auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend ausgebaut.

### 3.1.2 Ellipsometrie

Die optische Ellipsometrie der MAD ermöglicht eine in-situ Kontrolle des Wachstumsprozesses. Diese Technik basiert auf einer Messung der Änderung des Polarisationszustands von Licht, welches an der Oberfläche eines Dünnsfilms reflektiert wird. Daraus können die optischen Konstanten des Films bestimmt werden. Die Messung erfolgt in der PMSA-Konfiguration (*Polarizer Modulator Sample Analyzer*) mit dem linear polarisierten monochromatischen Licht eines Lasers.

Die Grundlage des Aufbaus bildet ein Helium-Neon-Laser ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ,  $P = 35 \text{ mW}$ ) des Herstellers *Lumentum Operations*, dessen Licht durch einen Glan-Thompson Polarisator im Winkel von  $45^\circ$  zur Einfallsebene linear polarisiert wird. Anschließend durchläuft der Laserstrahl einen photoelastischen Modulator (PEM), der eine mit  $\omega = 50 \text{ kHz}$  oszillierende Phasenverschiebung  $\delta(t) = \delta_0 \sin(\omega t)$  zwischen senkrecht und parallel polarisierter Komponente erzeugt. Danach wird der Strahl durch eine Linse auf die Probenoberfläche fokussiert, auf die er mit einem Einfallswinkel nahe dem Brewster-Winkel von STO ( $\Theta_B \approx 67^\circ$ ) trifft [66]. Nach der Reflexion folgt eine weitere Linse, die das Licht auf einen Silizium Photodetektor fokussiert. Vor diesem befindet sich ein zweiter Glan-Thompson Polarisator, der ebenfalls auf eine lineare Polarisation von  $45^\circ$  zur Einfallsebene eingestellt ist.

Die Reflexion an der Probe lässt sich durch die Reflexionskoeffizienten  $r_s$  und  $r_p$  für die s- und p-Komponenten beschreiben. Damit kann das komplexe Reflexionsverhältnis

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (3.2)$$

ausgedrückt werden [67]. Hier stellen  $\Psi$  und  $\Delta$  die Ellipsometrieparameter dar,

welche das Amplitudenverhältnis und die Phasenverschiebung zwischen s- und p-polarisiertem Anteil des gemessenen Signals beschreiben. Zur Bestimmung dieser Parameter wird die am Detektor gemessene Intensität  $I(t)$  betrachtet. Unter Berücksichtigung der Modulation kann sie mit

$$I(t) = I_0 [\alpha_0 + \alpha_1 \sin \delta(t) + \alpha_2 \cos \delta(t)] \quad (3.3)$$

beschrieben werden [68, 69]. In der betrachteten Konfiguration des Aufbaus betragen die Koeffizienten  $\alpha_0 = 1$ ,  $\alpha_1 = \sin 2\Psi \sin \Delta$  und  $\alpha_2 = \sin 2\Psi \cos \Delta$  [67].

Beim Einsetzen von  $\delta(t)$  in Gleichung 3.3 erhält man Bessel-Funktionen  $J_i$ . Werden dabei näherungsweise lediglich niedrige Frequenzen berücksichtigt, so lassen sich die beiden Funktionen zu

$$\sin \delta = 2J_1(\delta_0) \sin \omega t \quad (3.4)$$

$$\cos \delta = J_0(\delta_0) + 2J_2(\delta_0) \cos 2\omega t \quad (3.5)$$

vereinfachen [67]. Durch das Einstellen des PEM auf  $\delta_0 = 138^\circ$  lassen sich diese Gleichungen weiter vereinfachen [70]. In diesem Fall betragen die Koeffizienten  $J_0(\delta_0) = 0$ ,  $2J_1(\delta_0) = 1,04$  und  $2J_2(\delta_0) = 0,86$  [69]. Durch Einsetzen in Gleichung 3.3 ergibt sich die Formel

$$I(t) = I_0 \{1 + \sin 2\Psi \sin \Delta [2J_1(\delta_0) \sin \omega t] + \sin 2\Psi \cos \Delta [2J_2(\delta_0) \cos 2\omega t]\} \quad (3.6)$$

für die gemessene Intensität [67]. Diese lässt sich in die folgenden drei Beiträge bei unterschiedlichen Frequenzen aufteilen [63]:

einen zeitlich konstanten Anteil

$$I_{\text{DC}} = I_0,$$

einen Anteil bei der Modulationsfrequenz  $\omega$

$$I_\omega = 2I_0 J_1(\delta_0) \sin 2\Psi \sin \Delta,$$

und einen Anteil bei der doppelten Modulationsfrequenz  $2\omega$

$$I_{2\omega} = 2I_0 J_2(\delta_0) \sin 2\Psi \cos \Delta.$$

Aus diesen Intensitäten lassen sich die Ellipsometrieparameter  $\Delta$  und  $\Psi$  über die Formeln

$$\tan(\Delta) = \frac{I_\omega}{I_{2\omega}} \quad (3.7)$$

$$\sin(2\Psi) = \frac{I_{2\omega}}{2J_1(\delta_0)I_{DC} \cos(\Delta)} \quad (3.8)$$

berechnen. Dazu werden die drei Komponenten der Intensität einzeln gemessen. Am Photodetektor wird  $I_{DC}$  über ein *Keithley 2000* Multimeter bestimmt.  $I_\omega$  und  $I_{2\omega}$  werden jeweils über einen *SR830* Lock-in Verstärker des Herstellers *Stanford Research Systems* gemessen, wobei das Modulationssignal des PEM als Referenzsignal mit einer Frequenz von  $\omega = 50$  kHz verwendet wird.

### 3.1.3 Verwendete Substrate

Im Rahmen dieser Arbeit wurde  $\text{SrTiO}_3(001)$  (STO) als Substrat verwendet. Die einseitig polierten Substrate der Maße  $10 \times 5 \times 0,5$  mm wurden von *CRYSTAL GmbH* bezogen und vor der Verwendung durch einen chemischen Prozess  $\text{TiO}_2$ -terminiert. Dabei werden die Substrate zunächst in deionisiertem Wasser gebadet und anschließend für 30 s in gepufferter Flusssäure ( $\text{NH}_4\text{F}$ -HF) behandelt, wodurch die SrO-Schicht auf der Oberfläche weggeätzt wird, sodass sich eine homogene Oberfläche aus  $\text{TiO}_2$  bildet [71]. Anschließend wird die Säure mit deionisiertem Wasser abgespült und die Substrate werden mit Stickstoffgas getrocknet. Nach dieser Behandlung werden die sie in einem Horizontalofen unter Sauerstoffatmosphäre für 1 h bei  $950^\circ\text{C}$  thermisch ausgelagert. Abschließend wird die Qualität der Substrate mit dem AFM untersucht. Weisen sie homogene Oberflächen mit klar erkennbaren Stufen auf, so werden sie für das Dünnschichtwachstum verwendet.

## 3.2 Röntgenstrukturanalyse

Röntgenmessungen dienen zur Strukturanalyse der Dünnschichten. Sämtliche Messungen wurden mit einem *Empyrean* Röntgendiffraktometer des Herstellers *Malvern Panalytical* durchgeführt. Die Röntgenröhre ist mit einer Kupferanode ausgestattet, deren Strahlung für die Röntgenbeugung mit einem Hybridmonochromator auf  $K_{\alpha 1}$  monochromatisiert wird. Für höhere Intensität bei der Reflektometrie kommt

$K_{\alpha 1,2}$  Strahlung mittels *parallel beam mirror* zum Einsatz. Es ist ein PIXcel3D Detektor verbaut, der es ermöglicht, zwischen 0D-, 1D- und 2D-Modus zu wechseln.

### 3.2.1 Röntgenbeugung

Mithilfe der Röntgenbeugung lässt sich die Struktur von Dünnschichten analysieren. Insbesondere die Gitterkonstante senkrecht zur Filmebene lässt sich auf diese Art bestimmen. Trifft Röntgenstrahlung auf die Atome eines Kristalls, so wird sie an deren Elektronenhülle gestreut und es kommt zu Interferenzen. Beugungsreflexe treten dabei aufgrund von konstruktiver Interferenz auf, wenn die Laue-Bedingung

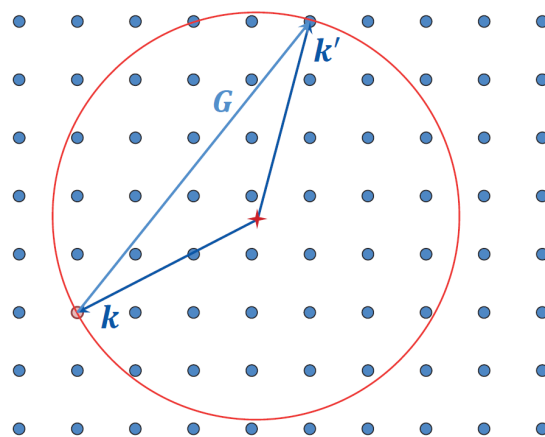
$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}_{hkl} \quad (3.9)$$

erfüllt ist [72]. Diese besagt, dass die Differenz aus einfallender  $\mathbf{k}_0$  und gestreuter Strahlung  $\mathbf{k}$  genau einem reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}_{hkl}$  entspricht. Diese Bedingung ist in Abbildung 3.2 grafisch in Form einer Ewald-Kugel im reziproken Raum dargestellt.

Die Laue-Bedingung lässt sich auch im Realraum als Bragg-Bedingung

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.10)$$

ausdrücken. Hier beschreibt  $\theta$  den halben Winkel, den  $\mathbf{k}_0$  und  $\mathbf{k}$  aufspannen,



**Abbildung 3.2:** Darstellung der Laue-Bedingung mithilfe der Ewald-Kugel im reziproken Raum [31].

$d_{hkl} = 2\pi/|\mathbf{G}_{hkl}|$  den Abstand der Netzebenen  $hkl$  und  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung.

Über diese Formel kann aus den gemessenen Winkeln  $\theta$  der Beugungsreflexe die Gitterkonstante des Dünnsfilms bestimmt werden. Das hier beschriebene Verfahren in  $\theta$ - $2\theta$ -Geometrie ist allerdings auf die Gitterkonstante senkrecht zur Filmebene beschränkt. Eine Analyse der Gitterkonstanten in der Filmebene ist mittels reziproker Raumkarten möglich.

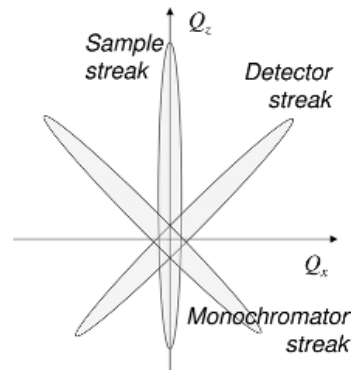
Für die Messungen wird der Hybridmonochromator mit  $1/16^\circ$ -Blende verwendet. Auf der Detektorseite kommt eine 7mm-Blende gefolgt von einem Kollimator zum Einsatz. Der Detektor wird dabei im 0D-Modus betrieben.

### 3.2.2 Reziproke Raumkarten

Reziproke Raumkarten ermöglichen es, den Spannungszustand von Dünnsfilmen zu untersuchen, da mit ihnen neben der out-of-plane-Gitterkonstante auch die in-plane-Gitterkonstante bestimmt werden kann. Dazu werden statt der symmetrischen Beugungsreflexe mit  $\theta$ - $2\theta$ -Symmetrie asymmetrische Peaks betrachtet, welche nicht senkrecht zur Filmebene orientiert sind. In Abbildung 3.3 sind die Bragg-Reflexe eines Si(001)-Substrats, dessen [110]-Richtung entlang der x-Achse orientiert ist, im reziproken Raum dargestellt. Die Fläche wird von den zwei Richtungen  $Q_x$  und  $Q_z$  aufgespannt, welche in der Filmebene und senkrecht dazu orientiert sind. Alle Beugungsreflexe, die in dieser Konfiguration beobachtet werden können, sind eingezeichnet. Lediglich die symmetrischen Bragg-Reflexe bei  $Q_x = 0$  können mit den zuvor beschriebenen symmetrischen  $\theta$ - $2\theta$ -Scans gemessen werden. Asymmetrische Peaks liegen bei  $Q_x \neq 0$  vor. Mit diesen lässt sich anhand von reziproken Raumkarten die Gitterkonstante in der Filmebene bestimmen.

Bei den Messungen wird eine zweidimensionale Fläche des reziproken Raums erfasst. Dazu werden viele  $2\theta$ -Scans bei festen Werten von  $\omega$  aufgenommen, welche zwischen den Messungen schrittweise geändert werden. Der Detektor wird dabei im 1D-Modus betrieben, sodass ein Winkelbereich von  $2\theta$  parallel gemessen werden kann, was die benötigte Messzeit deutlich reduziert. Auf diese Weise wird eine zwei-





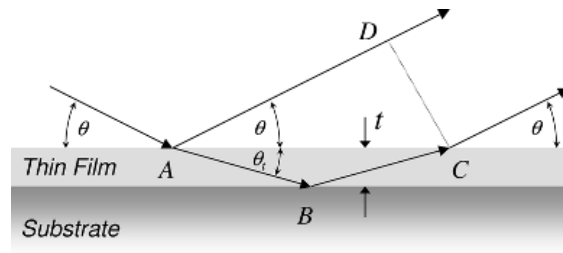
**Abbildung 3.4:** Darstellung der verschiedenen streifenförmigen Verzerrungen, die aufgrund von Probe, Monochromator und Detektor bei RSM auftreten [73].

sondern weisen mehrere Streifen auf, wie es in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Diese treten auf, da es sich bei den Proben nicht um einen perfekten endlos ausgedehnten Kristall handelt. Der vertikale Streifen spiegelt dies wider, da ihm die Oberfläche der Probe zugrunde liegt. Der gleiche Oberflächeneffekt im Monochromator und Analysator bewirkt die diagonalen Streifen [73].

### 3.2.3 Röntgenreflektometrie

Die Röntgenreflektometrie (XRR) ist eine weitere Technik, mit der die Struktur von Dünnschichten analysiert werden kann. Sie ermöglicht es, die Schichtdicken von einfachen Dünnschichten oder auch die von Heterostrukturen zu bestimmen. Dazu wird die Totalreflexion von Röntgenstrahlung unter kleinen Winkeln ( $0,4^\circ \leq 2\theta \leq 12^\circ$ ) an der Probe in symmetrischer  $\theta$ - $2\theta$ -Konfiguration betrachtet. Es findet dabei eine Reflexion und Brechung der Strahlung an der Oberfläche des Dünnschichtfilms und an der Grenzfläche zum Substrat statt, wie es in Abbildung 3.5 dargestellt ist. Da beide reflektierten Anteile eine winkelabhängige Phasenverschiebung aufweisen, treten Interferenzen zwischen ihnen auf. Diese zeigen sich als Oszillationen in der Intensität der reflektierten Röntgenstrahlung. Diese sogenannten Kiessig-Oszillationen können zur Bestimmung der Schichtdicke verwendet werden [74].

Um einen Zusammenhang zwischen den Oszillationen und der Schichtdicke  $d$  herzustellen, wird der Realteil des Brechungsindex für Röntgenstrahlung  $n = 1 - \delta - i\beta$  betrachtet. Damit lässt sich die Winkelabhängigkeit der Maxima



**Abbildung 3.5:** Darstellung der Röntgenreflektometrie an einem Dünnschicht, bei der eine Phasenverschiebung zwischen den reflektierten und gebrochenen Strahlen auftritt [73].

der Kiessig-Oszillationen bestimmen

$$\theta_m^2 = \theta_c^2 + \left( \frac{\lambda}{2d} \right)^2 m^2, \quad (3.12)$$

welche einen linearen Zusammenhang zwischen dem Quadrat des Winkels  $\theta_m$  und dem der Ordnung  $m$  der Oszillationen aufweist. Dabei beschreibt  $\theta_c$  den kritischen Winkel der Totalreflexion [73].

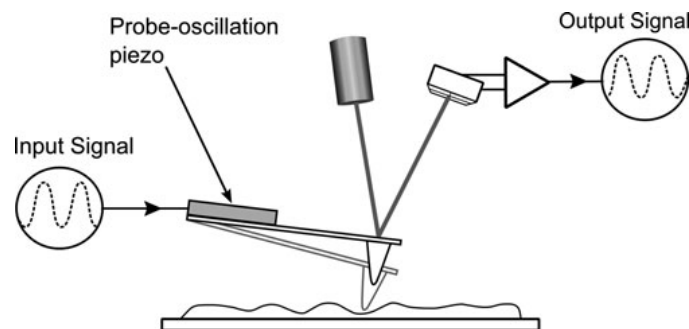
Die Auswertung der XRR-Messungen erfolgt mit dem Programm GenX, das eine Simulation der Messwerte anhand einiger struktureller Parameter ermöglicht [75]. Mit diesem Programm lassen sich auch komplexe Heterostrukturen aus mehreren Materialien auswerten, deren Interferenzmuster deutlich komplexer sind als die einfacher Schichten, welche mit Gleichung 3.12 beschrieben werden können. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass neben den Schichtdicken auch Parameter wie die Rauigkeiten aller Grenzflächen oder optische Eigenschaften der Filme in der Simulation berücksichtigt werden.

Als Ausgangspunkt für die Simulation wird der Aufbau der Probe mit Substrat und den verschiedenen Schichten angegeben. Jedem Material wird eine *Scattering Length Density* (SLD) zugewiesen, die aus den Gitterparametern unter Angabe der atomaren Zusammensetzung automatisch berechnet werden kann. Die Simulation erfolgt anschließend automatisch, wobei zahlreiche strukturelle und optische Parameter angepasst werden. Die Güte der Simulation wird dabei durch die *Figure of Merit* (FOM) ausgedrückt, welche ein Maß für die Abweichung von Simulation und Messung darstellt. Für sämtliche Messungen konnten Werte von  $FOM < 0,1$  erreicht werden, was eine gute Übereinstimmung zeigt.

### 3.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Methode der Rasterkraftmikroskopie (AFM) kommt zum Einsatz, um die Morphologie dünner Schichten zu untersuchen. Dabei wird eine feine Spitze, die an einem Biegebalken befestigt ist, über die Oberfläche der Probe gerastert. Ist die Spitze während der Messung in Kontakt mit der Oberfläche, so wird vom *contact-mode* gesprochen. In dieser Arbeit wurde jedoch der *tapping-mode* verwendet, dessen Funktionsprinzip in Abbildung 3.6 dargestellt ist. Hierbei wird der Biegebalken nahe seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt und der Probenoberfläche angenähert, bis anziehende van-der-Waals Kräfte zwischen Probe und Spitze auftreten. Diese bewirken eine Änderung der Resonanzfrequenz und damit der Schwingungsamplitude der Spitze, was über einen Laserstrahl gemessen wird, der von dem Biegebalken auf einen positionssensitiven Photodetektor reflektiert wird. Über einen elektrischen PID-Regler wird der Abstand zwischen Probe und Spitze so geregelt, dass die Schwingungsamplitude konstant bleibt. Auf diese Weise kann beim Abrastern der Probe deren Topologie gemessen werden [76].

Die AFM-Aufnahmen wurden mit einem *MultiMode 2* des Herstellers *Bruker* aufgenommen. Dieses Gerät ermöglicht AFM-Messungen im *tapping-* und *contact-mode* sowie Rastertunnelmikroskopie. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für alle Aufnahmen das *tapping-mode* AFM genutzt. Die verwendeten Biegebalken bestehen aus  $n^+$ -Silizium mit einer Reflexionsbeschichtung aus Aluminium und weisen eine Resonanzfrequenz von 204 – 497 kHz auf. Die damit gemessenen quadratischen Bilder haben eine Kantenlänge von 2 – 5  $\mu\text{m}$  bei einer Auflösung von bis zu  $2048 \times 2048$



**Abbildung 3.6:** Darstellung eines AFM im *tapping mode*. Der Biegebalken wird zum Schwingen angeregt und die Schwingungsamplitude über einen Laser gemessen, der von der Rückseite reflektiert wird [76].

Bildpunkten.

Die angefertigten Aufnahmen werden verwendet, um die Topografie der Dünnschichten zu untersuchen. So lässt sich die Oberflächenstruktur und die Wachstumsmoden analysieren. Der wichtigste Parameter dabei ist die Rauigkeit der Oberfläche, da sie viel über die strukturelle Qualität der Dünnschichten aussagt. Es wird die quadratische Rauigkeit der Oberfläche

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i^2} \quad (3.13)$$

anhand einer Aufnahme bestehend aus  $n$  Bildpunkten mit zugehöriger Topografie  $z$  bestimmt [77]. Für diese Analyse und die graphische Aufbereitung der Messungen kam die Software *Gwyddion* zum Einsatz [78]. Mit dieser werden Bildfehler, die in den Rohdaten vorliegen, korrigiert. Dazu wird eine zweidimensionale Polynomfunktion dritter Ordnung an die Messdaten angepasst und als Hintergrund abgezogen. Zusätzlich kommt ein Filter zum Einsatz, der die einzelnen Zeilen eines Bildes anhand auswählbarer Kriterien angleicht, um Fehler beim Abrastern der Oberfläche zu korrigieren. Die Rauigkeit wird nach dem Filtern der Aufnahmen bestimmt, damit mögliche Artefakte in den Rohdaten diesen Wert nicht beeinflussen.

### 3.4 Elektrischer Transport

Für die Messung des elektrischen Transports der Proben kam ein *Physical Properties Measurement System* (PPMS) des Herstellers *Quantum Design* zum Einsatz. Damit kann der elektrische Widerstand temperatur- ( $T = 2 - 300$  K) und magnetfeldabhängig gemessen werden. Es wurden drei verschiedene Geräte verwendet, die sich hinsichtlich ihrer möglichen maximalen Magnetfelder  $H_{\max}$  unterscheiden ( $\mu_0 H_{\max} = 0$  T,  $\mu_0 H_{\max} = 9$  T und  $\mu_0 H_{\max} = 14$  T), die an die Probe angelegt werden können.

Für die temperaturabhängigen Messungen wurde die *Resistivity Option* verwendet, mit welcher der elektrische Widerstand in DC mittels Vierpunktmessung gemessen wird. Dazu werden vier dünne Kupferdrähte mit Leitsilber in einer Reihe auf die Probenoberfläche geklebt. Über die äußeren beiden Drähte wird ein Strom von  $10 \mu\text{A}$  an die Probe angelegt, während der resultierende Spannungsabfall an den inneren Drähten gemessen wird. So kann der elektrische Widerstand der Probe

bestimmt werden, ohne dass die Widerstände von Zuleitungen und Kontakten mit einfließen [79].

Aus dem temperaturabhängigen elektrischen Widerstand kann das Restwiderstandsverhältnis  $RRR = R(300\text{ K})/R(2\text{ K})$  der Dünnschichten berechnet werden. Dieses stellt ein Maß für die Qualität metallischer Proben dar. Darüber hinaus können mögliche Phasenübergänge aus dem Temperaturverlauf des Widerstands bestimmt werden. Dazu wird die Ableitung  $dR/dT$  berechnet und auf Maxima untersucht.

Die magnetfeldabhängigen Messungen wurden mit der *Electrical Transport Option* (ETO) an strukturierten Proben (siehe Kapitel 3.5) durchgeführt. Bei diesen Messungen kommt ebenfalls eine Vierpunktmessung zum Einsatz. Allerdings wird hier ein Wechselstrom mit niedriger Frequenz ( $f < 200\text{ Hz}$ ) angelegt und der Spannungsabfall mit einem Lock-in-Verstärker gemessen. Die Struktur auf der Probenoberfläche wird dazu mit einem Wire-Bonder entweder longitudinal (Magnetwiderstand) oder transversal zum Stromfluss (Hall-Widerstand) kontaktiert. Die Messung wird kontinuierlich mit einem Strom von  $10\text{ }\mu\text{A}$  durchgeführt, während das Magnetfeld, welches senkrecht zur Probenoberfläche orientiert ist, mit Raten von  $40 - 100\text{ Oe/s}$  verändert wird. Auf diese Weise werden Hysteresen vom Magnet- ( $\rho_{xx}$ ) oder Hall-Widerstand ( $\rho_{xy}$ ) bei konstanter Temperatur aufgenommen. Der spezifische Widerstand

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l}$$

lässt sich mithilfe der Querschnittsfläche  $A$  und Länge  $l$  der Struktur aus dem gemessenen Widerstand  $R$  berechnen. Bei den Messungen kommt es zu Überlagerungen von Magnet- und Hall-Widerstand. Um die Effekte zu trennen, wird der Hall-Widerstand (Magnetwiderstand) mit den folgenden Formeln

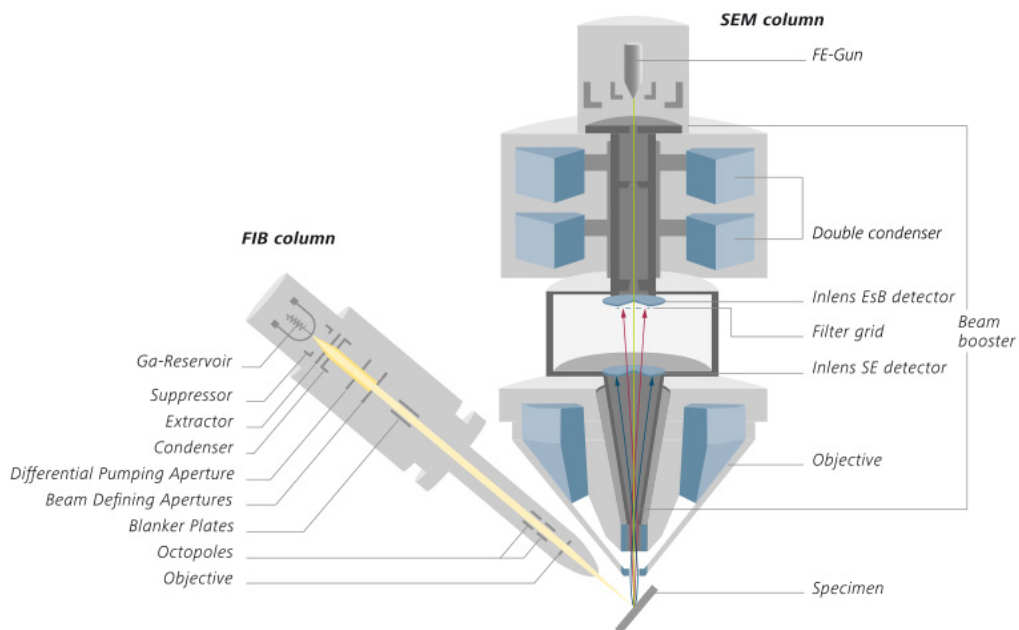
$$\rho_{xy}(H) = \frac{\rho_{\text{ges}}(H) - \rho_{\text{ges}}(-H)}{2}$$

$$\rho_{xx}(H) = \frac{\rho_{\text{ges}}(H) + \rho_{\text{ges}}(-H)}{2}$$

antisymmetrisiert (symmetrisiert).

### 3.5 Focused Ion Beam

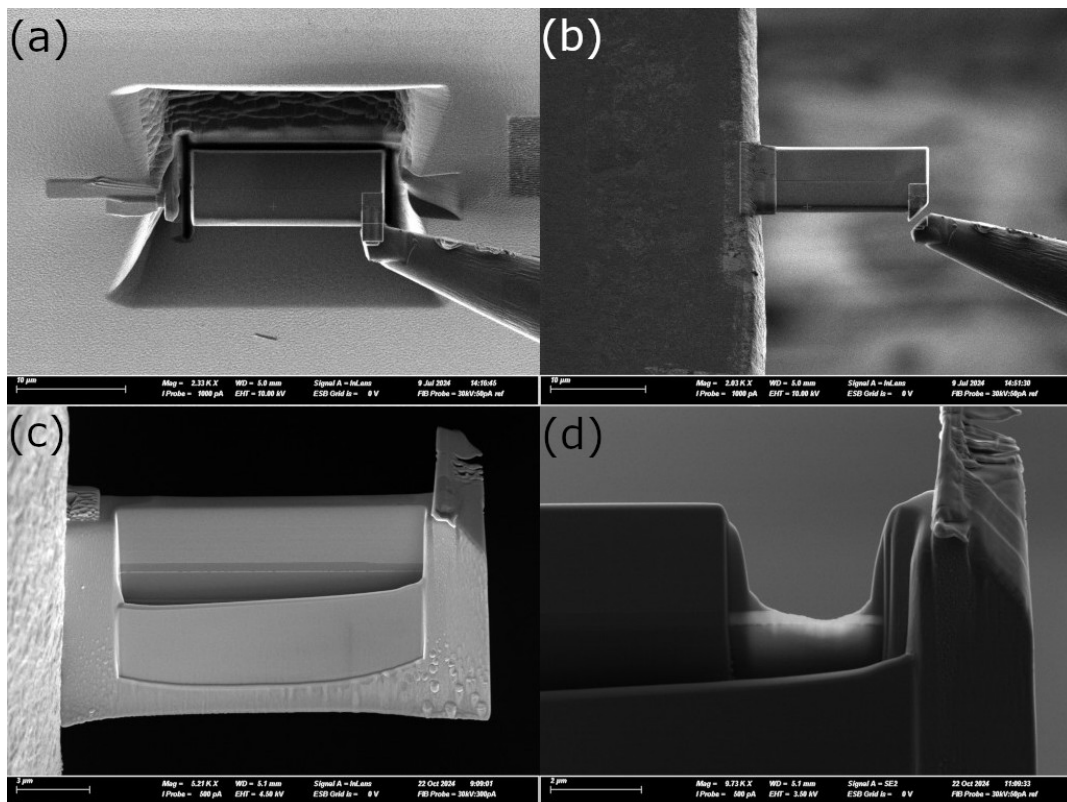
Als Focused Ion Beam (FIB) kam ein *Crossbeam 550* des Herstellers *Zeiss* zum Einsatz. Dieses Gerät kombiniert einen FIB mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM). Dabei wurde das FIB primär für den Materialabtrag an den Dünnschichten eingesetzt und das SEM parallel für die Bildgebung verwendet. Der Aufbau des Instruments mit beiden Strahlgängen ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Das Elektronenmikroskop befindet sich senkrecht über der Probenkammer, in der ein Vakuum von etwa  $10^{-7}$  mbar vorliegt. Der Elektronenstrahl wird durch eine Feldemissionskathode erzeugt und mit einer variablen Hochspannung von bis zu 30 kV beschleunigt. Über elektromagnetische Kondensor- und Objektivlinsen wird der Strahl geformt. Die Bildgebung erfolgt wahlweise über einen Sekundärelektronen-, Inlens- oder Rückstreuelektronendetektor. Der FIB-Strahl ist um einen Winkel von  $54^\circ$  zum Elektronenstrahl geneigt und besteht aus Galliumionen, die aus einer Flüssigmetall-Ionen-Quelle stammen. Auch hier kommen verschiedene Linsen zur Formung des



**Abbildung 3.7:** Schematische Darstellung von Elektronen- und Ionenstrahlsäule mit den verschiedenen Komponenten im verwendeten *Crossbeam 550* [80].

Strahls zum Einsatz. Der Strom des FIB kann mit diversen Blenden im Bereich  $1\text{ pA} - 100\text{ nA}$  eingestellt werden bei variablen Beschleunigungsspannungen von  $0,5 - 30\text{ kV}$ . In der Probenkammer des Geräts ist verschiedenes Zubehör eingebaut. Im Rahmen dieser Arbeit kamen hauptsächlich das Gas Injection System (GIS) für die Deposition von Platin und der Mikromanipulator des Herstellers *Kleindiek* für den Transfer von Lamellen zum Einsatz.

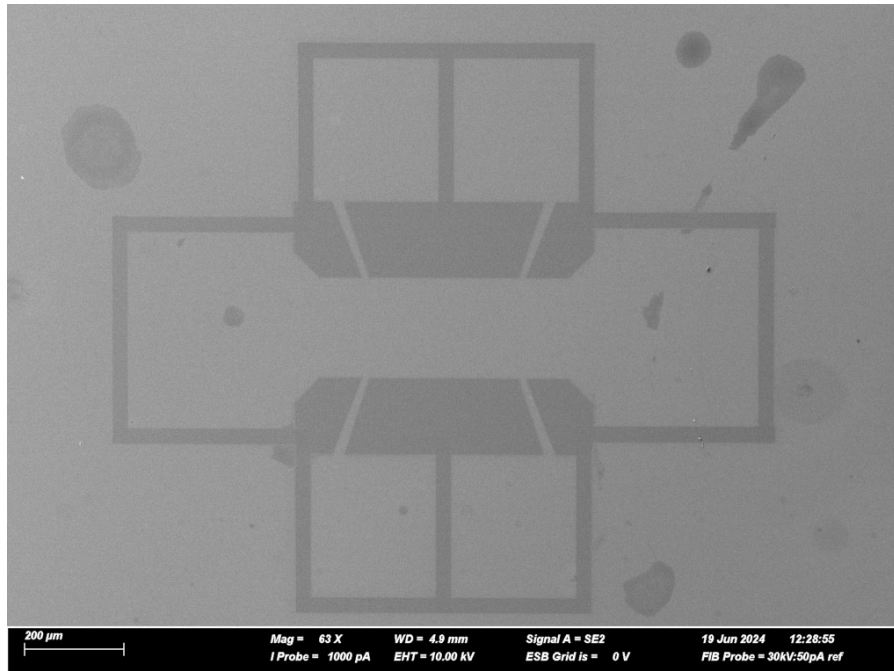
Eine Anwendung des FIB ist die Präparation von Lamellen für die Transmissions-elektronenmikroskopie (Kapitel 3.6). Dieser Prozess ist in Abbildung 3.8 anhand einiger SEM-Aufnahmen dokumentiert. Dabei wird mit dem SEM eine geeignete Stelle auf der Oberfläche eines Dünnsfilms gesucht. Anschließend wird dort eine Platin-Schicht mittels Gas Injection System deponiert. Zunächst wird der Elektronenstrahl für die Abscheidung verwendet und anschließend der Ionenstrahl bis eine Schichtdicke von  $\sim 3\text{ }\mu\text{m}$  erreicht ist. Diese Pt-Schicht dient dazu den darunterlie-



**Abbildung 3.8:** Grafische Darstellung der Lamellen-Präparation mit Lift-out (a), Transfer an den TEM-Halter (b), erstes Dünnen (c) und transparente Lamelle nach finalem Dünnen (d).

genden Dünnschicht bei den weiteren Arbeitsschritten vor Beschädigungen durch die Ga-Ionen zu schützen. Im nächsten Schritt wird eine Lamelle der Größe  $20 \times 1,5 \mu\text{m}$  mittels zweier Gräben aus dem Bereich herausgeschnitten. Mithilfe des Mikromanipulators wird die Lamelle anschließend an einen TEM-Probenhalter aus Kupfer transferiert, wo sie mit einer Platin-Schicht aus der GIS befestigt wird. Um eine Transparenz der Lamelle für die Elektronen im TEM zu erreichen, muss sie noch gedünnt werden. Dazu werden mit dem FIB Schnitte auf der Vorder- und Rückseite mit abnehmendem Strahlstrom bei 30 kV gemacht. Am Ende werden beide Seiten noch mit 5 kV und 2 kV gedünnt, um die Schäden durch die Galliumionen zu minimieren. Nach diesen letzten Schritten beträgt die Dicke der Lamelle noch etwa 20 – 50 nm und kann somit im TEM untersucht werden.

Die zweite Anwendung des FIB in dieser Arbeit ist das Strukturieren von Dünnschichten für elektrische Transportmessungen (Kapitel 3.4). Dazu können beliebige Formen in dem Programm *Smart FIB* definiert werden, die aus dem Film herausgeschnitten werden, sodass an diesen Stellen lediglich das isolierende Substrat übrig bleibt. Auf diese Weise wurden Hallstrukturen in die Dünnschichten geschnitten, die



**Abbildung 3.9:** SEM-Aufnahme einer Hallstruktur der Größe  $200 \times 300 \mu\text{m}$ , an der sowohl Hall-Effekt als auch Magnetwiderstand gemessen werden können.

standardmäßig eine Größe von  $200 \times 300 \mu\text{m}$  aufweisen und mit denen sowohl Hall- als auch Magnetwiderstand gemessen werden können. Ein Beispiel für eine solche Hallstruktur ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Vorteile gegenüber der klassischen Photolithografie bestehen vor allem darin, dass die Maße der Strukturen sehr einfach mit der Software angepasst werden können und dass die Strukturen nur einen kleinen Teil der Probe (etwa  $1 \text{ mm}^2$ ) einnehmen, wodurch der Rest weiterhin für andere Messmethoden zur Verfügung steht.

### 3.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) kann die Mikrostruktur von Dünnschichten auf atomarer Ebene untersucht werden. Dazu kommt in dieser Arbeit hochauflösende Rastertransmissionselektronenmikroskopie (HR-STEM) mit Hellfeld- und Dunkelfeldelektronen (BF und DF) zum Einsatz. Voraussetzung für die Untersuchung ist die Präparation einer Lamelle, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, welche mit einer Dicke von etwa  $20 - 50 \text{ nm}$  transparent für den Elektronenstrahl des TEM ist. Im HR-STEM wird die Probe entlang einer kristallografischen Achse orientiert und anschließend zur Bildgebung mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert, während Detektoren die Intensität der Elektronen nach Transmission durch die Probe unter verschiedenen Ablenkwinkeln messen. Auf diese Weise lassen sich Aufnahmen der Proben mit atomarer Auflösung anfertigen.

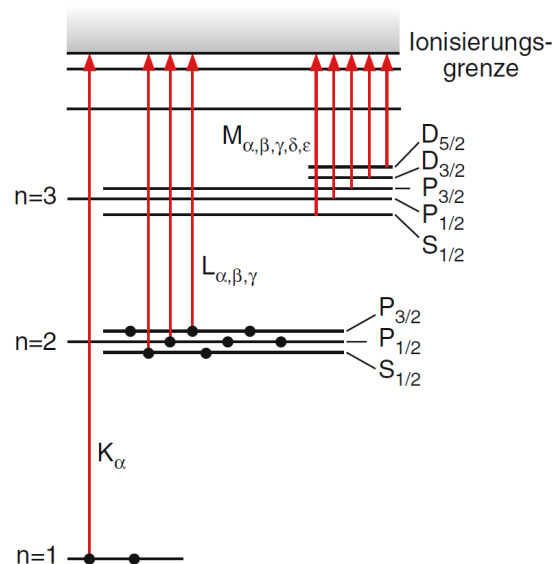
Zusätzlich können auch analytische Verfahren wie energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) verwendet werden, um die chemische Zusammensetzung der Proben orts aufgelöst zu analysieren.

Als Transmissionselektronenmikroskop kam ein JEM-ARM200F „NEOARM“ des Herstellers *JEOL* zum Einsatz. Dieses Mikroskop ist mit dem ASCOR  $C_s$ -Korrektor ausgestattet, welcher Abbildungsfehler der Elektronenlinsen ausgleicht. Dadurch kann eine Auflösung von bis zu  $70 \text{ pm}$  im scanning-Modus erreicht werden. Der Elektronenstrahl wird durch eine kalte Feldemissionskathode erzeugt und mit einer Hochspannung von  $200 \text{ kV}$  beschleunigt. Anschließend wird dieser durch ein System elektronenoptischer Linsen geformt und auf die Probe fokussiert. Die Bildgebung erfolgt beim Abrastern über verschiedene BF- und DF-Detektoren. Das Mikroskop verfügt außerdem über einen EDX-Detektor und ein EELS-Spektrometer.

### 3.7 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) werden Röntgenphotonen eingesetzt, um Proben elementspezifisch zu untersuchen. So können mit verschiedenen Polarisationszuständen die elektrischen oder magnetischen Eigenschaften eines Elements innerhalb des Materialsystems bestimmt werden. Für XAS wird eine Röntgenquelle mit variabler Energie benötigt, um die Absorptionsspektren messen zu können, weshalb in der Regel Synchrotronstrahlung zum Einsatz kommt.

Die Technik basiert auf der Absorption von Röntgenphotonen durch die Atome der Probe, wodurch Elektronen aus den inneren Schalen in unbesetzte Zustände oder ins Kontinuum angeregt werden. Röntgenabsorptionsspektren eines jeden Elements weisen starke Sprünge bei bestimmten Energien auf, die charakteristisch für dieses spezifische Element sind. Diese Absorptionskanten treten auf, wenn die Energie der absorbierten Photonen genau ausreicht, um Elektronen aus einer inneren Schale in unbesetzte Zustände anzuregen, was in Abbildung 3.10 dargestellt ist. Die verschiedenen Kanten werden danach bezeichnet, in welchem Zustand sich das Elektron vor der Anregung befunden hat. Als K-Kante werden angeregte Elektronen aus dem  $1s$ -Zustand bezeichnet, als L-Kante angeregte Elektronen aus den  $2s$ -

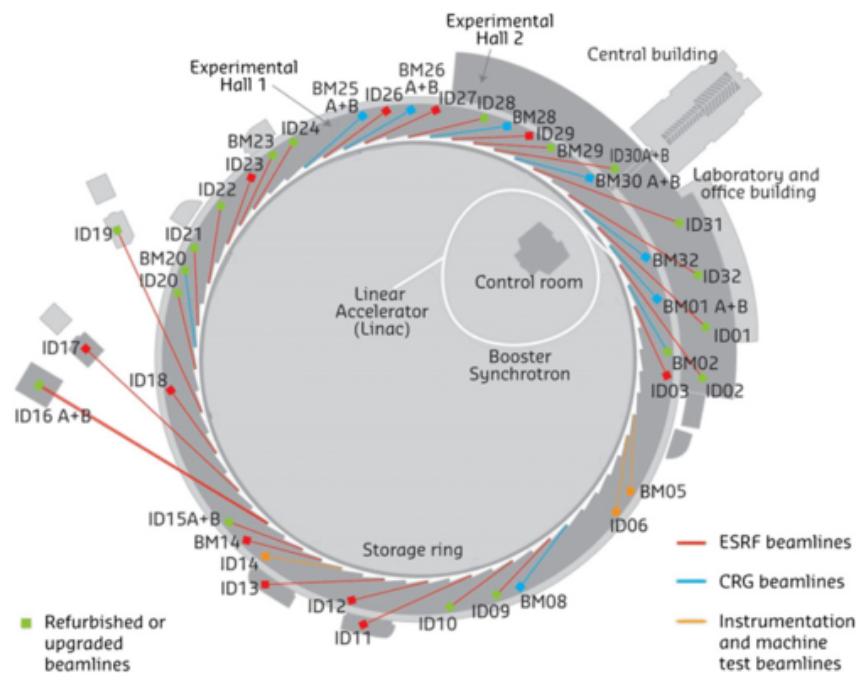


**Abbildung 3.10:** Darstellung der Absorptionskanten mit zugehörigen Bezeichnungen als Übergänge aus den atomaren Energieniveaus [21].

und  $2p$ -Zuständen und als M-Kante Elektronen aus den  $3s$ -,  $3p$ - und  $3d$ -Zuständen [81].

Die XAS-Messungen wurden am ESRF in Grenoble durchgeführt, dessen Aufbau in Abbildung 3.11 schematisch dargestellt ist. Es kommt ein linearer Vorbeschleuniger (LINAC) zum Einsatz, in dem der Elektronenstrahl erzeugt und auf eine Energie von 200 MeV beschleunigt wird. Anschließend wird dieser im Booster-Synchrotron mit einem Umfang von 300 m auf 6 GeV beschleunigt. Von dort werden die Elektronen mit dieser Energie in den Speicherring mit 884 m Umfang gefüllt, sodass darin ein Strom von 200 mA erreicht wird [82, 83]. Vom Speicherring gehen die verschiedenen Beamlines tangential nach außen ab.

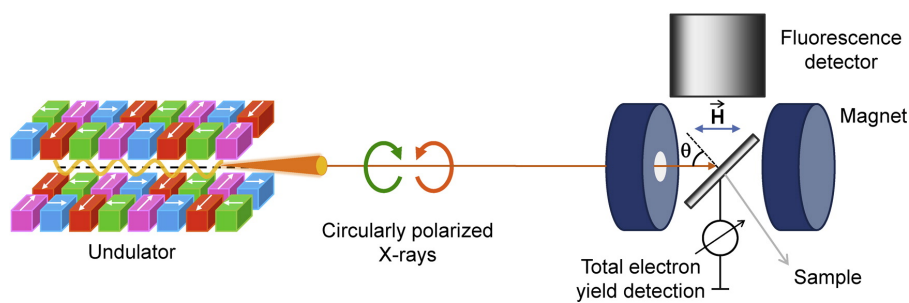
Die Synchrotronstrahlung für die verwendete Beamline ID12 wird mit Undulatoren erzeugt. Diese ermöglichen eine hohe Brillanz bei variabler Polarisierung und Energie der erzeugten Strahlung [85]. Um daraus einen monochromatischen Strahl zu formen, kommt ein gekühlter Doppelkristall-Monochromator aus Si(111) zum Einsatz. An dieser Beamline kann die Polarisierung der Röntgenstrahlung linear und zirkular eingestellt werden und ihre Energie im Bereich 2,05 – 15 keV variiert



**Abbildung 3.11:** Aufbau des ESRF mit Linearbeschleuniger und Booster-Synchrotron im Inneren des Speicherrings, von dem die verschiedenen Beamlines abgehen [84].

werden [86]. Dies ermöglicht es, die erforderliche harte Röntgenstrahlung für die Messung der Ir L-Absorptionskanten zu erzeugen, die bei  $L_2 = 12,824 \text{ keV}$  und  $L_3 = 11,215 \text{ keV}$  liegen [87].

An der Beamline ID12 stehen mehrere Versuchsaufbauten für Röntgenspektroskopie zur Verfügung. Der Großteil der Messungen wurde in einem XMCD-Setup durchgeführt. In Abbildung 3.12 ist ein solcher Versuchsaufbau dargestellt. Die vom Undulator erzeugte Röntgenstrahlung kann wahlweise links oder rechts zirkular polarisiert werden. Die Probe befindet sich in einem Magneten und ist um einen Winkel von  $15^\circ$  in den Röntgenstrahl geneigt. Die Absorptionsspektren werden durch Fluoreszenzmessungen aufgenommen [88]. Diese Technik beruht darauf, dass die unbesetzten Zustände nach der Absorption von Elektronen aus höher liegenden Zuständen wieder aufgefüllt werden. Die dabei frei werdende Energie kann in Form eines emittierten Röntgenphotons abgegeben werden. Diese Röntgenstrahlung wird mit zwei Siliziumdriftdetektoren gemessen, vor denen eine  $50 \mu\text{m}$  dicke Aluminiumfolie platziert ist, um die Signale von den leichteren Elementen aus den Proben zu unterdrücken. Aus der so gemessenen Intensität kann das energieabhängige Absorptionsspektrum durch Variation der Energie des Röntgenstrahls gebildet werden. Sämtliche Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Fabrice Wilhelm vor Ort am ESRF durchgeführt.



**Abbildung 3.12:** Darstellung eines Aufbaus zur Messung von XMCD. Mit dem Undulator wird die benötigte Röntgenstrahlung erzeugt, deren Polarisation zwischen links und rechts zirkular variiert werden kann. Die Probe befindet sich in einem Magneten und die Messung erfolgt wahlweise über einen Fluoreszenzdetektor oder über die Elektronenausbeutemethode [89].

### 3.7.1 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

Bei Messungen der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) wird ein kleiner Energiebereich hinter den Absorptionskanten gemessen. Darin befinden sich Informationen über die elektronische Struktur wie den Oxidationszustand oder die Koordination des betrachteten Elements [81, 90].

Darüber hinaus kann diese Technik auch zusammen mit XMCD Messungen (siehe Abschnitt 3.7.2) verwendet werden, um die magnetischen Eigenschaften eines Elements innerhalb der Probe zu untersuchen. Auf diese Weise wurden in dieser Arbeit die magnetischen Eigenschaften der Iridium Atome in den Proben zu untersucht. Dazu wurden Messungen an den Ir  $L_{2,3}$  Absorptionskanten durchgeführt.

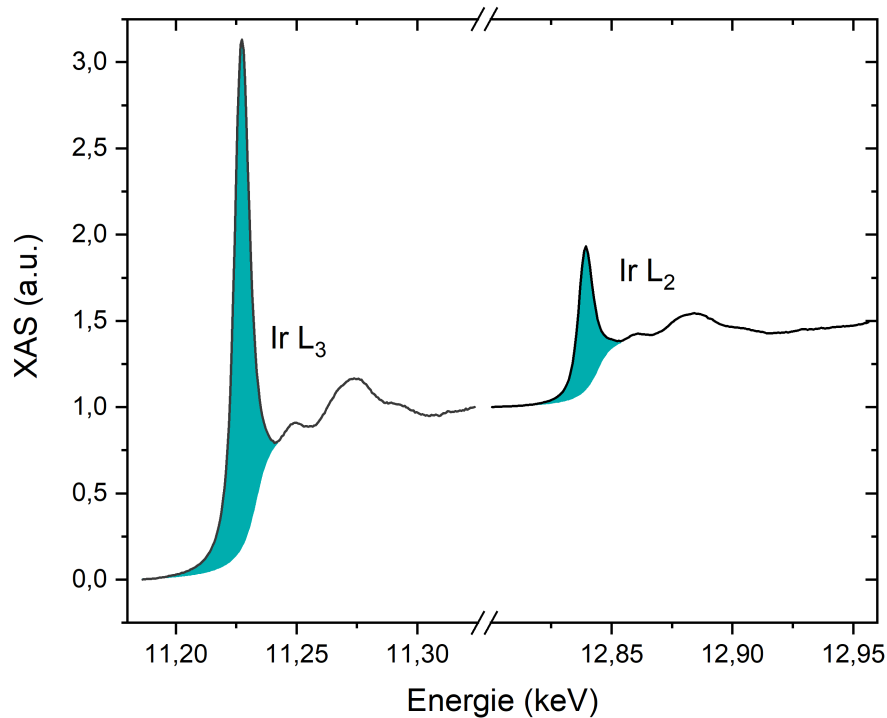
Eine beispielhafte XANES Messung an Iridium ist in Abbildung 3.13 dargestellt, um die Auswertung dieser Messungen zu erläutern. Die Spektren beider Absorptionskanten werden von null vor der Kante bis eins hinter der Kante skaliert. Anschließend wird das  $L_2$ -Signal durch den Faktor 2,15 geteilt, welcher sich aus der Besetzung der  $2p_{3/2}$ - und  $2p_{1/2}$ -Zustände und einer Korrektur der Intensität aufgrund der unterschiedlichen Energien von  $L_2$  und  $L_3$  zusammensetzt [91]. Nach dieser Skalierung wird die Intensität vor dem Einsetzen der  $L_2$ -Kante auf den Wert eins verschoben, sodass sie sich genau an das Signal von  $L_3$  anschließt.

Beide Spektren weisen deutliche Maxima zu Beginn der Kante auf. Diese entsprechen den Übergängen von Elektronen aus den  $2p$ -Zuständen in unbesetzte  $5d$ -Zustände. Die Position dieser Maxima hängt mit dem Oxidationszustand von Iridium zusammen, da dieser den Abstand der Ir-O Bindung beeinflusst und damit auch die benötigte Energie für das Auftreten der Übergänge [92]. Liegen mehr (weniger) Elektronen in den  $5d$ -Zuständen von Iridium vor, so kommt es zu einer Verschiebung hin zu niedrigeren (höheren) Energien [93].

Daneben treten noch Übergänge ins Kontinuum auf. Damit aus diesen Spektren die Intensität der Übergänge in die  $5d$ -Zustände bestimmt werden kann, muss das Signal der Kontinuums-Übergänge abgezogen werden. Dazu wird an beide Spektren ein Hintergrund in Form von einer Stufenfunktion

$$I_{\text{kont}}(E) = b \cdot \left[ \frac{\pi}{2} + \arctan \left( \frac{E - E_0}{w} \right) \right] \quad (3.14)$$

angepasst [94, 95]. Dabei ist  $b$  ein Skalierungsfaktor und  $w$  die Breite der Stufe.



**Abbildung 3.13:** Beispiel einer XANES Messung an den Ir  $L_{2,3}$ -Absorptionskanten. Die Messungen sind skaliert und eine Stufenfunktion wurde an beide Kanten angepasst, um die Übergänge ins Kontinuum zu korrigieren. Die markierten Flächen stellen die Intensitäten dar, die per Integral bestimmt werden.

Die Energien der  $L_{2,3}$  Kanten werden durch  $E_0$  so verschoben, dass die Spektren genau übereinander liegen. Die Breite der Stufenfunktion wurde für alle Fits mit  $w = 5$  eV festgelegt. Die Intensität der Absorptionskanten  $I_{L_{2,3}}^{\text{XAS}}$  wird als Integral der Messdaten abzüglich des Hintergrunds  $I_{\text{kont}}$  berechnet. Dies entspricht den Flächen, die in Abbildung 3.13 farblich markiert sind.

Aus den XANES Messungen an Ir  $L_{2,3}$  lässt sich die Anzahl der Löcher  $n_h$  in den  $5d$ -Zuständen vom Iridium bestimmen. Die Intensität der Absorptionskanten in den Spektren ist proportional zur Anzahl der Löcher, da diese den Übergängen der angeregten  $2p$ -Elektronen in die unbesetzten  $5d$ -Zustände und somit den Löchern entsprechen. Daher gilt mit Verwendung der Proportionalitätskonstante  $\alpha$  [96, 97]

$$n_h = \alpha \cdot (I_{L_3}^{\text{XAS}} + I_{L_2}^{\text{XAS}}). \quad (3.15)$$

Daneben kann aus den XANES-Messungen das *branching ratio* (BR) nach den

SOC-Summenregeln bestimmt werden [98]. Dieser Wert ist proportional zum winkelabhängigen Teil des SOC-Operators. Das BR lässt sich aus den Intensitäten der Absorptionskanten wie folgt bestimmen

$$\text{BR} = \frac{I_{L_3}^{\text{XAS}}}{I_{L_3}^{\text{XAS}} + I_{L_2}^{\text{XAS}}} = \frac{2}{3} - \frac{\langle \sum_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \rangle}{3 \langle n_h \rangle}, \quad (3.16)$$

wobei  $\langle \sum_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \rangle$  den Erwartungswert des winkelabhängigen Teils des Spin-Bahn Operators beschreibt [91]. Wenn die SOC vernachlässigbar ist, dann liegt der Erwartungswert bei  $\text{BR} = 2/3$  [98–100].

Neben den Messungen am Iridium wurden außerdem XANES-Messungen an der Ca K Absorptionskante (Ca K= 4,038 keV) durchgeführt [87]. Diese können verwendet werden, um den Calcium Gehalt der Proben zu bestimmen. Dazu wird das XAS Signal jeder Probe in einem Bereich hinter der Absorptionskante gemittelt und auf die Schichtdicke der jeweiligen Probe normiert. Dies wird zusätzlich zu den substituierten Proben auch an SIO und CIO Dünnschichten durchgeführt. Diese fungieren als Referenzen für  $x = 0$  und  $x = 1$ , anhand derer der Calcium-Gehalt der verschiedenen substituierten Dünnschichten bestimmt werden kann.

### 3.7.2 Zirkularer magnetischer Röntgendichroismus

Der zirkulare magnetische Röntgendichroismus (XMCD) beschreibt die polarisationsabhängige Absorption von zirkular polarisierter Röntgenstrahlung an magnetischen Atomen. Aus den Absorptionsspektren von links- und rechts-zirkular polarisierter Röntgenstrahlung lassen sich die magnetischen Eigenschaften spezifischer Elemente ermitteln [101]. Mit Hilfe der Summenregeln lassen sich das magnetische Spin- und Bahnmoment bestimmen [102, 103].

Es wurden XMCD Messungen an sechs Proben mit unterschiedlicher Calcium-Substituierung  $x$  angefertigt, um deren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen. Dazu wurden jeweils zwei Proben mit Leitsilber auf einen Probenhalter geklebt, bei dem die Röntgenstrahlung in einem Einfallswinkel von  $15^\circ$  auf die Probenoberflächen trifft. Dieser wurde in einen Messaufbau an der Beamline ID12 mit Helium-Kryostat und supraleitendem 8 T-Magneten eingebaut, dessen Feld parallel zum Röntgenstrahl orientiert ist. Im Kryostat wurden die Proben ohne angelegtes Magnetfeld auf eine Temperatur von etwa  $T = 3 \text{ K}$  abgekühlt. Nach

dem Kühlvorgang wurde zunächst ein XAS Spektrum an der Ir L<sub>3</sub> Absorptionskante aufgenommen. Anschließend wurden an dieser Kante XMCD Messungen bei Magnetfeldern von  $\mu_0 H = \pm 6$  T durchgeführt, wobei jeweils das Differenzspektrum von links und rechts zirkular-polarisierter Röntgenstrahlung aufgenommen wurde. Die beiden Richtungen des Magnetfelds werden verwendet, um das Auftreten von möglichen experimentellen Artefakten zu unterdrücken [91]. Die Anzahl der aufgenommenen Spektren pro Feldrichtung beträgt dabei 14 – 20, welche anschließend für ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis in der Auswertung unter Ausschluss starker Ausreißer gemittelt werden. Diese Messungen wurden anschließend bei drei Proben an der Ir L<sub>2</sub> Absorptionskante wiederholt. Da das XMCD-Signal an dieser Kante vernachlässigbar klein ist, wurde aus Zeitgründen bei den anderen Proben auf diese Messung verzichtet.

Zusätzlich wurden magnetfeldabhängige XMCD Messungen durchgeführt, um die magnetische Hysterese der Proben zu bestimmen. Dazu wird das Maximum des zuvor gemessenen XMCD Spektrums bei  $T = 3$  K bestimmt und anschließend bei dieser Energie eine feldabhängige Messung der XMCD-Intensität im Bereich  $\mu_0 H = \pm 6$  T durchgeführt.

Aus den XMCD Messungen kann das magnetische Spin-Moment  $M_s$  und Bahnmoment  $M_L$  pro Iridium Atom mit den magneto-optischen Summenregeln bestimmt werden [102, 103]. Es gilt

$$M_s = -n_h \cdot \frac{I_{L_3}^{\text{XMCD}} - 2I_{L_2}^{\text{XMCD}}}{I_{L_3}^{\text{XAS}} + I_{L_2}^{\text{XAS}}} \quad (3.17)$$

$$M_L = -\frac{2}{3}n_h \cdot \frac{I_{L_3}^{\text{XMCD}} + I_{L_2}^{\text{XMCD}}}{I_{L_3}^{\text{XAS}} + I_{L_2}^{\text{XAS}}}, \quad (3.18)$$

wobei  $n_h$  die Anzahl der Löcher in den 5*d*-Zuständen pro Iridium Atom beschreibt [104–106]. Die Intensität der XMCD Signale  $I_{L_{2,3}}^{\text{XMCD}}$  wird als Integral des Spektrums um die jeweilige Absorptionskante herum bestimmt. Dieser Wert wird anschließend auf die gleiche Weise skaliert wie die XAS Messungen.

### 3.7.3 Linearer Röntgendichroismus

Beim linearen Röntgendichroismus (XLD) wird die Absorption von linear polarisierter Röntgenstrahlung untersucht. Dabei wird die Differenz von senkrechter und paralleler Polarisationsrichtung relativ zur Probenoberfläche bestimmt. Diesem Effekt können zwei verschiedene Mechanismen zugrunde liegen.

Liegt ein magnetisches Material vor, so spricht man vom magnetischen linearen Röntgendichroismus (XMLD), mit dem die magnetischen Eigenschaften untersucht werden können. Im Gegensatz zu XMCD eignet sich diese Technik für die Untersuchung von Antiferromagneten [107, 108].

Die zweite Variante ist der natürliche lineare Röntgendichroismus (XNLD), welcher in anisotropen nicht magnetischen Materialien auftritt [109, 110]. Diesem Effekt liegen verschiedene Arten der Multipolübergänge zugrunde [111–113].

Mit XNLD wird die elektronische Struktur und die orbitale Besetzung der  $5d$ -Zustände gemessen. Aus den Messungen lässt sich die Anisotropie des Kristallfelds bestimmen, wobei theoretische Rechnungen aufgrund der Komplexität der möglichen Übergänge benötigt werden [109, 114–117]. Außerdem kann die Besetzung der Orbitale aus diesen Messungen bestimmt werden [118–121].

Es wurden bei sechs Proben mit verschiedenen Calcium-Substitutionsleveln XLD-Messungen an der Ir  $L_3$  Absorptionskante aufgenommen. Dazu kam ein anderer Messaufbau als zuvor für die XMCD Messungen zum Einsatz. In diesem wurden die Messungen bei Raumtemperatur und ohne angelegtes Magnetfeld durchgeführt. Bei diesen Bedingungen wird keine magnetische Ordnung erwartet, was den magnetischen linearen Dichroismus unterdrücken sollte, sodass nur ein natürlicher linearer Dichroismus auftritt, mit dem die Anisotropie der elektrischen  $5d$ -Zustände vom Iridium bestimmt werden kann.

## Kapitel 4

---

### Effekte der Substitution in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{IrO}_3$

---

Ein vielversprechendes Verfahren, um die Eigenschaften von Strontiumiridat zu verändern, ist die Erzeugung von chemischen Druck durch Substitution. In dieser Arbeit wird dieses Verfahren in Kombination mit epitaktischer Verspannung auf  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{IrO}_3/\text{STO}(001)$  Dünnschichten angewandt, um erstmalig systematisch den Effekt der Substitution auf die physikalischen Eigenschaften dieses Materialsystems zu untersuchen.

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse beschrieben, welche bei der Substitution von Strontium durch Calcium auftreten, mit dem Ziel die strukturellen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften über den gesamten Substitutionsbereich  $0 \leq x \leq 1$  hinweg zu analysieren. Es erfolgt zunächst eine Einführung in die verschiedenen verwendeten Materialsysteme und in ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften. Im Anschluss wird die Probenherstellung der Ausgangsmaterialien und der substituierten Dünnschichten beschrieben. Die substituierten Proben werden danach zunächst hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften charakterisiert. Anschließend werden die elektrischen Transporteigenschaften temperatur- und magnetfeldabhängig untersucht. Die elektronische Struktur der Dünnschichten wird mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie analysiert. Abschließend werden die magnetischen Eigenschaften anhand von XMCD Messungen ermittelt.

Ludwig Scheuchenpflug hat an der Herstellung und Charakterisierung der in dieser Arbeit vorgestellten Proben im Rahmen seiner Masterarbeit mitgewirkt.

## 4.1 Verwendete Materialsysteme

Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die Eigenschaften der verwendeten Materialsysteme. Es erfolgt eine Orientierung am aktuellen Stand der Forschung in der Literatur. Dabei wird insbesondere auf die Aspekte eingegangen, die im Hinblick auf die Ergebnisse dieser Arbeit relevant sind.

Zunächst erfolgt ein kurzer Überblick über Strontiumtitanat, das als Substrat zum Einsatz kommt. Anschließend werden die Eigenschaften von Strontiumiridat und Calciumiridat in ihren verschiedenen Varianten beschrieben. Beide bilden zusammen den Ausgangspunkt für die Substitutionsserie. Auf das substituierte System beider Materialien wird zum Schluss eingegangen, wobei es bisher wenige Untersuchungen in der Literatur zu finden gibt.

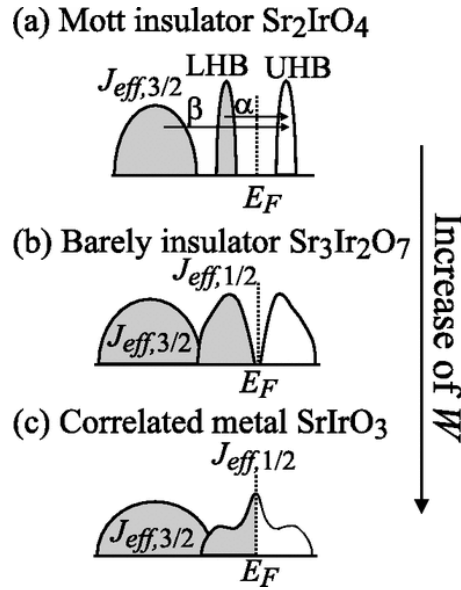
### 4.1.1 Strontiumtitanat

$SrTiO_3$  (STO) ist ein weit verbreitetes Substrat für die Herstellung zahlreicher Dünnschichten mit Perowskit-Struktur. Es weist die kubische Perowskit-Struktur  $Pm\bar{3}m$  mit einer Gitterkonstante von  $a = 3,905 \text{ \AA}$  auf [122]. Bei einer Temperatur von 105 K tritt ein struktureller Phasenübergang zu einer verzerrten tetragonalen Phase  $I4/mcm$  auf [123]. Außerdem zeigt STO diamagnetisches [124] und elektrisch isolierendes Verhalten mit einer Bandlücke von 3,25 eV [125].

### 4.1.2 Strontiumiridat

$SrIrO_3$  (SIO) tritt in zwei verschiedenen Kristallstrukturen auf. Bei Umgebungsdruck kristallisiert es in einer monoklinisch verzerrten hexagonalen 6H Kristallstruktur ( $a = 5,60401 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,6256 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,1834 \text{ \AA}$  und  $\beta = 93,202^\circ$ ) mit der Raumgruppe  $C2/c$  [126]. Es ist ein Metall, das Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten zeigt und sich in der Nähe einer ferromagnetischen Instabilität befindet [127].

Wird die Synthese von  $SrIrO_3$  bei hohem Druck durchgeführt ( $p > 2 \text{ GPa}$  [128]), so bildet sich hingegen die orthorhombische Perowskit-Struktur ( $Pv$ ) mit der Raumgruppe  $Pbnm$  und den Gitterkonstanten  $a = 5,60075 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,57115 \text{ \AA}$  und  $c = 7,89601 \text{ \AA}$  aus [129]. Dies ist das letzte Mitglied ( $n = \infty$ ) in der Ruddlesden-Popper Serie  $Sr_{n+1}Ir_nO_{3n+1}$ . Innerhalb dieser kommt es zu einem elektrischen und magnetischen Phasenübergang von den isolierenden verkippten Antiferromagneten



**Abbildung 4.1:** Bandschema des Systems  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ . Durch die starke SOC bilden sich die zwei  $J_{\text{eff},1/2}$  und  $J_{\text{eff},2/3}$  Bänder aus. Mit zunehmender Bandbreite treten der Mott-Isolator  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  (a), das knapp isolierende  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  (b) und das korrelierte Metall  $\text{SrIrO}_3$  (c) auf [7].

$\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  ( $n = 1$ ) und  $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$  ( $n = 2$ ) hin zum metallischen Paramagneten  $\text{SrIrO}_3$ . Dieses Verhalten wird mit einer Zunahme der Bandbreite  $W$  aufgrund der steigenden Dreidimensionalität erklärt, was in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Bei kleiner Bandbreite des  $J_{\text{eff}} = 1/2$  Bands reicht die relativ kleine Coulomb-Abstoßung  $U$  aus, um es in zwei getrennte Bänder aufzuspalten und somit einen Mott-Isolator zu erzeugen [7, 130].

Die Eigenschaften dieser Iridate werden maßgeblich von der starken SOC bestimmt, die etwa  $\xi_{\text{SOC}} \sim 0,4 \text{ eV}$  beträgt, und damit von vergleichbarer Größe wie die Coulomb-Abstoßung der  $5d$ -Elektronen  $U \sim 0,5 \text{ eV}$  ist [131]. Die SOC spaltet das  $t_{2g}$ -Band in ein  $J_{\text{eff}} = 3/2$  und ein  $J_{\text{eff}} = 1/2$  Band auf, wobei das erste voll und das zweite halb besetzt ist. Da das  $J_{\text{eff},1/2}$  Band im SIO aufgrund seiner großen Bandbreite nicht aufgespalten wird, ist dieses Material ein korreliertes Metall [7]. Es zeigt Pauli-Paramagnetismus und semimetallisches Verhalten [129].

Untersuchungen an SIO zeigen allerdings eine unerwartet kleine Bandbreite, was gegen diesen Parameter als Erklärung für den MIT in  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$  spricht. Stattdessen wird ein Mischen der  $J_{\text{eff},1/2}$  und  $J_{\text{eff},3/2}$  Zustände beobachtet. Dies spricht gegen die Beschreibung des Systems im starken SOC Limit, was eine komplette

Aufspaltung dieser Zustände bewirken würde [132, 133].

Aufgrund der unerwartet niedrigen Leitfähigkeit von SIO wird erwartet, dass es sich nah an einem Metall-Isolator-Übergang befindet. Dieser könnte mithilfe von externen Parametern wie Verspannung oder chemischem Druck ausgelöst werden. Dabei könnten auch neue magnetische oder andere unkonventionelle Grundzustände auftreten [13, 131, 134–136].

Neben der theoretischen Vorhersage von magnetischen Grundzuständen in SIO gibt es dazu bereits erste experimentelle Beobachtungen. In Heterostrukturen verschiedener ferromagnetischer  $3d$ -Übergangsmetalloxide mit SIO kommt es zu einem *Proximity Induced* Ferromagnetismus in den SIO Schichten [137–140]. Dabei findet an den Grenzflächen ein Ladungstransfer von Elektronen aus dem SIO in den Ferromagneten statt. In Verbindung mit der ferromagnetischen Ordnung kommt es im SIO zum Auftreten eines starken anomalen Hall-Effekts, der sich durch das Anlegen eines elektrischen Feldes beeinflussen lässt [141].

SIO ist darüber hinaus aufgrund seiner topologischen Eigenschaften interessant. Für die Bandstruktur wurden Dirac-Knoten nahe der Fermi-Energie vorhergesagt, die zur Entstehung topologischer metallischer und isolierender Phasen führen könnten [136, 142–144].

Die orthorhombische Phase von SIO kann durch epitaktische Stabilisierung ohne Hochdrucksynthese realisiert werden, indem Dünnschichten auf geeigneten Substraten deponiert werden [132, 145, 146]. Dies wird auch in dieser Arbeit in Form von  $SrIrO_3$  Dünnschichten auf STO(001) Substraten angewandt. Dabei kann die orthorhombische Struktur nach Gleichung 2.2 mit einer pseudo-kubischen Einheitszelle  $a_{pc} = 3,95 \text{ \AA}$  angenähert werden. Die Gitterfehlpassung von SIO beträgt  $f_{SIO} = 1,15 \%$  zum STO-Substrat.

In Dünnschichten von SIO wird ein Metall-Isolator-Übergang (MIT) beobachtet. Dieser kann sowohl aufgrund einer reduzierten Schichtdicke als auch verspannungsinduziert aufgrund der Wahl des Substrats auftreten. Dabei liegen zwei verschiedene Mechanismen zugrunde. Geringe Schichtdicken führen zu steigender Unordnung und damit zu einem Anderson MIT. Hohe Verspannungen verändern zusätzlich die Korrelation und können einen Mott-Anderson MIT erzeugen [8–11, 147].

### 4.1.3 Calciumiridat

$\text{CaIrO}_3$  (CIO) tritt in zwei verschiedene orthorhombische Kristallstrukturen auf [148]. Die stabile Phase ist die Post-Perowskit-Struktur ( $pPv$ ) mit der Raumgruppe  $Cmcm$ , in welcher die  $\text{IrO}_6$ -Oktaeder zweidimensionale Lagen bilden, die von Ca-Atomen getrennt werden [149]. Die Gitterparameter der  $pPv$ -Struktur betragen  $a = 3,147 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,866 \text{ \AA}$  und  $c = 7,302 \text{ \AA}$  [150]. Es ist ein antiferromagnetischer Isolator ( $T_N = 115 \text{ K}$  [151]) mit verkippten Spins, wodurch ein kleines effektives magnetisches Moment von  $0,07 \mu_B/\text{Ir}$  auftritt [152].

Die zweite metastabile Phase von  $\text{CaIrO}_3$  ist die orthorhombische Perowskit-Struktur ( $Pv$ ) mit der Raumgruppe  $Pbnm$  und den Gitterkonstanten  $a = 5,35046 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,59291 \text{ \AA}$  und  $c = 7,67694 \text{ \AA}$  [153]. Dabei handelt es sich um einen Pauli-Paramagneten, der semimetallisches Verhalten [154, 155] aufgrund hoch mobiler Dirac-Elektronen nahe der Fermi-Energie zeigt [156–159]. Zum Ladungstransport tragen sowohl Elektronen als auch Löcher bei [160].

Die Perowskit-Struktur von CIO kann in Dünnschichten ebenfalls mittels epitaktischer Stabilisierung auf verschiedenen Substraten realisiert werden [160–162]. Im Rahmen dieser Arbeit wird dies durch das Wachstum auf  $\text{STO}(001)$  Substraten erreicht. Die pseudo-kubische Gitterkonstante von CIO beträgt  $a_{pc} = 3,86 \text{ \AA}$ , was zu einer Gitterfehlanpassung von  $f_{\text{CIO}} = -1,15 \%$  führt.

### 4.1.4 Substituiertes $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{IrO}_3$

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss der Substitution von Strontium durch Calcium in Iridat-Perowskiten der Form  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{IrO}_3$  (SCIO) untersucht. Im Folgenden gibt es einen Überblick über den Stand der Forschung zu diesem Materialsystem.

Bisher konnten mittels Hochdrucksynthese polykristalline Proben mit phasenreiner Perowskit-Struktur im Bereich  $x \leq 0,3$  hergestellt werden. Dabei ändern sich die Gitterkonstanten mit steigendem  $x$  linear, wie es nach der Vegard'schen Regel erwartet wird. Bei hohen Calcium-Konzentrationen ( $x \geq 0,8$ ) tritt die reine Post-Perowskit-Phase auf. In dem dazwischen liegenden Bereich von  $x$  kommt es zur Bildung von Mischphasen [153].

In dünnen Filmen kann die Perowskit-Struktur durch epitaktisches Wachstum auf geeigneten Substraten stabilisiert werden. Bisher wurden lediglich Proben mit

$x = 0,5$  untersucht, in denen beim Wachstum auf STO(001) Substraten monoklinische Verzerrungen auftreten [163]. Die Filme auf diesen Substraten weisen außerdem ein isolierendes Verhalten auf. Der Vergleich mit den reinen Materialien SIO und CIO zeigt, dass sich die Eigenschaften durch den chemischen Druck per Substitution ändern lassen. Auch der Verspannungszustand aufgrund der Wahl des Substrats zeigt deutliche Auswirkungen auf die Eigenschaften der substituierten Dünnschichten, was sich anhand eines Metall-Isolator-Übergangs zeigt [161].

Darüber hinaus wurden Übergitter der Form  $Sr_{0,5}Ca_{0,5}IrO_3/SrTiO_3$  auf STO(111)-Substraten untersucht. Hier liegen die Iridium Atome in einer gebogenen Honigwaben-Struktur vor. Wird die Schichtdicke des Iridats innerhalb der Heterostrukturen reduziert, so entsteht ein magnetisch geordneter und elektrisch isolierender Grundzustand [164].

## 4.2 Probenherstellung

Ein zentraler Aspekt dieser Arbeit stellt die Probensynthese mit der MAD-Technik dar. Dabei sind die Wachstumsparameter entscheidend für die Qualität der Dünnschichten. Daher wird im Folgenden die Probenherstellung der verschiedenen Materialsysteme erläutert. Zu Beginn gibt es einen Überblick über die Einstellung der Ausgangsmaterialien  $SrIrO_3$  und  $CaIrO_3$ . Hier werden die optimierten Wachstumsparameter und Eigenschaften der Dünnschichten erläutert. Anschließend folgt ein Überblick über die Herstellung der substituierten Proben.

### 4.2.1 Einstellung der Ausgangsmaterialien $SrIrO_3$ und $CaIrO_3$

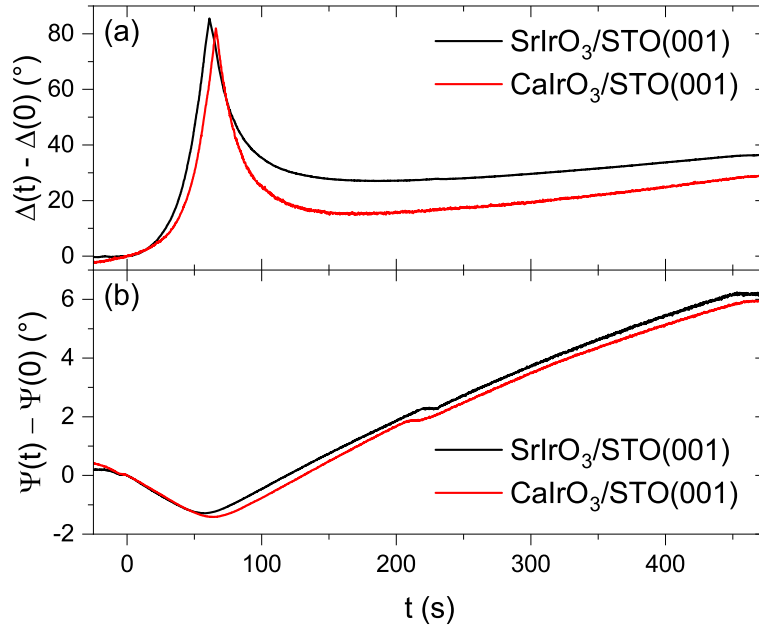
Um den Effekt der Calcium Substitution in Dünnschichten der Form  $Sr_{1-x}Ca_xIrO_3$  untersuchen zu können, müssen zunächst die Wachstumsparameter der Ausgangsmaterialien  $SrIrO_3$  und  $CaIrO_3$  optimiert werden. Anschließend können Proben mit einer beliebigen Calcium Konzentration  $x$  hergestellt werden. Im Folgenden werden die Wachstumsparameter und die physikalischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien SIO und CIO beschrieben.

Basierend auf vorherigen Arbeiten mit der MAD-Technik wurde für alle Proben eine Lösung mit einer Konzentration von  $c_{Ir} = 0,02$  mol/l des Iridium-Präkursors in 3 ml DMF verwendet [30]. Für SIO wurde als Ausgangspunkt ein Präkurso-

**Tabelle 4.1:** Syntheseparameter der optimierten Einstellschichten von SIO und CIO.

Probe	$\kappa_{\text{Sr,Ca/Ir}}$	$T_{\text{Dep}}$ [°C]	$v_{\text{Dep}}$ [SPS]	$V_{\text{Dep}}$ [ $\mu\text{l}$ ]
SIO	0,91	720	200	1000
CIO	0,94	720	200	1000

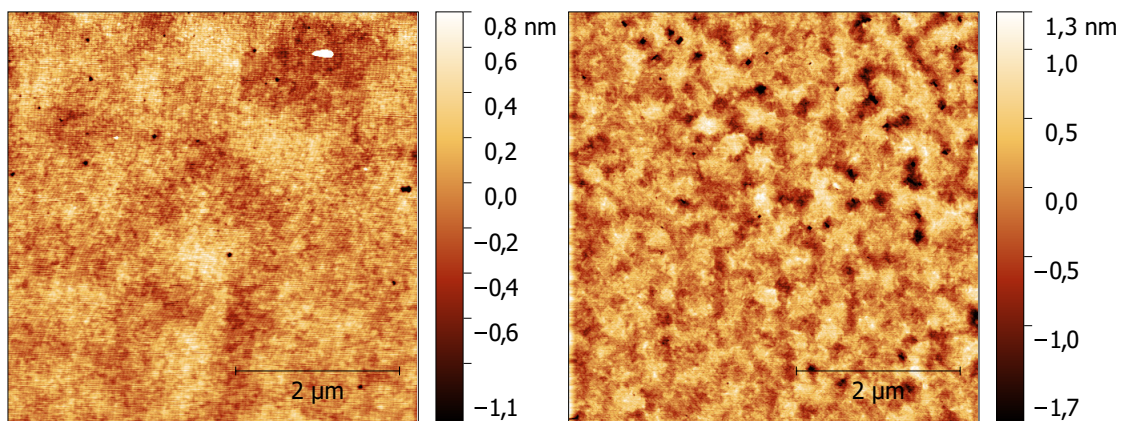
renverhältnis von  $\kappa_{\text{Sr/Ir}} = 0,8$  gewählt, basierend auf der Arbeit von Sven Esser [64]. Ausgehend davon wurden für beide Materialsysteme die Parameter  $\kappa_{\text{Sr/Ir}}$  bzw.  $\kappa_{\text{Ca/Ir}}$ , die Depositionstemperatur  $T_{\text{Dep}}$  und die Depositionsrate  $v_{\text{Dep}}$  einzeln variiert, um die optimalen Wachstumsbedingungen für die Dünnschichten zu finden. Das Depositionsvolumen  $V_{\text{Dep}}$  betrug dabei konstant  $1000 \mu\text{l}$ , was einer Schichtdicke im Bereich von  $d = 20 - 25 \text{ nm}$  entspricht. Die Qualität der Filme wurde anhand ihrer Rauigkeit im AFM, ihrer Gitterkonstante im XRD und ihres temperaturabhängigen elektrischen Widerstand im PPMS beurteilt.

**Abbildung 4.2:** Zeitabhängige Ellipsometrie Messung der Parameter  $\Delta(t)$  (a) und  $\Psi(t)$  (b) beim Wachstum eines SIO und eines CIO Dünnschichten. Das Signal zu Beginn der Deposition wurde als Nullpunkt definiert.

Im Folgenden werden die beiden optimierten Dünnschichten von SIO und CIO vorgestellt, welche die Grundlage für die substituierten Filme bilden. Eine Übersicht über ihre Depositionsparameter ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Depositionstemperatur und Depositionsrate ist für beide Systeme identisch gewählt, damit diese problemlos für die substituierten Proben übernommen werden können. Als optimale Präkursorenverhältnisse wurden  $\kappa_{Sr/Ir} = 0,91$  für SIO und  $\kappa_{Ca/Ir} = 0,94$  für CIO anhand der zuvor beschriebenen Eigenschaften bestimmt.

Das Wachstum der optimierten Ausgangsmaterialien wurde mittels optischer in-situ Ellipsometrie (siehe Abschnitt 3.1.2) kontrolliert. In Abbildung 4.2 sind die Signale der Parameter  $\Delta$  und  $\Psi$  während der Deposition dargestellt, wobei die Signale zu Beginn der Deposition ( $t = 0$ ) auf Null gesetzt wurden. Der Verlauf von  $\Delta(t)$  zeigt zu Beginn der Deposition starke Änderungen, die im weiteren Verlauf deutlich kleiner werden. Die Signale beider Materialien ähneln sich dabei stark. Im Fall von  $\Psi(t)$  ist dies noch deutlicher erkennbar. Hier zeigt sich ein linearer Abfall gefolgt von einem linearen Anstieg. Der Vergleich der beiden Systeme weist hier nur minimale Abweichungen auf. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass sich SIO und CIO hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften stark ähneln.

In Abbildung 4.3 sind AFM Aufnahmen der beiden Dünnschichten abgebildet. Beide weisen eine sehr glatte Oberfläche mit Rauigkeiten von  $R_q = 0,2$  nm (SIO) und  $R_q = 0,4$  nm (CIO) auf. Diese Werte entsprechen etwa denen von terminierten STO Substraten vor der Deposition, was für ein sehr glattes Wachstum der Filme spricht,

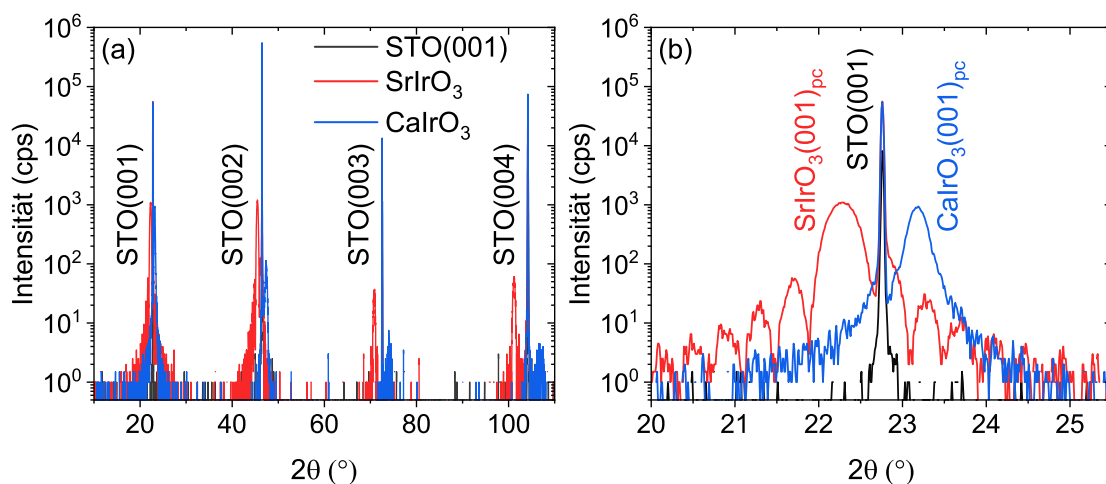


**Abbildung 4.3:** AFM Aufnahmen eines SIO Dünnschicht (a) mit  $R_q = 0,2$  nm und eines CIO Dünnschicht (b) mit  $R_q = 0,4$  nm.

insbesondere da die Schichtdicken relativ groß sind. Auf beiden Oberflächen lassen sich keine Stufen der Substrate erkennen. Stattdessen zeigen sich runde Strukturen, welche beim SIO größer und beim CIO kleiner sind. Da diese allerdings sehr glatt sind, stellen sie kein Indiz für Inselwachstum dar. Die geringe Rauigkeit spricht außerdem für ein verspanntes Wachstum der Filme, da beim Relaxieren der Verspannung Defekte auftreten könnten, welche eine Vergrößerung der Rauigkeit bewirken würden.

Zur weiteren strukturellen Charakterisierung wurden XRD Messungen beider Proben durchgeführt, welche in Abbildung 4.4(a) zusammen mit der Referenzmessung eines STO(001)-Substrats dargestellt sind. Es lassen sich die vier (00 $l$ )-Reflexe des Substrats erkennen, neben denen jeweils ein Reflex von SIO und CIO auftritt. Es treten keine weiteren zusätzlichen Filmpeaks auf. Dies lässt auf ein Wachstum der Filme in der Perowskit-Struktur entlang (001)<sub>pc</sub> schließen, ohne Anzeichen einer anderen Phase.

Links neben dem STO(001)-Reflex tritt bei kleinerem Winkel ein Peak des SIO Dünnsfilms auf, was in Abbildung 4.4(b) vergrößert dargestellt ist. Somit weist dieser eine größere Gitterkonstante als die des Substrats auf. Aus der Position lässt sich eine out-of-plane-Gitterkonstante von  $c_{\text{SIO}} = 3,987(2) \text{ \AA}$  bestimmen. Dieser Wert ist aufgrund der kompressiven Verspannung durch das Substrat größer als im

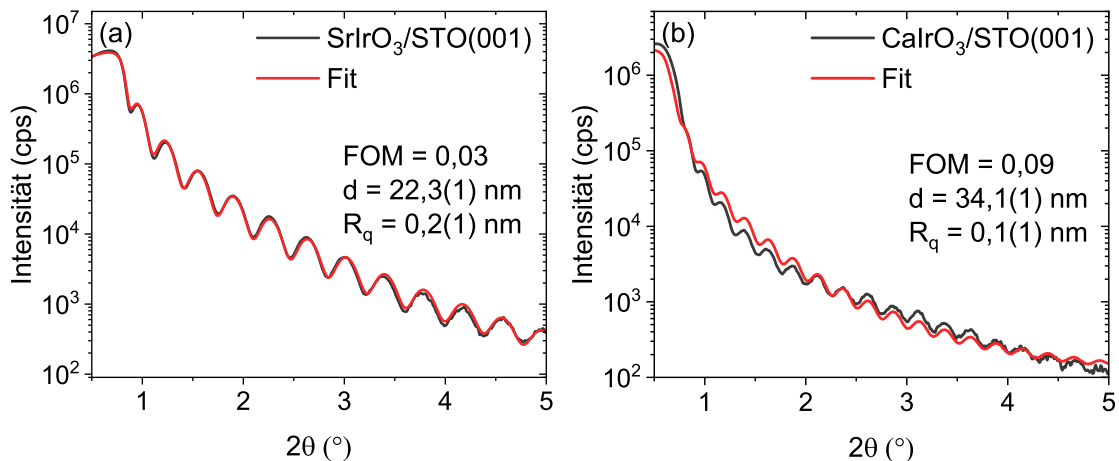


**Abbildung 4.4:** (a) XRD Messungen eines SrIrO<sub>3</sub>/STO(001) und eines CaIrO<sub>3</sub>/STO(001) Dünnsfilms mit STO(001) Substrat als Referenz. (b) Detaillierte Darstellung des (001) Reflexes beider Filme.

Bulk mit  $a_{pc} = 3,95 \text{ \AA}$ . In der Literatur finden sich sehr ähnliche Werte für die Gitterkonstante von  $SrIrO_3/STO(001)$  Dünnschichten [9]. Zusätzlich treten neben dem Peak Laue-Oszillationen auf, welche auf einen glatten Film mit hoher struktureller Qualität hinweisen.

Auf der rechten Seite des  $STO(001)$ -Peaks liegt der Film-Peak der CIO Probe. Aufgrund der kleineren Gitterkonstante von CIO ist dieser zu höheren Winkeln verschoben. Die out-of-plane-Gitterkonstante lässt sich mit  $c_{CIO} = 3,834(2) \text{ \AA}$  bestimmen. Hier liegt der Wert niedriger als im Bulk mit  $a_{pc} = 3,86 \text{ \AA}$ . In diesem Fall bewirkt die Zugspannung durch das Substrat eine Reduzierung der  $c$ -Gitterkonstante. Dies wird auch in der Literatur bei  $CaIrO_3/STO(001)$  Dünnschichten beobachtet [160, 162]. Im Gegensatz zum SIO treten im Fall von CIO keine Laue-Oszillationen neben dem Film-Peak auf. Dies könnte für eine leicht schlechtere strukturelle Qualität der Proben sprechen, was sich auch in der höheren Rauigkeit der Oberfläche im AFM widerspiegelt.

Zur Bestimmung der Schichtdicken wurden XRR-Messungen beider Dünnschichten angefertigt, die in Abbildung 4.5 dargestellt sind. Bei beiden Proben zeigen sich stark ausgeprägte Kiessig-Oszillationen bis hin zu hohen Winkeln, was ein Anzeichen für eine hohe strukturelle Qualität der Proben ist. Von beiden Messungen wurde jeweils eine Simulation mit GenX durchgeführt, um die strukturellen Parameter der Proben zu bestimmen. Im Fall von SIO beträgt die so bestimmte Schichtdicke  $d_{SIO} = 22,3(1) \text{ nm}$ . Die Oberflächenrauigkeit ist mit  $R_q = 0,2(1) \text{ nm}$  sehr niedrig.



**Abbildung 4.5:** XRR Messungen mit zugehörigen GenX Simulation eines  $SrIrO_3/STO(001)$  Dünnschichtfilms (a) und eines  $CaIrO_3/STO(001)$  Dünnschichtfilms (b).

**Tabelle 4.2:** Übersicht über die strukturellen Parameter und elektrischen Transporteigenschaften der optimierten Dünnschichten von SIO und CIO.

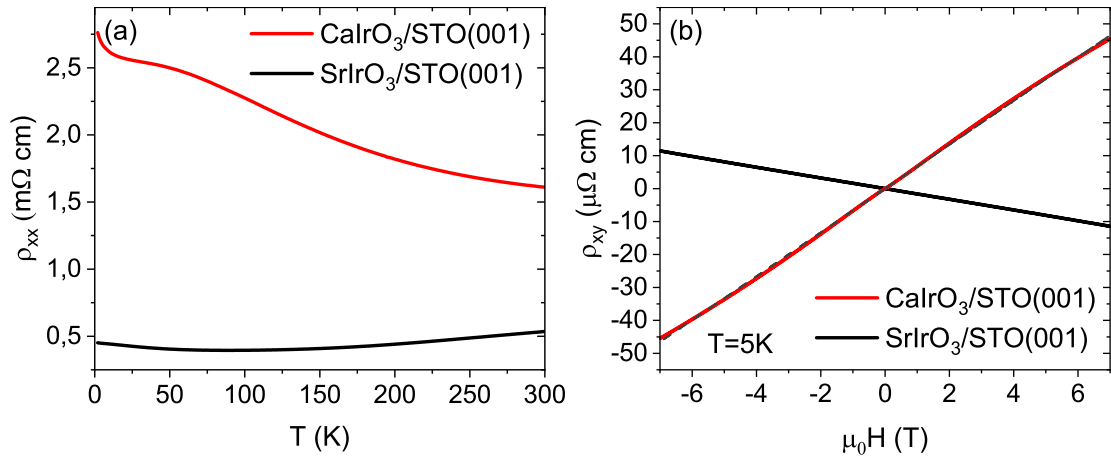
Probe	$d$ [nm]	$c$ [Å]	$R_q$ [nm]	RRR	$R_H$ [cm <sup>3</sup> /C]
SIO	$22,3 \pm 0,1$	$3,987 \pm 0,002$	0,2	1,19	$-1,627 \cdot 10^{-4}$
CIO	$34,1 \pm 0,1$	$3,834 \pm 0,002$	0,4	0,58	$6,649 \cdot 10^{-4}$

Eine FOM von 0,03 spricht für eine hohe Güte der Simulation. Die Schichtdicke des CIO-Films liegt mit  $d_{\text{CIO}} = 34,1(1)$  nm deutlich höher. Auch hier beträgt die Rauigkeit lediglich  $R_q = 0,1(1)$  nm. Die Simulation erreicht dabei eine FOM von 0,09.

Die gesamten strukturellen Parameter beider Proben sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst aufgeführt. Dort sind außerdem die elektrischen Eigenschaften angegeben. Diese wurden aus temperaturabhängigen Messungen des elektrischen Widerstands bestimmt, welche in Abbildung 4.6(a) dargestellt sind. Dabei fällt auf, dass der spezifische Widerstand von SIO niedriger ist als der von CIO. Außerdem zeigt SIO zunächst ein Abnahme des Widerstands beim Abkühlen. Erst unterhalb einer Temperatur von etwa 90 K kommt es zu einem Anstieg. Dieser Verlauf bestätigt die semimetallischen Eigenschaften von SIO. Insgesamt kommt es zu einer leichten Abnahme des elektrischen Widerstands über den kompletten Messbereich, was sich im RRR von 1,19 widerspiegelt.

Im Gegensatz dazu steigt der Widerstand von CIO mit sinkender Temperatur kontinuierlich an. Bei etwa 10 K kommt es zu einem Knick nach oben, allerdings ohne Divergenz des elektrischen Widerstands. Dieses Verhalten wird auch in anderen Arbeiten zu  $\text{CaIrO}_3/\text{STO}(001)$  Dünnschichten beobachtet [160]. Über den gesamten Temperaturbereich kommt es annähernd zu einer Verdopplung des elektrischen Widerstands mit einem RRR von 0,58.

Zusätzlich wurden auch Messungen des Hall-Widerstands als Funktion des angelegten Magnetfelds bei  $T = 5$  K aufgenommen, welche in Abbildung 4.6(b) dargestellt sind. Hier zeigt sich im Fall von SIO ein linearer Verlauf mit niedriger negativer Steigung, was für Elektronen als dominierende Ladungsträger spricht. Die Hall-Konstante beträgt  $R_H = -1,627 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>3</sup>/C. Im Gegensatz dazu weist der CIO Film eine deutlich höhere und positive Steigung auf, was zum einen auf Löcher statt Elektronen als Ladungsträger hinweist und zum anderen auf eine geringere



**Abbildung 4.6:** Temperaturabhängige Messungen des longitudinalen elektrischen Widerstands (a) und magnetfeldabhängige Messungen des Hall-Widerstands (b) eines SIO und eines CIO Dünnsfilms.

Ladungsträgerkonzentration. Es treten außerdem leichte Abweichungen vom linearen Verhalten auf, was sich anhand der eingezeichneten Geraden erkennen lässt. Dieses Phänomen wird auch in der Literatur beobachtet und weist darauf hin, dass neben den dominierenden Löchern auch Elektronen zum Ladungstransport beitragen und dass sich beide Ladungsträger in ihrer Mobilität unterscheiden [160]. Die Hall-Konstante von CIO beträgt  $R_H = 6,649 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{C}$ .

#### 4.2.2 Herstellung der substituierten Filme

Für das Wachstum der substituierten  $Sr_{1-x}Ca_xIrO_3$  Dünnsfilme wird eine Lösung verwendet, die alle drei benötigten Präkursoren im richtigen Verhältnis für einen bestimmten Wert von  $x$  enthält. Dazu wurde zunächst das Wachstum der Ausgangsmaterialien SIO und CIO optimiert, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Aus den bekannten Strontium- ( $m_{Sr}^{SIO}$ ) und Calciummassen ( $m_{Ca}^{CIO}$ ) lässt sich die benötigte Zusammensetzung für eine beliebige Calcium-Substitution  $x$  bestimmen:

$$m_{Sr}^{SCIO} = (1 - x) \cdot m_{Sr}^{SIO}$$

$$m_{Ca}^{SCIO} = x \cdot m_{Ca}^{CIO}$$

Der Iridiumgehalt der Proben bleibt dabei stets konstant. Im Anhang ist in Tabelle A.1 eine Übersicht über die Herstellungsparameter aller Proben gegeben, die

im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Zunächst wurde das gesamte Phasendiagramm mit einer Schrittweite von  $\Delta x = 0,1$  untersucht. Da bei kleinen Ca Konzentrationen unerwartete Effekte auftraten (siehe Abschnitt 4.3), wurden in diesem Bereich weitere Proben hergestellt, um eine kleinere Schrittweite zu erreichen.

Im Fall von sehr kleinen Calcium Konzentrationen ( $x < 0,1$ ) werden die benötigten Massen des Calcium-Präkursors so klein, dass sie bei der Genauigkeit der verwendeten Waage von  $\Delta m = 0,1$  mg nicht mehr präzise abgewogen werden können. Daher wird für diese beiden Proben eine andere Methode verwendet. Hier wird je eine Lösung für SIO ( $V_{\text{SIO}} = 3$  ml) und CIO ( $V_{\text{CIO}} = 1$  ml) hergestellt. Der SIO-Lösung wird mit einer Pipette genau so viel von der CIO-Lösung beigemischt, dass die gewünschte Substitution erreicht wird.

Das Wachstum der substituierten SCIO Dünnsfilme wird mittels optischer in-situ Ellipsometrie kontrolliert, welche über alle Substitutionslevel hinweg fast identische Ergebnisse liefert. Damit ähneln diese stark den Ausgangsmaterialien SIO und CIO, welche bereits fast identische Verläufe aufweisen (siehe Abbildung 4.2). Dies zeigt über den gesamten Substitutionsbereich hinweg gleichbleibende optische Eigenschaften an. Es lässt sich somit kein Einfluss der Substitution auf die Ellipsometrie Messungen erkennen.

### 4.3 Strukturelle Eigenschaften

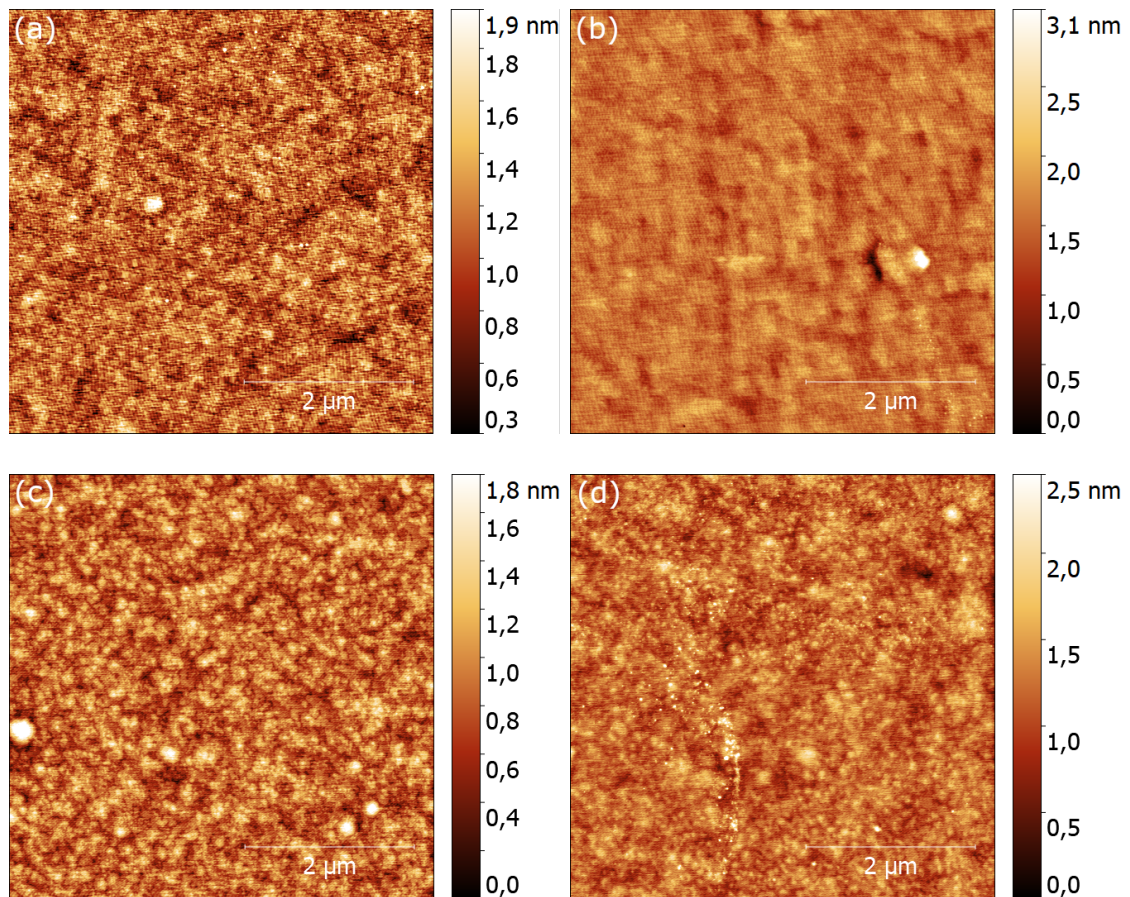
Im Folgenden werden die Dünnsfilme der Substitutionsserie  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{IrO}_3$  hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften untersucht. Dabei erfolgt zunächst die allgemeine Charakterisierung anhand des Beispiels einer Probe mit  $x = 0,2$ , bevor der Effekt der Substitution auf die strukturellen Eigenschaften der gesamten Probenserie genauer untersucht wird. Abschließend wird die Calcium Konzentration der Filme anhand von XAS Messungen bestimmt.

#### 4.3.1 Strukturelle Charakterisierung

Von sämtlichen Proben der Substitutionsserie wurden AFM Aufnahmen angefertigt, um die Oberflächen der Dünnsfilme zu untersuchen. In Abbildung 4.7 sind diese exemplarisch für vier verschiedenen Calcium Konzentrationen dargestellt. Die Auf-

nahmen der Größe  $5 \times 5 \mu\text{m}$  weisen sehr glatte Oberflächen mit Rauigkeiten von  $R_q = 0,2 - 0,3 \text{ nm}$  auf. Von den Stufen des Substrats lässt sich an den Oberflächen der Dünnschichten nichts mehr erkennen. Es liegt also kein *step-flow*-Wachstum vor. Dafür sind die Oberflächen sehr homogen und weisen keine Vorzugsrichtungen auf. Insgesamt setzt sich die niedrige Oberflächenrauigkeit der beiden Ausgangsmaterialien SIO und CIO über den gesamten Substitutionsbereich fort.

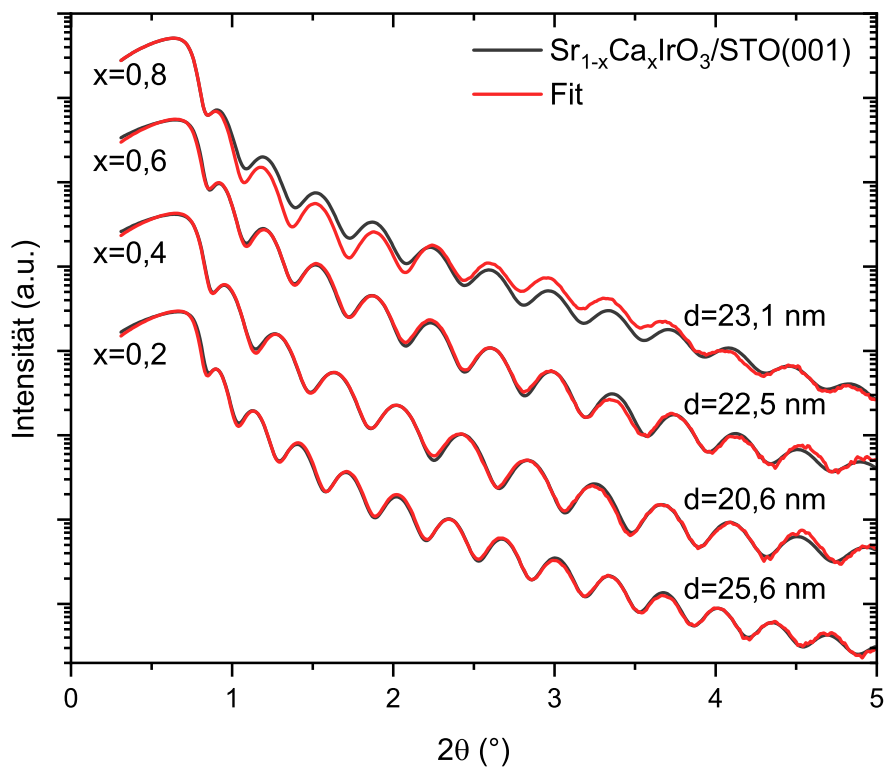
Die Schichtdicken der Dünnschichten lassen sich anhand von XRR Messungen bestimmen. In Abbildung 4.8 sind diese für Proben mit vier verschiedenen Substitutionsleveln dargestellt. Zusätzlich sind die Simulationen der Kurven mit GenX und die damit bestimmten Schichtdicken zu sehen. Die Fitkurven lassen sich über alle Substitutionen hinweg gut an die Messwerte anpassen. Dies ermöglicht eine präzi-



**Abbildung 4.7:** AFM Aufnahmen von SCIO Dünnschichten mit verschiedenen Substitutionsleveln:  $x = 0,2$  und  $R_q = 0,2 \text{ nm}$  (a),  $x = 0,4$  und  $R_q = 0,3 \text{ nm}$  (b),  $x = 0,6$  und  $R_q = 0,2 \text{ nm}$  (c) sowie  $x = 0,8$  und  $R_q = 0,3 \text{ nm}$  (d).

se Bestimmung der Schichtdicken, die bei allen Filmen im Bereich  $d = 20 - 26$  nm liegt. Die ähnlichen Werte ermöglichen es, die verschiedenen Dünnschichten miteinander zu vergleichen, ohne dass große Variationen der Schichtdicke die physikalischen Eigenschaften beeinflussen.

Die Gitterkonstanten der untersuchten Dünnschichten lassen sich anhand von XRD Messungen bestimmen. In Abbildung 4.9(a) ist eine Messung solche für die Probe mit  $x = 0,2$  dargestellt. Es sind vier  $(00l)$ -Beugungsreflexe vom kubischen STO Substrat zu erkennen. Neben jedem davon tritt bei kleineren Winkeln ebenfalls ein Reflex des SCIO Films auf, was ein Anzeichen für epitaktisches Wachstum darstellt. Somit ähnelt die Messung stark der vom Ausgangsmaterial SIO (siehe Abbildung 4.4). Dies deutet darauf hin, dass der substituierte Film ebenfalls in der Perowskit-Struktur vorliegt und die gleiche Ausrichtung wie das Substrat aufweist. Die Beugungsreflexe lassen sich in der pseudo-kubischen Notation als  $(00l)_{pc}$  be-



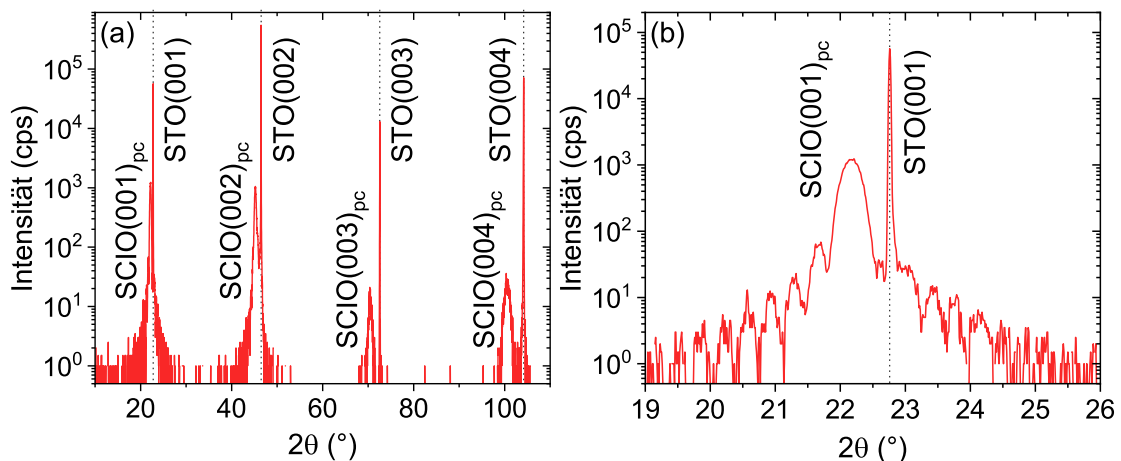
**Abbildung 4.8:** XRR Messungen mit zugehörigen GenX Simulationen von SCIO Dünnschichten mit verschiedenen Substitutionsleveln  $x$ . Die Kurven sind vertikal versetzt dargestellt.

zeichnen. Darüber hinaus treten keine zusätzlichen Maxima auf, die ein Anzeichen für mögliche Fremdphasen sein könnten. Insgesamt zeigt die XRD Messung somit ein epitaktisches Wachstum der orthorhombischen Perowskit-Phase.

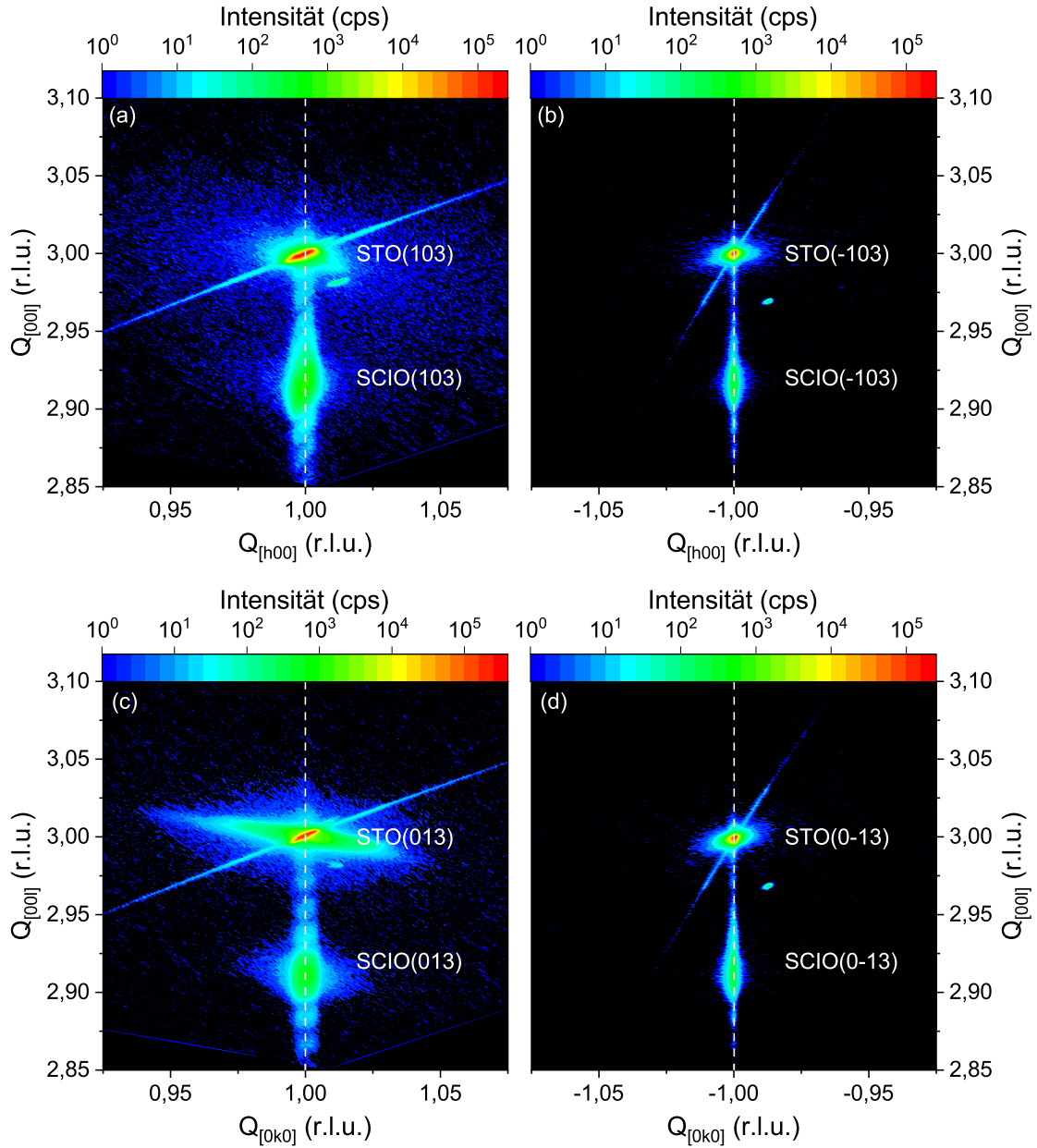
In Abbildung 4.9(b) ist der  $SCIO(001)_{pc}$  Beugungsreflex vergrößert dargestellt. Aus dessen Position lässt sich die out-of-plane-Gitterkonstante  $c_{SCIO} = 4,007(2)$  nm bestimmen. Auf beiden Seiten des Maximums treten mehrere Laue-Oszillationen auf, welche ein Indikator für glattes und homogenes Wachstum des Films sind. Insgesamt steht diese Probe exemplarisch für sämtliche Substitutionslevel. Der Einfluss der Substitution auf die Struktur der Proben wird in Abschnitt 4.3.2 untersucht.

Aus der bisherigen XRD Messung lässt sich lediglich der Gitterparameter  $c_{SCIO}$  bestimmen. Um die in-plane-Gitterkonstanten des SCIO Films bestimmen zu können, werden reziproke Raumkarten um asymmetrische Beugungsreflexe der Probe mit  $x = 0,2$  analysiert. In Abbildung 4.10 sind vier dieser Messungen dargestellt, welche bei sämtlichen Orientierungen des vierzähligen  $STO(103)$  Reflexes aufgenommen wurden.

Die Karten sind entlang einer in-plane-Richtung und der out-of-plane-Richtung im reziproken Raum dargestellt, wobei die Achsen auf die kubische Gitterkonstante von STO  $a_{STO}$  normiert sind. In den reziproken Raumkarten liegen die Beugungsreflexe vom Substrat mit einer sehr hohen Intensität vor. Dabei weisen sie diagonale Verzerrungen auf, die vom verwendeten Monochromator stammen. Die Beugungsreflexe vom SCIO befinden sich in allen vier Fällen senkrecht unterhalb derer vom



**Abbildung 4.9:** XRD Messung eines SCIO Films mit  $x = 0,2$  (a) und vergrößerte Darstellung um den  $STO(001)$  Beugungsreflexes (b).



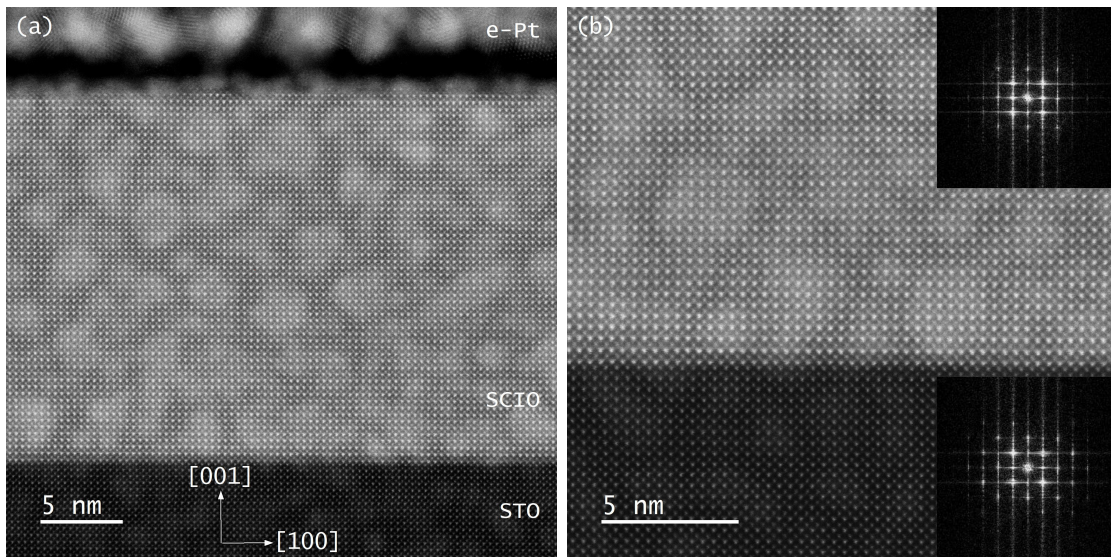
**Abbildung 4.10:** Reziproke Raumkarten eines Films mit  $x = 0,2$  aufgenommen um die asymmetrischen (103) (a), (-103) (b), (013) (c) und (0-13) (d) Beugungsreflexe vom STO Substrat.

Substrat. Dies zeigt an, dass die in-plane-Gitterkonstanten des Films  $a_{\text{SCIO}}$  und  $b_{\text{SCIO}}$  identisch zu denen des Substrats sind. Somit liegt ein vollständig verspanntes Wachstum vor, bei dem der Film die in-plane-Gitterkonstanten des Substrats übernimmt und dadurch Verzerrungen in der out-of-plane-Richtung auftreten. Dies entspricht einer tetragonalen Symmetrie mit  $c_{\text{SCIO}} \neq a_{\text{SCIO}} = b_{\text{SCIO}} = a_{\text{STO}}$ .

Die Form der Beugungsreflexe ist vertikal verzerrt, was eine Folge der Dünnschichtgeometrie ist. In horizontaler Richtung sind die Reflexe scharf mit geringer Breite, was einen niedrigen Anteil an diffuser Streuung anzeigt. Diffuse Streuung ist ein Anzeichen für Defekte im Film und weist im Extremfall auf eine Mosaik-Struktur hin, bei der viele verschieden orientierte Kristallite einen polykristallinen Dünnschicht bilden. Somit deuten die reziproken Raumkarten auf eine hohe Qualität des hergestellten Films hin, der vollständig verspannt und in tetragonaler Symmetrie vorliegt.

Rechts unterhalb der Reflexe des Substrats lässt sich in den Messungen stets ein kleiner Punkt erkennen. Dabei handelt es sich um einen weiteren Reflex des Substrats, der aus einem Bereich mit leicht anderer Orientierung stammt. Dies ist daher ein Zeichen dafür, dass dieses Substrat kein perfekter Einkristall ist, sondern einen weiteren leicht verkippten Kristalliten aufweist.

Um die atomare Struktur des Dünnschichts mit  $x = 0,2$  zu untersuchen, wurde eine TEM-Lamelle präpariert und anschließend HAADF-STEM Aufnahmen daran gemacht. In Abbildung 4.11(a) ist eine dieser Aufnahmen dargestellt. Die Lamelle ist entlang der kubischen STO[100] Richtung orientiert, sodass die Wachstumsrichtung [001] in den Aufnahmen nach oben zeigt. Am unteren Rand befindet sich das Substrat als dunkelgraue Schicht. Hier sind die Strontium- und Titanatome zu erkennen, wohingegen die leichteren Sauerstoffatome im HAADF nicht sichtbar sind. Darüber liegt der SCIO Film, welcher aufgrund der enthaltenen Iridium-Atome mit hoher Ordnungszahl  $Z$  deutlich heller erscheint. Das Ir ist in einem sehr regelmäßigen quadratischen Muster angeordnet, in dessen Zwischenräumen sich die statistisch gemischten Strontium- und Calciumatome befinden. Im Bereich des Dünnschichts liegen die Atome mit großer Ordnung vor und es lassen sich keinerlei Defekte erkennen. Es zeigt sich lediglich ein „wolkenartiger“ Hintergrund, welcher aufgrund der Lamellenpräparation mit dem FIB auftritt. Daneben lassen sich keine Unterschiede im Kontrast erkennen, die ein Anzeichen für das Ausbilden von Clustern mit mehr Calcium oder Strontium sein könnten. Die große Homogenität des Dünnschichts



**Abbildung 4.11:** HAADF HR-STEM Aufnahmen eines SCIO/STO(001) Dünnsfilms mit  $x = 0,2$ , welche entlang der kubischen [100] und [001] Richtungen vom Substrat orientiert ist. Übersicht über den gesamten Film (a) und vergrößerte Darstellung der Grenzfläche zum Substrat (b) mit den Fouriertransformationen von Film und Substrat.

spricht stattdessen dafür, dass Ca und Sr statistisch verteilt vorliegen. Am oberen Bildrand ist das polykristalline Platin zu erkennen, welches zum Schutz des Dünnsfilms im FIB per *gas injection system* mit dem Elektronenstrahl deponiert wurde. Die Grenzfläche zwischen Film und Pt verläuft sehr glatt, was ein Anzeichen für eine geringe Oberflächenrauigkeit des Films ist.

Die Grenzfläche zwischen Substrat und Film, welche in Abbildung 4.11(b) vergrößert dargestellt ist, verläuft sehr scharf und gleichmäßig. Hier lässt sich deutlich ein epitaktisches Wachstum erkennen, bei dem der Film die gleiche Orientierung wie das Substrat aufweist. Die Periodizität der Atome wird ebenfalls fortgesetzt, was ein weiterer Indikator für ein vollständig verspanntes Wachstum ist, bei dem die in-plane-Gitterkonstanten beider Materialien identisch sind. Die Iridium-Atome befinden sich dabei auf dem B-Platz der Perowskit-Struktur, welcher im Substrat von Titan-Atomen eingenommen wird. Entlang der Grenzfläche gibt es keinerlei Anzeichen für Versetzungen oder andere Defekte.

Zusätzlich sind Fouriertransformationen beider Materialien dargestellt. Sie zeigen ein sehr ähnliches annähernd quadratisches Muster, da die Kristallstruktur des

Substrats im Film übernommen wird und dieser somit in pseudo-kubischer Struktur mit nur kleinen Abweichungen der Gitterkonstanten vorliegt. Im Film treten darüber hinaus keine zusätzlichen Peaks mit kleineren Abständen auf, die ein Anzeichen für eine Ordnung von Strontium und Calcium darstellen könnten.

Insgesamt zeigen die TEM-Aufnahmen eine hohe strukturelle Qualität des untersuchten SCIO Dünnsfilms ohne erkennbare Defekte. Es liegt eine scharfe Grenzfläche zum Substrat und ein voll verspanntes epitaktisches Wachstum vor. Somit werden die bisherigen Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung bestätigt.

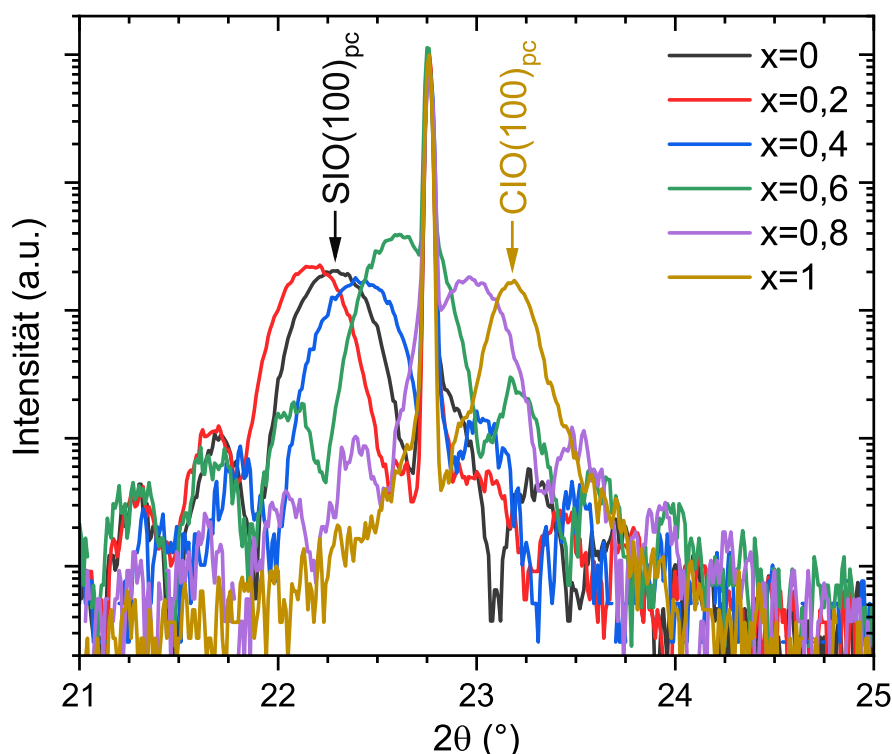
### 4.3.2 Einfluss der Substitution

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Substitution auf die strukturellen Eigenschaften der Proben, insbesondere der Gitterkonstanten, untersucht. Bei der Substitution von  $Sr^{2+}$  durch  $Ca^{2+}$  wird aufgrund des kleineren Atomradius von Calcium eine Abnahme der Gitterkonstante erwartet. Nach dem Vegard'schen Gesetz nimmt die Gitterkonstante eines Mischkristalls linear als Funktion des Substitutionsparameter  $x$  ab [165].

Um den Einfluss der Substitution auf die Gitterkonstanten genauer zu untersuchen, sind in Abbildung 4.12 XRD Messungen verschiedener Proben um den STO(001)-Reflex herum dargestellt. Neben vier substituierten Proben mit unterschiedlichen Werten von  $x$  sind zusätzlich die Ausgangsmaterialien SIO und CIO zu sehen, deren Beugungsreflexe gekennzeichnet sind. Die vier substituierten Filme weisen klare  $(001)_{pc}$  Beugungsreflexe auf, die jeweils von Laue-Oszillationen umgeben sind. Bei der Lage der Maxima ist auffällig, dass die zuvor beschriebene Probe mit  $x = 0,2$  (siehe Abschnitt 4.3.1) bei einem kleineren Winkel als das SIO ( $x = 0$ ) liegt, was einer größeren Gitterkonstante entspricht. Dies stellt einen Widerspruch zur erwarteten Abnahme der Gitterkonstante bei der Substitution durch Ca dar.

Im weiteren Verlauf treten die Beugungsreflexe bei größeren Winkeln auf, was einer Abnahme der Gitterkonstante entspricht. Die Probe mit  $x = 0,8$  weist ihr Maximum bei größeren Winkeln als das Substrat auf. Somit liegt in der Probe eine kleinere Gitterkonstante als im Substrat vor, wodurch sich das Vorzeichen der Verspannung im Vergleich zu den Filmen mit  $x \leq 0,6$  ändert.

Aus den XRD Messungen sämtlicher substituiertes Dünnsfilme lassen sich die Gitterkonstanten  $c$  bestimmen, welche in Abbildung 4.13 als Funktion der Calcium

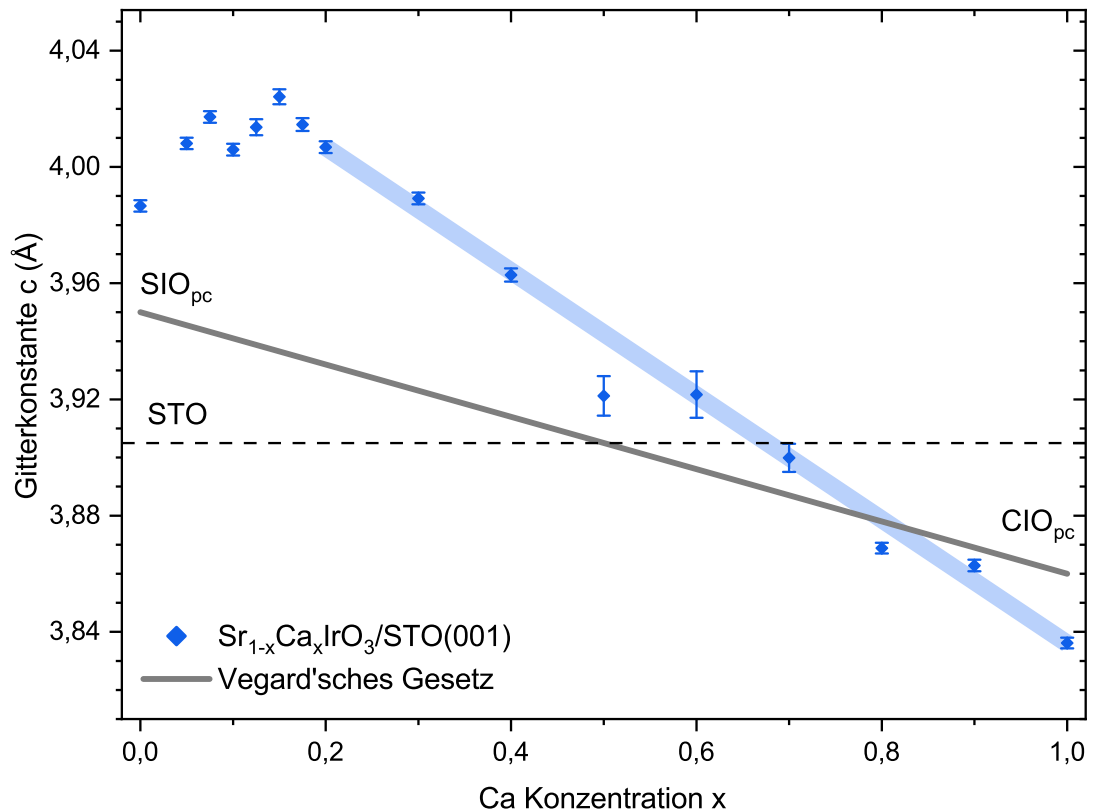


**Abbildung 4.12:** XRD Messungen von SCIO Dünnschichten mit verschiedenen Substitutionen  $x$  um den STO(001) Beugungsreflexes.

Konzentration  $x$  dargestellt sind. Zur Orientierung ist die Bulk-Gitterkonstante von STO eingezeichnet. Die graue Linie entspricht den erwarteten pseudo-kubischen Bulk-Gitterkonstanten von SCIO als Funktion der Ca Konzentration  $x$  nach dem Vegard'schen Gesetz, wobei die Literaturwerte von SIO ( $a_{pc} = 3,95 \text{ \AA}$ ) [129] und CIO ( $a_{pc} = 3,86 \text{ \AA}$ ) [153] zugrunde gelegt werden.

Die gemessenen Gitterkonstanten zeigen allerdings deutliche Abweichungen von dem erwarteten linearen Verlauf, was bei kleinen Werten ( $x \leq 0,2$ ) deutlich zu erkennen ist. In diesem Bereich liegt ein Maximum der gemessenen Gitterkonstanten vor, wobei der Dünnschicht bei  $x = 0,15$  mit  $c_{SCIO} = 4,024 \text{ \AA}$  die größte Gitterkonstante aufweist. Diese ist um etwa 0,9% größer als im Fall von reinem SIO mit  $c_{SIO} = 3,987 \text{ \AA}$ . Dieses Verhalten wird bei der Substitution von Sr Atomen mit den kleineren Ca Atomen nicht erwartet, insbesondere da keine Änderung der Valenz erfolgt.

Erst bei größeren Ca Konzentrationen ( $x \geq 0,2$ ) kommt es zu der erwarteten Abnahme der Gitterkonstante, wobei der niedrigste Wert bei reinem CIO ( $x = 1$ )



**Abbildung 4.13:** Gitterparameter  $c$  der SCIO/STO(001) Filme in Abhängigkeit ihrer Ca Konzentration  $x$ . Die gestrichelte Linie gibt die Bulk-Gitterkonstante von STO an, die graue Linie den Verlauf der Bulk-Gitterkonstanten nach dem Vegard'schen Gesetz. Das lineare Verhalten der Messwerte für  $x \geq 0,2$  ist in blau gekennzeichnet.

vorliegt. Ein linearer Verlauf in diesem Bereich ist durch die blaue Linie in der Abbildung gekennzeichnet. Es treten Abweichungen davon auf, wenn die Werte sich denen des Substrats nähern. Allerdings ist die Bestimmung der Gitterkonstante  $c$  in diesem Bereich erschwert, da die Röntgenreflexe von denen des Substrats überlagert werden. Dies wird auch durch die größeren Fehler im Bereich  $0,5 \leq x \leq 0,7$  widerspiegelt. Hier tritt außerdem ein Vorzeichenwechsel der Verspannung auf, wodurch ein Wechsel von Druckspannung zu Zugspannung erfolgt.

Um die Verspannungszustände der Dünnschichten zu untersuchen, wurden bei zahlreichen Substitutionsleveln reziproke Raumkarten angefertigt. Diese ähneln alle den in Abschnitt 4.3.1 gezeigten Messungen, indem die in-plane-Gitterkonstanten von

Substrat und Film identisch sind. Außerdem sind die Reflexe der Filme stets scharf ohne eine erkennbare Aufweitung aufgrund von diffuser Streuung. Die SCIO Dünnschichten wachsen also bei allen betrachteten Werten von  $x$  vollständig verspannt auf, ohne dass Anzeichen für eine Reduzierung der strukturellen Qualität aufgrund von Defekten auftreten. Somit lassen sich die Auffälligkeiten im Verlauf der Gitterkonstante nicht auf eine Änderung des Spannungszustands zurückführen. Eine einsetzende Relaxierung der Dünnschichten hätte die out-of-plane-Gitterkonstante beeinflussen und zum Auftreten von Defekten führen können.

Mögliche Erklärungen für den unerwarteten Anstieg der Gitterkonstante werden in Abschnitt 4.5 anhand der Ergebnisse von XAS Messungen diskutiert. Eine Übersicht über die wichtigsten strukturellen Parameter Schichtdicke  $d$ , Rauigkeit  $R_q$  und Gitterkonstante  $c$  ist im Anhang in Tabelle A.2 zu finden. Dort sind diese Werte für alle untersuchten Dünnschichten sämtlicher Substitutionslevel  $x$  angegeben.

Ein Vergleich zur Literatur ist lediglich für ein Substitutionslevel von  $x = 0,5$  möglich, da hier die einzigen vergleichbaren Proben vorliegen. Dieser Dünnschicht zeigt bei einer Schichtdicke von  $d = 40$  nm ein vollständig verspanntes Wachstum in der Perowskit-Struktur auf einem STO(001) Substrat mit einer out-of-plane-Gitterkonstante von  $c_{pc} = 3,954$  Å [161]. Dies ähnelt stark den hier untersuchten Proben. Lediglich die Gitterkonstante ist deutlich größer als die hier untersuchte von  $c_{pc} = 3,921(7)$  Å. Dieser größere Wert passt eher zu einem Substitutionslevel von  $x = 0,4$ , wo die Gitterkonstante  $c_{pc} = 3,963(2)$  Å beträgt. Dies könnte sich mit möglichen Abweichungen der tatsächlichen Ca Konzentration des Dünnschicht erklären lassen, da sich der Wert von  $x = 0,5$  in der Literatur lediglich auf das verwendete PLD-Target bezieht und es im Film zu Abweichungen kommen könnte.

### 4.3.3 Bestimmung der Calcium Konzentration

Bisher wurde stets angenommen, dass die Ca Konzentration der SCIO Dünnschichten exakt dem Verhältnis der verwendeten Präkursoren entspricht. Im Folgenden wird die tatsächlich vorliegende Stöchiometrie der Dünnschichten experimentell bestimmt, um sie auf mögliche Abweichungen zu überprüfen.

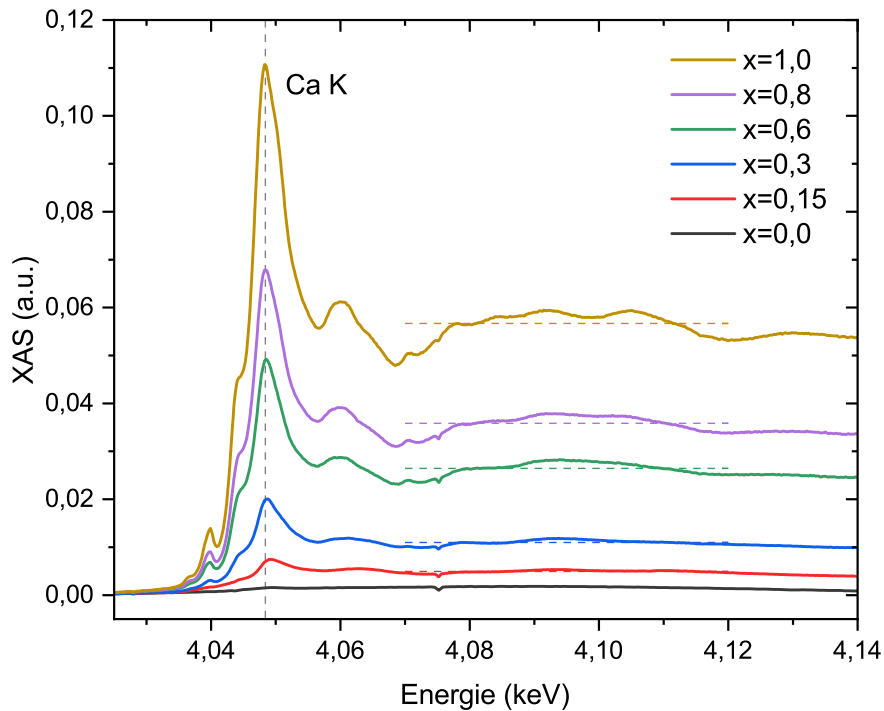
Zur Bestimmung der realen Substitutionslevel in den Dünnschichten kommen verschiedene Verfahren in Frage. Liegt ein linearer Verlauf der Gitterkonstanten vor, so kann die Ca Konzentration anhand davon aus XRD Messungen bestimmt werden.

Allerdings wurde in Abschnitt 4.3.2 gezeigt, dass es erhebliche Abweichungen von diesem Verhalten gibt, sodass aus den gemessenen Gitterkonstanten keine klaren Rückschlüsse auf die Ca Konzentration gezogen werden können. Eine mögliche Alternative sind Untersuchungen der Ellipsometrie beim Wachstum der Dünnschichten. In diesem Materialsystem treten allerdings keine signifikanten Änderungen in den Messungen bei unterschiedlicher Stöchiometrie des A-Platzes auf. Dies macht eine Bestimmung der Ca Konzentration anhand der Ellipsometrie unmöglich.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Stöchiometrie stellen EDX Messungen mit einem Rasterelektronenmikroskop dar. Diese Methode hat allerdings den Nachteil einer hohen Eindringtiefe, wodurch sie eine geringe Empfindlichkeit für die Stöchiometrie von Dünnschichten aufweist. Insbesondere da sowohl Dünnschicht als auch Substrat Strontium enthalten, lassen sich die Signale von beiden nicht trennen und das Substrat dominiert diese Messung. Durchgeführte Versuche das EDX Signal von Calcium zu messen sind daran gescheitert, dass kein hinreichend großes Signal auftritt, um Unterschiede in der Stöchiometrie verschiedener Schichten erkennen zu lassen.

Aufgrund dieser Schwierigkeiten wird die tatsächlich vorliegende Ca Konzentration der Schichten im Folgenden anhand von XAS Messungen an der Ca K Absorptionskante bestimmt. Diese Technik ist ebenfalls nicht oberflächensensitiv, sodass die Messdaten im Fall von Strontium vom Substrat dominiert werden würden, was eine Bestimmung des Strontium Gehalts der Dünnschichten unmöglich macht. An der Calcium K Kante kann jedoch ein deutliches Signal gemessen werden, das hauptsächlich vom Dünnschicht stammt, da dazu vom Substrat lediglich geringe Ca Verunreinigungen beitragen. Somit kann diese Methode im Gegensatz zu EDX verwendet werden, um die Calcium Konzentration der substituierten Dünnschichten auf mögliche Abweichungen zu überprüfen.

Die XAS Messungen wurden im Rahmen der XMCD Messungen am ESRF durchgeführt. Dabei wurden sechs Proben mit unterschiedlichen Substitutionsleveln  $x$  bei Raumtemperatur gemessen. Die XAS Spektren sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Das Minimum sämtlicher Kurven ist für eine bessere Vergleichbarkeit der Messungen auf Null gesetzt worden. Die Calcium K-Kante dominiert die Spektren und lässt sich als deutlicher Peak bei etwa 4,048 keV erkennen. Die Intensität des Signals weist eine starke Abhängigkeit vom Substitutionslevel  $x$  auf. Der SIO Dünnschicht mit  $x = 0$  zeigt annähernd kein Signal, wie es aufgrund des fehlenden Calciums erwartet



**Abbildung 4.14:** XANES Messungen von sechs Proben mit unterschiedlichem  $x$  an der Ca K-Kante bei Raumtemperatur. Das Signal wurde vor der Kante auf Null gesetzt. Für die Analyse wurden die markierten Mittelwerte der Messkurven hinter der Absorptionskante im Bereich (4,07 – 4,12 keV) verwendet.

wird. Hier sollten lediglich Calcium Verunreinigungen sehr geringer Konzentration in Substrat und Dünnschicht zum Signal beitragen. Die Intensität der anderen Proben nimmt mit steigendem  $x$  zu. Dies zeigt sich sowohl direkt an der Absorptionskante als auch davor und dahinter, wo sich eine Feinstruktur ausbildet.

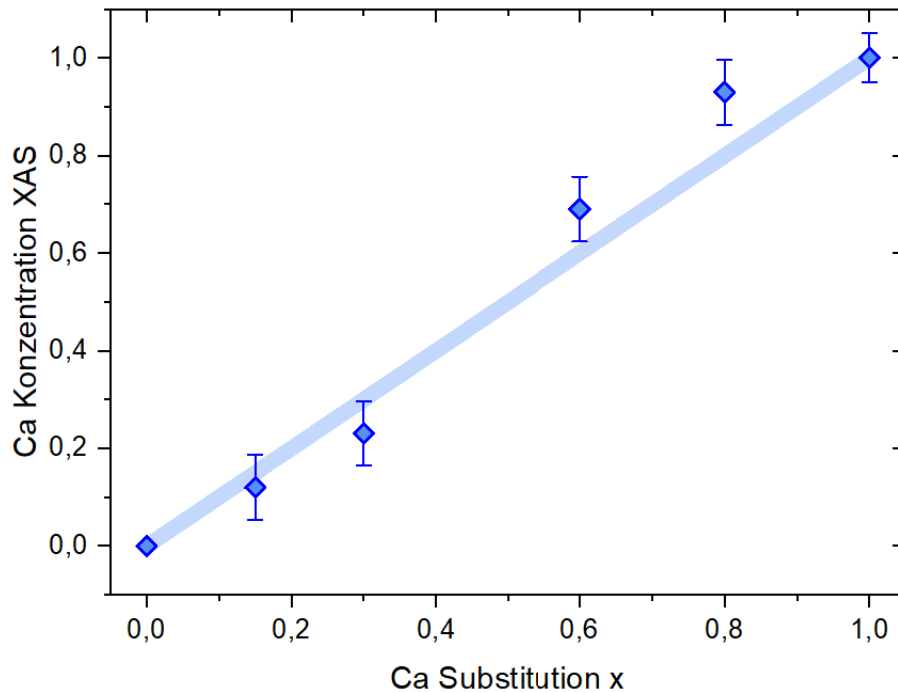
Dabei kommt es zu einer Verschiebung der Kante hin zu niedrigeren Energien mit steigendem Ca Gehalt der Proben. Dieser Effekt könnte auf eine Änderung des Oxidationszustands von Calcium hindeuten, wobei die Abnahme der Energie einer Reduzierung des Oxidationszustands entsprechen würde. Da sich die Spektren aufgrund des unterschiedlichen Ca Gehalts sehr stark unterscheiden, ist eine direkte Vergleichbarkeit allerdings nicht sichergestellt. So lässt sich beobachten, dass das Maximum im Vergleich zur Intensität hinter der Absorptionskante mit steigendem  $x$  stärker ausgeprägt ist. Dies führt zu einem Verschmieren des Maximums bei kleinem Ca Gehalt, wodurch dessen Position scheinbar bei höheren Energien liegt.

Dieser Effekt lässt sich somit wahrscheinlich auf die geringe Intensität bei niedrigem  $x$  zurückführen. In Abschnitt 4.5.1 erfolgt eine entsprechende Diskussion der Ergebnisse von XAS Messungen an Iridium.

Um aus diesen Messungen die Calcium Konzentration zu bestimmen, wird das Signal jeder Probe hinter der Absorptionskante im Bereich 4,07 – 4,12 keV gemittelt, wie im Graphen gekennzeichnet, und dieser Wert für die Analyse genutzt. Es hat sich dabei gezeigt, dass die resultierenden Ergebnisse weitestgehend unabhängig von der genauen Wahl des Energiebereichs sind. Die so bestimmte Intensität hängt neben der Substitution auch von der Schichtdicke der Dünnschichten ab. Um diesen Effekt auszugleichen, wird der Mittelwert jeder Probe auf ihre jeweilige Schichtdicke normiert. Zusätzlich wird die Intensität des SIO Films als Hintergrund festgelegt und von allen anderen Proben abgezogen. Anschließend kann die Calcium Konzentration der substituierten Proben anhand der CIO Probe als Referenz für  $x = 1$  bestimmt werden. Der Fehler der gemittelten Intensität wird dabei mit  $\Delta I = 5\%$  abgeschätzt.

In Abbildung 4.15 sind die Ergebnisse der berechneten Calcium Konzentrationen gegen die nominelle Substitution  $x$  aufgetragen. Neben den vier substituierten Proben sind auch die Ausgangsmaterialien SIO und CIO eingezeichnet, welche als Referenz für die Bestimmung der Ca Konzentration dienen. Die blaue Linie zeigt den erwarteten Zusammenhang zwischen nominellem und bestimmtem Ca Gehalt der Filme. Die substituierten Dünnschichten folgen dem erwarteten linearen Verlauf. Lediglich die Probe mit dem höchsten Substitutionslevel ( $x = 0,8$ ) weist eine deutliche Abweichung nach oben auf. Die Steigung der bestimmten Ca Konzentrationen liegt etwas höher als erwartet, was mit der verwendeten Methode zur Bestimmung der Werte zusammenhängen könnte. Allen Ca Konzentrationen liegt die CIO Referenz zugrunde. Weist dieser Wert Fehler auf, so wird die gesamte Auswertung davon beeinflusst. Auf diese Weise kann es zu Abweichungen der Steigung kommen.

Insgesamt wird der erwartete lineare Zusammenhang zwischen nomineller und gemessener Ca Konzentration bestätigt. Die auftretenden Abweichungen könnten mit der Messmethode, die für solche Dünnschichten nur geringe Intensitäten zeigt, und der Auswertung, die stark von einzelnen Messungen beeinflusst wird, zusammenhängen. Leichte Abweichungen in der tatsächlichen Stöchiometrie der substituierten SCIO Dünnschichten können nicht ausgeschlossen werden. Diese sollten die Ergebnisse allerdings nicht erheblich beeinträchtigen.



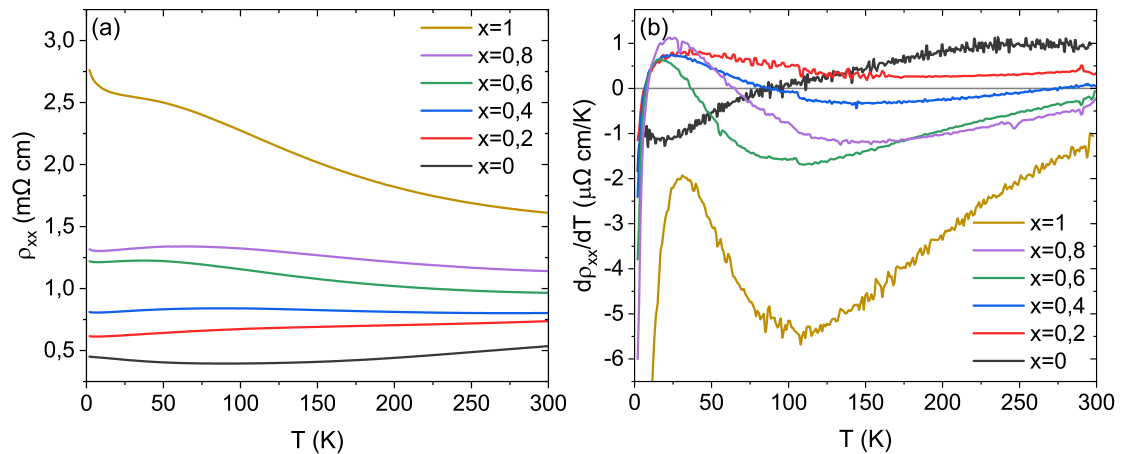
**Abbildung 4.15:** Aus XANES Messungen bestimmte Ca Konzentration aufgetragen gegen die nominelle Substitution  $x$ . Die Proben mit  $x = 0$  und  $x = 1$  dienen als Referenz. Die Linie zeigt den erwarteten Zusammenhang zwischen der bestimmten Ca Konzentration und der Substitution  $x$ .

## 4.4 Elektrische Transporteigenschaften

Im folgenden Abschnitt werden die elektrischen Transporteigenschaften der substituierten SCIO Dünnschichten untersucht. Dazu wird zunächst der temperaturabhängige elektrische Widerstand betrachtet. Anschließend werden magnetfeldabhängige Messungen des Hall-Effekts untersucht, bei denen das Auftreten eines anomalen Hall-Effekts beobachtet wird. Abschließend wird noch der Magnetwiderstand einer Probe betrachtet.

### 4.4.1 Temperaturabhängigkeit des Widerstands

Der elektrische Widerstand der SCIO Dünnschichten wurde temperaturabhängig im Bereich  $T = 300 - 2$  K gemessen. In Abbildung 4.16(a) sind die spezifischen Widerstände  $\rho_{xx}$  für sechs Proben mit unterschiedlichen Calcium Konzentrationen dargestellt. Der reine SIO Film ohne Calcium Substitution zeigt hier den niedrigs-



**Abbildung 4.16:** Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand und dessen Ableitung (b) von ausgewählten Proben mit unterschiedlichen Substitutionsleveln.

ten Widerstand. Dieser steigt mit zunehmendem Substitutionslevel  $x$  an bis die höchsten Werte für reines CIO erreicht werden. Die vier substituierten Proben liegen alle dazwischen, ohne dass sich die Kurven gegenseitig schneiden. Auffällig ist der Verlauf der Probe mit  $x = 0,4$ , da hier fast keine Temperaturabhängigkeit des Widerstands beobachtet wird und somit ein weitestgehend konstanter elektrischer Widerstand vorliegt.

Anhand der Temperaturverläufe des elektrischen Widerstands können mögliche Phasenübergänge beobachtet werden. Dazu wird die Ableitung  $d\rho/dT$  berechnet, welche in Abbildung 4.16(b) temperaturabhängig dargestellt ist. Die Kurven der verschiedenen Proben weisen ähnliche Verläufe auf. Bei Temperaturen von  $T = 20 - 30$  K tritt ein Maximum in der Ableitung auf, bevor die Werte bei tieferen Temperaturen stark sinken. Diesen Verlauf weisen alle Proben bis auf das reine SIO auf. In den substituierten Proben liegen keine Extremstellen vor, die ein Anzeichen für mögliche Phasenübergänge sein könnten. Auch die Probe mit einer Substitution von  $x = 0,2$ , die im Substitutionsbereich mit der ungewöhnlich erhöhten Gitterkonstante (siehe Abschnitt 4.3.2) liegt, zeigt keinen auffälligen Temperaturverlauf. Sie ähnelt den anderen gezeigten SCIO Dünnschichten, weist aber von allen Proben am längsten einen sinkenden Widerstand auf, der erst unterhalb von  $T \approx 7$  K zu steigen beginnt.

Insgesamt zeigen die Messungen ein semimetallisches Verhalten über den gesamten Substitutionsbereich hinweg, ohne dass der elektrische Widerstand Werte

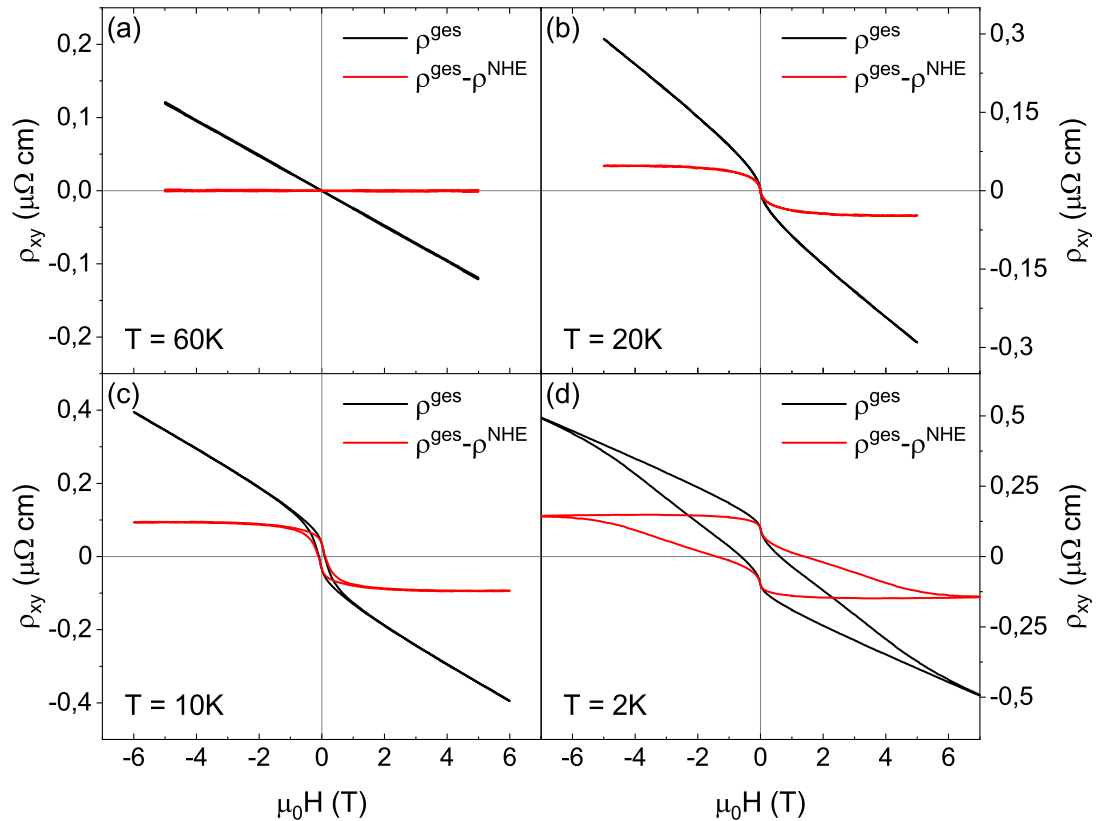
annimmt, die von den Ausgangsmaterialien stark abweichen. Die Ableitung der Messungen zeigt keine Auffälligkeiten, die auf mögliche Phasenübergänge hinweisen könnten. Die Ergebnisse decken sich mit Untersuchungen in der Literatur. Dort wurde für Proben mit  $x = 0,5$  auf STO Substraten ähnliche Werte im Bereich  $\rho \approx 1 \text{ m}\Omega\text{cm}$  beobachtet mit leichtem Anstieg bei sinkender Temperatur [161]. Dieses Verhalten ähnelt sehr stark der hier betrachteten Probe mit  $x = 0,6$ .

#### 4.4.2 Hall-Effekt

Neben der Temperaturabhängigkeit des longitudinalen Widerstands wurde auch der Hall-Widerstand der Proben als Funktion eines angelegten Magnetfeldes gemessen, welches senkrecht zur Probenoberfläche orientiert ist. Diese feldabhängigen Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. In Abbildung 4.17 ist der Hall-Widerstand  $\rho_{xy}$  der Probe mit  $x = 0,2$  für vier verschiedene Temperaturen dargestellt. Die Messwerte sind antisymmetrisiert, um die Anteile des Magnetwiderstands zu entfernen (siehe Abschnitt 3.4). Neben dem gemessenen Signal  $\rho^{\text{ges}}$  ist auch jenes nach Abzug des NHE durch einen linearen Fit zu sehen.

Bei einer Temperatur von  $T = 60 \text{ K}$  verläuft der Hall-Effekt noch streng linear mit negativer Steigung, was auf Elektronen als dominierende Ladungsträger hinweist. Nach Abzug des NHE bleibt kein Signal übrig, welches von zusätzlichen Beiträgen stammen könnte. Bei  $T = 20 \text{ K}$  zeigen sich hingegen bereits deutliche Abweichungen vom streng linearen Verlauf des NHE. Es tritt eine Hysterese auf, welche sich nach Abzug des NHE klar erkennen lässt. Dies ist ein deutliches Anzeichen für das Auftreten eines AHE. Das Koerzitivfeld ist bei dieser Temperatur sehr klein, sodass es im Graphen nicht sichtbar ist. Wird die Temperatur jedoch weiter reduziert, so verbreitert sich die Hysterese, was sich in einem vergrößerten Koerzitivfeld widerspiegelt, welches bei  $T = 2 \text{ K}$  einen Wert von  $\mu_0 H_c \approx 1,5 \text{ T}$  erreicht. Auch der Sättigungswiderstand des AHE nimmt bei sinkender Temperatur zu und erreicht Werte von bis zu  $\rho^{\text{AHE}} \approx 0,15 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$ . Neben der Hysterese des AHE weisen die Messungen keine Auffälligkeiten auf, die von einem weiteren Beitrag zum Hall-Effekt stammen könnten. Somit liegt in der Probe kein topologischer Hall-Effekt vor, der ein Anzeichen für die Entstehung topologischer Spin-Strukturen wäre.

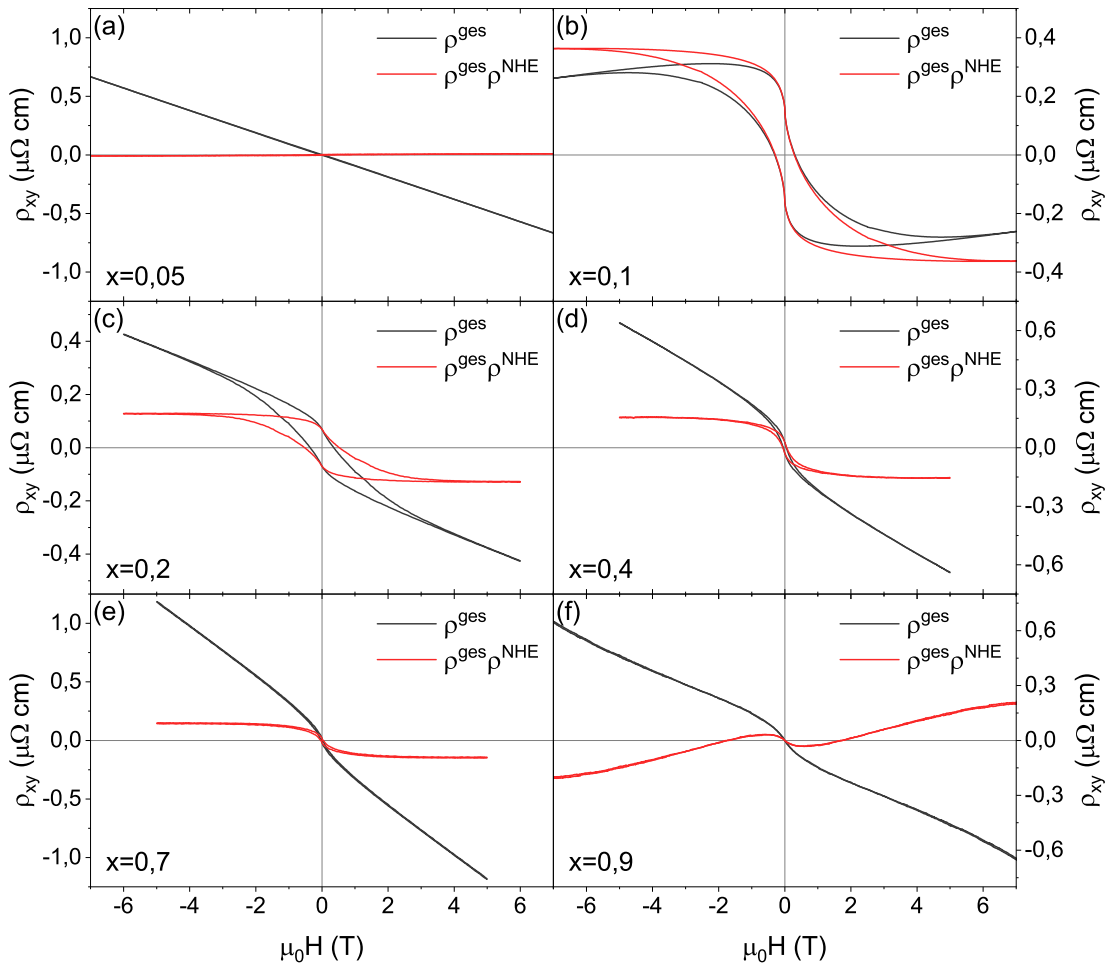
Der vorliegende AHE macht einen großen Anteil am gesamten Hall-Effekt aus. Dieses Verhalten bei tiefen Temperaturen ist ein Indikator für einen ferromagne-



**Abbildung 4.17:** Hall-Effekt der Probe mit  $x = 0,2$  bei verschiedenen Temperaturen. Das gesamte Signal ist zusätzlich abzüglich des normalen Hall-Effekts dargestellt.

tischen Grundzustand in den substituierten SCIO Dünnschichten. Um diesen Phasenübergang hin zu einem magnetisch geordneten Grundzustand als Funktion des Ca Gehalts der Proben zu untersuchen, wurden Messungen des Hall-Effekts bei verschiedenen Substitutionsleveln  $x$  analysiert.

In Abbildung 4.18 ist der gemessene Hall-Effekt von mehreren Proben mit diversen Substitutionsleveln bei einer Temperatur von  $T = 5$  K dargestellt. Auch hier ist neben dem gesamten Hall-Widerstand ebenfalls das Signal nach Abzug des NHE zu sehen. Es lässt sich ein deutlicher Effekt der Substitution auf den Hall-Effekt beobachten. Die erste Probe mit der niedrigsten Ca Konzentration ( $x = 0,05$ ) zeigt einen komplett linearen Verlauf des Hall-Widerstands, sodass nach Abzug des NHE kein Signal übrig bleibt. In dieser Probe liegt somit noch kein AHE vor. Schon ein kleiner Anstieg des Substitutionslevels auf  $x = 0,1$  bewirkt eine deutliche Änderung



**Abbildung 4.18:** Messungen des Hall-Effekts von Proben mit verschiedenen Substitutionsleveln  $x$  bei einer festen Temperatur von  $T = 5$  K. Neben dem gesamten Signal ist zusätzlich ein Abzug des normalen Hall-Effekts dargestellt.

des gemessenen Hall-Effekts. Hier kommt es zur Ausbildung eines starken AHE mit breiter Hysterese, der das Signal dominiert. Dafür ist die Steigung des NHE deutlich kleiner und weist ein positives Vorzeichen auf, was auf Löcher als dominierende Ladungsträger hinweist. Insgesamt zeigt diese Probe den größten Anteil des AHE am gesamten Hall-Effekt.

Im weiteren Verlauf von  $x$  bleibt der AHE bis hin zur letzten substituierten Probe mit  $x = 0,9$  bestehen. Dabei sinkt der Anteil des AHE am gesamten Signal und die Breite seiner Hysterese verringert sich. Das Vorzeichen des NHE bleibt bei diesen Proben negativ. Auffällig ist das nicht lineare Verhalten des NHE im Fall der

letzten Probe mit  $x = 0,9$ . Dies tritt auf, wenn Elektronen und Löcher zum elektrischen Transport beitragen und eine unterschiedliche Mobilität aufweisen. Dieses Verhalten wird auch im reinen CIO beobachtet, tritt dort allerdings in Verbindung mit einem positiven NHE auf. Neben dem anomalen und nichtlinearen normalen Hall-Effekt werden keine weiteren Auffälligkeiten in den Messungen beobachtet. Somit kommt es bei keinem Substitutionslevel zur Ausbildung eines topologischen Hall-Effekts.

Um den Einfluss der Substitution auf den Hall-Effekt genauer zu untersuchen, sollen im Folgenden verschiedene Parameter analysiert werden. Beim AHE ist ein Vergleich der absoluten Werte des Widerstands schwierig, da die Hall-Konstante  $R_s$  in diesem Fall von vielen verschiedenen Parametern abhängt [36]. Daher wird stattdessen das Koerzitivfeld des AHE bestimmt und über die verschiedenen Substitutionslevel hinweg verglichen. Zusätzlich wird aus den Messungen des Hall-Effekts bei verschiedenen Temperaturen die kritische Temperatur  $T_{AHE}$  für das Einsetzen des AHE bestimmt. Die mit dieser Auswertung bestimmten Übergangstemperaturen der Proben mit unterschiedlichen Ca Konzentrationen sind im Anhang in Abbildung A.1 dargestellt. Es zeigt sich ein Abnehmen der Temperatur mit zunehmender Ca Konzentration im Bereich  $T_{AHE} = 5 - 50$  K. Zur Analyse des NHE wird noch die Hall-Konstante  $R_H$  der verschiedenen Proben durch einen linearen Fit im Hochfeld bestimmt und auf gleiche Art verglichen.

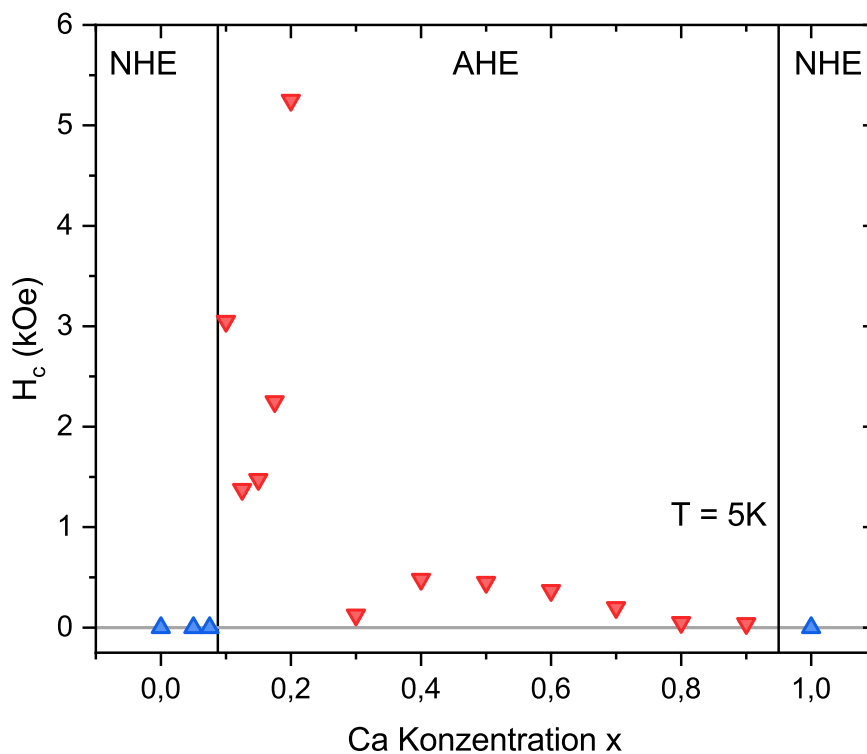
In Abbildung 4.19 sind die Koerzitivfelder des AHE der verschiedenen Proben gegen das Substitutionslevel  $x$  aufgetragen. Der Substitutionsbereich, in dem ein AHE auftritt, ist gekennzeichnet. Dabei fällt auf, dass bei  $T = 5$  K neben den Ausgangsmaterialien SIO und CIO die ersten beiden substituierten Proben mit  $x = 0,05$  und  $x = 0,075$  keinen signifikanten Beitrag des AHE aufweisen und das Koerzitivfeld somit Null beträgt. Erst mit dem Einsetzen des AHE bei  $x = 0,1$  treten Werte von  $H_c > 0$  auf, wobei das Maximum mit  $H_c \approx 5$  kOe bei  $x = 0,2$  beobachtet wird. Eine weitere Erhöhung der Ca Konzentration bewirkt eine deutliche Abnahme von  $H_c$ . Der AHE bleibt allerdings bis  $x = 0,9$  bestehen, sodass erst im Fall von reinem CIO kein AHE mehr vorliegt.

Im Verlauf der Proben ist auffällig, dass das Maximum von  $H_c$  beim gleichen Substitutionslevel auftritt wie das der Gitterkonstante  $c$  (siehe Abbildung 4.13). Dies ist ein Anzeichen dafür, dass eine Kopplung zwischen AHE und den strukturellen Eigenschaften der Probe besteht. So könnte die auftretende Verspannung

den Verlauf des AHE entscheidend beeinflussen.

In diesem Zusammenhang ist auch das Verhalten des Hall-Effekts bei niedrigen Substitutionen interessant. So zeigen die Proben bis  $x = 0,075$  keinen AHE, obwohl die Gitterkonstante in diesem Bereich bereits über den Wert von SIO hinaus ansteigt. Hier ist denkbar, dass es eine kritische Verspannung gibt, die überschritten werden muss, damit ein AHE in den Proben auftritt und dies erst bei  $x = 0,1$  der Fall ist. In diesem Szenario ist allerdings unklar, wieso der AHE im weiteren Verlauf der Substitution bestehen bleibt, obwohl die Verspannung abnimmt und sogar das Vorzeichen wechselt.

Alternativ könnte das Auftreten des AHE an die Unordnung des A-Platzes aufgrund der Substitution gekoppelt sein. So könnte bei  $x = 0,1$  eine untere Schwelle überschritten werden, sodass ein AHE auftritt, und diese Unordnung bis  $x = 0,9$  weiterhin ausreichen. Der deutlichste Effekt würde in diesem Szenario allerdings bei

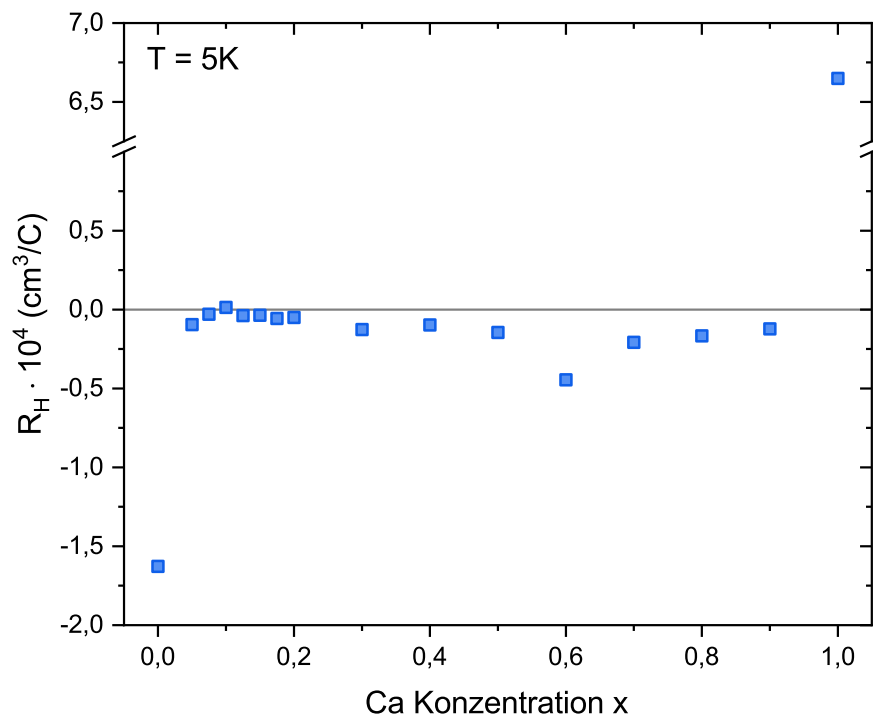


**Abbildung 4.19:** Koerzitivfelder  $H_c$  des AHE bei  $T = 5\text{ K}$  in Abhängigkeit des Substitutionslevels  $x$ . Die Substitutionen, bei denen kein AHE auftritt, sind blau dargestellt.

$x = 0,5$  erwartet werden, wo der AHE seine stärkste Ausprägung in den Messungen bereits überschritten hat.

Zusätzlich kann der Verlauf des NHE in Abhängigkeit der Substitution untersucht werden. Dazu wird bei jeder Probe die Hall-Konstante  $R_H$  durch einen linearen Fit im Hochfeld-Bereich bestimmt. Dieser Parameter ist antiproportional zu der vorliegenden Ladungsträgerdichte und zeigt durch das Vorzeichen die Art der Ladungsträger an. Bei negativen (positiven) Werten wird der Stromfluss von Elektronen (Löchern) dominiert. Da es sich sowohl bei SIO als auch CIO um Semimetalle handelt (siehe Abschnitt 4.2.1), tragen beide Arten von Ladungsträgern zum elektrischen Transport und somit auch zum NHE bei.

Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Hier lässt sich erkennen, dass die Substitution einen erheblichen Einfluss auf die Hall-Konstante  $R_H$  hat. So liegen die größten Werte bei den Ausgangsmaterialien SIO (negativ) und CIO (positiv) vor. Über den kompletten Substitutionsbereich hinweg liegt der



**Abbildung 4.20:** Übersicht der Hall-Konstanten  $R_H$  des normalen Hall-Effekts bei  $T = 5$  K der SCIO Dünnschichten in Abhängigkeit des Substitutionslevels  $x$ . Um den Wert bei  $x = 1$  darstellen zu können, ist die Achse unterbrochen.

Betrag von  $R_H$  deutlich niedriger, wobei Änderungen von mehr als einer Größenordnung auftreten. Dies lässt sich nicht durch eine bloße Zunahme der Ladungsträgerkonzentration erklären, da der temperaturabhängige elektrische Widerstand (siehe Abschnitt 4.4.1) keine auffälligen Änderungen zeigt. Stattdessen liegt weiterhin ein semimetallisches Verhalten vor, weshalb der geringere Betrag von  $R_H$  ein Anzeichen dafür ist, dass sich Elektronen und Löcher beim Stromfluss stärker kompensieren. Dieses Verhalten kann mit Gleichung 2.9 beschrieben werden.

Bei kleinen Substitutionen von  $x \leq 0,2$  sind die Beträge von  $R_H$  minimal. Im Fall von  $x = 0,1$  tritt der kleinste Wert mit  $R_H = 0,0136 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{C}$  auf. Das positive Vorzeichen weist auf Löcher als dominierende Ladungsträger hin. Im Vergleich mit CIO, das den größten positiven Wert aufweist, liegt die Hall-Konstante fast um einen Faktor  $1/500$  niedriger. Im weiteren Verlauf von  $x$  treten negative Hall-Konstanten mit größerem Betrag auf, wobei die Probe mit  $x = 0,6$  das Maximum der substituierten Proben markiert.

Insgesamt gibt es einen deutlichen Einfluss der Substitution auf die Hall-Konstante in dem Materialsystem. Aufgrund der geringeren Werte von  $R_H$  scheinen die substituierten Dünnschichten eine stärkere Kompensation von Elektronen und Löchern aufzuweisen. Der Verlauf in Abhängigkeit von  $x$  zeigt Ähnlichkeiten mit dem Koerzitivfeld vom AHE (siehe Abbildung 4.19). So liegen die geringsten Beträge von  $R_H$  bei den Proben vor, welche die größten Koerzitivfelder aufweisen. Bei größeren Beträgen der Hall-Konstante liegen dagegen kleinere Koerzitivfelder vor.

Insgesamt deutet das Auftreten des AHE in substituierten SCIO Dünnschichten auf einen magnetisch geordneten Grundzustand hin, wobei eine ferromagnetische Ordnung das naheliegende Szenario darstellt. Um den möglichen Ferromagnetismus weiter zu untersuchen, wird im folgenden Abschnitt 4.4.3 der Magnetwiderstand diskutiert.

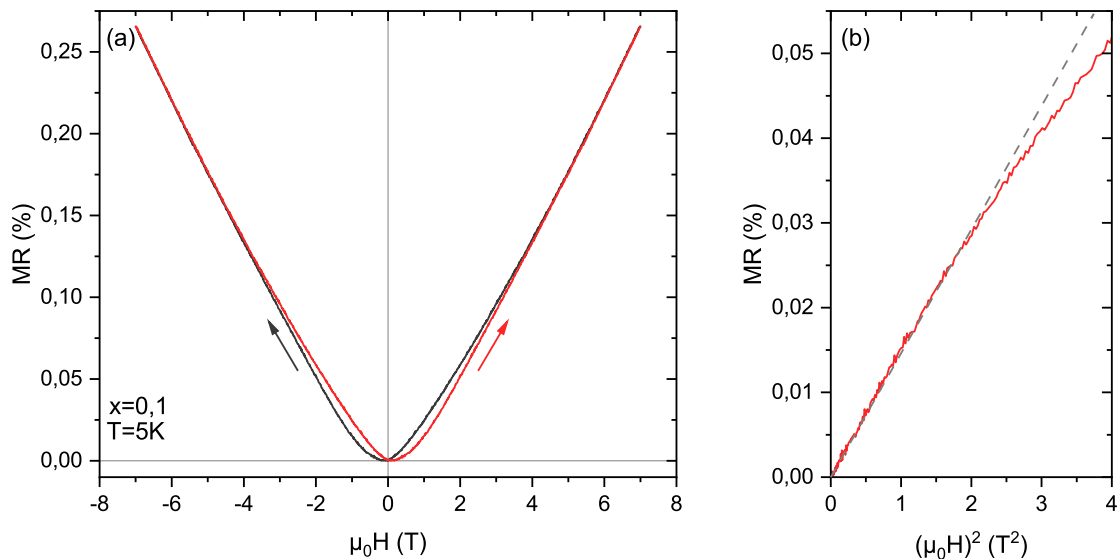
Ein Vergleich zu Ergebnissen in der Literatur ist nicht möglich, da an den Dünnschichten mit  $x = 0,5$  auf STO(001) keine Messungen des Hall-Effekts durchgeführt wurden [161]. Das Auftreten eines AHE wird allerdings in SCIO/STO Übergittern auf STO(111) bei abnehmender Schichtdicke des Iridats in Verbindung mit einem isolierenden Verhalten beobachtet, was auf eine ferromagnetischen isolierenden Grundzustand zurückgeführt wird [160]. Aufgrund der anderen Orientierung des Substrats und der Heterostruktur in Kombination mit isolierenden STO Schichten ist ein Vergleich mit den hier untersuchten Proben jedoch kaum möglich.

### 4.4.3 Magnetwiderstand

Zusätzlich zu den Messungen des Hall-Effekts wird auch der Magnetwiderstand einer Probe untersucht, um weitere Informationen über den magnetischen Grundzustand der substituierten SCIO Dünnsfilme zu erhalten. Sollte es sich um eine ferromagnetische Ordnung handeln, so kann dies zu einem negativen Magnetwiderstand führen, wie in Abschnitt 2.4.4 beschrieben.

In Abbildung 4.21(a) ist der Magnetwiderstand der Probe mit  $x = 0,1$  bei  $T = 5$  K als Funktion des Magnetfelds dargestellt. Es zeigt sich ein positiver MR, der bei einem maximalen Feld  $\mu_0 H = \pm 7$  T Werte von  $MR \approx 0,26$  % annimmt. Während bei großen Feldern ( $|\mu_0 H| \geq 3$  T) ein linearer Verlauf auftritt, kommt es bei kleineren Feldern zu Abweichungen davon. In diesem Feldbereich liegt außerdem eine leichte Hysterese vor, wie an der Verschiebung der beiden Feldrichtungen zueinander gesehen werden kann. Um die Feldabhängigkeit bei kleinen Magnetfeldern genauer zu untersuchen, sind in 4.21(b) die Messwerte gegen das Quadrat des Feldes aufgetragen. Beim Vergleich mit der eingezeichneten Gerade zeigt sich bis etwa  $2$  T<sup>2</sup> ein linearer Verlauf der Messwerte, bevor deutliche Abweichungen davon auftreten.

Das Fehlen eines negativen Magnetwiderstands in der Messung ist ein Indiz gegen



**Abbildung 4.21:** (a) Messung des Magnetwiderstands einer Probe mit  $x = 0,1$  bei  $T = 5$  K. Die beiden Richtungen der Magnetfeldänderung sind farblich markiert. (b) Darstellung der Daten gegen das Quadrat des Magnetfelds mit eingezeichnetem linearem Verlauf.

eine mögliche ferromagnetische Ordnung. Stattdessen wird ein schwacher positiver MR mit quadratischer Feldabhängigkeit und leichter Hysterese bei kleinen Feldern und linearer Feldabhängigkeit bei großen Feldern beobachtet. Außerdem treten bei maximalem Feld keine Anzeichen einer Sättigung auf. Diese Ergebnisse sollen im Folgenden anhand verschiedener Beispiele diskutiert werden.

Es gibt Untersuchungen an SIO Dünnschichten, die aufgrund von epitaktischer Verspannung ferromagnetisch sind. Diese zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf des MR mit Hysterese und linearem Verlauf bei hohen Magnetfeldern [12]. Daneben gibt es in der Literatur Untersuchungen an SIO Dünnschichten, die einen kleinen positiven Magnetwiderstand ( $\text{MR} < 1\%$ ) mit quadratischer Abhängigkeit vom Magnetfeld zeigen, was dem Verhalten eines normalen Metalls entspricht. Je nach Verspannungszustand und Schichtdicke wird auch ein negativer Magnetwiderstand beobachtet, der auf das Auftreten von schwacher Lokalisierung zurückgeführt wird [8, 9]. Messungen an polykristallinen Proben weisen hingegen einen linearen positiven Magnetwiderstand auf, der deutlich größere Werte annimmt und auf Dirac-Knoten in der Bandstruktur zurückgeführt wird ( $\text{MR} \gg 1\%$ ) [166, 167].

Das Auftreten eines linearen Magnetwiderstands im untersuchten SCIO Dünnschicht könnte somit ein Anzeichen für eine topologische Bandstruktur mit Dirac-Knoten sein. Dagegen spricht allerdings die geringe Größe des MR, die deutlich unterhalb der Ergebnisse in der Literatur liegt. Die beobachtete Hysterese und die Abweichungen vom quadratischen Verlauf ähneln Untersuchungen an ferromagnetischen SIO Dünnschichten, in denen kein negativer MR beobachtet wird. Das Auftreten des AHE scheint auch Auswirkungen auf den gemessenen Magnetwiderstand zu haben, da dieser ebenfalls eine Hysterese aufweist. Für eine genauere Analyse werden jedoch weitere Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen und Substitutionsleveln benötigt.

Insgesamt deuten die Messungen des Hall-Effekts und Magnetwiderstands auf das Auftreten eines magnetischen Grundzustands als Folge der Substitution hin. Um die magnetischen Eigenschaften davon genauer zu untersuchen, wurden XMCD Messungen an den Proben durchgeführt. Die Ergebnisse davon werden in Abschnitt 4.6 analysiert.

## 4.5 Elektronische Struktur

Mithilfe von Röntgenabsorptionsspektroskopie kann die elektronische Struktur der substituierten SCIO Dünnschichten auf mögliche Effekte der Substitution hin untersucht werden. Dazu werden im Folgenden die Ergebnisse von XAS und XLD Messungen an den Ir  $L_{2,3}$  Absorptionskanten analysiert.

### 4.5.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie

In Abbildung 4.22(a) sind die XAS Messungen der untersuchten Dünnschichten mit unterschiedlichen Werten von  $x$  dargestellt. Die Spektren wurden bei  $T = 3\text{ K}$  an den Ir  $L_{2,3}$  Absorptionskanten aufgenommen. Für eine bessere Sichtbarkeit sind die einzelnen Kurven vertikal versetzt gezeichnet. Die Spektren werden von einem großen Peak an der  $L_3$  Kante und einem kleineren an der  $L_2$  Kante dominiert, deren Positionen gekennzeichnet sind. Diese entsprechen den Energien, die benötigt werden, um Elektronen aus den Ir  $p_{3/2}$ - bzw.  $p_{1/2}$ -Zuständen in die niedrigsten unbesetzten  $5d$ -Zustände anzuregen.

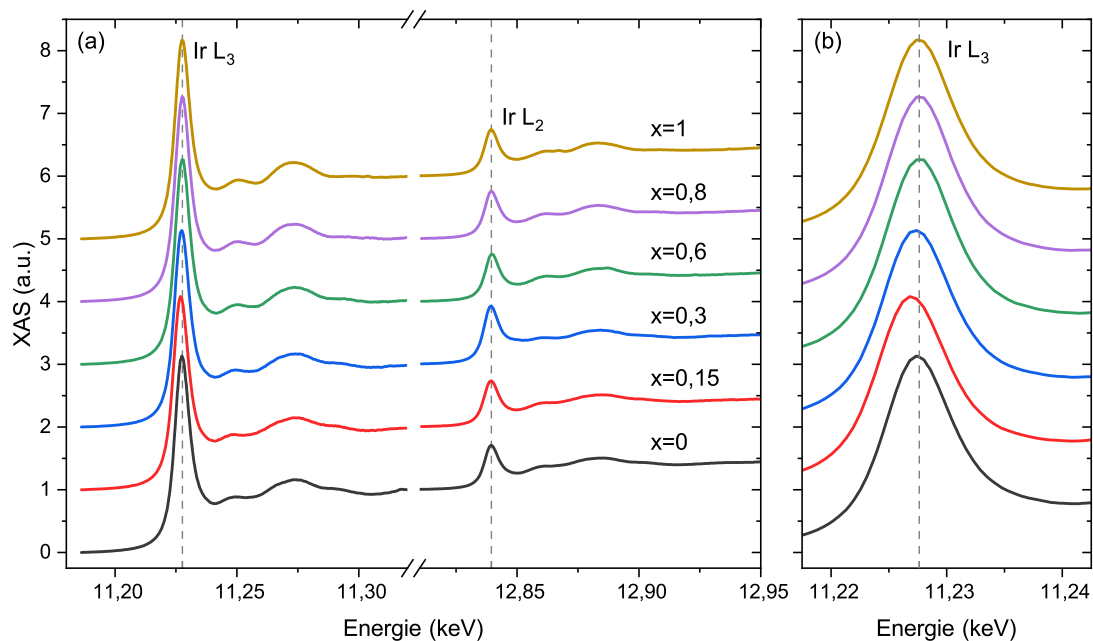
Im weiteren Verlauf der Messungen tritt hinter den Maxima an beiden Kanten eine Feinstruktur auf. In diesem Bereich ist die Energie der Röntgenphotonen ausreichend groß, um die Iridium Atome zu ionisieren. Die dabei entstehenden Photoelektronen können als Wellen beschrieben werden, die an benachbarten Atomen gestreut werden und miteinander interferieren. So kommt es zur Ausbildung von Interferenzmustern, die von der lokalen Kristallstruktur und der Energie der Röntgenphotonen abhängen.

Diese Feinstruktur weist hinsichtlich ihrer Form über den gesamten Substitutionsbereich hinweg keine merklichen Änderungen auf, was eine gleichbleibende Struktur andeutet. Änderungen der Gitterkonstanten wirken sich auf die Abstände zwischen den Nebenmaxima aus. Eine Analyse ist mit den aufgenommenen Spektren allerdings nicht möglich, da der Messbereich der Feinstrukturen dafür zu klein ist.

In Abbildung 4.22(b) ist die Position der  $L_3$  Kante vergrößert dargestellt. Diese bleibt über die meisten Substitutionslevel hinweg konstant, bei  $x = 0,15$  und  $x = 0,3$  kommt es jedoch zu Verschiebungen um  $\Delta E = 0,6\text{ eV}$  und  $\Delta E = 0,3\text{ eV}$  hin zu niedrigeren Energien. Ein ähnliches Verhalten wird ebenfalls an der  $L_2$  Absorptionskante beobachtet.

Diesem Effekt liegt eine Änderung des Ir-O Bindungsabstands zugrunde, wobei eine Abnahme der Energie auf einen Anstieg des Atomabstands hinweist [168]. Auslöser dafür sind häufig Änderungen des Oxidationszustands, die einen Einfluss auf die chemischen Bindungen haben. Somit deutet diese Beobachtung auf Veränderungen des Oxidationszustands von Iridium hin, wobei eine Abnahme der Energie einen Rückgang des Oxidationszustands und somit eine Zunahme der Anzahl an Elektronen pro Iridium Atom anzeigt. Untersuchungen in der Literatur weisen bei einer Änderung des Iridium Oxidationszustands um  $\pm 1$  eine Energieverschiebung von  $\Delta E = 1 - 2 \text{ eV}$  auf [92, 169, 170]. Damit lässt sich die Reduktion im Fall von  $x = 0,15$  mit etwa 0,4 abschätzen, was zu einem Oxidationszustand von  $\text{Ir}^{3,6+}$  führen würde.

Ein solcher Effekt wird bei der Substitution von  $\text{Sr}^{2+}$  durch  $\text{Ca}^{2+}$  nicht erwartet, da beide den gleichen Oxidationszustand aufweisen. Stattdessen könnte sich eine Zunahme der Elektronenanzahl pro Iridium mit dem Auftreten von Sauerstoffleerstellen erklären lassen. Da jedes Sauerstoffatom zwei Elektronen der Metalle aufnimmt, bewirken Leerstellen eine Dotierung mit zusätzlichen Elektronen. Dieser



**Abbildung 4.22:** XAS Messungen aller untersuchten Proben bei  $T = 3 \text{ K}$  an den Ir  $L_{2,3}$  Absorptionskanten (a) und vergrößerte Darstellung der  $L_3$  Kante (b). Die Daten sind normiert und zur besseren Sichtbarkeit vertikal versetzt.

Mechanismus könnte den Oxidationszustand von Iridium verringern und damit die Verschiebungen in den XAS Spektren erklären. Die Abschätzung mit dem Zustand  $Ir^{3,6+}$  für  $x = 0,15$  würde dabei der Ausbildung von 0,2 Sauerstoffleerstellen pro Formeleinheit entsprechen. Eine Auswirkung auf Ca bzw. Sr kann ausgeschlossen werden, da diese in chemischen Verbindungen stets mit einer Oxidationszahl von +2 vorliegen.

Das Auftreten von Sauerstoffleerstellen könnte über die Abnahme des Oxidationszustands von Iridium die Vergrößerung des Ir-O Bindungsabstands zur Folge haben. Somit würde ein Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der SCIO Dünnschichten bestehen. In verschiedenen Übergangsmetalloxiden mit Perowskit-Struktur wird beobachtet, dass diese Leerstellen eine Vergrößerung der Einheitszelle bewirken [171–174]. Da die Verschiebung im XAS Spektrum bei  $x = 0,15$  maximal ist und beim gleichen Substitutionslevel die größte out-of-plane-Gitterkonstante auftritt, ist ein Zusammenhang gut möglich. So könnte das ungewöhnliche Maximum der Gitterkonstante bei kleinen Substitutionsleveln erklärt werden. Es bleibt dabei allerdings unklar, wieso das Auftreten von Sauerstoffleerstellen auf den Bereich geringer Substitutionen beschränkt ist und weder bei reinem SIO noch bei größeren Ca Konzentrationen  $x \geq 0,6$  Anzeichen dafür im XAS vorhanden sind.

Das Ausbilden von Sauerstoffleerstellen ist bei der Deposition mit der MAD ungewöhnlich, da das Wachstum bei hohem Sauerstoffpartialdruck stattfindet. Allerdings ist  $SrIrO_3$  anfällig für Änderungen der Stöchiometrie, was sich anhand der Stabilisierung von Einkristalle der Perowskit-Struktur bei Atmosphärendruck durch ein Defizit an Iridium sehen lässt [175]. Bei der epitaktischen Stabilisierung dieser metastabilen Phase in substituierten Dünnschichten könnte es zur Entstehung von Sauerstoffleerstellen kommen.

Insgesamt zeigen die beobachteten Energieverschiebungen einen vergrößerten Bindungsabstand zwischen Iridium und Sauerstoff an. Da dieser Effekt nur bei geringen Ca Konzentrationen auftritt, werden die strukturellen Eigenschaften der SCIO Dünnschichten bestätigt, die eine erhöhte Gitterkonstante in diesem Bereich aufweisen (siehe Abschnitt 4.3.2). Es kann allerdings nicht klar bestimmt werden, ob diesen Änderungen die Ausbildung von Sauerstoffleerstellen zugrunde liegt oder ob sie ohne diesen Mechanismus auftreten.

Aus den Spektren lassen sich die Intensitäten der beiden Absorptionskanten per Integral bestimmen. Dabei werden die Übergänge ins Kontinuum über eine Stu-

fenfunktion abgezogen, wie in Abschnitt 3.7.1 beschrieben. Aus den Intensitäten lassen sich die Anzahl der Löcher in den  $5d$ -Zuständen  $n_h$  und das *branching ratio* BR bestimmen.

Die Ergebnisse der Berechnung des BR sind in Abbildung 4.23(a) für die verschiedenen Ca Konzentrationen dargestellt. Es stellt ein Maß für die Stärke der SOC in den verschiedenen Dünnschichten dar. Das unsubstituierte SIO weist einen Wert von  $BR = 0,69$  auf. Dieser liegt nur knapp oberhalb des statistischen Limits von  $2/3$ , welches eine vernachlässigbare SOC anzeigt. Bereits eine geringe Substitution von  $x = 0,15$  bewirkt einen deutlichen Anstieg des BR, das für alle weiteren Kompositionen einen annähernd konstanten Wert von  $BR \approx 0,82$  aufweist. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt sehr ähnliche Werte bei vergleichbaren Proben. So wird für  $SrIrO_3$  ein Wert von  $BR = 0,84$  für Einkristalle [176] und  $BR = 0,82$  für Dünnschichten [177] angegeben.

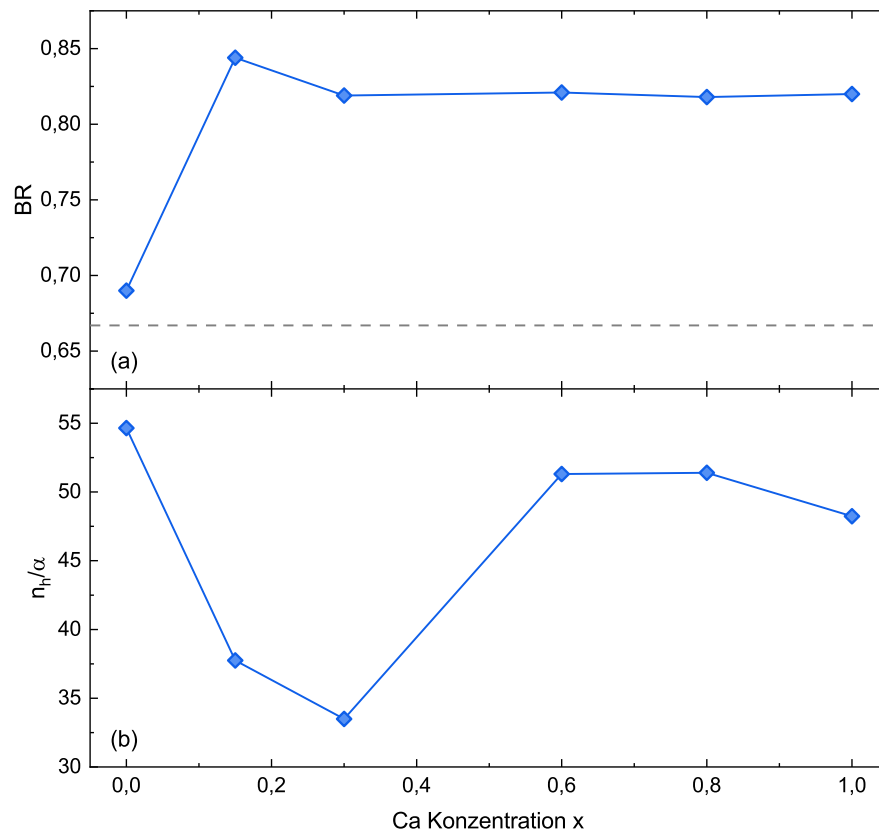
Insgesamt zeigt sich, dass die Substitution von Sr durch Ca einen deutlichen Anstieg des BR und damit auch der Stärke der SOC bewirkt. Auffällig ist dabei allerdings, dass der SIO Dünnschicht einen niedrigen Wert zeigt, der deutlich unter den Literaturwerten liegt.

In Abbildung 4.23(b) sind die berechneten Werte von  $n_h/\alpha$  für die verschiedenen Substitutionslevel dargestellt. Hier stellt  $\alpha$  einen festen Faktor dar, der für alle Proben gleich ist. Bei den meisten Proben liegt  $n_h/\alpha \approx 50$  vor. Bei einer Elektronenkonfiguration des Iridiums von  $5d^5$  werden fünf Löcher in den  $5d$ -Zuständen erwartet, sodass  $\alpha \approx 10$  betragen sollte. Im Verlauf der Messpunkte kommt es bei Substitutionen von  $x = 0,15 - 0,3$  zu niedrigeren Werten von  $n_h/\alpha \approx 35$ . Diese deuten eine Reduzierung der Anzahl an Löchern in den  $5d$ -Zuständen an, was einer Erhöhung der Anzahl an Elektronen entspricht. Dies deckt sich gut mit den Energieverschiebungen der XAS Absorptionskanten, da beide Effekte im gleichen Substitutionsbereich auftreten. Unterschiede liegen allerdings darin, dass  $n_h$  für  $x = 0,3$  minimal ist, wohingegen die stärkste Verschiebung in den Spektren bei  $x = 0,15$  beobachtet wird. Außerdem ist dieser Effekt sehr stark ausgeprägt, da  $n_h/\alpha$  um etwa 30% abnimmt, was einer Reduzierung der Löcher um  $\Delta n_h \approx 1,5$  entspricht. Im Vergleich dazu sind die Ergebnisse aus den Energieverschiebungen der XAS Messungen mit  $n_h \approx 0,4$  deutlich schwächer ausgeprägt, was realistischer erscheint. Sonst stimmen beide Effekte gut überein und lassen sich mit der Ausbildung von Sauerstofflücken erklären, die zu einer Abnahme des Oxidationszustands von Ir

und damit einer Zunahme der Elektronen in den Ir  $5d$ -Zuständen führen.

Diese Auswertung könnte anfällig für Fehler sein, da die gesamte Intensität von  $L_2$  und  $L_3$  der verschiedenen Proben addiert und miteinander verglichen wird. Dadurch ist die Berechnung von  $n_h$  anfällig für Fehler und Schwankungen der absoluten Intensität zwischen den verschiedenen Proben. Im Gegensatz dazu werden beim BR die Intensitäten durcheinander geteilt, sodass nur die relativen Intensitäten jeder Probe einfließen.

Ein Vergleich mit den elektrischen Transporteigenschaften (siehe Abschnitt 4.4) zeigt in dem Substitutionsbereich, in dem die zusätzlichen Elektronen vorliegen, eine betragsmäßig kleinere negative Hall-Konstante. Dies könnte auf eine erhöhte Ladungsträgerkonzentration an Elektronen hinweisen. Aufgrund der semimetalli-



**Abbildung 4.23:** Aus den Intensitäten  $I_{L_2}$  und  $I_{L_3}$  der XAS Messungen bei verschiedenen Substitutionsleveln berechnete Parameter: (a) BR mit dem Limit einer verschwindenden Spin-Bahn-Kopplung gekennzeichnet und (b) Anzahl der Löcher in den  $5d$ -Zuständen  $n_h$  geteilt durch den festen Wert  $\alpha$ .

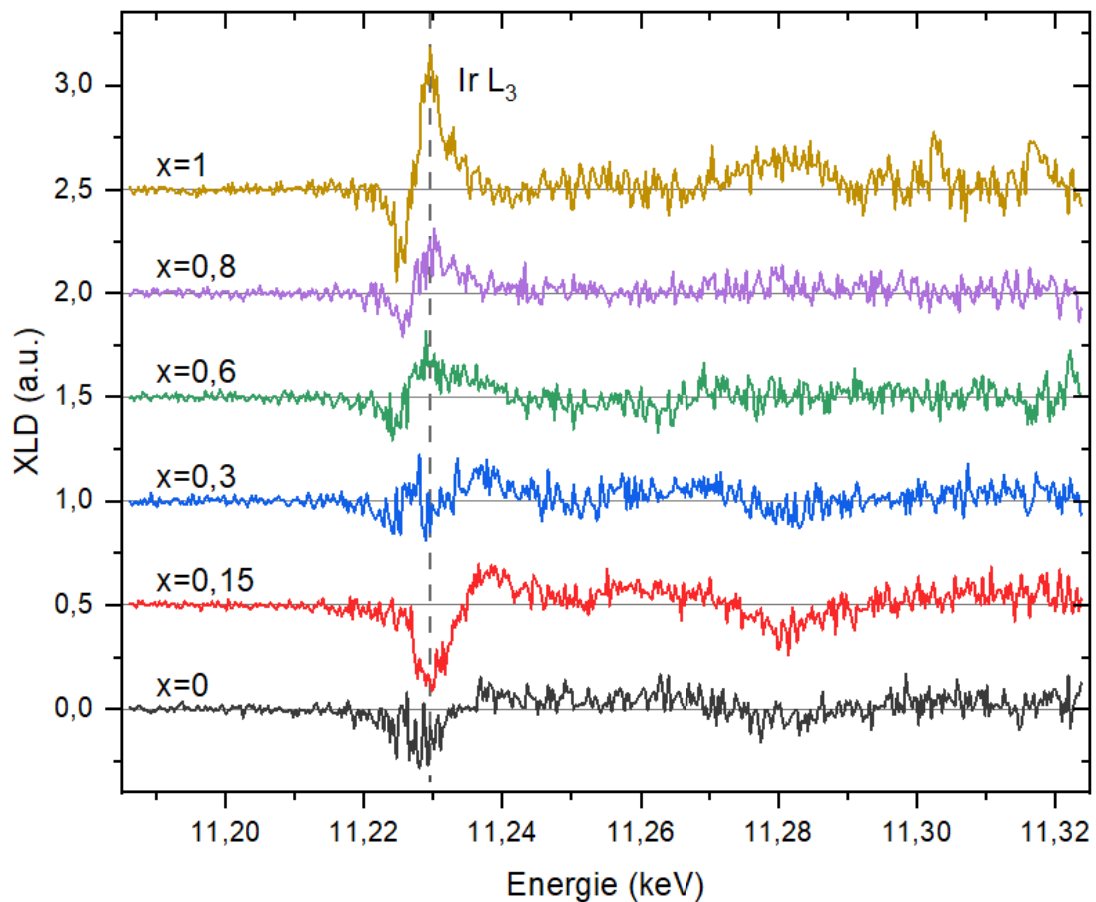
schen Transporteigenschaften ist die Interpretation allerdings erschwert. Der temperaturabhängige elektrische Widerstand zeigt hingegen keine Auffälligkeiten, die auf eine Dotierung mit zusätzlichen Elektronen hindeuten könnten.

#### 4.5.2 Linearer Röntgendiffraktion

Bei Messungen des linearen Röntgendiffraktion kommt linear polarisierte Röntgenstrahlung zum Einsatz. Die Spektren werden als Differenz zweier senkrecht zueinander orientierten Polarisationsrichtungen gebildet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und ohne angelegtes Magnetfeld an der Ir  $L_3$  Absorptionskante durchgeführt. Da bei diesen Bedingungen keine magnetische Ordnung zu erwarten ist, sollte lediglich der natürliche XLD und keine magnetische Komponente (siehe Abschnitt 3.7.3) in den Spektren vorliegen. Aus dem Signal des XNLD lassen sich Rückschlüsse auf die Anisotropie der elektrischen Struktur von Iridium ziehen. Diese wird maßgeblich von dem Kristallfeld der Sauerstoffoktaeder bestimmt. Es lässt sich somit die Verzerrung der Oktaeder näherungsweise bestimmen. Für eine genaue quantitative Analyse werden allerdings theoretische Berechnungen benötigt.

In Abbildung 4.24 sind die gemessenen Spektren dargestellt. Die Position der Ir  $L_3$  Absorptionskante ist gekennzeichnet. An dieser Stelle ist ein deutliches Signal zu erkennen, dem die Anisotropie des Kristallfelds zugrunde liegt. In Abhängigkeit von dem Calcium Gehalt der Proben lassen sich deutliche Veränderungen erkennen. SIO weist ein leichtes Minimum auf, dem eine tetragonale Verzerrung des Kristallfelds aufgrund der Druckspannung durch die Gitterfehlpassung zum Substrat zugrunde liegt. Im Fall der ersten substituierten Probe ( $x = 0,15$ ) ist dieses Minimum deutlich stärker ausgeprägt, was ein Anzeichen für eine stärkere Verzerrung mit gleichbleibender Richtung ist. Dies deckt sich mit den gemessenen out-of-plane-Gitterkonstanten, die für dieses Substitutionslevel ein Maximum aufweisen, woraus die stärkste tetragonale Verzerrung aufgrund von Druckspannung folgt.

Die nachfolgenden Proben weisen ein kleineres Signal im Bereich der Absorptionskante auf. Zwischen  $x = 0,3$  und  $x = 0,6$  kommt es zu einem Vorzeichenwechsel des XNLD von negativ zu positiv. Dies deutet auf eine Richtungsänderung der tetragonalen Verspannung hin. Es erfolgt somit ein Wechsel hin zu einer Zugspannung, die das Kristallfeld der Sauerstoffoktaeder verzerrt. Dies deckt sich mit den beobachteten Gitterkonstanten, die ab  $x > 0,6$  unter der des Substrats liegen, wodurch



**Abbildung 4.24:** XLD Messungen aller untersuchten Proben um die  $Ir L_3$  Absorptionskante bei Raumtemperatur und ohne angelegtes Magnetfeld. Zur besseren Sichtbarkeit sind die Kurven vertikal versetzt.

die Verzerrung ihr Vorzeichen wechselt. Anschließend vergrößert sich das Maximum des XNLD, bis bei reinem CIO die stärkste Ausprägung vorliegt. Dies spiegelt den erwarteten Anstieg der Zugspannung bei hohen Substitutionsleveln bis hin zu  $x = 1$  wider.

Insgesamt decken sich die Ergebnisse der XLD Messungen gut mit den strukturellen Eigenschaften der Proben. Dies zeigt an, dass die elektronische Struktur des Iridiums stark an die Kristallstruktur und die damit verbundene Verspannung gekoppelt ist. Allerdings fällt auf, dass sich die Stärke der Signale von SIO und CIO unterscheiden, obwohl der Betrag der Gitterfehlانpassung der gleiche ist bei unterschiedlichem Vorzeichen. Dies könnte ein Indikator dafür sein, dass Zugspannung

einen größeren Effekt auf die elektronische Struktur der Iridate hat als Druckspannung. Für eine präzise Analyse werden allerdings theoretische Berechnungen benötigt.

## 4.6 Magnetische Eigenschaften

Das Auftreten eines AHE in den substituierten SCIO Dünnschichten bei tiefen Temperaturen legt einen magnetisch geordneten Grundzustand der Proben nahe. Um die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden Messungen mit einem SQUID Magnetometer durchgeführt. Allerdings werden die Messungen bei dieser Methode von dem magnetischen Hintergrund von Substrat und Probenhalter dominiert. Um diesen Effekt zu minimieren wurden bei mehreren Dünnschichten gedünnte Substrate verwendet, deren magnetischer Hintergrund vor der Deposition bestimmt wurde. Trotzdem war es nicht möglich, im Anschluss den magnetischen Beitrag der Dünnschichten zu isolieren. Dies legt nahe, dass die Magnetisierung der Dünnschichten sehr klein ist. Um die magnetischen Eigenschaften der SCIO Filme dennoch bestimmen zu können, wurden XMCD Messungen am ESRF durchgeführt, die im Folgenden diskutiert werden.

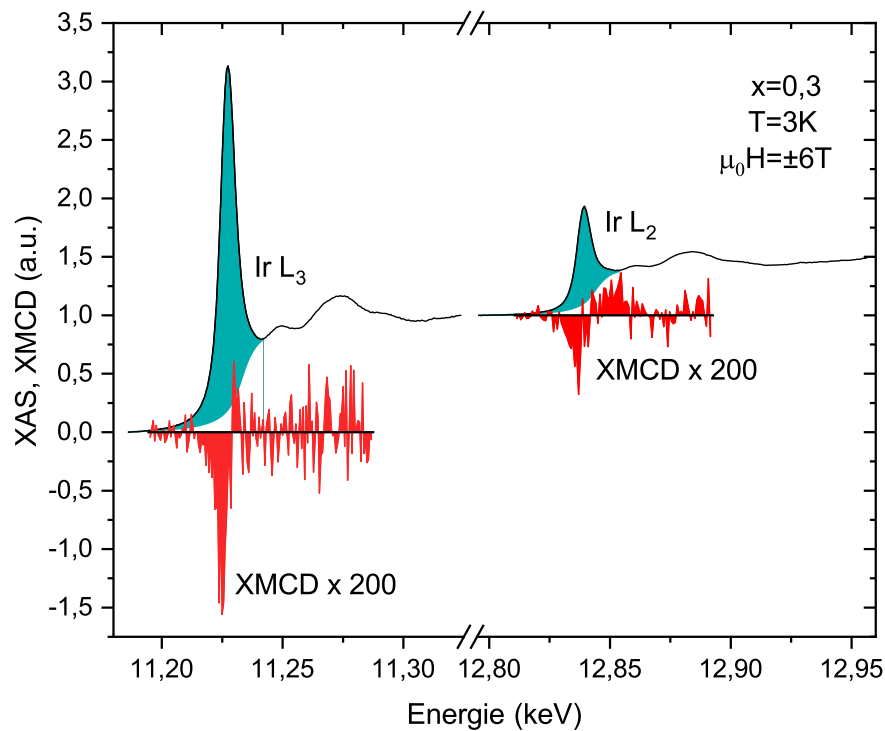
### 4.6.1 Zirkularer magnetischer Röntgendifferenzismus

Bei den XMCD Messungen besteht der große Vorteil, dass die Magnetisierung elementspezifisch gemessen werden kann. In diesem Fall werden die Ir  $L_{2,3}$  Absorptionskanten untersucht, um die magnetischen Eigenschaften der Iridium Atome innerhalb des Materials zu bestimmen. So lassen sich auch sehr kleine magnetische Momente bestimmen, ohne dass andere Beiträge das Signal beeinflussen. Sämtliche Messungen wurden bei einer Temperatur von  $T = 3\text{ K}$  mit einem angelegten Magnetfeld von  $\mu_0 H = \pm 6\text{ T}$  durchgeführt.

In Abbildung 4.25 ist die Messung an einem Dünnschicht mit  $x = 0,3$  beispielhaft dargestellt. Es sind die Signale von XAS und XMCD an beiden Absorptionskanten zu sehen. Die XMCD Daten sind für eine bessere Sichtbarkeit um den Faktor 200 skaliert. Es lässt sich erkennen, dass die  $L_3$  Kante ein deutlich größeres Signal liefert als die  $L_2$  Kante. Die Intensität ist in beiden Fällen sehr gering, liegt allerdings oberhalb des Rauschniveaus, sodass ein klares magnetisches Signal bestimmt werden

kann. Um die Intensitäten für die Auswertung zu bestimmen, werden die Spektren im Bereich beider Absorptionskanten jeweils integriert. Die Fehler  $\Delta I^{\text{XMCD}}$  werden dabei anhand des Rauschniveaus der Integrale abgeschätzt. Zusätzlich werden die Intensitäten der XAS Spektren bestimmt, wie es in Abschnitt 3.7.1 beschrieben ist. Die entsprechenden Flächen sind in der Abbildung farbig markiert.

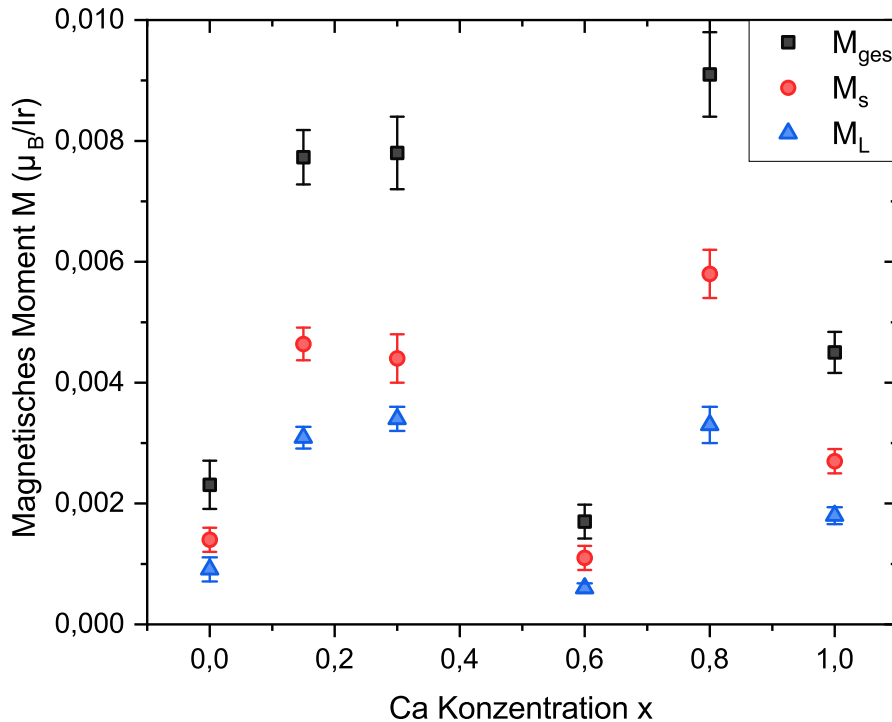
Anschließend können die effektiven Spin- und orbitalen Momente vom Iridium mit den Gleichungen 3.17 und 3.18 bestimmt werden. Diese Berechnungen wurden für sämtliche gemessenen Proben durchgeführt. Einen Überblick über alle zugrunde liegenden XMCD Messungen ist im Anhang in Abbildung A.2 dargestellt. Bei einigen Messungen wurde aus Zeitgründen auf die Messung an der  $L_2$  Kante verzichtet, da diese nur ein verschwindend geringes Signal aufweist. In diesen Fällen wird bei der Auswertung  $I_{L_2}^{\text{XMCD}} \approx 0$  genähert. Für die Anzahl der Löcher in den  $5d$ -Zuständen wird stets  $n_h = 5$  angenommen. Die in Abschnitt 4.5.1 beobachteten Abweichungen bei kleinen Substitutionsleveln werden hier nicht berücksichtigt.



**Abbildung 4.25:** XAS und XMCD Messungen um die Ir  $L_{2,3}$  Absorptionskanten eines Films mit  $x = 0,3$  bei  $T = 5 \text{ K}$  und  $\mu_0 H = 6 \text{ T}$ . Die für die Auswertung verwendeten Flächen sind farbig markiert.

Dies kann dazu führen, dass die berechneten magnetischen Momente bei den Proben mit  $x = 0,15$  und  $x = 0,3$  zu groß sind und eigentlich aufgrund der reduzierten Anzahl an Löchern  $n_h$  leicht niedrigere Werte vorliegen.

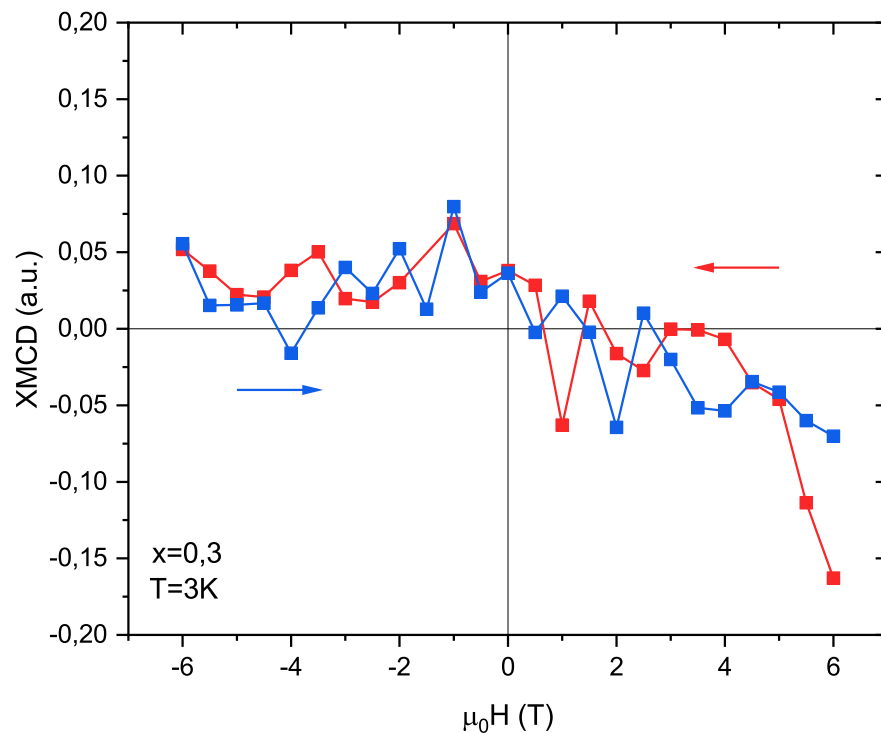
In Abbildung 4.26 sind die aus den XMCD Messungen bestimmten effektiven magnetischen Momente der verschiedenen Proben dargestellt. Über sämtliche Substitutionslevel hinweg liegt ein größeres Spin- als orbitales Moment vor. Insgesamt sind die magnetischen Momente in den untersuchten Proben sehr klein und weisen Werte im Bereich  $M_{\text{ges}} \approx (0,002 - 0,01) \mu_{\text{B}}/\text{Ir}$  auf. Es lässt sich ein klarer Einfluss der Substitution auf die Größe der magnetischen Momente erkennen. So liegen die SIO Probe mit  $M_{\text{ges}} \approx 0,002 \mu_{\text{B}}/\text{Ir}$  und die CIO Probe mit  $M_{\text{ges}} \approx 0,004 \mu_{\text{B}}/\text{Ir}$  deutlich unter den substituierten Proben. Eine Ausnahme von diesem Verhalten stellt die Probe mit  $x = 0,6$  dar. Bei dieser Probe kompensieren sich der negative und positive Anteil des XMCD Signals fast vollständig, obwohl ihr Signal nicht kleiner als bei den anderen Proben ist (siehe Abbildung A.2). Diese Form weicht deutlich



**Abbildung 4.26:** Aus den XMCD Messungen bei  $T = 3 \text{ K}$  und  $\mu_0 H = \pm 6 \text{ T}$  bestimmte magnetische Momente zusammengesetzt aus Spin-Moment  $M_S$  und orbitalem Moment  $M_L$  für die verschiedenen Ca Konzentrationen  $x$ .

von den anderen Proben ab und resultiert in verschwindend geringen magnetischen Momenten. Eine mögliche Ursache dafür könnten Probleme mit der verwendeten Synchrotronstrahlung während dieser Messung sein. So kam es im Verlauf der Messungen wiederholt zum Verlust des Elektronenstrahls im Speicherring, mit dem die Röntgenstrahlung erzeugt wird. Durch diese Pausen wird die Stabilität des Monochromators beeinträchtigt. Leider konnte diese Probe aufgrund fehlender Messzeit nicht erneut gemessen werden.

Neben den XMCD Spektren bei festem Feld zur Bestimmung der magnetischen Momente wurden ebenfalls feldabhängige Messungen durchgeführt, um eine mögliche Hysterese des magnetischen Signals zu messen. Für diese Messungen wird das Maximum in den XMCD Spektren bestimmt und bei dieser festen Energie das XMCD Signal als Funktion des Magnetfelds gemessen. In Abbildung 4.27 ist eine solche Messung für die Probe mit  $x = 0,3$  bei  $T = 3$  K dargestellt. Die beiden Richtungen der Magnetfeldänderung sind farblich markiert. Es tritt keine Hysterese auf,



**Abbildung 4.27:** Feldabhängige Messung des XMCD Signals eines Films mit  $x = 0,3$  an der Ir  $L_3$  Absorptionskante bei  $T = 3$  K. Die beiden Richtungen der Magnetfeldänderung sind farblich markiert.

die eine Aufspaltung diesen beiden Kurven bewirken würde. Stattdessen liegen die Kurven übereinander und weisen jeweils ein erhebliches Rauschen im Signal auf. Die Messung zeigt näherungsweise einen linearen Verlauf mit negativer Steigung. Ein ähnliches Verhalten wird bei allen untersuchten substituierten Proben beobachtet.

Durch das Ausbleiben einer Hysterese kann eine ferromagnetische Ordnung der Probe ausgeschlossen werden. Auch die sehr geringen gemessenen magnetischen Momente sprechen dagegen. Daher kommen andere Arten der magnetischen Ordnung infrage. Es könnte sich um einen paramagnetischen Zustand handeln, bei dem die beobachtete lineare Abhängigkeit des magnetischen Moments vom Magnetfeld erwartet wird. Diese Art des Magnetismus liegt im Fall der Ausgangsmaterialien SIO und CIO vor. Allerdings spricht das Auftreten des AHE gegen einen paramagnetischen Grundzustand in den substituierten Dünnschichten.

Alternativ kommt auch eine antiferromagnetische Ordnung infrage. Dabei kompensieren sich die Momente gegenseitig, es kann allerdings bei nicht vollständiger Kompensation trotzdem zur Ausbildung eines geringen effektiven Moments kommen. Da sich die XMCD Signale entgegen gerichteter magnetischer Momente gegenseitig auslöschen, lässt sich lediglich diese kleine effektive Moment bestimmen. Dadurch ist diese Technik für die Untersuchung von Antiferromagneten nicht gut geeignet.

In der Literatur findet sich eine Untersuchung an Ir-defizitären SIO Einkristallen, die eine antiferromagnetische Ordnung aufweisen. Die Proben zeigen bei tiefen Temperaturen eine leicht anisotrope Magnetisierung mit Werten von  $M \approx 0,009 \mu_B/\text{Ir}$  bei  $\mu_0 H = 7 \text{ T}$  ohne das Auftreten einer Hysterese [175]. Dieser Wert stimmt wie auch das Ausbleiben einer Hysterese sehr gut mit den Messungen an den SCIO Dünnschichten überein. Diese Ähnlichkeit könnte ein Anzeichen für das Vorliegen von Antiferromagnetismus in diesem System sein. Ein weiterer Indikator ist das Auftreten des AHE in den Hall-Messungen. Während Antiferromagneten diesen Effekt zeigen können, was als Altermagnetismus bezeichnet wird, ist dies bei Paramagneten nicht der Fall. Somit könnte eine antiferromagnetische Ordnung sowohl das Auftreten des AHE als auch die XMCD Messungen erklären. Dies würde einen Wechsel von einem paramagnetischen hin zu einem altermagnetischen Grundzustand in Folge der Substitution bedeuten.



## Kapitel 5

---

### Zusammenfassung und Ausblick

---

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst, in die aktuellen aktuellen Stand der Forschung eingeordnet und diskutiert. Anschließend erfolgt ein Ausblick auf mögliche zukünftige Untersuchungen, die dazu beitragen könnten, das wissenschaftliche Verständnis für das Materialsystem  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{IrO}_3$  weiter zu verbessern.

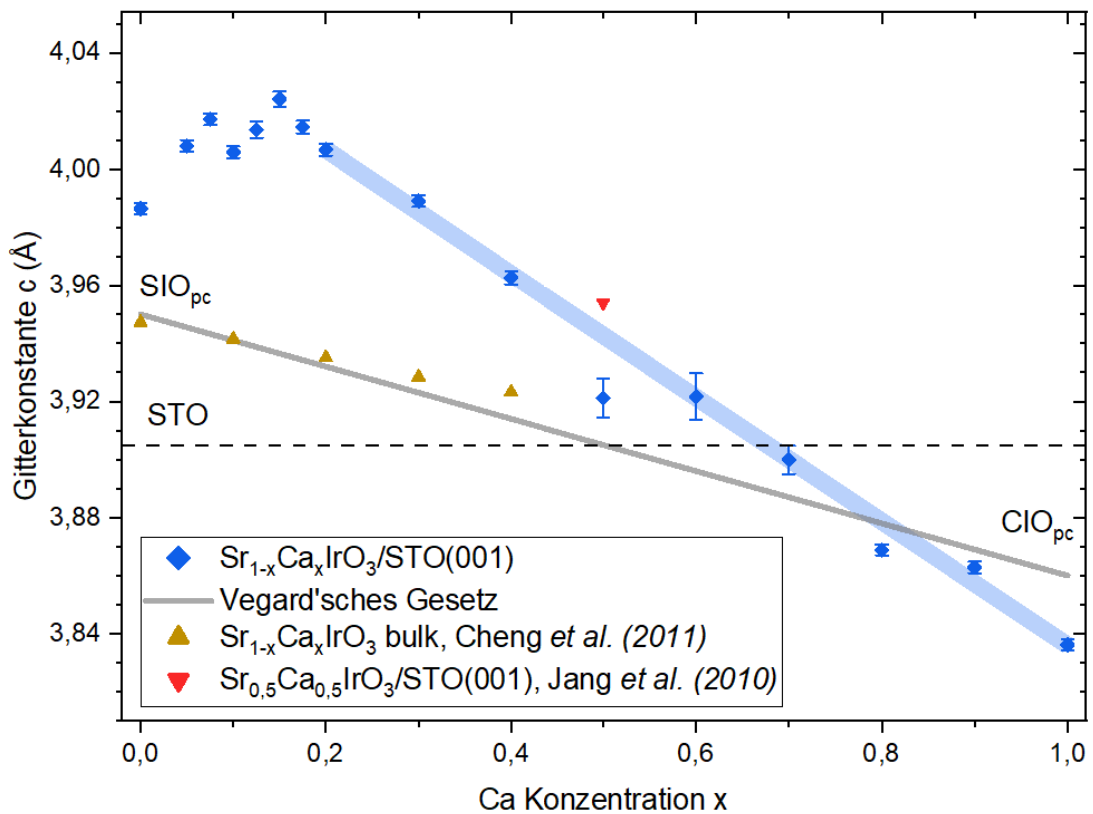
#### Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden erstmals  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{IrO}_3$  Dünnschichten systematisch über den gesamten Substitutionsbereich  $0 \leq x \leq 1$  hinweg untersucht. Dabei konnte die Perowskit-Struktur durch das epitaktische Wachstum auf STO(001) Substraten stabilisiert werden. Die Deposition mittels Metallorganischer Aerosol Deposition ermöglicht eine präzise Kontrolle des Substitutionslevels, was die geringen Abweichungen der bestimmten Ca Konzentration anhand von XAS Messungen zeigen. Die Proben weisen allesamt eine hohe strukturelle Qualität mit niedriger Oberflächenrauigkeit auf. Untersuchungen der Mikrostruktur mittels TEM bestätigen dies und zeigen außerdem, dass eine homogene Verteilung von Sr und Ca in den Filmen vorliegt und es nicht zu Ausbildung von Clustern oder Überstrukturen kommt.

Die strukturellen Eigenschaften weisen allerdings auch Auffälligkeiten auf. So kommt es bei kleinen Substitutionsleveln ( $x \leq 0,2$ ) zu deutlichen Abweichungen vom erwarteten Verhalten nach dem Vegard'schen Gesetz, indem ein Maximum der out-of-plane-Gitterkonstante von SCIO mit Werten über dem von reinem SIO auftritt, was anhand von XRD Messungen gezeigt werden kann. Dabei finden keine Änderungen des Spannungszustands der Dünnschichten in Form von Relaxierungen

statt, die eine Änderung der Gitterkonstante bewirken könnten. Reziproke Raumkarten bestätigen für den gesamten Substitutionsbereich ein vollständig verspanntes Wachstum, bei dem die in-plane-Gitterkonstanten der STO Substrate von den SCIO Filmen übernommen werden. Somit weisen die Dünnschichten eine tetragonal verzernte Struktur auf.

Im Folgenden sollen die strukturellen Eigenschaften der untersuchten SCIO Dünnschichten mit bisherigen Ergebnissen aus der Literatur verglichen werden. Zur Veranschaulichung werden in Abbildung 5.1 die gemessenen Gitterkonstanten der SCIO Dünnschichten zusammen mit Referenzwerten aus der Literatur dargestellt. Die polykristallinen SCIO Proben mit Perowskit-Struktur zeigen im Bereich  $x \leq 0,4$  einen linearen Abfall der Gitterkonstanten nach dem Vegard'schen Gesetz [153]. Dieses



**Abbildung 5.1:** Vergleich der gemessenen Gitterparameter  $c$  der SCIO/STO(001) Filme mit Werten aus der Literatur. Die pseudokubischen Gitterkonstanten für polykristalline Bulk Proben mit  $x \leq 0,4$  stammen von Cheng *et al.* [153]. Die Gitterkonstante eines  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{IrO}_3/\text{STO}(001)$  Dünnschichtfilms von Jang *et al.* [161].

---

Verhalten unterscheidet sich deutlich von dem der untersuchten Dünnschichten, die ein Maximum der Gitterkonstante bei  $x \leq 0,2$  aufweisen. Diese Abweichungen können mit dem verspannten Wachstum der Dünnschichten allein nicht erklärt werden, da dies den Verlauf der Gitterkonstante nicht ändern sollte.

Ein Vergleich mit anderen Dünnschichten ist lediglich für das Substitutionslevel  $x = 0,5$  möglich, da nur für diese Komposition Veröffentlichungen in der Literatur existieren. Es lässt sich eine epitaktische Stabilisierung der Perowskit-Struktur auf STO Substraten erkennen, wobei der Film eine  $c$  Gitterkonstante von  $c = 3,954 \text{ \AA}$  aufweist [161]. Dieser Wert ist größer als in der untersuchten Probe gleicher Substituierung. Er liegt jedoch sehr nah am beobachteten linearen Verlauf bei hohen Ca Konzentrationen, welcher aufgrund des Maximums zu Beginn eine größere Steigung als eigentlich erwartet aufweist. Somit stellt diese Probe eine Bestätigung für erhöhte Gitterkonstanten in diesem Materialsystem dar, wie sie im Rahmen dieser Arbeit beobachtet werden.

Diese Auffälligkeiten in den beobachteten strukturellen Eigenschaften spiegeln sich ebenfalls in den XAS Messungen an den Ir  $L_{2,3}$  Absorptionskanten wider. Hier wird eine Energieverschiebung der Maxima für Proben mit geringer Ca Konzentration ( $x = 0,15$  und  $x = 0,3$ ) beobachtet, die auf eine Vergrößerung des Ir-O Bindungsabstands hinweist, was sich mit der vergrößerten Gitterkonstante in diesem Substitutionsbereich deckt. Häufig wird dieser Effekt durch eine Verringerung des Oxidationszustands ausgelöst. Dies könnte mit der Sauerstoffstöchiometrie der Dünnschichten zusammenhängen, da das Auftreten von Sauerstofflücken die Anzahl der Elektronen erhöhen und den Oxidationszustand von Iridium verringern würde. Eine Auswirkung auf Strontium oder Calcium ist nicht zu erwarten, da diese nur den Oxidationszustand  $+2$  bilden. Die Energieverschiebung im XAS Spektrum der Probe mit  $x = 0,15$  kann mit einem Oxidationszustand von  $\text{Ir}^{3,6+}$  abgeschätzt werden, was dem Auftreten von  $0,2$  Sauerstofflücken pro Formeleinheit entspricht. Die aus den Messungen bestimmte Anzahl an Löchern  $n_h$  in den  $5d$ -Zuständen liefert ein weiteres Indiz für das Vorliegen dieses Mechanismus. Der Wert ist für die betroffenen Proben reduziert, was auf einen Anstieg der Anzahl an Elektronen hindeutet, wie es beim Auftreten von Sauerstofflücken erwartet wird. Allerdings ist der Effekt mit Werten von  $\Delta n_h \approx 1,5$  deutlich stärker ausgeprägt. Diese größeren Werte könnten mit der Bestimmung aus den Absolutwerten der Intensitäten der XAS Spektren zusammenhängen, welche anfällig für Messfehler sein könnten.

Eine Vergrößerung der Gitterkonstanten aufgrund von Sauerstoffleerstellen konnte bereits in verschiedenen Materialien mit Perowskit-Struktur beobachtet werden [171–174]. Auch im Fall von  $\text{SrIrO}_3$  Dünnschichten hat die Sauerstoffstöchiometrie Auswirkungen auf die strukturellen Eigenschaften [178]. Obwohl die Entstehung dieser Leerstellen bei der Deposition mit der MAD unter hohem Sauerstoffpartialdruck eher unwahrscheinlich ist, liefern die XAS Messungen starke Anzeichen dafür. Da der Energieverschiebung in den Spektren in erster Linie eine Änderung des Ir-O Bindungsabstands anzeigt, ist allerdings auch eine strukturelle Veränderung der Proben ohne die Entstehung von Sauerstoffleerstellen möglich. Insgesamt werden weitere Untersuchungen benötigt, um sicher feststellen zu können, welcher Mechanismus diesen ungewöhnlichen strukturellen Eigenschaften zugrunde liegt.

Das Zusammenspiel zwischen Kristallstruktur und elektronischer Struktur der Dünnschichten wurde mit XNLD Messungen an der Ir  $L_3$  Absorptionskante näher untersucht. Auf diese Weise lässt sich die Anisotropie der  $5d$ -Zustände von Iridium bestimmen, die in diesem Fall durch tetragonale Verzerrungen des Kristallfelds der Sauerstoffoktaeder ausgelöst wird. Die Daten lassen erste Rückschlüsse auf die Verzerrungen zu, für eine genaue quantitative Analyse werden jedoch theoretische Berechnungen benötigt. Die Messungen bestätigen die beobachteten strukturellen Eigenschaften der substituierten Dünnschichten. So zeigt sich bei  $x = 0,15$  die stärkste kompressive Verzerrung, die deutlich über der des Ausgangsmaterials SIO liegt, was sich auch in den gemessenen Gitterkonstanten widerspiegelt. Im Bereich  $0,3 \leq x \leq 0,6$  kommt es zu einem Vorzeichenwechsel von Druckspannung hin zu Zugspannung, was sich anhand der Peaks der gemessenen XNLD Spektren erkennen lässt. Anschließend steigt die Stärke des gemessenen Signals an, bis bei CIO das Maximum erreicht wird. Auffällig ist, dass CIO ein deutlich größeres Signal liefert als SIO, obwohl die Gitterfehlanpassung zu STO in beiden Fällen bei unterschiedlichem Vorzeichen gleich groß ist. Bei der weiteren Interpretation könnte eine quantitative Analyse der Ergebnisse helfen. Insgesamt bestätigen die Messungen den auffälligen Verlauf der Gitterkonstante anhand der Anisotropie der  $5d$ -Zustände.

Messungen des temperaturabhängigen elektrischen Widerstands zeigen semimetallisches Verhalten im gesamten Substitutionsbereich. Mit zunehmendem Substitutionslevel kommt es zu einem kontinuierlichen Anstieg des Widerstands, wobei die Werte stets zwischen den Ausgangsmaterialien SIO und CIO liegen. Im Verlauf der Messungen zeigen sich keine Anzeichen möglicher Phasenübergänge. Auch

---

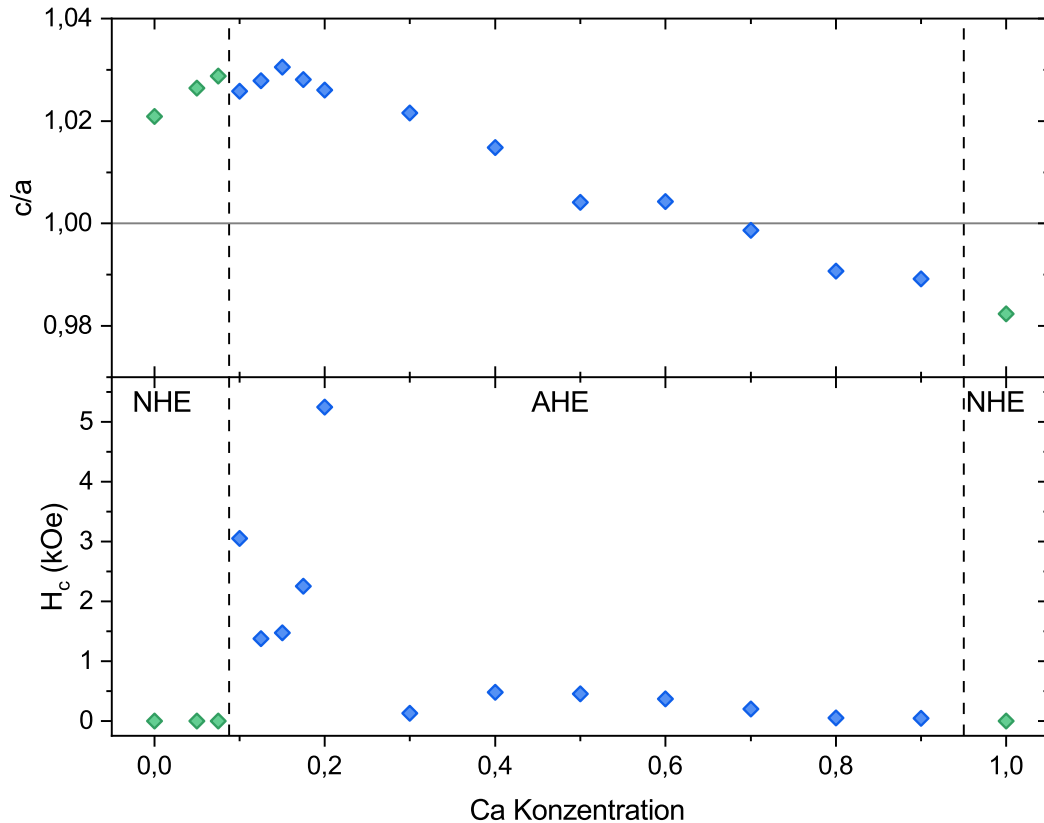
im Bereich der vergrößerten Gitterkonstanten treten keine Auffälligkeiten in den Widerstandskurven auf.

Im Fall des temperaturabhängigen Widerstands ist ein Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur lediglich bei  $x = 0,5$  möglich. Dort wird ein leichter Anstieg bei Werten von etwa  $\rho \approx 1 \text{ m}\Omega\text{cm}$  beobachtet [161]. Diese Ergebnisse ähneln denen aus dieser Arbeit sowohl hinsichtlich des Verlaufs als der Absolutwerte stark. Insgesamt weist die untersuchte Probe mit  $x = 0,6$  die besten Übereinstimmungen damit auf.

Die Messungen des Hall-Effekts der substituierten Dünnschichten weisen deutliche Auffälligkeiten auf. Während in den Ausgangsmaterialien SIO und CIO lediglich ein normaler Hall-Effekt vorliegt, tritt im Bereich  $0,1 \leq x \leq 0,9$  aufgrund der Substitution ein zusätzlicher Beitrag des anomalen Hall-Effekts auf. Dieser entsteht je nach Probe unterhalb von  $T \approx 10 - 50 \text{ K}$ , wobei die Temperatur mit zunehmender Ca Konzentration abnimmt. Ähnlich verhält es sich auch mit dem Koerzitivfeld, was eine Kopplung mit den strukturellen Eigenschaften der Proben nahelegt. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.2 durch eine Gegenüberstellung der tetragonalen Verzerrung  $c/a$  und des Koerzitivfeldes bei sämtlichen Ca Konzentrationen dargestellt. So bildet sich der AHE erst mit zunehmend größerer Verzerrung aus und weist zunächst große Koerzitivfelder auf. Sobald der lineare Abfall der Gitterkonstante nach dem Vegard'schen Gesetz einsetzt, sinken beide Werte deutlich ab. Dabei bleibt der AHE auch über den Vorzeichenwechsel der Verzerrung hinweg bestehen und tritt in CIO nicht mehr auf. Wäre stattdessen die Unordnung durch die Substituierung entscheidend für die Entstehung des AHE, so würde dessen stärkste Ausprägung bei  $x = 0,5$  erwartet werden.

Der AHE ist ein Anzeichen für das Ausbilden von magnetischer Ordnung in den substituierten Proben, wodurch diese sich von den paramagnetischen Ausgangsmaterialien SIO und CIO unterscheiden. Davon motiviert wurden XMCD Messungen an einigen Proben durchgeführt, um einen möglichen ferromagnetischen Grundzustand bestimmen zu können.

Es zeigt sich ebenfalls ein Einfluss der Substitution auf den normalen Hall-Effekt. So liegen die betragsmäßig größten Hall-Konstanten  $R_H$  in den Ausgangsmaterialien SIO und CIO vor, während sämtliche substituierten Proben deutlich geringere Werte aufweisen. Eine Verknüpfung zu den strukturellen Eigenschaften ist auch hier erkennbar, da die kleinsten Werte von  $R_H$  im Bereich der erhöhten  $c$  Gitterkonstante auftreten. Aufgrund der semimetallischen Eigenschaften sind einfache Berechnun-



**Abbildung 5.2:** Tetragonale Verzerrung  $c/a$  und Koerzitivfeld des AHE bei  $T = 5$  K der substituierten SCIO Dünnsfilme. Der Bereich, in dem der AHE auftritt, ist durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet.

gen der vorliegenden Ladungsträgerdichten aus den Hall-Konstanten nicht möglich, da sich die Beiträge von Elektronen und Löchern zum NHE stark kompensieren. Daher lässt sich die mögliche Zunahme von Elektronen und die Abnahme von Löchern aufgrund des Auftretens von Sauerstoffleerstellen an diesen Daten nicht erkennen. Aus dem Vorzeichen der Hall-Konstante kann allerdings die Art der dominierenden Ladungsträger abgelesen werden. Hier zeigt sich für alle Proben, mit Ausnahme von  $x = 0,1$  und  $x = 1,0$ , ein von Elektronen dominierter Ladungstransport. Somit passt die Probe mit  $x = 0,1$  nicht zu der erwarteten Zunahme von Elektronen und der Abnahme von Löchern aufgrund von Sauerstoffleerstellen.

Leider ist ein Vergleich des Hall-Effekts mit der Literatur nicht möglich, da vergleichbare Messungen an substituierten Proben fehlen. Somit kann das Auftreten eines AHE in diesem Materialsystem nicht durch andere Quellen bestätigt werden.

---

Neben dem Hall-Effekt wurde bei der Probe mit  $x = 0,1$  ebenfalls der Magnetwiderstand untersucht. Die Messung zeigt einen positiven MR mit leichter Hysterese. Bei kleinen Magnetfeldern liegt ein Verlauf proportional zum Quadrat des angelegten Feldes vor, der anschließend zu einer linearen Feldabhängigkeit übergeht. Als maximale Werte werden  $\text{MR} \approx 0,25\%$  erreicht, bis zu dem maximalen Feld von  $\mu_0 H = 7\text{ T}$  tritt jedoch keine Sättigung ein. Das Ausbleiben eines negativen Magnetwiderstands ist eigentlich ein Indiz gegen eine mögliche ferromagnetische Ordnung, es gibt allerdings Untersuchungen an ferromagnetischen SIO Dünnschichten, die einen positiven MR aufweisen [12]. Der beobachtete positive lineare Magnetwiderstand wird in der Literatur mit großen Werten ( $\text{MR} \gg 1\%$ ) in SIO beobachtet, was auf Dirac-Knoten in der Band-Struktur zurückgeführt wird [166, 167]. Somit könnte der Magnetwiderstand der untersuchten Proben auf Auffälligkeiten in der Topologie der Bandstruktur hindeuten, eine magnetische Ordnung als Ursache ist jedoch nicht ausgeschlossen. Für eine genauere Analyse werden mehr Messungen von Filmen mit unterschiedlichen Ca Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen benötigt.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften und des möglichen Ferromagnetismus wurden XMCD Messungen durchgeführt, da mit einem SQUID Magnetometer kein magnetisches Signal der Filme gemessen werden konnte. Diese Technik hat den Vorteil, dass das magnetische Moment von Iridium in den Proben elementspezifisch gemessen werden kann. Die Messungen zeigen ein kleines aber deutlich messbares XMCD Signal an den Ir  $L_{2,3}$  Absorptionskanten bei  $T = 3\text{ K}$ , wobei das Signal an der  $L_3$  Kante deutlich stärker ausgeprägt ist. Die Auswertung der XMCD Messungen ergibt ein maximales gesamtes magnetisches Moment von  $M_{\text{ges}} \approx 0,01 \mu_{\text{B}}/\text{Ir}$  bei  $x = 0,8$ . Insgesamt liegen die Momente der substituierten Filme über denen von SIO ( $M_{\text{ges}} \approx 0,002 \mu_{\text{B}}/\text{Ir}$ ) und ClO ( $M_{\text{ges}} \approx 0,004 \mu_{\text{B}}/\text{Ir}$ ). Somit führt die Substitution zu einem Anstieg des magnetischen Moments. Über alle Substitutionslevel hinweg liefert das Spin-Moment einen deutlich größeren Beitrag zum gesamten Moment als das orbitale Moment. Die insgesamt sehr kleinen Werte sind ein Indiz gegen eine ferromagnetische Ordnung. Dies bestätigt sich auch in den magnetfeldabhängigen Messungen des XMCD Signals. In Ferromagneten sollte darin eine Hysterese erkennbar sein, die in den Messdaten jedoch fehlt. Anstelle davon tritt eine annähernd lineare Abhängigkeit des XMCD Signals vom Magnetfeld auf. Durch die XMCD Messungen kann somit eine ferromagnetische Ordnung der Pro-

ben ausgeschlossen werden. Stattdessen könnte den Messungen das Vorliegen von Paramagnetismus zugrunde liegen. Das parallele Auftreten des AHE spricht jedoch gegen diese Art von Magnetismus in den substituierten Dünnschichten. Auch eine antiferromagnetische Ordnung, bei der sich die Momente nicht vollständig kompensieren und dadurch ein kleines effektives Moment auftritt, könnte den XMCD Messungen zugrunde liegen. In der Literatur werden sehr ähnliche Magnetisierungen mittels XMCD an Ir-defizitären SIO Einkristallen gemessen, die eine antiferromagnetische Ordnung aufweisen [175]. Sollte in den substituierten Proben ein AFM Grundzustand vorliegen, so könnte dies aufgrund des parallel auftretenden AHE ein Indiz für Altermagnetismus sein.

### **Ausblick**

Die Bestimmung des magnetischen Grundzustands der substituierten Proben stellt einen entscheidenden Aspekt dar, der bei den bisherigen Untersuchungen offen geblieben ist. Für den Nachweis eines möglichen Antiferromagnetismus werden weiterführende Experimente benötigt. Zu diesem Zweck eignen sich beispielsweise REXS (*Resonant Elastic X-ray Scattering*) Messungen an den Proben. Würde sich der AFM bestätigen, so stellt dies in Kombination mit dem vorliegenden AHE ein Indiz für einen möglichen Altermagnetismus der SCIO Dünnschichten dar.

Die Ursache für den auffälligen Verlauf der Gitterkonstante  $c$  mit einem Maximum bei kleinen Ca Konzentrationen sollte weiter untersucht werden. Das Auftreten von Sauerstoffleerstellen, wofür die XAS Messungen Anzeichen liefern, könnte ein möglicher Grund dafür sein. Um dies zu überprüfen, können weiterführende Experimente durchgeführt werden. Da ein direkter Nachweis von Sauerstoffleerstellen kaum möglich ist, könnte ein indirekter Nachweis versucht werden. Dazu können substituierte Dünnschichten bei hohen Temperaturen in einer Sauerstoffatmosphäre ausgelagert werden, um die Anzahl der möglichen Sauerstoffleerstellen zu verringern. Anschließend kann die Gitterkonstante auf Änderungen hin untersucht werden. So könnte überprüft werden, ob dieser Mechanismus den vergrößerten Gitterkonstanten der Filme zugrunde liegt. Auch eine Auswirkung der möglichen Sauerstoffleerstellen auf die anderen Eigenschaften der Proben ließe sich auf diese Weise untersuchen.

Die Struktur der substituierten Dünnschichten kann weiter untersucht werden. Per hochauflösender Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung ließen sich weitere Informationen darüber erhalten. Mit dieser Methode ist es möglich die Verzerrungen

---

und Verkipfungen der Sauerstoffoktaeder in der Perowskit-Struktur zu bestimmen. So könnte überprüft werden, ob im Verlauf der Substitution Änderungen der Struktur auftreten, die mit den bisherigen Röntgenmessungen verborgen geblieben sind.

Eine weitere Methode zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften stellt die Raman-Spektroskopie dar. Auf diese Weise lassen sich die Phononen-Moden der Proben bestimmen. Daraus können Rückschlüsse auf die strukturellen Eigenschaften der Proben gezogen werden. Diese Methode könnte angewandt werden, um die substituierten Dünnschichten weiter zu untersuchen.

Auch die Verspannungseffekte in SCIO Dünnschichten können experimentell weiter untersucht werden, um ein besseres Verständnis für den Einfluss von Verspannung auf die Eigenschaften der Filme zu erlangen. Dazu könnte die Wahl des Substrats für das Dünnschichtwachstum variiert werden und damit die Größe der vorliegenden Gitterfehlpassung. Auf diese Weise kann untersucht werden, welchen Einfluss dieser Parameter auf die Eigenschaften der SCIO Dünnschichten hat.

Theoretische Berechnungen zum Einfluss von Verspannung auf die Eigenschaften von SCIO Dünnschichten sind ebenfalls geplant. Das Ziel dabei ist es herauszufinden, wie verschiedene Verspannungszustände den Grundzustand dieses Materialsystems beeinflussen können. Dadurch kann überprüft werden, ob es möglich ist, dass dieses System bei bestimmten Bedingungen magnetische Ordnung zeigt. Diese Resultate könnten dazu beitragen, die bisherigen experimentellen Ergebnisse besser einordnen zu können.

SCIO Dünnschichten eignen sich aufgrund ihrer hohen strukturellen Qualität mit geringer Oberflächenrauigkeit gut als Komponente für Heterostrukturen. Sie haben zusätzlich den Vorteil, dass sich ihre Gitterkonstanten durch Veränderung des Substitutionslevels über einen großen Bereich variieren lassen, ohne dass sich die Eigenschaften der Filme stark ändern. Dies ermöglicht eine hohe strukturelle Kompatibilität mit vielen anderen Materialien und Substraten. Als Semimetall mit starker SOC kann SCIO mit ferromagnetischen Materialien kombiniert werden, um eine Dzyaloshinskii–Moriya-Wechselwirkung an der Grenzfläche zu erzeugen. Auf diese Weise können Skyrmionen entstehen, was im Fall von  $\text{SrIrO}_3/\text{SrRuO}_3$  schon erreicht werden konnte [179]. Außerdem könnte es in solchen Heterostrukturen zur Entstehung von *proximity induced* Ferromagnetismus in den SCIO Schichten kommen. Dieser Effekt wurde in verschiedenen Heterostrukturen an SIO bereits beobachtet [137–140].



## Anhang A

---

### Anhang

---

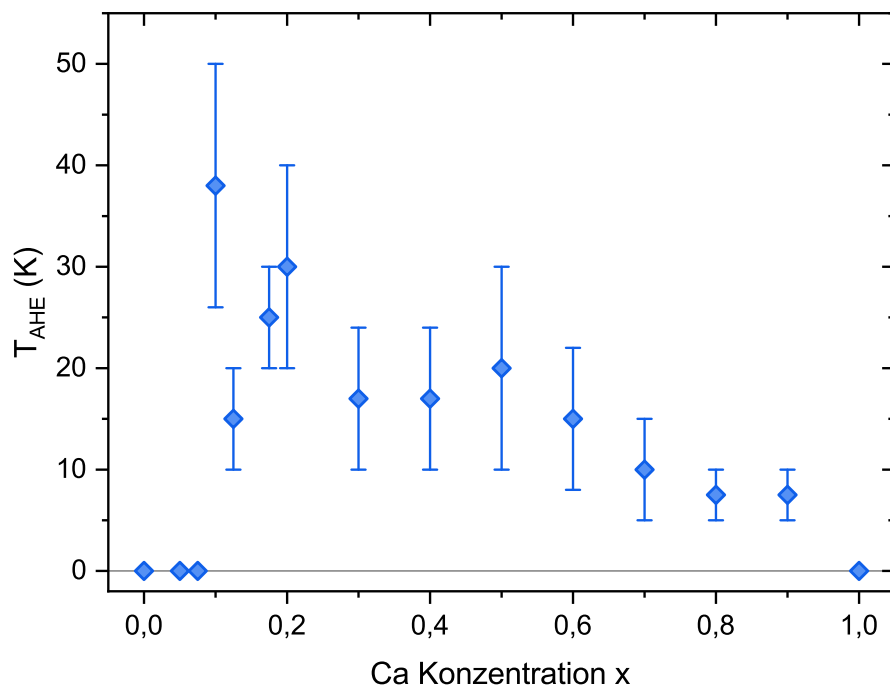
**Tabelle A.1:** Übersicht der Herstellungsparameter für alle in dieser Arbeit untersuchten Proben.

x	$m_{\text{Sr}}$ (mg)	$m_{\text{Ca}}$ (mg)	$m_{\text{Ir}}$ (mg)	$T_{\text{Dep}}$ (°C)	$v_{\text{dep}}$ (sps)	$V$ (µl)
0	15,6	0	29,4	722	200	1000
0,05	16,8	4,5 <sup>a</sup>	29,4	715	200	1000
0,075	16,8	4,5 <sup>a</sup>	29,4	718	200	1000
0,1	15,1	1,4	29,4	717	200	1000
0,125	14,7	1,7	29,4	720	200	1000
0,15	14,3	2,0	29,4	717	200	1000
0,175	13,9	2,4	29,4	718	200	1000
0,2	13,4	2,7	29,4	722	200	1000
0,3	11,8	4,2	29,4	716	200	1000
0,4	10,1	5,9	29,4	719	200	1000
0,5	8,4	6,8	29,4	716	200	1000
0,6	6,7	8,6	29,4	718	200	1000
0,7	5,0	9,5	29,4	719	200	1000
0,8	3,4	10,9	29,4	716	200	1000
0,9	1,7	12,2	29,4	720	200	1000
1	0	13,5	29,4	721	200	1000

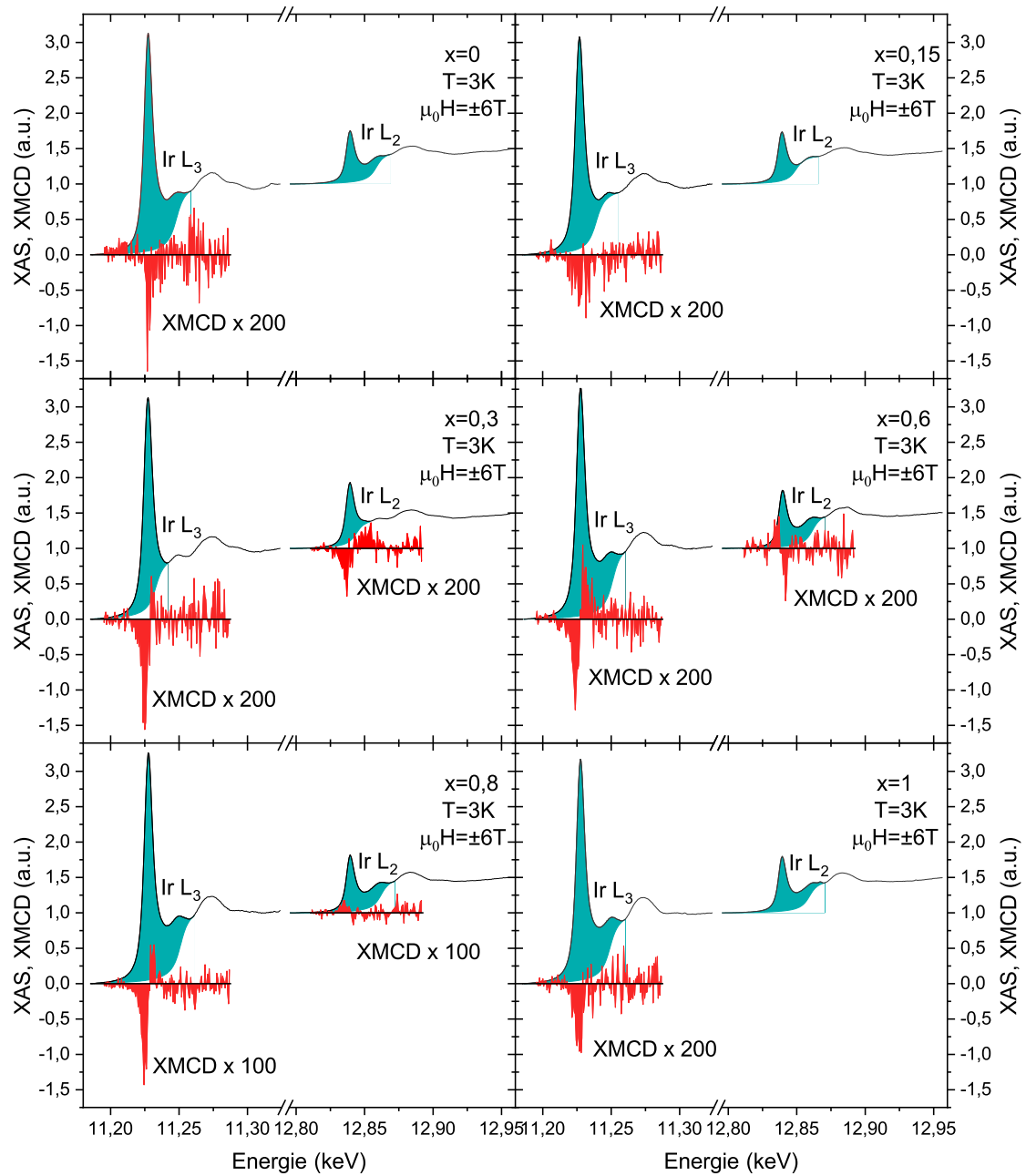
<sup>a</sup> Bei diesen Proben wurden zwei separate Lösungen mit SIO und CIO hergestellt und diese mit einer Pipette im gewünschten Verhältnis gemischt anstatt die Präkursoren direkt zu mischen.

**Tabelle A.2:** Übersicht der strukturellen Parameter Schichtdicke  $d$ , Rauigkeit  $R_q$  und Gitterparameter  $c$  der betrachteten Dünnschichten mit Calcium Konzentration  $x$ .

$x$	$d$ (nm)	$R_q$ (nm)	$c$ (Å)
0	$22,3 \pm 0,1$	0,2	$3,987 \pm 0,001$
0,05	$24,0 \pm 0,1$	0,3	$4,008 \pm 0,002$
0,075	$21,7 \pm 0,1$	0,3	$4,017 \pm 0,002$
0,1	$20,0 \pm 0,1$	0,3	$4,006 \pm 0,002$
0,125	$21,9 \pm 0,1$	0,4	$4,014 \pm 0,003$
0,15	$19,0 \pm 0,1$	0,3	$4,024 \pm 0,003$
0,175	$22,5 \pm 0,1$	0,3	$4,015 \pm 0,002$
0,2	$25,6 \pm 0,1$	0,2	$4,007 \pm 0,002$
0,3	$25,4 \pm 0,1$	0,3	$3,989 \pm 0,002$
0,4	$20,6 \pm 0,1$	0,3	$3,963 \pm 0,002$
0,5	$22,9 \pm 0,1$	0,3	$3,921 \pm 0,007$
0,6	$22,5 \pm 0,1$	0,2	$3,927 \pm 0,003$
0,7	$23,7 \pm 0,1$	0,2	$3,903 \pm 0,004$
0,8	$23,1 \pm 0,2$	0,3	$3,869 \pm 0,002$
0,9	$23,5 \pm 0,1$	0,3	$3,863 \pm 0,002$
1	$25,2 \pm 0,1$	1,4	$3,835 \pm 0,002$



**Abbildung A.1:** Aus den magnetfeldabhängigen Messungen des Hall-Effekts bestimmte Übergangstemperatur  $T_{\text{AHE}}$  für das Einsetzen des anomalen Hall-Effekts. Den Fehlerbalken liegt die Temperaturschrittweite der Messungen zugrunde.



**Abbildung A.2:** Übersicht der kompletten XMCD und XAS Messungen um die Ir L<sub>2,3</sub> Absorptionskanten aller untersuchten Proben bei  $T = 3\text{ K}$  und  $\mu_0 H = \pm 6\text{ T}$ . Die Messdaten sind normiert und das XMCD Signal um den angegebenen Faktor skaliert.

## Literaturverzeichnis

---

- [1] BEDNORZ, J. G. ; MÜLLER, K. A.: Possible highTc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. In: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 64 (1986), Nr. 2, S. 189–193. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01303701>. – DOI 10.1007/BF01303701
- [2] HELMOLT, R. von ; WECKER, J. ; HOLZAPFEL, B. ; SCHULTZ, L. ; SAMWER, K.: Giant negative magnetoresistance in perovskitelike  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  ferromagnetic films. In: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), S. 2331–2333. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2331>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.71.2331
- [3] NGAI, J. H. ; WALKER, F. J. ; AHN, C. H.: Correlated Oxide Physics and Electronics. In: *Annual Review of Materials Research* 44 (2014), S. 1–17. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113248>. – DOI 10.1146/annurev-matsci-070813-113248
- [4] TAKAYAMA, T. ; CHALOUPIKA, J. ; SMERALD, A. ; KHALIULLIN, G. ; TAKAGI, H.: Spin–Orbit-Entangled Electronic Phases in 4d and 5d Transition-Metal Compounds. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 90 (2021), Nr. 6, 062001. <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.90.062001>. – DOI 10.7566/JPSJ.90.062001
- [5] HAO, L. ; MEYERS, D. ; DEAN, M. P. M. ; LIU, J.: Novel spin-orbit coupling driven emergent states in iridate-based heterostructures. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 128 (2019), S. 39–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.11.018>. – DOI 10.1016/j.jpcs.2017.11.018
- [6] SCHAFFER, R. ; LEE, Eric K.-H. ; YANG, B.-J. ; KIM, Y. B.: Recent progress on correlated electron systems with strong spin–orbit coupling. In: *Reports*

- on *Progress in Physics* 79 (2016), Nr. 9, S. 094504. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/79/9/094504>. – DOI 10.1088/0034-4885/79/9/094504
- [7] MOON, S. J. ; JIN, H. ; KIM, K. W. ; CHOI, W. S. ; LEE, Y. S. ; YU, J. ; CAO, G. ; SUMI, A. ; FUNAKUBO, H. ; BERNHARD, C. ; NOH, T. W.: Dimensionality-Controlled Insulator-Metal Transition and Correlated Metallic State in  $5d$  Transition Metal Oxides  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2,$  and  $\infty$ ). In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), S. 226402. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.226402>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.101.226402
- [8] BISWAS, A. ; KIM, K.-S. ; JEONG, Y. H.: Metal insulator transitions in perovskite  $\text{SrIrO}_3$  thin films. In: *Journal of Applied Physics* 116 (2014), Nr. 21, S. 213704. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4903314>. – DOI 10.1063/1.4903314
- [9] GRUENEWALD, J. H. ; NICHOLS, J. ; TERZIC, J. ; CAO, G. ; BRILL, J. W. ; SEO, S. S. A.: Compressive strain-induced metal–insulator transition in orthorhombic  $\text{SrIrO}_3$  thin films. In: *Journal of Materials Research* 29 (2014), Nr. 21, S. 2491–2496. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2014.288>. – DOI 10.1557/jmr.2014.288
- [10] LIU, J. ; CHU, J.-H. ; SERRAO, C. R. ; YI, D. ; KORALEK, J. ; NELSON, C. ; FRONTERA, C. ; KRIEGNER, D. ; HORAK, L. ; ARENHOLZ, E. ; ORENSTEIN, J. ; VISHWANATH, A. ; MARTI, X. ; RAMESH, R.: *Tuning the electronic properties of  $J_{\text{eff}} = 1/2$  correlated semimetal in epitaxial perovskite  $\text{SrIrO}_3$* . <https://arxiv.org/abs/1305.1732>. Version: 2013
- [11] WU, F.-X. ; ZHOU, J. ; ZHANG, L. Y. ; CHEN, Y. B. ; ZHANG, S.-T. ; GU, Z.-B. ; YAO, S.-H. ; CHEN, Y.-F.: Metal–insulator transition in  $\text{SrIrO}_3$  with strong spin–orbit interaction. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 25 (2013), Nr. 12, S. 125604. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/25/12/125604>. – DOI 10.1088/0953-8984/25/12/125604
- [12] CHAURASIA, R. ; ASOKAN, K. ; KUMAR, K. ; PRAMANIK, A. K.: Low-temperature ferromagnetism in perovskite  $\text{SrIrO}_3$  films. In: *Phys. Rev. B* 103 (2021), S. 064418. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.103.064418>. – DOI 10.1103/PhysRevB.103.064418

- [13] YUAN, Y. ; FANG, Y.-W. ; ZHONG, N. ; XIANG, P.-H. ; DUAN, C.-G.: Unusual magnetic transitions and phonon instabilities in tetragonal SrIrO<sub>3</sub> under epitaxial strain. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 522 (2021), S. 167547. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167547>. – DOI 10.1016/j.jmmm.2020.167547
- [14] LEE, J.-H. ; MURUGAVEL, P. ; RYU, H. ; LEE, D. ; JO, J. Y. ; KIM, J. W. ; KIM, H. J. ; KIM, K. H. ; JO, Y. ; JUNG, M.-H. ; OH, Y. H. ; KIM, Y.-W. ; YOON, J.-G. ; CHUNG, J.-S. ; NOH, T. W.: Epitaxial Stabilization of a New Multiferroic Hexagonal Phase of TbMnO<sub>3</sub> Thin Films. In: *Advanced Materials* 18 (2006), Nr. 23, 3125–3129. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200601621>. – DOI 10.1002/adma.200601621
- [15] MOMMA, K. ; IZUMI, F.: VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. In: *Journal of Applied Crystallography* 44 (2011), Nr. 6, S. 1272–1276. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889811038970>. – DOI 10.1107/S0021889811038970
- [16] GOLDSCHMIDT, V. M.: Die Gesetze der Krystallochemie. In: *Naturwissenschaften* 14 (1926), Nr. 21, S. 477–485. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01507527>. – DOI 10.1007/BF01507527
- [17] GOODENOUGH, J. B. ; KAFALAS, J. A.: Exploring the A<sup>+</sup>B<sup>5+</sup>O<sub>3</sub> compounds. In: *Journal of Solid State Chemistry* 6 (1973), Nr. 4, S. 493–501. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(73\)80005-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(73)80005-2). – DOI 10.1016/S0022-4596(73)80005-2
- [18] KHOMSKII, D. I.: *Transition Metal Compounds*. Cambridge University Press, 2014. – ISBN 9781316060803
- [19] HÜHN, Sebastian: *Kationen-Ordnung in ferri/ferromagnetischen perowskitischen Dünnschichten*, Georg-August-Universität Göttingen, Dissertation, 2015
- [20] BLUNDELL, S.: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001. – ISBN 0198505922
- [21] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3 Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag, 2005. – ISBN 3540214739

- [22] BISWAS, A. ; KIM, K.-S. ; JEONG, Y. H.: Metal–Insulator Transitions and Non-Fermi Liquid Behaviors in  $5d$  Perovskite Iridates. Version: 2016. <http://dx.doi.org/10.5772/61285>. In: *Perovskite Materials*. IntechOpen, 2016. – DOI 10.5772/61285, Kapitel 7
- [23] SHANAVAS, K. V. ; POPOVIĆ, Z. S. ; SATPATHY, S.: Theoretical model for Rashba spin-orbit interaction in  $d$  electrons. In: *Phys. Rev. B* 90 (2014), S. 165108. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.165108>. – DOI 10.1103/PhysRevB.90.165108
- [24] CAO, G. ; SCHLOTTMANN, P.: The challenge of spin–orbit-tuned ground states in iridates: a key issues review. In: *Reports on Progress in Physics* 81 (2018), Nr. 4, S. 042502. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6633/aaa979>. – DOI 10.1088/1361-6633/aaa979
- [25] VENABLES, J. A.: Atomic processes in crystal growth. In: *Surface Science* 299-300 (1994), S. 798–817. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90698-X](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(94)90698-X). – DOI 10.1016/0039-6028(94)90698-X
- [26] VENABLES, J. A. ; SPILLER, G. D. T. ; HANBUCKEN, M.: Nucleation and growth of thin films. In: *Reports on Progress in Physics* 47 (1984), Nr. 4, S. 399. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/47/4/002>. – DOI 10.1088/0034-4885/47/4/002
- [27] SMITH, D. L.: *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. McGraw-Hill, 1995. – ISBN 0-07-058502-4
- [28] OHRING, M.: *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press, 1992. – ISBN 0-12-524990-X
- [29] VAN DER MERWE, J. H.: Theoretical considerations in growing uniform epilayers. In: *Interface Science* 1 (1993), Nr. 1, S. 77–86. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00203267>. – DOI 10.1007/BF00203267
- [30] ESSER, Sebastian: *Verspannungsinduzierte Änderungen der elektronischen Eigenschaften von  $Sr_2CoIrO_6$  Dünnschichten*, Universität Augsburg, Dissertation, 2017

- 
- [31] GROSS, R. ; MARX, A.: *Festkörperphysik*. Berlin, Boston : De Gruyter, 2018. <http://dx.doi.org/doi:10.1515/9783110559187>. <http://dx.doi.org/doi:10.1515/9783110559187>. – ISBN 9783110559187
- [32] HUNKLINGER, S.: *Festkörperphysik*. München : De Gruyter Oldenbourg, 2014. <http://dx.doi.org/doi:10.1524/9783486858501>. <http://dx.doi.org/doi:10.1524/9783486858501>. – ISBN 9783486858501
- [33] COEY, J. M. D.: *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010. – ISBN 9780521816144
- [34] PUGH, E. M.: Hall Effect and the Magnetic Properties of Some Ferromagnetic Materials. In: *Physical Review* 36 (1930), Nr. 9, S. 1503–1511. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.36.1503>. – DOI 10.1103/PhysRev.36.1503
- [35] PUGH, E. M. ; LIPPERT, T. W.: Hall e.m.f. and Intensity of Magnetization. In: *Physical Review* 42 (1932), Nr. 5, S. 709–713. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.42.709>. – DOI 10.1103/PhysRev.42.709
- [36] NAGAOSA, N. ; SINOVA, J. ; ONODA, S. ; MACDONALD, A. H. ; ONG, N. P.: Anomalous Hall effect. In: *Reviews of Modern Physics* 82 (2010), Nr. 2, S. 1539–1592. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.82.1539>. – DOI 10.1103/RevModPhys.82.1539
- [37] BERRY, M. V.: Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. In: *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 392 (1984), Nr. 1802, S. 45–57. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1984.0023>. – DOI 10.1098/rspa.1984.0023
- [38] LEE, W.-L. ; WATAUCHI, S. ; MILLER, V. L. ; CAVA, R. J. ; ONG, N. P.: Dissipationless Anomalous Hall Current in the Ferromagnetic Spinel  $\text{CuCr}_2\text{Se}_{4-x}\text{Br}_x$ . In: *Science* 303 (2004), Nr. 5664, 1647–1649. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1094383>. – DOI 10.1126/science.1094383
- [39] NOKY, J. ; SUN, Y.: Linear Response in Topological Materials. In: *Applied Sciences* 9 (2019), Nr. 22. <http://dx.doi.org/10.3390/app9224832>. – DOI 10.3390/app9224832

- [40] ŠMEJKAL, L. ; MACDONALD, A. H. ; SINOVA, J. ; NAKATSUJI, S. ; JUNGWIRTH, T.: Anomalous Hall antiferromagnets. In: *Nature Reviews Materials* 7 (2022), Nr. 6, 482–496. <http://dx.doi.org/10.1038/s41578-022-00430-3>. – DOI 10.1038/s41578-022-00430-3
- [41] ŠMEJKAL, L. ; SINOVA, J. ; JUNGWIRTH, T.: Beyond Conventional Ferromagnetism and Antiferromagnetism: A Phase with Nonrelativistic Spin and Crystal Rotation Symmetry. In: *Phys. Rev. X* 12 (2022), 031042. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevX.12.031042>. – DOI 10.1103/PhysRevX.12.031042
- [42] SMIT, J.: The spontaneous hall effect in ferromagnetics I. In: *Physica* 21 (1955), Nr. 6, S. 877–887. [http://dx.doi.org/10.1016/S0031-8914\(55\)92596-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0031-8914(55)92596-9). – DOI 10.1016/S0031-8914(55)92596-9
- [43] SMIT, J.: The spontaneous hall effect in ferromagnetics II. In: *Physica* 24 (1958), Nr. 1, S. 39–51. [http://dx.doi.org/10.1016/S0031-8914\(58\)93541-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0031-8914(58)93541-9). – DOI 10.1016/S0031-8914(58)93541-9
- [44] CRÉPIEUX, A. ; BRUNO, P.: Theory of the anomalous Hall effect from the Kubo formula and the Dirac equation. In: *Phys. Rev. B* 64 (2001), 014416. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.014416>. – DOI 10.1103/PhysRevB.64.014416
- [45] BERGER, L.: Influence of spin-orbit interaction on the transport processes in ferromagnetic nickel alloys, in the presence of a degeneracy of the  $3d$  band. In: *Physica* 30 (1964), Nr. 6, 1141–1159. [http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914\(64\)90105-3](http://dx.doi.org/10.1016/0031-8914(64)90105-3). – DOI 10.1016/0031-8914(64)90105-3
- [46] BERGER, L.: Side-Jump Mechanism for the Hall Effect of Ferromagnets. In: *Phys. Rev. B* 2 (1970), 4559–4566. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.2.4559>. – DOI 10.1103/PhysRevB.2.4559
- [47] WANG, H. ; DAI, Y. ; CHOW, G.-M. ; CHEN, J.: Topological hall transport: Materials, mechanisms and potential applications. In: *Progress in Materials Science* 130 (2022), 100971. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100971>. – DOI 10.1016/j.pmatsci.2022.100971

- [48] BRUNO, P. ; DUGAEV, V. K. ; TAILLEFUMIER, M.: Topological Hall Effect and Berry Phase in Magnetic Nanostructures. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), 096806. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.096806>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.93.096806
- [49] EVERSCHOR-SITTE, K. ; SITTE, M.: Real-space Berry phases: Skyrmion soccer (invited). In: *Journal of Applied Physics* 115 (2014), Nr. 17, 172602. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4870695>. – DOI 10.1063/1.4870695
- [50] SEKI, S. ; MOCHIZUKI, M.: *Skyrmions in Magnetic Materials*. Springer, 2016. – ISBN 978-3-319-24649-9
- [51] SCHEUCHENPFLUG, Ludwig: *Untersuchung von SrRuO<sub>3</sub>/SrIrO<sub>3</sub>-Dünnschicht-Heterostrukturen mittels Hallwiderstands- und komplexen Impedanzmessungen*, Universität Augsburg, Masterarbeit, 2024
- [52] KOHLER, M.: Zur magnetischen Widerstandsänderung reiner Metalle. In: *Annalen der Physik* 424 (1938), Nr. 1-2, 211-218. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19384240124>. – DOI 10.1002/andp.19384240124
- [53] MOTT, N. F.: Electrons in transition metals. In: *Advances in Physics* 13 (1964), Nr. 51, S. 325-422. <http://dx.doi.org/10.1080/00018736400101041>. – DOI 10.1080/00018736400101041
- [54] CAMPBELL, I. A. ; FERT, A.: Chapter 9 Transport properties of ferromagnets. Version: 1982. [http://dx.doi.org/10.1016/S1574-9304\(05\)80095-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1574-9304(05)80095-1). Elsevier, 1982. – DOI 10.1016/S1574-9304(05)80095-1, 747-804
- [55] SRBA, Melanie: *Mikrostruktur und elektrischer Transport von Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub>-Dünnschichten - Der Weg zur Aufdeckung des Fermiflüssigkeitsgrundzustandes in CaRuO<sub>3</sub>*, Georg-August-Universität Göttingen, Dissertation, 2018
- [56] SCHNEIDER, M. ; MOSHNYAGA, V. ; GEGENWART, P.: Ferromagnetic quantum phase transition in Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub> thin films. In: *physica status solidi (b)* 247 (2010), Nr. 3, 577-579. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200983004>. – DOI 10.1002/pssb.200983004

- [57] MOSHNYAGA, V. ; KHOROSHUN, I. ; SIDORENKO, A. ; PETRENKO, P. ; WEIDINGER, A. ; ZEITLER, M. ; RAUSCHENBACH, B. ; TIDECKS, R. ; SAMWER, K.: Preparation of rare-earth manganite-oxide thin films by metalorganic aerosol deposition technique. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 19, S. 2842–2844. <http://dx.doi.org/10.1063/1.124032>. – DOI 10.1063/1.124032
- [58] LEBEDEV, O. I. ; VERBEECK, J. ; VAN TENDELOO, G. ; SHAPOVAL, O. ; BELENCHUK, A. ; MOSHNYAGA, V. ; DAMASHCKE, B. ; SAMWER, K.: Structural phase transitions and stress accommodation in  $(\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3)_{1-x} : (\text{MgO})_x$  composite films. In: *Phys. Rev. B* 66 (2002), 104421. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.104421>. – DOI 10.1103/PhysRevB.66.104421
- [59] GEHRKE, K. ; MOSHNYAGA, V. ; SAMWER, K. ; LEBEDEV, O. I. ; VERBEECK, J. ; KIRILENKO, D. ; VAN TENDELOO, G.: Interface controlled electronic variations in correlated heterostructures. In: *Phys. Rev. B* 82 (2010), 113101. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.113101>. – DOI 10.1103/PhysRevB.82.113101
- [60] KÖSTER, S. A. ; MOSHNYAGA, V. ; DAMASCHKE, B. ; SAMWER, K.: Nonpercolative behavior of the magnetic-field-induced local tunneling conductivity of  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3/\text{MgO}(100)$  thin films. In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), 052404. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.052404>. – DOI 10.1103/PhysRevB.78.052404
- [61] ČULO, M. ; BASLETIĆ, M. ; TAFRA, E. ; HAMZIĆ, A. ; TOMIĆ, S. ; FISCHGRABE, F. ; MOSHNYAGA, V. ; KORIN-HAMZIĆ, B.: Magnetotransport properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ( $0.52 \leq x \leq 0.75$ ): Signature of phase coexistence. In: *Thin Solid Films* 631 (2017), 205-212. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.027>. – DOI 10.1016/j.tsf.2017.04.027
- [62] BURYAKOV, A. ; IVANOV, M. S. ; MISHINA, E. D.: Tunable enhancement of ferroelectric properties in  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MgO}_3$  heterostructures observed by means of second harmonic generation technique. In: *Solid State*

- Communications* 206 (2015), 51-55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2015.01.015>. – DOI 10.1016/j.ssc.2015.01.015
- [63] JUNGBAUER, Markus: *Gestaltung der elektronischen Korrelation in Perowskit-Heterostrukturen auf atomarer Skala*, Georg-August-Universität Göttingen, Dissertation, 2015
- [64] ESSER, Sven: *Temperatur- und winkelabhängiger Magnetotransport in SrRuO<sub>3</sub>/SrIrO<sub>3</sub> Heterostrukturen*, Universität Augsburg, Dissertation, 2021
- [65] CERAMTEC: *ROCAR Siliziumkarbid - Spezielle Werkstoffe für Maschinen und Anlagen*. [https://www.ceramtec-industrial.com/fileadmin/user\\_upload/Corporate/11\\_Downloads/09\\_Pumps-Valves-Seals/cz\\_rocar\\_de.pdf](https://www.ceramtec-industrial.com/fileadmin/user_upload/Corporate/11_Downloads/09_Pumps-Valves-Seals/cz_rocar_de.pdf), 2024. – aufgerufen am: 05.11.2024
- [66] WEBER, M. J.: *Handbook of Optical Materials*. Taylor & Francis, 2002 (Laser & Optical Science & Technology). – ISBN 9780849335129
- [67] FUJIWARA, H.: *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 2007. – ISBN 9780470060193
- [68] DREVILLON, B. ; PERRIN, J. ; MARBOT, R. ; VIOLET, A. ; DALBY, J. L.: Fast polarization modulated ellipsometer using a microprocessor system for digital Fourier analysis. In: *Review of Scientific Instruments* 53 (1982), Nr. 7, 969-977. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1137118>. – DOI 10.1063/1.1137118
- [69] ACHER, O. ; BIGAN, E. ; DRÉVILLON, B.: Improvements of phase-modulated ellipsometry. In: *Review of Scientific Instruments* 60 (1989), Nr. 1, S. 65–77. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1140580>. – DOI 10.1063/1.1140580
- [70] JASPERSON, S. N. ; BÜRGE, D. K. ; O'HANDLEY, R. C.: A modulated ellipsometer for studying thin film optical properties and surface dynamics. In: *Surface Science* 37 (1973), S. 548 – 558. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(73\)90345-2](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(73)90345-2). – DOI 10.1016/0039-6028(73)90345-2
- [71] KAWASAKI, M. ; TAKAHASHI, K. ; MAEDA, T. ; TSUCHIYA, R. ; SHINOHARA, M. ; ISHIYAMA, O. ; YONEZAWA, T. ; YOSHIMOTO, M. ; KOINUMA, H.: Atomic Control of the SrTiO<sub>3</sub> Crystal Surface. In: *Science* 266 (1994), Nr. 5190, S.

- 1540–1542. <http://dx.doi.org/10.1126/science.266.5190.1540>. – DOI 10.1126/science.266.5190.1540
- [72] IBACH, H. ; LÜTH, H.: *Festkörperphysik Einführung in die Grundlagen*. 5. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999
- [73] BIRKHOLZ, M.: *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005. <http://dx.doi.org/10.1002/3527607595>. <http://dx.doi.org/10.1002/3527607595>. – ISBN 9783527607594
- [74] KIESSIG, H.: Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten. In: *Annalen der Physik* 402 (1931), Nr. 7, S. 769–788. <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19314020702>. – DOI 10.1002/andp.19314020702
- [75] GLAVIC, A. ; BJÖRCK, M.: *GenX 3*: the latest generation of an established tool. In: *Journal of Applied Crystallography* 55 (2022), Nr. 4, 1063–1071. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600576722006653>. – DOI 10.1107/S1600576722006653
- [76] EATON, P. ; WEST, P.: *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press, 2010. – ISBN 978-0-19-957045-4
- [77] THOMAS, T. R.: *Rough Surfaces*. edition 2. World Scientific Publishing Company London, 1999. – ISBN 1-86094-100-1
- [78] NEČAS, D. ; KLAPETEK, P.: Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. In: *Central European Journal of Physics* 10 (2012), S. 181–188. <http://dx.doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>. – DOI 10.2478/s11534-011-0096-2
- [79] EKIN, J.: *Experimental Techniques for Low-Temperature Measurements: Cryostat Design, Material Properties and Superconductor Critical-Current Testing*. Oxford University Press, 2006. – ISBN 9780198570547
- [80] ZEISS: *ZEISS Crossbeam Family – Your FIB-SEM for High Throughput 3D Analysis and Sample Preparation*. <https://www.zeiss.com/microscopy/de/produkte/sem-und-fib-sem/fib-sem/crossbeam.html#product-info>, 2024. – aufgerufen am: 07.11.2024

- [81] YANO, J. ; YACHANDRA, V. K.: X-ray absorption spectroscopy. In: *Photosynthesis Research* 102 (2009), Nr. 2, 241–254. <http://dx.doi.org/10.1007/s11120-009-9473-8>. – DOI 10.1007/s11120-009-9473-8
- [82] RAIMONDI, P. ; BENABDERRAHMANE, C. ; BERKVEN, P. ; BIASCI, J. C. ; BOROWIEC, P. ; BOUTEILLE, J.-F. ; BROCHARD, T. ; BROOKES, N. B. ; CARMIGNANI, N. ; CARVER, L. R. ; CHAIZE, J.-M. ; CHAVANNE, J. ; CHECCHIA, S. ; CHUSHKIN, Y. ; CIANCIOSI, F. ; DI MICHIEL, M. ; DIMPER, R. ; D'ELIA, A. ; EINFELD, D. ; EWALD, F. ; FARVACQUE, L. ; GOIRAND, L. ; HARDY, L. ; JACOB, J. ; JOLLY, L. ; KRISCH, M. ; LE BEC, G. ; LECONTE, I. ; LIUZZO, S. M. ; MACCARRONE, C. ; MARCHIAL, T. ; MARTIN, D. ; MEZOUAR, M. ; NEVO, C. ; PERRON, T. ; PLOUVIEZ, E. ; REICHERT, H. ; RENAUD, P. ; REVOL, J.-L. ; ROCHE, B. ; SCHEIDT, K.-B. ; SERRIERE, V. ; SETTE, F. ; SUSINI, J. ; TORINO, L. ; VERSTEEGEN, R. ; WHITE, F. S. and Z. S. and Zontone: The Extremely Brilliant Source storage ring of the European Synchrotron Radiation Facility. In: *Communications Physics* 6 (2023), Nr. 1, 1–11. <http://dx.doi.org/10.1038/s42005-023-01195-z>. – DOI 10.1038/s42005-023-01195-z
- [83] *ESRF EBS Storage Ring Technical Report*. <https://www.esrf.fr/files/live/sites/www/files/about/upgrade/documentation/Design%20Report-reduced-jan19.pdf>, 2018. – aufgerufen am: 30.10.2024
- [84] RAIMONDI, P. ; CARMIGNANI, N. ; CARVER, L. R. ; CHAVANNE, J. ; FARVACQUE, L. ; LE BEC, G. ; MARTIN, D. ; LIUZZO, S. M. ; PERRON, T. ; WHITE, S.: Commissioning of the hybrid multibend achromat lattice at the European Synchrotron Radiation Facility. In: *Phys. Rev. Accel. Beams* 24 (2021), 110701. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevAccelBeams.24.110701>. – DOI 10.1103/PhysRevAccelBeams.24.110701
- [85] SHENOY, G.: Basic Characteristics of Synchrotron Radiation. In: *Structural Chemistry* 14 (2003), Nr. 1, 3–14. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1021656723964>. – DOI 10.1023/A:1021656723964
- [86] *ID12 - Circular Polarisation Beamline Presentation*. <https://www.esrf>.

- [fr/home/UsersAndScience/Experiments/EMD/ID12/presentation.html](http://fr/home/UsersAndScience/Experiments/EMD/ID12/presentation.html),  
2024. – aufgerufen am: 26.10.2024
- [87] *Xray Periodic Table*. <https://xrayabsorption.org/xraytable/>, 2024. –  
aufgerufen am: 29.10.2024
- [88] JAKLEVIC, J. ; KIRBY, J. A. ; KLEIN, M. P. ; ROBERTSON, A. S. ; BROWN,  
G. S. ; EISENBERGER, P.: Fluorescence detection of exafs: Sensitivity enhan-  
cement for dilute species and thin films. In: *Solid State Communications*  
23 (1977), Nr. 9, 679-682. [http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098\(77\)](http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(77)90548-8)  
90548-8. – DOI 10.1016/0038-1098(77)90548-8
- [89] VAN DER LAAN, Gerrit ; FIGUEROA, Adriana I.: X-ray magnetic circular  
dichroism — A versatile tool to study magnetism. In: *Coordination Chemistry*  
*Reviews* 277-278 (2014), 95-129. [http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2014.](http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2014.03.018)  
03.018. – DOI 10.1016/j.ccr.2014.03.018
- [90] HENDERSON, G. S. ; GROOT, F. M. F. ; MOULTON, B. J. A.: X-ray Absorp-  
tion Near-Edge Structure (XANES) Spectroscopy. In: *Reviews in Mineralogy*  
*and Geochemistry* 78 (2014), Nr. 1, 75-138. [http://dx.doi.org/10.2138/](http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2014.78.3)  
rmg.2014.78.3. – DOI 10.2138/rmg.2014.78.3
- [91] PEDERSEN, K. S. ; BENDIX, J. ; TRESSAUD, A. ; DURAND, E. ; WEIHE, H. ;  
SALMAN, Z. ; MORSING, T. J. ; WOODRUFF, D. N. ; LAN, Y. ; WERNSDOR-  
FER, W. ; MATHONIÈRE, C. ; PILIGKOS, S. ; KLOKISHNER, S. I. ; OSTROVS-  
KY, S. ; OLLEFS, K. ; WILHELM, F. ; ROGALEV, A. ; CLÉRAC, R.: Iridates  
from the molecular side. In: *Nature Communications* 7 (2016), Nr. 1, 12195.  
<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms12195>. – DOI 10.1038/ncomms12195
- [92] LAGUNA-MARCO, M. A. ; KAYSER, P. ; ALONSO, J. A. ; MARTÍNEZ-LOPE,  
M. J. ; VEENENDAAL, M. van ; CHOI, Y. ; HASKEL, D.: Electronic structure,  
local magnetism, and spin-orbit effects of Ir(IV)-, Ir(V)-, and Ir(VI)-based  
compounds. In: *Phys. Rev. B* 91 (2015), 214433. [http://dx.doi.org/10.](http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.214433)  
1103/PhysRevB.91.214433. – DOI 10.1103/PhysRevB.91.214433
- [93] CHOY, J.-H. ; KIM, D.-K. ; HWANG, S.-H. ; DEMAZEAU, G. ; JUNG, D.-  
Y.: XANES and EXAFS Studies on the Ir-O Bond Covalency in Ionic

- Iridium Perovskites. In: *Journal of the American Chemical Society* 117 (1995), Nr. 33, 8557-8566. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00138a010>. – DOI 10.1021/ja00138a010
- [94] POE, B. T. ; ROMANO, C. ; HENDERSON, G.: Raman and XANES spectroscopy of permanently densified vitreous silica. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 341 (2004), Nr. 1, 162-169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.04.014>. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2004.04.014
- [95] HÖCHE, T. ; MÄDER, M. ; BHATTACHARYYA, S. ; HENDERSON, S. G. ; GEMMING, T. ; WURTH, R. ; RÜSSEL, C. ; AVRAMOV, I.: ZrTiO<sub>4</sub> crystallisation in nanosized liquid–liquid phase-separation droplets in glass—a quantitative XANES study. In: *CrystEngComm* 13 (2011), Nr. 7, 2550–2556. <http://dx.doi.org/10.1039/C0CE00716A>. – DOI 10.1039/C0CE00716A
- [96] SHAM, T. K.: L-edge x-ray-absorption systematics of the noble metals Rh, Pd, and Ag and the main-group metals In and Sn: A study of the unoccupied density of states in 4d elements. In: *Phys. Rev. B* 31 (1985), 1888–1902. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.31.1888>. – DOI 10.1103/PhysRevB.31.1888
- [97] CLANCY, J. P. ; CHEN, N. ; KIM, C. Y. ; CHEN, W. F. ; PLUMB, K. W. ; JEON, B. C. ; NOH, T. W. ; KIM, Y.-J.: Spin-orbit coupling in iridium-based 5d compounds probed by x-ray absorption spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 86 (2012), 195131. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.195131>. – DOI 10.1103/PhysRevB.86.195131
- [98] LAAN, G. van d. ; THOLE, B. T.: Local Probe for Spin-Orbit Interaction. In: *Physical Review Letters* 60 (1988), Nr. 19, 1977–1980. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.1977>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.60.1977
- [99] THOLE, B. T. ; LAAN, G. van d.: Linear relation between x-ray absorption branching ratio and valence-band spin-orbit expectation value. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), 1943–1947. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.38.1943>. – DOI 10.1103/PhysRevA.38.1943

- [100] THOLE, B. T. ; LAAN, G. van d.: Branching ratio in x-ray absorption spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), 3158–3171. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.38.3158>. – DOI 10.1103/PhysRevB.38.3158
- [101] FUNK, T. ; DEB, A. ; GEORGE, S. J. ; WANG, H. ; CRAMER, S. P.: X-ray magnetic circular dichroism—a high energy probe of magnetic properties. In: *Coordination Chemistry Reviews* 249 (2005), Nr. 1, 3-30. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2004.05.017>. – DOI 10.1016/j.ccr.2004.05.017
- [102] THOLE, B. T. ; CARRA, P. ; SETTE, F. ; LAAN, G. van d.: X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. In: *Physical Review Letters* 68 (1992), Nr. 12, 1943–1946. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1943>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.68.1943
- [103] CARRA, P. ; THOLE, B. T. ; ALTARELLI, M. ; WANG, X.: X-ray circular dichroism and local magnetic fields. In: *Physical Review Letters* 70 (1993), Nr. 5, 694–697. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.694>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.70.694
- [104] CHEN, C. T. ; IDZERDA, Y. U. ; LIN, H.-J. ; SMITH, N. V. ; MEIGS, G. ; CHABAN, E. ; HO, G. H. ; PELLEGRIN, E. ; SETTE, F.: Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), 152–155. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.152>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.75.152
- [105] KRISHNAMURTHY, V. V. ; KAWAMURA, N. ; SUZUKI, M. ; ISHIKAWA, T. ; MANKEY, G. J. ; RAJ, P. ; SATHYAMOORTHY, A. ; JOSHI, A. G. ; MALIK, S. K.: Evidence for a magnetic moment on Ir in IrMnAl from x-ray magnetic circular dichroism. In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), 214413. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.214413>. – DOI 10.1103/PhysRevB.68.214413
- [106] ANTONOV, V. N. ; SHPAK, A. P. ; YARESKO, A. N.: X-ray magnetic circular dichroism in *d* and *f* ferromagnetic materials: recent theoretical progress. Part I (Review Article). In: *Low Temperature Physics* 34 (2008), Nr. 1, 1-36. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2832352>. – DOI 10.1063/1.2832352

- [107] LÜNING, J. ; NOLTING, F. ; SCHOLL, A. ; OHLDAG, H. ; SEO, J. W. ; FOMPEYRINE, J. ; LOCQUET, J.-P. ; STÖHR, J.: Determination of the antiferromagnetic spin axis in epitaxial LaFeO<sub>3</sub> films by x-ray magnetic linear dichroism spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), 214433. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.67.214433>. – DOI 10.1103/PhysRevB.67.214433
- [108] LAAN, G. van d. ; ARENHOLZ, E. ; CHOPDEKAR, R. V. ; SUZUKI, Y.: Influence of crystal field on anisotropic x-ray magnetic linear dichroism at the Co<sup>2+</sup> L<sub>2,3</sub> edges. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), 064407. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.064407>. – DOI 10.1103/PhysRevB.77.064407
- [109] HAVERKORT, M. W. ; CSISZAR, S. I. ; HU, Z. ; ALTIERI, S. ; TANAKA, A. ; HSIEH, H. H. ; LIN, H.-J. ; CHEN, C. T. ; HIBMA, T. ; TJENG, L. H.: Magnetic versus crystal-field linear dichroism in NiO thin films. In: *Physical Review B* 69 (2004), Nr. 2, 020408. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.020408>. – DOI 10.1103/PhysRevB.69.020408
- [110] ROGALEV, A. ; WILHELM, F. ; OVCHINNIKOVA, E. ; ENIKEEV, A. ; BAKONIN, R. ; KOZLOVSKAYA, K. ; ORESHKO, A. ; AOKI, D. ; DMITRIENKO, V. E.: Anisotropy of X-ray Absorption Cross Section in CeCoGe<sub>3</sub> Single Crystal. In: *Crystals* 11 (2021), Nr. 5. <http://dx.doi.org/10.3390/cryst11050544>. – DOI 10.3390/cryst11050544
- [111] TEMPLETON, D. H. ; TEMPLETON, L. K.: Polarized X-ray absorption and double refraction in vanadyl bisacetylacetonate. In: *Acta Crystallographica Section A* 36 (1980), Nr. 2, 237–241. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739480000472>. – DOI 10.1107/S0567739480000472
- [112] TEMPLETON, D. H. ; TEMPLETON, L. K.: X-ray dichroism and polarized anomalous scattering of the uranyl ion. In: *Acta Crystallographica Section A* 38 (1982), Nr. 1, 62–67. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739482000114>. – DOI 10.1107/S0567739482000114
- [113] BROUDER, C.: Angular dependence of X-ray absorption spectra. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 2 (1990), Nr. 3, 701. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/2/3/018>. – DOI 10.1088/0953-8984/2/3/018

- [114] YAMAGUCHI, K. ; MISU, A. ; NAMATAME, H. ; HASE, I. ; FUJIMORI, A. ; KASAYA, M. ; KASUYA, T. ; KOIDE, T. ; SHIDARA, T. ; YURI, M. ; FUKUTANI, H.: Linear and magnetic circular dichroism in the Ce 4d X-ray absorption spectroscopy of CeRh<sub>3</sub>B<sub>2</sub>. In: *Physica B: Condensed Matter* 186-188 (1993), 83-85. [http://dx.doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90501-V](http://dx.doi.org/10.1016/0921-4526(93)90501-V). – DOI 10.1016/0921-4526(93)90501-V
- [115] WU, M. ; HUANG, X. ; ZHANG, K. H. L. ; HU, S. ; CHEN, L. ; WANG, H.-Q. ; KANG, J.: Determination of the crystal field and nature of x-ray linear dichroism for Co-O with local octahedral, tetrahedral, and tetragonal symmetries. In: *Phys. Rev. B* 104 (2021), 075109. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.104.075109>. – DOI 10.1103/PhysRevB.104.075109
- [116] DE GROOT, F. M. F.: X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 67 (1994), Nr. 4, 529-622. [http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048\(93\)02041-J](http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048(93)02041-J). – DOI 10.1016/0368-2048(93)02041-J
- [117] GROOT, F. de: Multiplet effects in X-ray spectroscopy. In: *Coordination Chemistry Reviews* 249 (2005), Nr. 1, 31-63. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.018>. – DOI 10.1016/j.ccr.2004.03.018
- [118] HUANG, D. J. ; WU, W. B. ; GUO, G. Y. ; LIN, H.-J. ; HOU, T. Y. ; CHANG, C. F. ; CHEN, C. T. ; FUJIMORI, A. ; KIMURA, T. ; HUANG, H. B. ; TANAKA, A. ; JO, T.: Orbital Ordering in La<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>MnO<sub>4</sub> Studied by Soft X-Ray Linear Dichroism. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), 087202. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.087202>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.92.087202
- [119] TEBANO, A. ; ARUTA, C. ; MEDAGLIA, P. G. ; TOZZI, F. ; BALESTRINO, G. ; SIDORENKO, A. A. ; ALLODI, G. ; DE RENZI, R. ; GHIRINGHELLI, G. ; DALLERA, C. ; BRAICOVICH, L. ; BROOKES, N. B.: Strain-induced phase separation in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> thin films. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), 245116. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.245116>. – DOI 10.1103/PhysRevB.74.245116
- [120] TEBANO, A. ; ARUTA, C. ; SANNA, S. ; MEDAGLIA, P. G. ; BALESTRINO, G. ; SIDORENKO, A. A. ; DE RENZI, R. ; GHIRINGHELLI, G. ; BRAICOVICH,

- L. ; BISOGNI, V. ; BROOKES, N. B.: Evidence of Orbital Reconstruction at Interfaces in Ultrathin  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  Films. In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), 137401. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.137401>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.100.137401
- [121] ARUTA, C. ; GHIRINGHELLI, G. ; BISOGNI, V. ; BRAICOVICH, L. ; BROOKES, N. B. ; TEBANO, A. ; BALESTRINO, G.: Orbital occupation, atomic moments, and magnetic ordering at interfaces of manganite thin films. In: *Phys. Rev. B* 80 (2009), 014431. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.014431>. – DOI 10.1103/PhysRevB.80.014431
- [122] SCHEEL, H.: Kristallzüchtung und Charakterisierung von Strontiumtitanat  $\text{SrTiO}_3$ . In: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 143 (1976), S. 417–428. <http://dx.doi.org/10.1524/zkri.1976.143.jg.417>. – DOI 10.1524/zkri.1976.143.jg.417
- [123] HAYWARD, S. A. ; SALJE, E. K. H.: Cubic-tetragonal phase transition in  $\text{SrTiO}_3$  revisited: Landau theory and transition mechanism. In: *Phase Transitions* 68 (1999), Nr. 3, S. 501–522. <http://dx.doi.org/10.1080/01411599908224530>. – DOI 10.1080/01411599908224530
- [124] JIANG, C. ; FANG, L. ; SHEN, M. ; ZHENG, F. ; WU, X.: Effects of Eu substituting positions and concentrations on luminescent, dielectric, and magnetic properties of  $\text{SrTiO}_3$  ceramics. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), Nr. 7, S. 071110. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3082097>. – DOI 10.1063/1.3082097
- [125] VAN BENTHEM, K. ; ELSÄSSER, C. ; FRENCH, R. H.: Bulk electronic structure of  $\text{SrTiO}_3$ : Experiment and theory. In: *Journal of Applied Physics* 90 (2001), Nr. 12, S. 6156–6164. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1415766>. – DOI 10.1063/1.1415766
- [126] QASIM, I. ; KENNEDY, B. J. ; AVDEEV, M.: Synthesis, structures and properties of transition metal doped  $\text{SrIrO}_3$ . In: *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013), Nr. 9, 3127–3132. <http://dx.doi.org/10.1039/C3TA00540B>. – DOI 10.1039/C3TA00540B

- [127] CAO, G. ; DURAIRAJ, V. ; CHIKARA, S. ; DELONG, L. E. ; PARKIN, S. ; SCHLOTTMANN, P.: Non-Fermi-liquid behavior in nearly ferromagnetic SrIrO<sub>3</sub> single crystals. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), S. 100402. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.100402>. – DOI 10.1103/PhysRevB.76.100402
- [128] LONGO, J. M. ; KAFALAS, J. A. ; ARNOTT, R. J.: Structure and properties of the high and low pressure forms of SrIrO<sub>3</sub>. In: *Journal of Solid State Chemistry* 3 (1971), Nr. 2, 174–179. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(71\)90022-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(71)90022-3). – DOI 10.1016/0022-4596(71)90022-3
- [129] BLANCHARD, P. E. R. ; REYNOLDS, E. ; KENNEDY, B. J. ; KIMPTON, J. A. ; AVDEEV, M. ; BELIK, A. A.: Anomalous thermal expansion in orthorhombic perovskite SrIrO<sub>3</sub>: Interplay between spin-orbit coupling and the crystal lattice. In: *Physical Review B* 89 (2014), Nr. 21, S. 214106. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.214106>. – DOI 10.1103/PhysRevB.89.214106
- [130] KIM, J. W. ; CHOI, Y. ; KIM, J. ; MITCHELL, J. F. ; JACKELI, G. ; DAGHOFER, M. ; BRINK, J. van d. ; KHALIULLIN, G. ; KIM, B. J.: Dimensionality Driven Spin-Flop Transition in Layered Iridates. In: *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012), S. 037204. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.037204>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.109.037204
- [131] ZHANG, L. ; PANG, B. ; CHEN, Y. B. ; CHEN, Y.: Review of Spin–Orbit Coupled Semimetal SrIrO<sub>3</sub> in Thin Film Form. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 43 (2018), Nr. 5, S. 367–391. <http://dx.doi.org/10.1080/10408436.2017.1358147>. – DOI 10.1080/10408436.2017.1358147
- [132] NIE, Y. F. ; KING, P. D. C. ; KIM, C. H. ; UCHIDA, M. ; WEI, H. I. ; FAETH, B. D. ; RUF, J. P. ; RUFF, J. P. C. ; XIE, L. ; PAN, X. ; FENNIE, C. J. ; SCHLOM, D. G. ; SHEN, K. M.: Interplay of Spin-Orbit Interactions, Dimensionality, and Octahedral Rotations in Semimetallic SrIrO<sub>3</sub>. In: *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015), S. 016401. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.016401>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.114.016401
- [133] LIU, Z. T. ; LI, M. Y. ; LI, Q. F. ; LIU, J. S. ; LI, W. ; YANG, H. F. ; YAO, Q. ; FAN, C. C. ; WAN, X. G. ; WANG, Z. ; SHEN, D. W.: Direct observation of the

- Dirac nodes lifting in semimetallic perovskite SrIrO<sub>3</sub> thin films. In: *Scientific Reports* 6 (2016), Nr. 1, 30309. <http://dx.doi.org/10.1038/srep30309>. – DOI 10.1038/srep30309
- [134] CAI, Y. ; LI, Y. ; CHENG, J.: Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of the Perovskite Iridates. Version:2016. <http://dx.doi.org/10.5772/61281>. In: *Perovskite Materials*. IntechOpen, 2016. – DOI 10.5772/61281, Kapitel 6
- [135] BISWAS, A. ; JEONG, Y. H.: Growth and engineering of perovskite SrIrO<sub>3</sub> thin films. In: *Current Applied Physics* 17 (2017), Nr. 5, S. 605–614. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2016.09.020>. – DOI 10.1016/j.cap.2016.09.020
- [136] ZEB, M. A. ; KEE, H.-Y.: Interplay between spin-orbit coupling and Hubbard interaction in SrIrO<sub>3</sub> and related *Pbnm* perovskite oxides. In: *Phys. Rev. B* 86 (2012), S. 085149. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.085149>. – DOI 10.1103/PhysRevB.86.085149
- [137] YOO, M.-W. ; TORNOS, J. ; SANDER, A. ; LIN, L.-F. ; MOHANTA, N. ; PERALTA, A. ; SANCHEZ-MANZANO, D. ; GALLEGRO, F. ; HASKEL, D. ; FREELAND, J. W. ; KEAVNEY, D. J. ; CHOI, Y. ; STREMPFER, J. ; WANG, X. ; CABERO, M. ; VASILI, H. B. ; VALVIDARES, M. ; SANCHEZ-SANTOLINO, G. ; GONZALEZ-CALBET, J. M. ; RIVERA, A. ; LEON, C. ; ROSENKRANZ, S. ; BIBES, M. ; BARTHELEMY, A. ; ANANE, A. ; DAGOTTO, E. ; OKAMOTO, S. ; VELTHUIS, S. G. E. ; SANTAMARIA, J. ; VILLEGAS, J. E.: Large intrinsic anomalous Hall effect in SrIrO<sub>3</sub> induced by magnetic proximity effect. In: *Nature Communications* 12 (2021), Nr. 1, 3283. <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-021-23489-y>. – DOI 10.1038/s41467-021-23489-y
- [138] JAISWAL, A. K. ; WANG, D. ; WOLLERSEN, V. ; SCHNEIDER, R. ; TACON, M. L. ; FUCHS, D.: Direct Observation of Strong Anomalous Hall Effect and Proximity-Induced Ferromagnetic State in SrIrO<sub>3</sub>. In: *Advanced Materials* 34 (2022), Nr. 14, 2109163. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.202109163>. – DOI 10.1002/adma.202109163

- [139] LIU, J. ; ZHANG, X. ; JI, Y. ; GAO, X. ; WU, J. ; ZHANG, M. ; LI, L. ; LIU, X. ; YAN, W. ; YAO, T. ; YIN, Y. ; WANG, L. ; GUO, H. ; CHENG, G. ; WANG, Z. ; GAO, P. ; WANG, Y. ; CHEN, K. ; LIAO, Z.: Controllable Itinerant Ferromagnetism in Weakly Correlated 5d SrIrO<sub>3</sub>. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 13 (2022), Nr. 51, 11946-11954. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c03313>. – DOI 10.1021/acs.jpcllett.2c03313
- [140] SHAN, Z. ; WANG, J. ; CUI, Z. ; JIANG, Z. ; ZHU, M. ; ZHANG, J. ; GONG, N. ; LI, W. ; SHI, W. ; HUANG, H. ; HUANG, Q. ; FU, Z. ; LU, Y.: Proximity effects induced exchange bias and perpendicular net moment in SrIrO<sub>3</sub>. In: *Applied Physics Letters* 124 (2024), Nr. 7, 072404. <http://dx.doi.org/10.1063/5.0187314>. – DOI 10.1063/5.0187314
- [141] JAISWAL, A. K. ; EDER, R. ; WANG, D. ; WOLLERSEN, V. ; TACON, M. L. ; FUCHS, D.: Giant Nonvolatile Electric Field Control of Proximity-Induced Magnetism in the Spin–Orbit Semimetal SrIrO<sub>3</sub>. In: *Advanced Functional Materials* 34 (2024), Nr. 2, 2308346. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202308346>. – DOI 10.1002/adfm.202308346
- [142] CARTER, J.-M. ; SHANKAR, V. V. ; ZEB, M. A. ; KEE, H.-Y.: Semimetal and Topological Insulator in Perovskite Iridates. In: *Phys. Rev. B* 85 (2012), S. 115105. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.115105>. – DOI 10.1103/PhysRevB.85.115105
- [143] KIM, H.-S. ; CHEN, Y. ; KEE, H.-Y.: Surface states of perovskite iridates AIrO<sub>3</sub>: Signatures of a topological crystalline metal with nontrivial  $\mathbb{Z}_2$  index. In: *Phys. Rev. B* 91 (2015), S. 235103. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.235103>. – DOI 10.1103/PhysRevB.91.235103
- [144] CHEN, Y. ; LU, Y.-M. ; KEE, H.-Y.: Topological crystalline metal in orthorhombic perovskite iridates. In: *Nature Communications* 6 (2015), Nr. 1, S. 6593. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7593>. – DOI 10.1038/ncomms7593
- [145] KIM, Y. K. ; SUMI, A. ; TAKAHASHI, K. ; YOKOYAMA, S. ; ITO, S. ; WATANABE, T. ; AKIYAMA, K. ; KANEKO, S. ; SAITO, K. ; FUNAKUBO, H.: Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Epitaxial Perovskite SrIrO<sub>3</sub> Films

- on (100)SrTiO<sub>3</sub> Substrates. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 45 (2005), Nr. 1L, S. L36. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.45.L36>. – DOI 10.1143/JJAP.45.L36
- [146] MATSUNO, J. ; IHARA, K. ; YAMAMURA, S. ; WADATI, H. ; ISHII, K. ; SHANKAR, V. V. ; KEE, Hae-Young ; TAKAGI, H.: Engineering a Spin-Orbital Magnetic Insulator by Tailoring Superlattices. In: *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015), S. 247209. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.247209>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.114.247209
- [147] KIM, B. ; KIM, B. H. ; KIM, K. ; MIN, B. I.: Substrate-tuning of correlated spin-orbit oxides revealed by optical conductivity calculations. In: *Scientific Reports* 6 (2016), Nr. 1, 27095. <http://dx.doi.org/10.1038/srep27095>. – DOI 10.1038/srep27095
- [148] MCDANIEL, C. L. ; SCHNEIDER, S. J.: Phase relations in the CaO-IrO<sub>2</sub>-Ir system in air. In: *Journal of Solid State Chemistry* 4 (1972), Nr. 2, S. 275–280. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(72\)90117-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(72)90117-X). – DOI 10.1016/0022-4596(72)90117-X
- [149] RODI, F. ; BABEL, D.: Ternäre Oxide der Übergangsmetalle. IV. Erdalkaliiridium(IV)-oxide: Kristallstruktur von CaIrO<sub>3</sub>. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 336 (1965), Nr. 1-2, S. 17–23. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19653360104>. – DOI 10.1002/zaac.19653360104
- [150] SUGAHARA, M. ; A., Yoshiasa. ; YONEDA, A. ; HASHIMOTO, T. ; SAKAI, S. ; OKUBE, M. ; NAKATSUKA, A. ; OHTAKA, O.: Single-crystal X-ray diffraction study of CaIrO<sub>3</sub>. In: *American Mineralogist* 93 (2008), Nr. 7, S. 1148–1152. <http://dx.doi.org/doi:10.2138/am.2008.2701>. – DOI doi:10.2138/am.2008.2701
- [151] OHGUSHI, K. ; GOTOU, H. ; YAGI, T. ; KIUCHI, Y. ; SAKAI, F. ; UEDA, Y.: Metal-insulator transition in Ca<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>IrO<sub>3</sub> with post-perovskite structure. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), S. 241104. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.241104>. – DOI 10.1103/PhysRevB.74.241104

- [152] OHGUSHI, K. ; YAMAURA, J. ; OHSUMI, H. ; SUGIMOTO, K. ; TAKESHITA, S. ; TOKUDA, A. ; TAKAGI, H. ; TAKATA, M. ; ARIMA, T.: Resonant X-ray Diffraction Study of the Strongly Spin-Orbit-Coupled Mott Insulator  $\text{CaIrO}_3$ . In: *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013), S. 217212. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.217212>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.110.217212
- [153] CHENG, J.-G. ; ZHOU, J.-S. ; GOODENOUGH, J. B. ; SUI, Y. ; REN, Y. ; SUCHOMEL, M. R.: High-pressure synthesis and physical properties of perovskite and post-perovskite  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{IrO}_3$ . In: *Phys. Rev. B* 83 (2011), S. 064401. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.064401>. – DOI 10.1103/PhysRevB.83.064401
- [154] SARKOZY, R. F. ; MOELLER, C. W. ; CHAMBERLAND, B. L.: The characterization of calcium iridium oxides. In: *Journal of Solid State Chemistry* 9 (1974), Nr. 3, S. 242–246. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90080-2](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90080-2). – DOI [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90080-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90080-2)
- [155] OHGUSHI, K. ; YAGI, T. ; GOTOU, H. ; KIUCHI, Y. ; UEDA, Y.: Metallization of quasi-two-dimensional Mott insulator  $\text{CaIrO}_3$  with  $S = 1/2$  spins. In: *Physica B: Condensed Matter* 404 (2009), Nr. 19, S. 3261–3263. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2009.07.084>. – DOI 10.1016/j.physb.2009.07.084
- [156] FUJIOKA, J. ; YAMADA, R. ; KAWAMURA, M. ; SAKAI, S. ; HIRAYAMA, M. ; ARITA, R. ; OKAWA, T. ; HASHIZUME, D. ; HOSHINO, M. ; TOKURA, Y.: Strong-correlation induced high-mobility electrons in Dirac semimetal of perovskite oxide. In: *Nature Communications* 10 (2019), Nr. 1, 362. <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-08149-y>. – DOI 10.1038/s41467-018-08149-y
- [157] MASUKO, M. ; FUJIOKA, J. ; NAKAMURA, M. ; KAWASAKI, M. ; TOKURA, Y.: Strain-engineering of charge transport in the correlated Dirac semimetal of perovskite  $\text{CaIrO}_3$  thin films. In: *APL Materials* 7 (2019), Nr. 8, 081115. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5109582>. – DOI 10.1063/1.5109582
- [158] YAMADA, R. ; FUJIOKA, J. ; KAWAMURA, M. ; SAKAI, S. ; HIRAYAMA, M. ; ARITA, R. ; OKAWA, T. ; HASHIZUME, D. ; HOSHINO, M. ; TOKURA,

- Y.: Large Variation of Dirac Semimetal State in Perovskite  $\text{CaIrO}_3$  with Pressure-Tuning of Electron Correlation. In: *Phys. Rev. Lett.* 123 (2019), 216601. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.216601>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.123.216601
- [159] YAMADA, R. ; FUJIOKA, J. ; KAWAMURA, M. ; SAKAI, S. ; HIRAYAMA, M. ; ARITA, R. ; OKAWA, T. ; HASHIZUME, D. ; SATO, T. ; KAGAWA, F. ; KURIHARA, R. ; TOKUNAGA, M. ; TOKURA, Y.: Field-induced multiple metal-insulator crossovers of correlated Dirac electrons of perovskite  $\text{CaIrO}_3$ . In: *npj Quantum Materials* 7 (2022), Nr. 1, 1–6. <http://dx.doi.org/10.1038/s41535-021-00418-2>. – DOI 10.1038/s41535-021-00418-2
- [160] HIRAI, D. ; MATSUNO, J. ; NISHIO-HAMANE, D. ; TAKAGI, H.: Semimetallic transport properties of epitaxially stabilized perovskite  $\text{CaIrO}_3$  films. In: *Applied Physics Letters* 107 (2015), Nr. 1, S. 012104. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4926723>. – DOI 10.1063/1.4926723
- [161] JANG, S. Y. ; KIM, H. ; MOON, S. J. ; CHOI, W. S. ; JEON, B. C. ; YU, J. ; NOH, T. W.: The electronic structure of epitaxially stabilized  $5d$  perovskite  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{IrO}_3$  ( $x = 0, 0.5, \text{ and } 1$ ) thin films: the role of strong spin-orbit coupling. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2010), Nr. 48, S. 485602. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/22/48/485602>. – DOI 10.1088/0953-8984/22/48/485602
- [162] BISWAS, A. ; JEONG, Y. H.: Persistent semi-metal-like nature of epitaxial perovskite  $\text{CaIrO}_3$  thin films. In: *Journal of Applied Physics* 117 (2015), Nr. 19, S. 195305. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4921460>. – DOI 10.1063/1.4921460
- [163] JIN, W. T. ; GRETARSSON, H. ; JANG, S. Y. ; KIM, C.-Y. ; NOH, T. W. ; KIM, Y.-J.: Hidden structural transition in epitaxial  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{IrO}_3/\text{SrTiO}_3$  thin film. In: *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019), 103604. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.103604>. – DOI 10.1103/PhysRevMaterials.3.103604
- [164] HIRAI, D. ; MATSUNO, J. ; TAKAGI, H.: Fabrication of (111)-oriented  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{IrO}_3/\text{SrTiO}_3$  superlattices—A designed playground for honeycomb

- physics. In: *APL Materials* 3 (2015), Nr. 4, 041508. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4913389>. – DOI 10.1063/1.4913389
- [165] VEGARD, L.: Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. In: *Zeitschrift für Physik* 5 (1921), Nr. 1, 17–26. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01349680>. – DOI 10.1007/BF01349680
- [166] FUJIOKA, J. ; OKAWA, T. ; YAMAMOTO, A. ; TOKURA, Y.: Correlated Dirac semimetallic state with unusual positive magnetoresistance in strain-free perovskite SrIrO<sub>3</sub>. In: *Phys. Rev. B* 95 (2017), 121102. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.95.121102>. – DOI 10.1103/PhysRevB.95.121102
- [167] ZHAO, J. G. ; YANG, L. X. ; YU, Y. ; LI, F. Y. ; YU, R. C. ; FANG, Z. ; CHEN, L. C. ; JIN, C. Q.: High-pressure synthesis of orthorhombic SrIrO<sub>3</sub> perovskite and its positive magnetoresistance. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), Nr. 10, 103706. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2908879>. – DOI 10.1063/1.2908879
- [168] GLATZEL, P. ; SMOLENTSEV, G. ; BUNKER, G.: The electronic structure in 3d transition metal complexes: Can we measure oxidation states? In: *Journal of Physics: Conference Series* 190 (2009), Nr. 1, S. 012046. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/190/1/012046>. – DOI 10.1088/1742-6596/190/1/012046
- [169] AGRESTINI, S. ; CHEN, K. ; KUO, C.-Y. ; ZHAO, L. ; LIN, H.-J. ; CHEN, C.-T. ; ROGALEV, A. ; OHRESSER, P. ; CHAN, T.-S. ; WENG, S.-C. ; AUFFERMANN, G. ; VÖLZKE, A. ; KOMAREK, A. C. ; YAMAURA, K. ; HAVERKORT, M. W. ; HU, Z. ; TJENG, L. H.: Nature of the magnetism of iridium in the double perovskite Sr<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub>. In: *Phys. Rev. B* 100 (2019), 014443. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.100.014443>. – DOI 10.1103/PhysRevB.100.014443
- [170] BAROUDI, K. ; YIM, C. ; WU, H. ; HUANG, Q. ; ROUDEBUSH, J. H. ; VAVILOVA, E. ; GRAFE, H.-J. ; KATAEV, V. ; BUECHNER, B. ; JI, H. ; KUO, C. ; HU, Z. ; PI, T.-W. ; PAO, C. ; LEE, J. ; MIKHAILOVA, D. ; HAO TJENG, L. ; CAVA, R. J.: Structure and properties of  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-type ternary sodium iridates. In: *Journal of Solid State Chemistry* 210 (2014),

- Nr. 1, 195-205. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2013.11.017>. – DOI 10.1016/j.jssc.2013.11.017
- [171] HERKLOTZ, A. ; LEE, D. ; GUO, E.-J. ; MEYER, T. L. ; PETRIE, J. R. ; LEE, H. N.: Strain coupling of oxygen non-stoichiometry in perovskite thin films. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 29 (2017), Nr. 49, 493001. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/aa949b>. – DOI 10.1088/1361-648X/aa949b
- [172] ENRIQUEZ, E. ; CHEN, A. ; HARRELL, Z. ; LÜ, X. ; DOWDEN, P. ; KOSKELO, N. ; JANOSCHEK, M. ; CHEN, C. ; JIA, Q.: Oxygen vacancy-driven evolution of structural and electrical properties in SrFeO<sub>3-δ</sub> thin films and a method of stabilization. In: *Applied Physics Letters* 109 (2016), Nr. 14, 141906. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4964384>. – DOI 10.1063/1.4964384
- [173] XIE, Y. ; SCAFETTA, M. D. ; SICHEL-TISSOT, R. J. ; MOON, E. J. ; DEVLIN, R. C. ; WU, H. ; KRICK, A. L. ; MAY, S. J.: Control of Functional Responses Via Reversible Oxygen Loss in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> Films. In: *Advanced Materials* 26 (2014), Nr. 9, 1434-1438. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201304374>. – DOI 10.1002/adma.201304374
- [174] PETRIE, J. R. ; JEEN, H. ; BARRON, S. C. ; MEYER, T. L. ; LEE, H. N.: Enhancing Perovskite Electrocatalysis through Strain Tuning of the Oxygen Deficiency. In: *Journal of the American Chemical Society* 138 (2016), Nr. 23, 7252-7255. <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.6b03520>. – DOI 10.1021/jacs.6b03520
- [175] ZHENG, H. ; TERZIC, J. ; YE, F. ; WAN, X. G. ; WANG, D. ; WANG, J. ; WANG, X. ; SCHLOTTMANN, P. ; YUAN, S. J. ; CAO, G.: Simultaneous metal-insulator and antiferromagnetic transitions in orthorhombic perovskite iridate Sr<sub>0.94</sub>Ir<sub>0.78</sub>O<sub>2.68</sub> single crystals. In: *Physical Review B* 93 (2016), Nr. 23, 235157. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.235157>. – DOI 10.1103/PhysRevB.93.235157
- [176] CUI, Q. ; CHENG, J.-G. ; FAN, W. ; TAYLOR, A. E. ; CALDER, S. ; MCGUIRE, M. A. ; YAN, J.-Q. ; MEYERS, D. ; LI, X. ; CAI, Y. Q. ; JIAO, Y. Y. ; CHOI,

- Y. ; HASKEL, D. ; GOTOU, H. ; UWATOKO, Y. ; CHAKHALIAN, J. ; CHRISTIANSON, A. D. ; YUNOKI, S. ; GOODENOUGH, J. B. ; ZHOU, J.-S.: Slater Insulator in Iridate Perovskites with Strong Spin-Orbit Coupling. In: *Phys. Rev. Lett.* 117 (2016), 176603. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.176603>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.117.176603
- [177] LIU, X. ; CAO, Y. ; PAL, B. ; MIDDEY, S. ; KAREEV, M. ; CHOI, Y. ; SHAFER, P. ; HASKEL, D. ; ARENHOLZ, E. ; CHAKHALIAN, J.: Synthesis and electronic properties of Ruddlesden-Popper strontium iridate epitaxial thin films stabilized by control of growth kinetics. In: *Phys. Rev. Mater.* 1 (2017), 075004. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.075004>. – DOI 10.1103/PhysRevMaterials.1.075004
- [178] SURTA, W. ; ALMALKI, S. ; LIN, Y.-X. ; VEAL, T. ; O’SULLIVAN, M.: *Interface doping and the effect of strain and oxygen stoichiometry on the transport and electronic structure properties of SrIrO<sub>3</sub> heterostructures*. <https://arxiv.org/abs/2406.01845>. Version: 2024
- [179] MATSUNO, J. ; OGAWA, N. ; YASUDA, K. ; KAGAWA, F. ; KOSHIBAE, W. ; NAGAOSA, N. ; TOKURA, Y. ; KAWASAKI, M.: Interface-driven topological Hall effect in SrRuO<sub>3</sub>-SrIrO<sub>3</sub> bilayer. In: *Science Advances* 2 (2016), Nr. 7, S. e1600304. <http://dx.doi.org/10.1126/sciadv.1600304>. – DOI 10.1126/sciadv.1600304

## Danksagung

---

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung zahlreicher Personen nicht möglich gewesen. Daher möchte ich an dieser Stelle den folgenden Leuten danken:

- Prof. Dr. Philipp Gegenwart danke ich für die gute Betreuung während meiner Promotion. Er hat es mir ermöglicht mit viel Freiheit verschiedene Themen zu erforschen und ich konnte dabei stets die Ergebnisse mit ihm diskutieren.
- Prof. Dr. Vasily Moshnyaga für die Bereitschaft als Zweitgutachter dieser Arbeit zu fungieren. Unsere Diskussionen am Ende der Promotion haben mir sehr weitergeholfen.
- Robin Heumann und Ludwig Scheuchenpflug für die Arbeit zusammen in unserer kleinen MAD-Gruppe. Die Zusammenarbeit über die Jahre war sehr schön und hat mir stets viel Spaß gemacht.
- Dr. Fabrice Wilhelm für die große Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der Synchrotronmessungen vor Ort am ESRF.
- Klaus Wiedenmann insbesondere für die Hilfe mit dem FIB. Die zahlreichen Tennispartien und Spieleabende haben viel Spaß gemacht. Ab und zu hat er mich dabei auch mal gewinnen lassen.
- Alexander Herrnberger für die Unterstützung bei der Lösung sämtlicher Probleme, die im Labor gerne mal auftreten.
- Christine Schäfer für die Hilfe bei allen Fragen zur Verwaltung.
- Allen Mitgliedern des Lehrstuhls für die freundschaftliche Atmosphäre. Ihr habt mir den Wechsel nach Augsburg von Anfang an sehr leicht gemacht. Die Kaffeepausen und das Bouldern nach der Arbeit mit euch waren immer schön.

- Dr. Aladin Ullrich für seine Unterstützung bei der Arbeit mit dem TEM. Bei Fragen oder Problemen hat er sich stets viel Zeit für mich genommen.
- Ludwig Scheuchenpflug und Tim Treu für die Unterstützung und gute Gesellschaft bei den Messungen am ESRF.
- Meinen Eltern, Ludwig und Jennifer für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- Meinen Freunden, meiner Familie und insbesondere meinen Eltern für die großartige Unterstützung während der Promotion und über das gesamte Studium hinweg.
- Meiner Freundin Jennifer dafür, dass sie während dieser Zeit bei allen Höhen und Tiefen an meiner Seite stand und mich immer unterstützt hat.