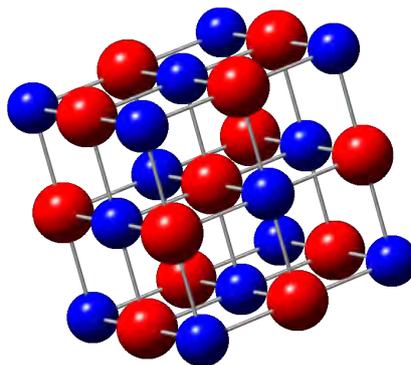


*In situ* Neutronen-Reflektometrie  
und  
Untersuchungen von EuO-Filmen



– Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Augsburg –

Thomas Josef Mairoser  
Lehrstuhl für Experimentalphysik VI  
Universität Augsburg

21.01.2013

**Erstgutachter:** Prof. Dr. Jochen Mannhart  
**Zweitgutachter:** PD. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda

**Tag der mündlichen Prüfung:** 15.04.2013

**Titelbild:** Einheitszelle von EuO

Für Jeanette, Michael und Benjamin.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>I. Dünnschichttechnologie</b>	<b>7</b>
<b>2. Dünnschichttechnologie</b>	<b>9</b>
2.1. Depositionstechniken zur Herstellung dünner Filme . . . . .	9
2.1.1. Molekularstrahlepitaxie . . . . .	9
2.1.2. Sputtern . . . . .	10
2.2. Wachstum dünner Filme . . . . .	13
2.2.1. Wachstumsmodi . . . . .	13
2.2.2. Gitterfehler und Diffusion . . . . .	14
2.2.3. Epitaxie . . . . .	17
2.3. Charakterisierung dünner Filme . . . . .	20
2.3.1. Vier-Kreis-Röntgendiffraktion . . . . .	20
2.3.2. Röntgen- und Neutronen-Reflektometrie . . . . .	25
2.3.3. SQUID-Magnetometrie . . . . .	29
2.3.4. Transportmessungen . . . . .	31
<b>II. <i>In situ</i> Neutronen-Reflektometrie</b>	<b>33</b>
<b>3. Untersuchung magnetischer Eigenschaften mittels Neutronen-Reflektometrie</b>	<b>35</b>
3.1. Neutronen als Sonde zur Untersuchung kondensierter Materie . . . . .	35
3.2. Das Neutronenexperiment . . . . .	37
3.2.1. Streulänge und Wirkungsquerschnitt . . . . .	38
3.2.2. Neutronenstreuung an magnetischen Materialien . . . . .	40
3.2.3. Polarisierte Neutronen . . . . .	41
3.3. Time-of-Flight-Methode . . . . .	43
3.4. Beamline REFSANS am FRM II . . . . .	44
<b>4. Sputtersystem zur <i>in situ</i> Neutronen-Reflektometrie</b>	<b>49</b>
4.1. Aufbau des Sputtersystems . . . . .	49
4.2. Ansteuerung des Sputtersystems . . . . .	57
<b>5. Inbetriebnahme und Verbesserung des Sputtersystems</b>	<b>61</b>
5.1. Wachstum von Ni-Cr-Multilagenn . . . . .	62

5.2.	Identifizierte Verbesserungsmaßnahmen . . . . .	65
5.3.	Realisierung von Verbesserungen in einer zweiten Ausbaustufe . . .	67
5.3.1.	Blendensysteme . . . . .	67
5.3.2.	Helmholtz-Spule . . . . .	72
5.3.3.	Encoder zur exakten Positionierung von $\theta$ und $z$ . . . . .	76
5.3.4.	Etablierung einer direkten Kommunikationsmöglichkeit . . .	78
5.3.5.	Polarisator . . . . .	78
5.3.6.	Führungsfeld . . . . .	80
5.3.7.	Sonstige Verbesserungsmaßnahmen . . . . .	81
<b>6.</b>	<b><i>In situ</i> Untersuchung der magnetischen Ordnung dünner Eisenschichten</b>	<b>83</b>
<b>III.</b>	<b>Europiummonoxid</b>	<b>93</b>
<b>7.</b>	<b>Der ferromagnetische Halbleiter EuO</b>	<b>95</b>
7.1.	Die Oxide von Europium . . . . .	95
7.2.	Elektronische Eigenschaften von EuO . . . . .	96
7.2.1.	Elektronische Dotierung von EuO . . . . .	97
7.2.2.	Spezifischer Widerstand und Metall-Isolator-Übergang . . . .	97
7.2.3.	Ladungsträgerdichte . . . . .	99
7.2.4.	Spinpolarisation von EuO . . . . .	100
7.3.	Magnetische Eigenschaften von EuO . . . . .	100
7.3.1.	Magnetische Eigenschaften von stöchiometrischem EuO . . .	100
7.3.2.	Magnetische Eigenschaften von elektronisch dotiertem EuO .	102
7.4.	Einwirkung von biaxialem Stress . . . . .	105
7.4.1.	Einfluss auf die Curie-Temperatur . . . . .	105
7.4.2.	Mögliche Ferroelektrizität von EuO . . . . .	106
7.5.	Wachstum und Strukturierung von EuO-Filmen . . . . .	107
7.5.1.	Instabilität von EuO . . . . .	107
7.5.2.	Etablierte Wachstumsmethoden zur Herstellung von EuO-Filmen . . . . .	108
7.5.3.	Strukturierung von EuO-Filmen . . . . .	110
<b>8.</b>	<b>Anwendung von biaxialem Stress</b>	<b>113</b>
8.1.	Einfluss von biaxialem Stress und Schichtdicke auf $T_C$ . . . . .	113
8.2.	Einfluss unterschiedlicher Gitterfehlpassungen auf $T_C$ . . . . .	116
<b>9.</b>	<b>Untersuchung des Dotierverhaltens epitaktischer EuO-Filme</b>	<b>119</b>
9.1.	Lu-Dotierung von EuO . . . . .	119
9.2.	Dotierverhalten La-dotierter EuO-Filme . . . . .	120

9.3.	Vergleich der La-, Gd- bzw. Lu-Dotierung epitaktischer EuO-Filme . . . . .	122
9.3.1.	Abhängigkeit der ferromagnetischen Ordnung vom externen Magnetfeld . . . . .	123
9.3.2.	Curie-Temperatur und Transporteigenschaften . . . . .	127
9.3.3.	Zusammenfassung . . . . .	132
<b>10.</b>	<b>Wachstum epitaktischer EuO-Filme durch topotaktische Transforma- tion</b>	<b>133</b>
10.1.	Sputtersystem und Substratvorbereitung . . . . .	133
10.2.	Untersuchung des Wachstumsmechanismus . . . . .	135
10.2.1.	Deposition epitaktischer $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Filme . . . . .	136
10.2.2.	Reduktion von $\text{Eu}_2\text{O}_3$ zu EuO durch Titan . . . . .	140
10.2.3.	Strukturelle Untersuchung mittels STEM . . . . .	143
10.2.4.	Teilweise Reduktion dicker Filme . . . . .	144
10.2.5.	Topotaktische Transformation von $\text{Eu}_2\text{O}_3$ zu EuO . . . . .	146
10.3.	Eigenschaften der gesputterten EuO-Filme . . . . .	148
10.4.	Thermodynamische Betrachtung des Reduktionsmechanismus . . . . .	154
10.5.	Schichtdicken- und Temperaturabhängigkeit des Reduktionsprozesses	159
10.6.	Ausweitung auf andere Substrate . . . . .	160
10.7.	Optimierte Titan-Schichtdicken . . . . .	163
10.8.	Oxidation des Ti-Films . . . . .	164
10.9.	SHG-Messungen an gesputterten Filmen . . . . .	166
10.10.	Herstellung Gd-dotierter Filme . . . . .	167
10.11.	Zusammenfassung . . . . .	170
<b>IV.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>171</b>
<b>11.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>173</b>
11.1.	<i>In situ</i> Neutronen-Reflektometrie . . . . .	173
11.2.	Europiummonoxid . . . . .	174
<b>12.</b>	<b>Ausblick</b>	<b>177</b>
<b>V.</b>	<b>Anhang</b>	<b>181</b>
<b>A.</b>	<b>Ergänzungen zur Dünnschichttechnologie</b>	<b>183</b>
A.1.	Reflektometrie . . . . .	183
A.2.	Weitere Methoden zur Untersuchung dünner Filme . . . . .	186
A.2.1.	Rutherford Backscattering Spectroscopy . . . . .	186
A.2.2.	Second Harmonic Generation . . . . .	187
A.2.3.	Rastertransmissionselektronenmikroskopie . . . . .	189
<b>B.</b>	<b>Technische Zeichnungen</b>	<b>193</b>

*Inhaltsverzeichnis*

C. Wachstum von Kupfer auf Silizium-Substraten	197
D. Verwendung von $\text{Eu}_2\text{O}_3$ als Capping-Material	201
E. Bestimmung der Curie-Temperatur von EuO	203
F. Eisen-dotierte EuO-Filme	209
G. Berechnung thermodynamischer Potentiale	213
H. Wachstum von EuO-Filmen mittels Sputtern auf diversen Substraten	215
Literaturverzeichnis	229
Publikationen	247
Dank	248
Lebenslauf	250

# 1. Einleitung

Ohne dünne magnetische Schichten wären viele Aspekte unseres modernen Lebens in der bestehenden Form nicht denkbar. So spielen die Verarbeitung und die Speicherung digitaler Daten eine herausragende Rolle. Im Jahr 2011 betrug die gesamte weltweit gespeicherte Datenmenge 1,8 Zettabyte. 1 Zettabyte entspricht  $10^{12}$  Gigabyte. Für das Jahr 2015 wird aufgrund eines exponentiellen Anstiegs ein Datenvolumen von knapp 8000 Zettabyte erwartet [1]. Ein Großteil der Daten wird dabei magnetisch gespeichert. Im Jahr 2007 waren 11 % aller Informationen digital auf Magnetbändern und 52 % auf Festplatten abgelegt. Analoge Speichermedien hingegen spielen fast keine Rolle mehr [2].

In den am häufigsten zur Speicherung genutzten Festplatten<sup>1</sup> kommen dünne magnetische Schichten in zwei verschiedenen Bereichen zum Einsatz. So sind die Scheiben, auf denen die Informationen gespeichert werden, mit einem magnetischen Material besputtert, mit dessen Hilfe die Informationen dauerhaft durch die Ausrichtung magnetischer Domänen gesichert werden. Jedes Bit stellt dabei einen winzigen Magneten dar. Die zweite Komponente bilden die Leseköpfe. Diese beruhen auf dem Riesenmagneto-(GMR) bzw. dem Tunnelmagnetowiderstand (TMR). Hierbei sind im einfachsten Fall zwei dünne ferromagnetische Schichten vorhanden, die über ein dünnes nichtmagnetisches Metall (GMR) bzw. über einen dünnen Isolator (TMR) verbunden sind. Die Magnetisierung einer der beiden ferromagnetischen Schichten wird fixiert, während die Zweite frei drehbar ist. Wird letztere entsprechend nahe an eine magnetische Domäne gebracht, richtet sich die Magnetisierung der freien Schicht danach aus. Durch die Heterostruktur aus den beiden magnetischen und der unmagnetischen Schicht wird ein Strom getrieben. Der elektrische Widerstand der Heterostruktur ist sehr stark abhängig von der relativen Ausrichtung der Magnetisierungen der beiden ferromagnetischen Schichten zueinander. Im Fall einer parallelen Ausrichtung ergibt sich ein deutlich geringerer Widerstand als bei der antiparallelen. Dies bietet die Möglichkeit einer berührungslosen resistiven Auslesung magnetischer Domänen. Hierfür verantwortlich ist die von der Magnetisierung der ferromagnetischen Schicht abhängige Streuung der Elektronen. Durch die Verwendung von Leseköpfen in Festplatten, die auf dem GMR-Effekt basieren, konnte ein rasanter Anstieg der Speicherdichten auf magnetischen Speichermedien realisiert werden [3]. Für die Entdeckung dieses Effekts wurden Albert Fert und Peter Grünberg im Jahr 2007 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet [4].

---

<sup>1</sup>Solid State Festplatten bleiben außen vor.

## 1. Einleitung

Mittlerweile wird bei den Leseköpfen für Festplatten der TMR-Effekt eingesetzt [3]. Das Verhältnis der Widerstandsänderungen für die parallele bzw. antiparallele Ausrichtung der im einfachsten Fall identischen magnetischen Schichten wird durch das TMR-Verhältnis

$$\text{TMR} = \frac{2P_t^2}{1 - P_t^2} \quad (1.1)$$

beschrieben. Die Tunnelpolarisation  $P_t$  ergibt sich aus den Zustandsdichten  $g_\uparrow$  bzw.  $g_\downarrow$  des Leitungsbands an der Fermi-Kante für die Spinrichtung parallel zur Magnetisierung ( $\uparrow$ ) bzw. senkrecht dazu ( $\downarrow$ ) zu [5]

$$P_t = \frac{g_\uparrow - g_\downarrow}{g_\uparrow + g_\downarrow}. \quad (1.2)$$

Man erkennt, dass die Tunnelpolarisation und somit auch das TMR-Verhältnis mit steigenden Differenzen der Zustandsdichten an der Fermi-Kante zunehmen. Im Idealfall beträgt eine der beiden Zustandsdichten null, sodass sich eine Tunnelpolarisation von  $\pm 1$  und damit ein unendlich großer TMR-Effekt ergibt.

In aktuellen Festplattenleseköpfen bestehen die magnetischen Schichten aus Multilagengestrukturen von Legierungen, welche die ferromagnetischen Übergangsmetalle Fe, Co und Ni enthalten. Der Magnetismus dieser Elemente rührt aus einer unterschiedlichen Besetzung der  $d$ -Bänder für die verschiedenen Spinrichtungen. Allerdings besitzen sie bei der Fermi-Energie jeweils für beide Spinrichtungen eine endliche Zustandsdichte [3]. Dies resultiert in einer theoretischen Begrenzung der Tunnelpolarisation von deutlich weniger als 100 %, was auch das TMR-Verhältnis begrenzt. In realen Anwendungen wird die Tunnelpolarisation immer geringer sein als die maximal durch die Bandstruktur der verwendeten Materialien vorgegebenen Werte. Hier spielen beispielsweise das Filmwachstum und Grenzflächeneffekte bei den verwendeten Heterostrukturen eine Rolle.

Ein Weg zur Deckung des immer weiter steigenden Speicherbedarfs liegt in der Erhöhung der Speicherdichten. Dies wird durch die Verkleinerung der magnetischen Domänen erreicht, in denen die Informationen gespeichert werden. Durch diese kleineren Bits ergeben sich aber auch Auswirkungen auf die Auslesung mittels TMR-Effekt. Die kleineren Domänen besitzen ein kleineres Magnetfeld zur Ausrichtung der freien ferromagnetischen Schicht des Lesekopfes, sodass auch dieser verkleinert werden muss. Die Skalierung erzeugt ein geringeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Um dieses aber zur Auslesung in einem ausreichenden Maß beibehalten zu können, stehen zwei Wege zur Verfügung. So können Materialien mit einer größeren Tunnelpolarisation verwendet werden sowie das Wachstum der Schichten der Dünnfilmeleseköpfe bzw. deren Aufbau optimiert werden. Für den erstgenannten Weg wird idealerweise ein Halbmetall verwendet, das nur für eine Spinrichtung eine Zustandsdichte an der Fermi-Kante besitzt. Hier kommen z. B. Heusler-Legierungen, verdünnte magnetische Halbleiter, Übergangsmetalloxide oder Europium-Chalkogenide in Betracht. Neben Verbesserungen im Aufbau des Lesekopfes müssen auch die magnetischen Materialien zur Spei-

cherung der Informationen angepasst werden. So sind z. B. zur Erzeugung kleinerer magnetischer Domänen höhere Koerzitivfelder der magnetischen Körner notwendig [3].

Zur Erforschung sowohl der Optimierung magnetischer Heterostrukturen als auch möglicher neuer Materialien sind u. a. Messtechniken zur Detektion der magnetischen Eigenschaften notwendig. Hier stehen beispielsweise SQUID-Magnetometrie, magneto-optische Effekte, magnetische Resonanz, Magnetkraftmikroskopie oder Neutronenstreuung zur Verfügung [3]. Die Anwendung dieser Verfahren ist meist nur *ex situ* möglich, d. h. die Filme müssen vor der Messung aus der Depositionskammer entfernt werden. Dadurch können teilweise die Probeneigenschaften aufgrund von Umwelteinflüssen modifiziert werden, sodass die gewünschte Information womöglich nicht mehr zugänglich ist. Wünschenswert ist daher eine direkte Integration der Analyseverfahren in die entsprechenden Depositionssysteme. Dies ist zum Teil bereits Standard für Systeme, die Elektronen oder Photonen als Sonde zur Bestimmung fundamentaler Probeneigenschaften während der Filmdeposition bzw. direkt im Anschluss daran verwenden. So lassen sich beispielsweise *in situ* das Filmwachstum mittels RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) beobachten oder die chemische Zusammensetzung der Oberfläche mittels XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) untersuchen. Zur *in situ* Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von dünnen Filmen existieren aber keine solch weit verbreiteten Methoden [6].

Neutronen sind eine geeignete Sonde zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften von Proben. So lassen sich mithilfe des magnetischen Moments des Neutrons detaillierte Informationen über die mikroskopische Struktur magnetischer Proben gewinnen, wie sie von keiner anderen Messtechnik geliefert werden können [7]. Allerdings sind die zur Verfügung stehenden Flüsse im Vergleich zu Elektronen- bzw. Photonenquellen sehr gering. Weiterhin besitzen Neutronen eine schwach ausgeprägte Wechselwirkung mit Materie. Daher war die Untersuchung kondensierter Materie mit Neutronen auf großvolumige Proben begrenzt. Durch Fortschritte in der Neutronenoptik sowie der Verfügbarkeit von Neutronenquellen mit hohen Flüssen ist auch die Untersuchung dünner Filme möglich geworden. Dies wird insbesondere durch die Neutronen-Reflektometrie ermöglicht [6]. Von der Forschungsneutronenquelle Heinz-Maier-Leibnitz (FRM II) in Garching wird der nötige hohe Neutronenfluss zur Verfügung gestellt, um auch sehr dünne Filme zu untersuchen. Somit bietet sich die Neutronen-Reflektometrie als Verfahren zur Etablierung einer *in situ* Analysemöglichkeit für dünne magnetische Schichten an. Die Idee eines Depositionssystems, mit dem die damit hergestellten magnetischen Schichten *in situ* charakterisiert werden können, wurde in einer Kollaboration der Universität Augsburg mit der Technischen Universität München entwickelt und in die Tat umgesetzt. So wurde ein Sputtersystem entwickelt und aufgebaut, mit dem die deponierten Filme *in situ* mittels Neutronen-Reflektometrie charakterisiert werden können.

Für das bis dahin mechanisch und elektrisch aufgebaute System wurde im Rahmen meiner Doktorarbeit die zur Inbetriebnahme benötigte Software entwickelt. Hiermit

## 1. Einleitung

lässt sich die komplette Anlage in all ihren Funktionen ansteuern. Gemeinsam mit den Kooperationspartnern vom Lehrstuhl für Experimentalphysik VI, der TU München und vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht<sup>2</sup> wurde das Sputtersystem erfolgreich an der Beamline REFSANS in Betrieb genommen und Reflektometrie-Messungen an gesputterten Proben durchgeführt. Anhand des Wachstums von Ni/Cr-Multilagen, die *in situ* aufgewachsen und mittels Reflektometrie charakterisiert wurden, konnte die prinzipielle Funktion der *in situ* Neutronen-Reflektometrie demonstriert werden. Da aber auch noch Verbesserungsmöglichkeiten aufgezeigt werden konnten, wurde das System in einem zweiten Schritt noch stark in seiner Funktionalität erweitert. Somit steht ein weltweit einmaliges System zur Grundlagenforschung im Bereich dünner magnetischer Schichten zur Verfügung. Als erste Fragestellung der aktuellen Forschung wurde die magnetische Ordnung dünner Eisenfilme untersucht.

Neben der Arbeit auf technologischer Seite zur Forschung an magnetischen Materialien wurde von mir im Rahmen meiner Doktorarbeit auch auf dem Gebiet des ferromagnetischen Halbleiters EuO (Bandlücke 1,12 eV [8]) gearbeitet. EuO ist ein Lehrbuchbeispiel eines Heisenberg-Ferromagneten [9, 10], dessen Curie-Temperatur ( $T_C$ ) 69 K beträgt [11]. Herausragende Materialeigenschaften von EuO sind ausgeprägte magnetooptische Effekte (Kerr-Effekt [12] und Faraday-Rotation [13]), ein Metall-Isolator-Übergang mit Widerstandsänderungen von mehr als 13 Größenordnungen [14, 15] sowie ein in Bezug auf die Widerstandsänderung mit den besten Manganaten vergleichbarer kolossaler Magnetowiderstand [16–18]. Weiterhin ist EuO ein Halbmetall aufgrund der Zeeman-Aufspaltung des Leitungsbandes von 0,6 eV [19]. Mittels Andreev-Reflexion wurde eine Spinpolarisation von über 90 % gemessen [20, 21].

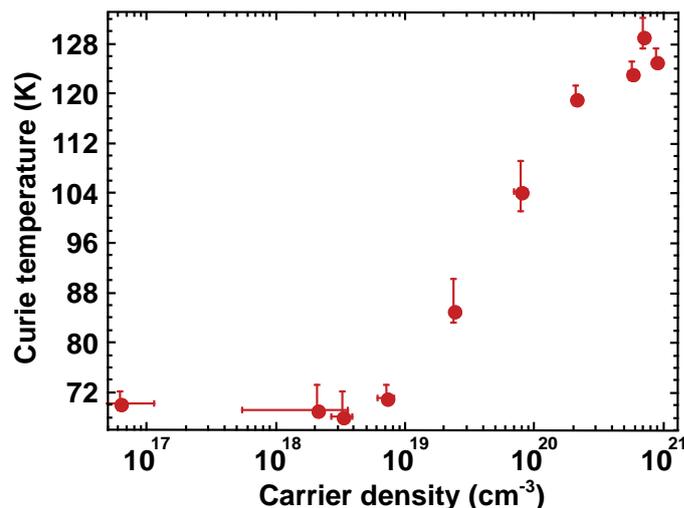
Neben diesen Eigenschaften macht auch der Umstand, dass EuO epitaktisch auf den technologisch relevanten Halbleitern Si, GaN [20] und GaAs [22] integriert werden kann, zu einem interessanten Material für die Ohm'sche Spininjektion in Halbleiter. Diese ist die erste Voraussetzung zur Realisierung eines Spin-Transistors, wie er beispielsweise von Datta und Das vorgeschlagen wurde [23].

Zur Spininjektion in Halbleiter sind Materialien nötig, die selbst eine möglichst hohe Spinpolarisation aufweisen sowie einen sehr ähnlichen spezifischen Widerstand besitzen wie das Zielmaterial. Ein einfaches Modell von Schmidt *et al.* [24] zeigt, dass bei der Verwendung eines ferromagnetischen Metalls als Injektor nur ein verschwindend kleiner Anteil der ursprünglich vorhandenen Spinpolarisation den Halbleiter erreicht. In EuO ist eine hohe Spinpolarisation durch die Halbmetallizität gegeben. Ein grundlegendes Hindernis zur kommerziellen Nutzung von EuO stellt dessen geringe Curie-Temperatur ( $T_C$ ) dar. Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems bietet die elektronische Dotierung mit Sauerstofffehlstellen [13–16, 25–53] oder mit dreiwertigen Ionen [20, 21, 25, 28, 43, 46, 54–71]. Neben der Anpassung des spezifischen Widerstands auf die Bedürfnisse der Spininjektion lässt sich somit auch eine Erhöhung der Curie-Temperatur erreichen.  $T_C$  konnte bisher auf maximal 200 K gesteigert werden [56].

---

<sup>2</sup>Das Helmholtz-Zentrum Geesthacht betreibt die Beamline REFSANS, an dem das Sputtersystem für Neutronen-Reflektometrie-Messungen betrieben wird.

Der Ansatz der Dotierung von EuO mit dreiwertigen Ionen zur Erhöhung von  $T_C$  wird seit dem Ende der 1960er Jahre verfolgt [54]. Trotz vieler Arbeiten auf diesem Gebiet sowohl an Einkristallen als auch an dünnen Filmen fehlt immer noch ein grundlegendes Verständnis der dahinterstehenden Mechanismen. So variieren die erreichbaren Curie-Temperaturen trotz der Verwendung identischer Dotierkonzentrationen teilweise erheblich. Beim meistgenutzten Dotanten Gd zeigen dünne  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ -Filme, die von Ott *et al.* untersucht wurden, eine Erhöhung von  $T_C$  auf 180 K [63]. Bei  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ -Filmen von Sutarto *et al.* [64] bzw. aus meiner Diplomarbeit [65, 72] fällt die maximal erreichbare Curie-Temperatur mit 125 K bzw. 129 K deutlich geringer aus. Weiterhin zeigt sich in allen drei Untersuchungen ein Maximum in  $T_C(x)$ , d. h. für sehr hohe Dotierkonzentrationen sinkt  $T_C$  wieder ab. Ein Vergleich mit der Ladungsträgerdichte  $n$  der  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ -Filme zeigt jedoch eine Korrelation von  $T_C$  und  $n$ . So ergibt die Auftragung der Curie-Temperatur gegen die bei 4,2 K gemessene Ladungsträgerdichte einen nahezu logarithmischen Anstieg von  $T_C$  mit  $n$  (Abbildung 1.1) [65]. Daher kann möglicherweise durch die Erhöhung der Ladungsträgerdichte die Curie-Temperatur weiter erhöht werden. Die Frage, ob eine fundamentale Grenze für  $T_C$  existiert, ist bisher unbeantwortet [65]. In meiner Doktorarbeit wurden zur Beantwortung dieser Frage La- bzw. Lu-dotierte EuO-Filme untersucht. Für die Verwendung des erstgenannten Dotanten konnte eine solche Grenze nachgewiesen werden.



**Abbildung 1.1.:** Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Ladungsträgerdichte für epitaktische  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ -Filme. (Aus [65].)

Neben der Dotierung wird von Berechnungen auch für die biaxiale Verspannung von EuO ein Einfluss auf die Curie-Temperatur vorhergesagt. So soll sich das  $T_C$  der EuO-Filme beim kommensuraten Wachstum auf Substraten mit kleineren Gitterkonstanten erhöhen bzw. beim Wachstum auf Substraten mit größeren Gitterkonstanten verringern [73]. Im Rahmen meiner Doktorarbeit konnte der letztgenannte Effekt anhand von EuO-Filmen nachgewiesen werden, die von Alexander Melville mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) gewachsen wurden.

## 1. Einleitung

Diese Depositionsmethode ist die am weitesten verbreitete Technik zum Wachstum epitaktischer EuO-Filme. Die damit erzielbaren Filmqualitäten konnten bisher mit keiner anderen Depositionstechnik erreicht werden. Nachteilig für eventuelle spätere Anwendungen von EuO sind allerdings die geringen Wachstumsraten sowie eine aufwändige Vakuumtechnologie. Es sind stets Ultra-Hoch-Vakuum-Bedingungen (UHV) nötig. Eine technologisch sehr weit verbreitete Depositionsmethode zur Herstellung dünner Filme stellt das Sputtern dar.<sup>3</sup> Hiermit lassen sich mit geringem Aufwand sehr große Flächen in kurzer Zeit beschichten [74]. Sie ist technologisch deutlich weniger aufwändig. So sind beispielsweise Hochvakuum-Bedingungen ausreichend.

EuO konnte bisher allerdings mittels Sputtern selbst unter UHV-Bedingungen nicht epitaktisch hergestellt werden [29, 49, 50, 75]. Im Rahmen meiner Doktorarbeit wurde jedoch ein Sputterverfahren entwickelt, mit dem unter Verwendung eines  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Targets epitaktische EuO-Filme hergestellt werden können. Die kristalline Qualität ist mit denen MBE-gewachsener Filme vergleichbar und übertrifft diese sogar teilweise. Das Herstellungsverfahren beruht auf einer topotaktischen Transformation, bei der graphoepitaktisches (401)-orientiertes  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  im Rahmen einer Festkörperreaktion zu epitaktischem (001)-orientiertem EuO reduziert wird. Diese Reduktion vollzieht sich durch das Aufbringen von Ti auf die  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Schicht. Mit dieser Methode können epitaktische EuO-Filme in hoher kristalliner Qualität auf Substraten mit Gitterfehlanspassungen von bis zu 9% gewachsen werden. Dies ist bisher mit keiner anderen Depositionstechnik möglich. Somit lassen sich auch biaxiale Verspannungen realisieren, für die das Auftreten von Ferroelektrizität in EuO vorhergesagt wird<sup>4</sup> [76]. Da auch mit deren Eintreten die ferromagnetische Ordnung nicht verschwinden soll, wäre der drittstärkste Ferromagnet<sup>5</sup> [77] ein Multiferroikum.

---

<sup>3</sup>Diese Technologie wird im Deutschen als Kaltkathodenzerstäubung bezeichnet, aber üblicherweise wird der Begriff Sputtern verwendet.

<sup>4</sup>Für eine biaxiale Kompression ist eine Gitterfehlanspassung von etwa 3,3% nötig, für eine biaxiale Expansion von etwa 4,2% [76].

<sup>5</sup>Dies wird auf die Sättigungsmagnetisierung bezogen. Eine noch höhere Sättigungsmagnetisierung besitzen Gd und Dy [77].

Teil I.  
Dünnschichttechnologie



## 2. Dünnschichttechnologie

Das zentrale Element meiner Doktorarbeit bilden dünne Filme. Zum einen wurde ein Depositionssystem zur *in situ* Neutronen-Reflektometrie in Betrieb genommen und verbessert und zum anderen wurden dünne EuO-Filme hergestellt und deren Eigenschaften untersucht. Im ersten Teil werden daher das Wachstum dünner Filme sowie Methoden zur Untersuchung derer vorgestellt. In Anhang A werden für die Arbeit weitere am Rande relevante Aspekte diskutiert.

### 2.1. Depositionstechniken zur Herstellung dünner Filme

Zur Herstellung dünner Filme werden eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren eingesetzt. Sie sind in verschiedene Kategorien, je nach der Art und Weise der Filmabscheidung, eingeteilt. Eine Gruppe von Depositionstechniken bildet die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD). Sie lässt sich wiederum in zwei Bereiche einteilen, das Sputtern und die thermische Verdampfung wie sie bei der Molekularstrahlepitaxie (MBE) und bei der gepulsten Laserablation (PLD) eingesetzt werden. Allen PVD-Verfahren gemeinsam ist die Notwendigkeit einer Niederdruckatmosphäre, in der die Atome, Ionen oder Moleküle transportiert werden [78, 79]. Im Folgenden werden die MBE und das Sputtern mit ihren Vor- und Nachteilen erläutert.

#### 2.1.1. Molekularstrahlepitaxie

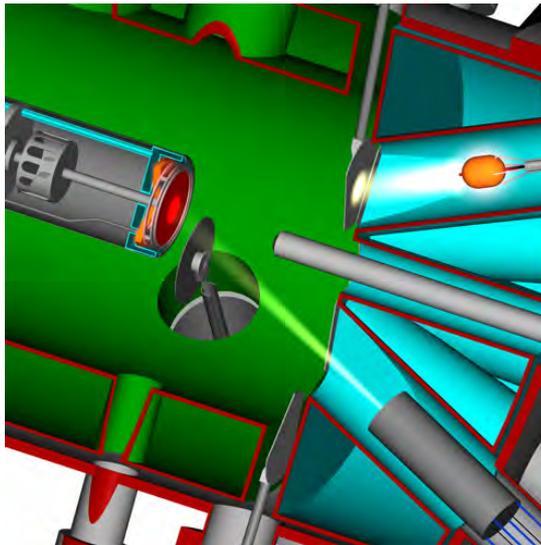
Für die Molekularstrahlepitaxie sind sehr hohe Anforderungen an die Vakuumtechnik gegeben. So sind Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) mit Hintergrunddrücken in der Größenordnung von höchstens  $10^{-9} - 10^{-10}$  mbar nötig.

Bei der MBE werden die Filme in der Regel aus ihren einzelnen atomaren Bestandteilen aufgewachsen. Bei Oxiden beispielsweise werden die bei Normalbedingungen im festen Aggregatzustand vorliegenden Konstituenten gleichzeitig<sup>1</sup> aus Effusionszellen verdampft (Abbildung 2.1). Diese stark gerichteten Atom- bzw. Molekularstrahlen gelangen auf das Substrat und bilden mit Sauerstoff, der kontrolliert in die Vakuumkammer eingelassen wird, das Oxid. Die Effusionszellen können unterschiedlich ausgeführt sein, um den Materialeigenschaften der zu verdampfenden Elemente wie

---

<sup>1</sup>Es existieren Wachstumsmodi, bei denen Materialien gepulst aufgewachsen werden. Hier wird die Mobilität der Atome auf der Substratoberfläche ausgenutzt.

## 2. Dünnschichttechnologie



**Abbildung 2.1.:** Skizze eines Schnitts durch eine MBE-Anlage. Es werden aus verschiedenen Effusionszellen auf ein Substrat gerichtete Atom- bzw. Molekularstrahlen emittiert, wo sie einen Film bilden. (Grafik von A. Schmehl.)

Schmelzpunkt oder Legierungsbildung gerecht zu werden. Eine Methode ist die Verdampfung mittels eines Elektronenstrahls, wie es z. B. bei Si angewendet wird. Weiterhin wird resistives Verdampfen z. B. bei Ti verwendet. Materialien mit sehr niedrigen Dampfdrücken werden in Knudsen-Zellen nahe an den Schmelzpunkt geheizt bzw. geschmolzen (z. B. Eu, La, Gd). Die sublimierten bzw. abgedampften Atome können die Zelle durch eine kleine Öffnung verlassen, die auf das Substrat gerichtet ist. Legierungen müssen bei der MBE aus den einzelnen Komponenten hergestellt werden, da aufgrund unterschiedlicher Dampfdrücke die einzelnen Konstituenten unterschiedlich stark abdampfen und somit die Stöchiometrie verändert wird.

Wie bereits erwähnt, ist die aufwändige Vakuumtechnologie ein Nachteil der MBE. Dies und die niedrigen Wachstumsraten erschweren einen großtechnischen Einsatz. Weiterhin ist die Stöchiometriekontrolle schwierig. Die niedrigen Hintergrundsdrücke und die geringen Wachstumsraten wirken sich aber positiv auf die Filmeigenschaften aus. So lassen sich epitaktische und hochreine Filme herstellen.

### 2.1.2. Sputtern

Die Kaltkathodenzerstäubung oder Sputtern, wie die Technik meist bezeichnet wird, stellt eine technologisch wichtige Methode der Dünnschichtherstellung dar. So wird dieses Verfahren beispielsweise zur Herstellung von integrierten Schaltkreisen, Festplatten, Linsenbeschichtungen und vielem mehr eingesetzt. Die Gründe für die weite Verbreitung sind u. a.:

## 2.1. Depositionstechniken zur Herstellung dünner Filme

- Die Möglichkeit, nahezu jedes Material, das sich in Targetform herstellen lässt, zu deponieren.
- Geringe Anforderungen an die Vakuumtechnologie. So reichen bereits Hochvakuumbedingungen aus, die ohne großen Aufwand erreicht werden können.
- Großflächige homogene Beschichtungen sind möglich. Dies können viele Quadratmeter sein [74].
- Ein stöchiometrischer Übertrag vom Targetmaterial auf das Substrat ist möglich.<sup>2</sup> So lassen sich Legierungen bzw. Verbindungen sputtern, was beim thermischen Verdampfen aus der Schmelze nur schwer möglich ist.<sup>3</sup>

Sputtern beruht auf dem Beschuss eines Targets mit Ionen. Beim Energieübertrag der Ionen auf das Target werden u. a. durch einen Kaskadeneffekt Atome bzw. Ionen aus dem Targetmaterial herausgelöst. Diese Teilchen können sich in der Gasphase ausbreiten und zu einem Substrat gelangen.

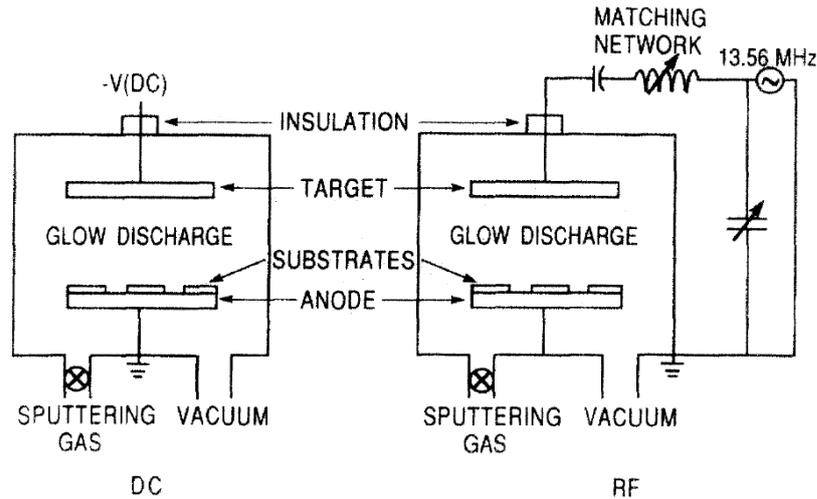
Die einfachste Konfiguration bietet das Dioden-Sputtern, wie es links in Abbildung 2.2 gezeigt ist. Bei der Verwendung eines leitfähigen Targets wird dieses als Kathode verwendet, das gegenüberliegende Substrat als Anode. In die Vakuumkammer wird ein Sputtergas, meist Argon, eingelassen. Hierbei wird ein Druck im Bereich von 1 mbar – 100 mbar eingestellt. Beim Anlegen einer genügend hohen Spannung (1000 V) entsteht durch einen Lawineneffekt aus Ionisationen von Argon-Atomen durch beschleunigte Elektronen eine Plasmaentladung. Dieses Plasma wird durch einen Stromfluss aufrechterhalten. Die Ar-Kationen werden im elektrischen Feld zur Kathode beschleunigt. Dort können sie über die bereits beschriebene Kaskadenreaktion neutrale Atome aus dem Target herausschlagen. Diese werden zum Substrat transportiert, wo sie sich ablagern und einen Film bilden können. Im Sputterplasma ist nur ein geringer Bruchteil der Atome von etwa  $10^{-4}$  ionisiert [78].

Im Fall von nichtleitfähigen Targets kann durch das Ersetzen der Gleichspannung durch eine Hochfrequenzquelle (radio frequency rf) (typischerweise 13,56 MHz) ebenfalls eine Sputterdeposition realisiert werden (Abbildung 2.2 rechts). Das Target und das Substrat bilden einen Kondensator, dessen Impedanz über ein Anpassungsnetzwerk an die Hochfrequenzquelle angepasst wird. Beim rf-Sputtern wird ausgenutzt, dass die Ionen des Arbeitsgases aufgrund ihrer großen Masse der Änderung des elektrischen Feldes nicht mehr folgen können, während die leichten Elektronen oszillieren. Dadurch werden Gasatome ionisiert. Weiterhin ist das Self-Biasing von Bedeutung. Aufgrund sehr unterschiedlicher Elektronen- und Ionenströme und der Tatsache, dass über den Kondensator kein Strom fließen kann, lädt sich das Target negativ auf. Somit

---

<sup>2</sup>Nach einer gewissen Vorsputterzeit (Abtragung einiger hundert Atomlagen) wird trotz unterschiedlicher Sputterraten der einzelnen Konstituenten ein stöchiometrischer Übertrag erreicht. An der Targetoberfläche dagegen ist die Stöchiometrie nicht mehr gegeben.

<sup>3</sup>PLD zählt zum thermischen Verdampfen. Hier ist in einem engen Parameterbereich ein stöchiometrischer Übertrag möglich, da die Oberfläche nur punktuell und für kurze Zeit geschmolzen wird bzw. das Material sofort verdampft. Es ergibt sich keine Entmischung einer Legierung.

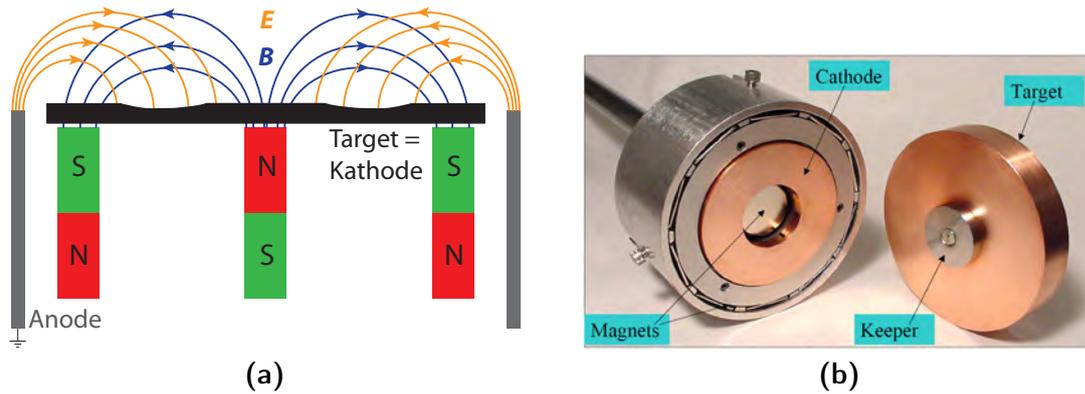


**Abbildung 2.2.:** Schematische Darstellung von Sputtersystemen zum DC- (links) bzw. rf-Sputtern (rechts). Bei ersterem wird das Target (Kathode) im Vergleich zum Substrat bzw. dessen Halter (Anode) an ein negatives Potential gelegt ( $\sim 1000\text{ V}$ ). Beim rf-Sputtern wird stattdessen eine Hochfrequenzquelle mit einem Anpassungsnetzwerk verwendet. Bei Drücken im Bereich von  $1 - 100\text{ mbar}$  wird Ar-Gas eingelassen. Im Rahmen einer Glühentladung werden Ar-Ionen auf das Target beschleunigt, um dort Atome auszulösen, die sich auf dem gegenüberliegenden Substrat zu einem Film ablagern. (Aus [78].)

werden die positiven Ionen zum Target beschleunigt und lösen dort Atome heraus.<sup>4</sup> Beim rf-Sputtern kann der Druck in der Vakuumpumpe erniedrigt werden, sodass die Filme homogener und dichter gepackt aufwachsen [78, 80, 81].

Die mittlerweile am häufigsten eingesetzte Technik ist das Magnetron-Sputtern, das sowohl im DC- als auch im rf-Modus funktioniert. Hierbei wird das elektrische Feld durch ein Magnetfeld überlagert (Abbildung 2.3 (a)). Dadurch legen die sich auf Spiralbahnen befindlichen Elektronen eine längere Wegstrecke zurück, auf der sie mehr Gasatome ionisieren können. In der in Abbildung 2.3 (a) dargestellten Anordnung entsteht ein Plasmaring wo sich das Magnetfeld und das elektrische Feld senkrecht überlagern. In diesem Bereich ist die Elektronen- und Ionendichte besonders hoch. Am Target erkennt man dies an den charakteristischen Errosionsgräben. Durch die hohe Ionendichte ergibt sich ein größerer Materialabtrag als in den anderen Bereichen des Targets. Das Magnetron-Sputtern hat die Vorteile einer deutlich erhöhten Depositionsrates und der Anwendung deutlich niedrigerer Drücke ( $\sim 0,01\text{ mbar}$ ) [78, 80, 81]. Abbildung 2.3 (b) zeigt eine Magnetron-Sputter-Quelle der Firma MeiVac [82], wie sie mehrfach am Lehrstuhl eingesetzt wird.

<sup>4</sup>Derselbe Effekt tritt auch am Substrat auf, sodass auch von dort aus Atome gesputtert werden. Da dies aber vom Verhältnis der Oberflächen der einzelnen Elektroden abhängt, ist dieser Effekt zu vernachlässigen, wenn Substrat und Kammer auf demselben Potential liegen (Abbildung 2.2) [80].



**Abbildung 2.3.:** (a) Schematischer Aufbau einer Magnetron-Sputter-Quelle. Das von zwei Ringmagneten erzeugte Magnetfeld überlagert sich mit dem elektrischen Feld. Die Anode ist mit der Kammer verbunden. In den Bereichen über dem Target, in denen sich die Magnetfeldlinien mit denen des elektrischen Feldes senkrecht überlagern, herrscht eine erhöhte Elektronendichte vor, die zu erhöhter Ionenbildung führt. Da dadurch mehr Material vom Target gesputtert wird, bilden sich Erosionsgräben aus. (b) Fotografie einer 2''-Magnetron-Sputterquelle der Firma MeiVac. ((a) in Anlehnung an [83], (b) entnommen aus der Bedienungsanleitung zu einer MeiVac Sputter-Quelle [82].)

In den vorgestellten Konfigurationen lässt sich zusätzlich reaktives Sputtern durchführen. Hierzu wird neben dem Arbeitsgas ein weiteres Gas in die Vakuumkammer eingeleitet. Während des Sputterprozesses reagiert dieses chemisch mit den deponierten Atomen. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise Oxide, Nitride oder Carbide herstellen [78].

## 2.2. Wachstum dünner Filme

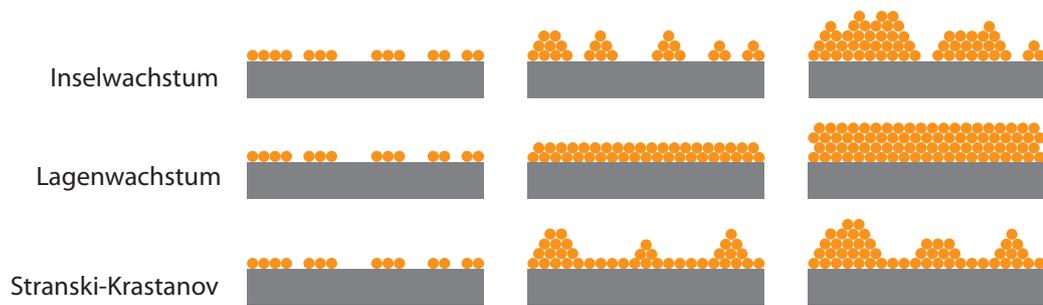
Nach der Vorstellung konkreter Depositionstechniken wird nun das Filmwachstum auf mikroskopischer Ebene betrachtet.

### 2.2.1. Wachstumsmodi

Das Filmwachstum zu Beginn der Deposition auf Substratoberflächen ohne Defekte lässt sich grundsätzlich in drei Modi einteilen, die Abbildung 2.4 schematisch darstellt [78].<sup>5</sup>

<sup>5</sup>Sind Defekte an der Substratoberfläche wie z. B. Stufen, die vom Fehlschnitt entlang einer bestimmten Kristallrichtung hervorgerufen werden, vorhanden, ergeben sich dort bevorzugte Anlagerungspunkte für die Nukleation des Filmmaterials. So können sich beispielsweise durch das Wachstum mittels Schraubenversetzungen inselähnliche Strukturen ausbilden. Eine weitere Möglichkeit ist das

## 2. Dünnschichttechnologie



**Abbildung 2.4.:** Schematische Darstellung der initialen Wachstumsmodi für dünne Filme. Es existieren das Inselwachstum, bei dem sich vor einer vollständigen Benetzung der Substratoberfläche einzelne Inseln bilden, das Lagenwachstum, bei dem erst nach der Vollendung einer Monolage eine neue Schicht zu wachsen beginnt und eine Mischung aus beiden Varianten, dem Stranski-Krastanov-Wachstum. Bei diesem wachsen zuerst eine oder mehrere Monolagen auf, worauf sich dann Inseln des Filmmaterials bilden. (In Anlehnung an [78].)

- Das Insel- oder auch Volmer-Weber-Wachstum beruht auf der Bildung von dreidimensionalen Inseln. Diese bilden sich, da die deponierten Atome untereinander stärker gebunden sind als an das Substrat. Erst bei größeren Filmdicken schließen sich die Lücken, sodass ein homogener Film entsteht.
- Beim Lagen- oder Frank-Van der Merwe-Wachstum ist die Situation genau umgekehrt. Die deponierten Atome sind stärker an das Substrat gebunden als zu sich selbst. Somit breiten sich die stabilen Wachstumskeime in zwei Dimensionen aus und bilden einzelne Filmlagen bevor das Wachstum einer weiteren Lage beginnt. Diese weiteren Lagen sind etwas schwächer gebunden als die erste Monolage zum Substrat.
- Eine Mischform der beiden vorher beschriebenen Modi ist das Stranski-Krastanov-Wachstum. Hier bilden sich zuerst, wie beim Lagenwachstum, eine oder mehrere Monolagen aus. Anschließend ist das Inselwachstum favorisiert.

### 2.2.2. Gitterfehler und Diffusion

#### Gitterfehler

Jedes Material weist trotz optimierter Wachstumsbedingungen Defekte auf. Diese Gitterfehler lassen sich in die null-, ein-, zwei- und dreidimensionalen Defekte einteilen [78, 84, 85].

---

Wachstum mittels Step Flow. Hier lagert sich das Filmmaterial bevorzugt an den durch den Fehlschnitt hervorgerufenen Stufen ab. Dieser Wachstumsmodus wird durch eine große Stufendichte, hervorgerufen durch einen großen Fehlanpassungswinkel, sowie eine hohe Mobilität der deponierten Atome begünstigt. Letzteres ergibt sich bei hohen Substrattemperaturen.

Erstere werden auch als Punktdefekte bezeichnet. Sie treten aufgrund der Thermodynamik auf, da durch die Defekte die Entropie  $S$  steigt und somit die freie Enthalpie  $G = U - TS$  sinkt. Das Verhältnis aus Gitterfehlstellen  $n$  zu den Gitterplätzen  $N$  ergibt sich über einen Boltzmannfaktor und der Boltzmannkonstante  $k_B$  zu  $\frac{n}{N} \approx e^{-\frac{E_L}{k_B T}}$ . Bei typischen Wachstumstemperaturen von Oxiden ( $T \approx 700^\circ\text{C}$ ) und einer Aktivierungsenergie  $E_L = 1\text{ eV}$  für den Transport eines Atoms von einem inneren Gitterplatz an die Oberfläche, ergibt sich ein Verhältnis von  $\approx 10^{-5}$ . Daher ist diese Art von Defekten sehr häufig vorhanden. Sie spielen eine wichtige Rolle bei Diffusionsprozessen, worauf im weiteren Verlauf dieses Abschnitts eingegangen wird. Zwei weitere Arten der Punktdefekte sind Atome auf Zwischengitterplätzen und Fremdatome, die sowohl an regulären Gitterplätzen als auch dazwischen auftreten können [77, 78, 84].

Bei den eindimensionalen Gitterdefekten, auch Liniendefekte genannt, handelt es sich um Versetzungen. Hierbei werden an manchen Stellen Kristallebenen eingefügt bzw. nicht besetzt, sodass sich eine Verschiebung der gesamten Umgebung ergibt. Das Ende einer solchen Ebene wird Versetzungslinie genannt. Es existieren Stufen- und Schraubversetzungen sowie Mischformen aus diesen. Wichtig sind Versetzungen insbesondere beim Wachstum von biaxial verspannten Filmen (Kapitel 2.2.3) [78, 84].

Zweidimensionale Defekte können Korngrenzen, Zwillingsgrenzen oder Stapelfehler sein. Hohlräume bzw. eingeschlossene Fremdphasen bilden dreidimensionale Defekte.

## Diffusion

Gitterfehler bilden die Grundlage für Diffusionsprozesse. Abbildung 2.5 zeigt schematisch die Potentialverläufe für die Diffusion von Leerstellen bzw. von Atomen über Zwischengitterplätze. Beschrieben wird die Diffusion durch das Fick'sche Gesetz

$$\mathbf{j} = -D \text{grad } n_L. \quad (2.1)$$

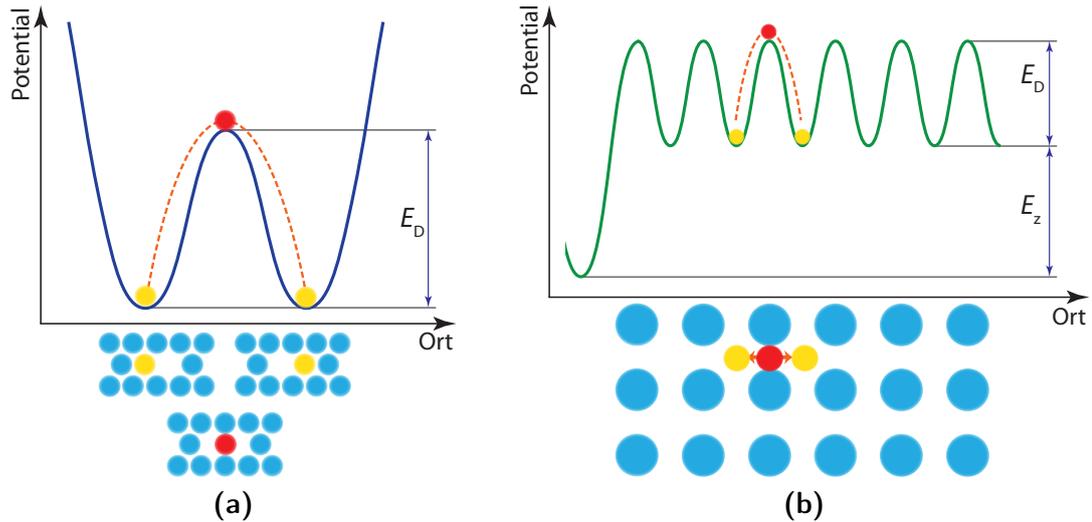
Der Diffusionsstrom  $\mathbf{j}$  der Leerstellen ergibt sich aus dem negativen Gradienten der Leerstellendichte  $n_L = N_L/V$  mit der Anzahl der Leerstellen  $N_L$  bezogen auf das Volumen  $V$ . Das negative Vorzeichen rührt aus der Tatsache, dass die Diffusion von einem Bereich hoher Konzentration in einen niedrig konzentrierten stattfindet.  $D$  bezeichnet die Diffusionskonstante bzw. den Diffusionskoeffizienten (Einheit  $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

Die Diffusionskonstante ergibt sich aus dem Abstand  $a$  zwischen nächsten Nachbarn, der Sprungfrequenz  $\nu = \nu_0 e^{-\frac{E_D}{k_B T}}$  und einem numerischen Faktor  $\alpha$ , der die Gittersymmetrie beinhaltet,<sup>6</sup> zu

$$D = \alpha a^2 \nu = \alpha a^2 \nu_0 e^{-\frac{E_D}{k_B T}} = D_0 e^{-\frac{E_D}{k_B T}}. \quad (2.2)$$

<sup>6</sup>Für einen kubischen Kristall gilt  $\alpha = 1/6$  [84].

## 2. Dünnschichttechnologie



**Abbildung 2.5.:** Schematische Darstellung der Potentialverläufe für die Diffusion von Leerstellen (a) bzw. von Atomen über Zwischengitterplätze (b). Bei ersterer tauschen die Leerstelle und ein benachbartes Atom ihre Plätze. Dazu muss dieses die Aktivierungsenergie  $E_D$  aufbringen, um zum benachbarten freien Gitterplatz zu gelangen (a). Zur Diffusion über Zwischengitterplätze muss ein Atom zuerst mit der Energie  $E_Z$  auf einen solchen angehoben werden. Um auf den nächsten Zwischengitterplatz zu gelangen, muss die Energiebarriere  $E_D$  überwunden werden. (In Anlehnung an [84].)

Die Sprungfrequenz  $\nu = \nu_0 e^{-\frac{E_D}{k_B T}}$  beinhaltet die Versuchsfrequenz  $\nu_0 \approx 10^{13} \text{ 1/s}$ , die durch die Frequenzen der Phononenspektren im Kristall gegeben ist. Sie gibt die Anzahl der Versuche an, die Potentialbarriere  $E_D$  zu überwinden (Abbildung 2.5 (a)). Neben dieser geht über den Boltzmannfaktor auch die Temperatur ein. Je höher diese ist, desto wahrscheinlicher ist ein erfolgreicher Diffusionsvorgang. Typische Werte für die Aktivierungsenergie  $E_D$  liegen im Bereich von 1 eV und sind damit mit der Energie  $E_L$  zur Bildung einer Leerstelle vergleichbar [77, 84].

Der beschriebene Mechanismus gilt analog auch für die Zwischengitterdiffusion. Im letzteren Fall muss aber ein Atom zuerst auf einen Zwischengitterplatz angehoben werden. Dazu ist eine hohe Aktivierungsenergie  $E_Z$  nötig (Abbildung 2.5 (b)). Der weitere Transport findet auf analogen Energieskalen zu denen der Diffusion von Leerstellen statt.

Für die Diffusion von Atomen im regulären Gitter ist das Vorhandensein von Leerstellen in der Nähe entscheidend. Daher wird die Diffusionskonstante  $D$  aus Gleichung 2.2 modifiziert zu

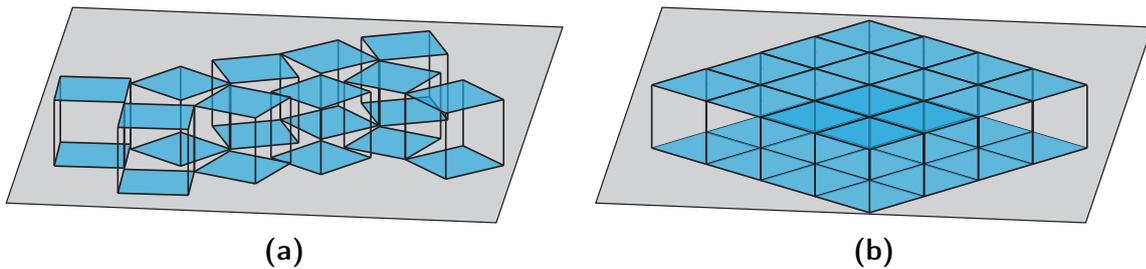
$$D = D_0 e^{\frac{S_L}{k_B}} e^{-\frac{E_L + E_D}{k_B T}}. \quad (2.3)$$

Hierbei bezeichnet  $S_L$  die Schwingungsentropie. Man erkennt an der modifizierten Aktivierungsenergie, die sich nun aus der Summe der Energien für die Bildung ei-

ner Leerstelle  $E_L$  und der Aktivierungsenergie  $E_D$  für die Diffusion einer Leerstelle zusammensetzt, dass diese Art der Diffusion deutlich unwahrscheinlicher ist, als die Zwischengitterdiffusion.

### 2.2.3. Epitaxie

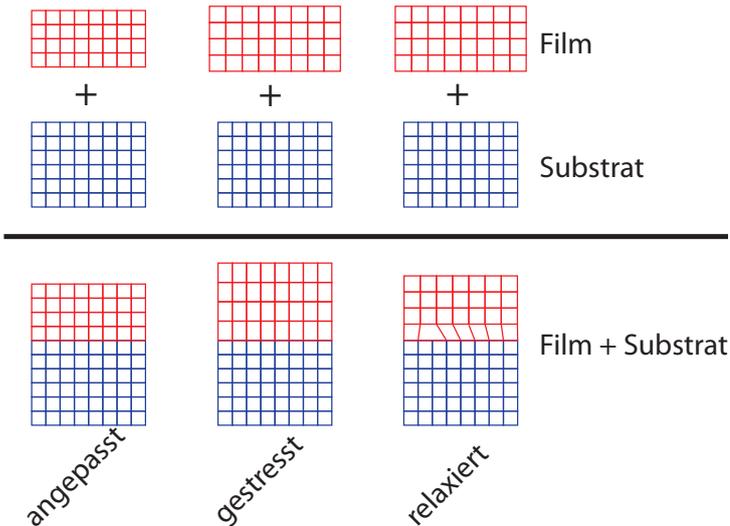
Von Epitaxie beim Wachstum eines Films auf einem Substrat spricht man, wenn die relativen Orientierungen zwischen beiden vollständig gekoppelt sind. Teilweise wird auch der Fall der Graphoepitaxie als Epitaxie bezeichnet. Hierbei weist der Film zwar eine bestimmte Texturierung auf, aber es ist nicht für alle Raumrichtungen eine festgelegte Orientierung vorhanden [78]. Ein Beispiel zeigt Abbildung 2.6 (a) anhand eines (001)-orientierten Films. In diesem Fall besitzen die Kristallite keine festgelegte In-Plane-Orientierung. Ist diese dagegen zusätzlich vorhanden, d. h. für alle Raumrichtungen gibt es eine festgelegte relative Orientierung zwischen Substrat und Film, spricht man i. A. von Epitaxie [78]. Ein epitaktischer (001)-orientierter Film ist in Abbildung 2.6 (b) schematisch dargestellt. Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit wird mit dem Terminus *Epitaxie* immer die Situation beschrieben, bei der sowohl die In-Plane- als auch die Out-of-Plane-Orientierungen der Filme relativ zum Substrat festgelegt sind.



**Abbildung 2.6.:** Schematische Darstellung der möglichen In-Plane-Orientierungen von Kristalliten in (001)-orientierten Filmen, dargestellt als kubische Einheitszellen. In (a) liegt Graphoepitaxie vor, d. h. die Kristallite sind in-plane beliebig orientiert. Bei epitaktischen Filmen dagegen sind auch die In-Plane-Orientierungen einheitlich festgelegt (b).

Im Rahmen der Epitaxie kann zwischen der Homo- und der Heteroepitaxie unterschieden werden. Erstere liegt vor, wenn der deponierte Film aus demselben Material wie das Substrat besteht. Bei der Heteroepitaxie dagegen sind Film- und Substratmaterialien unterschiedlich. Hierbei gibt es wiederum drei Möglichkeiten des Filmwachstums. Sind die Gitterkonstanten von Substrat und Film identisch, kann der Film in seiner üblichen Gitterstruktur weiterwachsen (Abbildung 2.7 links). Man spricht von einer angepassten Gitterkonstanten. Sind diese dagegen unterschiedlich, kann der Film entweder biaxial verspannt aufwachsen oder es bilden sich an der Grenzfläche Versetzungen im Film. In diesem Fall kann dann ein epitaktisches Wachstum mit

## 2. Dünnschichttechnologie



**Abbildung 2.7.:** Schematische Darstellung des epitaktischen Wachstums von Filmen auf Substraten. Links sind die Gitterkonstanten von Film und Substrat angepasst, sodass der Film ohne Stress bzw. Versetzungen auf dem Substrat aufwachsen kann. Dieses liegt insbesondere für die Homoepitaxie vor. Bei den anderen beiden Filmen sind deren Gitterkonstanten größer als die des Substrats. Der Film kann zum einen epitaktisch verspannt aufwachsen, sodass zwei Achsen in der Filmebene gestaucht und die dritte Achse gestreckt ist (Mitte). Zum anderen können sich an der Grenzfläche Versetzungen bilden, sodass der Film mit seiner natürlichen Gitterkonstante wachsen kann. (In Anlehnung an [78].)

der Gitterkonstanten des Films erfolgen (Abbildung 2.7 rechts). Für den Fall von biaxialem Stress wird dagegen die Einheitszelle des Films verspannt (Abbildung 2.7 Mitte).<sup>7</sup>

Eine wichtige Größe beim Wachstum epitaktischer Filme ist die Gitterfehlانpassung  $f$  zwischen Film und Substrat. Sie kann aus den natürlichen Gitterkonstanten  $a_s$  des Substrats und  $a_f$  des Films berechnet werden zu

$$f = \frac{a_s - a_f}{a_f}. \quad (2.4)$$

Somit ergibt sich für positive  $f$  eine biaxiale Expansion des Films in der Ebene, was zu einer Verkleinerung der Out-of-Plane-Achse führt. Für negative  $f$  dagegen wird der Film biaxial komprimiert und somit die Out-of-Plane-Achse verlängert.

Die zu erwartenden Längenänderungen lassen sich aus den elastischen Eigenschaften des Filmmaterials berechnen. Für eine kubische Symmetrie ergibt sich unter Verwen-

<sup>7</sup>Auch an der Oberfläche des Substrats werden die ersten Monolagen verzerrt.

dung des Hook'schen Gesetztes

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_{23} \\ \tau_{31} \\ \tau_{21} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{31} \\ \gamma_{21} \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

wobei  $\sigma_i$  die Normalspannung und  $\epsilon_i$  die Dehnung jeweils entlang einer Achse  $i$  bezeichnet.  $\gamma_{ij}$  stellt eine Schiebung und  $\tau_{ij}$  eine Schubspannung dar, die in Richtung  $i$  an der Fläche  $j$  angreifen. Die materialspezifischen Konstanten  $C_{ij}$  werden als elastische Moduln bezeichnet [84, 86]. Für (001)-orientierte Filme in kubischer Struktur lässt sich die Längenänderung der  $c$ -Achse berechnen, wenn die Gitterfehlanspannungen  $f_a = \epsilon_1$  und  $f_b = \epsilon_2$  entlang der  $a$ - bzw.  $b$ -Achse und die Konstanten  $C_{11}$  und  $C_{12}$  bekannt sind. Da in  $c$ -Richtung keine Normalspannung angelegt wird, gilt  $\sigma_3 = 0$ . So ergibt sich aus

$$\begin{pmatrix} f_a \\ f_b \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} f_a \\ f_b \\ \epsilon_3 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

$$\epsilon_3 = -\frac{C_{12}f_a + C_{12}f_b}{C_{11}}. \quad (2.7)$$

Daraus wiederum lässt sich mit der unverspannten Gitterkonstanten  $a_0$  die verzerrte  $c$ -Achsenlänge  $c'$  berechnen zu

$$c' = (1 + \epsilon_3) \cdot a_0. \quad (2.8)$$

Für EuO wurden  $C_{11} = (19,2 \pm 0,6) \cdot 10^{11}$  und  $C_{12} = (4,25 \pm 0,85) \cdot 10^{11}$  gemessen [87].<sup>8</sup>

Die Aufrechterhaltung einer biaxialen Verspannung von Filmen bedeutet einen bestimmten Energieaufwand, der nahezu linear mit der Filmdicke zunimmt. Im Gegensatz dazu wird die Energie durch den Einbau von Versetzungen reduziert. Daher wachsen Filme, bei denen die Gitterkonstante sich von der des Substrats unterscheidet, zuerst verspannt auf. Ab einer bestimmten kritischen Dicke werden Versetzungen eingebaut, die eine Relaxation der Gitterkonstante des Films auf den natürlichen Wert gewährleisten [78].

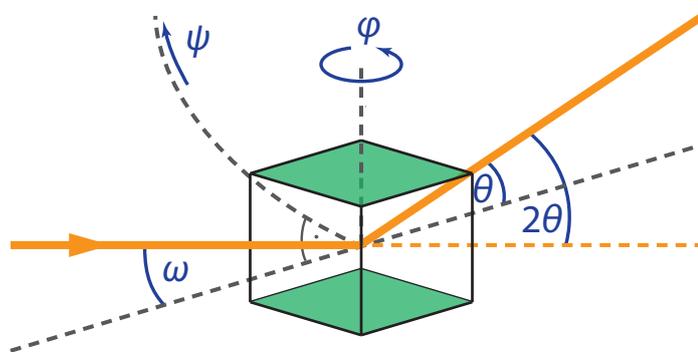
<sup>8</sup>Die Werte sind in cgs-Einheiten angegeben [87].

## 2.3. Charakterisierung dünner Filme

Um die gewachsenen Filme zu charakterisieren und deren Eigenschaften zu bestimmen, werden eine Vielzahl an Methoden eingesetzt. Im folgenden Kapitel werden die von mir zur Filmcharakterisierung benutzten Methoden vorgestellt. Weitere Methoden, die Anwendung auf Proben aus meiner Doktorarbeit fanden, werden in Anhang A erläutert.

### 2.3.1. Vier-Kreis-Röntgendiffraktion<sup>9</sup>

Die strukturelle Charakterisierung von Filmen kann u. a. mithilfe der Vier-Kreis-Röntgendiffraktion (XRD) durchgeführt werden. Abbildung 2.8 zeigt schematisch die vier Achsen  $\omega$ ,  $2\theta$ ,  $\psi$  und  $\varphi$ .<sup>10</sup> Die für die vorliegende Arbeit relevanten XRD-Messmethoden werden im Folgenden vorgestellt.



**Abbildung 2.8.:** Schematische Darstellung der Achsen bei der Vier-Kreis-Röntgendiffraktion. Der einfallende Röntgenstrahl (gelb) trifft unter dem Winkel  $\omega = \theta$  auf die Probe. Diese ist schematisch durch eine kubische Einheitszelle dargestellt, deren (001)-Ebenen­schar in der Messebene liegt. Der ausfallende Strahl wird, bezogen auf den einfallenden, im Winkel  $2\theta$  detektiert. Für Untersuchungen der Epitaxie von Schichten kann die Probenebene senkrecht zum Strahl um den Winkel  $\psi$  verkippt werden. Die Probe lässt sich in der Probenebene um den Winkel  $\varphi$  drehen.

<sup>9</sup>Die Angaben dieses Kapitels wurden, soweit nicht anders vermerkt, keiner schriftlich fixierten Quelle entnommen. Sie beruhen auf der mündlichen Weitergabe von Messmethoden und deren Analyse vor allem durch Dr. habil. Andreas Schmehl.

<sup>10</sup>Die angegebenen Bezeichnungen geben die von der Philips X'Pert-Software verwendeten wieder. Während  $\psi$  oft als  $\chi$  bezeichnet wird, verwendet die Software CaRIne 3.1 die Bezeichnung  $\theta$  dafür.

### $\theta$ - $2\theta$ -Messungen

Die am weitesten verbreitete Messmethode bei der Röntgendiffraktion sind  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen. Hierbei werden nach dem Bragg'schen Gesetz

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (2.9)$$

die Abstände  $d_{hkl}$  der Netzebenen ( $hkl$ ) mit Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda$  aus den Diffraktionspeaks beim Einfallswinkel  $\theta$  gemessen.<sup>11</sup>

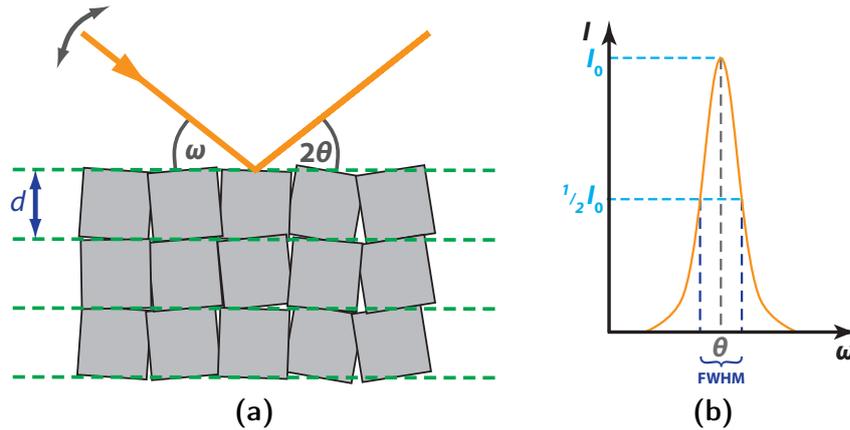
Die so gewonnenen Messdaten werden mit vorhandenen Daten aus der Datenbank *Powder Diffraction File* (PCPDFWIN Version 2.3 [88]) verglichen, indem mögliche im Film vorhandene Verbindungen in der Datenbank gesucht werden und die dort tabellierten Reflexe mit den gemessenen verglichen werden. So kann bestimmt werden, ob ein phasenreiner Film vorliegt bzw. ob verschiedene Orientierungen einer bestimmten Phase vorhanden sind.<sup>12</sup> Tritt nur eine Phase aber mit unterschiedlichen Orientierungen auf, kann der Film als polykristallin eingestuft werden. Tritt dagegen nur eine Orientierung auf, liegt zumindest ein Film in der Orientierung vor, die durch die gemessenen Reflexe gegeben ist. Sind diese Vielfache von ( $hkl$ ), liegt ein ( $hkl$ )-orientierter Film vor. Ob dieser dann epitaktisch ist, kann erst mittels Out-of-Plane-Messungen entschieden werden.

### Rocking Scans

Mithilfe von Rocking Scans kann die kristalline Qualität eines Films beurteilt werden. Hierbei wird der Detektorwinkel  $2\theta$  beim Maximum eines Substrat- bzw. Film-Peaks konstant gehalten, während der Einfallswinkel  $\omega$  um den Wert  $\theta$  variiert wird (Abbildung 2.9 (a)). Dadurch ergeben sich Reflexe für die unterschiedlich verkippten Bereiche der Probe. Die in Abbildung 2.9 (a) schematisch dargestellten Verkippungen entstehen durch Kristalldefekte, insbesondere Versetzungen (Kapitel 2.2). Je besser die kristalline Qualität eines Films ist, desto geringer sind die Anzahl der Defekte und somit der vorhandenen Verkippungswinkel. Dies äußert sich in einem schmalen Peak in der  $I(\omega)$ -Messung, dem Rocking Scan bzw. der Rocking Curve (Abbildung 2.9 (b)). Somit kann aus dessen Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum (FWHM)) direkt auf die kristalline Qualität des untersuchten Films geschlossen werden.

<sup>11</sup>Auf den üblichen Faktor  $n$  auf der rechten Seite von Gleichung 2.9 wird verzichtet, da er sich als Vielfacher in den Miller'schen Indizes ( $nh\ nk\ nl$ ) wiederfindet.

<sup>12</sup>Da meist mehrere verschiedene Verbindungen in teilweise unterschiedlichen Strukturen vorliegen können, ist die Aussage oft nicht eindeutig, sodass weitere Messungen durchgeführt werden müssen, z. B. Out-of-Plane-Messungen.



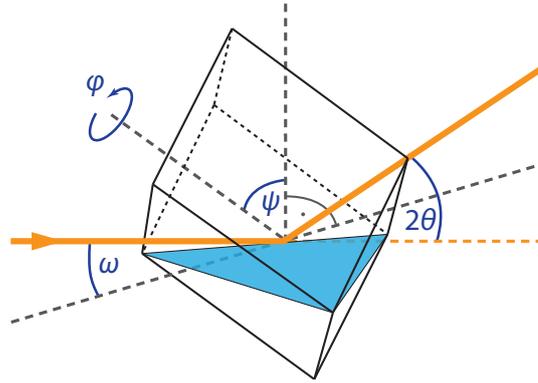
**Abbildung 2.9.:** (a) Schematische Darstellung eines Rocking Scans. Der Winkel  $2\theta$  wird konstant gehalten, während  $\omega$  variiert wird.  $2\theta$  wird auf das im  $\theta$ - $2\theta$ -Scan ermittelte Maximum eines gewünschten Peaks eingestellt. Durch die Variation von  $\omega$  werden Reflexe von den verschiedenen verkippten Bereichen der Probe (dargestellt als Würfel) erzeugt. Die gestrichelten grünen Linien stellen die nominellen Gitterebenen dar, deren Abstand  $d$  beträgt. (b) Typische  $I(\omega)$ -Kurve mit der zugehörigen Halbwertsbreite (FWHM).

### Out-of-Plane-Messungen

Um Aussagen über die Epitaxie von Filmen treffen zu können, müssen Out-of-Plane-Messungen durchgeführt werden. Allein aus einem phasenreinen  $\theta$ - $2\theta$ -Scan kann darauf nicht geschlossen werden. Abbildung 2.6 zeigt schematisch zwei Filme, die qualitativ gleiche  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen ergeben, aber nur einer der beiden Filme ist epitaktisch gewachsen (b), während der andere nur graphoepitaktisch ist (a).

Um Epitaxie nachzuweisen, wird die Probe aus der Messebene um den Winkel  $\psi$  herausgekippt (Abbildungen 2.8 und 2.10). Dieser muss dabei so gewählt werden, dass eine bestimmte Netzebenenschar parallel zur Messebene liegt. Stellt man  $2\theta$  und entsprechend  $\omega = \theta$  auf die Werte für den Reflex der ausgewählten Netzebenenschar ein und rotiert  $\varphi$  um  $360^\circ$ , ergeben sich je nach Kristallsymmetrie und ausgewählter Netzebene eine unterschiedliche Anzahl an Reflexen. Im Fall eines (001)-orientierten epitaktischen Films mit kubischer Struktur ergeben sich für die (111)-Netzebenen bei  $\psi = 54,74^\circ$  im  $I(\varphi)$ -Scan vier Reflexe, deren Abstand zueinander jeweils  $90^\circ$  beträgt. Ist die Anzahl der Peaks höher, liegen mehrere In-Plane-Orientierungen vor, sodass der Film nicht epitaktisch ist. Wird dieselbe Prozedur für das Substrat durchgeführt, kann aus den relativen Beziehungen der Winkel zueinander auf die epitaktische Relation zwischen Film und Substrat geschlossen werden.

Die Lage der Reflexionen bezüglich  $\psi$  und  $\varphi$  lassen sich berechnen. Für die vorliegende Arbeit wurden diese Berechnungen mit der Software CaRIne 3.1 [89] durchgeführt. Durch die Eingabe der entsprechenden Kristallstrukturen, der gewählten Orientierung



**Abbildung 2.10.:** Schematische Darstellung einer um den Winkel  $\psi$  senkrecht zum Strahl gekippten Probe, die durch eine kubische Einheitszelle angedeutet wird. Die Verkippung um  $\psi$  ist so gewählt, dass bei bestimmten Drehwinkeln  $\varphi$  die blau eingezeichnete (111)-Ebenenschar parallel zur Messebene liegt. Für eine kubische Struktur beträgt  $\psi = 54,74^\circ$ . Bei den für die entsprechende Netzebene richtig gewählten Winkeln  $\omega$  und  $2\theta$  ergeben sich bei einer Drehung von  $\varphi$  um  $360^\circ$  vier um  $90^\circ$  zueinander verschobene Intensitätsmaxima aufgrund der vier äquivalenten (111)-Ebenenscharen.

gen und einer epitaktischen Relation zwischen Substrat und Film lassen sich die erwarteten Positionen der Reflexe für Substrat und Film berechnen.

Sind die relativen Ausrichtungen von Film und Substrat bzw. die Filmorientierung nicht bekannt, kann eine Polfigurmessung durchgeführt werden. Hierbei wird  $2\theta$  für eine bestimmte Netzebenenfamilie eingestellt. Anschließend werden systematisch  $\varphi$ -Scans für verschiedene Winkel  $\psi$  durchgeführt, sodass sich schließlich eine  $I(\psi, \varphi)$ -Karte, die Polfigur, ergibt. Aus den dort sichtbaren Peaks in Zusammenhang mit Berechnungen lässt sich auf die Filmorientierung schließen bzw. Epitaxie nachweisen.

Weiterhin können mittels Out-of-Plane-Messungen die Gitterkonstanten bestimmt werden. Dazu wird mithilfe eines  $\theta$ - $2\theta$ -Scans der Netzebenenabstand für die durch  $\psi$  und  $\varphi$  eingestellte Netzebene bestimmt. Diese Prozedur muss für mehrere Netzebenen durchgeführt werden, sodass man entsprechend der Kristallsymmetrie ein ausreichend bestimmtes Gleichungssystem zur Bestimmung der Gitterparameter erhält. Für den Abstand  $d_{hkl}$  der Netzebenen ( $hkl$ ) gilt allgemein

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} \quad (2.10)$$

mit dem auf der Ebene ( $hkl$ ) orthogonalen reziproken Gittervektor  $\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ . Die Basisvektoren  $\mathbf{b}_i$  des reziproken Gitters lassen sich aus den Gittervektoren  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  und  $\mathbf{a}_3$  des realen Gitters bestimmen. Berechnet man den Ebenenabstand allgemein, ergeben sich für eine kubische, tetragonale, orthorhombische bzw. monokline Struktur

## 2. Dünnschichttechnologie

die folgenden Beziehungen [90]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{kubisch} \quad (2.11)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{tetragonal} \quad (2.12)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{orthorhombisch} \quad (2.13)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad \text{monoklin.} \quad (2.14)$$

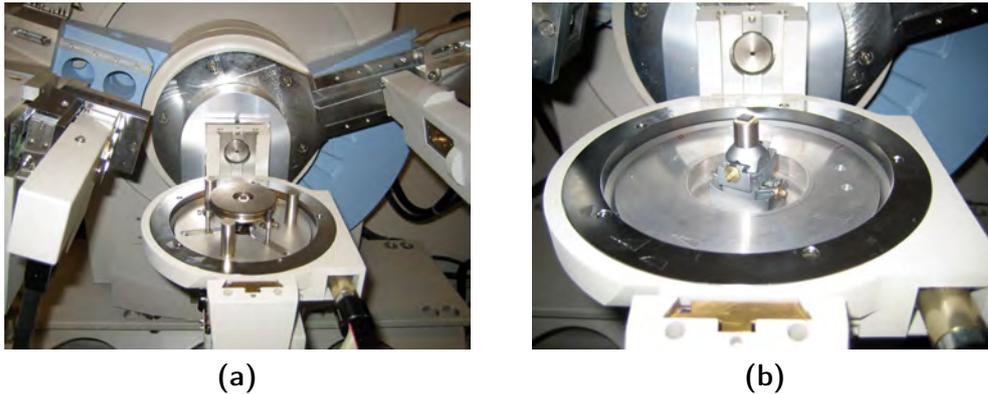
### Durchführung der XRD-Messungen

Die XRD-Messungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit einem Philips X'Pert Diffraktometer [91] durchgeführt. Die Proben wurden in einer Euler-Wiege justiert. Es kamen dabei zwei verschiedene Probenhalterungen zum Einsatz, je nachdem ob nur  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen und Rocking Scans oder auch  $\psi$ - und  $\varphi$ -Scans durchgeführt wurden. Bei ersteren wurde die mit Knetmasse fixierte Probe auf die Euler-Wiege aufgelegt (Abbildung 2.11 (a)), während bei letzteren ein Probenhalter mit einem Goniometer verwendet wurde (b). Mit diesem lassen sich sowohl die Höhe als auch der Neigungswinkel der Probe in zwei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen einstellen.

Vor dem Start der Messungen wurden die Proben im Diffraktometer justiert. Dazu wurde die  $2\theta$ -Achse ungefähr auf einen Diffraktionspeak des Substrats eingestellt und abwechselnd mit  $\omega$  so optimiert, dass beide Werte das Maximum annahmen.<sup>13</sup> Wurden nur  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen und Rocking Scans durchgeführt, wurde anschließend die Intensität von  $\psi$  optimiert. Waren dagegen  $\varphi$ - bzw.  $\psi$ -Messungen nötig, wurde mithilfe des Goniometers (mit  $\psi = 0^\circ$ ) die Probe für  $\varphi = 0^\circ$  und  $\varphi = 180^\circ$  bzw. für  $\varphi = 90^\circ$  und  $\varphi = 270^\circ$  so justiert, dass sich ein globaler Offset für  $\omega$  ergab. In beiden Fällen wurde dann in der Messsoftware (Philips X'Pert Data Collector) der Offset so eingestellt, dass  $\omega = \frac{2\theta}{2}$  gilt.

Mit dem in Augsburg verwendeten Philips X'Pert Diffraktometer beträgt die minimal auflösbare Halbwertsbreite der Rocking Scans trotz minimaler Blendenöffnung nur etwa  $0,02^\circ$ . Daher wurden teilweise Rocking Curves von Alexander Melville an der Cornell University mittels eines Rigaku Smartlab-Diffraktometers gemessen.

<sup>13</sup>Da das verwendete Diffraktometer keinen Monochromator vor der Probe besitzt, sind sowohl die  $\text{Cu-}K_\alpha$ - als auch die  $\text{Cu-}K_\beta$ -Linie vorhanden. Es wurde stets auf die deutlich intensivere  $\text{Cu-}K_\alpha$ -Linie justiert.



**Abbildung 2.11.:** Fotografien der Euler-Wiege mit zwei verschiedenen Probenhaltern im Philips X'Pert Diffraktometer. In (a) ist links die Röntgenröhre und die zugehörige Röntgenoptik zu sehen. Der Arm definiert den Winkel  $\omega$ . In der Mitte ist die Euler-Wiege montiert. Die  $\psi$ -Achse ist durch den Viertelkreis nach hinten gegeben, die  $\varphi$ -Achse durch die Drehbarkeit des Probentellers. Am  $2\theta$ -Arm (rechts) befindet sich der Röntgendetektor. Der eigentliche Probenhalter ist auf die Euler-Wiege aufgelegt. Die Probe ( $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ ) wird mittels Knetmasse fixiert. (b) zeigt das Goniometer als Probenhalter zur Durchführung von Out-of-Plane-Messungen. Durch Drehen an den beiden Goniometerachsen kann der Neigungswinkel so eingestellt werden, dass die mit doppelseitigem Klebeband fixierte Probe waagrecht aufliegt.

### 2.3.2. Röntgen- und Neutronen-Reflektometrie

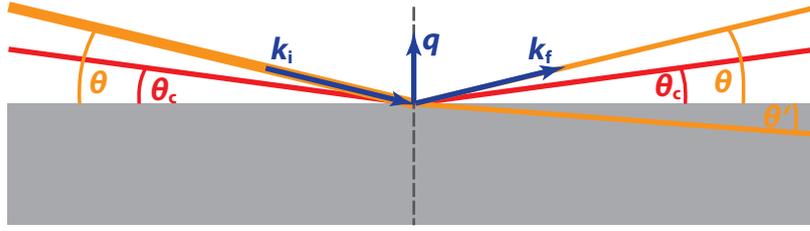
Mittels Reflektometrie lassen sich sowohl mit Röntgenstrahlung als auch mit Neutronen die Eigenschaften von dünnen Schichten und Multilagenn untersuchen. Im Folgenden werden die relevanten Fakten zur Nutzung der Reflektometrie beschrieben. Eine genauere Betrachtung findet sich in Anhang A.1 bzw. in der Literatur [92].

Bei der spekularen Reflektometrie<sup>14</sup> wird ein Röntgen- bzw. Neutronenstrahl unter einem sehr kleinen Winkel  $\theta$  (typischerweise  $\theta < 3,5^\circ$ ) auf die Oberfläche der Probe eingestrahlt (Abbildung 2.12). Das Verhalten kann analog zur klassischen Optik mit sichtbarem Licht beschrieben werden. Allerdings ist für Röntgenstrahlung immer und für Neutronen in den meisten Fällen Luft das optisch dichtere Medium.<sup>15</sup> Daher existiert ein kritischer Winkel  $\theta_c$  für die Totalreflexion. Für  $\theta > \theta_c$  wird der Strahl nur noch teilweise reflektiert und kann teilweise in die Probe eindringen. Für den reflek-

<sup>14</sup>Von spekularer Streuung wird gesprochen, wenn der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel ist. Bei der Reflektometrie gibt es zusätzlich die diffuse Streuung und die Streuung unter strahlendem Einfall.

<sup>15</sup>Nach Gleichung A.3 gilt für positive Neutronen-Streulängen  $b$ :  $n_N < 1$ . Ist dagegen  $b$  negativ, was für einige Isotope der Fall ist (siehe z. B. Anhang B in Ref. [7]), wird der Brechungsindex größer als 1.

## 2. Dünnschichttechnologie



**Abbildung 2.12.:** Schematische Darstellung der spekularen Reflexion eines Röntgen- bzw. Neutronenstrahls an einer Probe. Bis zum kritischen Winkel  $\theta_c$  wird der Strahl total reflektiert (rot). Für größere Einfallswinkel  $\theta$  dringt er teilweise ein bzw. wird nur noch teilweise reflektiert. Der Impulsübertrag  $q$  vom einfallenden Wellenvektor  $k_i$  zum gestreuten Wellenvektor  $k_f$  steht senkrecht zur Probenoberfläche. Da Luft in den meisten Fällen das optisch dünnere Medium ist, gilt  $\theta' < \theta$ .

tierten Anteil ergibt sich ein Impulsübertrag  $q$ , der senkrecht zur Probenoberfläche steht (Abbildung 2.12). Aus dem Einfallswinkel  $\theta$  und der Wellenlänge  $\lambda$  lässt sich dieser berechnen zu

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (2.15)$$

Im allgemeinsten Fall wird eine Probe betrachtet, die aus mehreren unterschiedlichen Schichten, jeweils mit einer endlichen Grenzflächenrauigkeit, besteht (Abbildung 2.13). An jeder Grenzfläche wird ein einfallender Strahl teilweise reflektiert bzw. teilweise transmittiert. Aus dem sich daraus ergebenden Interferenzmuster lassen sich durch die Anwendung des Parratt-Algorithmus [93] beispielsweise bei bekannten Materialien Informationen über die Filmdicken und Grenzflächenrauigkeiten erhalten.

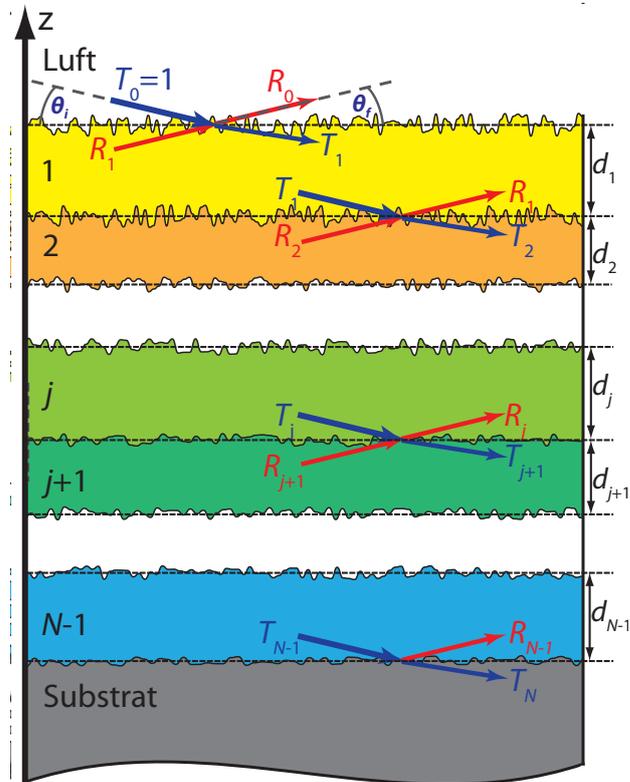
Abbildung 2.14 zeigt Beispiele für simulierte Reflektometrie-Daten jeweils für die Verwendung von Röntgenstrahlung bzw. Neutronen. (a) zeigt die Reflektivität einer glatten Si-Oberfläche in Abhängigkeit des Impulsübertrags. Man erkennt für sehr kleine Impulsüberträge den Bereich der Totalreflexion. Deutlich oberhalb des kritischen Impulsübertrags gilt für die Reflektivität

$$R(\theta) \approx \frac{q_c^4}{16q^4}. \quad (2.16)$$

Der kritische Impulsübertrag  $q_c$  lässt sich aus den Materialparametern  $\delta$  bzw.  $b$  und  $\rho$  berechnen zu

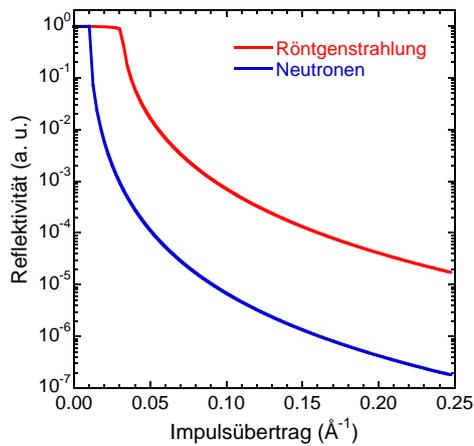
$$q_c \approx \begin{cases} \frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{2\delta} & \text{Röntgenstrahlung} \\ 4\sqrt{\pi\rho b} & \text{Neutronen.} \end{cases} \quad (2.17)$$

Hierbei bezeichnen  $\delta$  die Dispersion der Röntgenstrahlung,  $b$  die Streulänge für Neutronen und  $\rho$  die Teilchendichte des Materials.

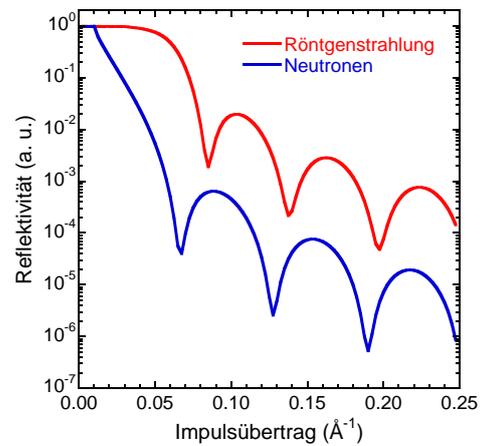


**Abbildung 2.13.:** Schematische Darstellung einer Heterostruktur bestehend aus  $N - 1$  Schichten der Dicke  $d_j$ , die auf einem Substrat (Schicht  $N$ ) aufgewachsen sind. Alle Grenzflächen besitzen eine endliche Rauigkeit. Die gestrichelten Linien geben den nominellen Ort der Grenzfläche an. Zur Messung der Reflektivität trifft ein Röntgen- bzw. Neutronenstrahl unter einem Winkel  $\theta_i$  auf die Grenzfläche Luft / Schicht 1 auf. Dort wird er teilweise reflektiert und teilweise transmittiert. An den weiteren Grenzflächen treten analoge Ereignisse auf. Die reflektierten bzw. transmittierten Teilstrahlen interferieren, sodass ein typisches Reflexionsmuster entsteht. (In Anlehnung an [94].)

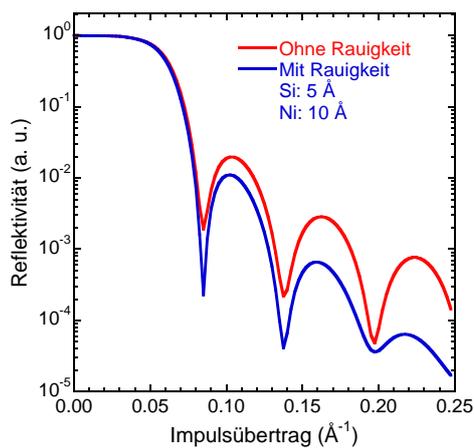
## 2. Dünnschichttechnologie



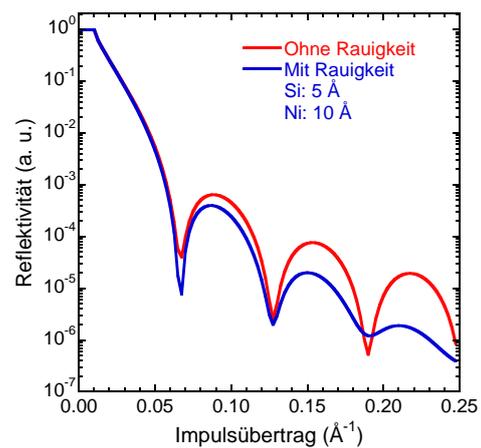
(a) Berechnete Reflektivitäten einer glatten Si-Oberfläche für Röntgenstrahlung bzw. Neutronen.



(b) Berechnete Reflektivitäten von 10 nm Ni auf Si mit glatten Grenzflächen für Röntgenstrahlung bzw. Neutronen.



(c) Berechnete Reflektivitäten für Röntgenstrahlung von 10 nm Ni auf Si für glatte Grenzflächen bzw. mit den angegebenen Rauigkeiten.



(d) Berechnete Reflektivitäten für Neutronen von 10 nm Ni auf Si für glatte Grenzflächen bzw. mit den angegebenen Rauigkeiten.

Abbildung 2.14.: Mit Parratt32 [95] berechnete Reflektivitätskurven in Abhängigkeit des Impulsübertrags für thermische Neutronen bzw. für Röntgenstrahlung der Cu- $K_{\alpha}$ -Linie.

In den Abbildungen 2.14 (b) bis (d) sind typische Interferenzmuster gezeigt, wie sie bei Reflektometrie-Experimenten mit mindestens zwei Grenzflächen auftreten. Hier wird auch der Einfluss der Rauigkeit deutlich. So ist ein stärkerer Abfall der Intensität zu verzeichnen und die Kurvenformen ändern sich.

Reflektometrie-Messungen wurden im Rahmen meiner Doktorarbeit zum einen mit Neutronen mithilfe des Sputtersystems zur *in situ* Neutronen-Reflektometrie durchgeführt. Zum anderen wurden auch an EuO-Filmen Röntgen-Reflektometrie-Messungen getätigt. Für die jeweiligen Auswertungen wurden die Programme Parratt32 [95] und plot.py [96] genutzt, welche vom Parratt-Algorithmus Gebrauch machen.

Um selbst Reflektometrie-Messungen durchführen zu können, musste zuerst ein Probenhalter für das am Lehrstuhl vorhandene Philips X'Pert Diffraktometer gebaut werden. Dieses ist in der vorhandenen Konfiguration nicht für Reflektometrie-Messungen geeignet, da die Probenhöhe nicht variiert werden kann. Um diese Untersuchungsmethode trotzdem anwenden zu können, wurde ein Probenhalter aus einem Lineartisch gebaut, der über einen Gleichstrom-Getriebe-Motor bewegt werden kann (Abbildung 2.15 (a)). Da die Höheneinstellung sehr präzise sein muss, wurde der Motor über ein zusätzliches Getriebe weiter untersetzt, sodass eine Drehzahl von weniger als 2 Umdrehungen pro Minute bei 12 V erreicht wird. Somit kann über das Einstellen der Spannung an einem Netzteil die Probe in der Höhe verfahren werden. Durch die Beobachtung des Primärstrahls bei einem Winkel  $2\theta = 0$  lässt sich die Probenhöhe so anpassen, dass sich die Intensität halbiert.<sup>16</sup> Im Anschluss kann  $\omega$  maximiert werden und erneut die Intensität mithilfe des Motors angepasst werden. Nach iterativen Wiederholungen ist die Probe justiert, sodass die Reflektivität gemessen werden kann. Abbildung 2.15 (b) zeigt zwei Reflektometriekurven derselben Probe, wie sie von Dr. Arthur Glavic am Forschungszentrum Jülich an einem Bruker D8 bzw. mit dem oben beschriebenen Messaufbau am Philips X'Pert in Augsburg gemessen wurden. Durch die nahezu identischen Messkurven wurde die Funktionalität des Messaufbaus gezeigt.

#### 2.3.3. SQUID-Magnetometrie

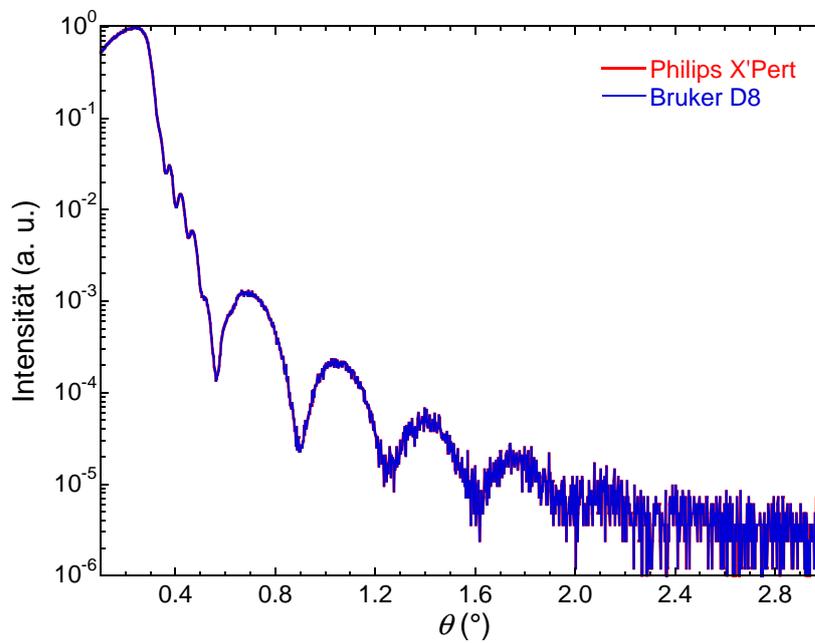
Mit der Superconducting-Quantum-Interference-Device-Magnetometrie (SQUID) lassen sich sehr kleine magnetische Momente präzise vermessen (Detektion von Bruchteilen des elementaren Flussquants [97]). Die Methode ist somit geeignet, um die magnetischen Eigenschaften von sehr dünnen Filmen zu untersuchen. Im Quantum Design MPMS-5S SQUID-Magnetometer [98] wird das magnetische Moment von zwei gegenläufig geschalteten Spulen detektiert (sog. Gradiometer), die an einen SQUID angeschlossen sind. Die in einem Strohhalm fixierte Probe wird durch die beiden Spulen bewegt, sodass aus der Änderung des magnetischen Flusses das magnetische Moment bestimmt wird.

---

<sup>16</sup>Durch eine entsprechende feste Blende wird der Strahl so weit eingeschränkt, dass er nur die Probe beleuchtet.



(a)



(b)

**Abbildung 2.15.:** (a) Fotografie der Euler-Wiege im Philips X'Pert Diffraktometer mit dem aufgebauten Probenhalter zur Durchführung von Reflektometrie-Messungen. Über einen Gleichstrommotor und ein untersetzendes Getriebe wird der Lineartisch in der Höhe verfahren. Die Probenposition ist durch den roten Strich markiert. (b) Reflektometrie-Messungen an einer auf  $\text{YAlO}_3$  gewachsenen  $\text{EuO}$ -Probe mit einer  $\text{Ti}$ -Capping-Schicht. Die blau dargestellte Kurve wurde von Arthur Glavic am Forschungszentrum Jülich mithilfe eines Bruker D8 gemessen, die rote Kurve in Augsburg am Philips X'Pert mithilfe des in (a) dargestellten Probenhalters.

Bei einer SQUID-Magnetometriemessung wird immer die komplette Einheit aus dem zu untersuchenden Film, dem Substrat, dem Strohhalm und einem möglichen Probenhalter aus Acrylglas gemessen. Um nur das magnetische Moment des Films zu erhalten, werden punktweise die Messungen einer bis auf den Film identischen Probe mit identischem Einbau subtrahiert (siehe Ref. [72] für eine nähere Beschreibung).

Das magnetische Moment wird vom MPMS-5S-SQUID-Magnetometer in der Einheit emu (electromagnetic units) angegeben. Da diese Messgröße (magnetisches Moment) eine Eigenschaft der gesamten Probe ist, muss sie auf eine volumenunabhängige Größe, die Magnetisierung, umgerechnet werden. Hier ist die Angabe in Einheiten des Bohr'schen Magnetrons  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  pro magnetischem Ion üblich. Hierbei sind  $e$  die Elementarladung,  $\hbar$  das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum und  $m_e$  die Elektronenmasse. Mit dieser Definition ergibt sich die Magnetisierung  $M_{\mu_B}$  pro magnetischem Ion aus den Werten des magnetischen Moments  $m_{\text{emu}}$  in emu zu

$$M_{\mu_B} = \frac{V_{\text{UC}}}{plbd\mu_B} \cdot m_{\text{emu}} \cdot 10^{-3}, \quad (2.18)$$

wobei  $V_{\text{UC}}$  das Volumen der Einheitszelle,  $l$  die Länge,  $b$  die Breite und  $d$  die Dicke des Films sowie  $p$  die Anzahl der magnetischen Ionen pro Einheitszelle angibt.

Aus dem magnetischen Moment in Abhängigkeit der Temperatur  $m(T)$  bzw. dessen Ableitung  $\frac{dm(T)}{dT}$  lässt sich die Curie-Temperatur eines Ferromagneten bestimmen.

### 2.3.4. Transportmessungen

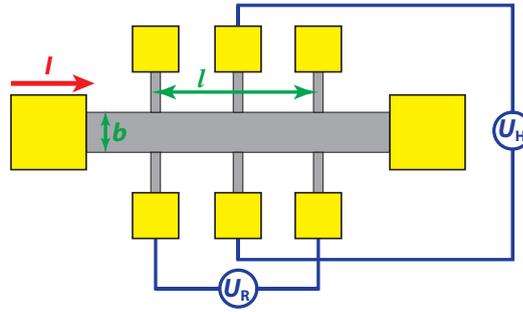
Für dünne Filme sind oft die Transporteigenschaften wie z. B. der spezifische Widerstand, die Ladungsträgerdichte oder der Magnetowiderstand von Interesse. Diese Größen lassen sich mithilfe von Vier-Punkt-Messungen bestimmen, wenn entsprechende Messstege vorhanden sind. Schematisch ist ein solcher in Abbildung 2.16 dargestellt. Der spezifische Widerstand  $\rho$  ergibt sich aus dem angelegten Strom  $I$ , der gemessenen Spannung  $U_R$  und den geometrischen Verhältnissen (Abbildung 2.16) zu

$$\rho = R \frac{bd}{l} = \frac{U_R}{I} \frac{bd}{l}. \quad (2.19)$$

$R$  bezeichnet dabei den elektrischen Widerstand  $R = \frac{U_R}{I}$ . Wird während der Messung ein externes Magnetfeld angelegt, wird in derselben Konfiguration der Magnetowiderstand bestimmt.

Um die Ladungsträgerdichte  $n$  mittels Hall-Effekt zu messen, muss ebenfalls ein Magnetfeld angelegt werden. Bei einer bestimmten Temperatur wird der Hall-Widerstand

$$R_{\text{H}}(B) = \frac{U_{\text{H}}(B)}{I} = \frac{1}{nqd} B \quad (2.20)$$



**Abbildung 2.16.:** Schematische Darstellung eines Messstegs für eine Vier-Punkt-Messung zur Bestimmung des spezifischen Widerstands bzw. des Hall-Widerstands einer Probe. Über die Stromkontakte (große Kontakte links und rechts der Messbrücke) wird ein bestimmter Strom  $I$  durch die Probe getrieben. Aus der Messung der Spannung  $U_R$ , der Filmdicke  $d$ , der Breite  $b$  und der Länge  $l$  des Messstegs zwischen den Spannungskontakten lässt sich nach Gleichung 2.19 der spezifische Widerstand bestimmen. Der Hall-Widerstand ergibt sich aus dem Strom und der Spannung  $U_H$ , die senkrecht zum Messsteg abgegriffen wird.

in Abhängigkeit der magnetischen Induktion  $B$  gemessen.  $d$  bezeichnet die Dicke der Probe senkrecht zum Magnetfeld und  $q$  die Ladung der Ladungsträger. Aus der Steigung  $s$  der  $R_H(B)$ -Kurve lässt sich die Ladungsträgerdichte bestimmen zu

$$n = \frac{1}{sqd}. \quad (2.21)$$

Für einen Ferromagneten setzt sich die magnetische Induktion aus dem externen Magnetfeld  $\mu_0 H$  und der Probenmagnetisierung  $M(H)$  zusammen:  $B = \mu_0(H + M(H))$ . Daher muss zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte eines Ferromagneten entweder der anomale Hall-Effekt berücksichtigt werden oder die Steigung der  $R_H(B)$ -Kurve kann nur für externe Magnetfelder ausgewertet werden, die das Sättigungsfeld der Probe überschreiten ( $|\mu_0 H| > \mu_0 H_{\text{sat}}$ ).

Teil II.

*In situ* Neutronen-Reflektometrie



### 3. Untersuchung magnetischer Eigenschaften mittels Neutronen-Reflektometrie

Neutronen werden u. a. zur Untersuchung kondensierter Materie eingesetzt. Die Energie bzw. die de-Broglie-Wellenlänge der Neutronen spielt hierbei eine wichtige Rolle. Über die kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{h^2}{2m_n \lambda^2} \quad (3.1)$$

mit der zugehörigen de-Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{m_n v} \quad (3.2)$$

lassen sich die Neutronen kategorisieren (Planck'sches Wirkungsquantum  $h$ , Geschwindigkeit der Neutronen  $v$  und deren Masse  $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27}$  kg). Über die Boltzmann-Konstante  $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23}$  J/K lassen sich diesen Energiebereichen über  $E_{\text{kin}} = k_B T$  Temperaturen zuordnen, die in Tabelle 3.1 aufgelistet sind.

#### 3.1. Neutronen als Sonde zur Untersuchung kondensierter Materie

Zur Untersuchung kondensierter Materie sind thermische und kalte Neutronen von besonderer Bedeutung, da sie Wellenlängen im Bereich der Atomabstände besitzen

Energie (meV)	Temperatur (K)	Wellenlänge (Å)	Klassifizierung
$1 \cdot 10^3 - 100 \cdot 10^3$	$1,16 \cdot 10^4 - 1,16 \cdot 10^6$	0,286 – 0,029	resonant
100 – 1000	$1,16 \cdot 10^3 - 1,16 \cdot 10^4$	0,904 – 0,286	epithermal
5 – 100	58,0 – 1161	4,05 – 0,904	thermisch
0,5 – 5	5,80 – 58,0	12,8 – 4,05	kalt
0,1 – 0,5	0,012 – 5,80	286 – 12,8	sehr kalt
< 0,1	< 0,012	> 286	ultrakalt

**Tabelle 3.1.:** Einteilung der Neutronen nach ihren Energien in verschiedene Temperaturbereiche (nach Tabelle 1.1 in [7]) und die Umrechnung in die jeweiligen de-Broglie-Wellenlängen.

### 3. Untersuchung magnetischer Eigenschaften mittels Neutronen-Reflektometrie

und deren Energien elementaren Anregungen in Festkörpern, wie z. B. Phononen oder Magnonen entsprechen (Tabelle 3.1).

Röntgenstrahlung bietet im Vergleich zu thermischen bzw. kalten Neutronen zwar ähnliche Wellenlängen, aber eine um mehrere Größenordnungen höhere Energie. Messungen mittels Neutronenstreuung bieten folgende Vorzüge gegenüber Röntgenstreuung [7]:

- Die Wechselwirkung der Neutronen erfolgt mit den Atomkernen, während Röntgenstrahlung mit den Hüllenelektronen wechselwirkt. Die Kernwechselwirkung bietet folgende Möglichkeiten:
  - Es lassen sich isotopenspezifische Messungen durchführen. Beispielsweise können organische Proben gezielt deuteriert werden. Weiterhin können durch den Einsatz bestimmter Isotope gezielt Diffusionsprozesse beobachtet werden.
  - Der Streuquerschnitt von Neutronen ist unabhängig von der Anzahl der Hüllenelektronen, während er bei der Röntgenstreuung mit deren Anzahl zunimmt. So sind mittels Neutronenstreuung auch Messungen an ausgewählten leichten Elementen möglich, da diese teilweise einen sehr großen Wirkungsquerschnitt besitzen.
- Neutronen sind elektrisch neutral und wechselwirken daher nur schwach mit Materie. Daraus ergeben sich folgende Rahmenbedingungen für Untersuchungen kondensierter Materie mithilfe von Neutronen:
  - Die Neutronen verursachen nur kleine Störungen des Gleichgewichts in der Probe. Somit ist die Linear Response Theory als sehr gute Näherung zum Streugesetz anwendbar. Bei der Röntgenstreuung müssen dagegen Störungen höherer Ordnung berücksichtigt werden.
  - Durch die große Eindringtiefe sind die Bulk-Eigenschaften großvolumiger Proben messbar.
  - Aufgrund der schwachen Wechselwirkung mit der Probe entstehen kaum Strahlenschäden, was insbesondere für biologische Materie wichtig ist.<sup>1</sup>
- Durch ihr magnetisches Moment ( $\mu_n = \gamma\mu_N$  mit dem Kernmagneton  $\mu_N = 5,05079 \cdot 10^{-27} \text{ J/T}$  und dem gyromagnetischen Faktor  $\gamma = -1,91$ ) eignen sich Neutronen als Sonde zur Messung statischer und dynamischer magnetischer Eigenschaften.

---

<sup>1</sup>Hier wird nicht die mögliche Aktivierung der Probe angesprochen, sondern z. B. das Aufbrechen von Bindungen durch den Energieübertrag der Strahlung auf die Probe. So besitzen thermische Neutronen Energien im Bereich von meV, während diese bei Röntgenstrahlung keV betragen.

Aufgrund der unterschiedlichen Energieskalen und der grundsätzlich verschiedenen Streumechanismen sind Untersuchungen mittels Neutronen- bzw. Röntgenstreuung komplementär zueinander [7].

### 3.2. Das Neutronenexperiment

Bei der Neutronenstreuung werden Neutronen mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  ( $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ) auf die Probe eingestrahlt. Gemessen wird die Intensität der gestreuten Neutronen, die durch den Wellenvektor  $\mathbf{k}'$  beschrieben werden, als Funktion des Impulsübertrags

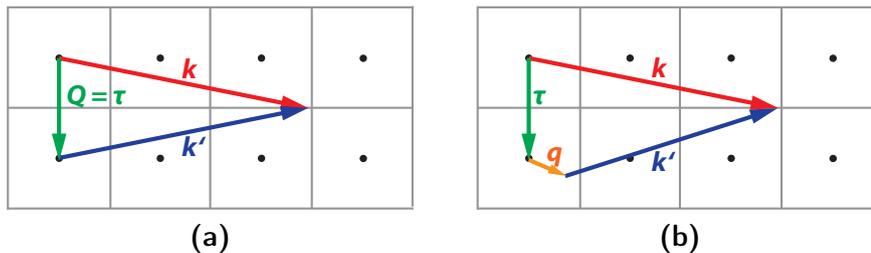
$$\hbar\mathbf{Q} = \hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (3.3)$$

Hierbei bezeichnet  $\mathbf{Q}$  den Streuvektor. Dabei wird die Energie

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k'^2) \quad (3.4)$$

übertragen. Es können zwei Fälle unterschieden werden:

- Elastische Streuung: Es wird keine Energie übertragen, da  $k = k'$  gilt. Der Streuvektor  $\mathbf{Q}$  ist identisch mit einem reziproken Gittervektor  $\boldsymbol{\tau}$ . Diese Situation wird in Abbildung 3.1 (a) dargestellt.
- Bei der inelastischen Streuung hingegen wird Energie an bzw. von elementaren Anregungen übertragen. Der Streuvektor  $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} + \mathbf{q}$  setzt sich aus einem möglichen reziproken Gittervektor  $\boldsymbol{\tau}$  und dem Wellenvektor  $\mathbf{q}$  einer elementaren Anregung zusammen. Abbildung 3.1 (b) zeigt die Situation im reziproken Raum.



**Abbildung 3.1.:** Schematische Darstellung der Streuung eines Neutrons mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  in den Zustand  $\mathbf{k}'$ . Die grauen Quadrate stellen die Brillouin-Zonen und die schwarzen Punkte deren Zentren dar. (a) zeigt eine elastische Streuung, bei der der Streuvektor  $\mathbf{Q}$  einem reziproken Gittervektor  $\boldsymbol{\tau}$  entspricht. In (b) wird eine inelastische Streuung dargestellt, wobei eine elementare Anregung, dargestellt durch den Vektor  $\mathbf{q}$ , erzeugt wird. (In Anlehnung an [7].)

### 3.2.1. Streulänge und Wirkungsquerschnitt

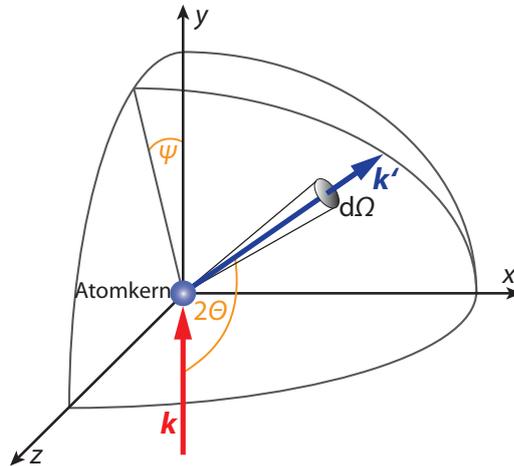
Die theoretische Beschreibung der Neutronenstreuung geht vom doppelten differentiellen Wirkungsquerschnitt  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$  aus. Dieser beschreibt die Streuung eines Neutrons von Ausgangszustand  $|\lambda\rangle$  (beschrieben durch den Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und den Spinvektor  $\boldsymbol{\sigma}$ ) in den Zielzustand  $|\lambda'\rangle$  (beschrieben durch den Wellenvektor  $\mathbf{k}'$  und den Spinvektor  $\boldsymbol{\sigma}'$ ). Dabei findet eine Streuung in das Raumwinkelement  $d\Omega$  und in das Frequenzintervall  $\omega + d\omega$  statt (Abbildung 3.2).  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$  wird mithilfe von Fermi's Goldener Regel berechnet:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{k'}{k} \sum_{\lambda',\sigma'} \sum_{\lambda,\sigma} p_\lambda p_\sigma \left| \langle \mathbf{k}', \boldsymbol{\sigma}', \lambda' | \hat{U} | \mathbf{k}, \boldsymbol{\sigma}, \lambda \rangle \right|^2 \cdot \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}). \quad (3.5)$$

$p_\lambda$  beschreibt die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustands  $|\lambda\rangle$  bzw.  $p_\sigma$  die Polarisationswahrscheinlichkeit und  $m$  die Masse des Neutrons. Die Energieerhaltung wird mittels der  $\delta$ -Funktion implementiert [7].  $\hat{U}$  bezeichnet den Wechselwirkungsoperator des Neutrons mit der Probe. Die Streuung eines Neutrons an einem Atomkern am Ort  $\mathbf{R}_j$  wird sehr gut durch das Fermi-Pseudo-Potential [99] dargestellt, wobei  $b_j$  die i. A. komplexe Streulänge bezeichnet:

$$\hat{U}(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_j b_j \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{R}}_j). \quad (3.6)$$

Die explizite Durchführung der Berechnung des Streuquerschnitts  $\sigma$  wird beispielsweise in Ref. [7, 100] durchgeführt. Im Rahmen dieser Berechnung ergibt sich sowohl ein



**Abbildung 3.2.:** Schematische Darstellung der Streuung eines einfallenden Neutrons mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  an einem Atomkern in das Raumwinkelement  $d\Omega$ . Nach dem Streuvorgang besitzt das Neutron den Wellenvektor  $\mathbf{k}'$ . (In Anlehnung an [100].)

kohärenter ( $\sigma_{\text{coh}}$ ) als auch ein inkohärenter totaler Neutronen-Wirkungsquerschnitt ( $\sigma_{\text{inc}}$ ). Diese lassen sich berechnen zu:

$$\sigma_{\text{coh}} = 4\pi \langle b \rangle^2, \quad (3.7)$$

$$\sigma_{\text{inc}} = 4\pi (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2). \quad (3.8)$$

Dabei sind die mittleren Streulängen definiert durch  $\langle b \rangle = \sum_j p_j b_j$  bzw.  $\langle b^2 \rangle = \sum_j p_j b_j^2$  mit  $\sum_j p_j = 1$ , wobei  $p_j$  die Wahrscheinlichkeit bezeichnet, dass ein Kern die Streulänge  $b_j$  besitzt [7].

Unterschiedliche Streulängen liegen zum einen bei verschiedenen Isotopen eines Elements vor. Zum anderen führen auch von Null verschiedene Kernspins ( $I \neq 0$ ) zu unterschiedlichen Streulängen.<sup>2</sup> Für den Fall, dass nur ein Isotop mit einem Kernspin von  $I = 0$  vorliegt, verschwindet die inkohärente Streulänge  $\sigma_{\text{inc}}$ . In allen anderen Fällen ist sie von 0 verschieden. Streulängen  $b$  sind typischerweise von der Größenordnung  $10^{-15}$  m, also fm. Die Streuquerschnitte  $\sigma$  werden in barn angegeben, wobei gilt:  $1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$ .

Die kohärente Streuung beschreibt Interferenz-Effekte und gibt die räumliche und zeitliche Beziehung zwischen verschiedenen Atomen an. Ein Beispiel hierfür ist die Bewegung von Atomen im Rahmen von Gitterschwingungen. Die inkohärente Streuung dagegen rührt von der Abweichung der Streulänge vom Mittelwert her und liefert Informationen über die Eigenschaften einzelner Atome. So lassen sich beispielsweise Diffusionsprozesse beobachten [100].

Neben den genannten kohärenten und inkohärenten Streuquerschnitten existiert der Einfangquerschnitt  $\sigma_{\text{abs}}$ . Dieser ergibt sich aus dem Imaginärteil der komplexen Streulänge  $b = b' + ib''$  zu [92]

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{4\pi}{k_0} b''. \quad (3.9)$$

Wie man an Gleichung 3.9 erkennt, ist der Einfangquerschnitt wellenlängenabhängig. Für thermische Neutronen ist für die meisten Isotope  $b''$  vernachlässigbar, sodass auch der Einfangquerschnitt vernachlässigbar ist. Ausnahmen bilden z. B.  ${}^3\text{He}$ ,  ${}^{10}\text{B}$ ,  ${}^{113}\text{Cd}$  oder  ${}^{157}\text{Gd}$ . Aufgrund dieser Eigenschaft werden Bor und Cadmium zur Absorption thermischer Neutronen eingesetzt. Mittels  ${}^3\text{He}$  oder  ${}^{10}\text{B}$  lassen sich Neutronen durch die hohe Wahrscheinlichkeit einer Kernreaktion detektieren.

Die Werte für  $b_{\text{coh}}$ ,  $b_{\text{inc}}$ ,  $\sigma_{\text{coh}}$ ,  $\sigma_{\text{inc}}$ , den totalen Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{inc}}$  und  $\sigma_{\text{abs}}$  sind sowohl für einzelne Isotope als auch für die natürliche Elementenzusammensetzung tabelliert (z. B. in Anhang B von Ref. [7]).

<sup>2</sup>So kann sich das System Neutron-Kern entweder in einem ortho- oder in einem para-Zustand befinden. Bei ersterem stehen der Spin des Neutrons und der Kernspin parallel, was zu einem Gesamtspin von  $I + 1/2$  führt, während beim para-Zustand der Gesamtspin  $I - 1/2$  beträgt. Hierfür ergeben sich die unterschiedlichen Streulängen  $b_+$  bzw.  $b_-$ .

### 3. Untersuchung magnetischer Eigenschaften mittels Neutronen-Reflektometrie

Beim Einfang von Neutronen werden viele Isotope radioaktiv. Eine exemplarische Rechnung, wie lange Proben aufbewahrt werden müssen, um als nicht mehr radioaktiv zu gelten, ist in Kapitel 4 von Ref. [101] zu finden. So muss z. B. eine aus  $5 \text{ cm}^3$  Cobalt bestehende Probe für 24 Jahre gelagert werden, um als nicht mehr radioaktiv zu gelten, wenn sie für einen Tag mit Neutronen bestrahlt wurde.<sup>3</sup>

#### 3.2.2. Neutronenstreuung an magnetischen Materialien

Das magnetische Moment des Neutrons wechselwirkt mit den magnetischen Momenten der Probe. Dadurch sind detaillierte Informationen über die mikroskopische Struktur magnetischer Proben zugänglich, wie sie von keiner anderen Messtechnik geliefert werden können [7].

Die theoretische Beschreibung der Streuung an magnetischen Momenten kann nicht mehr mit dem Fermi-Pseudo-Potential (Gleichung 3.6) erfolgen. Für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{U}$  in Gleichung 3.5 für die magnetische Streuung eines Neutrons im zur Probe gehörigen Magnetfeld  $\mathbf{H}$  gilt stattdessen:

$$\hat{U} = \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{H} = -\gamma\mu_N \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{H}. \quad (3.10)$$

$\hat{\boldsymbol{\mu}}$  bezeichnet dabei den Operator des magnetischen Moments des Neutrons,  $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$  den Pauli-Spin-Operator,  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis und  $\mu_N$  das Kernmagneton.

Die Berechnung der magnetischen Wirkungsquerschnitte bzw. Streulängen kann in der Literatur nachgelesen werden [7, 100, 101]. Ein zentrales Ergebnis ist die Erkenntnis, dass mittels magnetischer Neutronenstreuung nur das magnetische Moment senkrecht zum Streuvektor  $\mathbf{Q}$  gemessen werden kann [7, 100–102]. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, durch Drehung der Probe bzw. des Streuvektors, die Lage von  $\boldsymbol{\mu}$  zu bestimmen. Die Komponente des magnetischen Moments senkrecht zum Streuvektor ergibt sich zu

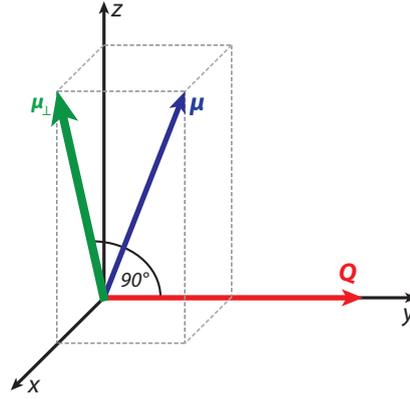
$$\boldsymbol{\mu}_\perp = \mathbf{Q} \times \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{Q}. \quad (3.11)$$

Abbildung 3.3 stellt  $\boldsymbol{\mu}_\perp$  schematisch dar. Für den Fall der Reflektometrie an dünnen Schichten, wo der Streuvektor senkrecht zur Probenoberfläche steht (Kapitel 2.3.2), muss daher die Probe mit einem Magnetfeld parallel zur Filmoberfläche aufmagnetisiert werden.

Der Wert für die magnetische Streulänge  $p$  liegt im Bereich von  $\sim 1 \cdot 10^{-14} \text{ m}$ , also in derselben Größenordnung wie die nuklearen Streulängen [100]. Somit ist auch der totale Streuquerschnitt  $\sigma$  für die Streuung an magnetischen Materialien in der Größenordnung von 1 barn.

---

<sup>3</sup>Die Berechnung wurde mit einem Neutronenfluss von  $10^7 \text{ Neutronen/cm}^2\text{s}$  durchgeführt. Der maximale Neutronenfluss am FRM II beträgt  $8 \cdot 10^{14} \text{ Neutronen/cm}^2\text{s}$ .



**Abbildung 3.3.:** Schematische Darstellung des messbaren Anteils  $\mu_{\perp}$  des Magnetisierungsvektors  $\mu$ , der bei der Neutronenstreuung mit dem Impulsübertrag  $\mathbf{Q}$  gemessen werden kann.  $\mu_{\perp}$  steht senkrecht auf  $\mathbf{Q}$ . (In Anlehnung an [102].)

### 3.2.3. Polarisierte Neutronen

Das Neutron besitzt einen Spin mit zwei Einstellmöglichkeiten im Magnetfeld, das die Quantisierungsachse bildet: parallel zur Magnetfeldrichtung (Spin up:  $|+\rangle$ ) und antiparallel dazu (Spin down:  $|-\rangle$ ). Besitzt ein Neutronenstrahl einen Anteil  $n_+$  an Spin-Up-Neutronen und einen Anteil  $n_-$  an Spin-Down-Neutronen, ergibt sich eine Spinpolarisation des Strahls von

$$P = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-}. \quad (3.12)$$

Im Fall eines komplett polarisierten Strahls gilt somit  $P = \pm 1$ , bei einem komplett unpolarisierten Strahl  $P = 0$  [100].

Die Verwendung polarisierter Neutronen bietet zusätzliche Untersuchungsmöglichkeiten, da der Neutronenspin sowohl an den Kernspin  $\mathbf{I}$  als auch an magnetische Momente  $\mathbf{M}$  koppeln kann. Dies wird mit dem Wechselwirkungsoperator

$$\hat{U} = \hat{b} + A\mathbf{I} \times \hat{\sigma} + B\mathbf{M} \times \hat{\sigma} \quad (3.13)$$

beschrieben, wobei  $\hat{b}$  den Operator für die nukleare Streuung,  $\hat{\sigma}$  den Pauli-Spin-Operator und  $A$  und  $B$  Konstanten bezeichnen. Die Auswertung der Matrixelemente aus Gleichung 3.5 ergibt [7]

$$\begin{aligned} \langle + | \hat{U} | + \rangle &= b + AI_z + BM_z \\ \langle - | \hat{U} | - \rangle &= b - AI_z - BM_z \\ \langle - | \hat{U} | + \rangle &= A(I_x + iI_y) + B(M_x + iM_y) \\ \langle + | \hat{U} | - \rangle &= A(I_x - iI_y) + B(M_x - iM_y). \end{aligned} \quad (3.14)$$

### 3. Untersuchung magnetischer Eigenschaften mittels Neutronen-Reflektometrie

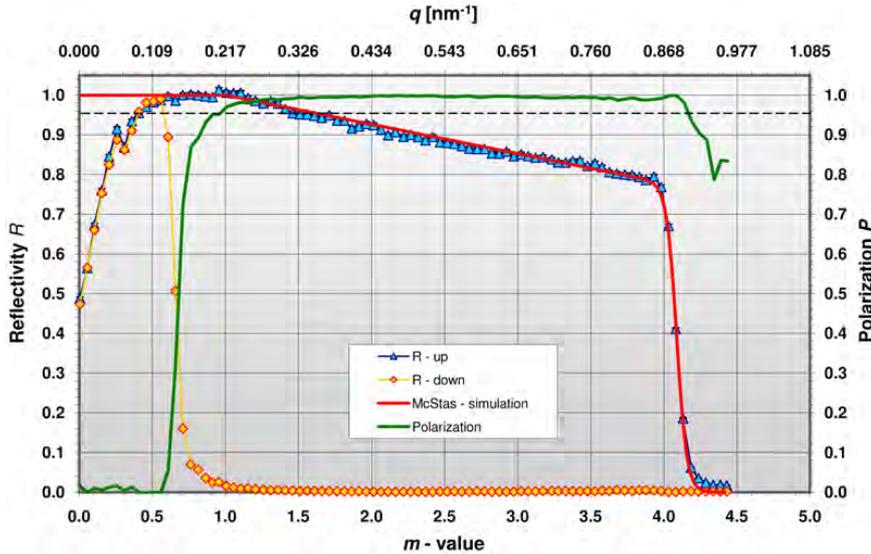
Die ersten beiden Matrixelemente beschreiben die Spin-Erhaltende-Streuung, während die beiden anderen die Spin-Flip-Streuung darstellen. Bei ersteren zeigen sich sowohl für einen von Null verschiedenen Kernspin als auch beim Vorhandensein magnetischer Momente unterschiedliche Streuraten. Weiterhin ist ersichtlich, dass Spin-Flip-Streuung nur auftritt, wenn das zu untersuchende Material eine zur Polarisationsrichtung  $\mathbf{P}$  des Neutronenstrahls senkrechte Komponente des Kernspins bzw. des magnetischen Moments besitzt.

Zur Erzeugung polarisierter Neutronen stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Im Folgenden werden zwei für die vorliegende Arbeit relevante vorgestellt:

- Polarisationsfilter auf  $^3\text{He}$ -Basis:  $^3\text{He}$  besitzt einen sehr stark unterschiedlichen Einfangquerschnitt für verschieden polarisierte Neutronen. Dieser ergibt sich aus der Tatsache, dass der Kern aus drei Nukleonen besteht und somit einen Kernspin von  $1/2$  besitzt. Durch den Einfang eines Neutrons der entsprechenden Spinrichtung wird ein  $^4\text{He}$ -Kern mit einem Kernspin von  $I = 0$  erzeugt. Zur Füllung eines  $^3\text{He}$ -Polarisationsfilters wird  $^3\text{He}$  unter niedrigen Drücken ( $p \sim 1$  mbar) durch optisches Pumpen mit einem Laser polarisiert und anschließend verdichtet ( $p \sim 3$  bar). Damit die Polarisation nicht verloren geht, sind der Transport und die Lagerung in einem des Erdmagnetfeld übertreffenden konstanten Magnetfeld nötig. Mit  $^3\text{He}$ -Polarisationsfiltern lassen sich Polarisationsgrade von bis zu 80 % erreichen [100].
- Superspiegel: Hierbei wird der sich für unterschiedlich polarisierte Neutronen deutlich unterscheidende kritische Streuwinkel für die Reflexion an Fe/Si-Multilagenausgenutzt. Abbildung 3.4 zeigt die Reflektivität bzw. die Spinpolarisation eines solchen Fe/Si-Superspiegels. Die Spin-Down-Neutronen werden ab einem Impulsübertrag von  $\approx 0,2$   $1/\text{nm}$  komplett transmittiert, während dies bei den Spin-Up-Neutronen erst ab  $\approx 0,9$   $1/\text{nm}$  der Fall ist. In diesem Bereich, der bei einer Wellenlänge von  $5 \text{ \AA}$  einem Winkelbereich von  $0,46^\circ - 1,1^\circ$  entspricht, ist der Neutronenstrahl zu annähernd 100 % polarisiert [100, 103].

Um alle vier möglichen Spin-Kombinationen aus Gleichung 3.14 zu realisieren, sind weitere Komponenten nötig. Ist eines der beiden beschriebenen Systeme zur Spinpolarisation im Strahlengang, erhält man nur eine Polarisationsrichtung des Neutronenstrahls. Um den entgegengesetzt polarisierten Strahl zu erhalten, ist ein Spin-Flipper nötig. Hierzu wird die Larmor-Präzession durch die plötzliche Änderung des externen Magnetfelds ausgenutzt. Durch die richtige Wahl der Magnetfeldstärke im Spin-Flipper kann ein Winkel von  $\pi$  für die Änderung der Spinrichtung erreicht werden. Nach der Streuung an der Probe, bei der durch Spin-Erhaltende- bzw. Spin-Flip-Streuung beide Spinrichtungen vorhanden sein können, sind zur Analyse nochmals ein Spinpolarisator als Analysator und ein Spin-Flipper nötig.

Um die Polarisation eines Neutronenstrahls zu erhalten, ist ein Führungsfeld nötig, das deutlich stärker sein muss als das Erdmagnetfeld sowie umgebende Magnetfelder. Es muss weiterhin frei von Nulldurchgängen sein. Da die magnetische Flussdichte des



**Abbildung 3.4.:** Reflektivität bzw. Spinpolarisation eines Fe/Si-Superspiegels in Abhängigkeit des  $m$ -Wertes (Vielfaches des kritischen Winkels von Nickel) bzw. des Impulsübertrages  $q$ . In einem weiten Bereich wird annähernd 100% Spinpolarisation erreicht durch die nahezu komplette Reflexion der Spin-Up-Komponente und die gleichzeitige Transmission der Spin-Down-Komponente. (Quelle: Homepage der Firma SwissNeutronics [103].)

Erdmagnetfelds maximal etwa  $60 \mu\text{T} = 0,6 \text{ G}$  [104] beträgt,<sup>4</sup> sind Führungsfelder in der Größenordnung von  $10 - 100 \text{ G}$  ausreichend.

### 3.3. Time-of-Flight-Methode

Eine Methode der Neutronenstreuung ist die Time-of-Flight-Methode (ToF). Hierbei werden die Neutronen zeitaufgelöst detektiert. Aus Gleichung 3.2 ergibt sich für die Geschwindigkeit der Neutronen in Abhängigkeit der Wellenlänge

$$v = \frac{h}{m_n \lambda}. \quad (3.15)$$

Für eine konstante Flugstrecke  $L$  benötigen die Neutronen mit verschiedenen Geschwindigkeiten  $v$  unterschiedliche Flugzeiten

$$t = \frac{L}{v} = \frac{m_n L \lambda}{h}, \quad (3.16)$$

<sup>4</sup>Am magnetischen Pol beträgt die Flussdichte des Erdmagnetfelds etwa  $0,6 \text{ G}$ , am Äquator etwa  $0,3 \text{ G}$  [105].

### 3. Untersuchung magnetischer Eigenschaften mittels Neutronen-Reflektometrie

um den Detektor zu erreichen. Die Wellenlänge  $\lambda$  ist daher direkt proportional zur Flugzeit  $t$ .

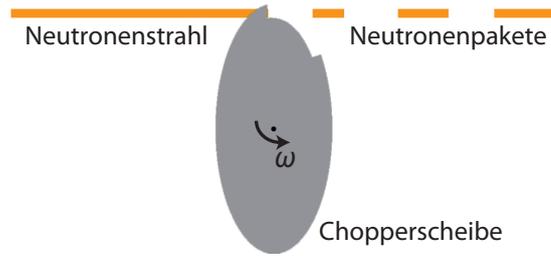
Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten zur Nutzung der Time-of-Flight-Methode:

- Inelastische Neutronenstreuung mittels eines monochromatischen Neutronenstrahls: Hierbei werden Neutronen mit derselben Wellenlänge auf die Probe eingestrahlt, wo sie inelastisch gestreut werden. Durch ihren Energiegewinn bzw. -verlust ändern sie ihre Wellenlängen und somit ihre Geschwindigkeiten. Aus der Auftreffzeit  $t$  am Detektor lässt sich dieser Energieübertrag ermitteln.
- Elastische Neutronenstreuung mittels eines weißen Neutronenstrahls: Da bei der elastischen Neutronenstreuung kein Energieübertrag stattfindet, bleibt die Wellenlänge während der Streuung konstant. Die Verwendung verschiedener Neutronenwellenlängen erlaubt die gleichzeitige Messung verschiedener Impulsüberträge, sodass Messzeiten im Vergleich zur Verwendung monochromatischer Neutronen stark verkürzt werden können. Im Falle der Reflektometrie lassen sich somit bei einem Einfallswinkel  $\theta$  gleichzeitig viele Messpunkte für den Impulsübertrag  $q$  gewinnen (Gleichung 2.15). Diese Möglichkeit wird bei der Beamline REFSANS (Kapitel 3.4) verwendet.

Bei einer Flugdistanz von 20 m und Wellenlängen von 2 Å bzw. 16 Å ergeben sich Flugzeiten von 10,1 ms bzw. 80,8 ms. Da Neutronen nur mittels Kernreaktionen und somit nur einmal detektiert werden können [7, 100], muss der Startzeitpunkt bekannt sein, um eine exakte Zeitmessung zu gewährleisten. Dazu muss ein kontinuierlicher Neutronenstrahl, wie er am FRM II zur Verfügung steht, in einzelne Pakete aufgeteilt werden. Dies wird durch sog. Chopper erreicht. Im einfachsten Fall wird dazu eine Scheibe aus einem neutronenabsorbierenden Material benützt, die sich mit einer bestimmten Kreisfrequenz  $\omega$  dreht. An einer Stelle der Scheibe befindet sich eine Aussparung (Abbildung 3.5). Trifft der Neutronenstrahl diese Aussparung, kann er die Scheibe passieren, andernfalls wird er absorbiert. Bei der entsprechenden Wahl der Drehfrequenz lassen sich die Neutronenpakete so erzeugen, dass sie sich trotz der beträchtlichen Laufzeitunterschiede nicht überschneiden. In der Praxis sind die Choppersysteme deutlich komplexer aufgebaut, als das in Abbildung 3.5 dargestellte. Durch die Verwendung mehrerer Scheiben mit einstellbarem Abstand und variabler Drehzahl  $\omega$  lassen sich u. a. die Wellenlängenauflösung oder der zur Verfügung gestellte Wellenlängenbereich genau definieren.

#### 3.4. Beamline REFSANS am FRM II

Das Sputtersystem zur *in situ* Neutronen-Reflektometrie, das in Kapitel 4 vorgestellt wird, wurde so konzipiert, dass es an der Neutronen-Beamline REFSANS an der Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) betrieben werden kann. REFSANS steht für ein Reflektometer mit einer SANS-Option, wobei SANS (small

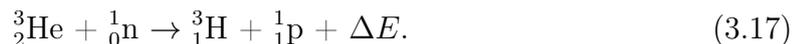


**Abbildung 3.5.:** Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Choppers, mit dem ein kontinuierlicher Neutronenstrahl in einzelne Pakete unterteilt werden kann. Die im einfachsten Fall eine Chopperscheibe aus einem neutronenabsorbierenden Material, die an einer Stelle eine Aussparung besitzt, dreht sich mit einer bestimmten Kreisfrequenz  $\omega$ . Nur während der Neutronenstrahl auf die Aussparung trifft, können Neutronen die Scheibe passieren. Dadurch entstehen einzelne Neutronenpakete, deren Längen sich mit der Flugzeit verlängern, sofern Neutronen unterschiedlicher Wellenlänge im Strahl vorhanden sind (Gleichung 3.16).

angle neutron scattering) die Kleinwinkel-Neutronenstreuung bezeichnet [106]. Betrieben wird die Beamline REFSANS vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG).

Eine schematische Darstellung des Strahlengangs und des Aufbaus von REFSANS zeigt Abbildung 3.6. Der weiße Neutronenstrahl wird mithilfe des Chopper-Systems und der Neutronenoptik an die jeweiligen Erfordernisse des Experiments angepasst. So lässt sich die Breite, die Höhe, der Wellenlängenbereich und die Länge der Neutronenpakete anpassen. Der typische Wellenlängenbereich für Messungen an REFSANS beträgt etwa  $2 \text{ \AA} - 16 \text{ \AA}$ .<sup>5</sup> In der Experimentierkammer, die durch eine Zugangsluke mit einer Öffnung von etwa  $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$  erreicht werden kann, ist normalerweise ein Goniometer zur Probenmanipulation untergebracht. Dieses wird im Rahmen der *in situ* Neutronen-Reflektometrie durch das in Kapitel 4 beschriebene Sputtersystem ersetzt.

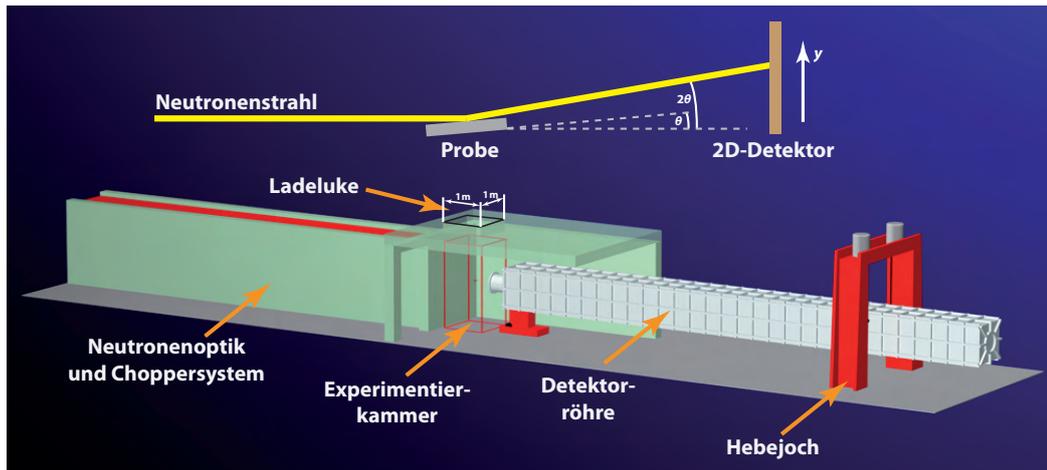
An der Probe wird der waagrecht einfallende Strahl<sup>6</sup> unter kleinen Winkeln ( $\theta < 3^\circ$ ) gestreut und in das Detektorsystem geleitet. In einer evakuierten Röhre (Druck  $\sim 1 \text{ mbar}$ ) befindet sich der 2D-Detektor mit einer aktiven Fläche von  $0,50 \text{ m} \times 0,50 \text{ m}$ . Dieser ist in der Röhre verfahrbar, sodass sich ein Abstand von der Probe zum Detektor von 2 m bis 12 m einstellen lässt. Weiterhin ist die gesamte Röhre mithilfe eines Jochs anhebbar, um größere Streuwinkel realisieren zu können. Beim Detektor handelt es sich um einen  $^3\text{He}$ -Detektor mit einer Pixel-Größe von etwa  $2 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  [106]. Die Detektion der Neutronen erfolgt mittels der Kernreaktion



<sup>5</sup>Der Wellenlängenbereich wird je nach Erfordernis des Experiments mittels der Choppereinstellungen angepasst.

<sup>6</sup>Ein waagrechtes Auftreffen ergibt sich nur bei der Vernachlässigung gravitativer Einflüsse auf die Neutronen. Auf Seite 47 wird auf den Einfluss der Gravitation näher eingegangen.

### 3. Untersuchung magnetischer Eigenschaften mittels Neutronen-Reflektometrie

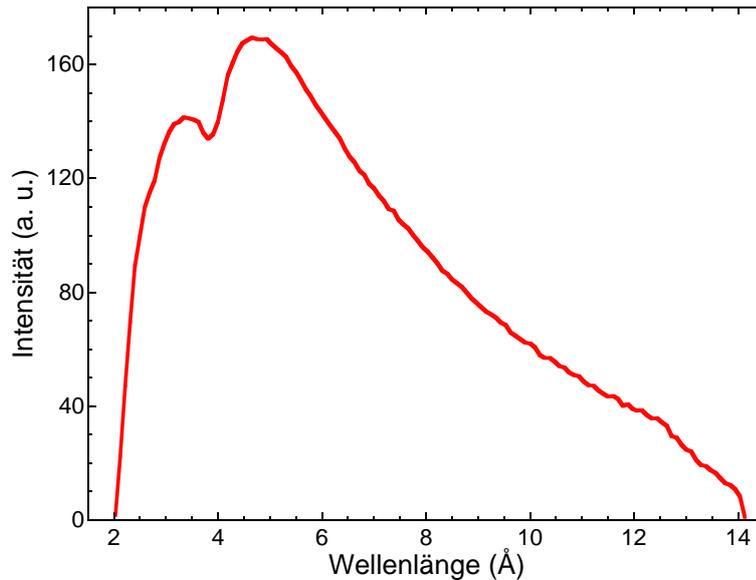


**Abbildung 3.6.:** Schematische Darstellung der Beamline REFSANS am FRM II und des zugehörigen Strahlengangs. Der Neutronenstrahl wird mithilfe der Neutronenoptik und des Chopper-Systems aufbereitet. In der Experimentierkammer wird an der um den Winkel  $\theta$  gekippten Probe gestreut. Der 2D-Detektor, der in der durch ein Hebejoch anhebbaren Detektorröhre verfahrbar ist, nimmt die gestreuten Neutronen unter dem Winkel  $2\theta$  auf. Aus der  $y$ -Position am Detektor kann  $\theta$  ebenfalls bestimmt werden. (Grafik von Andreas Schmehl.)

Wie bereits erwähnt, besitzt  $^3\text{He}$  einen sehr großen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen. Die bei der Kernreaktion in Gleichung 3.17 frei werdende Energie teilt sich auf das Tritium und das Proton auf. Die geladenen Reaktionsprodukte ionisieren auf ihrem Weg Gasmoleküle. Dadurch entsteht ein Strom, der mittels einer Matrix aus Drähten orts aufgelöst detektiert werden kann. Aus der Auftreffposition am Detektor in  $y$ -Richtung kann der Streuwinkel bestimmt werden (Abbildung 3.6). Weiterhin kann aus der Ankunftszeit der Neutronen deren Wellenlänge ermittelt werden (Gleichung 3.16).

Abbildung 3.7 zeigt ein typisches Primärstrahlprofil  $I(\lambda)$  von REFSANS. Wie bereits erwähnt, werden mittels des Choppersystems bestimmte Wellenlängen ausgewählt. Bei der in Abbildung 3.7 gezeigten Messung besteht der Primärstrahl aus Neutronen im scharf definierten Wellenlängenbereich von  $2 \text{ \AA}$  bis  $14 \text{ \AA}$ . Bei etwa  $\lambda = 4 \text{ \AA}$  tritt Bragg-Streuung an den (200)-Ebenen des polykristallinen Aluminium-Eintrittsfensters der Detektorröhre auf. Dadurch werden ein Teil der Neutronen dieser Wellenlänge weggestreut und stehen für das Experiment nicht mehr zur Verfügung.

Bei der Datenauswertung wird von den einzelnen Ereignissen am Detektor ausgegangen. Aus der Auftreffzeit wird die Wellenlänge des Neutrons bestimmt. Daraus ergeben sich Histogramme der Intensität in Abhängigkeit der Wellenlänge ( $I(\lambda)$ ). Aus  $\theta$  und  $\lambda$  lässt sich der Impulsübertrag  $q$  nach Gleichung 2.15 berechnen. Es werden bei der Datenauswertung weiterhin berücksichtigt:



**Abbildung 3.7.:** Messung eines typischen Primärstrahlprofils an REFSANS. Mithilfe der Chopper wird ein Wellenlängenbereich von  $2 \text{ \AA} - 14 \text{ \AA}$  scharf definiert ausgewählt. Bei einer Wellenlänge von etwa  $4 \text{ \AA}$  tritt am polykristallinen Aluminium-Eintrittsfenster der Detektorröhre Bragg-Streuung auf.

- Intensitätsverteilung des Primärstrahls, um mögliche Schwankungen in  $I(\lambda)$  zu berücksichtigen.
- Sämtliche geometrische Faktoren wie Probenposition, Strahlgeometrie, Detektorposition und Choppereinstellung.
- Ballistische Korrektur aufgrund der Gravitation, die auf die Neutronen wirkt. Mit der Flugzeit von  $80,8 \text{ ms}$  für  $20 \text{ m}$  für Neutronen mit einer Wellenlänge von  $16 \text{ \AA}$  ergibt sich eine Abweichung von der horizontalen Position von  $y = \frac{1}{2}gt^2 = \frac{1}{2} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot (80,8 \text{ ms})^2 = 32,0 \text{ mm}$ . Werden dagegen Neutronen mit einer Wellenlänge von  $2 \text{ \AA}$  betrachtet, beträgt die Abweichung nur  $0,50 \text{ mm}$ , was deutlich kleiner als die Pixelgröße ist.
- Polarisation der Neutronen.

### 3. *Untersuchung magnetischer Eigenschaften mittels Neutronen-Reflektometrie*

## 4. Sputtersystem zur *in situ* Neutronen-Reflektometrie

Wie in der Einleitung (Kapitel 1) bereits erwähnt, ist durch den hohen Neutronenfluss des FRM II in Garching<sup>1</sup> Neutronen-Reflektometrie an dünnen Filmen möglich. Um die Reflektometrie-Messungen *in situ* direkt im Anschluss an die Filmdeposition durchführen zu können, wurde am Lehrstuhl für Experimentalphysik VI an der Universität Augsburg in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität München (Lehrstuhl E21) ein entsprechendes Depositionssystem entwickelt. Im Rahmen meiner Doktorarbeit wurde das bis dahin mechanisch und elektrisch aufgebaute System in einer Zusammenarbeit mit Mitarbeitern vom Lehrstuhl für Experimentalphysik VI, der TU München und dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht in Betrieb genommen. Hierzu wurde von mir u. a. die notwendige Steuersoftware entwickelt. Der folgende Abschnitt beschreibt die Grundzüge des Sputtersystems mit den entsprechenden Spezifikationen.

### 4.1. Aufbau des Sputtersystems

Abbildung 4.1 zeigt das fertige Sputtersystem, bevor erste Messungen am FRM II durchgeführt wurden. Das System besteht aus einer höhenverstellbaren Vakuumkammer, in der dünne Filme mittels Magnetron-Sputter-Deposition (Kapitel 2.1.2) hergestellt werden können. Bis zu drei verschiedene Prozessgase werden über ein Gas-Handling-System zur Verfügung gestellt. Die elektronischen Komponenten sind in einem Rack zusammengefasst. Die komplette Ansteuerung erfolgt mithilfe eines Computers. Da die Öffnung zur Experimentierkammer an der Beamline REFSANS nur etwa  $1\text{ m} \times 1\text{ m}$  beträgt (Abbildung 3.6), wurden die Vakuumkammer und alle nötigen Anbauten auf dieser maximal möglichen Grundfläche realisiert (Abbildung 4.2 (a)).

Da viele Materialien thermische Neutronen absorbieren und dadurch zum Teil aktiviert werden (Kapitel 3.2.1), musste dies bei der Materialauswahl berücksichtigt werden. So dürfen beispielsweise verwendete Stähle oder Magneten, die potentiell in Kontakt mit Neutronen geraten, kein Cobalt enthalten. Weiterhin waren Teile, die

---

<sup>1</sup>Der Fluss thermischer Neutronen in der Nähe des Brennelements beträgt laut Homepage des FRM II  $8 \cdot 10^{14} \text{ 1/cm}^2\text{s}$ . Von dort aus werden die Neutronen über Strahlrohre zu den Experimenten geleitet.

#### 4. Sputtersystem zur *in situ* Neutronen-Reflektometrie

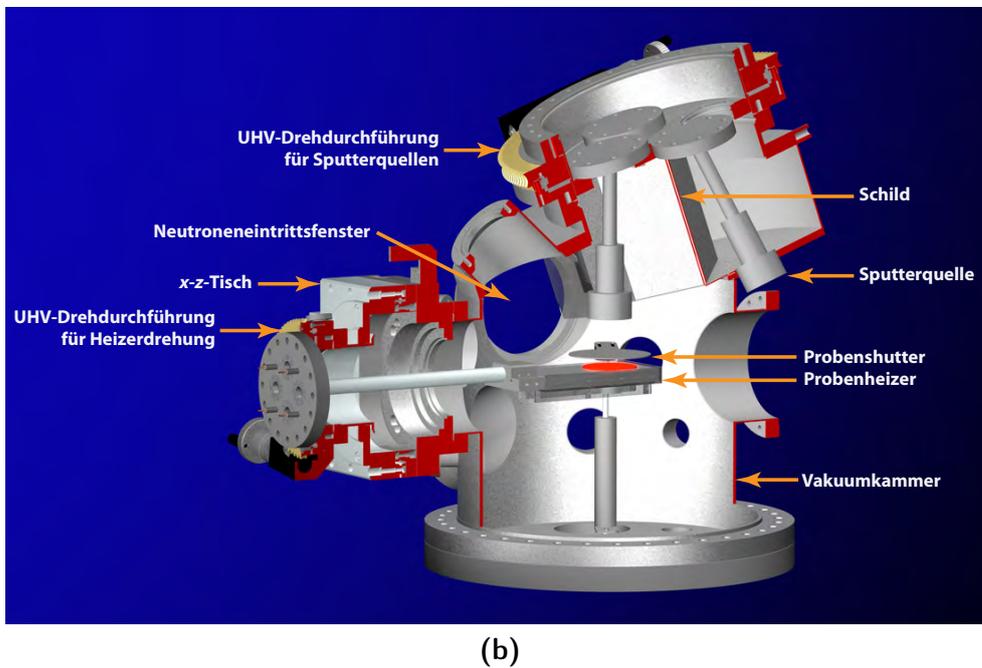
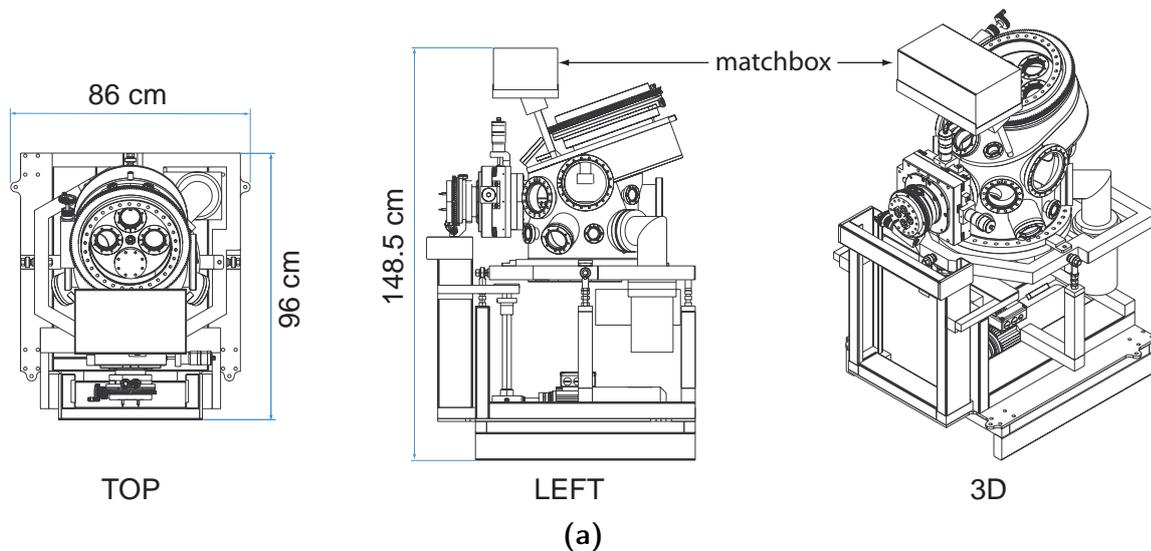


**Abbildung 4.1.:** Fotografie der ersten Ausbaustufe des Sputtersystems zur *in situ* Neutronen-Reflektometrie. Von links nach rechts: Gas-Handling-System zur Versorgung mit Prozessgasen, höhenverstellbare Vakuumkammer mit dem eigentlichen Sputtersystem, Elektronik-Rack und Steuercomputer. Die Grundfläche des Sputtersystems beträgt etwa  $1\text{ m} \times 1\text{ m}$ . (Foto Fotostudio Herzig.)

möglicherweise bestrahlt werden, mit neutronenabsorbierenden Materialien zu verkleiden. Bei den Bauteilen, die der Neutronenstrahl zu passieren hat, war auf eine möglichst geringe Absorption zu achten. So bestehen die Ein- und Austrittsfenster aus Bor-freiem Glas.

Abbildung 4.2 (a) zeigt technische Zeichnungen der höhenverstellbaren Sputterkammer in verschiedenen Ansichten mit den grundlegenden Maßen. In (b) wird eine Schnittzeichnung der eigentlichen Vakuumkammer des Sputtersystems mit dem zugehörigen Innenausbau gezeigt. In Anhang B befinden sich Konstruktionszeichnungen für den Bau der Vakuumkammer. Diese, die Drehdurchführungen und der  $x$ - $z$ -Tisch<sup>2</sup> wurden von der Firma VAb Vakuum-Anlagenbau GmbH [107] hergestellt. Die Vakuumkammer bzw. die Flansche bestehen aus den Cobalt-freien Edelstahlsorten 1.4404 bzw. 1.4306. Die drei gewinkelten Magnetron-Sputterquellen (Abbildung 4.2 (b)) stammen von der Firma MeiVac [82] und können 2"-Targets aufnehmen. Die Magneten des Magnetrons und zur Zentrierung des Targets sind ebenfalls Cobalt-frei. Die Sputterquellen sind an einer DN300CF-Drehdurchführung befestigt und können mit

<sup>2</sup>Die übliche Bezeichnung  $x$ - $y$ -Tisch wird nicht verwendet, da die Achsen, die mit dem Lineartisch angesteuert werden, bei REFSANS als  $x$  bzw.  $z$  bezeichnet werden.



**Abbildung 4.2.:** (a) Technische Zeichnungen des höhenverstellbaren Sputtersystems in der Drauf- und Seitenansicht sowie in einer 3D-Ansicht. (b) Schnittzeichnung der Vakuumkammer des Sputtersystems mit dem zugehörigen Innenausbau. In der Mitte der Kammer befindet sich der Probenheizer mit dem zugehörigen Probenshutter. Der an einer Welle befestigte Heizer kann mittels eines x-z-Tisches und einer UHV-Drehdurchführung bewegt werden. Die drei Magnetron-Sputterquellen und eine zusätzliche Position für ein Pyrometer können mithilfe einer oben an der Kammer angebrachten DN300CF-UHV-Drehdurchführung angefahren werden. Um eine Kontamination der nicht genutzten Sputterquellen und den daran installierten Targets zu verhindern, sind Schilde angebracht. Weiterhin ist das Neutroneneintrittsfenster zu sehen. (Zeichnung (a) von A. Schmehl, Zeichnung (b) von A. Schmehl und A. Herrnberger.)

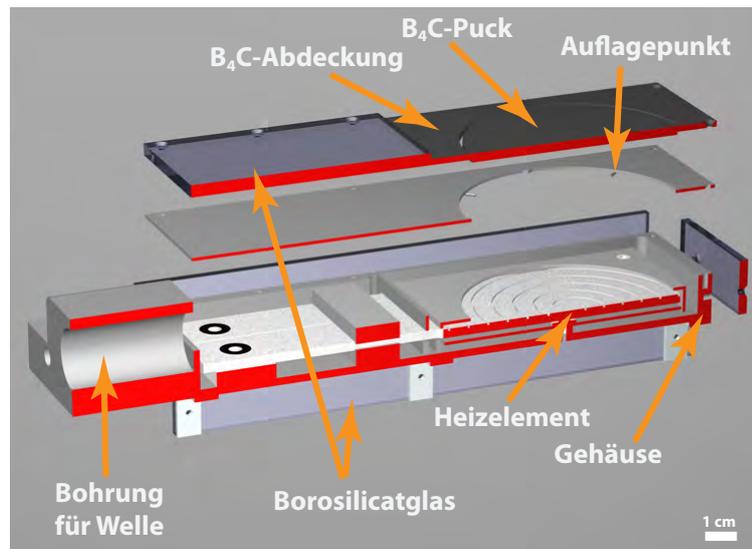
#### 4. Sputtersystem zur in situ Neutronen-Reflektometrie

dieser zur Depositionsposition bewegt werden. Es lassen sich somit nacheinander bis zu drei verschiedene Materialien deponieren, ohne das Vakuum zu brechen. Um eine Kontamination der nicht genutzten Targets zu verhindern, ist mittels Glasschilden aus Borosilicatglas (Borofloat 33 der Firma SCHOTT [108]) ein nahezu abgeschlossener Raum konstruiert worden. Der Bor-Anteil im Glas absorbiert eventuell einfallende Neutronen und schützt somit die nicht genutzten Sputterquellen zusätzlich vor Strahlung.

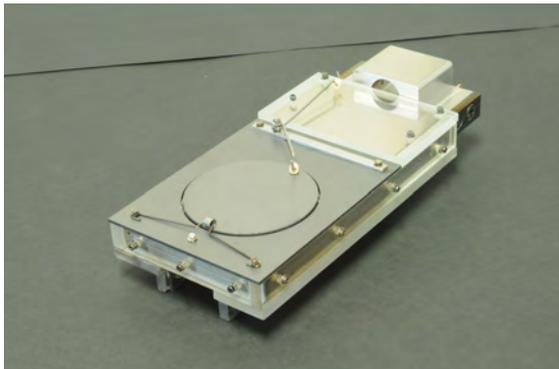
Während Abbildung 4.3 (a) eine schematische Darstellung des Aufbaus des Probenheizers zeigt, ist dieser komplett fertiggestellt in (b) fotografiert. In (c) ist eine Fotografie des in die Vakuumkammer eingebauten Heizers im laufenden Betrieb dargestellt. Bei dem eigentlichen Heizelement handelt es sich um ein Boralectric Heizelement (Tectra GmbH [109]). Dieses besteht aus einem resistiven Graphitkern und einer Ummanntelung aus Bornitrid (BN). Somit sind Temperaturen deutlich oberhalb von 800 °C möglich. Weiterhin ist BN neutronenabsorbierend. Durch eine bifilare Geometrie der Heizspirale wird sichergestellt, dass durch den Stromfluss durch das Heizelement das Magnetfeld an der Probenposition minimiert wird. Dadurch werden die Probe bzw. polarisierte Neutronen möglichst wenig beeinflusst. Mithilfe eines  $x$ - $z$ -Tisches, an den der Heizer über eine Welle angebracht ist, kann die Probenposition sowohl nach oben und unten als auch nach links und rechts bewegt werden. Der maximale Verfahrweg beträgt in jede Richtung 25 mm. Die DN100CF-Drehdurchführung, die auf dem  $x$ - $z$ -Tisch angebracht ist, ermöglicht die Drehung des Heizers, wodurch der Einfallswinkel  $\theta$  des Neutronenstrahls auf der Probe definiert wird (Abbildung 3.6). Die Drehdurchführungen und der  $x$ - $z$ -Tisch werden über Schrittmotoren (BRS368N130ABA bzw. BRS39AW270ABB der Firma Schneider Electric GmbH [110]) über die zugehörigen Schrittmotorsteuerungen (pdcx85 mit Netzteil ps400 der Firma BAUR Antriebe und Regelungen [111]) bewegt. Der Neutronenstrahl tritt durch das Eingangsfenster aus Bor-freiem Floatglas in die Kammer ein und an der gegenüberliegenden Seite wieder aus. Um einen möglichst großen Eintrittsbereich zu schaffen, wurde ein DN160-Flansch so bearbeitet, dass das Fenster mit einem Durchmesser von 164 mm auf einer Viton-Dichtung [112] aufliegt. Das Austrittsfenster ist baugleich zum Eintrittsfenster.

Die Vakuumkammer befindet sich auf einem umgebauten Hochhubwagen, durch den sie sich um etwa 22 cm in der Höhe verfahren lässt (Abbildung 4.4). Dieser kann von einem Drehstrommotor (DFT71D4/BMG/TF/VR/ES1S mit zugehöriger Ansteuerungselektronik der Firma SEW-EURODRIVE GmbH & Co KG [113]) über eine Kugelumlaufspindel in der Höhe verstellt werden. Die Montage der Vakuumkammer auf dem Hochhubwagen erfolgt über einen Halterahmen. Dieser kann über Gelenkköpfe und zugehörige Schrauben manuell in der Höhe verstellt werden. Durch die Auflage auf drei Punkten ist ebenfalls eine Ausnivellierung der Kammer möglich. Dies ist notwendig für eine waagrechte Ausrichtung der Probe in der Strahlebene.

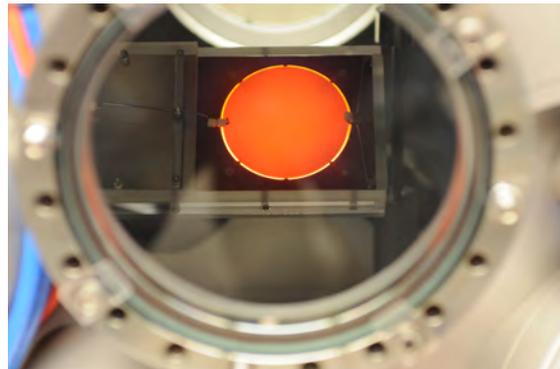
Zur Evakuierung der Vakuumkammer dient eine Serienschaltung aus einer Edwards XDS10 Scrollpumpe als Vorpumpe [114] und einer Turbomolekularpumpe (TMU 200 MP der Firma Pfeiffer Vacuum [115]) mit der zugehörigen Steuerungselektronik (TCM



(a)



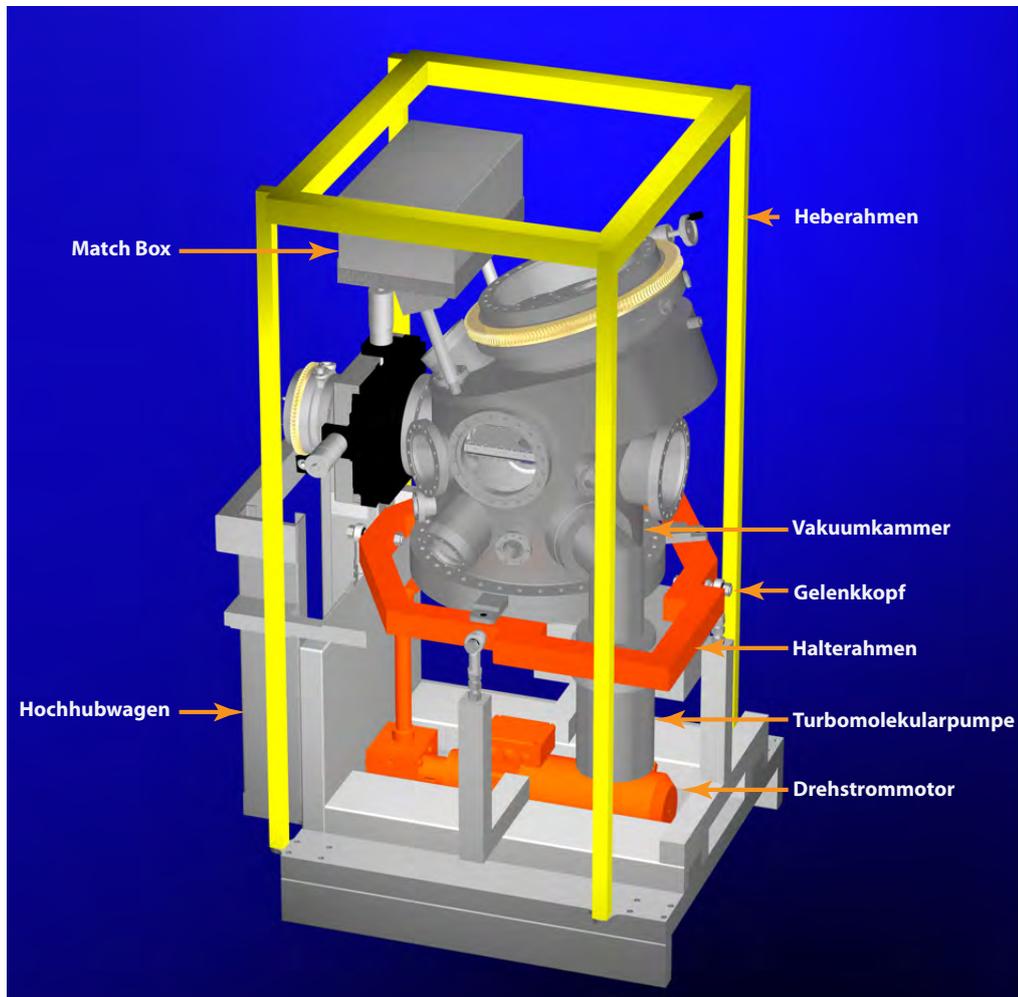
(b)



(c)

**Abbildung 4.3.:** (a) Schematische Darstellung des Aufbaus des Probenheizers. Das Heizelement ist in einem Gehäuse eingebaut. Zur Abschirmung der Neutronen wird Borosilicatglas bzw. eine  $B_4C$ -Abdeckung verwendet. Die Probe wird auf einen ebenfalls aus  $B_4C$  bestehenden Puck geklebt, der auf drei Auflagepunkte gelegt wird. Der Heizer wird über eine Welle in der Kammer montiert. (b) Fotografie des Probenheizers mit der Verspannvorrichtung zur Fixierung des  $B_4C$ -Pucks, dessen Durchmesser etwa 70 mm beträgt. (c) Fotografie des in der Vakuumkammer eingebauten Heizers. Die Temperatur des Pucks beträgt etwa  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . (Zeichnung (a) von A. Schmehl, Fotos (b) und (c) von K. Wiedenmann.)

#### 4. Sputtersystem zur in situ Neutronen-Reflektometrie



**Abbildung 4.4.:** Schematische Darstellung der montierten Vakuunkammer aus Abbildung 4.2 mittels eines Halterahmens auf einem umgebauten Hochhubwagen. Dieser kann mittels eines Drehstrommotors 22 cm in der Höhe verfahren werden. Die Kammer kann über drei Gelenkköpfe ausniveliert werden. Mittels des Heberahmens lässt sich die gesamte Anlage per Kran transportieren. Weiterhin ist die Turbomolekularpumpe und die Match Box, die für das rf-Sputtern benötigt wird, abgebildet. (Zeichnung von A. Schmehl und A. Herrnberger.)

1601). Zwischen der Turbomolekularpumpe und der Vakuumkammer befindet sich ein regelbares Plattenventil (Adaptive Pressure Controller Series 64.1 der Firma VAT Vakuumteile AG [116]). Durch öffnen bzw. schließen dieses Ventils kann die Turbomolekularpumpe von der Vakuumkammer an- bzw. abgekoppelt werden. Über ein Bypass-Ventil (pneumatisch angesteuertes UHV Eckventil Series 284 der Firma VAT Vakuumteile AG [116]) kann direkt durch die Scroll-Pumpe an der Vakuumkammer gepumpt werden. Von dieser Möglichkeit wird bei der Evakuierung von Raumdruck aus Gebrauch gemacht. Der Kammerenddruck beträgt etwa  $7 \cdot 10^{-7}$  mbar. Der Druck innerhalb der Vakuumkammer wird mithilfe von zwei Druckmessröhren bestimmt (Pfeiffer PKR 251 Full-Range-Messröhre und kapazitive Messröhre vom Typ CMR 364 [115]). Die erstgenannte kann durch die verwendeten zwei Messverfahren (Pirani und Kaltkathode) den kompletten Druckbereich von Raumdruck bis zum Enddruck anzeigen. Die kapazitive Messröhre hingegen misst nur Drücke im Bereich von  $10^{-3}$  mbar  $\leq p \leq 1$  mbar. Da die gemessenen Werte in diesem Bereich aber sehr genau sind, wird mit diesem Signal über das Plattenventil während des Sputtervorgangs auf einen vorgegebenen Druck in der Vakuumkammer geregelt.

Abbildung 4.5 zeigt des Elektronik-Rack. In diesem ist die notwendige Verschaltung für den Betrieb realisiert. Der zugehörige Stromlaufplan befindet sich in Anhang B. Weiterhin sind Peripherie-Geräte im Elektronik-Rack untergebracht:

- Bedienmonitor des regelbaren Plattenventils (VAT Adaptive Pressure Controller PM-5 [116]).
- Anzeigen für beide Druckmessröhren (Pfeiffer TPG 261 [115]).
- Steuerungselektronik der Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TCM 1601 [115]).
- Temperaturanzeige für ein Pyrometer (INFRATHERM IP 140 der Firma IMPAC Infrared GmbH [117]).
- USB-zu-RS232-Konverter, um 16 serielle Schnittstellen mittels eines USB-Ports ansprechen zu können (UPort 1610-16 der Firma Moxa [118]).
- Ein- und Ausschalter für die Elektronikkomponenten und den Drehstrommotor zum Anheben der Kammer sowie ein Not-Aus zur kompletten Abschaltung des Systems.
- Quarzschichtdickenmonitor SQM-160 der Firma Inficon [119].
- Zwei Gasflussmonitore PR 4000B der Firma MKS Instruments [120], mit denen die Gasflussregler MKS 1179 zur Versorgung der Vakuumkammer mit den Prozessgasen Argon bzw. Sauerstoff angesteuert werden.
- Gleichstromnetzteil GENESYS GEN 150-22 der Firma TDK-lambda [121] zur Versorgung des Probenheizers.

#### 4. Sputtersystem zur in situ Neutronen-Reflektometrie



**Abbildung 4.5.:** Fotografie des Elektronik-Racks. Es beinhaltet folgende Komponenten: das Bedienfeld des Pressure Controllers, die Druckanzeigen für beide Druckmessröhren, die Temperaturanzeige für ein Pyrometer, die Steuerelektronik der Turbomolekularpumpe, einen 16fach USB-zu-RS232-Konverter, das Anzeigegerät für einen Quarzschichtdickensensor, zwei Gasfluss-Monitore, ein Netzteil für den Betrieb des Heizers, Schalter und Anzeigen für die verwendeten Relais und je ein DC- und rf-Netzteil. Mithilfe von Schaltern lässt sich das System ein- und ausschalten. Weiterhin ist ein Not-Aus installiert. Seitlich sind Kabelaufrollvorrichtungen angebracht.

- Schalter und Anzeigen für folgende Instrumente: Direktes Einlassen von Sauerstoff bzw. Stickstoff in die Vakuumkammer, Aktivierung des Gasflusses für die Gasflussmonitore für Sauerstoff bzw. Argon, Schalten des Bypass-Ventils und Betätigung des Shutters. Geschaltet wird über eine PCI-Relais-Karte (Kolter Electronic [122]). Über einen Wahlschalter kann entweder direkt mit den vorhandenen Schaltern oder per Software geschaltet werden.
- DC-Netzteil HUETTINGER TruePlasma DC3001 [123] für das DC-Sputtern.
- rf-Generator HUETTINGER PFG 600 RF [123] für das rf-Sputtern. Das Ausgangssignal wird zum Anpassungsnetzwerk (Match Box) PFM 1500 A [123] geleitet, das aufgrund einer möglichst kurzen Kabellänge zur Sputterquelle direkt an der Vakuumkammer montiert ist (Abbildung 4.4).
- Zwischen den beiden oben genannten Netzteilen befinden sich Kontrollanzeigen, die die Freigabe des Sputtersystems zu Messungen bzw. die Freigabe von REFSANS zu Arbeiten an der Kammer anzeigen.

## 4.2. Ansteuerung des Sputtersystems

Da während einer Messung aufgrund der Strahlenbelastung kein Zutritt zur Experimentierkammer an REFSANS gegeben ist, muss die gesamte Anlage ferngesteuert werden. Dies kann zum einen (teilweise) über das Elektronikrack getätigt werden. Dieses befindet sich außerhalb der Experimentierkammer der Beamline, was durch entsprechend lange Kabel ( $\approx 10$  m) möglich ist. Zum anderen kann das komplette System mittels eines Computers angesteuert werden.

Im Rahmen meiner Doktorarbeit wurde dazu eine Software über das grafische Programmiersystem LabView von National Instruments [124] entwickelt. Abbildung 4.6 zeigt die Benutzeroberfläche der aktuellen Version der Software, in die bereits Funktionen der zweiten Ausbaustufe integriert sind (Kapitel 5.3). Von der Benutzeroberfläche aus sind die Anzeigen für die Rotationsfrequenz der Turbomolekularpumpe, der Druck, die Temperatur der Probe, die Position des Plattenventils, die  $x$ -,  $z$ - und  $\theta$ -Positionen des Heizers, die aktuell installierten Targets, die Position der DN300CF-Drehdurchführung und die aktuellen Schaltzustände der Ventile ablesbar. Weiterhin können letztere direkt betätigt, die Pumpen ein- und ausschaltet, der Arbeitsmodus des Plattenventils und die entsprechenden Sollwerte eingestellt und die Gasflussregler bedient werden. Die Anzeigen werden durch das Auslesen der entsprechenden Geräte fortwährend aktualisiert. Weiterhin können Unterprogramme gestartet werden, die zusätzliche Funktionen bereitstellen. Dies sind:

- Einstellen des Winkels  $\theta$  des Probenheizers.
- Einstellung der  $x$ - bzw. der  $z$ -Position des Probenheizers.

#### 4. Sputtersystem zur in situ Neutronen-Reflektometrie

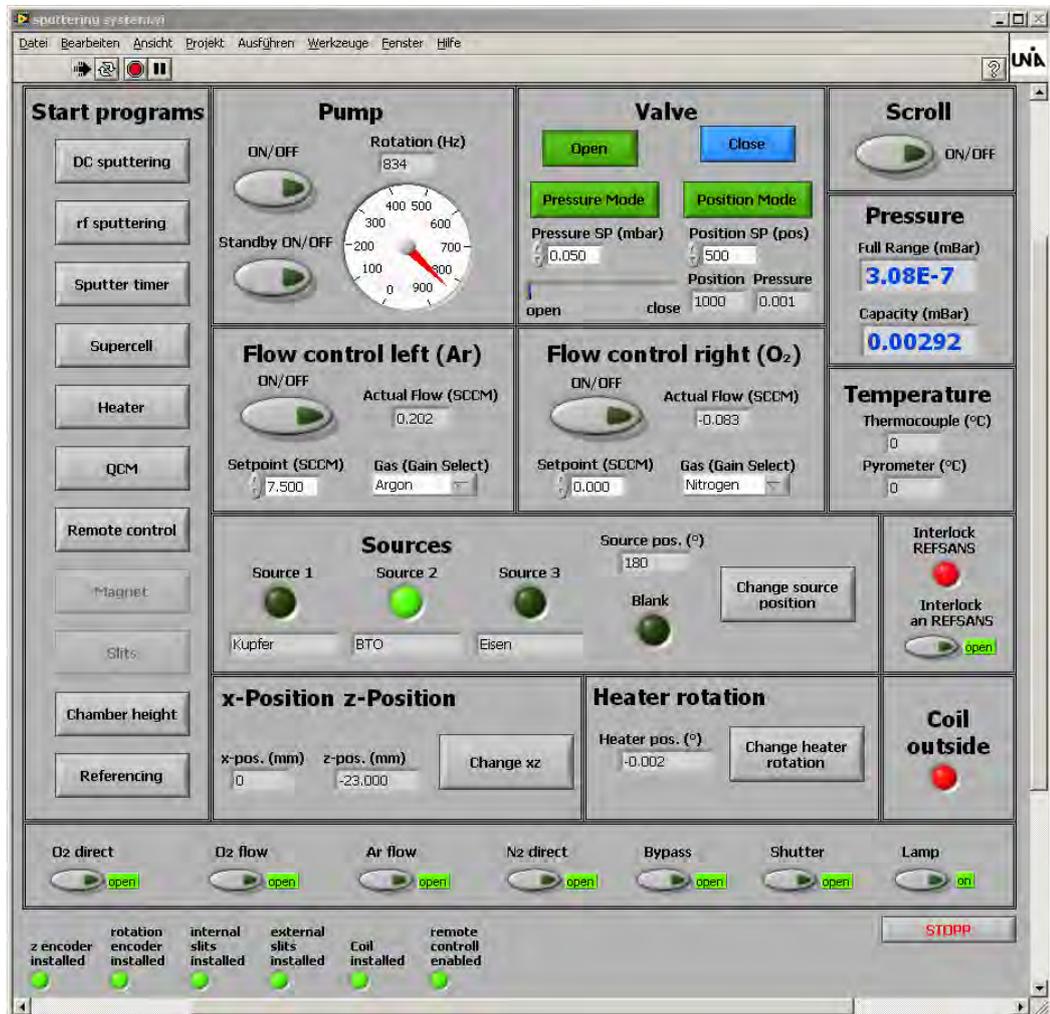


Abbildung 4.6.: Benutzeroberfläche der Software zur Ansteuerung des Sputtersystems. Mit den grauen rechteckigen Schaltelementen können weitere Unterprogramme geöffnet werden, wobei ausgegraute Bedienelemente auf ein bereits geöffnetes Unterprogramm hindeuten. Weiterhin sind Anzeigeelemente vorhanden, die wichtige Parameter fortlaufend auslesen. Häufig benötigte Funktionen können ebenfalls direkt von der Benutzeroberfläche aus betätigt werden.

- Änderung der installierten Targets und Anfahren der Positionen der Sputterquellen.
- Verschiedene Programme zur Ansteuerung des Heizers: PID-Regler,<sup>3</sup> manuelle Einstellung des anliegenden Stroms bzw. Durchfahren einer Heizersequenz.
- DC-Sputtern.
- rf-Sputtern.
- Ein Sputtertimer, der bei einer vorgegebenen Sputterzeit bzw. bei vorgegebener Sputterrate und Filmdicke den Probenshutter automatisch entsprechend der benötigten Depositionszeit betätigt.
- Messung der Rate bzw. der deponierten Schichtdicke über den Quarzschichtdickenmonitor.
- Höhenverstellung der gesamten Kammer.
- Referenzierung des gesamten Systems.
- Ein- bzw. Ausfahren der Spule und Einstellung des Spulenstroms (Kapitel 5.3.2).
- Ansteuerung der *in situ* und der *ex situ* Blendensysteme (Kapitel 5.3.1).
- Fernsteuerung durch REFSANS (Kapitel 5.3.4).
- Programm zum automatischen Sputtern von Multilagen.

Eine wichtige Funktion der Software ist die Verhinderung von Zusammenstößen von fahrbaren Komponenten. Da der zur Verfügung stehende Raum sehr begrenzt ist, können Kollisionen beispielsweise des Heizers mit Sputterquellen auftreten. Sämtliche Kollisionsmöglichkeiten wurden durch die Software ausgeschlossen, sodass eine sichere Bedienung gewährleistet ist.

Die Software sichert sämtliche Positionsangaben auf der Festplatte, sodass bei einem Neustart auf sie zurückgegriffen werden kann. So ist jederzeit bekannt, in welchem Zustand sich die einzelnen Elemente befinden, sodass ebenfalls Kollisionen ausgeschlossen sind. Grundsätzliche Einstellungen lassen sich weiterhin mittels Konfigurationsdateien vornehmen.

Die Gerätschaften wurden, so weit verfügbar, mit einer seriellen Schnittstelle angeschafft. Über USB-zu-RS232-Konverter werden sämtliche RS-232-Schnittstellen über einen USB-Anschluss an den Rechner angeschlossen. Einzig der Drehstrommotor zur Höhenverstellung der Kammer wird über einen CAN-Bus und einen zugehörigen CAN-zu-USB-Konverter angesteuert.

---

<sup>3</sup>Das PID-Heizerprogramm wurde von Benjamin Förg im Rahmen einer Bachelorarbeit programmiert. Für den Einsatz am Sputtersystem wurde es entsprechend modifiziert.

#### 4. Sputtersystem zur in situ Neutronen-Reflektometrie

Im Rahmen der Programmierung wurden sämtliche Geräte entsprechend ihrer Kommunikationsprotokolle mithilfe von LabView angesprochen und ihre spezifischen Funktionalitäten in die Gesamtsoftware integriert. Der Programmcode wird aufgrund des sehr großen Umfangs nicht gezeigt.

## 5. Inbetriebnahme und Verbesserung des Sputtersystems

Nach der mechanischen und elektrischen Fertigstellung des Sputtersystems wurden im Rahmen der Softwareprogrammierung alle Systemkomponenten auf ihre Funktion getestet. Weiterhin wurde das System, soweit ohne Neutronenstrahl möglich, charakterisiert. Neben dem maximalen Ausnutzen des zur Verfügung stehenden Raumes für Bewegungen der Apparaturen innerhalb der Vakuumkammer (Kapitel 4.2) wurden u. a. auch Sputterraten mithilfe des QCM und die PID-Parameter des Probenheizers mittels einer Sprungantwort ermittelt.

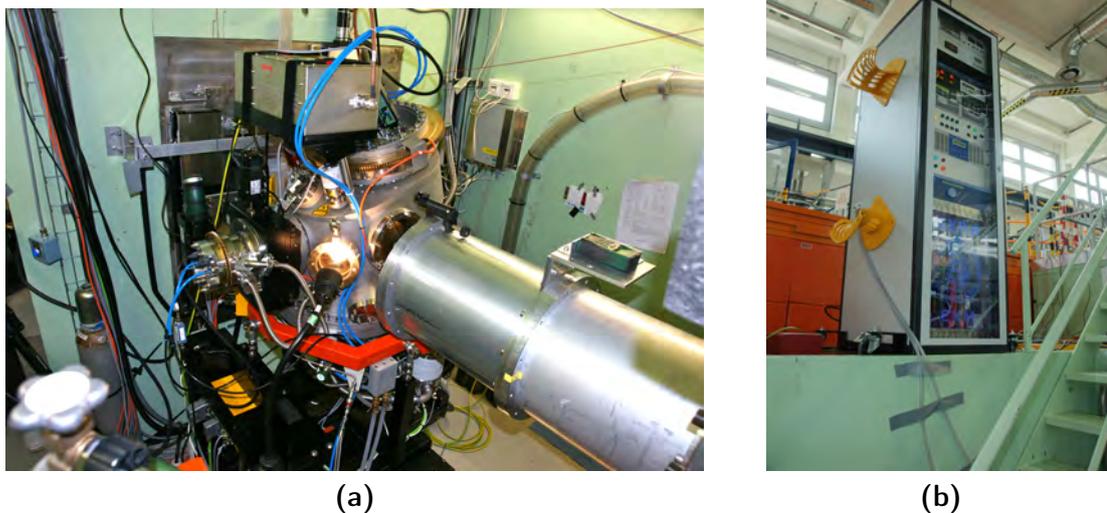
Nach dem Wachstum diverser Filme und der somit gezeigten erfolgreichen Inbetriebnahme in Augsburg, wurde das gesamte Sputtersystem an den FRM II verbracht. Dort konnte es innerhalb weniger Stunden komplett an der Beamline REFSANS aufgebaut werden. Die Abbildungen 5.1 (a) und (b) zeigen das Sputtersystem in der Experimentierkammer von REFSANS bzw. das Elektronikrack auf dem Strahlengang der Beamline.

Im Anschluss an den Aufbau wurde das komplette System in Zusammenarbeit mit Dr. Andreas Schmehl und Alexander Herrnberger, sowie Dr. Jean-Francois Moulin, Martin Haese-Seiller und Matthias Pomm vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht getestet. Durch den Transport waren keine funktionellen Beeinträchtigungen erkennbar. Die Probenposition wurde mithilfe eines spekularen Peaks eines Si(001)-Substrats (Durchmesser 2") ermittelt.<sup>1</sup> Zur Justage der Probe im Neutronenstrahl wurde zuerst der Probenheizer so lange in  $z$ -Richtung bewegt, bis der Primärstrahl auf die halbe Intensität abgeschwächt war. Im Anschluss daran wurde der Probenheizer gedreht, um einen spekularen Peak im Bereich der Totalreflexion zu erzeugen. Diese Prozedur musste mehrfach wiederholt werden, da die Probenposition anfänglich nicht bekannt war. Weiterhin wurde festgestellt, dass bei der Rotation des Heizers ( $\theta$ -Achse), die über einen Schneckenantrieb ausgeführt ist, ein Spiel von etwa  $0,43^\circ$  beim Richtungswechsel auftritt. Dieses wurde bei den folgenden Drehungen stets berücksichtigt.

Nach der jeweiligen Ermittlung der Probenpositionen für neu eingebaute Substrate wurden verschiedene Reflektometrie-Messungen durchgeführt, um das System zu charakterisieren. Dies wurde mit unterschiedlichen Substraten ((001)- bzw. (111)-orientiertes Si sowie  $\text{NdGaO}_3(110)$ ) und verschiedenen aufgesputterten Schichten durchgeführt (Fe, Cr, Ni bzw.  $\text{La}_{0,067}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ ). Als optimale Substratgröße stellte sich

---

<sup>1</sup>Das Substrat wurde mittels langsam trocknendem Leitsilber (Plano G3303A [125]) auf einen Borcarbid-Puck (ESK Ceramics [126]) geklebt, der auf den Probenheizer aufgelegt und mit einer Verspannvorrichtung fixiert wurde (Abbildung 4.3).



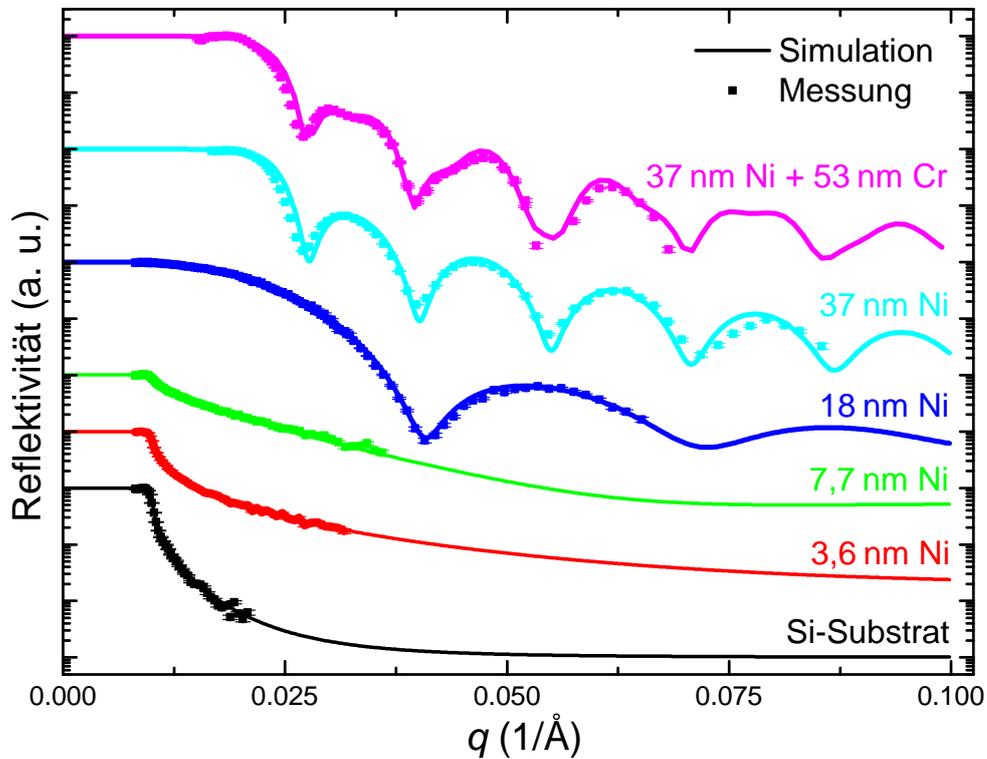
**Abbildung 5.1.:** Fotografien des Sputtersystems in der Experimentierkammer der Beamline REFSANS (a) und des Elektronikracks auf dem Strahlengang der Beamline (b). (Fotos J. Mannhart.)

20 mm  $\times$  20 mm heraus. Hier ist eine gleichmäßige Ausleuchtung der Probe möglich und die Schichtdicken der deponierten Filme sind über die komplette Probe nahezu homogen.

## 5.1. Wachstum von Ni-Cr-Multilagen

Um zu zeigen, dass die *in situ* Neutronen-Reflektometrie auch an Multilagen funktioniert, wurden auf ein Si(001)-Substrat von mir und von Dr. Wolfgang Kreuzpaintner sukzessive Ni-Schichten aufgesputtert. Zwischen den Depositionen wurden von uns in Zusammenarbeit mit Dr. Jean-Francois Moulin und Martin Haese-Seiller jeweils die Reflektivitäten gemessen. Schließlich wurde eine Cr-Schicht aufgebracht, um zu zeigen, dass auch Multilagen aus unterschiedlichen Materialien mithilfe der *in situ* Neutronen-Reflektometrie untersucht werden können.

Das im Ultraschall mit Aceton und Isopropanol gereinigte Si(001)-Substrat (20 mm  $\times$  20 mm) wurde mittels Leitsilber auf den B<sub>4</sub>C-Puck geklebt. Nach einer Trockenzeit von etwa einer halben Stunde wurde dieser in die Vakuumkammer eingebaut und die Probe im Strahl justiert. Daran anschließend wurde die Reflektivität des Si-Substrats in Abhängigkeit des Streuvektors bestimmt (Abbildung 5.2). Der gemessene kritische Wellenvektor  $q_c = 0,00967 \text{ 1/\AA}$  für das Substrat ist etwas kleiner als der für Silizium  $q_{c\text{Si}} = 0,0102 \text{ 1/\AA}$  nach Gleichung 2.17 berechnete. Dazu wurde die Atomdichte  $\rho = 5,00 \cdot 10^{28} \text{ 1/m}^3$  und die Streulänge  $b = 4,15 \text{ fm}$  angenommen [92]. Der Grund für



**Abbildung 5.2.:** Gemessene und simulierte Neutronen-Reflektivitäten von Nickel/Chrom-Multilagen auf einem Si-Substrat in Abhängigkeit des Impulsübertrags. Nach der Messung der Reflektivität des Si-Substrats wurden sukzessive weitere Schichten aufgewachsen und jeweils die Neutronen-Reflektivität gemessen. Auf die vier Ni-Schichten folgte schließlich eine Cr-Schicht. Mit steigender Ni-Schichtdicke ist eine Verschiebung des kritischen Impulsübertrags zu höheren Winkeln sowie das Erscheinen von Dickenoszillationen zu erkennen. Die Quadrate geben die Messpunkte an, die Linien die Simulation, die von Dr. W. Kreuzpaintner mithilfe von Parratt32 durchgeführt wurde.

## 5. Inbetriebnahme und Verbesserung des Sputtersystems

die Abweichung von etwa 5% dürfte in der Ungenauigkeit der Bestimmung des Streuwinkels  $\theta$  liegen (Kapitel 5.2). Nicht erklärbar ist die Abweichung durch das sich an Luft immer bildende  $\text{SiO}_2$  an der Oberfläche des Si-Wafers. Dessen kritischer Winkel  $q_{\text{cSiO}_2} = 0,0141 \text{ 1/\AA}$  ist größer als der von Si, sodass eine Verschiebung zu größeren Werten zu erwarten wäre. Aufgrund der geringen Schichtdicke  $d_{\text{SiO}_2} \approx 1 \text{ nm}$  wäre aber keine Auswirkung auf den kritischen Winkel zu erwarten.

Im Anschluss daran wurden verschiedene Ni-Schichten mittels rf-Sputtern bei folgenden Parametern aufgebracht:  $P_{\text{rf}} = 25 \text{ W}$ ,  $p = 0,01 \text{ mbar}$ ,  $\text{Ar-flow} = 1,5 \text{ SCCM}$  und  $z = -15 \text{ mm}$ . Bei einer vorher bestimmten Rate von etwa  $0,41 \text{ \AA/s}$  wurde bei einer Depositionszeit von  $t_{\text{D}} = 122 \text{ s}$  eine nominelle Dicke von  $5 \text{ nm}$  erwartet. Tabelle 5.1 gibt die Schichtabfolge der gesputterten Schichten mit den jeweiligen nominellen Dicken und den aus den Neutronen-Reflektometrie-Daten ermittelten realen Schichtdicken wieder.

Schicht Nr.	Material	Nominelle Film Dicke	Gemessene Film Dicke
1	Ni	5 nm	3,60 nm
2	Ni	5 nm	4,05 nm
3	Ni	10 nm	10,4 nm
4	Ni	20 nm	19,2 nm
5	Cr	–	53,5 nm

**Tabelle 5.1.:** Nominelle und mittels Neutronen-Reflektometrie bestimmte Film dicken einer Ni-Cr-Multilage. Für Cr wurden im Vorfeld keine Sputterraten bestimmt.

Abbildung 5.2 zeigt die aufgenommenen Reflektivitätskurven (Punkte) und die zugehörigen Simulationen (Linien), die von Dr. Wolfgang Kreuzpaintner mithilfe des Programms Parratt32 [95] vorgenommen wurden. Für die erste Schicht, die deutlich dünner ist, als es nominell zu erwarten wäre, stellt man keine Verschiebung des kritischen Streuvektors fest. Da dieser für Ni deutlich größer ist als für Si, wäre eine solche zu erwarten ( $q_{\text{cNi}} = 0,0218 \text{ 1/\AA}$  [92]). Aufgrund der sehr geringen Schichtdicke ist eine Verschiebung aber noch nicht zu beobachten. Wie nach Gleichung 2.16 zu erwarten ist, sinkt allerdings die Reflektivität beim gleichen Streuvektor aufgrund der Ni-Schicht weniger stark ab, als die des Si-Substrats.

Dieser Trend setzt sich bei der zweiten Ni-Schicht fort. Nach einer weiteren Deposition von nominell  $10 \text{ nm}$  ( $t = 244 \text{ s}$ ) sind bei einer bestimmten Gesamtdicke der Ni-Schicht von  $18 \text{ nm}$  Dickenoszillationen erkennbar. Nach dem nochmaligen Aufputtern von nominell  $20 \text{ nm}$  Ni ( $t = 488 \text{ s}$ ) erreicht auch der kritische Streuvektor mit  $q_{\text{c}} = 0,021 \text{ 1/\AA}$  den theoretisch berechneten Wert.

Wie man an Tabelle 5.1 erkennt, werden die nominellen Schichtdicken bei den ersten beiden Ni-Lagen nicht erreicht. Der Grund dafür dürfte das Abdampfen von deponiertem Material vom auf der Substratoberfläche befindlichen  $\text{SiO}_2$  sein. Die vorher ermittelte Depositionsrate wird erst bei einer Film Dicke von etwa  $10 \text{ nm}$  erreicht.

Zur Untersuchung von Heterostrukturen bestehend aus verschiedenen Materialien wurde schließlich, ebenfalls *in situ*, Cr auf die Ni-Schichten deponiert. Die Sputterparameter waren  $P_{DC} = 25 \text{ W}$ ,  $p = 0,01 \text{ mbar}$ ,  $\text{Ar-flow} = 2,0 \text{ SCCM}$ ,  $z = -15 \text{ mm}$  und  $t_D = 214 \text{ s}$ , woraus sich eine Schichtdicke von  $53 \text{ nm}$  ergab. In Abbildung 5.2 ist die deutliche Veränderung der Reflektivität zu erkennen. Die gemessene Kurve stimmt sehr gut mit der Simulation überein. Aufgrund des geringeren kritischen Impulsübertrags von Cr ( $q_{c_{Cr}} = 0,0123 \text{ 1/\AA}$ ) im Vergleich zu Ni wird ein zweiter kritischer Winkel erwartet. Da nicht für genügend kleine Impulsüberträge gemessen wurde, ist dieser in den Messdaten aber nicht sichtbar.

Während der ersten Strahlzeit an REFSANS konnte gezeigt werden, dass die *in situ* Neutronen-Reflektometrie an gesputterten Schichten prinzipiell gut funktioniert. Auch die Messzeiten zur Charakterisierung der Schichten sind in einem annehmbaren Rahmen. So wurden zur Generierung der ersten drei Messkurven in Abbildung 5.2 jeweils 60 Minuten bei einem Einfallswinkel von  $\theta = 0,39^\circ$  gemessen. Für die weiteren Kurven wurde zusätzlich ein zweiter Winkel bei  $\theta = 1^\circ$  eingestellt, wofür Messzeiten im Bereich von 10 Stunden verwendet wurden. Diese vermeintlich lange Messzeit ist durch den starken Abfall der Reflektivität für große Winkel nach Gleichung 2.16 zu erklären. Da aber dünne Filme untersucht wurden, sind diese Zeiten annehmbar.

Während dieser ersten Strahlzeit an REFSANS wurden für das Sputtersystem allerdings auch Optimierungs- und Erweiterungsmöglichkeiten identifiziert, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

## 5.2. Identifizierte Verbesserungsmaßnahmen

Bei den Messungen, insbesondere beim Einrichten der Probe, ist eine fehlende Kommunikationsmöglichkeit zwischen den Steuerrechnern des Sputtersystems und der Beamline sehr hinderlich. So mussten zum Justieren der Probe im Strahl immer mindestens zwei Personen anwesend sein, eine am Steuerrechner des Sputtersystems um Fahrbefehle in  $x$ -,  $z$ - oder  $\theta$ -Richtung auszuführen, die von der anderen Person am REFSANS-Rechner vorgegeben wurden. Eine direkte Möglichkeit, die es REFSANS erlaubt, die genannten Richtungen selbstständig anzusteuern, würde den Zeit- und Personalaufwand deutlich reduzieren.

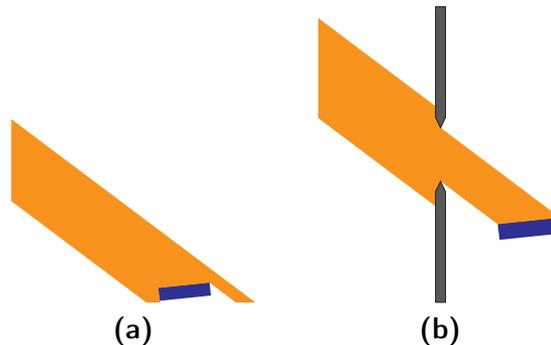
Weiterhin wurde, wie bereits erwähnt, bei der Drehung des Probenheizers ( $\theta$ -Richtung) ein Spiel im Schneckenantrieb festgestellt. Dieses erzeugt bei nötigen Richtungswechseln große Unsicherheiten im tatsächlichen Einfallswinkel  $\theta$  und damit im Impulsübertrag  $q$  (Gleichung 2.15). Für eine exakte Auswertung der Reflektometriedaten sollte der Einfallswinkel aber möglichst genau bekannt sein. Die nötige Genauigkeit liegt im Bereich von etwa  $0,003^\circ$ . Daher ist eine exakte Auslesung der  $\theta$ -Position nötig.

## 5. Inbetriebnahme und Verbesserung des Sputtersystems

Weiterhin ist eine gute Wiederholgenauigkeit beim Anfahren der  $z$ -Position des Probenheizers wichtig. Um die richtige Höhe im Strahlengang zu finden, sind Scans in dieser Bewegungsrichtung nötig. Nach der Identifizierung der richtigen Position sollte diese möglichst genau angefahren werden, auch wenn nach dem Sputtern einer Schicht bei einer anderen Höhe dorthin zurückgekehrt werden soll. Um dies zu erreichen, ist ebenfalls eine Auslesung der  $z$ -Position von großem Nutzen.

Um mit polarisierten Neutronen messen zu können, ist eine Aufmagnetisierung der Probe zur Ausrichtung von Domänen für eine definierte magnetische Streuung nötig. Weiterhin ist, wie bereits in Kapitel 3.2.3 erwähnt, ein Führungsfeld nötig, damit ein polarisierter Neutronenstrahl seine Polarisation nicht verliert.

Für möglichst exakte Messungen ist eine genaue Definition der Neutronenstrahlgeometrie nötig. Dieser sollte so geformt sein, dass er die Probe möglichst komplett ausleuchtet, aber auch nicht überleuchtet. Dies kann durch das Anbringen von Blenden erreicht werden, die je nach Einfallswinkel  $\theta$  geöffnet werden müssen. Abbildung 5.3 zeigt die Situation eines zu großen Strahlquerschnitts, der die Probe überleuchtet (a) und als Abhilfemaßnahme die Anbringung eines Blendensystems, das die überschüssigen Neutronen ausblendet (b). Da die Divergenz des Strahls mit zunehmender Flugstrecke zunimmt und auch gravitative Einflüsse vorhanden sind, sollte diese Strahleingrenzung möglichst nahe an der Probe stattfinden.



**Abbildung 5.3.:** Schematische Darstellung eines Strahls (orange), der eine Probe (blau) überleuchtet (a) und die Anwendung eines Blendensystems zur Einschränkung desselben, sodass die Probe genau ausgeleuchtet wird (b).

Aufgrund des geringen Wirkungsquerschnitts der Neutronen wird nur ein Bruchteil von ihnen an der Probe reflektiert und steht als spekularer Peak zur Verfügung. Die restlichen Neutronen des Primärstrahls passieren die Probe ohne Wechselwirkung und gelangen ebenfalls zum Detektor.<sup>2</sup> Da das Signal des Primärstrahls meist einige Größenordnungen intensiver als das des spekularen Peaks ist, sollte ersterer möglichst ausgeblendet werden.

<sup>2</sup>Durch das Anheben der Detektorröhre kann der Primärstrahl auch ausgeblendet werden. Dies ist aber nur bei größeren Winkeln  $\theta$  möglich.

Verbesserungsbedarf wurde auch an der Probenposition identifiziert. So liegt die Probe bei Verwendung von Substraten mit einer für Si-Wafer typischen Dicke von 0,25 mm leicht unterhalb der B<sub>4</sub>C-Abdeckung des Heizergehäuses (Abbildung 4.3). Um die Probe bei sehr kleinen Einfallswinkeln messen zu können, sollte diese leicht erhaben sein.

Schließlich war die diffuse Streuung, die das gewünschte spekulare Messsignal überlagert, deutlich erhöht im Vergleich zu Messungen mit dem üblicherweise genutzten Goniometer. Die größten Beiträge dazu liefern wohl besputterte Fenster und der besputterte Probenhalter. Der letztere Beitrag wird insbesondere durch das Überleuchten der Probe verstärkt.

## 5.3. Realisierung von Verbesserungen in einer zweiten Ausbaustufe

Die im vorherigen Abschnitt genannten Verbesserungsmöglichkeiten wurden in einer zweiten Ausbaustufe des Sputtersystems umgesetzt. Im Folgenden werden die einzelnen Maßnahmen erläutert. Die Konstruktionen wurden von Dr. habil. Andreas Schmehl und Dipl. Ing. (FH) Alexander Herrnberger unter meiner Mitwirkung ausgeführt. Die dazu erforderlichen Designspezifikationen wurden mit Dr. Jean-Francois Moulin, Prof. Dr. Peter Böni und Prof. Dr. Jochen Mannhart abgestimmt. Die Einbindung der neuen Komponenten in die Software sowie die nötigen Anpassungen daran aufgrund veränderter geometrischer Verhältnisse wurden von mir realisiert.

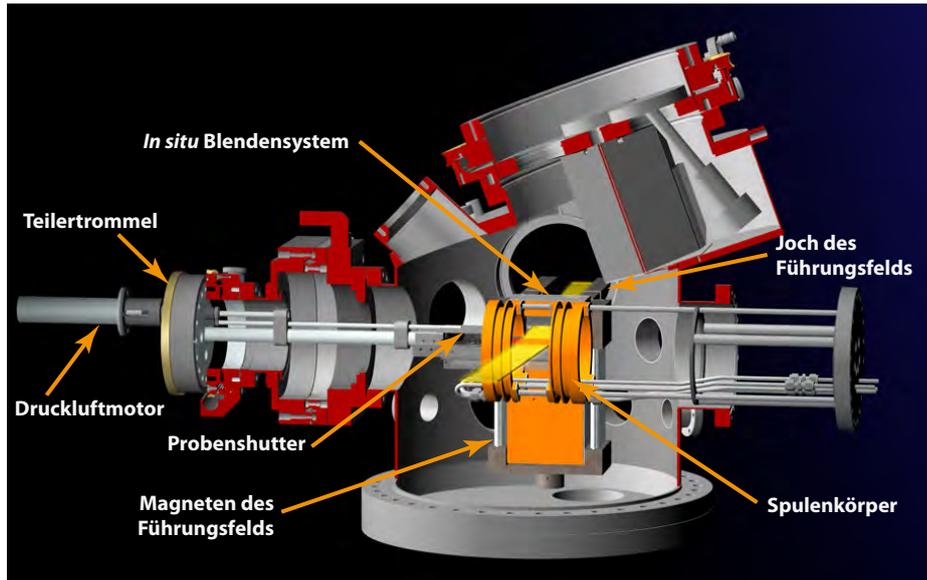
Abbildung 5.4 zeigt eine Schnittzeichnung der Vakuumkammer in der zweiten Ausbaustufe, bei der einige Elemente realisiert sind, die im weiteren Verlauf dieses Abschnitts beschrieben werden. Da zusätzliche Elektronikkomponenten für die zweite Ausbaustufe erforderlich waren, wurde ein weiteres Elektronik-Rack aufgebaut (Abbildung 5.5).

### 5.3.1. Blendensysteme

#### *In situ* Blendensystem vor der Probe

Zur genauen Ausleuchtung der Probe mit dem Neutronenstrahl wurde ein Blendensystem entwickelt, das den Neutronenstrahl genau definiert einschränken kann. Da es sich möglichst nahe an der Probe befinden sollte, wurde es *in situ* realisiert. Abbildung 5.6 (a) stellt das Blendensystem schematisch dar. Eine Fotografie des fertigen Systems mit der aktiven Kühlung und dem Joch für das Führungsfeld für die Neutronen zeigt Abbildung 5.6 (b).

Für ein Blendensystem ist die genau definierte Abschattung des Strahl von großer Bedeutung. Bei dem realisierten System wurde dies mit Shutterblättern aus Borcarbid



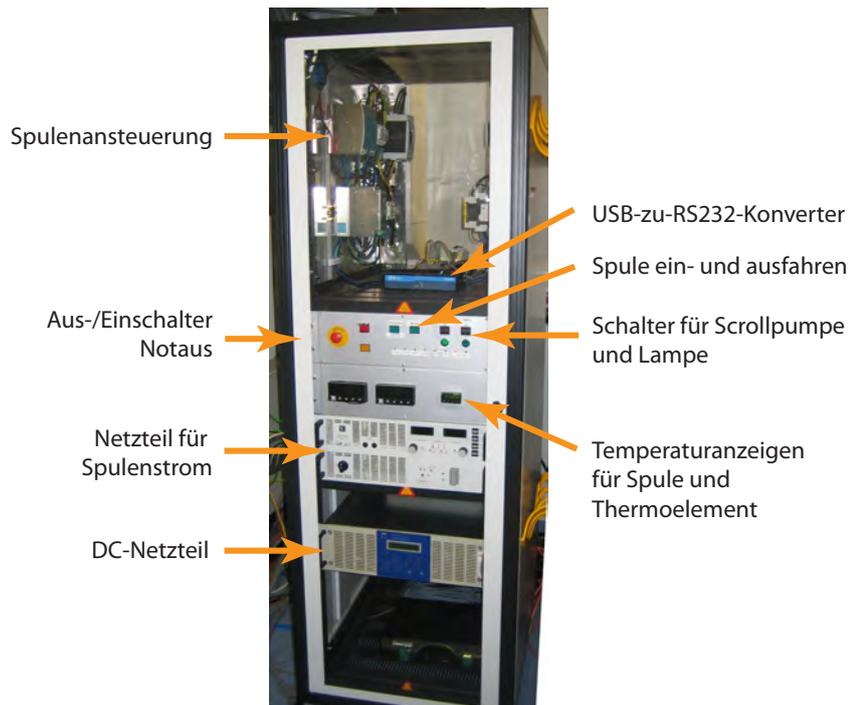
**Abbildung 5.4.:** Schnittzeichnung der zweiten Ausbaustufe des Sputtersystems mit dem *in situ* Blendensystem (Kapitel 5.3.1), das einen Teil des Führungsfeldes (Kapitel 5.3.6) enthält, der Teilungstrommel zur exakten Auslesung der Heizerdrehung (Kapitel 5.3.3), der Helmholtz-Spule (Kapitel 5.3.2) und dem umgebauten Probenshutter, der von einem Druckluftmotor angetrieben wird (Kapitel 5.3.7). (Zeichnung von A. Herrnberger und A. Schmehl.)

( $B_4C$ ) erreicht. Trotz großer Härte und Sprödigkeit lassen sich definierte Schneiden erzeugen. Die Lieferung und die Bearbeitung des Materials wurde von der Firma ESK Ceramics [126] durchgeführt. Die an einem Schlitten befestigten Shutterblätter (rot in Abbildung 5.6 (a)) werden jeweils von Laufschienen (grün) geführt. Die exakte Positionierung erfolgt über vakuumtaugliche Schrittmotoren (blau) (Zaber Technologies T-NA08A50-S [127]) mit einem Verfahrweg von 50 mm. Diese bieten eine Wiederholgenauigkeit von  $8 \mu\text{m}$ . Die Ansteuerung erfolgt jeweils über eine RS232-Schnittstelle. Verfahren werden die Shutterblätter über ein im Rahmen meiner Doktorarbeit erstelltes LabView-Programm, das in die in Kapitel 4.2 vorgestellte Software integriert wurde.

Da sich das Blendensystem sehr nahe an der Probe befindet, werden die Bauteile durch die Strahlungshitze des Probenheizers sehr stark aufgeheizt. Dies geht deutlich über den spezifizierten Temperaturbereich von  $50^\circ\text{C}$  hinaus. Daher ist die Abschirmung der Wärmestrahlung mittels eines aktiv gekühlten Kupferschildes (Abbildung 5.6 (b)) notwendig.

Die Höhe des Blendensystems wurde so gewählt, dass sich die Strahlhöhe möglichst in der Mitte des Fahrbereichs der Shutterblätter befindet, um den dynamischen Bereich so groß wie möglich zu gestalten. Zu Beginn einer Messzeit muss das Blendensystem eingemessen werden. Dazu werden sowohl das untere als auch das obere Shutterblatt exakt auf die Probenhöhe bei einer Probendrehung von  $\theta = 0^\circ$  eingestellt. Somit wird

### 5.3. Realisierung von Verbesserungen in einer zweiten Ausbaustufe



**Abbildung 5.5.:** Fotografie des zweiten Elektronik-Racks, das im Rahmen der zweiten Ausbaustufe aufgebaut wurde. Es befinden sich darin verschiedene Elektronikkomponenten zur Ansteuerung sowie zum Ein- und Ausfahren der Spule. Weiterhin sind Anzeigen zum Auslesen der Temperaturen der beiden Spulenkörper sowie eines Thermoelements vorhanden. Neben einem weiteren USB-zu-RS232-Konverter ist auch Platz für ein zusätzliches DC-Sputter-Netzteil.

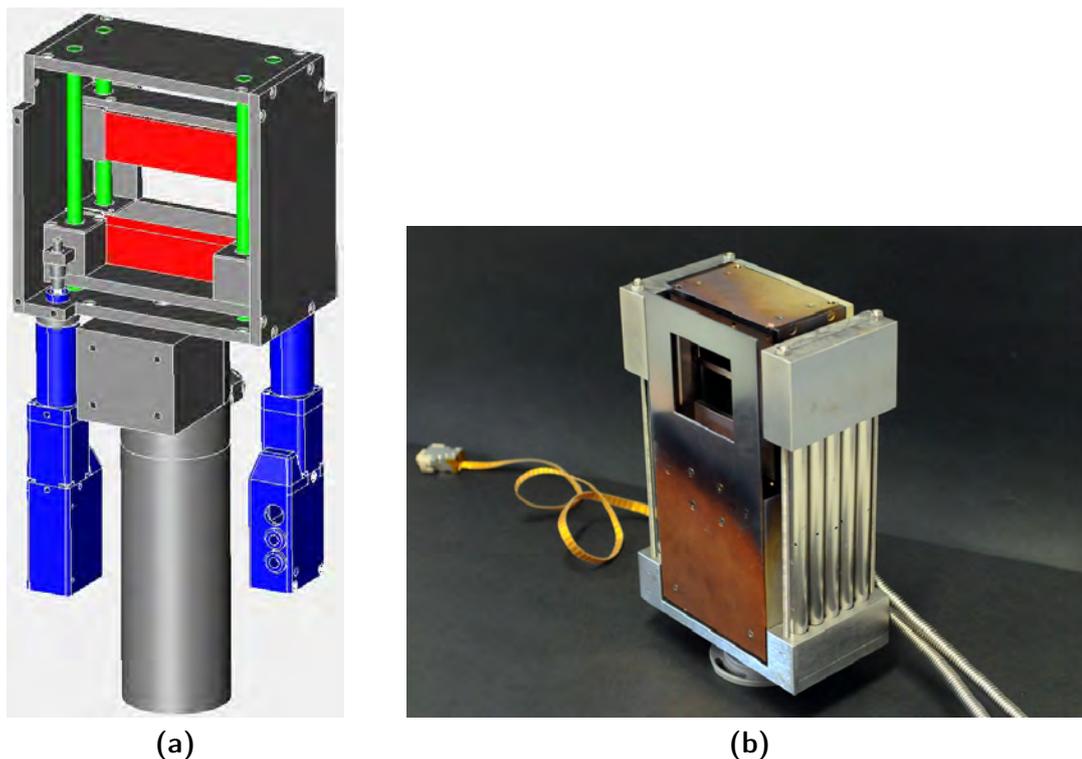
der Strahl komplett ausgeblendet. Im Messbetrieb wird eine symmetrische Öffnung angewendet, d. h. das obere und das untere Shutterblatt werden jeweils um denselben Verfahrensweg geöffnet bzw. geschlossen. Somit wird die Probe, die sich in der Mitte der Drehachse befindet, gleichmäßig ausgeleuchtet. Da sich beim Einbau einer Probe die Höhe minimal ändern kann, ist eine Überprüfung der Einstellung nach jedem Probenwechsel notwendig.

Die vertikale Einschränkung des Strahls wird durch ein Blendensystem an REFSANS durchgeführt. Weiterhin wurde am Eintrittsfenster ein speziell zugeschnittenes Cadmium-Blech montiert, das den Strahl zusätzlich einengt.

#### **Ex situ Blendensystem hinter der Probe**

Da nur ein geringer Teil der Neutronen an der Probe reflektiert wird und der restliche Primärstrahl ohne Wechselwirkung zum Detektor gelangt, sollte dieser durch ein Blendensystem hinter der Probe ausgeblendet werden. Je größer der Abstand zwischen

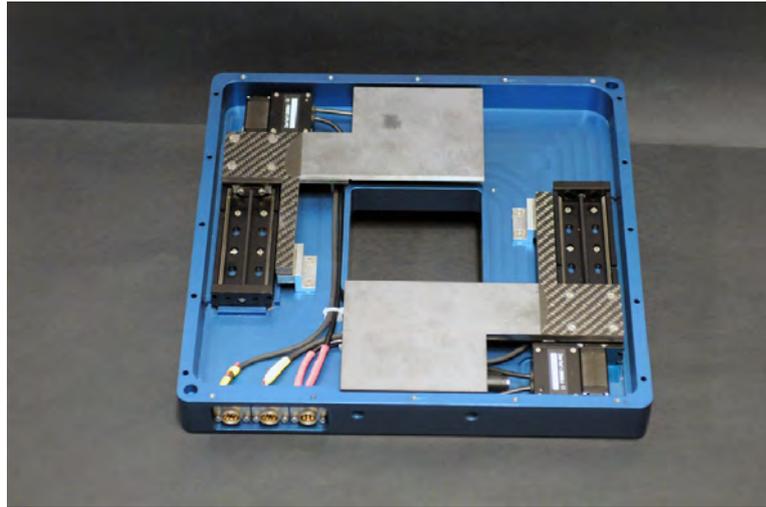
## 5. Inbetriebnahme und Verbesserung des Sputtersystems



**Abbildung 5.6.:** (a) Schematische Darstellung des *in situ* Blendensystems ohne die Frontabdeckung und das Cu-Hitzeschild. Die beiden rot dargestellten B<sub>4</sub>C-Shutterblätter werden über Schrittmotoren (blau) bewegt. Dadurch lässt sich durch eine bestimmte Öffnung der Strahl genau definieren. (b) Fotografie des fertigen Blendensystems mit Kupfer-Hitzeschild und aktiver Kühlung. Um das Blendensystem ist ein Teil des Jochs für das Führungsfeld für polarisierte Neutronen angebracht (Kapitel 5.3.6). Das Anschlusskabel zur Ansteuerung der Schrittmotoren und die Kühlwasserschläuche sind ebenfalls abgebildet. (Zeichnung (a) von A. Schmehl und A. Herrnberger, Foto (b) von K. Wiedenmann.)

der Probe und dem Blendensystem ist, desto besser kann zwischen dem spekularen Peak und dem Primärstrahl unterschieden werden. Daher wurde dieses Blendensystem *ex situ* ausgeführt.

Abbildung 5.7 zeigt das geöffnete Aluminiumgehäuse des *ex situ* Blendensystems. Analog zu dem oben beschriebenen *in situ* Blendensystem sind die Shutterblätter ebenfalls aus B<sub>4</sub>C [126] gefertigt. Die Anbringung an die Lineartische (Zaber Technologies T-LSM100A [127]) mit einem Verfahrweg von 100 mm erfolgt durch Halter, die aus kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff (Carbon-Werke Weißgerber [128]) gefertigt sind. Die Wiederholgenauigkeit der Lineartische beträgt 16  $\mu\text{m}$ . Deren Ansteuerung erfolgt ebenfalls mittels RS232-Schnittstelle mithilfe eines LabView-Programms, das ebenfalls in die Software zur Ansteuerung des gesamten Sputtersystems integriert wurde.



**Abbildung 5.7.:** Fotografie des *ex situ* Blendensystems. In einem Aluminiumgehäuse befinden sich die beiden Linearschlitten mit einem Verfahrweg von 100 mm. Diese bewegen die auf kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff geklebten B<sub>4</sub>C-Shutterblätter. (Foto K. Wiedenmann.)

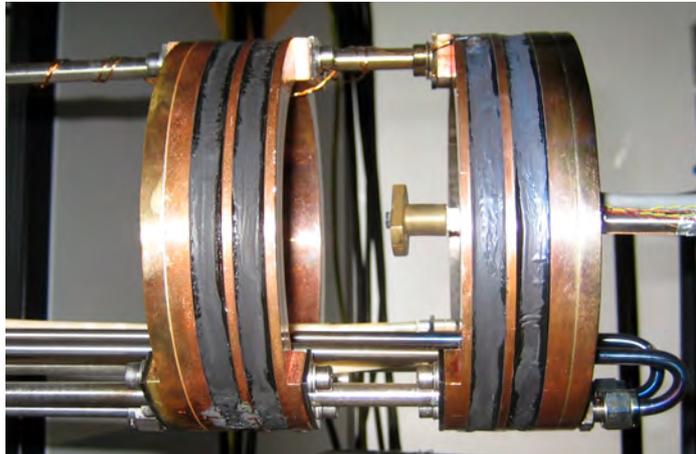
Um die Positionierungsgenauigkeit zu erhöhen, wurden zusätzlich Encoder installiert. Die Glasmaßstäbe (Dr. Johannes Heidenhain GmbH LIDA 503 [129]) mit einer Referenzmarke zur absoluten Positionierung wurden hinter die Halter für die Shutterblätter geklebt. Abtastköpfe (Heidenhain LIDA 583 [129]) lesen das Positionssignal aus und übertragen es an eine externe Interface-Box (Heidenhain EIB 741 [129]). Diese kann mittels TCP/IP-Protokoll ausgelesen und daraus die exakte Position bestimmt werden. Dadurch lässt sich die Positionierungsgenauigkeit der einzelnen Shutterblätter auf etwa 5  $\mu\text{m}$  verbessern.

Auch das *ex situ* Blendensystem muss zu Beginn einer Strahlzeit kalibriert werden. Hier wird analog zum oben beschriebenen Verfahren die Strahlposition ermittelt. Im Messbetrieb wird das untere Shutterblatt genutzt, um den Primärstrahl auszublenzen. Dazu wird dieses so weit nach oben gefahren, bis der Primärstrahl und mögliche diffuse Streuung ausgeblendet sind. Das obere Shutterblatt wird so weit nach unten gefahren, bis ebenfalls die diffuse Streuung zufriedenstellend abgeschattet ist. Somit wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich verbessert.

Beim Start der Software wird eine Initialisierung durchgeführt. Dazu werden sowohl die Schrittmotoren des *in situ* als auch des *ex situ* Blendensystems in ihre jeweilige Nullpositionen gefahren, die durch Hall-Sensoren definiert sind. Durch deren Ungenauigkeit sind die angegebenen Wiederholungsgenauigkeit definiert. Beim *ex situ* Blendensystem werden zusätzlich die Encoder initialisiert. Dazu werden die Blendenblätter solange bewegt, bis die Referenzmarke erreicht ist. Aufgrund der sich nun ergebenden absoluten Positionierungsmöglichkeit wird ein definierter Nullpunkt angefahren. Nach der Initialisierungsprozedur sind die einzelnen Shutterblätter mit den angegebenen Genauigkeiten verfahrbar (8  $\mu\text{m}$  beim *in situ* bzw. 5  $\mu\text{m}$  beim *ex situ* Blendensystem).

### 5.3.2. Helmholtz-Spule

Für Messungen mit polarisierten Neutronen ist eine Aufmagnetisierung der Probe nötig. Wie in den Kapiteln 3.2.2 und 3.2.3 gezeigt, muss das Magnetfeld parallel zur Filmebene ausgerichtet sein. Um die Feldstärke veränderbar zu gestalten, wurde ein Helmholtz-Doppelspulenpaar entwickelt, das Abbildung 5.8 zeigt.

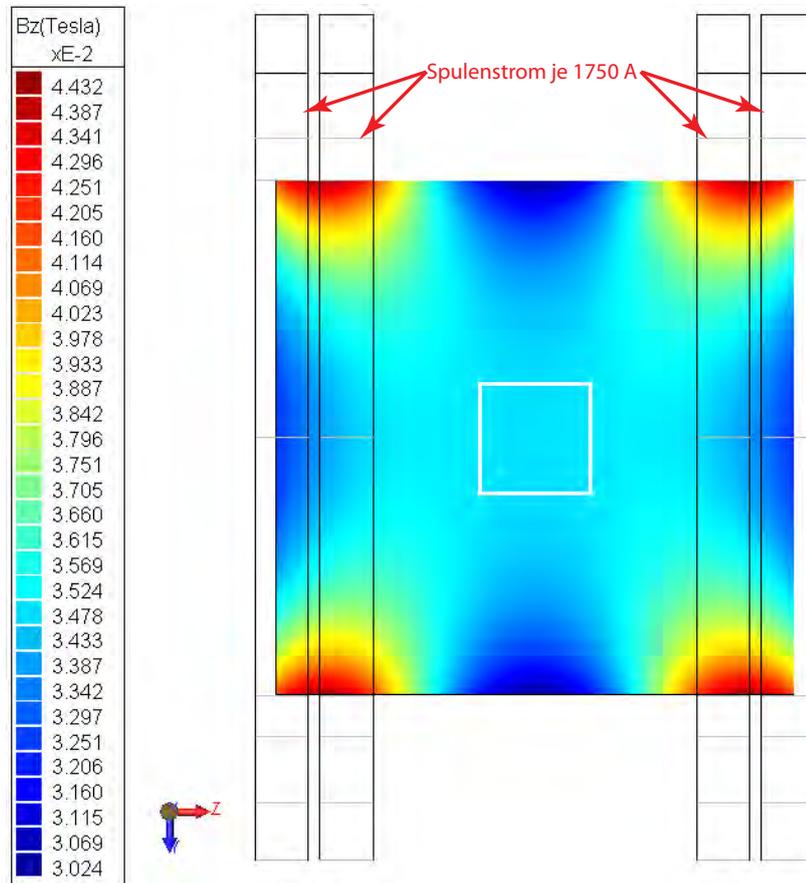


**Abbildung 5.8.:** Fotografie des Helmholtz-Spulenpaares. Auf beiden Spulenkörpern befinden sich jeweils zwei aus 56 Windungen bestehende Spulen. Diese sind zum Spulenkörper hin vergossen. Es befindet sich jeweils ein Pt-100-Tempersensoren an jedem Spulenkörper. Unten sind die Kühlwasserleitungen durchgeführt. In der Mitte der Spule ist ein Hall-Sensor zu sehen, mit dem die Feldverteilung gemessen wurde. Der Innendurchmesser der Spulenkörper beträgt 11,5 cm, deren Abstand zueinander 5,5 cm.

Aufgrund der beengten Platzverhältnisse in der Vakuumkammer musste etwas von der Helmholtz-Geometrie abgewichen werden, bei der der Radius der einzelnen Spulen gleich deren Abstand zueinander ist. Bei der gebauten Spule wurde ein mittlerer Radius der Kupferwindungen von 6,8 cm realisiert, während der Abstand in der Mitte zwischen den beiden Wicklungen 8,5 cm beträgt. Abbildung 5.9 zeigt eine von Dr. Stefan Meir durchgeführte Simulation der magnetischen Flussdichte in einer mittig liegenden Ebene durch die Spule. Daraus ist ersichtlich, dass die magnetische Flussdichte um weniger als 3 % über die gesamte Probe hinweg variiert. Somit kann das an die Probe angelegte Magnetfeld als konstant angesehen werden, trotz der Abweichung von der Helmholtz-Geometrie.

Die Windungen der Spule wurden aus einem Kupferband der Stärke 0,1 mm und einer Breite von 9 mm gewickelt. Das Kupferband ist einseitig mit einer Kaptonfolie (Dicke 23  $\mu\text{m}$ ) laminiert, deren Breite 9,1 mm beträgt (Bezug bei der Firma High Precision Foils [131]). Durch diesen Überlapp werden Kurzschlüsse einzelner Windungen verhindert. Es wurden für jede der vier Spulen 56 Windungen gewickelt. Die Verwendung

### 5.3. Realisierung von Verbesserungen in einer zweiten Ausbaustufe



**Abbildung 5.9.:** Simulation der magnetischen Flussdichte in einer waagrecht Ebene, die die Spule in der Mitte schneidet. Dazu wurde die verwendete Geometrie sowie ein Gesamtstrom von 1750 A pro Spule angenommen. Das weiße Quadrat stellt die Probenposition der 20 mm  $\times$  20 mm großen Probe dar. Wie aus der Farbcodierung der berechneten Feldwerte ersichtlich ist, variiert die magnetische Flussdichte an der Probe um weniger als  $0,1 \cdot 10^{-2} \text{ T} = 10 \text{ G}$  bei einem Absolutwert von 360 G. Die Simulation wurde von Stefan Meir mit der Software Amperes von INTEGRATED Engineering Software [130] durchgeführt.

## 5. Inbetriebnahme und Verbesserung des Sputtersystems

des Kupferbandes bringt zwei Vorteile im Gegensatz zu dem sonst üblichen Kupferlackdraht. Zum einen ist die Rauffüllung größer, sodass bei der gleichen Stromdichte im Kupfer ein stärkeres Magnetfeld aufgrund des höheren Stroms erzeugt wird. Weiterhin ist der thermische Kontakt zwischen den einzelnen Windungen deutlich besser, da ein Flächen- anstatt eines Punktkontakts vorliegt. Somit lässt sich die Abwärme besser abführen und ein Betrieb bei höheren Stromstärken wird möglich.

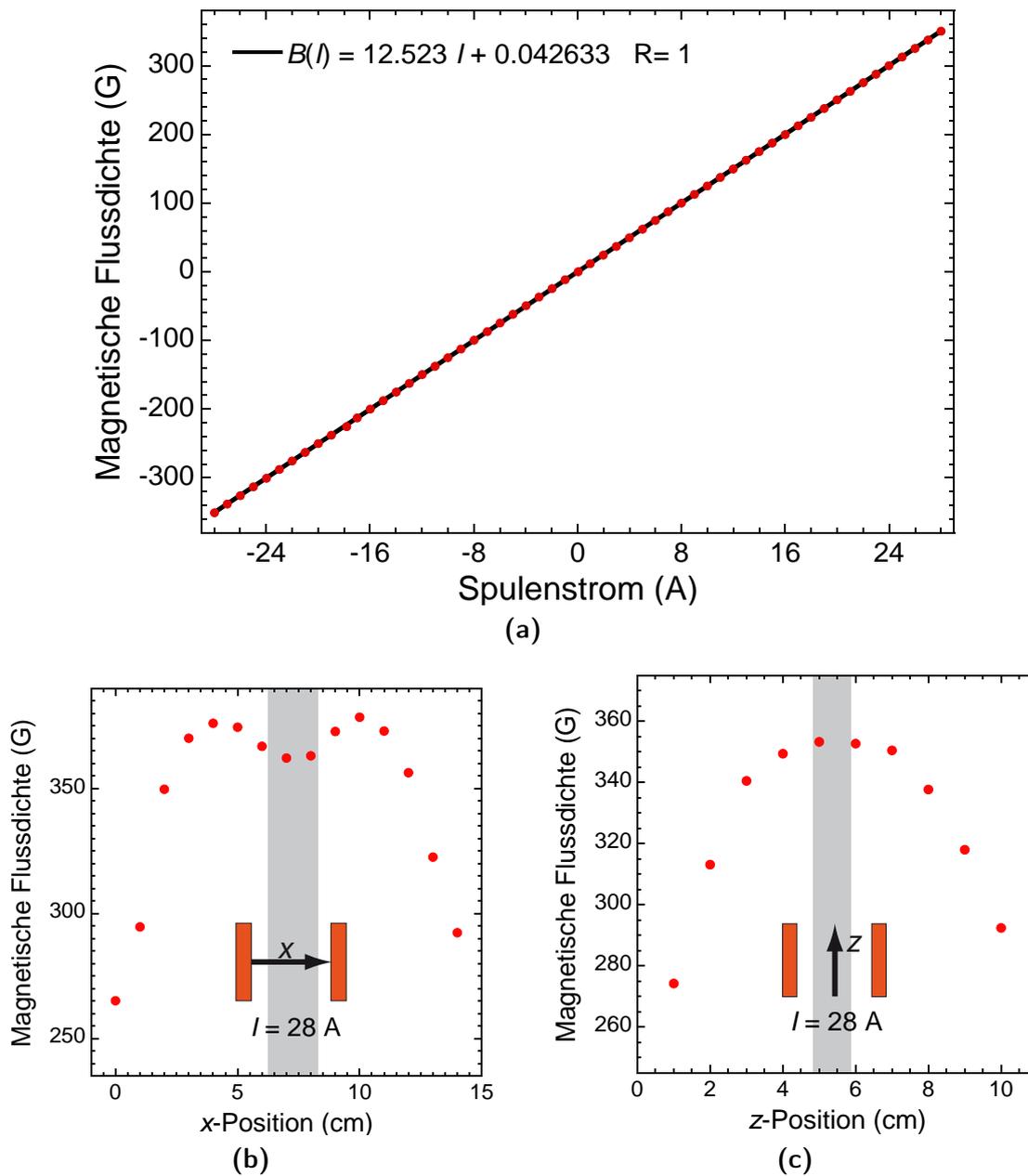
Zur Abführung der Abwärme wurden die Spulen in einem eigens entwickelten Vakuumvergussverfahren mit der Epoxid-Vergussmasse STYCAST 2850 FT Catalyst 9 vergossen [132]. Diese Vergussmasse besitzt eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit sowie sehr gute isolierende Eigenschaften. Weiterhin ist eine dauerhafte Temperaturbelastung von 130 °C zulässig. Durch das Vergießen wurde eine Wärmebrücke zwischen den Kupferwindungen und den aktiv mit Wasser gekühlten Spulenkörpern hergestellt. Dazu wurden die Ränder der 10 mm breiten Ausfräsung mit der Vergussmasse ausgefüllt. Weiterhin wurde die oberste Lage mit demselben Material bestrichen, um einen Kurzschluss durch gesputterte Metalle zu verhindern. Zur Kontrolle der Temperatur wurden jeweils an die weiter vom Kühlwasserverlauf entfernten Spulen Pt-100-Messfühler in direktem Kontakt zur Kupferwicklung aufgeklebt. Ausgelesen werden diese jeweils mittels eines Grenzwertgebers (Newport Electronics i833-c24 [133]). Dieser ist so programmiert, dass bei der Überschreitung von 130 °C an mindestens einer der beiden Spulen das Netzteil für den Spulenstrom (EA-PS 9300-50 von dfm-select [134]) sofort abgeschaltet wird. Durch eine weitere externe Beschaltung wird dies auch erreicht, falls der Kühlwasserfluss zu gering ist.

Das Helmholtz-Spulenpaar kann aus der Kammer aus- bzw. in sie eingefahren werden. Dies ist nötig, um Filme deponieren zu können. Mit ausgefahrener Spule ist der Fahrbereich des Probenheizers deutlich größer, wodurch größere Abstände zwischen der Sputterquelle und dem Substrat möglich sind. Weiterhin würde das Sputter-Plasma auch ohne ein angelegtes Magnetfeld durch die Spule beeinflusst werden. Die in Abbildung 5.8 gezeigte Spule wurde daher über eine UHV-Lineardurchführung (LD 160 der Firma VAb [107]) ein- und ausfahrbar gemacht. Das Netzteil zur Ansteuerung des Motors (EPH Electronics 16841112B04/3058 [135]), die zugehörige Beschaltung und eine weitere Relais-Karte (Conrad 8fach Relaiskarte 197730 [136]) zum Schalten per Computer sind im zweiten Elektronik-Rack (Abbildung 5.5) untergebracht.

Durch das Anbringen entsprechender Sicherheitsschalter und durch die Erweiterung der Software wurde sichergestellt, dass trotz der nun noch zusätzlich beengten Platzverhältnisse innerhalb der Vakuumkammer keine Kollisionen möglich sind. Das sichere Ein- und Ausfahren, das Anlegen des Spulenstroms sowie das Auslesen der Temperatursensoren wurde in einem Unterprogramm der Ansteuerungssoftware realisiert (Kapitel 4.2). Um die Richtung des erzeugten Magnetfelds umkehren zu können, lässt sich der Spulenstrom umpolen.

Die erreichbare magnetische Flussdichte wurde in Bezug auf die räumliche Ausdehnung sowie die Stärke mittels einer Hall-Sonde (Lakeshore HGCA-3020 [137]) vermessen (Abbildung 5.8). Abbildung 5.10 (a) zeigt die Abhängigkeit der magnetischen

### 5.3. Realisierung von Verbesserungen in einer zweiten Ausbaustufe



**Abbildung 5.10.:** (a) Messung der magnetischen Flussdichte in Abhängigkeit des Spulenstroms durch die Helmholtz-Spule. Die Hall-Sonde war in der Mitte der Spule positioniert (Abbildung 5.8). (b) Messung der magnetischen Flussdichte in Abhängigkeit der Position entlang der Feldrichtung ( $x$ -Position) und senkrecht (c) dazu ( $z$ -Position). Die grau hinterlegten Bereiche geben die möglichen Probenpositionen an. Die  $x$ -Position ist fest vorgegeben während die Messposition in  $z$ -Richtung variiert werden kann.

## 5. Inbetriebnahme und Verbesserung des Sputtersystems

Flussdichte an der Probenposition in der Mitte der Spule. Weiterhin ist die Richtungsabhängigkeit sowohl parallel zur Feldrichtung (b) als auch senkrecht dazu (c) gezeigt. Die erreichbare magnetische Flussdichte hängt linear vom angelegten Spulenstrom ab. Mit den Werten aus einem linearen Fit lässt sich das angelegte Magnetfeld berechnen zu

$$B(I) = 12.5 \cdot I \text{ G}, \quad (5.1)$$

wobei der Strom  $I$  in A anzugeben ist. Beim maximal möglichen Strom von 28 A wird eine elektrische Leistung von etwa 1500 W umgesetzt.

In  $x$ -Richtung ist die Probenposition fest vorgegeben durch den geometrischen Aufbau von Spule und Probenheizer. Der entsprechende Bereich ist in Abbildung 5.10 (b) grau hinterlegt. Man erkennt eine maximale Variation des Magnetfelds an der Probenposition von 10 G. Dies wurde auch so simuliert (Abbildung 5.9). In  $z$ -Richtung, in der die Probe bewegt werden kann, ist das Magnetfeld im möglichen Fahrbereich ebenfalls nahezu konstant (Variation deutlich weniger als 10 G). In Abbildung 5.10 (c) ist dieser Bereich ebenfalls grau hinterlegt. Insgesamt kann also von einem sehr homogenen Magnetfeld an der Probenposition ausgegangen werden.

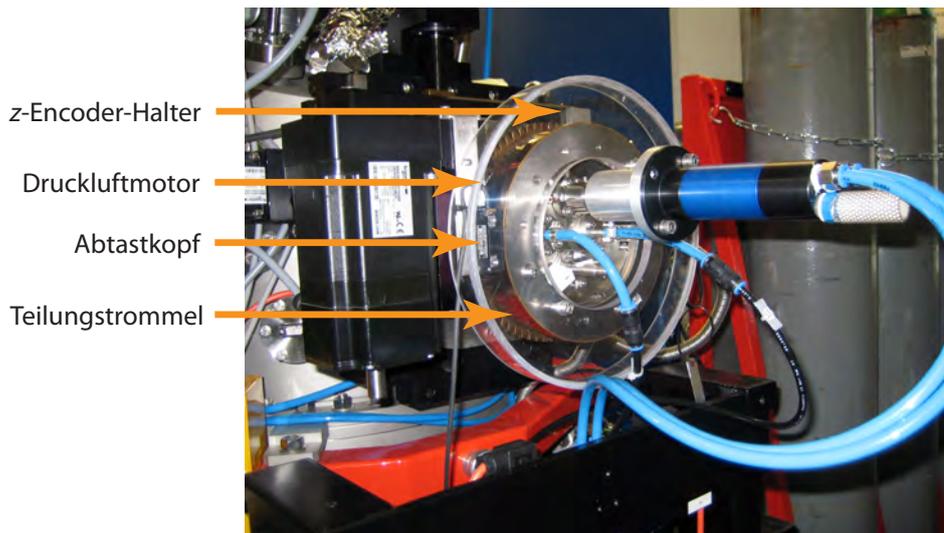
### 5.3.3. Encoder zur exakten Positionierung von $\theta$ und $z$

Um die für Neutronenexperimente nötige Genauigkeit in der Positionierung der Probe sowohl in  $z$ -Richtung als auch beim Einfallswinkel  $\theta$  zu erreichen, wurden für diese beiden Achsen Encoder zum Auslesen der aktuellen Positionen installiert. An die  $z$ -Achse des  $x$ - $z$ -Tisches wurde ein gekapseltes inkrementelles Längenmesssystem (Heidenhain LS 487C [129]) angebracht. Durch die vorhandenen Referenzmarken ist eine absolute Positionierung mit einer Genauigkeit von  $\pm 3 \mu\text{m}$  möglich. Das Auslesen der Signale erfolgt über eine PCI-Einsteckkarte (Heidenhain IK 220 [129]). Zur exakten Auslesung des Drehwinkels  $\theta$  wurde eine inkrementale Teilungstrommel (Heidenhain ERA 4200C [129]) mit dem zugehörigen Abtastkopf (Heidenhain ERA 4280 [129]) an die Drehdurchführung montiert.<sup>3</sup> Durch die ebenfalls vorhandenen Referenzmarken ist auch hier eine absolute Positionierung möglich. Die Messgenauigkeit beträgt etwa  $0,00125^\circ$ . Um die Teilungstrommel an die am  $x$ - $z$ -Tisch befestigte Drehdurchführung zu montieren, waren umfangreiche Umbauarbeiten nötig. Abbildung 5.11 zeigt die angebaute Teilungstrommel mit Abtastkopf sowie das gekapselte Längenmesssystem zur Auslesung der  $z$ -Position.

Das Auslesen der Positionsdaten und die darauf basierende exakte Ansteuerung der beiden Achsen wurden im Rahmen meiner Doktorarbeit in die bis dahin bereits entwickelte Software integriert. Zum Anfahren der jeweiligen Positionen wird zuerst eine Grobannäherung über die Standardschrittmotorsteuerung durchgeführt. Die exakte Positionierung erfolgt dann sukzessive in immer kleineren Schritten, um den Sollwert möglichst nicht zu überschreiten. Dies ist insbesondere für die  $\theta$ -Achse notwendig, da

---

<sup>3</sup>Die Signale werden ebenfalls über die PCI-Karte IK220 ausgelesen.



**Abbildung 5.11.:** Fotografie des  $x$ - $z$ -Tisches mit aufgesetzter Drehdurchführung zur Positionierung der Probe. Weiterhin ist die Teilungstrommel und der zugehörige Abtastkopf zur exakten Auslesung der  $\theta$ -Position zu sehen. Vom  $z$ -Encoder ist nur der Halter sichtbar. Ebenfalls abgebildet ist der Druckluftmotor zur Ansteuerung des umgebauten Probenshutters (Kapitel 5.3.7).

beim Zurückdrehen das bereits erwähnte Spiel zum Tragen kommt. Mit dem entwickelten Positionierungsalgorithmus wird nominell eine Genauigkeit von  $0,001$  mm bei der  $z$ - bzw. von  $0,001^\circ$  bei der  $\theta$ -Achse erreicht. Die ausgelesenen Werte erscheinen genauer als die oben angegebenen Toleranzen, letztere geben aber den realen Positionierungsfehler an.

Da bei jedem Neustart der Software die Positionsangaben der Encoder verloren gehen, ist ähnlich wie bei den beiden Blendensystemen eine Initialisierung nötig. Dazu wird die  $z$ -Position auf den nominellen Wert von  $z = -20$  mm gefahren, da hier der Probenheizer gefahrlos gedreht werden kann und die Referenzmarke überfahren wird.<sup>4</sup> Die  $\theta$ -Drehung wird dann solange ausgeführt, bis ebenfalls eine Referenzmarke erreicht wird. Durch die nun mögliche absolute Positionierung wird eine definierte Nullposition von  $\theta$  angefahren. Anschließend wird die  $z$ -Achse exakt auf  $z = 0$  bewegt.

Da der Einbau der Probe nicht immer exakt waagrecht erfolgen kann, ist weiterhin die Anpassung der Nullposition durch REFSANS implementiert. Dies erfolgt über die etablierte Kommunikationsmöglichkeit (Kapitel 5.3.4). Zur Ermittlung der exakten Nullposition wird der spekulare Peak des Substrats und der Primärstrahl am Detektor abgebildet. Aus der Differenz der  $y$ -Positionen und den geometrischen Verhältnissen kann der momentane Einfallswinkel errechnet werden. Aus der Differenz zum nominellen Einfallswinkel wird die neue Nullposition für  $\theta$  bestimmt.

<sup>4</sup>Zur Initialisierung muss die Spule aus der Kammer herausgefahren sein.

### 5.3.4. Etablierung einer direkten Kommunikationsmöglichkeit

Die fehlende Kommunikationsmöglichkeit des Steuerrechners der Beamline REFSANS mit dem Kontrollrechner des Sputtersystems wurde durch die Etablierung einer Verbindung mittels TCP/IP-Protokoll über das Netzwerk des FRM II hergestellt. Dazu wurde in die Steuersoftware (Kapitel 4.2) ein Server integriert, der Anfragen von REFSANS verarbeiten kann. Um eine fehlerhafte Übertragung zu verhindern, wurde ein Fehlersummenprotokoll entwickelt. Weiterhin sind nur Anfragen von einem Rechner mit einer bestimmten IP-Adresse zulässig.

Erhaltene Anfragen können zum einen Lesebefehle sein, die einen aktuellen Wert des Sputtersystems abfragen, zum anderen Stellbefehle, um eine bestimmte Aktion auszuführen. So lassen sich von REFSANS die Achsen  $x$ ,  $z$  und  $\theta$  bewegen. Weiterhin können beide Blendensysteme bedient sowie der Strom eingestellt werden, der durch die Helmholtz-Spule fließt.

Die Steuersoftware von REFSANS wurde größtenteils in der Programmiersprache Python erstellt. Um die Kommunikation mit dem Steuercomputer des Sputtersystems herzustellen, wurde von mir weiterhin ein Client in Python 2.7 programmiert. Dieser wurde so konzipiert, dass die einzelnen Abfrage- bzw. Stellbefehle als Funktionen direkt in die REFSANS-Software integriert werden können.

Somit ist es möglich, direkt Scans der einzelnen Achsen durchzuführen, was insbesondere bei der Probenjustage im Strahl von großer Bedeutung ist. Weiterhin können jederzeit die aktuellen Positionen ausgelesen werden, was für Dokumentations- und Auswertungszwecke hilfreich ist.

### 5.3.5. Polarisator

Zur Charakterisierung magnetischer Schichten sind polarisierte Neutronen nötig. Da diese von REFSANS nicht zur Verfügung gestellt werden,<sup>5</sup> wurden die in Kapitel 3.2.3 vorgestellten Verfahren (Polarisationsfilter basierend auf  $^3\text{He}$  und Fe/Si-Superspiegel) zur Erzeugung polarisierter Neutronen eingesetzt.

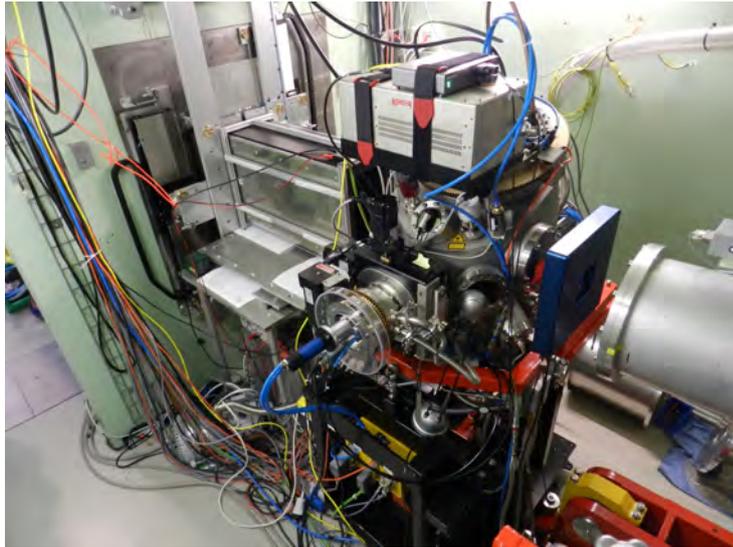
Das spinpolarisierte  $^3\text{He}$ -Gas und das nötige Zubehör für den Betrieb des Polarisationsfilters werden am FRM II von der Service-Gruppe HELIOS zur Verfügung gestellt. Abbildung 5.12 zeigt den installierten Polarisationsfilter, wie er zu Messungen genutzt wurde. Die Zelle mit dem komprimierten  $^3\text{He}$ -Gas befindet sich zur Abschirmung externer Magnetfelder in einer aus Permalloy bestehenden Abschirmbox. Weiterhin wurde ein Spin-Flipper verwendet.

Während einer Messzeit wurde mit dem Polarisationsfilter gemessen. Prinzipiell funktioniert diese Konfiguration, aber es wurden auch Nachteile identifiziert. So ist die

---

<sup>5</sup>Die Installation eines Polarisators und eines Analysators sind geplant, wurden aber bis zum aktuellen Zeitpunkt noch nicht umgesetzt.

### 5.3. Realisierung von Verbesserungen in einer zweiten Ausbaustufe



**Abbildung 5.12.:** Fotografie des Sputtersystems in der zweiten Ausbaustufe in der Experimentierkammer von REFSANS. Links neben der Kammer befindet sich die aus Permalloy bestehende Abschirmbox des Polarisationsfilters mit einer  $^3\text{He}$ -Zelle (nicht sichtbar). Weiterhin ist am x-z-Tisch der Encoder zum Auslesen der z-Position zu sehen, der in Abbildung 5.11 nur andeutungsweise sichtbar war. Rechts von der Kammer wurde das *ex situ* Blendensystem vor dem Eintrittsfenster der Detektorröhre installiert.

Transmission sehr gering, was zu einer Reduzierung des Neutronenflusses um den Faktor 10 führt. Aufgrund der damit verbundenen langen Messzeiten<sup>6</sup> war der Polarisationsgrad über die Messdauer nicht konstant, was neben der Wellenlängenabhängigkeit der Polarisation die Datenauswertung erschwert.

Abhilfe schaffte der Bau eines Polarisators basierend auf einem Superspiegel, der von Dr. Wolfgang Kreuzpainter in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Peter Böni, Dr. Robert Georgii, Dr. Jean-Francois Moulin und Matthias Pomm gebaut wurde. Der Superspiegel stammt von der Firma SwissNeutronics [103]. Mithilfe eines Goniometers kann dieser geneigt werden, sodass er entweder im entsprechenden Winkel zur Erzeugung polarisierter Neutronen steht oder aus dem Strahl herausgefahren ist (Kapitel 3.2.3). In letzterem Fall bleibt der Neutronenstrahl unpolarisiert. Im Anschluss an den Polarisator wurde ebenfalls ein Spin-Flipper eingesetzt.

Der auf einem Superspiegel basierende Polarisator bietet den Vorteil einer konstanten Polarisation über der Zeit und für alle Wellenlängen des von REFSANS genutzten Spektrums. Weiterhin kann der Spin-Flip und das polarisierte bzw. unpolarisierte Messen im Gegensatz zum Polarisationsfilter automatisiert gestartet werden.<sup>7</sup>

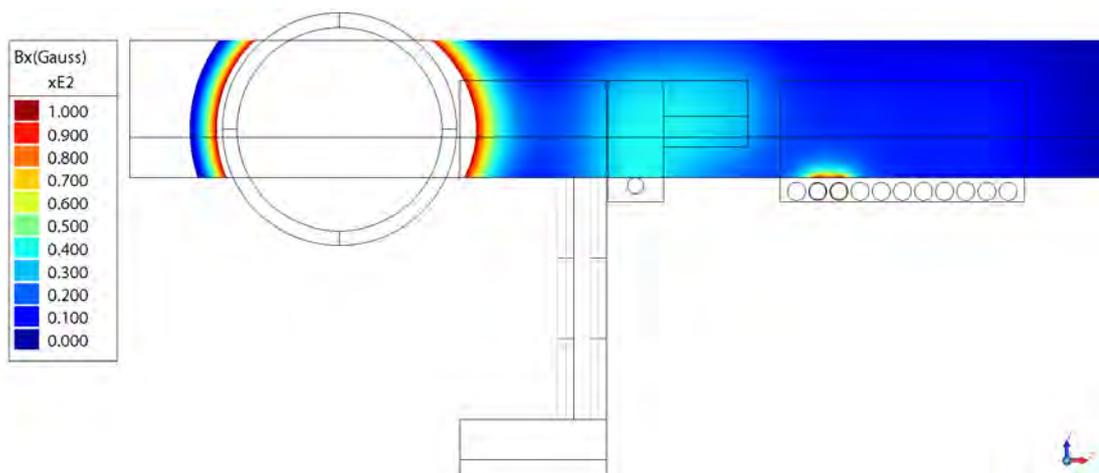
<sup>6</sup>Beim größten Einfallswinkel  $\theta = 2,5^\circ$  war pro Spinrichtung eine Messzeit von 23 Stunden für eine ausreichende Statistik nötig.

<sup>7</sup>Beim Polarisationsfilter musste die Permalloy-Box zur unpolarisierten Messung manuell aus dem Strahlengang entfernt werden. Weiterhin musste die  $^3\text{He}$ -Zelle alle 48 Stunden erneuert werden.

### 5.3.6. Führungsfeld

Um mit polarisierten Neutronen messen zu können, ist ein Führungsfeld nötig (Kapitel 3.2.3). Hierfür muss vom Polarisator bis zum Analysator ein durchgängiges Magnetfeld ohne Nulldurchgang in ausreichender Stärke vorhanden sein. Da allerdings bis jetzt kein Analysator vorhanden ist, ist das Führungsfeld bis zur Probe ausreichend. Als Messsignal erhält man ohne den Einsatz eines Analysators eine Überlagerung von Ereignissen mit und ohne Spin-Flip für die jeweilige Polarisationsrichtung (Gleichung 3.14).

Abbildung 5.13 zeigt sowohl den kompletten geometrischen Aufbau als auch eine Simulation der magnetischen Flussdichte des Führungsfeldes, wie sie von Dr. Stefan Meir und Dr. Cyril Stephanos durchgeführt wurde. In dieser so realisierten Geometrie ist kein Nulldurchgang zu erkennen. Die Magnete<sup>8</sup> in dem um das *in situ* Blendensystem gebauten Joch (Abbildung 5.6) kompensieren den sonst dort befindlichen Nulldurchgang, der von der Helmholtz-Spule erzeugt wird. Weiterhin besteht das Führungsfeld aus einem *in situ* Joch, das bis zum Neutroneneintrittsfenster reicht und einem *ex situ* Teil, der auf den Fensterflansch aufgeschraubt wird. Die Nulldurchgangsfreiheit wurde mit einem frei drehbaren Permanentmagneten überprüft.



**Abbildung 5.13.:** Simulation der magnetischen Flussdichte des Führungsfeldes und der Helmholtz-Spule, durchgeführt von Stefan Meir und Cyril Stephanos mit der Software Amperes [130]. Der betrachtete Bereich ist frei von Nulldurchgängen und die nötige Stärke von mindestens 10 G ist ebenfalls erreicht. Links befindet sich das Helmholtz-Spulenpaar, in der Mitte das um das *in situ* Blendensystem gebaute Joch sowie der *in situ* Teil des Jochs, der bis zum Eintrittsfenster reicht. Rechts daneben ist der *ex situ* Teil zu erkennen, der an den Fensterflansch geschraubt wird.

<sup>8</sup>Es werden Co-freie Neodymmagneten eingesetzt, die zusätzlich Eisen und Bor enthalten.

### 5.3.7. Sonstige Verbesserungsmaßnahmen

Da durch die Spule kein Platz mehr für den Probenhalter in der ursprünglichen Bauweise war, wurde eine Neukonstruktion nötig. Der Halter fährt nun parallel auf dem Heizer über eine Kugelumlaufspindel, die von einem Druckluftmotor angetrieben wird. Dieser befindet sich am Flansch der Drehdurchführung, was in den Abbildungen 5.4 und 5.11 gezeigt ist. Typische Öffnungs- bzw. Schließzeiten betragen deutlich weniger als 0,5 s. In dieser Zeit wird der komplette Verfahrensweg von etwa 8 cm zurückgelegt, sodass die Differenz der Öffnungszeiten für die Deposition bei einer Substratgröße von 20 mm × 20 mm im Bereich von  $\sim 0,1$  s liegt. Dieser Unterschied sollte insbesondere bei geringen Sputterleistungen keinen messbaren Einfluss auf die Homogenität der Filmdicke haben.

Am Probenheizer wurden weiterhin die Auflagepunkte etwas erhöht, damit die Probe leicht erhoben über der Borcarbid-Abschirmung aufliegt. Somit ist das Justieren der Probe im Neutronenstrahl vereinfacht worden.

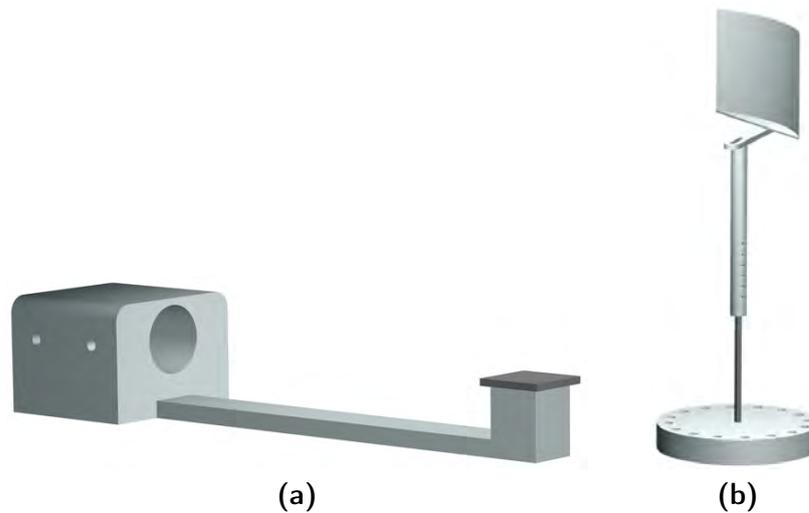
Trotz dieser Maßnahme und der Installation des *in situ* Blendensystems ist die diffuse Streuung weiterhin vergleichsweise hoch. Da für das Wachstum von Kupfer und Eisen auf Silizium (Kapitel 6) kein Heizen notwendig ist, kann eine vereinfachte Probenbefestigung verwendet werden. Abbildung 5.14 (a) zeigt eine schematische Darstellung des dazu konstruierten Probenhalters. Da die dort verwendete Probenauflagefläche genau der Substratgröße von 20 mm × 20 mm entspricht, findet keine diffuse Streuung am Halter statt. Weiterhin kann keine Streuung an deponiertem Material stattfinden, welches sich neben der Probe befindet. Die diffuse Streuung wurde somit sehr stark reduziert und damit das Auflösungsvermögen insbesondere für dünne Schichten erhöht.<sup>9</sup> Die sich auf dem Probenhalter befindliche Borcarbid-Platte stellt sicher, dass auch weiterhin Neutronen, die die Probe durchdringen, absorbiert werden.

Da gesputtertes Material an der Heizeroberfläche zur diffusen Streuung beiträgt, sollte auf dem Heizer mit dem Boralectric Heizelement möglichst wenig Material deponiert werden. Damit dieser Heizer nur für die Versuche an der Beamline eingesetzt wird, wurde ein zweiter Heizer aufgebaut, dessen Heizelement aus Thermocoax [138] gewickelt wurde. Hier konnte auf die Beplankung mit B<sub>4</sub>C bzw. Bor-haltigem Glas verzichtet werden, da kein Betrieb im Neutronenstrahl geplant ist. Der Heizer wurde ebenfalls mittels einer Sprungantwort charakterisiert.

Da während des Sputterprozesses das zerstäubte Material nicht nur auf der Probe auftrifft, sondern weiträumig in der gesamten Vakuumkammer verteilt wird, werden insbesondere auch die Ein- und Austrittsfenster beschichtet. Das Eintrittsfenster ist vom *in situ* Blendensystem gut abgeschirmt, sodass hierfür keine weitere Maßnahme erforderlich ist. Das Austrittsfenster dagegen wird bereits durch einmaliges Sputtern

---

<sup>9</sup>Dies gilt, da bei sehr dünnen Schichten die Dickenoszillationen bei großen Impulsüberträgen und somit bei großen Einfallswinkeln auftreten. Ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu gering, sind diese Oszillationen nicht sichtbar.



**Abbildung 5.14.:** Schematische Darstellungen des Probenhalters für 20 mm × 20 mm Substrate, die nicht geheizt werden müssen (a) sowie des Fenster-Shutters zur Verhinderung der Besputterung des Neutronenaustrittsfensters (b). Der Fenster-Shutter kann mit einer nicht dargestellten Lineardurchführung bewegt werden. (Zeichnungen A. Herrnberger.)

sichtbar verunreinigt. Mit dem dort deponierten Material können die Neutronen ebenfalls wechselwirken, sodass unerwünschte diffuse Streuung entsteht. Zur Verhinderung wurde ein Fenstershutter konstruiert. Dieser kann vor Beginn des Sputterns mithilfe einer Lineardurchführung hochgefahren werden, sodass die Beschichtung des Fensters unterbunden wird. Vor der Messung kann er wieder so weit heruntergefahren werden, dass der Neutronenstrahl ungehindert passieren kann.

## 6. *In situ* Untersuchung der magnetischen Ordnung dünner Eisenschichten

Nach der Erweiterung des Sputtersystems wurde als erste Fragestellung der aktuellen Forschung die magnetische Ordnung dünner Eisen-Schichten untersucht. Von Eisen existieren u. a. eine Modifikation in bcc- und eine in fcc-Struktur. Erstere, die bei Raumtemperatur stabil ist, wird als *Ferrit* bzw.  $\alpha$ -Eisen, die Zweite als  $\gamma$ -Eisen bzw. *Austenit* bezeichnet. Die Gitterparameter betragen für die bcc-Struktur  $a_\alpha = 2,886 \text{ \AA}$  [3] bzw. für die oberhalb von  $912 \text{ }^\circ\text{C}$  stabile fcc-Struktur<sup>1</sup>  $a_\gamma = 3,647 \text{ \AA}$  [140]. Eisen in der bcc-Struktur ist ein Ferromagnet mit einer Sättigungsmagnetisierung von  $2,22 \mu_B/\text{Fe-Atom}$  [3].  $\gamma$ -Eisen dagegen ist nichtmagnetisch, da es erst oberhalb von  $912 \text{ }^\circ\text{C}$  existiert, die Curie-Temperatur aber nur  $766 \text{ }^\circ\text{C}$  beträgt.

$\gamma$ -Eisen lässt sich bei Raumtemperatur durch das Wachstum auf Kupfersubstraten epitaktisch stabilisieren [141–143]. Dies ist möglich, da Kupfer, das ebenfalls in der fcc-Struktur kristallisiert, eine sehr ähnliche Gitterkonstante ( $a_{\text{Cu}} = 3,615 \text{ \AA}$  [144]) wie  $\gamma$ -Eisen besitzt. Das Wachstum von Eisen in der fcc-Struktur auf Kupfer wird nur für Filmdicken von wenigen Monolagen aufrechterhalten bevor ein Strukturwechsel hin zur bcc-Struktur stattfindet [145].

Die magnetischen Eigenschaften der sehr dünnen fcc-Eisenschichten sind noch nicht abschließend geklärt. Obwohl  $\gamma$ -Eisen als nichtmagnetisch erwartet wird, werden in der Literatur unterschiedliche magnetische Ordnungen angegeben; von antiferromagnetisch bis hin zu ferromagnetisch [146]. Es ergeben sich auch in Abhängigkeit der Schichtdicke Änderungen der magnetischen Ordnung [147, 148]. Zur Untersuchung des Wachstums dünner Fe-Schichten und insbesondere der Schichtdickenabhängigkeit der magnetischen Ordnung stellt die *in situ* Neutronen-Reflektometrie ein geeignetes Mittel dar. So lassen sich die Filmeigenschaften sukzessive schichtdickenabhängig untersuchen ohne störende Umwelteinflüsse wie z. B. die Oxidation der Eisenschichten oder Einflüsse von Capping-Materialien. Solche sind notwendig, da Eisen beim Kontakt mit Luft oxidiert wird.

Wie bereits erwähnt, kann  $\gamma$ -Eisen durch das Wachstum auf Kupfersubstraten stabilisiert werden. Da Metallsubstrate allerdings sehr teuer sind und die kristalline Qualität im Vergleich zu Halbleitersubstraten sehr schlecht ist, wird beim im Folgenden beschriebenen Experiment epitaktisch auf Silizium gewachsenes Kupfer als Substrat verwendet. In Anhang C wird das Wachstum von Kupfer auf unterschiedlich orientierten Si-Substraten untersucht. Weiterhin werden dort Details zur Vorbereitung der

---

<sup>1</sup>Diese Modifikation existiert bis  $1394 \text{ }^\circ\text{C}$ . Für noch höhere Temperaturen ergibt sich bis zum Schmelzpunkt von  $1538 \text{ }^\circ\text{C}$  erneut eine bcc-Struktur [139].

Si-Substrate angegeben, u. a. Informationen zum Entfernen der SiO<sub>2</sub>-Schicht mittels Flusssäure.

Es zeigt sich, dass auf (001)-orientiertem Si Kupfer epitaktisch in (001)-Orientierung aufwächst. (111)-orientiertes Cu dagegen wächst auf Si(110) bzw. Si(111) nur graphoepitaktisch auf. Während sich bei der Verwendung von (110)-orientiertem Si nur eine Zwillingsbildung von 180° ergibt, liegen auf (111)-orientiertem Si mehrere unterschiedliche In-Plane-Orientierungen vor. Aufgrund des epitaktischen Wachstums von Cu(001) auf Si(001) wurde diese Konfiguration als Basis für das Wachstum der dünnen Eisenschichten verwendet.

Da das gesamte Sputtersystem im Anschluss an die in Anhang C beschriebenen Experimente dauerhaft nach Garching verbracht worden ist, wurden die weiteren Proben, wenn nicht anders vermerkt, von Dipl. Phys. Birgit Wiedemann gewachsen.

Zur Untersuchung des Wachstums von  $\gamma$ -Eisen fanden mittlerweile zwei Strahlzeiten an der Beamline REFSANS statt. Hierzu wurde das komplette Sputtersystem jeweils auf- und abgebaut. Hierbei konnte auch die Funktionalität der in Kapitel 5 beschriebenen Erweiterungen erfolgreich getestet werden. Bei beiden Messzeiten wurde jeweils polarisiert gemessen, ohne der Nutzung eines Analysators. Während bei der ersten der beiden Strahlzeiten ein <sup>3</sup>He-Polarisator im Einsatz war, wurde bei der zweiten ein Superspiegel verwendet (Kapitel 3.2.3). Aufgrund des sehr starken Intensitätsverlusts durch den <sup>3</sup>He-Polarisator waren die Messzeiten sehr lange. So musste pro Polarisationsrichtung für die jeweiligen Eisenschichten eine Messdauer von mehr als 24 Stunden eingehalten werden, um eine ausreichende Statistik zu gewährleisten. Durch die Verwendung des Superspiegels während der zweiten Strahlzeit konnte dies etwa halbiert werden. Leider gab es sowohl bei der ersten als auch bei der zweiten Strahlzeit technische Probleme in der Neutronenleiterhalle des FRM II, sodass jeweils keine komplette Probencharakterisierung, so wie vorgesehen, möglich war.

Während der ersten Strahlzeit wurde die Probe 0038 von Birgit Wiedemann und mir gewachsen. Sämtliche Depositionen wurden bei  $z = -23$  mm, d. h. im größtmöglichen Abstand zur Sputterquelle, durchgeführt. Die Cu-Schicht wurde auf dem Si(001)-Substrat, dessen Oxidschicht mittels Flusssäure vorher entfernt wurde, bei einem Druck von 0,0062 mbar mit einem Ar-Fluss von 6,5 SCCM und einer Leistung von  $P_{DC} = 20$  W für 150 s gesputtert. Es ergab sich eine Dicke von 175 Å. Des Weiteren wurden vier Eisenschichten gesputtert bei einem konstanten Druck von 0,0073 mbar, einem entsprechenden Ar-Fluss im Bereich von 4,5 – 4,8 SCCM und einer Leistung von  $P_{DC} = 20$  W. Die Depositionszeiten betragen in der Reihenfolge der Schichten 5 s, 4 s, 4 s und 5 s, was insgesamt eine Schichtdicke von 18 Å erzeugte. Vor dem Ausbau der Probe aus der Vakuumkammer wurde ein Si-Capping zum Schutz vor Oxidation aufgebracht.

Die während der zweiten Strahlzeit von Birgit Wiedemann und mir gewachsene Probe 0062 wurde bei ähnlichen Parametern wie Probe 0038 hergestellt. Es wurde allerdings eine deutlich dickere Cu-Schicht deponiert (455 Å). Dadurch wurde eine geringere

Rauigkeit sowie eine Verschmälerung der Oszillationen in den Reflektometrie-Kurven erwartet. Somit kann der Einfluss des Eisenfilms auf die Reflektometrie-Daten besser simuliert werden. Für die vier untersuchten Eisenschichten wurden Depositionszeiten von 2 s, 2 s, 2 s bzw. 5 s gewählt. Auch diese Probe wurde im Anschluss an die Messungen mit einer Si-Deckschicht versehen.

Die Auswertung der Daten der Neutronen-Reflektometrie, die von Birgit Wiedemann durchgeführt wird, gestaltet sich sehr schwierig. So liegen bis zum momentanen Zeitpunkt noch keine abschließenden Resultate vor.

Um die Daten der Neutronen-Reflektometrie mit den Resultaten anderer Messtechniken vergleichen zu können, wurde von Brigit Wiedemann weiterhin eine Probenserie mit unterschiedlich dicken Eisenfilmen im Bereich von etwa 3,5 – 20 Å gewachsen. Jeweils ein Stück jeder Probe wird am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart mittels TEM untersucht. Auch hier liegen bislang noch keine abschließenden Ergebnisse vor. Daher sind auch die genauen Filmdicken noch nicht bekannt, sodass im Folgenden mit den nominellen gerechnet wird. Weiterhin sind zusätzliche Experimente an einem Synchrotron geplant: Mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption spectroscopy (XAS)) lassen sich Informationen gewinnen, ob die Fe-Filme als  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Eisen aufgewachsen sind. Modellrechnungen zeigen, dass mit dieser Technik Unterschiede für so dünne Fe-Filme auftreten. Vorversuche an den Proben bestätigen dies. Weiterhin soll Röntgendiffraktion unter strahlendem Einfall (grazing incidence x-ray diffraction (GIXD)) zur Feinstrukturanalyse der Eisenfilme durchgeführt werden. Die Resultate liegen bisher noch nicht vor.

Im Rahmen meiner Doktorarbeit untersuchte ich diese Probenserie sowie die beiden Proben 0038 und 0062 jeweils mittels SQUID-Magnetometrie. Dazu wurden die Proben jeweils auf eine Größe von etwa 3,8 mm  $\times$  3,8 mm mithilfe einer Drahtsäge unter Isopropanol-Kühlung gesägt. Durch den entsprechenden Einbau in einem Strohhalm wurden sie sowohl parallel als auch senkrecht zum externen Magnetfeld vermessen. Es erfolgte neben der Messung der Abhängigkeit der Magnetisierung vom externen Magnetfeld ( $M(\mu_0 H)$ ) bei 10 K auch die Untersuchung der Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur ( $M(T)$ ). Auf die Erwärmung der Probe auf 330 K folgte die Abkühlung auf 5 K entweder im Nullfeld oder bei 100 G. Im Anschluss daran wurde  $M(T)$  für steigende Temperaturen bei einem externen Magnetfeld von 100 G bestimmt. Da die diamagnetischen Hintergründe von Substrat und Strohhalm sehr groß sind, wurde bei sämtlichen Messungen ein Hintergrundsabzug durchgeführt. Hierzu wurde eine bis auf den Eisenfilm identische Probe (0032) bei denselben Parametern vermessen. Diese Daten wurden dann punktweise von denen der untersuchten Fe-Proben abgezogen. Die Daten sind trotzdem sehr verrauscht aufgrund der sehr geringen Signalstärken. Die gemessenen Magnetisierungen wurden schließlich in Einheiten des Bohr'schen Magnetons pro Eisen-Atom umgerechnet. Dafür wurde die bcc-Einheitszelle mit zwei Atomen als Referenz herangezogen.<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup>Es ergeben sich keine großen Unterschiede für die Verwendung der fcc-Einheitszelle. Das Volumen pro Fe-Atom beträgt im Fall der bcc-Einheitszelle 12,018 Å<sup>3</sup> bzw. für die fcc-Einheitszelle 12,127 Å<sup>3</sup>.

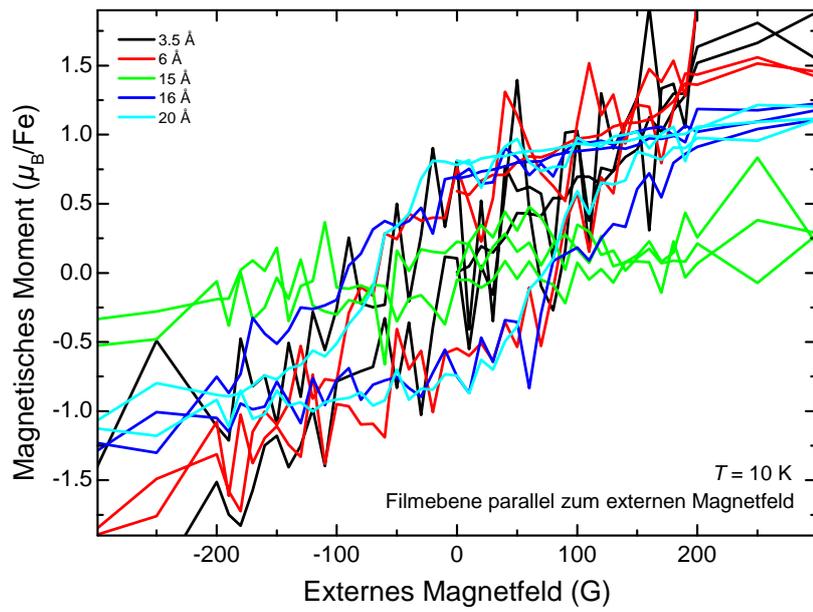
Abbildung 6.1 gibt die  $M(\mu_0 H)$ -Kurven bei 10 K für den Einbau parallel (a) bzw. senkrecht (b) zum externen Magnetfeld wieder. Es zeigt sich eine Änderung der Ausrichtung des Magnetisierungsvektors in Abhängigkeit der Filmdicke. Für den 6 Å dicken Film (roter Graph) zeigt sich sowohl für den Einbau parallel als auch senkrecht zum externen Magnetfeld eine Hysteresekurve. Dagegen weisen die drei dicksten Filme (grün, blau und cyan) senkrecht zum Magnetfeld nahezu keine ferromagnetische Hysterese auf (Abbildung 6.1 (b)). Sehr wohl vorhanden ist diese aber für den parallelen Einbau, insbesondere für die zwei dicksten Filme (blau und cyan). Beim dünnsten Film (schwarz) ist nahezu keine ferromagnetische Hysterese erkennbar. Gesamt betrachtet deuten die Daten für den 6 Å dicken Film auf eine Ausrichtung des Magnetisierungsvektors aus der Ebene, aber nicht senkrecht dazu, hin. Für die dickeren Filme ist dieser dann in der Filmebene lokalisiert.

Die Magnetisierungen in Abhängigkeit der Temperatur zeigen die Abbildungen 6.2 für den Einbau der Filmebene parallel zum externen Magnetfeld bzw. 6.3 für den senkrechten Einbau. In (a) werden jeweils die Messungen gezeigt, bei denen die Proben im Nullfeld abgekühlt wurden und (b) zeigt dasselbe für das Kühlen unter einem externen Magnetfeld von 100 G.

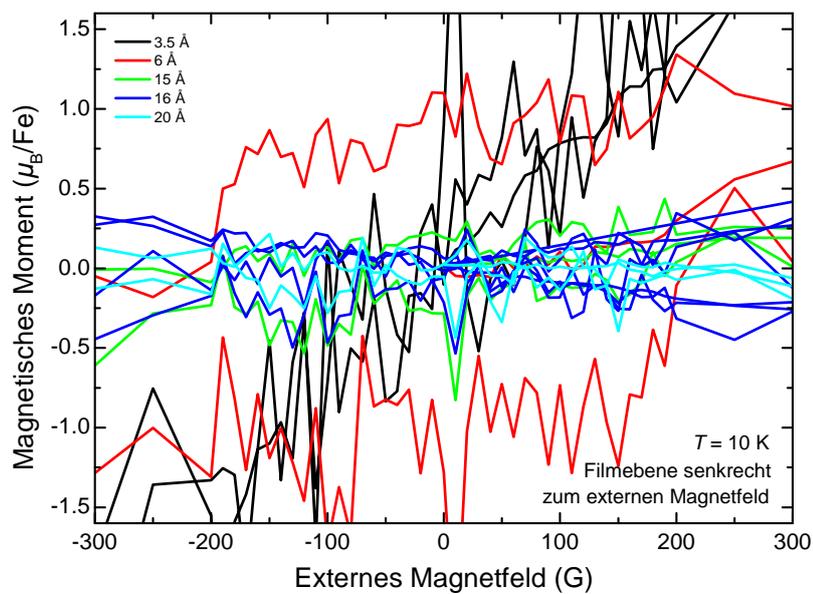
Für den parallelen Einbau zum externen Magnetfeld sind deutliche Unterschiede zwischen den Messungen zu erkennen, bei denen die Proben im Nullfeld bzw. bei 100 G abgekühlt wurden. So zeigen die im Nullfeld abgekühlten Proben bei 5 K mit Ausnahme des dünnsten Films alle eine Magnetisierung von annähernd null (Abbildung 6.2 (a)). Diese nimmt dann betragsmäßig für die rot, blau und cyan dargestellten Kurven bis etwa 75 K zu, bevor wieder ein leichter Abfall zu erkennen ist. Der etwa 15 Å dicke Film (grün) zeigt teilweise eine negative Magnetisierung, was vermutlich durch einen leicht verkippten Einbau der Probe und dem damit fehlerhaften Substratabzug verursacht wurde.

Dagegen zeigt sich das beschriebene Verhalten bei den im Magnetfeld abgekühlten Proben nicht. Hier ist die Magnetisierung bei 5 K maximal. Für steigende Temperaturen ergibt sich ein Abfall (Abbildung 6.2 (b)). Beim senkrechten Einbau der Proben dagegen zeigt sich das beschriebene Verhalten nur für den 6 Å dicken Film (Abbildung 6.3). Bei allen anderen Filmen beträgt das magnetische Moment über den kompletten Temperaturbereich annähernd  $0 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ .

Die  $M(T)$ -Kurven zeigen das typische Verhalten eines Superparamagneten [149, 150]. Die Temperatur, bei der das Maximum der Magnetisierung erreicht wird, bezeichnet man als Blocking-Temperatur. Für den 6 Å dicken Film ergibt sich ein Wert von 53 K für den parallelen bzw. von 46 K für den senkrechten Einbau. Bei den dickeren Filmen sind nur für den parallelen Einbau zum externen Magnetfeld Blocking-Temperaturen von 23 K, 54 K bzw. 98 K gegeben (Filmdicken 15 Å, 16 Å bzw. 20 Å).

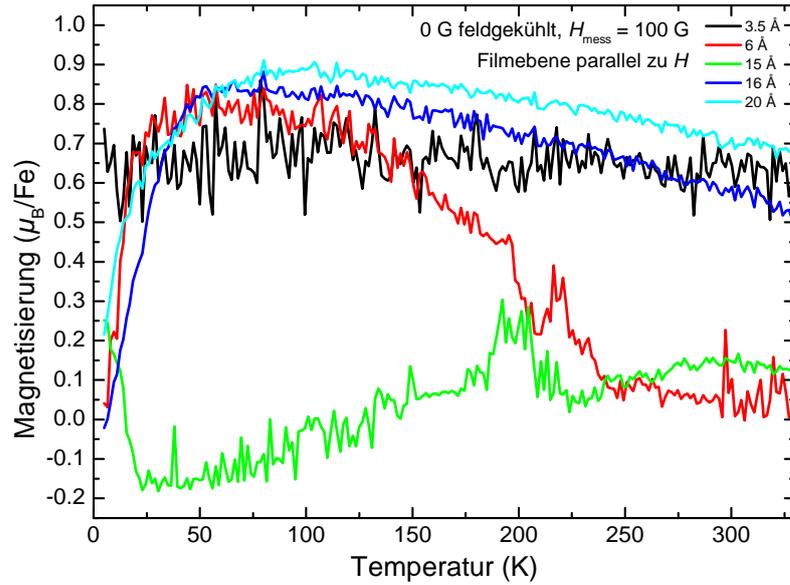


(a)

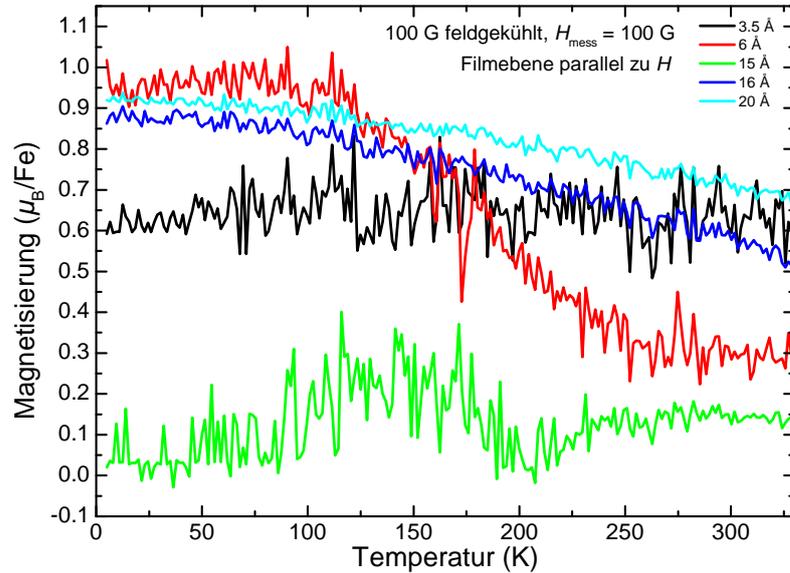


(b)

**Abbildung 6.1.:** Magnetisches Moment bei 10 K einer Serie unterschiedlich dicker Eisen-Filme auf Cu(001) auf Si(001) in Abhängigkeit des externen Magnetfelds. Während zur Messung der in (a) gezeigten  $M(\mu_0 H)$ -Kurven die Filmebene parallel zum externen Magnetfeld ausgerichtet war, wurde in (b) ein senkrechter Einbau verwendet. Die Magnetisierung ist in Einheiten des Bohr'schen Magnetons pro Eisen-Atom umgerechnet unter der Annahme der bcc-Einheitszelle.

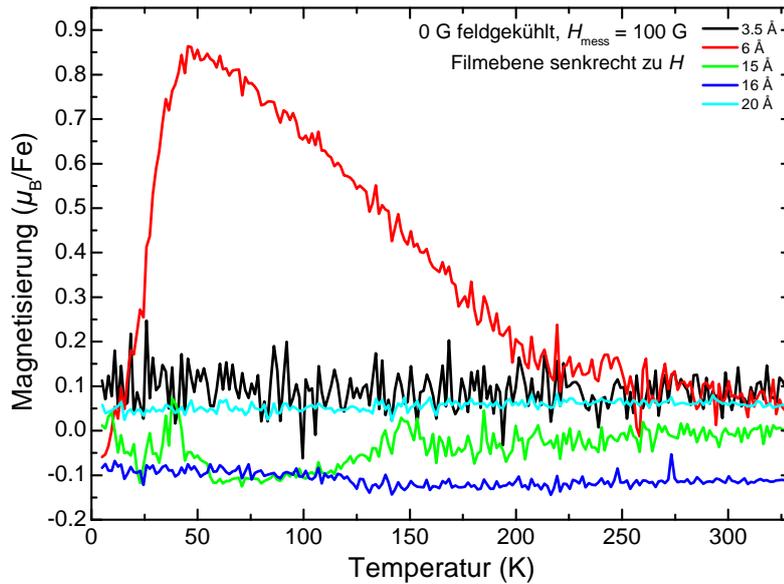


(a)

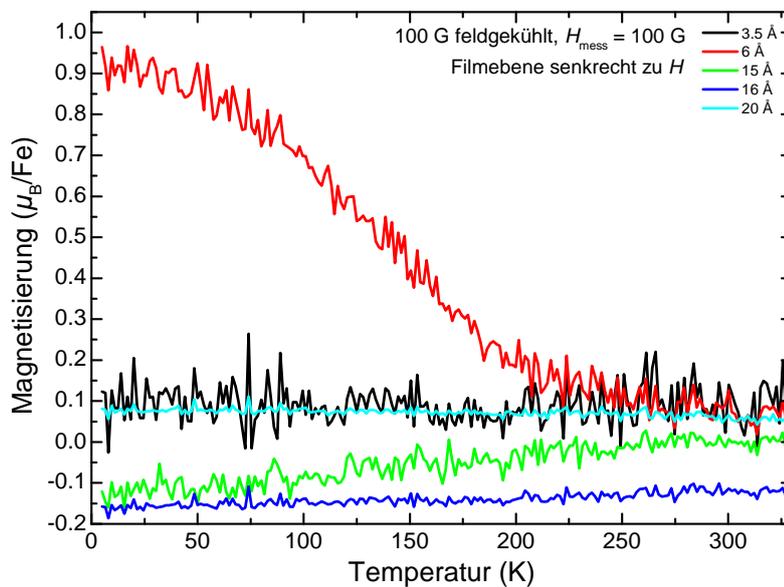


(b)

**Abbildung 6.2.:** Magnetisierungen einer Serie unterschiedlich dicker Eisen-Filme auf Cu(001) auf Si(001) in Abhängigkeit der Temperatur. Der Einbau der Proben erfolgte so, dass die Filmebene parallel zum externen Magnetfeld ausgerichtet war. Während bei den in (a) gezeigten Messungen die Proben im Nullfeld abgekühlt wurden, war bei den in (b) dargestellten ein Magnetfeld von 100 G angelegt. Die Messung erfolgte bei einem externen Magnetfeld von 100 G zu höheren Temperaturen hin. Die Magnetisierung ist in Einheiten des Bohr'schen Magnetons pro Eisen-Atom umgerechnet unter der Annahme der bcc-Einheitszelle.



(a)



(b)

**Abbildung 6.3.:** Magnetisierungen einer Serie unterschiedlich dicker Eisen-Filme auf Cu(001) auf Si(001) in Abhängigkeit der Temperatur. Der Einbau der Proben erfolgte so, dass die Filmebene senkrecht zum externen Magnetfeld ausgerichtet war. Während bei den in (a) gezeigten Messungen die Proben im Nullfeld abgekühlt wurden, war bei den in (b) dargestellten ein Magnetfeld von 100 G angelegt. Die Messung erfolgte bei einem externen Magnetfeld von 100 G zu höheren Temperaturen hin. Die Magnetisierung ist in Einheiten des Bohr'schen Magnetons pro Eisen-Atom umgerechnet unter der Annahme der bcc-Einheitszelle.

Beim Superparamagnetismus liegen Nanopartikel vor, die jeweils eine einzelne magnetische Domäne bilden. Es ergibt sich aber keine ferromagnetische Ordnung, da keine ausreichende Kopplung zwischen den Partikeln vorliegt. Diese besitzen eine magnetisch leichte Achse. Die Ausrichtung des magnetischen Moments kann zwischen den Zuständen parallel und antiparallel dazu oszillieren. Die typische Zeitskala ist durch die Spin-Flip-Zeit

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta}{k_B T}} \quad (6.1)$$

gegeben [3]. Hierbei bezeichnet  $T$  die Temperatur,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $\Delta$  die Energiebarriere für die Ummagnetisierung und  $\frac{1}{\tau_0}$  die ferromagnetische Resonanzfrequenz, die in der Größenordnung von 1 GHz liegt. Ist die Messzeit deutlich größer als die Spin-Flip-Zeit, beträgt die Magnetisierung im Mittel 0. Dies ist für hohe Temperaturen gegeben. Im umgekehrten Fall für deutlich geringere Messzeiten als Spin-Flip-Zeiten wird eine endliche Magnetisierung gemessen. Bei der Blocking-Temperatur sind beide Zeiten identisch. Daher ist diese Temperatur auch keine Materialkonstante, sondern von der Messmethode abhängig. Die Feldkühlungsexperimente lassen sich wie folgt erklären. Wird die Probe im Magnetfeld abgekühlt, können sich die magnetischen Momente entlang des externen Magnetfelds ausrichten. Somit ergibt sich eine endliche Magnetisierung. Für die Messung zu höheren Temperaturen hin spielen thermische Fluktuationen eine wichtige Rolle, sodass  $M(T)$  abnimmt – trotz einer Beibehaltung des externen Magnetfelds. Wird dagegen im Nullfeld abgekühlt, können sich die magnetischen Partikel frei ausrichten, sodass die Nettomagnetisierung gegen null geht. Die Ursache hierfür ist eine fehlende Kopplung untereinander. Für sehr tiefe Temperaturen ist die Spin-Flip-Zeit nach Gleichung 6.1 so groß, dass sich die Partikel trotz des zur Messung angelegten externen Magnetfelds zuerst nicht ausrichten können; sie sind geblockt. Für höhere Temperaturen wird die Spin-Flip-Zeit dann immer kürzer, sodass sich die Partikel in Richtung des externen Magnetfelds ausrichten können. Dies ergibt einen Anstieg in  $M(T)$ . Nach dem Überschreiten der Blocking-Temperatur ist die Spin-Flip-Zeit geringer als die Messdauer. Somit können mehrere Ummagnetisierungen auftreten, die die gemessene Nettomagnetisierung absenken [3, 151].

Aus dem für die Dickenserie auftretenden superparamagnetischen Verhalten lässt sich auf ein Insel- bzw. Stranski-Krastanov-Wachstum schließen. So bilden die einzelnen aus Eisenatomen bestehenden Inseln zu Beginn noch keinen homogenen Film und sind daher nicht untereinander vernetzt (Kapitel 2.2). Dadurch ist auch kein homogener magnetischer Film vorhanden, in dem sich ferromagnetische Domänen ausbilden können. Die einzelnen Inseln bilden aber jeweils eine einzelne Domäne, was zum beschriebenen superparamagnetischen Verhalten führt. Für den dünnsten Film könnte sich ein durchgehender Film gebildet haben, der sowohl parallel als auch senkrecht zum externen Magnetfeld ein paramagnetisches Verhalten zeigt (Abbildung 6.1). Es ergibt sich aber kein superparamagnetisches Verhalten (Abbildungen 6.2 und 6.3). Dies deutet entweder auf zu kleine Inseln für die Ausbildung des Superparamagnetismus oder auf das Stranski-Krastanov-Wachstum hin. Im letzteren Fall hätte sich eine

durchgehende Eisenschicht gebildet, möglicherweise  $\gamma$ -Eisen. Laut Berichten aus der Literatur findet der Umschlag vom Wachstum von  $\gamma$ - zu  $\alpha$ -Eisen bei etwa  $3 \text{ \AA} - 8 \text{ \AA}$  statt [145].

Aus den Abbildungen 6.2 und 6.3 lässt sich weiterhin die Curie-Temperatur zumindest des  $6 \text{ \AA}$  dicken Films zu  $230 \pm 15 \text{ K}$  abschätzen. Da sich für den dünnsten Film keine Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur ergibt und sich keine ferromagnetische Hysterese ausbildet, liegt hier wohl keine ferromagnetische Ordnung vor. Die  $16 \text{ \AA}$  bzw.  $20 \text{ \AA}$  dicken Filme besitzen Curie-Temperaturen oberhalb von  $330 \text{ K}$ . Für den nominell  $15 \text{ \AA}$  dicken Film kann keine Aussage getroffen werden. Da sich sowohl keine ferromagnetische Hysterese in den  $M(\mu_0 H)$ -Messungen als auch nur eine sehr geringe Magnetisierung ergibt, deutet dies auf das Nichtvorhandensein einer entsprechenden Eisenschicht hin.

Aus den Absolutwerten der Magnetisierung, die maximal im Bereich von  $1 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  liegen, kann keine Aussage über die Struktur der Eisenfilme getroffen werden. Für  $\gamma$ -Eisen würde man eine Magnetisierung von null erwarten. Allerdings gibt es auch Berichte über das Vorhandensein einer ferromagnetischen fcc-Phase [146]. bcc-Eisen besitzt eine Sättigungsmagnetisierung von  $2,22 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$  [3], was deutlich über den gemessenen Werten liegt. Hier spielen aber die dünnen Filme und insbesondere das wahrscheinliche Inselwachstum eine Rolle. Beides führt zu Filmen mit einer geringeren Koordinationszahl als in Bulk-Materialien, sodass der ferromagnetische Austausch reduziert ist. Möglicherweise liegt auch eine Mischform sowohl der fcc- als auch der bcc-Struktur vor, was von Biedermann *et al.* [146] beobachtet wurde.

Die beiden Proben aus den Strahlzeiten (0038 bzw. 0062) wurden ebenfalls mittels SQUID-Magnetometrie charakterisiert. In Abbildung 6.4 sind die entsprechenden Messergebnisse dargestellt. Es zeigen sich keine Änderungen der Magnetisierung mit der Temperatur für beide Proben sowie kein Unterschied zwischen einer Abkühlung im Nullfeld bzw. bei  $100 \text{ G}$  (a). Weiterhin sind keine ferromagnetischen Hysteresen zu erkennen, obwohl die Filme eine nominelle Dicke von  $25 \text{ \AA}$  bzw.  $18 \text{ \AA}$  besitzen. Dies deutet nicht auf das Vorhandensein einer ferromagnetischen Schicht hin. Entweder wurde nichtmagnetisches  $\gamma$ -Eisen gewachsen oder die Eisenfilme sind womöglich während der über eine Woche andauernden Messungen teilweise oxidiert. Während der ersten Strahlzeit war für etwa 1 Stunde der Druck in der Kammer nur im Bereich von  $1 \text{ mbar}$ , da ein Not-Aus an der Beamline betätigt wurde. Dabei wurden auch die Vakuumpumpen abgeschaltet. Während der zweiten Strahlzeit gab es Probleme mit der Vorlauftemperatur des Kühlwassers am FRM II, sodass das Helmholtz-Spulenpaar so warm wurde, dass Teile der Vergussmasse abdampften, was den Druck auf etwa  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$  ansteigen ließ. Es bleibt auf die Auswertung der Reflektometrie-Daten zu warten, ob für die einzelnen Schichten magnetische Signale sichtbar sind.

6. In situ Untersuchung der magnetischen Ordnung dünner Eisenschichten

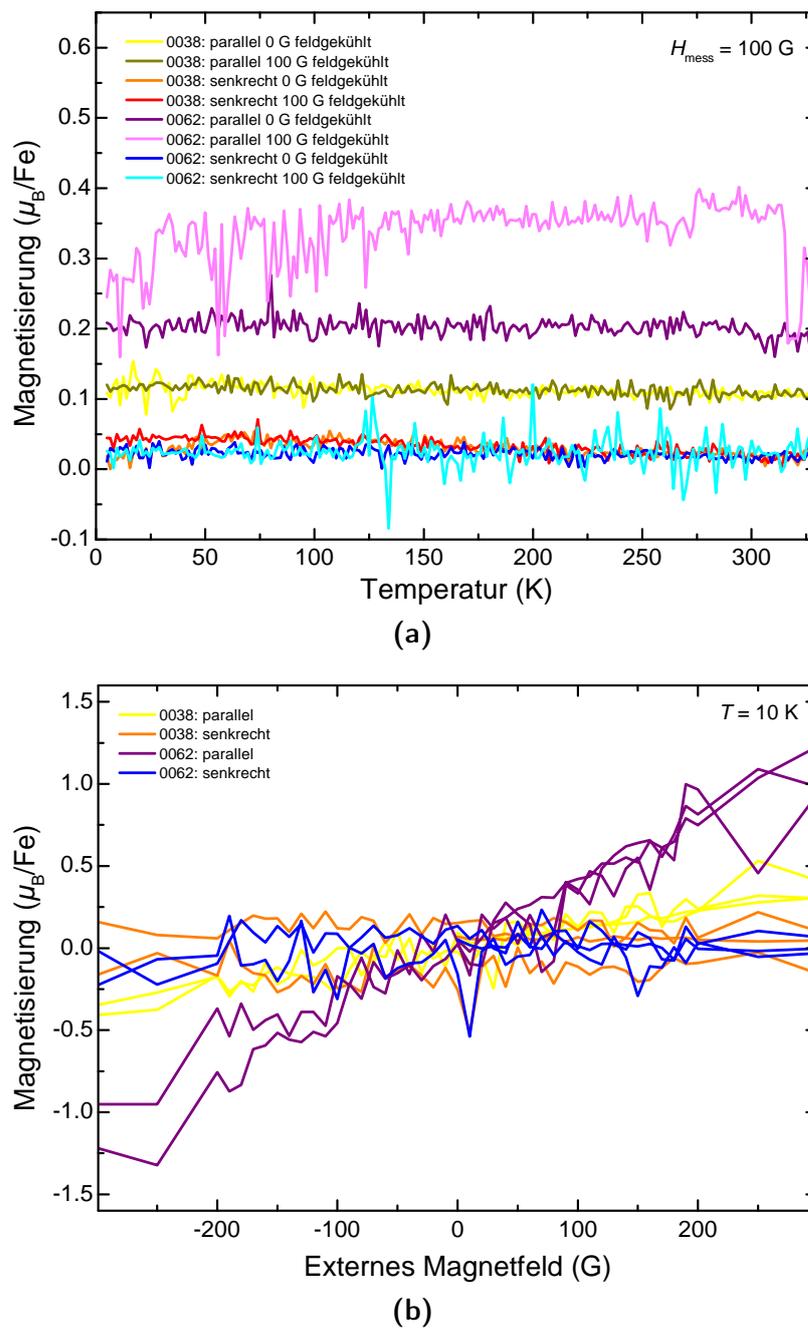


Abbildung 6.4.:  $M(T)$ -Kurven mit Feldkühlung analog zu den Abbildung 6.2 und 6.3 für die während der beiden Strahlzeiten gewachsenen Proben (a) sowie die Abhängigkeit der Magnetisierung vom externen Magnetfeld bei 10 K (b).

Teil III.

Europiummonoxid



## 7. Der ferromagnetische Halbleiter EuO

### 7.1. Die Oxide von Europium

Das Seltene-Erd-Element Europium ( $Z = 63$ ) besitzt neben dem elementaren Zustand zwei Oxidationsstufen,  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$ . Es existieren drei verschiedene Oxide,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  und  $\text{EuO}$ , bei denen Eu nominell in den Oxidationsstufen +3, +2,67 bzw. +2 vorkommt. Tabelle 7.1 führt die bei Normaldruck vorkommenden Modifikationen der Oxide mit ihren Strukturdaten auf. Für  $\text{EuO}$  und  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  existiert jeweils nur eine Modifikation, während dies im Fall von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  zwei sind. Die kubische Modifikation ist bei Raumtemperatur stabil. Bei etwa  $1075^\circ\text{C}$  tritt ein Phasenübergang zur monoklinen auf [152].

Oxid	Kristallsystem	Raumgruppe	Gitterparameter	Referenz
EuO	kubisch (NaCl)	Fm3m (225)	$a = 5,144 \text{ \AA} (*)$	[153]
Eu <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	orthorhombisch	Pnam (62)	$a = 10,085 \text{ \AA}$ $b = 12,054 \text{ \AA}$ $c = 3,502 \text{ \AA} (*)$	[154]
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	monoklin	C2/m (12)	$a = 14,11 \text{ \AA}$ $b = 3,602 \text{ \AA}$ $c = 8,808 \text{ \AA}$ $\beta = 100,037^\circ (**)$	[155]
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	kubisch	Ia $\bar{3}$ (206)	$a = 10,86 \text{ \AA} (*)$	[156]

**Tabelle 7.1.:** Strukturdaten der bei Normaldruck möglichen Oxide von Europium. Es sind jeweils das Kristallsystem, die Raumgruppe in internationaler Kurzschreibweise und als Gruppennummer sowie die Gitterparameter angegeben. (\*) Die Temperatur wurde nicht angegeben; es kann aber von Raumtemperatur ausgegangen werden. (\*\*) Die Messung fand bei 294 K statt.

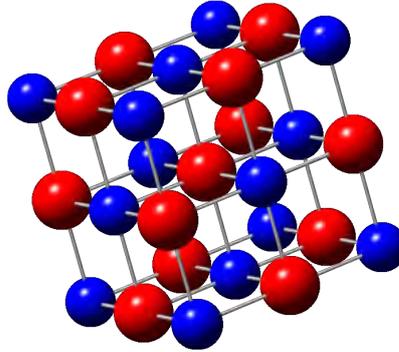
In diesem Teil der vorliegenden Arbeit ist Europiummonoxid (EuO) von zentraler Bedeutung. EuO kristallisiert in der NaCl-Struktur mit einer Gitterkonstanten von  $5,144 \text{ \AA}$  bei 300 K (Tabelle 7.1). Die Eu-Ionen liegen dabei in der nicht stabilen Oxidationsstufe +2 vor, Sauerstoff als  $\text{O}^{2-}$ . Die Bindung ist hauptsächlich ionischer Natur, da Sauerstoff eine sehr hohe Elektronenaffinität besitzt. Der dadurch hervorgerufene nahezu vollständige Transfer der beiden  $6s$ -Elektronen des Eu-Atoms in die  $2p$ -Orbitale des Sauerstoffs führt zur kompakten NaCl-Struktur [157]. Diese ist schematisch

## 7. Der ferromagnetische Halbleiter EuO

in Abbildung 7.1 dargestellt. Aus der NaCl-Struktur ergibt sich eine hohe Eu-Ionen-Dichte von

$$n_{\text{Eu}} = \frac{4}{a^3} = \frac{4}{(5,144 \text{ \AA})^3} = 2,939 \cdot 10^{28} \text{ 1/m}^3. \quad (7.1)$$

bei Raumtemperatur. Der Faktor 4 berücksichtigt die 4 Eu-Atome pro Einheitszelle. Der Wert aus Gleichung 7.1 ist etwa 40 % größer als die Eu-Dichte in elementarem Europiummetall.<sup>1</sup>



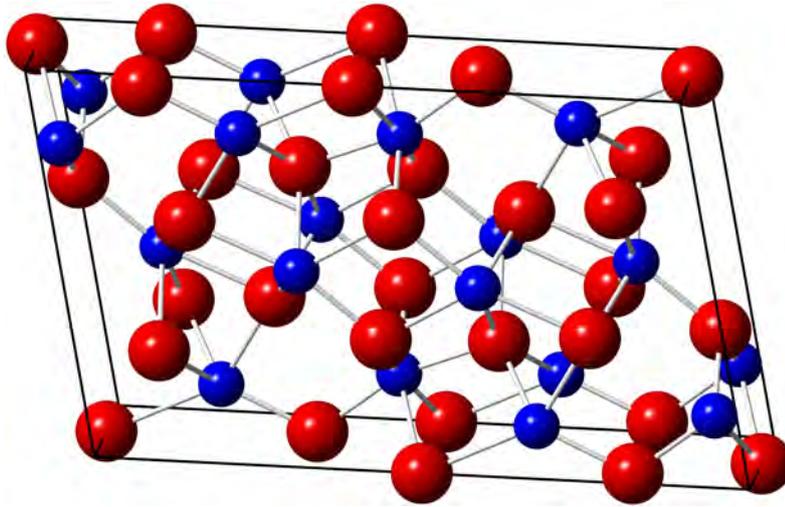
**Abbildung 7.1.:** Schematische Darstellung der Einheitszelle von EuO, das in der NaCl-Struktur kristallisiert. Die Gitterkonstante beträgt 5,144 Å [153], die Koordinationszahl sechs.

EuO und Eu<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sind an Luft instabil und oxidieren weiter zum stabilsten Oxid Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Daher ist es notwendig, EuO-Filme vor Oxidation zu schützen. Näheres wird in Kapitel 7.5.1 erläutert. Für die vorliegende Arbeit spielt weiterhin monoklines Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine wichtige Rolle. Abbildung 7.2 zeigt schematisch dessen Einheitszelle. Diese Modifikation tritt in Einkristallen bei Raumtemperatur nicht auf, wohl aber in dünnen Filmen [158]. Da Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aber nur als Zwischenstufe für die Herstellung von EuO Verwendung findet, werden im Folgenden nur die weiteren Eigenschaften von EuO beschrieben.

## 7.2. Elektronische Eigenschaften von EuO

Stöchiometrisches EuO ist ein indirekter Halbleiter [57,159,160], dessen Bandlücke von Mauger und Godard zu 1,2 eV [157] bzw. von J. O. Dimmock zu 1,12 eV [8] bestimmt wurde. Abbildung 7.3 zeigt ein vereinfachtes Energieschema, wie es von Wachter anhand von Messdaten vorgeschlagen wurde [161]. Das Valenzband in EuO wird von den halb besetzten 4*f*-Orbitalen von Europium gebildet. Die andere Hälfte der 4*f*-Orbitale befindet sich etwa 12 eV darüber [162–164]. Die 2*p*-Orbitale des Sauerstoffs liegen im Valenzband noch tiefer. Das Leitungsband bilden die 6*s*- und die 5*d*-Orbitale von Eu.

<sup>1</sup>Eu kristallisiert in der bcc-Struktur mit einer Gitterkonstanten von 4,58 Å [77], woraus sich eine Eu-Dichte von  $n_{\text{Eu}_{\text{atomar}}} = 2/a_{\text{Eu}}^3 = 2/(4,58 \text{ \AA})^3 = 2,08 \cdot 10^{28} \text{ 1/m}^3$  ergibt.



**Abbildung 7.2.:** Schematische Darstellung der monoklinen Einheitszelle von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Die Gitterparameter betragen  $a = 14,11 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,602 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,808 \text{ \AA}$  und  $\beta = 100,037^\circ$  [155].

### 7.2.1. Elektronische Dotierung von EuO

EuO lässt sich elektronisch dotieren. Dazu gibt es zwei Möglichkeiten, die Dotierung mit Sauerstofffehlstellen<sup>2</sup> ( $\text{EuO}_{1-x}$ ) [13–16, 25–53] und das chemische Dotieren durch Ersetzen von  $\text{Eu}^{2+}$  durch dreiwertige Ionen  $D^{3+}$  ( $\text{Eu}_{1-x}D_x\text{O}$ ). Meist werden dazu Seltene Erden verwendet (La [20, 21, 25, 54–56], Ce [57], Nd [54], Sm [43, 58], Gd [21, 25, 46, 54, 55, 59–68], Tb [69], Ho [25, 54] und Lu [21]), aber auch Fe [27, 28, 70, 71], Cu, Ag [27] und Y [54] wurden verwendet.

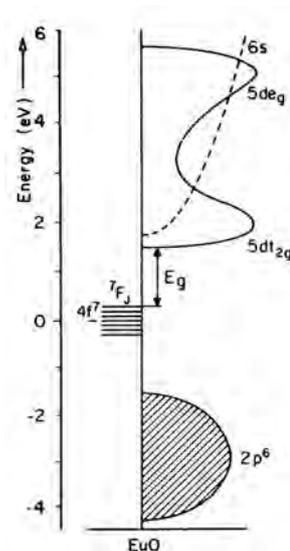
Sowohl bei der Dotierung mit Sauerstofffehlstellen als auch beim chemischen Dotieren mit dreiwertigen Ionen handelt es sich um eine  $n$ -Dotierung, die ein Donatorniveau knapp unterhalb der Leitungsbandkante erzeugt. Für die Energielücke  $E_A$  zwischen diesem und dem Leitungsband wird je nach Dotierkonzentration zwischen etwa 10 meV und mehr als 100 meV angegeben [34, 58, 61, 72, 165].

### 7.2.2. Spezifischer Widerstand und Metall-Isolator-Übergang

Durch den Zeeman-Effekt aufgrund der ferromagnetischen Ordnung unterhalb der Curie-Temperatur spaltet sich das Leitungsband von EuO auf. Dies wird schematisch in Abbildung 7.4 dargestellt. Die Aufspaltung des Leitungsbandes beträgt 0,6 eV [19, 167], d. h. die Zustände für eine Spinrichtung werden um 0,3 eV nach unten verschoben, während sie für die andere um denselben Betrag nach oben zu höheren Energien hin verschoben werden. Durch die energetische Herabsetzung der Leitungsbandkante

<sup>2</sup>In der Literatur wird oft statt Sauerstofffehlstellen von Eu-dotiertem EuO oder EuO mit Eu-Überschuss gesprochen.

## 7. Der ferromagnetische Halbleiter EuO



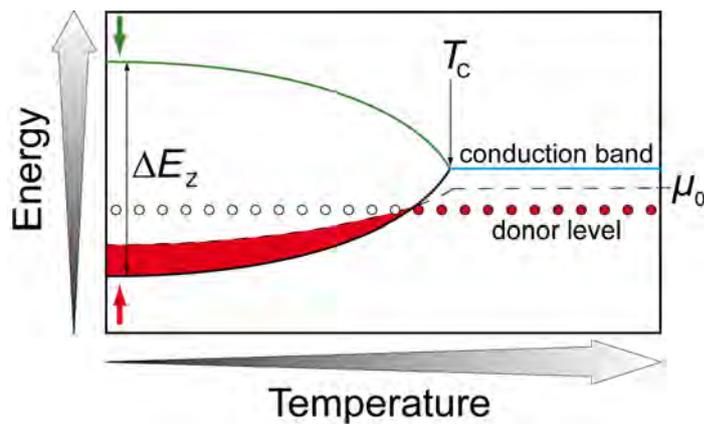
**Abbildung 7.3.:** Vereinfachtes Energiebandschema für EuO, wie es von Wachter vorgeschlagen wurde. Das Leitungsband wird aus den 6s- und 5d-Orbitalen der Eu-Atome gebildet. Das Valenzband besteht aus dem halb gefüllten 4f-Band von Eu. Energetisch noch tiefer liegen die 2p-Orbitale von Sauerstoff. Nicht abgebildet sind die anderen 4f-Orbitale, die etwa 12 eV oberhalb der dargestellten 4f-Orbitale liegen. (Aus [161].)

überlagert sich dieses mit dem Donatorniveau, das sich im paramagnetischen Zustand knapp darunter befindet (Kapitel 7.2.1). Somit stehen die Dotanten als freie Ladungsträger im Leitungsband zur Verfügung, was metallische Leitfähigkeit erzeugt. Daher geht mit dem ferromagnetischen Übergang auch ein Metall-Isolator-Übergang (MIT) einher.

Abbildung 7.5 zeigt das sowohl für Bulk-Proben als auch für dünne Filme typische Verhalten des spezifischen Widerstands von elektronisch dotiertem EuO in Abhängigkeit der Temperatur [14–16, 20, 21, 30–34, 42, 45, 47, 51, 52, 65, 66, 167–172]. Es ergibt sich ein Anstieg des Widerstands beim Abkühlen der Proben von Raumtemperatur bis zur Metall-Isolator-Übergangstemperatur  $T_{\text{MIT}}$ , die nahezu identisch mit der Curie-Temperatur ist. Durch die schlagartig erhöhte Ladungsträgerdichte im Leitungsband aufgrund der Bandaufspaltung sinkt der Widerstand rapide ab für weiter sinkende Temperaturen. Die bisher größte beobachtete Widerstandsänderung beträgt mindestens 13 Größenordnungen [14, 15].<sup>3</sup>

EuO zeigt weiterhin einen ausgeprägten kolossalen magnetoresistiven Effekt (CMR), d. h. beim Anlegen eines externen Magnetfelds sinkt der spezifische Widerstand stark ab. Die maximal beobachtete Widerstandsänderung bei konstanter Temperatur von etwa 63 K und einem angelegten Magnetfeld von 14 T betrug mindestens 7 Größen-

<sup>3</sup>Da das Messlimit der jeweiligen Versuchsaufbauten erreicht war, konnte der maximale Widerstand der Proben nicht bestimmt werden.



**Abbildung 7.4.:** Schematische Darstellung der Bandaufspaltung des Leitungsbandes in EuO aufgrund des Zeeman-Effekts in Abhängigkeit der Temperatur nach [26,30]. In elektronisch dotiertem EuO existiert knapp unterhalb der Leitungsbandkante ein Donatorniveau. Unterhalb von  $T_C$  überlappt der aufgrund der Zeeman-Aufspaltung energetisch abgesenkte Teil des Leitungsbandes mit dem Donatorniveau. Somit stehen die dotierten Elektronen als Leitungselektronen zur Verfügung. Zu tieferen Temperaturen hin nimmt die Anzahl der im Leitungsband verfügbaren Zustände zu, was durch das rote Band dargestellt wird. (Aus [65,166].)

ordnungen [16].<sup>4</sup> Für dünne Filme wird von einer maximalen Widerstandsänderung von fünf Größenordnungen für eine Probe mit Sauerstofffehlstellen berichtet [20].

### 7.2.3. Ladungsträgerdichte

Durch die Zeeman-Aufspaltung des Leitungsbandes und die damit einhergehende Überlagerung mit dem Donatorniveau (Kapitel 7.2.2) wird erwartet, dass bei Temperaturen deutlich kleiner als  $T_{MIT}$  alle dotierten Elektronen im Leitungsband aktiv sind. Messungen der Ladungsträgerdichte an La- bzw. Gd-dotierten Proben bei 4,2 K mittels Hall-Effekt zeigen jedoch, dass nur ein Bruchteil der Dotanten ein Elektron an das Leitungsband abgeben [65,66,72]. Aus der nominellen Dotierung  $x$ , der Dichte der Eu-Ionen aus Gleichung 7.1 und der gemessenen Ladungsträgerdichte  $n$  lässt sich die Dotantenaktivierung  $a_D$  mithilfe der Dotantendichte  $n_D = x \cdot n_{Eu}$  berechnen zu

$$a_D = \frac{n}{n_D} = \frac{n}{x \cdot n_{Eu}} = \frac{n}{x \cdot 2,94 \cdot 10^{28} \text{ 1/m}^3}. \quad (7.2)$$

Sie beträgt im besten Fall nur etwa 40%. Die Dotantenaktivierung ist sehr stark abhängig von der Substrattemperatur beim Filmwachstum [66,72] und von der Dotierkonzentration selbst [65,72].

<sup>4</sup>Da das Messlimit des Versuchsaufbaus erreicht war, konnte der maximale Widerstand der Probe und damit das CMR-Verhältnis nicht bestimmt werden.

## 7. Der ferromagnetische Halbleiter EuO

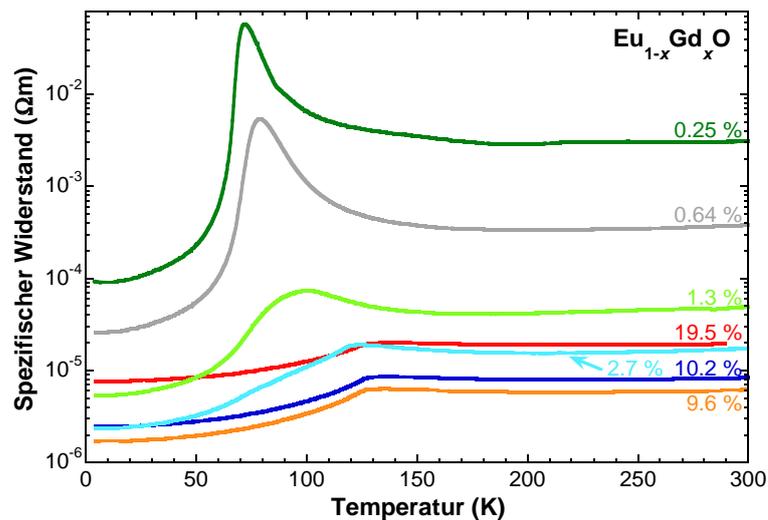


Abbildung 7.5.: Spezifischer Widerstand epitaktischer Gd-dotierter EuO-Filme in Abhängigkeit der Temperatur. Im Bereich der Curie-Temperatur, bei der der spezifische Widerstand maximal wird, tritt ein Metall-Isolator-Übergang auf. (Aus [65, 166].)

### 7.2.4. Spinpolarisation von EuO

Wie bereits in Kapitel 7.2.2 erwähnt, spaltet sich das Leitungsband in zwei Subbänder für die beiden Spinrichtungen auf. Aufgrund der großen Aufspaltung von 0,6 eV wird eine nahezu 100%ige Spinpolarisation erwartet [19]. Daher ist EuO ein Halbmetall. Erstmals gemessen wurde eine Spinpolarisation von 91 % an La-dotierten EuO-Filmen bei 1,7 K von Schmehl *et al.* mithilfe der Andreev-Reflexion [20]. Bestätigt wurde dies von Panguluri *et al.* [173] an Filmen mit Sauerstofffehlstellen (Spinpolarisation  $\sim 90\%$ ) und von Melville *et al.* an Lu-dotierten EuO-Filmen [21]. Letztere Arbeit berichtet von einer Spinpolarisation von 96 %, was den bisher höchsten gemessenen Wert darstellt. Dies ist insbesondere bemerkenswert, da der vermessene EuO-Film mit 5 % nichtmagnetischem Lu dotiert ist.

## 7.3. Magnetische Eigenschaften von EuO

### 7.3.1. Magnetische Eigenschaften von stöchiometrischem EuO

Stöchiometrisches EuO ist ein Lehrbuchbeispiel für einen Heisenberg-Ferromagneten [9, 10]. Die Curie-Temperatur ( $T_C$ ) von EuO beträgt 69 K [11]. Die Sättigungsmagnetisierung  $m_{\text{sat}} = 1,920 \cdot 10^6 \text{ A/m}$  bei  $T = 0 \text{ K}$  ist die drittgrößte nach Dysprosium und Gadolinium [77]. Mit Gleichung 7.1 lässt sich  $m_{\text{sat}}$  in Einheiten von  $\mu_B$  umrechnen

zu

$$m_{\text{sat}\mu_{\text{B}}} = \frac{m_{\text{sat}}}{n_{\text{Eu}} \cdot \mu_{\text{B}}} \mu_{\text{B}} = \frac{1,920 \cdot 10^6 \text{ A/m}}{2,94 \cdot 10^{28} \text{ 1/m}^3 \cdot 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}} \mu_{\text{B}} = 7,04 \mu_{\text{B}}. \quad (7.3)$$

Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem aus der Elektronenkonfiguration der  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen ( $[\text{Xe}]4f^7$ ) und den Hund'schen Regeln zu erwartenden überein. Die einzigen nicht vollständig gefüllten oder leeren Orbitale sind die halb besetzten  $4f$ -Orbitale. Bei halber Füllung verschwindet der Bahndrehimpuls  $L^5$  und ein Gesamtdrehimpuls von  $J = L + S = S = 7/2$  resultiert. Mit dem sich daraus ergebenden Landé-Faktor  $g_J = 2$  ergibt sich eine Sättigungsmagnetisierung von

$$m_{\text{sat}} = g_J J \mu_{\text{B}} = 2 \cdot \frac{7}{2} \cdot \mu_{\text{B}} = 7 \mu_{\text{B}}, \quad (7.4)$$

die sehr gut mit dem gemessenen Wert übereinstimmt. Da sich die  $4f$ -Orbitale nahe am Kern befinden und kaum einen Überlapp zu den nächsten Nachbaratomen besitzen, sind sie stark lokalisiert, sodass sie in guter Näherung als isolierte Spins betrachtet werden können, der grundsätzlichen Annahme im Heisenberg-Modell.

Der magnetische Austausch in EuO wird durch ein mikroskopisches Modell beschrieben, das von T. Kasuya entwickelt wurde [174]. Hierin wird für die Wechselwirkung zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn<sup>6</sup> von einem indirekten Austausch ausgegangen. Für letztere ergibt sich durch den Superaustausch der überwiegende Beitrag. Beide Phänomene besitzen eine starke Abstandsabhängigkeit. Dies kann auch an den weiteren Europium-Chalkogeniden abgelesen werden, die ebenfalls in der NaCl-Struktur kristallisieren. In der Reihenfolge EuO, EuS, EuSe und EuTe nimmt die Gitterkonstante stetig zu, während der Austausch abnimmt. So sind die beiden erstgenannten Verbindungen reine Ferromagneten, EuSe besitzt sowohl eine ferro- als auch eine antiferromagnetische Phase und EuTe ist ein reiner Antiferromagnet [175]. Der ferromagnetische Austausch nimmt somit für kleiner werdende Gitterkonstanten zu. Dieser Effekt spielt eine wichtige Rolle beim Anlegen von hydrostatischem Druck bzw. bei der biaxialen Verspannung von dünnen Filmen. So lässt sich  $T_C$  bei einem hydrostatischen Druck von 200 bar auf 200 K steigern [176]. Die Anwendung von biaxialem Stress wird eigens in Kapitel 7.4 beschrieben.

Weiterhin ändert sich der Austausch bei der Dotierung mit unterschiedlich großen Ionen. Werden statt  $\text{Eu}^{2+}$  (Ionenradius  $1,17 \text{ \AA}$  [177]<sup>7</sup>) dreiwertige Ionen in das Kris-

<sup>5</sup>Dies resultiert aus der ersten Hund'schen Regel, die besagt, dass der Gesamtspin maximal werden muss. Somit ist jedes Orbital einfach besetzt, was zu einem Bahndrehimpuls von null führt [77].

<sup>6</sup>Wenn die Rede von nächsten Nachbarn ist, sind die nächsten  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen gemeint. Eigentlich sind in der NaCl-Struktur die nächsten Nachbarn Sauerstoffionen. Diese sind zwar nichtmagnetisch, vermitteln aber den Austausch der  $4f$ -Spins.

<sup>7</sup>Der genannte Ionenradius bezieht sich auf eine Koordinationszahl von 6, wie sie bei der NaCl-Struktur vorliegt. Mit anderen Koordinationszahlen ergeben sich andere Ionenradien. Im Folgenden werden für die Dotierung von EuO immer die Ionenradien mit der Koordinationszahl von 6 angegeben.

## 7. Der ferromagnetische Halbleiter EuO

tallgitter eingebaut, ergibt sich neben eines zusätzlichen indirekten Austausches durch die elektronische Dotierung (Kapitel 7.3.2) auch ein Einfluss auf die Gitterkonstante. Werden beispielsweise  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen (Ionenradius  $0,938 \text{ \AA}$  [177]) anstatt der  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen in den Kristall eingebaut, zeigt sich eine Reduktion der Gitterkonstanten, wie Messungen an Gd-dotierten Einkristallen zeigen [59]. Dieser Effekt wurde auch für dünne Gd-dotierte EuO-Filme beobachtet [48, 159]. Spektroskopische Messungen in Kombination mit Bandstrukturrechnungen zeigen, dass die Erhöhung von  $T_C$  in Gd-dotierten EuO-Filmen nicht allein durch den zusätzlichen indirekten Austausch aufgrund der elektronischen Dotierung erklärt werden kann. Ein entscheidender Beitrag zur  $T_C$ -Erhöhung ergibt sich durch den zusätzlichen Austausch aufgrund des Einbaus der kleineren  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen ins EuO-Gitter und der damit verbundenen Kontraktion der Gitterkonstanten [67].

### 7.3.2. Magnetische Eigenschaften von elektronisch dotiertem EuO

Für elektronisch dotiertes EuO ändern sich neben den Transport- (Kapitel 7.2) auch die magnetischen Eigenschaften. Durch eine zusätzliche indirekte Austauschwechselwirkung lässt sich die Curie-Temperatur von 69 K auf bis zu 200 K [56] steigern.

#### Experimentelle Studien zur Erhöhung von $T_C$

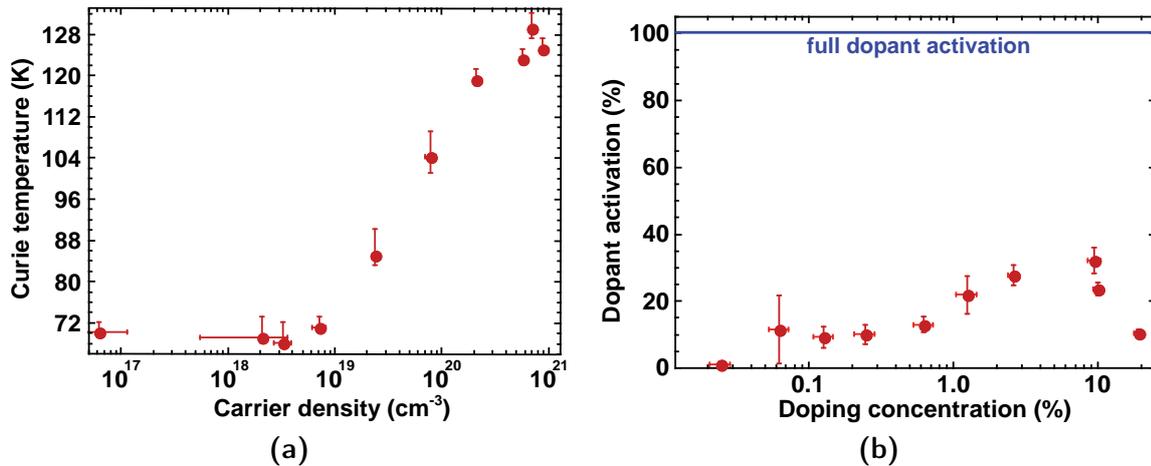
Zur Erhöhung von  $T_C$  wurden die in Kapitel 7.2.1 genannten Dotanten eingesetzt. Das größte bisher berichtete  $T_C$  von 200 K wurde an einem 10 % La-dotierten Film gemessen [56]. Hohe Curie-Temperaturen von 180 K wurden auch für die Dotierung polykristalliner EuO-Filme mit Eisen berichtet [70]. Eine umfassendere Diskussion der Fe-Dotierung von EuO-Filmen inklusive Messungen an einer Dotierserie sowie an Filmen, die auf unterschiedlichen Substraten bei unterschiedlichen Temperaturen gewachsen wurden, befindet sich in Anhang F.

In den meisten Studien wurde Gd als Dotant verwendet, da  $\text{Gd}^{3+}$  dieselbe Elektronenkonfiguration besitzt wie das zu ersetzende  $\text{Eu}^{2+}$ -Ion, aber zusätzlich ein Elektron dotiert. Somit wird erwartet, dass das magnetische Gitter aus den  $4f$ -Spins, die den Heisenberg-Austausch erzeugen, nicht gestört wird.

Die Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Gd-Dotierung  $x$  in  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ -Filmen wurde bereits mehrfach untersucht [63–65, 72]. Alle Studien berichten von einem Maximum in  $T_C(x)$ . Die maximal erreichbare Curie-Temperatur variiert allerdings in den drei Studien beträchtlich. So erreichen Ott *et al.* maximal 170 K bei  $x = 0,04$ . Bei Sutarto *et al.* bzw. bei der in meiner Diplomarbeit untersuchten  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ -Probenserie fällt das Maximum deutlich geringer aus (125 K bei  $x = 0,06$  bzw. 129 K bei  $x = 0,08$ ). Während die Filme in den beiden letztgenannten Fällen epitaktisch gewachsen wurden und keine Sauerstofffehlstellen aufweisen (adsorption controlled growth mode (Kapitel 7.5.2)) und somit vergleichbar miteinander sind, haben Ott

*et al.* polykristalline Filme untersucht. Die Filmqualität, insbesondere Sauerstofffehlstellen haben somit wohl einen großen Einfluss auf die maximal erreichbaren Curie-Temperaturen [72].

Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurde der Ursprung des Maximums näher untersucht [65]. So zeigt sich eine Korrelation der Ladungsträgerdichte  $n$  mit  $T_C$ .  $T_C(n)$  sinkt für hohe Dotierkonzentrationen  $x$  ebenfalls ab. Wie in Kapitel 7.2.2 beschrieben, sind bei Temperaturen deutlich unterhalb von  $T_C$  aufgrund der Zeeman-Aufspaltung alle dotierten Elektronen in das Leitungsband transferiert worden. Mittels Hall-Effekt-Messungen lässt sich die Ladungsträgerdichte bestimmen und somit die Anzahl der aktiven Dotanten ermitteln. Als Messtemperatur eignet sich hierfür  $T = 4,2$  K, da dies deutlich geringer als  $T_C$  ist. Trägt man  $T_C$  anstatt gegen die Dotierkonzentration  $x$  gegen die bei dieser Temperatur ermittelte Ladungsträgerdichte  $n$  auf, ergibt sich ein monotoner Anstieg (Abbildung 7.6 (a)). Der Abfall von  $T_C$  für hohe Dotierkonzentrationen lässt sich somit auf einen Rückgang der Ladungsträgerdichte zurückführen. So gibt nur ein Bruchteil der Gd-Ionen ein Elektron ans Leitungsband ab. Dies ist jedoch nicht nur für hohe Dotierkonzentrationen der Fall, sondern auch für kleine, wie Abbildung 7.6 (b) zeigt. Maximal wird eine Dotantenaktivierung  $a_D$  von 35 % erreicht. Weiterhin wurde für den Anstieg von  $T_C$  über den Wert von 69 K eine notwendige Mindestladungsträgerdichte von  $1 \cdot 10^{25} 1/m^3$  ermittelt.



**Abbildung 7.6.:** (a) Gemessene Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Ladungsträgerdichte in epitaktischen  $Eu_{1-x}Gd_xO$ -Filmen. Es ist ein monotoner Anstieg in  $T_C(x)$  zu verzeichnen. (b) Dotantenaktivierung nach Gleichung 7.2 in Abhängigkeit der Dotierkonzentration  $x$ . Maximal 35 % der Gd-Ionen dotieren ein Elektron ins Leitungsband. (Aus [65].)

Für andere Dotanten als Gd wurden bisher keine systematischen Untersuchungen von  $T_C(x)$ ,  $n$  und  $a_D$  an epitaktischen Filmen durchgeführt. Für den Dotanten La wurde dies in einer umfangreichen Probenserie im Rahmen meiner Doktorarbeit durchge-

## 7. Der ferromagnetische Halbleiter EuO

führt. Weiterhin wurden einige Lu-dotierte Proben untersucht. Die Resultate finden sich in Kapitel 9.

### Theoretische Beschreibung der Erhöhung von $T_C$

Die Erhöhung der Curie-Temperatur für elektronisch dotiertes EuO beruht auf einer indirekten Austauschwechselwirkung, die durch die dotierten Elektronen im Leitungsband vermittelt wird. Die bisher entwickelten Modelle zur chemischen Dotierung von EuO betrachten explizit die Dotierung mit Gadolinium.<sup>8</sup> Der Grund dafür liegt in der nicht zu erwartenden Störung des magnetischen Gitters der  $4f$ -Spins durch den Einbau der  $Gd^{3+}$ -Ionen. Das dotierte Elektron erzeugt aber einen zusätzlichen indirekten Austausch.

Im grundlegenden Modell von Mauger wird dieser basierend auf einer Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-Wechselwirkung (RKKY) beschrieben [62]. Im Modell werden magnetische Unordnungseffekte vernachlässigt. Auf die anderen Annahmen wird nicht näher eingegangen. Ein zentrales Resultat ist ein Maximum in  $T_C(x)$  für  $Eu_{1-x}Gd_xO$ -Proben von etwa 155 K bei  $x = 0,05$ . Für  $x > 0,07$  wird von einer Instabilität der ferromagnetischen Ordnung bezüglich einer spiralen Anordnung entlang der [111]-Richtung ausgegangen. Mit der Annahme, dass jedes dotierte  $Gd^{3+}$  ein Elektron ins Leitungsband dotiert, tritt dies für  $n > 2 \cdot 10^{27} \text{ 1/m}^3$  auf. Die Gültigkeit des Modells wird für  $n > 1 \cdot 10^{26} \text{ 1/m}^3$  ( $x > 0,003$  bei 100 % Dotantenaktivierung) angegeben.

Von Burg *et al.* wurde das Modell von Mauger modifiziert, insbesondere in der numerischen Auswertung der Gleichungen. Weiterhin wurde ein Vergleich einer endlichen Bandbreite des Leitungsbandes, wie sie auch von Mauger angenommen wurde, mit dem Modell freier Elektronen angestellt. Da sich hier keine signifikanten Unterschiede ergeben, sind die Resultate in Bezug auf  $T_C(x)$  mit denen von Mauger vergleichbar. Allerdings geben Burg *et al.* als Mechanismus für das Absinken von  $T_C$  für große Ladungsträgerdichten kleiner werdende Austauschoszillationen an, die eine antiferromagnetische Ordnung bevorzugen. Über den Zusammenhang der verwendeten Ladungsträgerdichten und der Dotierkonzentrationen wird keine Angabe gemacht.

In beiden Modellen wird die Abhängigkeit der Probenmagnetisierung von der Temperatur und von einem möglichen externen Magnetfeld angegeben ( $M(T, \mu_0 H)$ ). Über berechnete  $M(T, \mu_0 H)$ -Kurven lässt sich die Theorie mit Experimenten vergleichen, bei denen die  $M(T, \mu_0 H)$ -Kurven mittels SQUID-Magnetometrie gemessen wurden. Der Vergleich für La-, Gd- bzw. Lu-dotierte Proben mit der Theorie findet sich in Kapitel 9.3.1.

---

<sup>8</sup>Ein Modell, das explizit die Dotierung von EuO mit einem anderen Dotanten beschreibt, ist mir nicht bekannt. Außen vor gelassen werden Modelle zur Beschreibung der  $T_C$ -Erhöhung durch Sauerstofffehlstellen.

Über ein Kondo-Gitter-Modell beschreibt M. Takahashi [178] die Gd-Dotierung von EuO. Er betrachtet neben der sonst üblichen Annahme einer 100 %igen Dotantenaktivierung ( $n = x$ ) auch eine von 50 % ( $n = 0,5x$ ). Bei der Berechnung von  $T_C(n)$  ist aber nahezu kein Unterschied zwischen den beiden Annahmen zu erkennen. Das maximal berechnete  $T_C$  von 115 K bei einer nominellen Ladungsträgerkonzentration von 7 % unterschätzt die experimentellen Werte leicht. Weiterhin wird eine fundamentale Grenze für die Curie-Temperatur angegeben, was für  $n \approx 7\%$  ( $2 \cdot 10^{27} \text{ 1/m}^3$ ) erreicht wird. Experimentell ist diese Ladungsträgerdichte allerdings bisher nicht erreicht worden. Das Maximum in Ref. [65] beträgt etwa  $9 \cdot 10^{26} \text{ 1/m}^3$ . Die in Ref. [65] ebenfalls beobachtete Mindestladungsträgerdichte von  $1 \cdot 10^{25} \text{ 1/m}^3$  zur Erhöhung von  $T_C$  ist konsistent mit dem Modell von Takahashi. Er gibt an, dass für  $x \lesssim 0,1\%$  ( $3 \cdot 10^{25} \text{ 1/m}^3$ ) die Elektronen schwach an die Gd-Gitterplätze gebunden sind und magnetische Störstellen bzw. gebundene magnetische Polaronen bilden.

Insgesamt ist das chemische Dotieren von EuO mit Seltenen Erden noch nicht abschließend verstanden. Insbesondere die Einflüsse durch unterschiedliche Probenqualitäten und Herstellungsverfahren sind schwer zu modellieren.

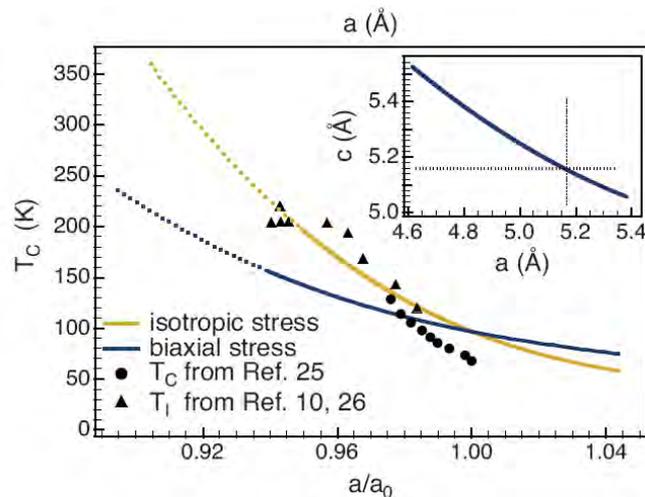
## 7.4. Einwirkung von biaxialem Stress

Eine Erhöhung der Curie-Temperatur von EuO lässt sich durch eine isotrope Kompression der Einheitszelle erreichen (Kapitel 7.3.1), wie es sich bei der Anwendung von hydrostatischem Druck ergibt. Dies ist aber sehr aufwändig und für mögliche Anwendungen nicht geeignet. Einen ähnlichen Effekt sollte die biaxiale Verspannung durch das kohärente Wachstum der EuO-Filme auf Substraten mit anderen Gitterkonstanten als der von EuO haben. Wird die Einheitszelle beispielsweise entlang der  $a$ - und  $b$ -Achse gestaucht, ergibt sich eine Streckung entlang der  $c$ -Achse entsprechend den Kompressibilitäten bzw. elastischen Eigenschaften von EuO (Kapitel 2.2.3).

### 7.4.1. Einfluss auf die Curie-Temperatur

Die Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der biaxialen Kompression bzw. Expansion wurde von Ingle und Elfimov [73] berechnet (Abbildung 7.7). So wird eine Erhöhung von  $T_C$  für eine biaxiale Kompression vorhergesagt, während eine biaxiale Expansion  $T_C$  erniedrigen soll (blaue Kurve). Die resultierenden Erhöhungen von  $T_C$  für eine biaxiale Kompression sind deutlich geringer als für die isotrope Kompression. Insgesamt geben die Berechnungen von Ingle und Elfimov zu hohe Werte für  $T_C$  an. Der Effekt einer biaxialen Verspannung von EuO-Filmen auf unterschiedlichen Substraten wird im Rahmen meiner Doktorarbeit anhand MBE-gewachsener EuO-Filme untersucht, die von Alexander Melville hergestellt wurden (Kapitel 8).

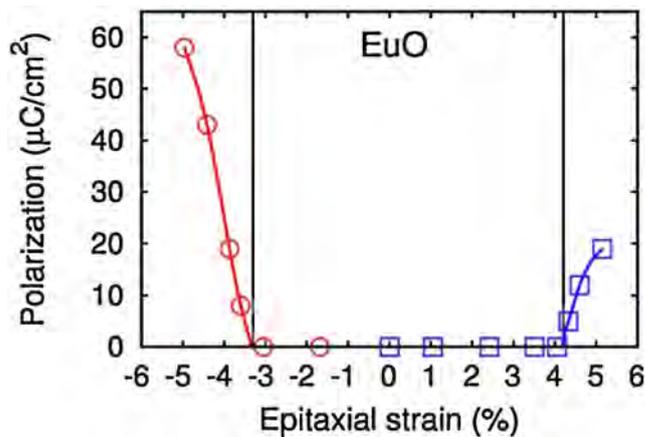
## 7. Der ferromagnetische Halbleiter EuO



**Abbildung 7.7.:** Von Ingle und Elfimov berechnete Abhängigkeit der Curie-Temperatur von EuO von der Längenänderung  $a/a_0$  der Gitterkonstanten. Während die gelbe Kurve den Verlauf für eine isotrope Verzerrung darstellt, gibt die blaue Kurve die Abhängigkeit vom biaxialen Stress wieder. Der Inset zeigt die  $c$ -Achsenlänge der EuO-Einheitszelle in Abhängigkeit der Länge der In-Plane-Achsen. Die Dreiecke bzw. Kreise geben Messdaten an, die aus der Anwendung von hydrostatischem Druck auf EuO-Einkristalle resultieren. Die zugehörigen Referenzen sind Ref. [179] bzw. [169, 180]. (Aus [73].)

### 7.4.2. Mögliche Ferroelektrizität von EuO

Neben eines Einflusses auf die Curie-Temperatur wurde für eine ausreichend große biaxiale Verspannung von EuO das Auftreten von Ferroelektrizität vorhergesagt [76]. Diese ist möglich durch die Brechung der Inversionssymmetrie der kubischen EuO-Einheitszelle. Bei einer biaxialen Verspannung liegt nur noch eine tetragonale Symmetrie vor. Somit sind die transversal optischen Phononenmoden entlang der Raumrichtungen [100], [010] und [001] nicht mehr entartet. Es bilden sich eine Mode entlang der tetragonalen [001]-Achse ( $A_{2u}$ -Mode) und eine zweifach entartete Mode entlang der [010]- bzw. [100]-Richtung ( $E_u$ -Moden) aus. Berechnungen dieser Phononenmoden in Abhängigkeit des biaxialen Stress zeigen ein Verschwinden einer der beiden Moden je nachdem ob mit positiven oder negativen Gitterfehlanspannungen gerechnet wurde. Das Verschwinden einer solchen Mode deutet auf das Eintreten von Ferroelektrizität hin. Abbildung 7.8 zeigt die berechnete Abhängigkeit der Polarisation vom biaxialen Stress. Für negative Gitterfehlanspannungen von mindestens 3,3% bzw. für biaxiale Expansionen von mehr als 4,2% zeigt sich eine endliche Polarisation. Somit sollte entsprechend verspanntes EuO ferroelektrisch werden. Die Rechnungen von Bousquet *et al.* zeigen, dass auch mit dem Eintreten der Ferroelektrizität die ferromagnetische Ordnung weiterhin bestehen bleibt. Falls sich gleichzeitig eine ferroelektrische und eine ferromagnetische Ordnung in EuO zeigen, wäre dieses Material ein Multiferroikum.



**Abbildung 7.8.:** Von Bousquet *et al.* berechnete Abhängigkeit der Polarisation von biaxial verspanntem EuO von der Gitterfehlpassung. Für eine Kompression von mindestens 3,3 % bzw. eine Expansion von mehr als 4,2 % ergibt sich eine von null verschiedene Polarisation und damit Ferroelektrizität. Die Temperatur wurde nicht spezifiziert. (Aus [76].)

## 7.5. Wachstum und Strukturierung von EuO-Filmen

### 7.5.1. Instabilität von EuO

Freiliegendes EuO ist nur unter UHV-Bedingungen stabil. Beim Kontakt mit Sauerstoff entstehen die höheren Oxide  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  und  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Daher müssen Messungen entweder unter UHV-Bedingungen durchgeführt oder die Filme vor Oxidation geschützt werden. Letzteres wird durch sog. *Capping-Layers* erreicht, die im Anschluss an das Filmwachstum aufgebracht werden, ohne vorher das Vakuum zu brechen. Die verwendeten Materialien dürfen nicht mit dem darunter befindlichen EuO reagieren und müssen eine Sauerstoffbarriere bilden. Um die EuO-Proben charakterisieren zu können, sind je nach Untersuchungsmethode weitere Anforderungen an die Capping-Layers gegeben. So ist z. B. zur optischen Spektroskopie ein im verwendeten Wellenlängenbereich transparentes Material nötig. Für laterale Transportmessungen werden hochohmige Materialien benötigt. Zur strukturellen Charakterisierung muss es transparent für Röntgenstrahlung sein [166].

Sind nur magnetische Messungen wie die Bestimmung von  $T_C$  nötig, eignen sich selbstpassivierende Metalle wie Al, Ti oder Cu für das Capping. Als optisch transparentes und hochohmiges Material kann Si zur Herstellung von Capping-Layers verwendet werden, da es sauerstofffrei deponiert werden kann. Auch  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  wirkt passivierend. Mit einer Bandlücke von 4,6 eV ist es optisch transparent [181].<sup>9</sup> Daher kann auch dieses Material durch die gezielte Oxidation des EuO-Films zu  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  unter moderatem Sauerstoffpartialdruck als Cappingmaterial verwendet werden. Im Rahmen meiner

<sup>9</sup>Die Temperatur, bei der die Bandlücke bestimmt wurde, ist im Paper nicht angegeben.

## 7. Der ferromagnetische Halbleiter EuO

Doktorarbeit wurde gezeigt, dass an Filmen mit einem  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Capping auch Transportmessungen durchgeführt werden können. Dazu wurde der in Kapitel 7.5.3 vorgestellte Strukturierungsprozess an entsprechenden Proben durchgeführt. Es zeigt sich keine Beeinträchtigung des Films. Weitere Details und die gemessenen Transportdaten finden sich in Anhang D.

### 7.5.2. Etablierte Wachstumsmethoden zur Herstellung von EuO-Filmen

EuO-Filme wurden bisher mit den Methoden des Sputterns, der Molekularstrahlepitaxie (MBE) und der gepulsten Laserablation (PLD) hergestellt. Auf diese Arten der Filmherstellung und die Eigenschaften der daraus resultierenden EuO-Filme wird im Folgenden eingegangen.<sup>10</sup>

#### Molekularstrahlepitaxie

Die Molekularstrahlepitaxie ist die am weitesten verbreitete Methode zur Herstellung von EuO-Filmen. In den Veröffentlichungen dazu werden sehr unterschiedliche Filmqualitäten von multiphasig bis epitaktisch angegeben [19–22, 44, 46, 52, 56, 63–67, 170, 172, 173, 183–207].<sup>11</sup>

Im Folgenden werden die beiden unterschiedlichen Wachstumsmodi zur Herstellung epitaktischer Filme, der *flux matched growth mode* und der *adsorption controlled growth mode* vorgestellt [166]. Letzterer wird in der Literatur auch als *Eu-distillation condition growth* bezeichnet [52, 63, 64, 198].

Beim *flux matched growth* wird über einen Quarzschichtdickensensor ein bestimmter Eu-Fluss der Effusionszelle eingestellt, der die Wachstumsrate des Films bestimmt. Passend dazu wird der Sauerstoffpartialdruck in der Kammer so eingestellt, dass pro Eu-Atom ein Sauerstoffatom zur Bildung von EuO zur Verfügung steht. Wird zu viel Sauerstoff angeboten, können sich höhere Oxide bilden, während aus einem zu geringen Sauerstoffpartialdruck Sauerstofffehlstellen resultieren. Der Vorteil des *flux matched growth* ist die hierbei verwendbare relativ niedrige Substrattemperatur von  $T_{\text{sub}} \approx 300\text{ °C}$  [166].<sup>12</sup> Somit ist das epitaktische Wachstum von EuO auch auf hochreaktiven Halbleitersubstraten wie Si [20, 185], GaN [20] oder GaAs [22] möglich. Nachteilig ist die schwierige Stöchiometriekontrolle. Typische Wachstumsraten sind  $0,2\text{ Å/s}$  [166]. Die sehr niedrigen Substrattemperaturen wirken sich auf die kristallinen Eigenschaften aus. So beträgt die typische Halbwertsbreite der Rocking Curves der EuO(004)-Peaks beim Wachstum auf  $\text{YAlO}_3(110)$  etwa  $0,3 - 0,4^\circ$  [208].

<sup>10</sup>Eine Publikation berichtet von der Herstellung von EuO-Filmen durch ein sol-gel-Verfahren [182]. Auf dieses wird aber im Folgenden nicht weiter eingegangen.

<sup>11</sup>Es sind auch Veröffentlichungen angegeben, die thermisches Verdampfen von Eu bei einem deutlich höheren Sauerstoffpartialdruck verwenden, als er beim MBE-Wachstum verwendet wird.

<sup>12</sup>Epitaktische Filme auf Si sind mit dieser Methode mittlerweile bereits ab einer Substrattemperatur von  $150\text{ °C}$  möglich (private Kommunikation mit Dr. Rainer Held).

Beim *adsorption controlled growth* wird dagegen bei höheren Substrattemperaturen ab etwa 400 °C gewachsen [209]. Es wird ausgenutzt, dass hier der Dampfdruck von EuO viel geringer als der von Eu-Metall ist. Somit haftet sich bildendes EuO auf dem Substrat, während überschüssiges Eu-Metall wieder abdampft. Daher wird der Sauerstoffpartialdruck so eingestellt, dass weniger Sauerstoff als Eu-Metall zur Verfügung steht. Die Wachstumsrate wird durch den Sauerstoffpartialdruck kontrolliert [166, 194]. Da sich keine höheren Oxide von Eu bilden, Eu-Metall abdampft und EuO auf dem Substrat haftet, bilden sich hochstöchiometrische Filme [52, 64–67, 166, 194, 198]. Die Wachstumsraten sind im Bereich von  $\sim 10 \text{ \AA/s}$  und damit deutlich höher als beim *flux matched growth* [64, 194, 198]. Neben der sehr guten Stöchiometriekontrolle bietet dieser Modus auch qualitativ hochwertigere Filme in Bezug auf die Halbwertsbreiten der Rocking Curves. So berichten Ulbricht *et al.* von Halbwertsbreiten von 34 Bogensekunden ( $0,0094^\circ$ ) für die EuO(002)-Peaks, was den bisher geringsten publizierten Wert darstellt [194].

Mittels MBE-Wachstum lassen sich auch dotierte Filme herstellen. Dazu wird aus einer zusätzlichen Effusionszelle das Dotiermaterial abgeschieden. Die Dotierkonzentration lässt sich über das Verhältnis der jeweiligen Flüsse der Eu-Quelle und der Dotantenquelle beeinflussen. Die kristalline Qualität dotierter Filme ist nur unwesentlich schlechter als die undotierter. So wird für  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ -Filme von Halbwertsbreiten von etwa  $0,01^\circ$  berichtet [65, 66].

Die in den Kapiteln 8 und 9 bzw. den Anhängen D und F betrachteten EuO-Filme wurden von Alexander Melville mittels *adsorption controlled growth* an der Cornell University gewachsen.

### Pulsed Laser Deposition

Mittels PLD konnten auch epitaktische Filme auf  $\text{YAlO}_3(110)$  gewachsen werden [51, 210]. Hierzu wurden UHV-Bedingungen angewendet. Yamasaki *et al.* berichten von einer Probe mit einer Halbwertsbreite der Rocking Curve des EuO(002)-Peaks von  $0,03^\circ$ , was nur unwesentlich breiter ist als für MBE-gewachsene Filme.

### Sputtern

Zwei Gruppen publizierten bisher Methoden zur Herstellung von EuO-Filmen mittels Sputterdeposition:

- Lee und Suits nutzen rf-Sputtern von einem EuO-Target in einer planaren Diodenkonfiguration in einer UHV-Sputterkammer zur Herstellung von EuO-Filmen. Bei verschiedenen Substrattemperaturen im Bereich von  $-150^\circ\text{C}$  bis  $500^\circ\text{C}$  waren alle Filme polykristallin [75]. Da sich auch keine  $T_C$ -Erhöhung aufgrund von Sauerstofffehlstellen ergab, wurde der Aufbau von Coburn und

## 7. Der ferromagnetische Halbleiter EuO

Lee um die Möglichkeit des simultanen DC-Sputterns von einem Eu-Target erweitert [29]. Auch sie erhielten polykristalline Filme, deren Curie-Temperatur mit geringer werdendem Abstand zwischen Substrat und Eu-Sputterquelle zunahm.

- Kürzlich wurde eine weitere Methode zum Sputtern von EuO-Filmen von Barbagallo *et al.* vorgestellt. Sie nutzten das gleichzeitige Magnetron-Sputtern von zwei Targets, Eu-Metall und  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Ihre bei Raumtemperatur gewachsenen Filme auf Silizium-Substraten sind polykristallin und enthalten bis zu 20 % Fremdphasen. Der Basisdruck der UHV-Vakuumkammer betrug  $4 \cdot 10^{-9}$  Torr ( $5,3 \cdot 10^{-9}$  mbar), der  $\text{Ar}^+$ -Druck  $2 \cdot 10^{-3}$  Torr (0,0027 mbar) [49, 50].

### 7.5.3. Strukturierung von EuO-Filmen

Um die Transporteigenschaften von EuO-Filmen messen zu können, müssen die Filme strukturiert werden, d. h. es müssen Messstege definiert werden. Die hierfür von Dr. habil. Andreas Schmehl entwickelte Methode wird im Folgenden kurz vorgestellt. Eine ausführliche Darstellung findet sich in den Ref. [72, 166].

Falls die Probenstücke der EuO-Filme größer sind als die benötigten  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ , werden sie unter Kühlung mit Isopropanol mithilfe einer Drahtsäge zurechtgeschnitten.<sup>13</sup> Im Reinraum wird mittels Fotolithografie die benötigte Struktur über eine Fotomaske auf die mit Fotolack beschichtete Probe übertragen und anschließend entwickelt.<sup>14</sup> Die vom Fotolack nicht geschützten Teile der Probe werden durch Ionenätzen entfernt, wodurch die Messstege definiert werden. Anschließend wird die Probe *in situ* in eine Sputterkammer transferiert, wo  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gesputtert wird, um die freiliegenden EuO-Kanten der Messstege vor Oxidation zu schützen.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kann sauerstofffrei gesputtert werden und besitzt eine Bandlücke von 4,55 eV [212], sodass für Transportmessungen kein paralleler Strompfad entsteht. Nach dem Entfernen des Fotolacks werden in einem zweiten analogen Fotolithografieschritt Metallkontakte aufgebracht. Hierzu werden Metalle mit einer geringen Austrittsarbeit bevorzugt, da sich zwischen dem Metallkontakt und dem halbleitenden EuO-Film eine Schottky-Barriere ausbildet [213]. Je größer die Austrittsarbeit des Metalls, desto größer ist der Kontaktwiderstand. Dies führt zu einem beschränkten Stromfluss durch die Probe, insbesondere bei hochohmigen Proben mit geringer Ladungsträgerdichte. Daher werden Mg bzw. Ti als Kontaktmetalle verwendet [72].<sup>15</sup>

<sup>13</sup>Das wasserfreie Sägen verhindert die fortschreitende Hydroxidbildung im EuO-Film und damit die Zerstörung des Films. Bei der Kühlung mit Isopropanol werden die Kanten des Films zwar oxidiert, aber  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ist selbstpassivierend. Somit können EuO-Proben gesägt werden.

<sup>14</sup>Es werden der Positivlack MicroChemicals AZ1512HS und der zugehörige Entwickler MicroChemicals AZ400 verwendet [211].

<sup>15</sup>Die Austrittsarbeiten von Mg und Ti betragen 3,66 eV bzw. 4,33 eV. Dies ist deutlich geringer als der Wert von 5,1 eV für das Standardmaterial Au zur Kontakt Herstellung [214]. Materialien mit noch geringeren Austrittsarbeiten, wie z. B. einige Seltene Erden oder Alkalimetalle, sind aufgrund der hohen Reaktivität und der damit verbundenen Oxidation nicht geeignet.

## 7.5. Wachstum und Strukturierung von EuO-Filmen

Die fertig strukturierten Proben werden in einem Kontaktboard fixiert und mithilfe eines Bonders kontaktiert. Dieses wird dann an einem Probenstab montiert, mit dessen Hilfe dann die entsprechenden Messungen durchgeführt werden. Messungen des Hall-Widerstands zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte und des spezifischen Widerstands  $\rho(T)$  wurden an einem Kryostat-System (Firma Oxford Instruments [215]) durchgeführt,  $\rho(T)$ -Messungen teilweise auch an einem auf einer He-Kanne basierenden Messstand. Aufgrund des Ferromagnetismus in EuO wurden zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte von EuO-Filmen nur externe Magnetfelder berücksichtigt, die betragsmäßig größer als 4 T sind (Kapitel 2.3.4).

## 7. Der ferromagnetische Halbleiter EuO

## 8. Anwendung von biaxialem Stress

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss der Gitterfehlanpassung auf die Curie-Temperatur von EuO untersucht. Dazu wurden zum einen jeweils eine Serie unterschiedlich dicker EuO-Filme untersucht, die auf Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ)<sup>1</sup> bzw. LuAlO<sub>3</sub>(110) [217] gewachsen wurden. Während die Filme beim Wachstum auf YSZ keine Gitterfehlanpassung besitzen, beträgt diese für LuAlO<sub>3</sub> durchschnittlich 0,95 %. Zum anderen wurden 1,5 nm dicke EuO-Filme untersucht, die auf Substraten mit unterschiedlichen Gitterfehlanpassungen gewachsen wurden. Alle Filme wurden mittels MBE von Alexander Melville an der Cornell University gewachsen.

### 8.1. Einfluss von biaxialem Stress und Schichtdicke auf $T_C$

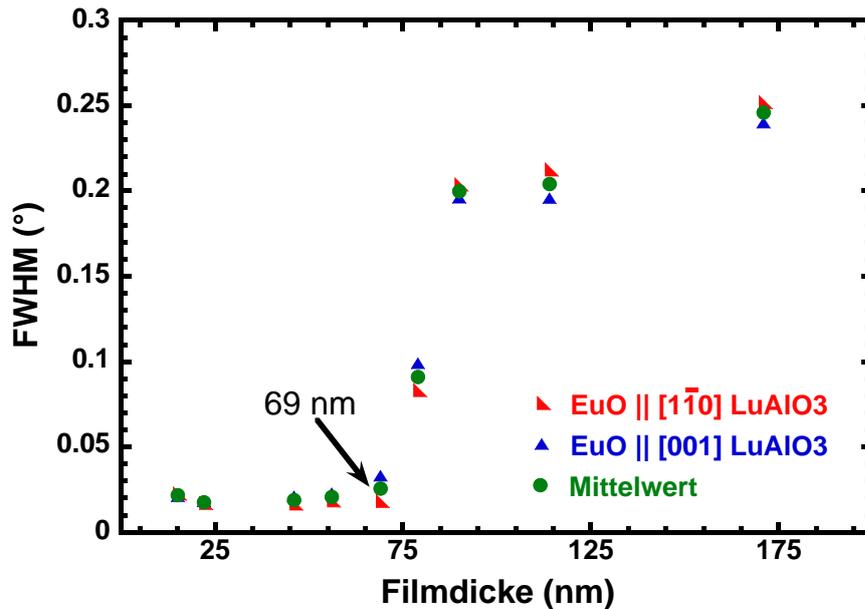
YSZ besitzt eine kubisch innenzentrierte Struktur mit einer Gitterkonstanten von  $a = 5,145 \text{ \AA}$  [216], was nahezu identisch zu der von EuO ( $a = 5,144 \text{ \AA}$  [153]) ist. Somit kann ein EuO-Film verspannungsfrei aufwachsen. LuAlO<sub>3</sub> besitzt dagegen analog zu YAlO<sub>3</sub> eine orthorhombische Einheitszelle mit den Gitterparametern  $a = 5,101 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,332 \text{ \AA}$  und  $c = 7,300 \text{ \AA}$  [217]. Im (110)-Schnitt ergibt sich eine rechteckige Struktur mit einer Länge von  $7,379 \text{ \AA}$  entlang der  $[1\bar{1}0]$ - bzw. von  $7,300 \text{ \AA}$  entlang der  $[001]$ -Richtung von LuAlO<sub>3</sub>. Hieraus ergeben sich Gitterfehlanpassungen von +0,4 % entlang der  $[1\bar{1}0]$ - bzw. von +1,5 % entlang der  $[110]$ -Richtung von EuO. Daraus resultiert eine mittlere Gitterfehlanpassung von 0,95 %. Analog zum Wachstum von EuO auf (110)-orientiertem YAlO<sub>3</sub> [194] ergibt sich die folgende epitaktische Relation:  $\text{LuAlO}_3(110) \parallel \text{EuO}(001)$  mit  $\text{LuAlO}_3(001) \parallel \text{EuO}[1\bar{1}0]$ .

Auf den beiden Substraten wurde jeweils eine Serie unterschiedlich dicker Filme mittels MBE gewachsen. Aufgrund derselben Strukturen von EuO und YSZ konnte die Epitaxie nur für das Wachstum auf LuAlO<sub>3</sub> nachgewiesen werden.<sup>2</sup> Aber auch für die auf YSZ gewachsenen Filme kann von dieser ausgegangen werden [198]. Für die auf LuAlO<sub>3</sub>(110) gewachsenen Filme wurden von Alexander Melville weiterhin Rocking Curves der EuO(002)-Peaks aufgenommen. Die ermittelten Halbwertsbreiten zeigt Abbildung 8.1. Hieraus erkennt man ein kommensurates Wachstum der Filme bis zu einer Dicke von 69 nm. Die Halbwertsbreiten betragen minimal  $0,011^\circ$ .

---

<sup>1</sup>ZrO<sub>2</sub> mit 9 mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [216].

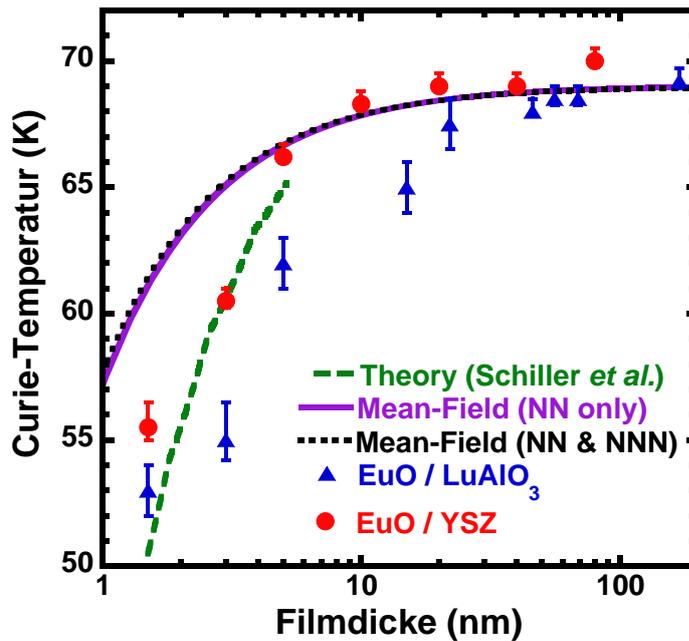
<sup>2</sup>Es zeigen sich sowohl für den Film als auch für das Substrat Röntgenreflexe bei nahezu denselben Winkeln, die nicht einzeln aufgelöst werden können.



**Abbildung 8.1.:** Gemessene Halbwertsbreiten von EuO-Filmen, die epitaktisch auf LuAlO<sub>3</sub> mittels MBE gewachsen wurden. Für Filmdicken bis zu 69 nm sind die Filme kommensurat gewachsen, was an den sehr geringen Halbwertsbreiten erkennbar ist. Trotz der großen Unterschiede in der Gitterfehlpassung für die beiden Richtungen sind die Halbwertsbreiten fast identisch, was auf eine Kopplung des Relaxationsmechanismus für die zwei Richtungen hindeutet. Die Messungen wurden von Alexander Melville durchgeführt. (Grafik von A. Melville.)

Mithilfe der SQUID-Magnetometrie wurden im Rahmen meiner Doktorarbeit die Curie-Temperaturen der Proben beider Serien aus der Messung des magnetischen Moments in Abhängigkeit der Temperatur im Nullfeld ermittelt (Anhang E). Die bestimmten Werte für  $T_C$  in Abhängigkeit der EuO-Schichtdicke sind in Abbildung 8.2 dargestellt. Die Schichtdicken  $d$  wurden mittels Rutherford Backscattering Spectroscopy (Anhang A.2.1) am Forschungszentrum Jülich ermittelt. In  $T_C(d)$  sind deutliche Unterschiede zu erkennen zwischen den Proben, die ohne Verspannung auf YSZ aufgewachsen wurden und denen, die mit einer mittleren Gitterfehlpassung von 1 % auf LuAlO<sub>3</sub> gewachsen wurden. So besitzen die unverspannten Proben bis zu einer Dicke von etwa 70 nm stets ein höheres  $T_C$  als die biaxial verspannten. Während letztere erst bei einer Dicke von 69 nm den Bulk-Wert von 69 K erreichen, ist dies für die auf YSZ gewachsenen Proben bereits bei etwa 10 nm der Fall.

Die Reduktion der Curie-Temperatur für sehr geringe Filmdicken ergibt sich aufgrund der geringen Koordinationszahl der Eu-Ionen. Andere Studien berichten für Filmdicken kleiner als 10 nm ebenfalls von erniedrigten Curie-Temperaturen [50,172,191,196] (Abbildung 8.3). Für Filme dünner als 3 nm zeigen die in den genannten Studien untersuchten EuO-Proben durchwegs geringere Curie-Temperaturen als die im Rahmen meiner Doktorarbeit untersuchten epitaktischen Filme auf YSZ bzw. LuAlO<sub>3</sub>. Der

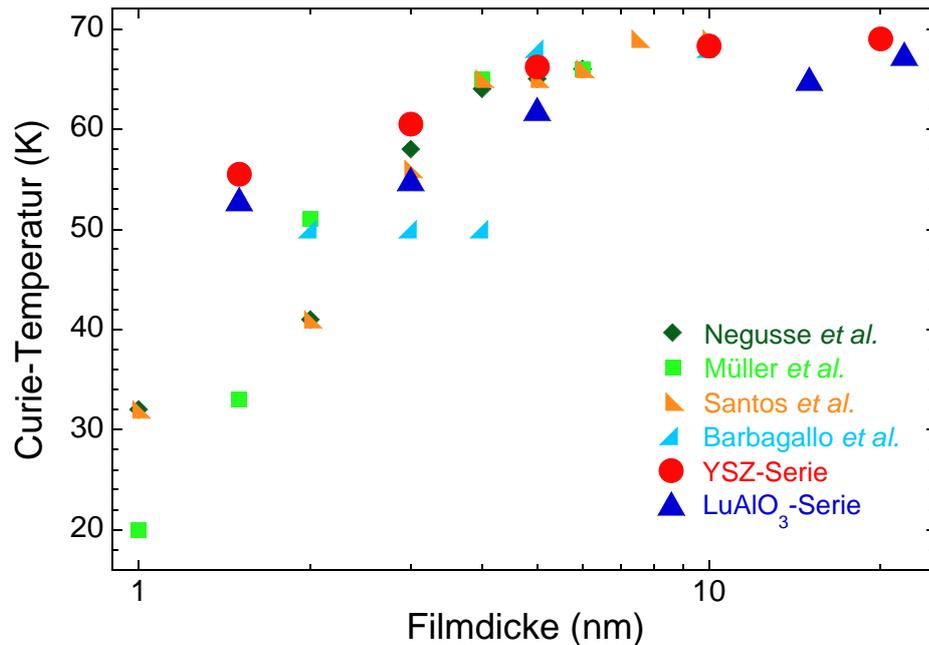


**Abbildung 8.2.:** Gemessene Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Filmdicke von epitaktischen EuO-Proben gewachsen auf YSZ (rote Punkte) bzw. LuAlO<sub>3</sub> (blaue Dreiecke). Der Anstieg von  $T_C(d)$  ist für Proben, die auf LuAlO<sub>3</sub> gewachsen wurden, deutlich weniger stark ausgeprägt als für die auf YSZ gewachsenen. Die gestrichelte grüne Linie gibt die berechnete Dickenabhängigkeit von Schiller *et al.* [218] wieder, während die violette bzw. die schwarze Kurve jeweils die Resultate von Mean-Field-Rechnungen nach den Referenzen [50] bzw. [172] zeigen. (Grafik von A. Melville.)

Grund dafür ist in der deutlich besseren kristallinen Qualität zu suchen. Durch das epitaktische Wachstum sind die Filme dichter gepackt, was zu einer höheren Koordinationszahl und damit zu einem höheren  $T_C$  führt. Die Filme in den vier vergleichenden Studien waren jeweils polykristallin [50, 172, 191, 196].

In Abbildung 8.2 sind weiterhin berechnete  $T_C(d)$ -Kurven für verschiedene Modelle gezeigt. Das  $T_C(d)$ -Verhalten der auf YSZ gewachsenen Filme spiegelt sehr gut die Resultate des Modells von Schiller und Nolting [218] wieder. Mean-Field-Berechnungen dagegen beschreiben den experimentellen Befund erst für Filmdicken ab etwa 5 nm, unabhängig davon, ob nur Wechselwirkungen mit nächsten Nachbarn oder auch mit übernächsten berücksichtigt wurden.

Insgesamt zeigen biaxial verspannte EuO-Filme stets ein niedrigeres  $T_C$  als solche, die ohne Gitterfehl Anpassung gewachsen sind. Da für die verspannten Filme der Bulk-Wert von 69 K erst bei der Dicke von 69 nm erreicht wird, bei der auch die Relaxation der Filme beginnt (Abbildung 8.1), kann das erniedrigte  $T_C$  eindeutig dem biaxialen Stress zugeordnet werden. Dies steht in Einklang mit den Berechnungen von Ingle und Elfimov (Kapitel 7.4) [73].



**Abbildung 8.3.:** Vergleich der Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Filmdicke der in diesem Kapitel untersuchten EuO-Filme, die auf YSZ bzw. LuAlO<sub>3</sub> gewachsen wurden, mit Studien von Negusse *et al.* [196], Müller *et al.* [172], Santos *et al.* [191] und Barbagallo *et al.* [50]. Für Filmdicken kleiner als etwa 3 nm sind die Curie-Temperaturen der YSZ- bzw. LuAlO<sub>3</sub>-Serie deutlich höher als bei den vergleichenden Studien.

## 8.2. Einfluss unterschiedlicher Gitterfehlpassungen auf $T_C$

Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Gitterfehlpassung von 1,5 nm dicken EuO-Filmen untersucht. Hierzu wurden von Alexander Melville mittels MBE neben den bereits im vorherigen Abschnitt erwähnten Filmen zusätzlich solche auf YAlO<sub>3</sub>(110) und auf LaAlO<sub>3</sub>(001) gewachsen. Tabelle 8.1 enthält die mittleren Gitterfehlpassungen, die aus den Gitterkonstanten der Substrate und der von EuO errechnet wurden. Von Alexander Melville wurden weiterhin mittels Röntgenstrukturanalyse die Gitterkonstanten der Filme bestimmt. Die sich daraus ergebenden Gitterfehlpassungen sind ebenfalls in Tabelle 8.1 aufgeführt. Die Filme auf YSZ, LuAlO<sub>3</sub> und YAlO<sub>3</sub> wachsen kommensurat auf, da die gemessene Gitterfehlpassung der theoretischen entspricht. Für den Film, der auf LaAlO<sub>3</sub> gewachsen wurde, ergibt sich eine etwas geringere Gitterfehlpassung, was auf eine geringe Relaxation des Films hindeutet.

Für die in Tabelle 8.1 aufgelisteten Filme wurde ebenfalls  $T_C$  bestimmt. Abbildung 8.4 zeigt die gemessene Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der mittleren Gitterfehlpassung. Mit Ausnahme des auf LaAlO<sub>3</sub> gewachsenen EuO-Films, ist ein stetiger Abfall von  $T_C$  mit zunehmender positiver Gitterfehlpassung zu verzeichnen. Trotz

Substrat	Mittlere Gitterfehlpassung	Gemessene Gitterfehlpassung
YSZ(001)	0,0 % [216]	0,0 %
LuAlO <sub>3</sub> (110)	1,0 % [219]	1,0 %
YAlO <sub>3</sub> (110)	1,8 % [220]	1,8 %
LaAlO <sub>3</sub> (001) <sup>3</sup>	4,8 % [221]	4,3 %

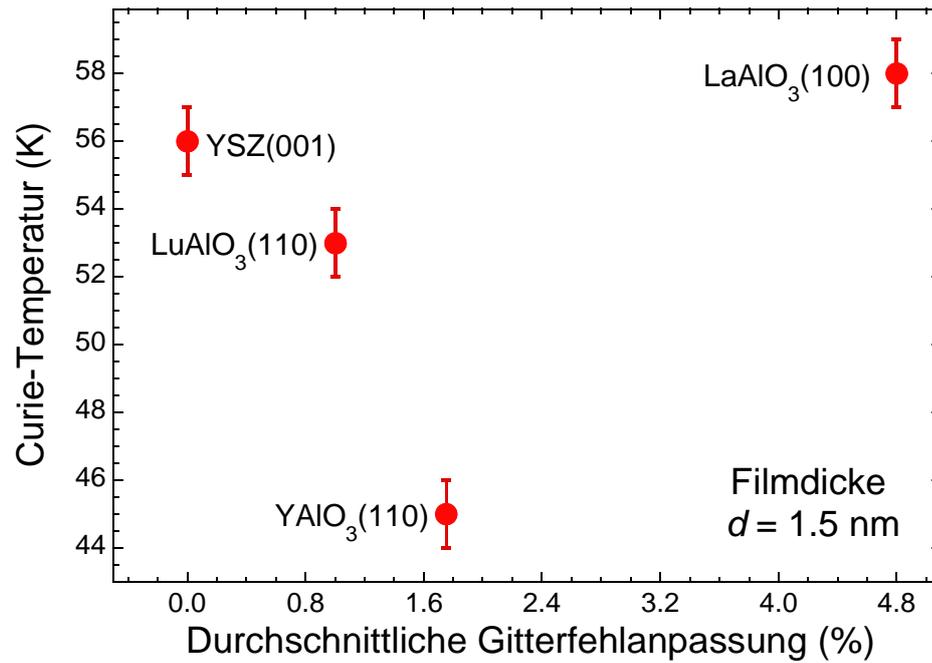
**Tabelle 8.1.:** Liste der Substrate, auf denen 1,5 nm dicke EuO-Filme mittels MBE von Alexander Melville gewachsen wurden. Es sind die mittleren berechneten Gitterfehlpassungen sowie die von Alexander Melville mittels XRD-Analyse gemessenen Werte aufgeführt.

der deutlich größeren Verspannung des auf LaAlO<sub>3</sub> gewachsenen EuO-Films, wird hierfür ein höheres  $T_C$  als für den ungestressten Film auf YSZ gemessen. Erklärt werden kann dieses Verhalten durch Diffusion von La aus dem Substrat in den Film. So wirkt La als Donator, durch den das  $T_C$  von EuO erhöht wird. Dieses Verhalten wurde auch für EuO-Filme beobachtet, die mit dem in Kapitel 10 vorgestellten Verfahren gesputtert wurden. Hierbei zeigt sich eine  $T_C$ -Erhöhung für nominell undotierte Filme bei der Verwendung der Substrate LaAlO<sub>3</sub> und LSAT<sup>4</sup> auf über 100 K.

Insgesamt wurde gezeigt, dass eine biaxiale Verspannung von EuO-Filmen einen deutlich messbaren Einfluss auf die Curie-Temperatur besitzt. Es konnten somit die Berechnungen von Ingle und Elfimov qualitativ bestätigt werden. Genaue Vergleiche sind jedoch nicht möglich, da die berechneten  $T_C$ -Werte deutlich überschätzt wurden ( $T_C$  von unverspanntem EuO im Bereich von 100 K [73]). Die gemessenen Werte können jedoch als Grundlage für eine Verfeinerung der Theorie dienen. Für negative Gitterfehlpassungen, für die ein Anstieg von  $T_C$  über den Wert von 69 K hinaus erwartet wird, konnten keine Aussagen getroffen werden, da entsprechende Substrate kommerziell nicht erhältlich sind.

<sup>3</sup>LaAlO<sub>3</sub> besitzt unterhalb von etwa 810 K eine trigonale Struktur, die durch die Verkipfung der Sauerstoffoktaeder zustande kommt. Oberhalb dieser Temperatur liegt die ideale Perowskit-Struktur vor. Die effektive Änderung in der tetragonalen Struktur ist aber so gering, dass mit der kubischen gerechnet werden kann.

<sup>4</sup>(La<sub>0,289</sub>Sr<sub>0,712</sub>)(Al<sub>0,633</sub>Ta<sub>0,356</sub>)O<sub>3</sub> [222].



**Abbildung 8.4.:** Gemessene Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der mittleren Gitterfehlanpassung für EuO-Proben, gewachsen auf YSZ(001), LuAlO<sub>3</sub>(110), YAlO<sub>3</sub>(110) bzw. LaAlO<sub>3</sub>(001). Während für die drei erstgenannten Proben ein stetiger Abfall von  $T_C$  mit zunehmender Gitterfehlanpassung zu verzeichnen ist, erweist sich das  $T_C$  für den auf LaAlO<sub>3</sub> gewachsenen EuO-Film sogar höher als das für den unverspannten.

## 9. Untersuchung des Dotierverhaltens epitaktischer EuO-Filme

Ein üblicher Weg zur Erhöhung der Curie-Temperatur von EuO ist das chemische Dotieren mit dreiwertigen Ionen (Kapitel 7.3.2). Da die dahinterstehenden Mechanismen noch nicht vollständig verstanden sind, wurden im Rahmen meiner Doktorarbeit Proben mit den Dotanten Lanthan und Lutetium untersucht. Alle Filme wurden mittels MBE im adsorption controlled growth mode von Alexander Melville auf (110)-orientiertem  $\text{YAlO}_3$  gewachsen, um die Resultate mit Daten aus meiner Diplomarbeit vergleichen zu können [65, 72]. Alle Filme sind mit einer etwa 20 nm dicken Si-Schicht gecappt, um Transportmessungen durchführen zu können. Zur Messung der Transporteigenschaften wurden die Proben nach dem in Kapitel 7.5.3 vorgestellten Verfahren strukturiert. Die Messungen des Hall-Widerstands wurden an einem Kryostatsystem durchgeführt. Zur Bestimmung der Curie-Temperatur wurde die SQUID-Magnetometrie verwendet.

Weiterhin wurden Eisen-dotierte Proben untersucht. Für diesen Dotanten wurde im Widerspruch zur Literatur aber kaum eine Erhöhung von  $T_C$  festgestellt. Die Resultate einer umfangreichen Probenserie, die verschiedene Wachstumsparameter abdeckt, sowie die Diskussion eines möglichen Mechanismus als Ursache für die nur geringe  $T_C$ -Erhöhung sind in Anhang F zu finden.

Die Resultate der untersuchten Lu- bzw. La-dotierten Proben werden in den folgenden beiden Abschnitten vorgestellt, bevor schließlich ein Vergleich mit Daten zur Gd-Dotierung aus meiner Diplomarbeit [65, 72] vorgenommen wird.

### 9.1. Lu-Dotierung von EuO

Lu wurde bis vor Kurzem nicht zur chemischen Dotierung von EuO verwendet. Neben dem elementaren Zustand tritt nur die Oxidationsstufe +3 auf. Durch die vollständig besetzte 4*f*-Schale besitzt  $\text{Lu}^{3+}$  kein magnetisches Moment. Somit ist ein ähnliches Verhalten wie für die Dotierung mit dem ebenfalls unmagnetischen  $\text{La}^{3+}$ -Ion zu erwarten, das bis auf die 14 4*f*-Elektronen dieselbe elektronische Konfiguration aufweist.

Eine mit 5 % Lu dotierte EuO-Probe wurde von Alexander Melville während seines Gastaufenthalts in Augsburg charakterisiert. Es zeigten sich eine ähnliche Erhöhung von  $T_C$ , eine vergleichbare Ladungsträgerdichte und somit eine analoge Dotantenaktivierung im Vergleich zu ebenfalls mit 5 % La- bzw. Gd-dotierten Proben [21].

## 9. Untersuchung des Dotierverhaltens epitaktischer EuO-Filme

Zusätzlich zu dieser mit 5% Lu-dotierten Probe wurde von mir im Rahmen meiner Doktorarbeit eine Lu-Dotierserie untersucht. Es wurden die Curie-Temperaturen gemessen. Für die drei Proben mit einem erhöhten  $T_C$  wurden weiterhin die Ladungsträgerdichten bestimmt. Die entsprechenden Daten und die der Lu-dotierten Probe aus Ref. [21] sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst. Aufgrund von nur vier untersuchten Proben können über die Eigenschaften von Lu-dotierten EuO-Filmen keine abschließenden Aussagen getroffen werden. Die gezeigten Daten werden aber in Kapitel 9.3 mit denen von La- bzw. Gd-dotierten Proben verglichen.

$x$ (%)	$n$ ( $1/\text{m}^3$ )	$T_C$ (K)
0,5	$2,8 \cdot 10^{26} \pm 2,7 \cdot 10^{25}$	$125 + 2 - 1$
5*	$1,8 \cdot 10^{26}$	$119 + 2 - 1$
6	$4,8 \cdot 10^{26} \pm 1,7 \cdot 10^{26}$	$126 + 2 - 1$
8	$2,1 \cdot 10^{26} \pm 1,5 \cdot 10^{26}$	$123 + 2 - 1$

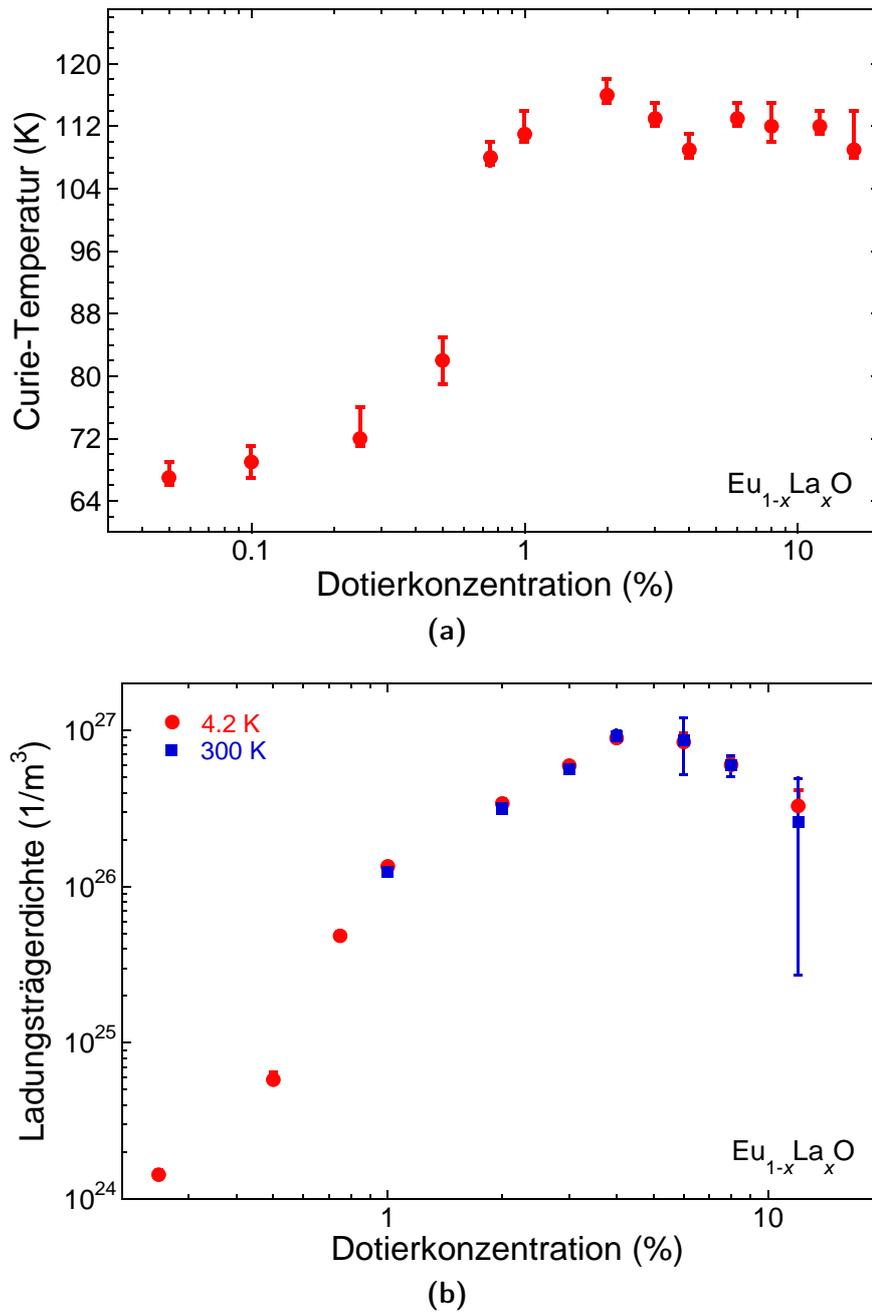
**Tabelle 9.1.:** Nominelle Dotierkonzentrationen  $x$ , Ladungsträgerdichten  $n$  und Curie-Temperaturen  $T_C$  MBE-gewachsener Lu-dotierter Filme mit erhöhter Curie-Temperatur. Die mit \* bezeichneten Daten stammen aus Ref. [21].

## 9.2. Dotierverhalten La-dotierter EuO-Filme

La ist als Dotant für EuO nicht unüblich [20, 21, 25, 54–56], nichtsdestotrotz liegt bisher, meines Wissens nach, keine ausführliche Studie einer kompletten Dotierserie vor. Daher wurde von mir im Rahmen meiner Doktorarbeit eine umfassende Probenserie mit unterschiedlichen La-Dotierungen untersucht. Die Proben besitzen eine nominelle La-Konzentration im Bereich zwischen 0,05% und 16%. Die Filme wurden von Alexander Melville an der Cornell University gewachsen. Die Dotierkonzentrationen sind anhand der Flüsse der La- bzw. der Eu-Effusionszelle in der MBE eingestellt worden. Da die exakte Dotierkonzentration in den Filmen bisher noch nicht gemessen wurde, wird im Folgenden mit den nominellen gearbeitet.

Abbildung 9.1 zeigt die gemessenen Curie-Temperaturen (a) und die Ladungsträgerdichten bei 4,2 K bzw. bei 300 K (b). Ein Anstieg von  $T_C$  über den Wert von 69 K ist für nominelle Dotierkonzentrationen ab 0,25% zu erkennen.  $T_C(x)$  steigt an bis zum Maximum von 116 K, das bei einer 2%igen La-Dotierung erreicht wird. Für höhere Dotierkonzentrationen ist ein leichter Abfall auf etwa 111 K zu verzeichnen.

Die Ladungsträgerdichten wurden jeweils bei 4,2 K bzw. bei 300 K gemessen. Nicht möglich waren Messungen von  $n$  aufgrund eines zu hohen Probenwiderstands für beide Temperaturen bei den mit 0,05%, 0,10% bzw. 16% dotierten Proben. Bei 300 K konnte  $n$  zusätzlich für die mit 0,25%, 0,50% bzw. 0,75% dotierten Proben nicht bestimmt werden. Die gemessenen Ladungsträgerdichten bei 4,2 K und bei 300 K sind



**Abbildung 9.1.:** Messungen der Curie-Temperatur (a) und der Ladungsträgerdichte (b) von La-dotierten EuO-Filmen, jeweils in Abhängigkeit der nominellen Dotierkonzentration  $x$ . Die Ladungsträgerdichten wurden bei 4,2 K und bei 300 K gemessen.

## 9. Untersuchung des Dotierverhaltens epitaktischer EuO-Filme

nahezu identisch.  $n(x)$  zeigt einen stetigen Anstieg bis zum Maximum von  $9 \cdot 10^{26} \text{ 1/m}^3$  für  $x = 0,04$ . Für noch größere Dotierkonzentrationen ergibt sich ein Abfall in  $n(x)$ . Dieser ist deutlich stärker ausgeprägt, als der in  $T_C(x)$  (Abbildung 9.1).

Trägt man  $T_C$  gegen  $n$  auf (Abbildung 9.2), zeigt sich ein Plateau. Für Ladungsträgerdichten im Bereich von  $5 \cdot 10^{25} \text{ 1/m}^3$  bis zur maximal bestimmten von  $9 \cdot 10^{26} \text{ 1/m}^3$  bleibt  $T_C$  nahezu konstant. Für den Anstieg der Curie-Temperatur über den Wert von 69 K ist eine Mindestladungsträgerdichte von etwa  $1 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$  erforderlich. Um die Proportionalität des Anstiegs der  $T_C(n)$ -Kurve zu bestimmen, sind weitere Proben erforderlich.

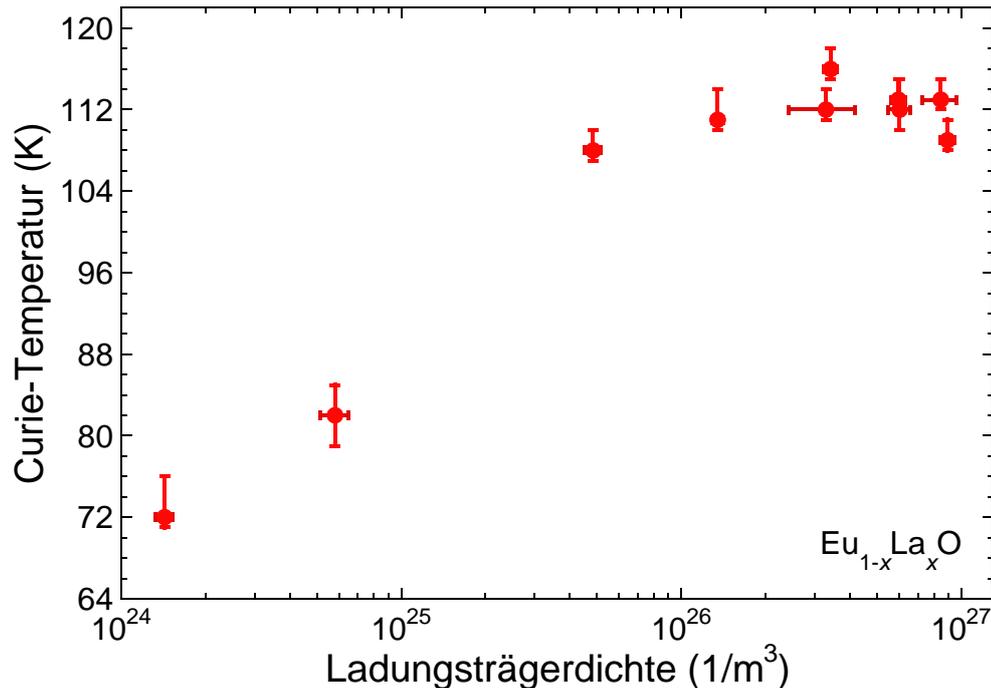


Abbildung 9.2.: Gemessene Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der bei 4,2 K gemessenen Ladungsträgerdichte der  $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x\text{O}$ -Filme.

### 9.3. Vergleich der La-, Gd- bzw. Lu-Dotierung epitaktischer EuO-Filme

Die Resultate der in den Kapiteln 9.1 und 9.2 gezeigten Messungen werden im Folgenden mit denen früherer Untersuchungen zur Gd-Dotierung von EuO aus meiner Diplomarbeit [65, 72] verglichen. Die dotierten  $\text{La}^{3+}$ -,  $\text{Gd}^{3+}$ - bzw.  $\text{Lu}^{3+}$ -Ionen unterscheiden sich sowohl in der Ionengröße als auch in den magnetischen Eigenschaften (Tabelle 9.2). Durch die komplett gefüllte  $4f$ -Schale ist  $\text{Lu}^{3+}$  genau wie  $\text{La}^{3+}$ , das keine  $4f$ -Elektronen besitzt, nichtmagnetisch. Daher wird beim Ersetzen eines  $\text{Eu}^{2+}$ -

Ion	Elektronenkonfiguration	Ionenradius (Å)
Eu <sup>2+</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>	1,17
La <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup>	1,032
Gd <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>	0,938
Lu <sup>3+</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>	0,861

**Tabelle 9.2.:** Elektronenkonfigurationen und Ionenradien in 6facher Koordinationszahl nach Ref. [177] für Eu<sup>2+</sup>-Ionen sowie der in diesem Kapitel betrachteten Dotanten.

Ions durch eines der beiden Ionen das magnetische Gitter gestört. Wird stattdessen mit Gd<sup>3+</sup> dotiert, ist dies nicht zu erwarten, da es dieselbe Elektronenkonfiguration besitzt wie das zu substituierende Ion Eu<sup>2+</sup>.

Mit zunehmender Ordnungszahl werden die dreiwertigen Seltenen-Erd-Ionen aufgrund der Lanthanoidenkontraktion kleiner. Durch die dreifach positiven Ladungen sind die Ionen aller betrachteten Dotanten kleiner als die des zu ersetzenden Eu<sup>2+</sup> (Tabelle 9.2), sodass sich durch das Dotieren eine Kontraktion der Einheitszelle ergibt. Dies führt zu einem verstärkten Austausch aufgrund kleinerer Abstände innerhalb des Kristalls (Kapitel 7.3).

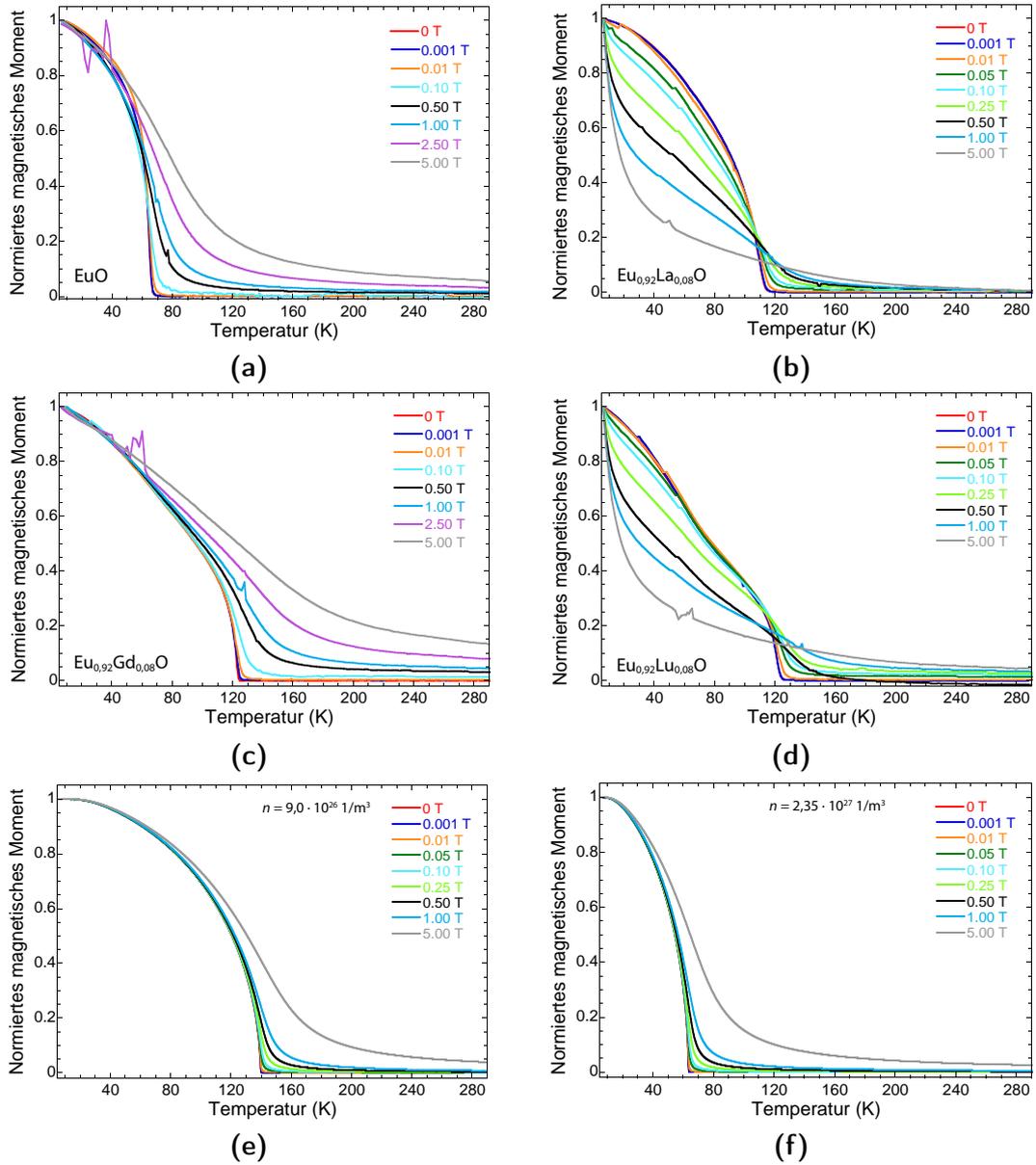
### 9.3.1. Abhängigkeit der ferromagnetischen Ordnung vom externen Magnetfeld

Aussagen über die magnetischen Eigenschaften von EuO-Filmen lassen sich aus der Untersuchung des Eintretens der ferromagnetischen Ordnung in Abhängigkeit des externen Magnetfelds gewinnen. Dazu wurden jeweils von einer undotierten Probe bzw. für dotierte EuO-Filme mit 8 %iger La-, Gd- bzw. Lu-Dotierung das magnetische Moment in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene externe Magnetfelder mittels SQUID-Magnetometrie bestimmt. Die genauen Details zur Durchführung des Experiments und zur Datenauswertung sind in Anhang E aufgeführt.

Zusätzlich werden dort die Abhängigkeit der ferromagnetischen Ordnung von dotierten und undotierten EuO-Filmen vom externen Magnetfeld und die sich daraus für die Bestimmung von  $T_C$  ergebenden Konsequenzen diskutiert. Zentrales Resultat ist die Erkenntnis, dass Curie-Temperaturen von EuO stets im Nullfeld durch die Messung des magnetischen Moments in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden sollen. Dies wird in der vorliegenden Arbeit immer so gehalten.

Die Abbildungen 9.3 (a) bis (d) zeigen die gemessenen normierten magnetischen Momente in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen externen Magnetfeldern für die vier genannten Proben. Die Kurvenformen sind für die undotierte und die Gd-dotierte Probe sowie für die La- bzw. Lu-dotierte Probe jeweils sehr ähnlich. Zwischen den beiden Gruppen sind jedoch sehr große Unterschiede zu verzeichnen, insbesondere

## 9. Untersuchung des Dotierverhaltens epitaktischer EuO-Filme



**Abbildung 9.3.:** Mittels SQUID-Magnetometrie gemessene Abhängigkeiten des magnetischen Moments von der Temperatur für unterschiedliche externe Magnetfelder für einen undotierten EuO-Film (a) und für EuO-Filme jeweils mit einer nominellen Dotierung von 8% mit La (b), Gd (c) bzw. Lu (d). Die Messkurven wurde auf den Wert bei 5 K normiert. Das teilweise in einzelnen Graphen auftretende Rauschen ist durch einen Nulldurchgang der Magnetisierung des Gesamtsystems Probe, Probenhalter und Strohhalm verursacht. Von den Rohdaten wurde der diamagnetische Beitrag von Substrat und Probenhalter abgezogen (Anhang E). In (e) und (f) sind die berechneten magnetischen Momente für Ladungsträgerdichten von  $n = 9,0 \cdot 10^{26} \text{ 1/m}^3$  bzw. für  $n = 2,35 \cdot 10^{27} \text{ 1/m}^3$  dargestellt.

für große externe Magnetfelder. So zeigen die beiden erstgenannten Proben auch für große  $\mu_0 H$  noch ein zur Brillouin-Funktion ähnliches Verhalten, das aber eine gewisse Aufweitung zeigt. Die Messkurven für die Proben mit den unmagnetischen Ionen  $\text{La}^{3+}$  bzw.  $\text{Lu}^{3+}$  weichen jedoch deutlich davon ab.

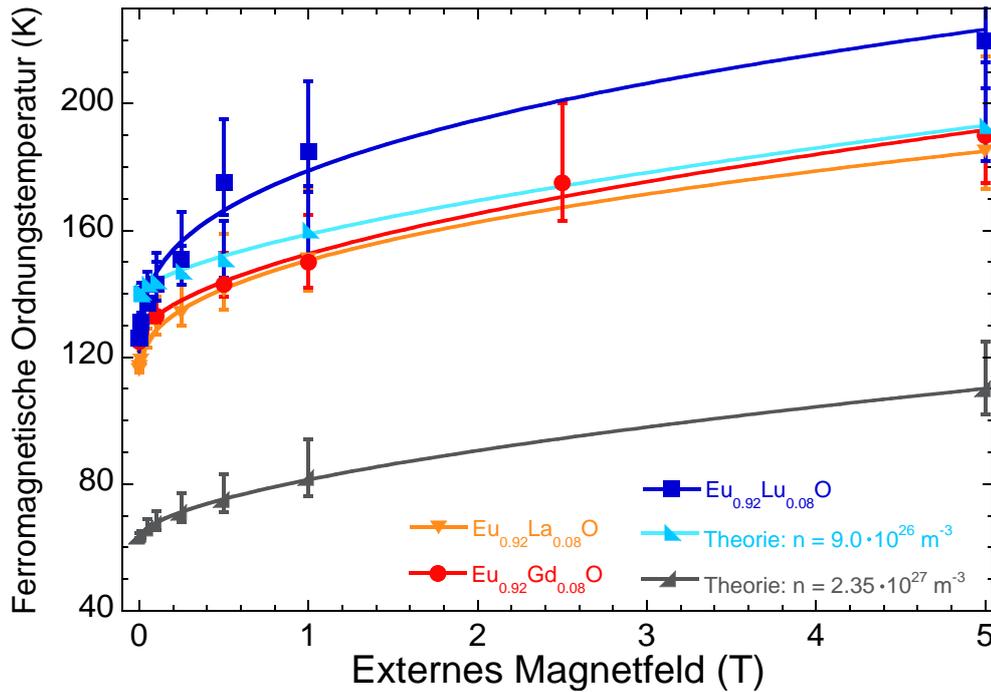
Der Grund dürfte im Einbau der nichtmagnetischen Ionen in das magnetische Gitter aus den  $4f$ -Spins zu suchen sein. Die dotierten Ladungsträger, die den zusätzlichen indirekten Austausch vermitteln, befinden sich dadurch nicht mehr in einem periodischen Potential. Vielmehr wird auch der indirekte Austausch reduziert, da das zugrunde liegende Gitter, das den Heisenberg-Austausch induziert, gestört ist. Für die Dotierung mit  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen dagegen ergibt sich ein nahezu ungestörtes magnetisches Gitter aus den lokalisierten  $4f$ -Spins, sodass die  $M(T, \mu_0 H)$ -Kurven kaum von denen für undotiertes EuO abweichen.

Ein sehr ähnliches Verhalten wird auch theoretisch so vorhergesagt. Von Dr. Florian Loder wurden  $M(T, \mu_0 H)$ -Kurven aus den Modellen von Mauger [62] bzw. Burg *et al.* [223] ausgewertet.<sup>1</sup> Die Abbildungen 9.3 (e) und (f) zeigen die für Ladungsträgerdichten von  $n = 9,0 \cdot 10^{26} \text{ 1/m}^3$  bzw. von  $n = 2,35 \cdot 10^{27} \text{ 1/m}^3$  berechneten  $M(T, \mu_0 H)$ -Kurven. Während der erstgenannte Wert die mittels Hall-Effekt gemessene Ladungsträgerdichte der Gd-dotierten Probe darstellt, gibt der zweite die Ladungsträgerdichte einer 8% dotierten Probe bei einer 100%igen Dotantenaktivierung wieder. Es wurde die Ladungsträgerdichte der Gd-dotierten Probe als Eingabeparameter verwendet, da die Modelle explizit für die Dotierung mit Gd aufgestellt wurden. Qualitativ sind in den Kurvenformen keine Unterschiede zu den Messungen am undotierten bzw. Gd-dotierten Film zu erkennen.

Aus den  $M(T, \mu_0 H)$ -Kurven lässt sich die ferromagnetische Ordnungstemperatur  $T_F$  extrahieren. Das dazu verwendete Verfahren wird ebenfalls in Anhang E beschrieben.  $T_F$  wird in der Literatur zu EuO oft lapidar als Curie-Temperatur bezeichnet, obwohl zur Bestimmung meist externe Magnetfelder angelegt wurden. Der ferromagnetische Phasenübergang, der bei  $T_C$  eintritt, ist aber nur im Nullfeld definiert [224]. Daher wird der Terminus *Curie-Temperatur*  $T_C$  konsequenterweise nur verwendet, wenn die ferromagnetische Ordnungstemperatur  $T_F$  im Nullfeld bestimmt wurde.

Abbildung 9.4 stellt die extrahierten Werte von  $T_F$  sowohl für die gemessenen als auch die theoretisch berechneten  $M(T, \mu_0 H)$ -Kurven in Abhängigkeit des externen Magnetfelds dar. Die theoretisch berechneten Werte für die reale Ladungsträgerkonzentration (hellblau) stimmen qualitativ recht gut mit den gemessenen Werten überein. Allerdings überschätzt der berechnete Wert von 140 K die gemessene Curie-Temperatur von 125 K. Wird dagegen die Ladungsträgerdichte bei einer 100%igen Dotantenaktivierung herangezogen (graue Kurve), sind die Abweichungen zum Experiment sehr deutlich. So ergibt sich nur eine Curie-Temperatur von 63 K. Dies macht deutlich,

<sup>1</sup>Die entsprechenden Gleichungen zur Berechnung von  $M(T, \mu_0 H)$  wurden von Mauger hergeleitet [62] und genau so von Burg *et al.* übernommen [223]. Bei ihnen wird die Auswertung der Gleichungen aber auf eine andere Weise durchgeführt (Matsubara-Green-Funktionen), die einfacher zu programmieren ist. Daher wurden die Daten nach dem Modell von Burg *et al.* berechnet.



**Abbildung 9.4.:** Aus den  $M(T, \mu_0 H)$ -Kurven ermittelte ferromagnetische Ordnungstemperaturen in Abhängigkeit des externen Magnetfelds für EuO-Proben mit 8%iger La-, Gd- bzw. Lu-Dotierung im Vergleich zu Berechnungen nach den Modellen von Mauger bzw. Burg *et al.* [223, 225]. Die eingezeichneten Linien sind eine Hilfe für das Auge.

dass zur Beschreibung der  $T_C$ -Erhöhung von EuO stets mit realen Ladungsträgerdichten unter Berücksichtigung der verminderten Dotantenaktivierung gerechnet werden muss.

Bei einer genaueren Betrachtung unterscheiden sich die gemessenen Werte und die theoretischen jedoch. Dazu werden die Anstiege der  $T_F(\mu_0 H)$ -Kurven verglichen durch die Bestimmung der prozentualen Änderungen  $\frac{T_F(\mu_0 H)}{T_F(\mu_0 H=0)} = \frac{T_F(\mu_0 H)}{T_C}$ . Die Resultate listet Tabelle 9.3 auf für  $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}, 1 \text{ T}$  bzw.  $5 \text{ T}$ . Man erkennt, dass für alle angegebenen Magnetfelder die experimentell ermittelten Anstiege stärker ausgeprägt sind, als der theoretisch mit der realen Ladungsträgerdichte berechnete. Vergleicht man die unterschiedlich dotierten Proben miteinander, so ist insbesondere für niedrige Felder ( $0,1 \text{ T}$ ) ein deutlich größerer Anstieg für die La- bzw. Lu-dotierte Probe im Vergleich zur Gd-dotierten zu erkennen. Im Bereich zwischen  $0,1 \text{ T}$  und  $1 \text{ T}$  fällt besonders der sehr starke Anstieg für die Lu-dotierte Probe auf (Anstieg um  $34\%$ ), während dieser für die La- bzw. Gd-Dotierung deutlich weniger ausgeprägt ist ( $17\%$  bzw.  $14\%$ ). Im Bereich großer Felder zwischen  $1 \text{ T}$  und  $5 \text{ T}$  ist ein nahezu identischer Anstieg von  $29\%$ ,  $32\%$  bzw.  $28\%$  für die La-, Gd-, bzw. Lu-dotierte Probe zu verzeichnen. Dies ist nur unwesentlich größer als der theoretische Wert von  $23\%$ .

### 9.3. Vergleich der La-, Gd- bzw. Lu-Dotierung epitaktischer EuO-Filme

Probe	0,1 T	1 T	5 T
La-dotiert	113	130	159
Gd-dotiert	106	120	152
Lu-dotiert	113	147	175
Theorie: $n = 9,0 \cdot 10^{26} \text{ 1/m}^3$	103	114	137

**Tabelle 9.3.:** Prozentualer Anstieg der ferromagnetischen Ordnungstemperatur  $\frac{T_F(\mu_0 H)}{T_C}$  über den Wert von  $T_C$  bei externen Magnetfeldern  $\mu_0 H = 0,1 \text{ T}, 1 \text{ T}$  bzw.  $5 \text{ T}$ .

Der Grund für den experimentell stärkeren Anstieg als theoretisch vorhergesagt ist die magnetische Unordnung. Diese wurde bei den Modellen von Mauger bzw. Burg *et al.* explizit vernachlässigt [225]. Diese Annahme scheint für die Gd-Dotierung gerechtfertigt zu sein aufgrund derselben Elektronenkonfiguration des  $\text{Gd}^{3+}$ -Ions wie die des  $\text{Eu}^{2+}$ -Ions. Die experimentellen Befunde jedoch zeigen, dass trotzdem eine gewisse magnetische Unordnung vorhanden ist. Unterstützt wird diese These durch den stärkeren Anstieg von  $T_F(\mu_0 H)$  der Proben mit nichtmagnetischen Dotanten. Der Grund des deutlich stärker ausgeprägten Anstiegs für Lu-dotierte Proben im Bereich mittlerer Felder könnten entweder die unterschiedlichen Ladungsträgerdichten oder die im Vergleich zu La deutlich geringere Ionengröße sein. Für  $T_C$  und  $n$  wurden folgende Werte ermittelt:  $T_{C,\text{La}} = 116 \text{ K}$ ,  $n_{\text{La}} = 1,1 \cdot 10^{27} \text{ 1/m}^3$ ;  $T_{C,\text{Gd}} = 125 \text{ K}$ ,  $n_{\text{Gd}} = 9,0 \cdot 10^{26} \text{ 1/m}^3$  und  $T_{C,\text{Lu}} = 126 \text{ K}$ ,  $n_{\text{Lu}} = 2,1 \cdot 10^{26} \text{ 1/m}^3$ . Die nahezu identischen Anstiege für Magnetfelder über 1 T zeigen, dass die magnetische Unordnung in diesem Bereich kaum eine Rolle spielt. Die hohen externen Magnetfelder erzeugen bereits eine genügend große Ordnung. Bestätigt wird dies durch den nur unwesentlich niedrigeren theoretisch berechneten Wert von 23 %. Die Unordnung kann teilweise auch durch Domänenbildung bzw. Defekte in den Filmen bedingt sein.

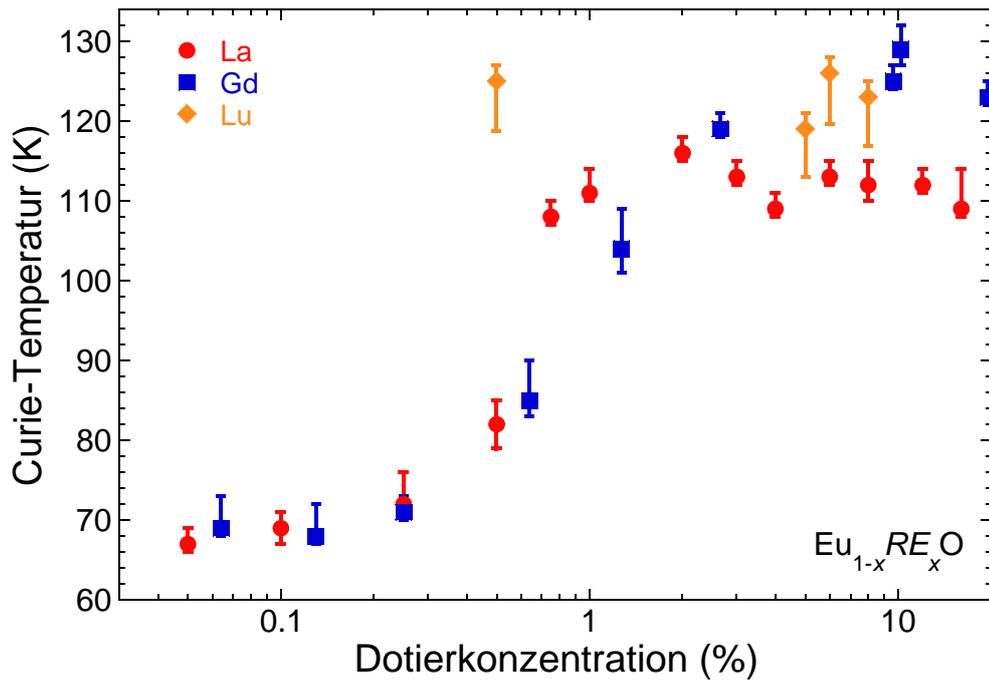
Insgesamt bleibt festzuhalten, dass die magnetische Unordnung bei der theoretischen Beschreibung der Dotierung von EuO nicht vernachlässigt werden kann. Dies gilt insbesondere für die Dotierung mit nichtmagnetischen Ionen. Für diese gibt es bisher explizit noch kein theoretisches Modell.

#### 9.3.2. Curie-Temperatur und Transporteigenschaften

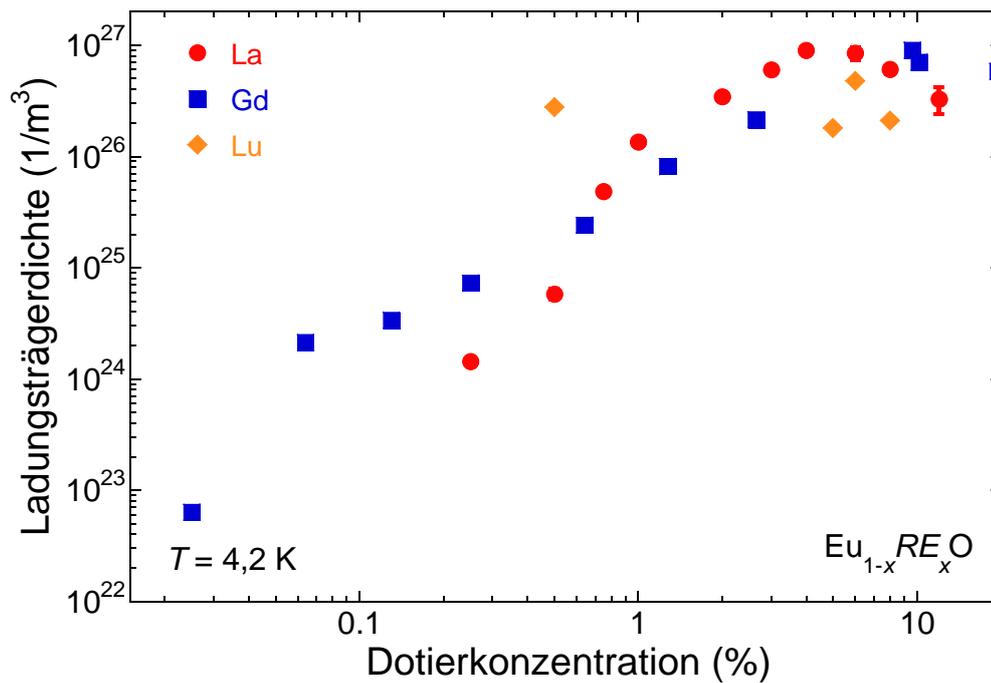
Neben der Erzeugung unterschiedlicher magnetischer Unordnung zeigen sich auch bei anderen physikalischen Eigenschaften Unterschiede für die Dotanten La, Gd und Lu. Die in den Kapiteln 9.1 (Lu-Dotierung) und 9.2 (La-Dotierung) gezeigten Daten werden im Folgenden mit denen für die Gd-Dotierung aus meiner Diplomarbeit [65, 72] verglichen.

Unterschiede für die drei untersuchten Dotanten in EuO-Filmen ergeben sich im Verhalten von  $T_C(x)$  (Abbildung 9.5 (a)). So lassen sich mit dem Dotanten La deutlich geringere maximale Curie-Temperaturen erreichen als mit Gd bzw. Lu. Wird mit den

9. Untersuchung des Dotierverhaltens epitaktischer EuO-Filme



(a)



(b)

Abbildung 9.5.: Vergleich der gemessenen Curie-Temperaturen (a) bzw. der Ladungsträgerdichten bei 4,2 K (b) für La-, Gd-, und Lu-dotierte EuO-Filme in Abhängigkeit der nominellen Dotierkonzentration.

beiden letztgenannten Elementen dotiert, ergeben sich um etwa 10 K höhere Werte bei einer identischen nominellen Dotierkonzentration. Das Maximum von  $T_C(x)$  wird für die La-Dotierung bereits bei geringeren Dotantenkonzentrationen erreicht als bei der Gd-Dotierung (2 % bzw. 9 %). Für beide Dotanten ergibt sich ein leichter Abfall von  $T_C(x)$  für große  $x$ . Dieses Verhalten wurde in der Literatur für Gd-dotierte EuO-Filme bereits mehrfach beschrieben [62–65]. Dagegen wurde bisher noch nicht über die Resultate einer umfangreichen La-dotierten EuO-Probenserie berichtet. Aufgrund der geringen Anzahl an Proben der Lu-Dotierserie können über den Verlauf der  $T_C(x)$ -Kurve keine belastbaren Aussagen getroffen werden.

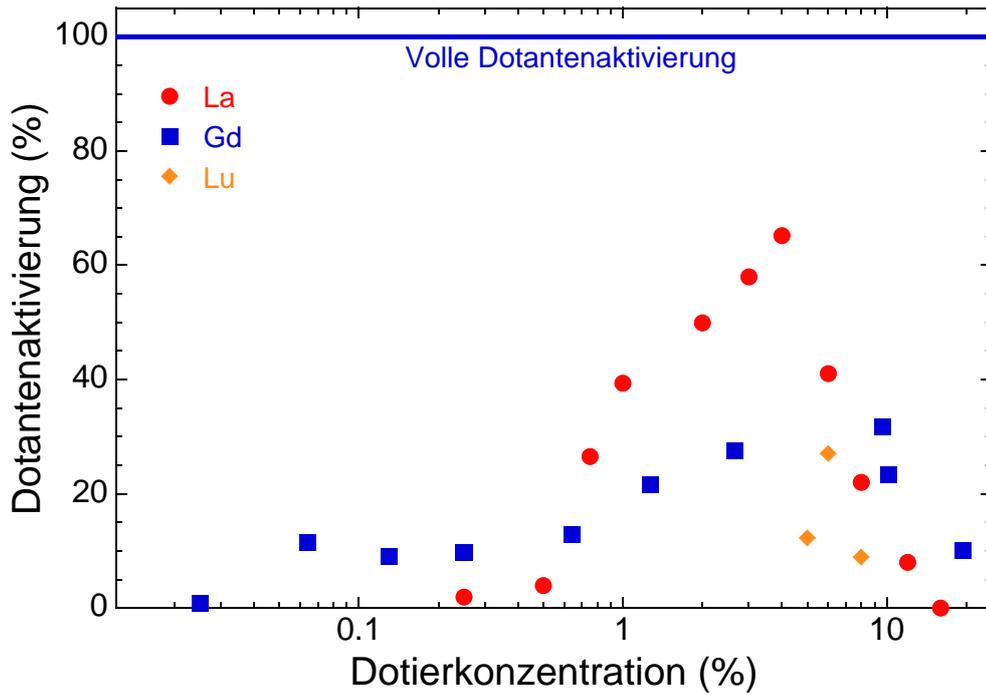
Ähnlich wie  $T_C(x)$  verhalten sich auch die Ladungsträgerdichten in Abhängigkeit der Dotierkonzentration (Abbildung 9.5 (b)). Für die La-dotierten EuO-Filme zeigt sich ebenso wie bei den Gd-dotierten ein Maximum in  $n(x)$ . Dieses wird für La-dotierte Filme bereits bei  $x = 4\%$  erreicht, während es für die Gd-Dotierung erst bei etwa  $x = 9\%$  auftritt. Auch sind die Steigungen der Kurven bis zum Erreichen der Maxima unterschiedlich ausgeprägt. Bei La-dotierten Filmen zeigt sich für Dotierkonzentrationen kleiner als etwa 1 % eine geringere Ladungsträgerdichte als für die Gd-dotierten. Für größere  $x$  bis hin zu den Maxima verhält sich die Situation genau umgekehrt. Für die Lu-Dotierung kann aufgrund der geringen Probenzahl der Kurvenverlauf nicht näher interpretiert werden.

Die Ursache für die unterschiedlichen Anstiege der Ladungsträgerdichten ist in der Dotantenaktivierung zu suchen, die nach Gleichung 7.2 berechnet wurde (Abbildung 9.6). Die La-dotierten Proben zeigen eine deutlich stärkere Abhängigkeit der Dotantenaktivierung von der Dotierkonzentration als Gd-dotierte Proben. Für La-Dotierungen kleiner als etwa 0,75 % und größer als 8 % sind diese deutlich geringer als bei Gd-dotierten Proben. Im Zwischenbereich zeigen La-dotierte Proben mehr aktive Ladungsträger. Der Wert von 65 % für die nominell 4 % La-dotierte Probe ist der bisher höchste ermittelte Wert [21, 65, 66, 72]. Die drei Lu-dotierten Proben zeigen eine geringere Dotantenaktivierung sowohl als Gd- als auch als La-dotierte Filme. Da bei der Berechnung der Dotantenaktivierung die reale Dotantenkonzentration eingeht, sind die Werte mit einer großen Unsicherheit behaftet. Aufschluss über die realen Werte der Aktivierung gibt erst die Bestimmung der realen Dotierkonzentrationen.

Insgesamt wäre zu erwarten, dass sich die Dotantenaktivierungen für La, Gd bzw. Lu kaum unterscheiden. Alle drei Elemente sind chemisch sehr ähnlich, da sich die Elektronenkonfigurationen nur anhand der innenliegenden  $4f$ -Schalen unterscheiden. Scheinbar spielt aber der Ionenradius für die Bildung der Kristalle eine Rolle. So ist das  $\text{La}^{3+}$ -Ion nur unwesentlich kleiner als  $\text{Eu}^{2+}$ . Beim Einbau der kleineren Ionen  $\text{Gd}^{3+}$  bzw.  $\text{Lu}^{3+}$  dagegen wird das Gitter verformt, was vermehrt zu Defekten führt.

Der Mechanismus, der zur niedrigen Dotantenaktivierung führt, ist bisher noch nicht identifiziert. So zeigen bisher unveröffentlichte STEM-Aufnahmen von La- bzw. Gd-dotierten EuO-Filmen eine Cluster-Bildung der Dotanten.<sup>2</sup> Die Ladungsträgerkom-

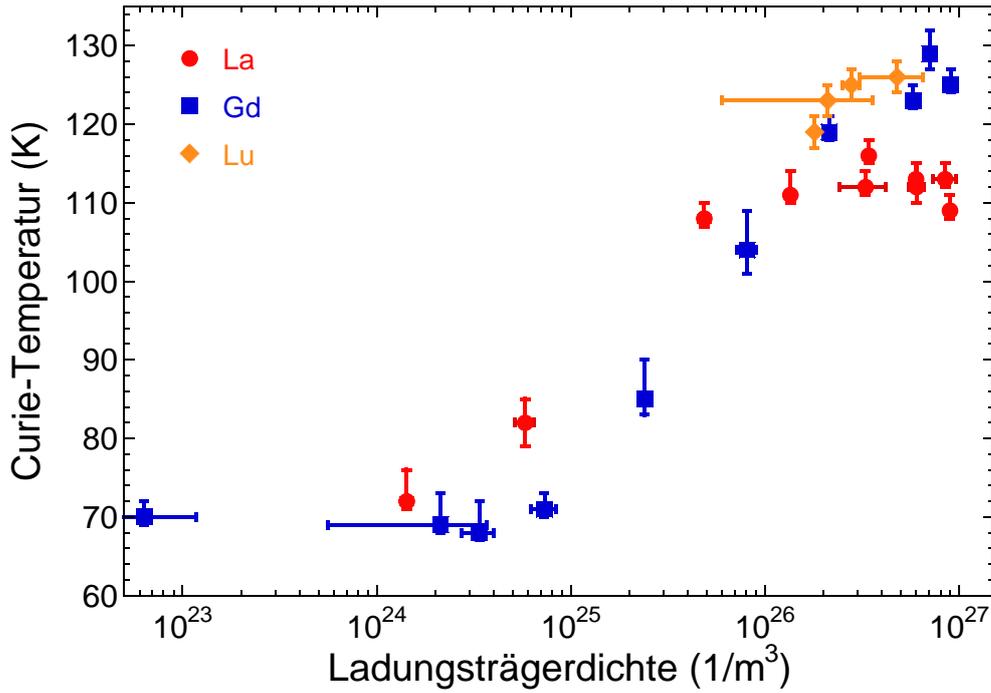
<sup>2</sup>Private Kommunikation mit Prof. Dr. Darrell Schlom, Alexander Melville und Julia Mundy.



**Abbildung 9.6.:** Nach Gleichung 7.2 berechnete Aktivierung der Dotanten. Der Wert für die nominell 0,5 % Lu-dotierte Probe ist nicht dargestellt, da er 190 % beträgt, was physikalisch unmöglich ist.

pensation könnte analog zu einem Mechanismus bei der Eisen-Dotierung von MgO sein. Hier werden beim Dotieren mit dreiwertigen Eisen-Ionen Defekte, bestehend aus zwei  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen und einer  $\text{Mg}^{2+}$ -Fehlstelle, gebildet [226]. Für den Fall, dass dies ebenfalls in chemisch dotiertem EuO auftritt, würde eine  $\text{Eu}^{2+}$ -Fehlstelle die von zwei dreiwertigen Dotanten eingebrachten zusätzlichen Elektronen kompensieren. Dies würde die geringen Dotantenaktivierungen erklären. Dieser Mechanismus konnte für die Dotierung von EuO allerdings bisher noch nicht verifiziert werden.

Wie bei der Gd-Dotierung von EuO gezeigt wurde, ist die Curie-Temperatur in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte die entscheidende Größe, insbesondere für den Vergleich mit der Theorie [65, 72]. Abbildung 9.7 stellt die  $T_C(n)$ -Kurven für die Probenreihen mit La-, Gd- bzw. Lu-Dotierung dar. So zeigen La-dotierte Proben bei Ladungsträgerdichten im Bereich von  $1 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$  bis etwa  $1 \cdot 10^{26} \text{ 1/m}^3$  bei identischem  $n$  stets ein höheres  $T_C$  als Gd-dotierte. Weiterhin unterscheidet sich die minimal nötige Ladungsträgerdichte zur Erhöhung von  $T_C$ . Bei der Gd-Dotierung beträgt diese etwa  $1 \cdot 10^{25} \text{ 1/m}^3$ , während bei La-Dotierung bereits bei  $n \approx 1 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$  eine  $T_C$ -Erhöhung zu beobachten ist. Einen weiteren Unterschied zwischen La- und Gd-Dotierung stellt die Sättigung in der  $T_C(n)$ -Kurve für La-dotierte Proben dar. Dies bedeutet die Existenz einer fundamentalen Grenze für  $T_C$  von etwa 116 K, das trotz zusätzlicher dotierter Ladungsträger nicht weiter erhöht werden kann. Die zur Erreichung der maximal möglichen Curie-Temperatur erforderliche Ladungsträgerdichte beträgt etwa  $3 \cdot 10^{26} \text{ 1/m}^3$ .



**Abbildung 9.7.:** Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Ladungsträgerdichte von La-, Gd- bzw. Lu-dotierten EuO-Proben.

Für die Gd- bzw. Lu-Dotierung ist ein mögliches Maximum allenfalls zu erahnen. Zur Bestätigung müssten Proben mit größeren Ladungsträgerdichten hergestellt werden. Es ist jedoch fraglich, ob dies erreicht werden kann. Aus den Abbildungen 9.5 (b) bzw. 9.7 kann eine für die La- bzw. Gd-Dotierung identische, maximale Ladungsträgerdichte von  $9 \cdot 10^{26} 1/m^3$  abgelesen werden. Für die Lu-Dotierung ist der Verlauf der  $T_C(n)$ -Kurve im betrachteten Bereich sehr ähnlich zu der für Gd-dotierte EuO-Filme.

Vergleicht man die gemessenen Daten mit dem explizit für die Gd-Dotierung von EuO entwickelten Modell von Takahashi [178], ergeben sich für die Gd-dotierten EuO-Proben gute Übereinstimmungen (Kapitel 7.3.2). Wendet man es dagegen auf die La-Dotierung an, kann nur die vorhergesagte Grenze für  $T_C$  von 115 K von La-dotierten Filmen reproduziert werden. Die dafür nötige Ladungsträgerdichte wird allerdings um eine Größenordnung zu hoch angegeben ( $2 \cdot 10^{27} 1/m^3$ ). Auch die angegebene Mindestladungsträgerdichte von  $3 \cdot 10^{25} 1/m^3$  ist um mehr als eine Größenordnung zu hoch.

Die Sättigung in  $T_C(n)$  für La-dotierte Proben und ein sehr ähnlicher Kurvenverlauf für die beiden ähnlich großen Dotanten Gd und Lu deuten darauf hin, dass das maximal erreichbare  $T_C$  durch die Ionengröße festgelegt ist. Im Modell von Takahashi wurde dies nicht berücksichtigt. Die magnetischen Eigenschaften der dotierten Ionen scheinen dafür aber keine große Rolle zu spielen. Anders verhält es sich mit dem Anstieg von  $T_C$  für kleine Ladungsträgerdichten. Für EuO-Proben, die mit nicht-magnetischem La dotiert sind, ist ein um eine Größenordnung kleineres  $n$  für einen Anstieg von  $T_C$  über den Wert von 69 K erforderlich. Dies könnte mit der Ausbildung

magnetischer Störstellen bzw. gebundener magnetischer Polaronen zusammenhängen. Berechnungen von M. Takahashi zeigen, dass sich bei der Gd-Dotierung für kleine Ladungsträgerdichten im paramagnetischen Zustand neben dem Donatorniveau ein davon getrenntes Störstellenband ausbildet, bei dem jedes Elektron schwach an einen Gd-Gitterplatz gebunden ist. Hierbei ergibt sich eine starke parallele Kopplung des Elektronenspins an den  $f$ -Spin des Gd-Gitterplatzes [178]. Die so gebundenen Elektronen stehen nicht zur Vermittlung des ferromagnetischen Austausches zur Verfügung. Werden dagegen nichtmagnetische Dotanten verwendet, können sich solche Zustände nicht ausbilden, sodass die dotierten Elektronen bereits in geringerer Konzentration einen Austausch induzieren können. Die höheren Curie-Temperaturen La-dotierter im Vergleich zu Gd-dotierter Proben bei identischen Ladungsträgerdichten deuten auf gebundene Elektronen auch für hohe Ladungsträgerdichten hin. Durch die Untersuchung weiterer Lu-dotierter Proben mit niedrigeren Ladungsträgerdichten kann das beschriebene Modell verifiziert werden.

### 9.3.3. Zusammenfassung

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass sich die physikalischen Eigenschaften von epitaktischen EuO-Filmen, die mit La, Gd bzw. Lu dotiert sind, teilweise deutlich unterscheiden. So lassen sich mit kleineren Dotanten höhere Curie-Temperaturen bei gleicher Dotierkonzentration und identischen Ladungsträgerdichten erreichen. Dies wird insbesondere beim Vergleich der magnetisch identischen Ionen  $\text{La}^{3+}$  und  $\text{Lu}^{3+}$  deutlich. Mit den maximal erreichbaren Ladungsträgerdichten von  $9 \cdot 10^{26} \text{ 1/m}^3$  ergibt sich für La-dotierte EuO-Filme eine fundamentale Grenze für  $T_C$  von 116 K. Für die kleineren Ionen  $\text{Gd}^{3+}$  und  $\text{Lu}^{3+}$  konnte eine solche nicht nachgewiesen werden.

Auch für den Anstieg der Curie-Temperatur mit der Ladungsträgerdichte ergeben sich für La- bzw. Gd-dotierte Filme deutliche Unterschiede. So unterscheidet sich die Mindestladungsträgerdichte für einen  $T_C$ -Anstieg um eine Größenordnung. Der Grund dürfte in der Ausbildung gebundener magnetischer Polaronen durch die Wechselwirkung der magnetischen Gd-Ionen mit dotierten Elektronen liegen.

Die gemessenen Werte können als Basis für die Entwicklung eines Modells für die Dotierung von EuO mit nichtmagnetischen Ionen dienen. Weiterhin wurde bisher der Einfluss der Ionengröße und der magnetischen Unordnung auf die  $T_C$ -Erhöhung nicht betrachtet.

## 10. Wachstum epitaktischer EuO-Filme durch topotaktische Transformation

Bisher konnten durch Sputterdeposition nur polykristalline EuO-Filme hergestellt werden, die zum Teil mit Fremdphasen versehen waren (Kapitel 7.5.2) [29, 49, 50, 75]. Dazu waren neben einem Metalltarget für die Capping-Layer entweder ein aufgrund der Oxidation zu  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  schwer zu handhabendes EuO-Target [29, 75] oder zwei Targets (Eu-Metall und  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) [49, 50] nötig. Im Rahmen meiner Doktorarbeit ist es mir gelungen, phasenreine epitaktische EuO-Filme durch Sputtern herzustellen. Das Verfahren kommt mit einem einfach handzuhabenden  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Target aus. Hierbei wird die Reduktion eines  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Films hin zu EuO durch das Aufbringen der Ti-Capping-Schicht ausgenutzt. Der Reduktionsprozess beruht auf einer topotaktischen Transformation. Die erreichbaren Filmqualitäten der so hergestellten Filme sind mit denen MBE-gewachsener EuO-Filme (adsorption controlled growth mode) vergleichbar.

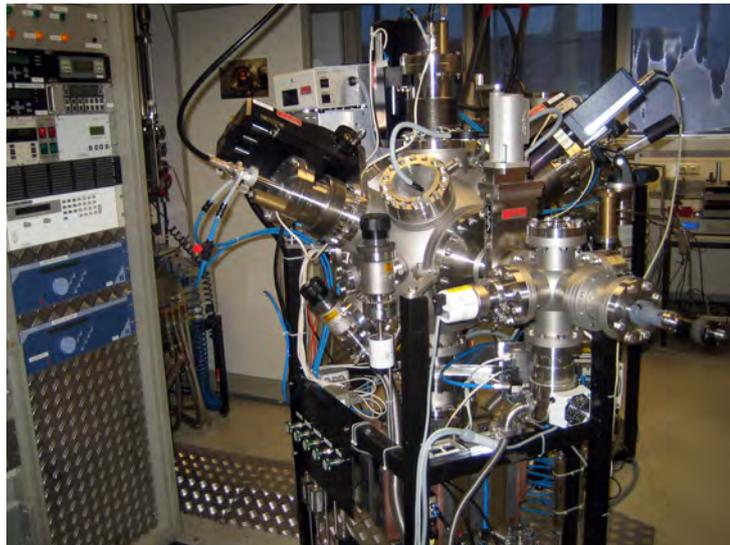
Nach der Vorstellung des für das Filmwachstum verwendeten Sputtersystems und der Substratvorbereitung wird der Mechanismus der topotaktischen Transformation dargestellt. Weiter werden thermodynamische Betrachtungen dazu angestellt.

### 10.1. Sputtersystem und Substratvorbereitung

Sämtliche in diesem Kapitel genannten Filme wurden mit dem in Abbildung 10.1 dargestellten Sputtersystem hergestellt. In diesem sind drei 3"-Sputterquellen (Firma MeiVac [82]) verbaut, die mit einem DC- bzw. mit einem rf-Netzteil mit zugehöriger Match Box betrieben werden können. Die Sputterquellen sind auf einem Halbkreis mit einem Versatz von jeweils  $65^\circ$  um die Probenposition angeordnet. Über Lineartische lässt sich der Abstand  $d_{\text{TS}}$  zwischen der Targetoberfläche und dem Probenheizer einstellen, für dessen Abstand die Beziehung

$$d_{\text{TS}} = 5,7 \text{ cm} + x \quad (10.1)$$

gilt. Hier bezeichnet  $x$  den am Lineartisch eingestellten Wert, der über ein dort angebrachtes Maßband abgelesen werden kann. Der Abstand kann im Bereich von  $0 \text{ cm} < x < 5,1 \text{ cm}$  variiert werden. Im Rahmen meiner Doktorarbeit wurde die Anlage um ein Load-Lock-System und eine Ionengetter- mit eingebauter Ti-Sublimationspumpe in Zusammenarbeit mit Dr. habil. Andreas Schmehl und Dipl. Ing. (FH) Alexander Herrnberger erweitert. Dadurch wurden der mögliche Probedurchsatz erhöht sowie der Kammerendruck von etwa  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar auf etwa  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar



**Abbildung 10.1.:** Fotografie der Sputteranlage, mit der die in diesem Kapitel vorgestellten Filme hergestellt wurden. Im System sind drei 3"-Sputterquellen verbaut, deren Abstand zum Probenhalter über Lineartische eingestellt werden kann. Das Sputtersystem wurde um ein Load-Lock und eine Ionengetter mit eingebauter Titan-Sublimationspumpe erweitert.

erniedrigt. Der nötige neue Probenheizer besitzt die nahezu selbe Abhängigkeit der erreichbaren Substrattemperatur vom angelegten Heizerstrom  $I_H$ , sodass sich hierbei keine Änderungen der Wachstumsparameter ergaben. Weiterhin hatte der Umbau keinen merklichen Einfluss auf die Eigenschaften der EuO-Filme.

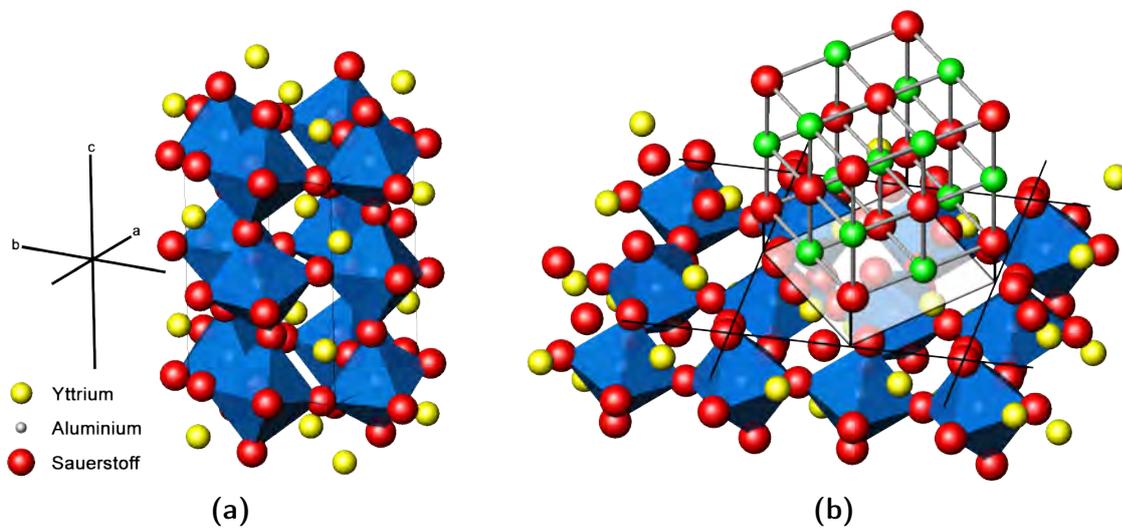
Vor dem Wachstum der Filme wurden die verwendeten Substrate<sup>1</sup> für 10 Minuten in Aceton gesäubert, mit isopropanolgetränktem Linsenpapier gereinigt und anschließend erneut für 10 Minuten in Aceton gesäubert. Um Trocknungsflecken durch Aceton zu verhindern, wurde das Substrat schließlich für 10 Minuten in Isopropanol endgereinigt und anschließend mit Stickstoff trocken geblasen.<sup>2</sup> Im Anschluss daran wurde das Substrat mit langsam trocknendem Silberleitkleber (Plano G3303A [125]) auf den Probenheizer aufgeklebt und für etwa 30 Minuten bei  $\approx 100^\circ\text{C}$  auf eine Heizplatte gelegt. Nach dem Einbau des Probenheizers in die Vakuumkammer wurde die gewünschte Substrattemperatur durch das Anlegen eines bestimmten Heizerstroms  $I_H$  eingestellt. Um die thermischen Gradienten nicht zu groß zu wählen, wurde  $I_H$  durch eine Sequenz schrittweise erhöht. Die Temperatur des Substrats wurde mithilfe eines Pyrometers gemessen.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Es wurden meist Substrate der Größe  $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  verwendet, die aus Stücken der Größe  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  herausgesägt wurden. Die Substratoberfläche wurde vor dem Sägevorgang mit Photolack bedeckt. Der Kleber zum Aufkleben der Substrate auf einen Halter für die Drahtsäge und der Photolack wurden nach dem Sägen mit Aceton und Isopropanol wieder entfernt.

<sup>2</sup>Das Becherglas mit Lösungsmittel und Substrat befand sich für die angegebenen Zeiten im Ultraschallbad.

<sup>3</sup>Die minimal messbare Temperatur des verwendeten Pyrometers beträgt  $300^\circ\text{C}$ .

Als Substrat wurde meist  $\text{YAlO}_3$  im (110)-Schnitt verwendet.  $\text{YAlO}_3$  kristallisiert in einer orthorhombischen Kristallstruktur (Raumgruppe 62) und besitzt die Gitterkonstanten  $a = 5,179 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,329 \text{ \AA}$  und  $c = 7,370 \text{ \AA}$  [220]. Abbildung 10.2 (a) zeigt eine schematische Darstellung der Einheitszelle. Der (110)-Schnitt ergibt ein nahezu quadratisches Gitter mit den Seitenlängen  $a' = \frac{\sqrt{a^2+b^2}}{2} = 3,716 \text{ \AA}$  parallel zur  $[1\bar{1}0]$ -Richtung von  $\text{YAlO}_3$  und  $b' = \frac{c}{2} = 3,685 \text{ \AA}$  parallel zur  $[001]$ -Richtung. Die EuO-Einheitszelle wächst um  $45^\circ$  verdreht auf diesem Gitter auf, was schematisch in Abbildung 10.2 (b) dargestellt ist. EuO wächst somit in der epitaktischen Relation  $\text{YAlO}_3_{(110)} \parallel \text{EuO}_{(001)}$  und  $\text{YAlO}_3_{[001]} \parallel \text{EuO}_{[1\bar{1}0]}$  [194] auf. Die Gitterfehlanspassungen lassen sich mit Gleichung 2.4 berechnen zu 1,31 % entlang der  $[001]$ -Richtung von  $\text{YAlO}_3$  (entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung von EuO) und zu 2,16 % entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung von  $\text{YAlO}_3$  (entlang der  $[110]$ -Richtung von EuO).



**Abbildung 10.2.:** (a) Schematische Darstellung der orthorhombischen Einheitszelle von  $\text{YAlO}_3$ . Für das Wachstum von EuO wird der (110)-Schnitt verwendet. Auf dem nahezu quadratischen Gitter wächst die EuO-Einheitszelle um  $45^\circ$  verdreht auf (b).

## 10.2. Untersuchung des Wachstumsmechanismus

Die Herstellung der epitaktischen EuO-Filme findet in zwei Schritten statt. Zuerst wird auf das verwendete Substrat  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  gesputtert. Durch die Verwendung von Argon und Sauerstoff als Arbeitsgase für den Sputterprozess wird der  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Film voll aufoxidiert. Anschließend wird Ti auf die Filmoberfläche gesputtert. Dieses reduziert den  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Film in einer topotaktischen Reaktion. Dieser Wachstumsmechanismus wird im Folgenden schrittweise betrachtet.

### 10.2.1. Deposition epitaktischer $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Filme

Abbildung 10.3 (a) zeigt einen  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Films, der mit folgenden Parametern gewachsen wurde: Verwendung des  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Targets in der rechten Sputterquelle<sup>4</sup> mit  $x = 1,5$  cm, Substrattemperatur  $T_{\text{Sub}} = 580$  °C (Heizerstrom  $I_{\text{H}} = 3,4$  A), Ar-Fluss und  $\text{O}_2$ -Fluss jeweils 2,0 SCCM, Druck  $p = 0,05$  mbar, rf-Leistung  $P_{\text{rf}} = 50$  W und Depositionszeit  $t_{\text{D}} = 20$  min. Neben den Substrat-Peaks ist nur ein Peak bei einem Winkel von  $2\theta = 29,3^\circ$  zu erkennen. Dieser kann u. a. von den (401)-Netzebenen in monoklinem  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  erzeugt werden. Neben  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  in monokliner Modifikation könnte aber auch die kubische sowie  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  vorliegen. Die drei genannten Verbindungen besitzen sehr viele nichtäquivalente Netzebenen mit erlaubten Diffraktionspeaks, sodass eine eindeutige Identifizierung der vorliegenden Kristallstruktur sowie der Orientierung aus dem  $\theta$ - $2\theta$ -Scan nicht möglich ist.

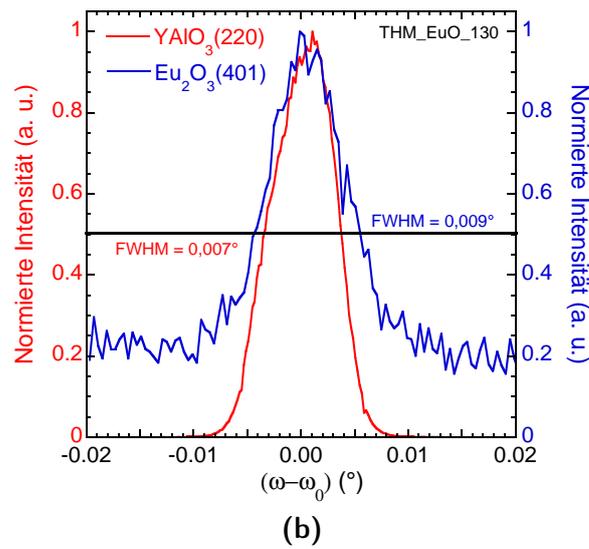
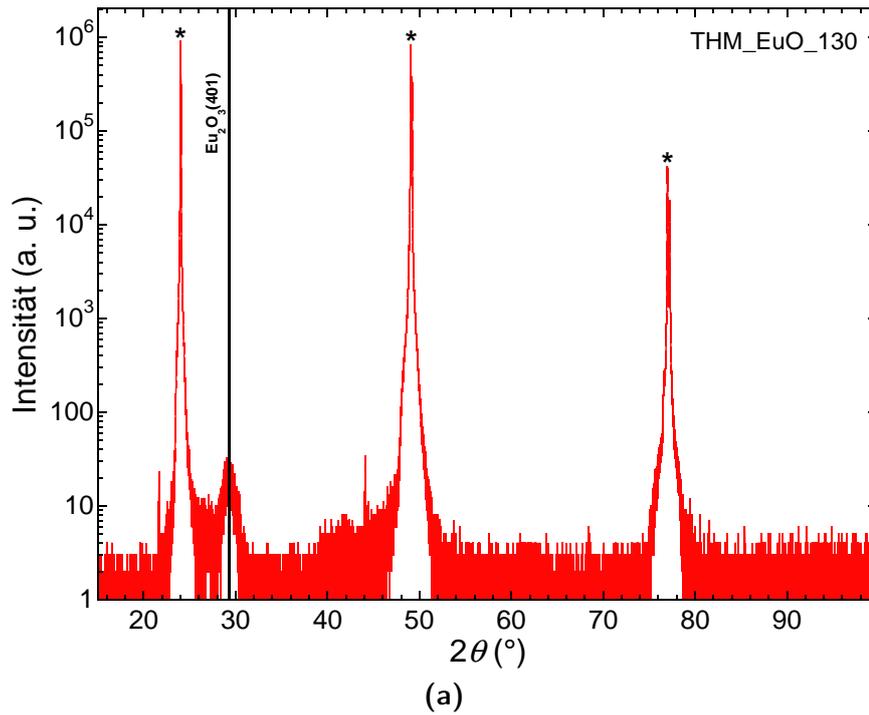
Zur Identifizierung der Phase und der entsprechenden Orientierung wurden deshalb mithilfe von Daten aus der PCPDFWIN-Datenbank [88] für die  $2\theta$ -Positionen und Berechnungen der Polfiguren mithilfe von CaRIne [89] Out-of-Plane-Messungen (Polfiguren und  $\varphi$ -Scans) durchgeführt. Dadurch konnte der Film-Peak im  $\theta$ - $2\theta$ -Scan bei  $2\theta = 29,3^\circ$  eindeutig den (401)-Netzebenen von monoklinem  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  zugeordnet werden. Somit ist der  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Film (401)-orientiert. Weiterhin wurde aus den Röntgendiffraktionsmessungen die In-Plane-Orientierung bestimmt. Die [001]-Richtung von  $\text{YAlO}_3$  steht größtenteils parallel zur  $[10\bar{4}]$ -Richtung von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Abbildung 10.4 zeigt die berechnete Polfigur für diese Konfiguration ( $\text{YAlO}_3_{(110)} \parallel \text{Eu}_2\text{O}_3_{(401)}$  und  $\text{YAlO}_3_{[001]} \parallel \text{Eu}_2\text{O}_3_{[10\bar{4}]}$ ) bis zur zweiten Ordnung der Pole.<sup>5</sup>

Zur Ermittlung der epitaktischen Relation wurden die (003)-Netzebene von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  bzw. die (101)-Netzebenenfamilie von  $\text{YAlO}_3$  ausgewählt. Mit letzteren lässt sich eine absolute Positionierung innerhalb der Polfigur gewährleisten.<sup>6</sup> Abbildung 10.5 zeigt die entsprechenden  $\varphi$ -Scans. Aufgrund der orthorhombischen Einheitszelle von  $\text{YAlO}_3$  werden von der (101)-Netzebenenfamilie nur zwei Peaks im Abstand von  $90^\circ$  erwartet ((-1,0,-1)- bzw. (-1,0,1)-Pole in Abbildung 10.4), was die Messung auch zeigt (Abbildung 10.5). Mit der Wahl der (003)-Netzebene in monoklinem  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  würde man nur eine Reflexion im  $\varphi$ -Scan erwarten (siehe (0,0,-1)-Pol in Abbildung 10.4). Der Peak

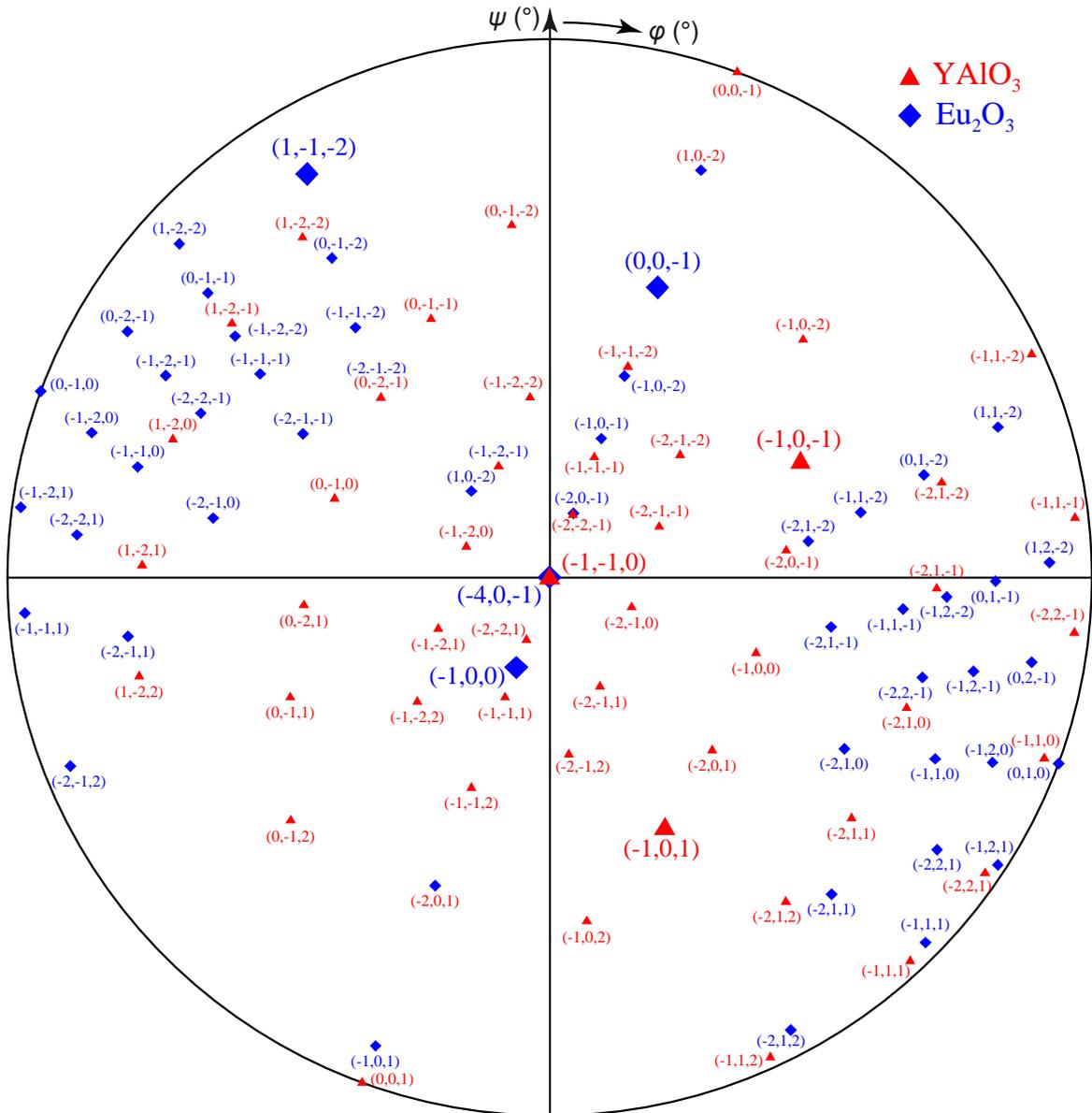
<sup>4</sup> $\text{Eu}_2\text{O}_3$  wurde stets von der rechten Sputterquelle deponiert, sodass die Abstände bis auf etwa 0,05 cm reproduzierbar waren und auch Einflüsse durch eventuelle Unterschiede in den eigentlich baugleichen Sputterquellen ausgeschlossen wurden. Als Bezugssystem dient der Blick von vorne auf die Vakuumkammer.

<sup>5</sup>Auf die Darstellung bis zur vierten Ordnung, wie sie für die Durchführung der Messungen angewendet wurde, wird aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet.

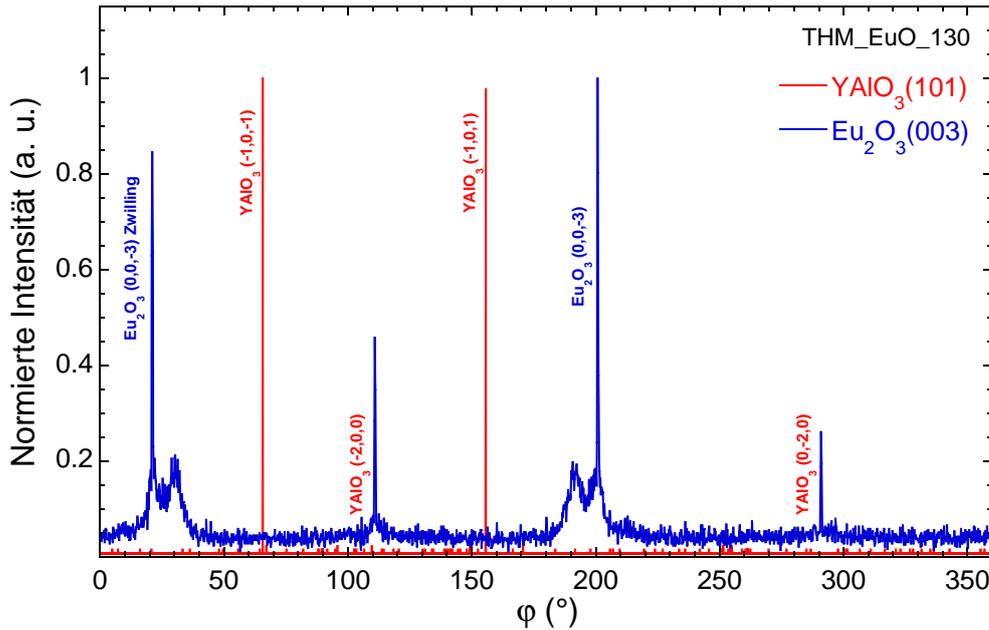
<sup>6</sup>Dabei wird ausgenutzt, dass die Diffraktion an der (101)-Netzebenenfamilie erlaubt ist, während dies für die (011)-Netzebenen verboten ist. Somit lassen sich die sonst nur schwer unterscheidbaren Positionen für die Vielfachen von (101) bzw. (011) trennen. Der Grund für die schwierige Unterscheidbarkeit liegt in der Ähnlichkeit der Längen der  $a$ - und der  $b$ -Achse von  $\text{YAlO}_3$ . Daher liegen die Diffraktionspeaks für die (022)- bzw. die (202)-Netzebenen sowohl in Bezug auf  $2\theta$  ( $2\theta_{022} = 41,9^\circ$ ,  $2\theta_{202} = 42,7^\circ$ ), als auch in Bezug auf  $\psi$  ( $\psi_{011=022} = 55,6^\circ$ ,  $\psi_{101=202} = 54,1^\circ$ ) so nahe beieinander, dass keine definitive Aussagen über die Orientierung des Kristalls getroffen werden können.



**Abbildung 10.3.:** (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Films, der auf (110)-orientiertem  $\text{YAlO}_3$  gewachsen wurde. Neben den mit \* gekennzeichneten Substrat-Peaks ist nur der  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peak präsent. (b) Rocking Curves für den  $\text{YAlO}_3(220)$ - bzw. den  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peak mit den zugehörigen Halbwertsbreiten, die von Alexander Melville an der Cornell University gemessen wurden. Die Halbwertsbreite der Rocking-Curve des  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peaks ist trotz einer leichten Aufweitung mit der des Substrats vergleichbar.



**Abbildung 10.4.:** Berechnete Polfigur für (401)-orientiertes monoklines  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  gewachsen auf (110)-orientiertem  $\text{YAlO}_3$ , wobei für die Richtungen gilt  $\text{YAlO}_3_{[001]} \parallel \text{Eu}_2\text{O}_3_{[10\bar{4}]}$ . Es sind die Pole für  $|(h, k, l)| \leq 2$  eingezeichnet. Die relevanten Peaks für die  $\varphi$ -Scans bzw. die  $\theta$ - $2\theta$ -Scans zur Messung der Gitterkonstanten sind größer dargestellt. Die Ausrichtung der Pole in  $\varphi$ -Richtung ist so gewählt, dass sie den Winkeln im Experiment entsprechen.



**Abbildung 10.5.:**  $\varphi$ -Scans der  $\text{YAlO}_3(101)$ - bzw. der  $\text{Eu}_2\text{O}_3(003)$ -Netzebenen. Die angegebenen Pole beziehen sich auf die in Abbildung 10.4 dargestellten. Es waren folgende Parameter bei der Messung an  $\text{YAlO}_3$  eingestellt:  $2\theta = 21,049^\circ$  bzw.  $\psi = 53,40^\circ$ . Bei  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  waren  $2\theta = 31,600^\circ$  bzw.  $\psi = 49,84^\circ$  eingestellt.

der blauen Kurve bei  $\varphi \approx 200^\circ$  in Abbildung 10.5 stellt den aus der Polfigur bei  $\varphi \approx 200^\circ$  erwarteten Peak dar. Im Abstand von  $180^\circ$  tritt ein weiterer solcher Peak auf ( $\varphi \approx 20^\circ$ ), was auf eine Zwillingsbildung mit einem Winkel von  $180^\circ$  hindeutet. Um die beiden Peaks ergibt sich jeweils ein weiterer deutlich weniger intensiver Peak. Dieser deutet auf das Vorhandensein einer weiteren Orientierung hin, die relativ um  $10^\circ$  gedreht ist. Aufgrund der Vielzahl der Peaks des monoklinen  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Films bzw. des orthorhombischen  $\text{YAlO}_3$ -Substrats konnte kein  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Peak gefunden werden, von dem nur dessen Reflexe im  $\varphi$ -Scan sichtbar sind. In Abbildung 10.5 sind daher Ausläufer zweier Substrat-Peaks zu erkennen. Die Zwillingsbildung sowie die angegebene epitaktische Relation wurden auch anhand anderer Peaks verifiziert. Insgesamt kann der Film als graphoepitaktisch eingestuft werden, wobei ein Großteil des Films in der angegebenen Orientierung vorliegt.

Zur Bestimmung der kristallinen Qualität wurden Rocking Curves des  $\text{YAlO}_3(220)$ - sowie des  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peaks aufgenommen (Abbildung 10.3 (b)). Beide Halbwertsbreiten sind miteinander vergleichbar, wobei der Film-Peak etwas breiter ist. Somit entspricht die kristalline Qualität des gewachsenen  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Films annähernd der des Substrats, trotz der Zwillingsbildung im Film. Der Wert für die Halbwertsbreite des  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peaks kann nicht mit Werten aus der Literatur verglichen werden, da keine entsprechenden Veröffentlichungen gefunden wurden.

Weiterhin wurden mithilfe von Out-of-Plane-Messungen die Gitterkonstanten der  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Einheitszelle bestimmt. Hierzu wurden  $\theta$ - $2\theta$ -Scans der (401)-, (003)-, (600)- und ( $\bar{1}12$ )-Peaks von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  mit der entsprechenden Einstellung von  $\varphi$  und  $\psi$  durchgeführt. Aus den ermittelten  $2\theta$ -Werten von  $2\theta_{401} = 29,04^\circ$ ,  $2\theta_{003} = 31,64^\circ$ ,  $2\theta_{600} = 38,45^\circ$  und  $2\theta_{\bar{1}12} = 32,17^\circ$  wurden numerisch mithilfe des Computer-Algebra-Systems Maple die Gitterparameter berechnet zu

$$\begin{aligned} a &= 14,22 \pm 0,1 \text{ \AA}, \\ b &= 3,67 \pm 0,1 \text{ \AA}, \\ c &= 8,59 \pm 0,1 \text{ \AA}, \\ \beta &= 92,7 \pm 0,5^\circ. \end{aligned} \tag{10.2}$$

Die berechneten Werte weichen von den in Tabelle 7.1 angegebenen Gitterparametern für  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Einkristalle ab. Dies deutet auf eine Verzerrung durch eine biaxiale Verspannung hin. Die relativ großen Fehlerbalken entstehen aufgrund des sehr dünnen Films, der ungenauen Probenjustage im Philips X'Pert und Fehlern bei der numerischen Lösung des Gleichungssystems.

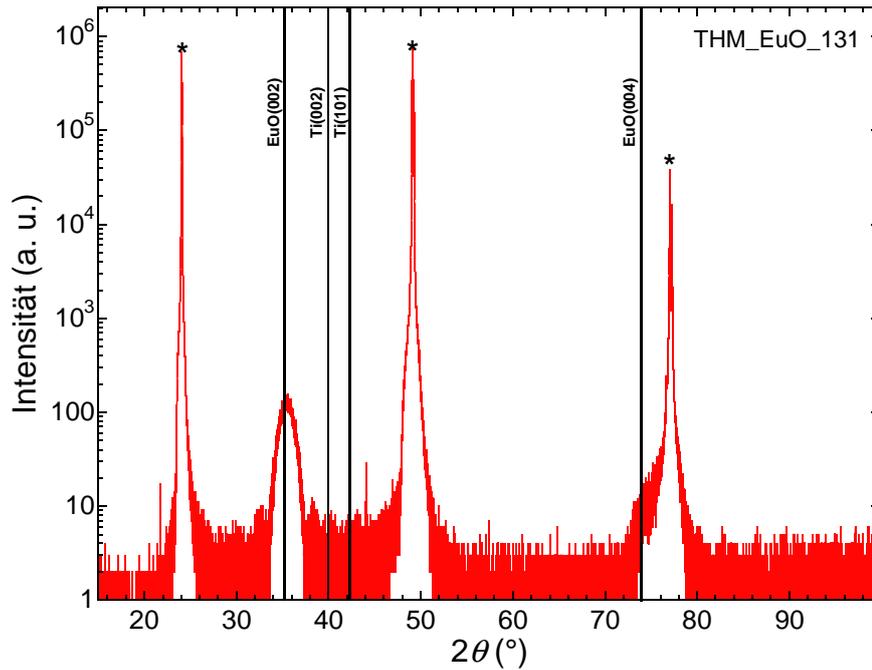
### 10.2.2. Reduktion von $\text{Eu}_2\text{O}_3$ zu EuO durch Titan

Gleichzeitig mit dem Wachstum der oben vorgestellten Probe (THM\_EuO\_130) wurde der erste Schritt zum Wachstum der Probe THM\_EuO\_131 durchgeführt. Nach der Deposition von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  wurden beide Proben abgekühlt und über das Load-Lock aus der Kammer ausgebaut. THM\_EuO\_131 wurde auf dem Probenheizer belassen und direkt danach wieder eingeschleust und erneut aufgeheizt ( $I_H = 3,4 \text{ A}$ ;  $T_{\text{Sub}} \approx 580^\circ\text{C}$ ). Im Anschluss daran wurde Ti gesputtert mit den folgenden Parametern: rechte Sputterquelle<sup>7</sup> mit  $x = 2,0 \text{ cm}$ , Ar-Fluss = 4 SCCM,  $p = 0,05 \text{ mbar}$ ,  $P_{\text{DC}} = 100 \text{ W}$  und  $t_D = 5 \text{ min}$ .

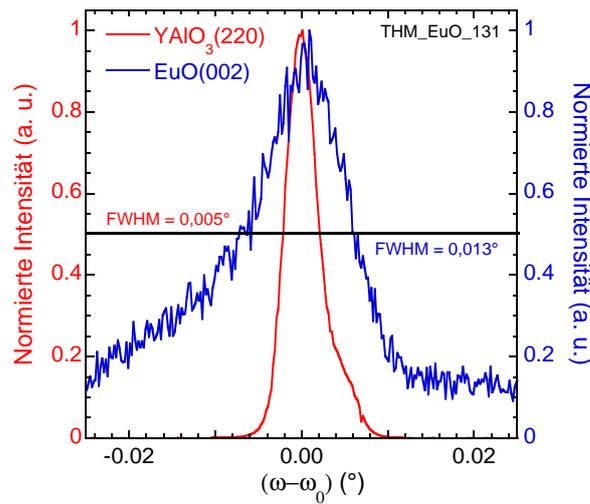
Abbildung 10.6 zeigt den  $\theta$ - $2\theta$ -Scan (a) sowie die Rocking Curves der  $\text{YAlO}_3(220)$ - bzw.  $\text{EuO}(002)$ -Peaks (b). Man erkennt, dass phasenreines EuO vorliegt, da neben den Substrat bzw. Ti-Peaks nur  $\text{EuO}(00l)$ -Peaks im  $\theta$ - $2\theta$ -Scan erkennbar sind. Die Rocking Curve des  $\text{EuO}(002)$ -Peaks ist etwas breiter als die des Substrat-Peaks und auch etwas breiter als die des  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peaks der Probe THM\_EuO\_130 (Abbildung 10.3 (b)). Der Wert von  $0,013^\circ$  ist aber vergleichbar mit den geringsten bisher publizierten Werten für EuO-Filme [21, 65, 194]. Wie in Kapitel 10.3 gezeigt wird, ergeben sich für Filme, bei denen die Ti-Schicht *in situ* aufgebracht wird, noch deutlich schmalere Rocking Curves der  $\text{EuO}(002)$ -Peaks.

Trotz des Brechens des Vakuums und zweier Heizzyklen ist der EuO-Film epitaktisch gewachsen. Mit den in Abbildung 10.7 (a) dargestellten  $\varphi$ -Scans in Zusammenhang mit der berechneten Polfigur für das Wachstum von (001)-orientiertem EuO auf

<sup>7</sup>Ti wurde stets von der rechten Sputterquelle deponiert.



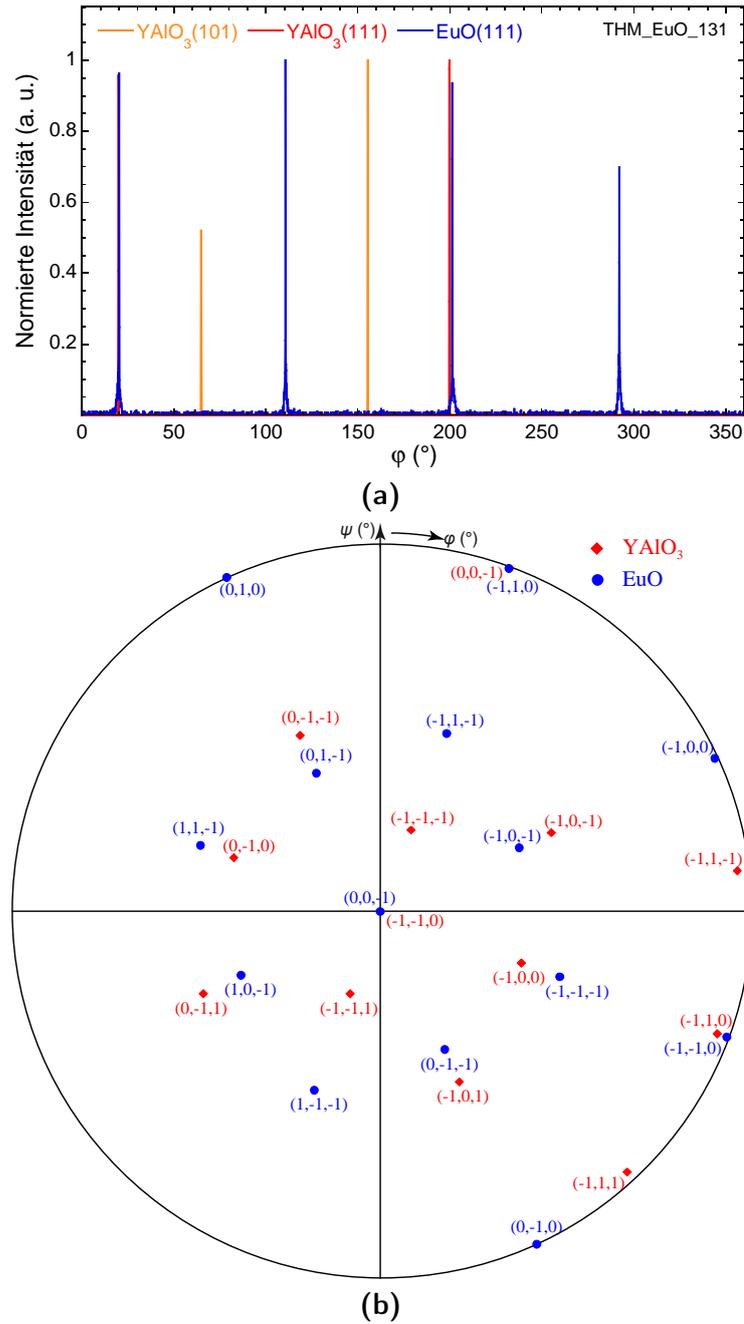
(a)



(b)

**Abbildung 10.6.:** (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines EuO-Films, der auf (110)-orientiertem  $\text{YAlO}_3$  gewachsen wurde. Die Deposition von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  für diese Probe erfolgte gemeinsam mit der von Probe THM\_EuO\_130 (Abbildung 10.3). Neben den mit \* gekennzeichneten Substrat-Peaks bzw. Ti-Peaks sind nur EuO(00 $l$ )-Peaks mit umgebenden Dickenoszillationen zu erkennen. (b) Rocking Curves für den  $\text{YAlO}_3(220)$ - bzw. den EuO(002)-Peak mit den zugehörigen Halbwertsbreiten, die von Alexander Melville an der Cornell University gemessen wurden.

10. Wachstum epitaktischer EuO-Filme durch topotaktische Transformation



**Abbildung 10.7.:** (a)  $\varphi$ -Scans der YAlO<sub>3</sub>(101)-, der YAlO<sub>3</sub>(111)- bzw. der EuO(111)-Netzebenen. Die gemessenen Peaks der  $\varphi$ -Scans besitzen die relativen Orientierungen wie sie aus der in (b) abgebildeten berechneten Polfigur zu erwarten sind. Dies zeigt das epitaktische Wachstum von (001)-orientiertem EuO auf (110)-orientiertem YAlO<sub>3</sub> mit der epitaktischen Relation YAlO<sub>3</sub>(110) || EuO(001) und YAlO<sub>3</sub>[001] || EuO[1 $\bar{1}$ 0]. Es waren folgende Parameter eingestellt:  $2\theta_{\text{YAlO}_3(101)} = 21,025^{\circ}$  bzw.  $\psi_{\text{YAlO}_3(101)} = 53,42^{\circ}$ ,  $2\theta_{\text{YAlO}_3(111)} = 26,925^{\circ}$  bzw.  $\psi_{\text{YAlO}_3(111)} = 26,25^{\circ}$  und  $2\theta_{\text{EuO}(111)} = 30,080^{\circ}$  bzw.  $\psi_{\text{EuO}(111)} = 52,50^{\circ}$ . Die unterschiedlichen Intensitäten sind durch eine ungleichmäßige Ausleuchtung der Probe verursacht.

$\text{YAlO}_3(110)$  aus Abbildung 10.7 (b) ist das epitaktische Wachstum mit der Relation  $\text{YAlO}_3(110) \parallel \text{EuO}(001)$  und  $\text{YAlO}_3[001] \parallel \text{EuO}[\bar{1}\bar{1}0]$  bewiesen.

### 10.2.3. Strukturelle Untersuchung mittels STEM

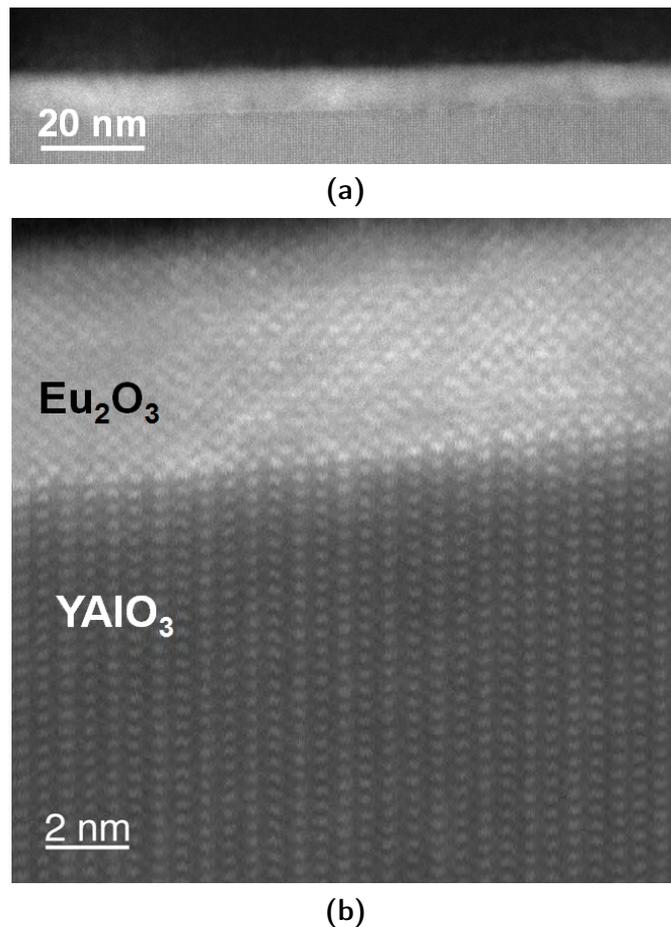
Zur strukturellen Untersuchung der Proben THM\_EuO\_130 und THM\_EuO\_131 wurden von Julia Mundy an der Cornell University Rastertransmissionselektronenmikroskopie-Messungen (STEM) durchgeführt. Abbildung 10.8 zeigt das HAADF-Signal der Probe THM\_EuO\_130. Die STEM-Messungen deuten auf eine teilweise Relaxation des  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Films an der Grenzfläche zum  $\text{YAlO}_3$ -Substrat hin. Die Grenzfläche ist aber scharf definiert. Die Filmoberfläche ist sehr rau, was vermutlich am fehlenden Capping für den Film liegt.  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  reagiert mit dem Wasser aus der Luft zu Europiumhydroxid. Anhand von Elektronenenergieverlust-Spektroskopie-Messungen (EELS) wurde weiterhin bestätigt, dass die Eu-Ionen im Film die Oxidationsstufe +3 besitzen, wie es für  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  zu erwarten ist.<sup>8</sup> Es zeigt sich über die Probe keine Variation der Oxidationsstufe von Eu.

Ebenfalls mittels STEM wurde der reduzierte EuO-Film (THM\_EuO\_131) untersucht. Abbildung 10.9 zeigt das HAADF-Signal. Man erkennt einen kkommensurat auf  $\text{YAlO}_3$  gewachsenen EuO-Film. Mittels einer Fast-Fourier-Analyse wurde die Gitterkonstante als konsistent zu EuO ermittelt. Es ergaben sich keine Hinweise auf eine davon abweichende andere Gitterkonstante, die auf mögliches  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  hindeuten würde. In Abbildung 10.9 sind leichte Variationen im Kontrast zu erkennen. Diese können durch Teile des Films verursacht worden sein, die etwas amorpher sind als der Rest des Films. In MBE-gewachsenen Filmen tritt diese Kontrastschwankung nicht so stark auf.<sup>9</sup> Dies könnte durch das Filmwachstum bedingt sein. Wie bereits erwähnt, wurde vor dem Aufbringen von Ti das Vakuum gebrochen sowie ein erneuter Heizzyklus angewendet. Auch an diesem Film wurde mittels EELS die Oxidationsstufe der Eu-Ionen ermittelt. Es konnte über den gesamten Film verteilt nur Eu in der Oxidationsstufe +2 ermittelt werden, wie es in EuO vorliegt.

Da der EuO-Film laut den STEM-Messungen kkommensurat gewachsen wurde, ist die teilweise Relaxation des  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Films, dessen STEM-Aufnahme in Abbildung 10.8 gezeigt ist, nur durch die Probenpräparation bzw. das fehlende Capping zu erklären. Erstere Möglichkeit ist die wahrscheinlichere, da die in Gleichung 10.2 ermittelten Gitterkonstanten von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  auf einen deutlich gestressten Film hindeuten. Beim Ausdünnen der Proben, wie sie für STEM-Untersuchungen nötig ist, können verspannte Strukturen relaxieren. Auch die schmale Rocking Curve des  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peaks deutet auf dieses Szenario hin.

<sup>8</sup>Die Messungen wurden sowohl mithilfe der  $N_{4,5}$ - als auch der  $M_{4,5}$ -Absorptionskanten durchgeführt.

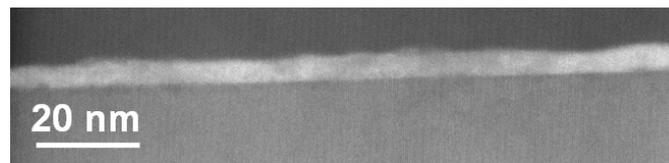
<sup>9</sup>Bisher wurden noch keine STEM-Bilder für EuO-Filme veröffentlicht. Die Aussage beruht auf einer privaten Kommunikation mit Julia Mundy.



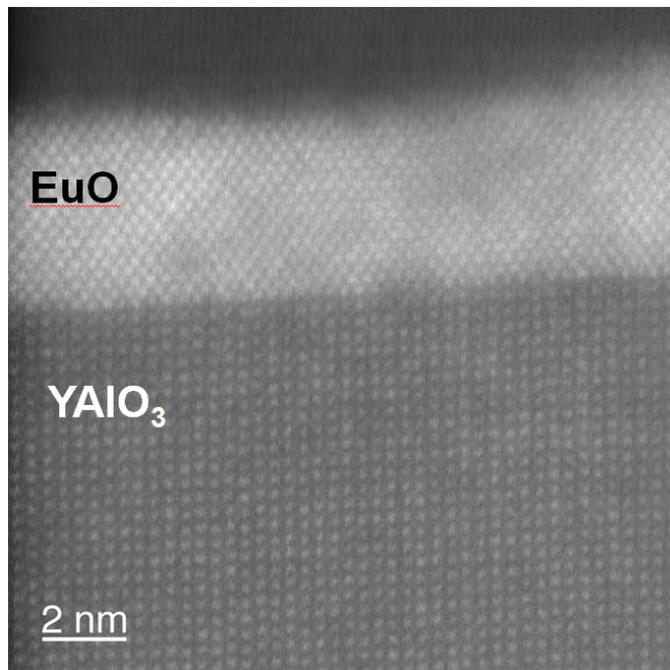
**Abbildung 10.8.:** HAADF-Signal in verschiedenen Auflösungen von STEM-Messungen an dem in diesem Abschnitt beschriebenen  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Film gewachsen auf  $\text{YAlO}_3(110)$  (THM\_EuO\_130). Während die hellen Punkte im Film die Eu-Atome darstellen, sind im Substrat die Y-Atome am hellsten abgebildet. An der scharf definierten Grenzfläche zwischen Substrat und Film ist letzterer teilweise relaxiert.

#### 10.2.4. Teilweise Reduktion dicker Filme

Weiterhin wurde festgestellt, dass für lange Depositionszeiten von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  neben den  $\text{EuO}(00l)$ -Peaks im  $\theta$ - $2\theta$ -Scan ebenfalls  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ - und auch  $\text{Eu}_2\text{O}_3(802)$ -Peaks auftreten (Abbildung 10.10). Das Vorhandensein von sowohl  $\text{EuO}(00l)$ -Peaks als auch von  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ - bzw.  $\text{Eu}_2\text{O}_3(802)$ -Peaks deutet auf eine nicht vollständige Reduktion und das Vorhandensein von zwei orientierten Phasen hin ( $(001)$ -orientiertes  $\text{EuO}$  und  $(401)$ -orientiertes  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ). Die Wachstumsparameter dieser Probe (THM\_EuO\_53) waren für das Sputtern des  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Films  $I_H = 3,5 \text{ A}$  ( $T_{\text{sub}} \approx 590 \text{ }^\circ\text{C}$ ), linke Sputterquelle mit  $x = 1,5 \text{ cm}$ , Fluss von Argon mit 2%  $\text{H}_2 = 2,0 \text{ SCCM}$ ,  $p = 0,05 \text{ mbar}$ ,  $P_{\text{rf}} = 50 \text{ W}$  und  $t_D = 90 \text{ min}$  bzw. für die Ti-Schicht rechte Sputterquelle mit  $x = 2,0 \text{ cm}$ , Argon-Fluss  $2,0 \text{ SCCM}$ ,  $p = 0,05 \text{ mbar}$ ,  $P_{\text{DC}} = 100 \text{ W}$  und  $t_D = 5 \text{ min}$ . Der Heizer



(a)



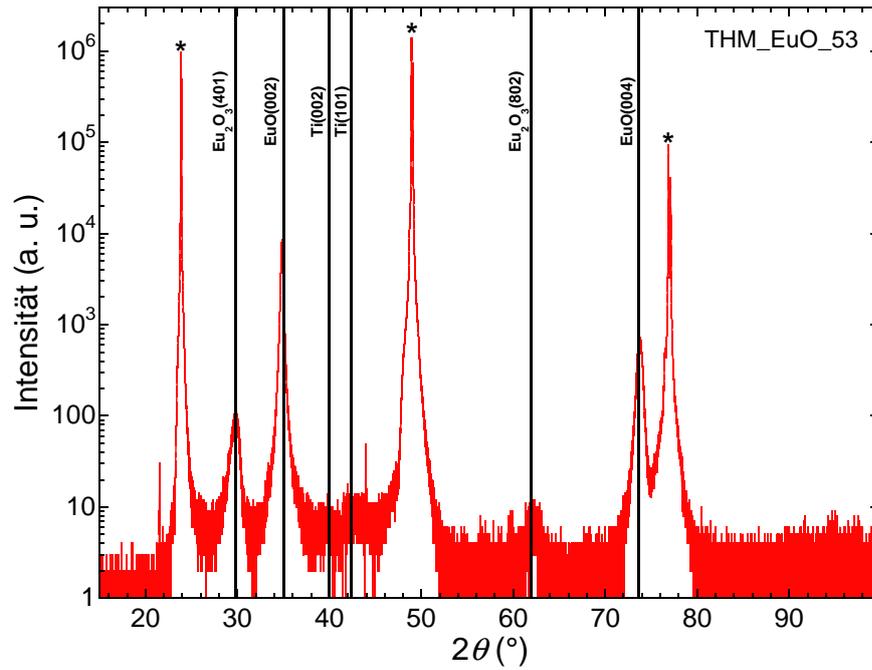
(b)

**Abbildung 10.9.:** HAADF-Signal in verschiedenen Auflösungen von STEM-Messungen an dem in diesem Abschnitt beschriebenen EuO-Film gewachsen auf YAIO<sub>3</sub>(110) (THM\_EuO\_131). Wie auch in Abbildung 10.8 sind die Eu- bzw. die Y-Atome im Film bzw. im Substrat hell dargestellt. Die Grenzfläche zwischen dem EuO-Film und dem YAIO<sub>3</sub>-Substrat ist kommensurat und die Gitterkonstante des Films stimmt mit der von EuO überein.

wurde direkt nach dem Ende der Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Deposition ausgeschaltet. Das Sputtern von Ti startete 2 min später.<sup>10</sup>

Zur genaueren Analyse wurde diese Probe mittels STEM und EELS untersucht. Abbildung 10.11 zeigt die Resultate. Dort ist zu erkennen, dass während des Reduktionsvorgangs nur ein Teil des Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Films zu EuO reduziert wurde. Wie erwartet, geht die Reduktion von der Ti-Schicht aus hin zu den inneren Bereichen des Films. In den STEM-Untersuchungen wurde festgestellt, dass etwa 40 nm des 50 nm dicken Films zu EuO reduziert sind. Diese Bereiche sind in Abbildung 10.11 (a) als dunklere Bereiche des Films zu erkennen. (b) zeigt eine ortsauflösende Darstellung der Verteilung der Oxidationsstufen der Eu-Ionen. Hieraus ist zu erkennen, dass die dunkleren Bereiche

<sup>10</sup>Nach der Deposition von Ti war die Substrattemperatur auf etwa 415 °C abgefallen.



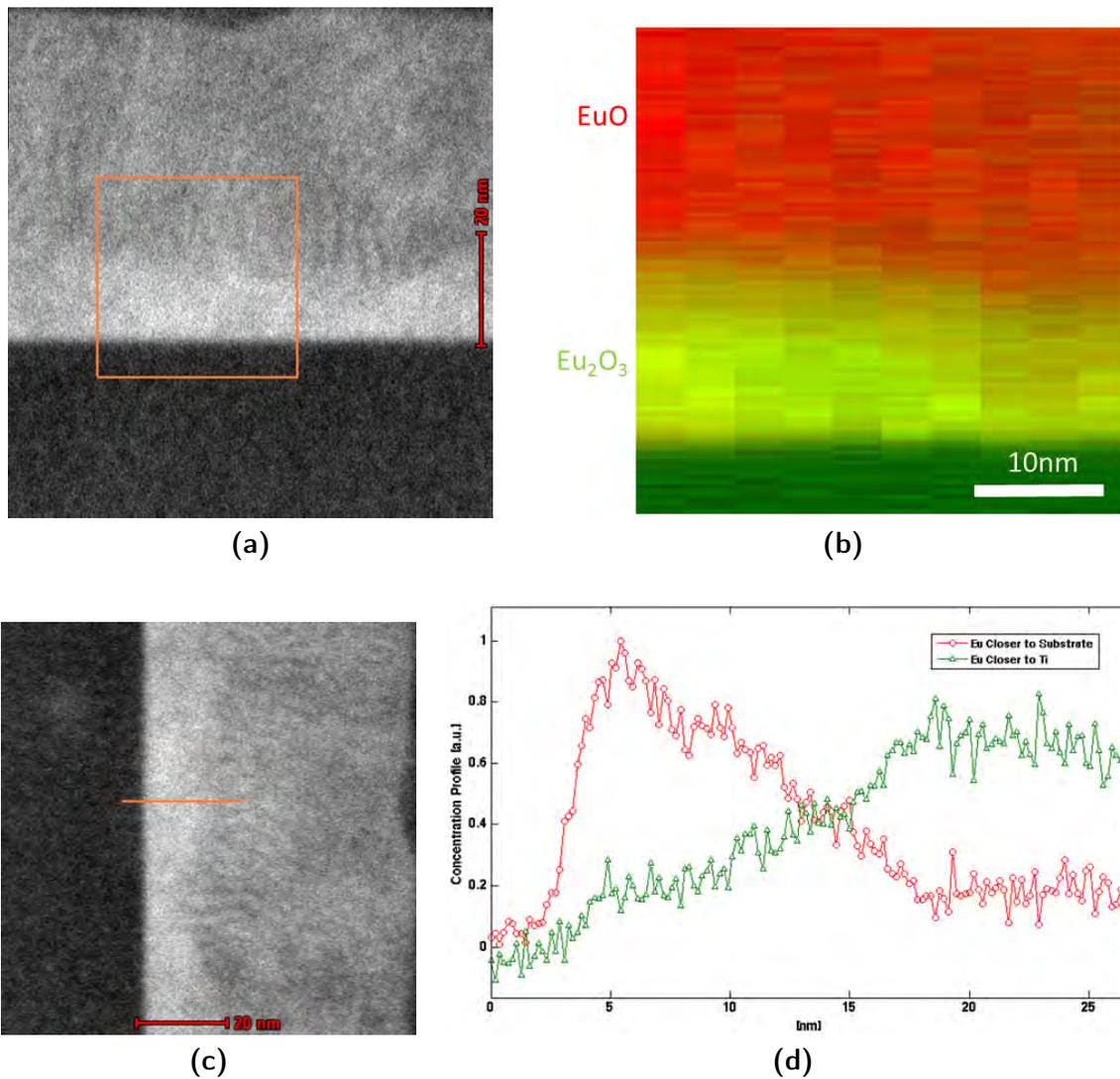
**Abbildung 10.10.:**  $\theta$ - $2\theta$ -Scan der Probe THM\_EuO\_53. Neben den mit \* gekennzeichneten Substrat-Peaks von  $\text{YAlO}_3$  sind  $\text{EuO}(00l)$ -Peaks sowie Vielfache der  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peaks zu erkennen. Dies deutet auf das Vorhandensein sowohl einer (001)-orientierten EuO- als auch einer (401)-orientierten  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Phase hin.

in (a) tatsächlich EuO entsprechen, während der Bereich direkt am Substrat als  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  identifiziert werden kann. Dasselbe wird auch durch die MCR-Analyse bestätigt, die Abbildung 10.11 (d) zeigt. Dort werden die entlang der in (c) gezeigten Linie gemessenen Werte dargestellt. Direkt an das Substrat anschließend liegt fast ausschließlich  $\text{Eu}^{3+}$  vor, während für große Abstände zum Substrat fast nur  $\text{Eu}^{2+}$  vorhanden ist.

Weiterhin wurden an dieser Probe  $\varphi$ -Scans durchgeführt. Für den EuO-Film zeigt sich trotz der nicht vollständigen Reduktion und der  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Schicht zwischen dem Substrat und dem EuO-Film dieselbe epitaktische Relation zum (110)-orientierten  $\text{YAlO}_3$ -Substrat ( $\text{YAlO}_3(110) \parallel \text{EuO}(001)$  mit  $\text{YAlO}_3[001] \parallel \text{EuO}[\bar{1}\bar{1}0]$ ) wie bei vollständig reduzierten Filmen.

### 10.2.5. Topotaktische Transformation von $\text{Eu}_2\text{O}_3$ zu EuO

Anhand der vorgestellten Resultate, sowohl aus den Röntgenstrukturanalysen als auch aus den STEM-Messungen, geht eindeutig hervor, dass die gesputterten EuO-Filme aus der Reduktion von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  durch Ti hervorgehen. Der Reduktionsvorgang beginnt von der Filmoberfläche aus. Selbst für nicht vollständig reduzierte Filme ergibt sich eine festgelegte epitaktische Relation. Diese sind für den  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ - bzw. den EuO-Film



**Abbildung 10.11.:** (a) HAADF-Signal der Probe THM\_EuO\_53. Während der dunkle Bereich an der Unterseite des Bildes das  $\text{YAIO}_3$ -Substrat darstellt, geben die ebenfalls dunklen Bereiche an der Oberkante des Bildes das Ti-Capping wieder. (b) zeigt die Principal Component Analysis, die mit dem EELS-Signal verknüpft ist, für den in (a) markierten Ausschnitt. Die Oxidationsstufen  $\text{Eu}^{2+}$  (rot) bzw.  $\text{Eu}^{3+}$  (hellgrün) und das Substrat (dunkelgrün) werden farbcodiert wiedergegeben. Im HAADF-Signal in (a) und (c) stellen die hellen Bereiche im Film  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  dar, während die dunklen  $\text{EuO}$  zeigen. Entlang der orangen Linie in (c) wurde eine MCR-Analyse durchgeführt, deren Resultate in (d) gezeigt sind. Man erkennt, dass nahe am Substrat fast ausschließlich  $\text{Eu}^{3+}$  vorliegt. Mit zunehmender Entfernung nimmt der  $\text{Eu}^{2+}$ -Anteil zu. Die Messungen wurden von Paul Cueva und Daniel Hodash an der Cornell University durchgeführt.

zum Substrat gegeben durch

$$\begin{aligned} & \text{YAlO}_3(110) \parallel \text{Eu}_2\text{O}_3(401) \text{ mit } \text{YAlO}_3(001) \parallel \text{Eu}_2\text{O}_3[10\bar{4}] \text{ bzw.} \\ & \text{YAlO}_3(110) \parallel \text{EuO}(001) \text{ mit } \text{YAlO}_3(001) \parallel \text{EuO}[\bar{1}\bar{1}0]. \end{aligned}$$

Dies lässt den Schluss zu, dass zwischen den  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ - und den EuO-Filmanteilen folgende epitaktische Relation besteht:<sup>11</sup>

$$\text{Eu}_2\text{O}_3(401) \parallel \text{EuO}(001) \text{ mit } \text{Eu}_2\text{O}_3[10\bar{4}] \parallel \text{EuO}[\bar{1}\bar{1}0]. \quad (10.3)$$

Zusammenfassend wird festgehalten, dass aus einem  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Film mit einer bestimmten Orientierung durch eine chemische Reaktion ein EuO-Film in ebenfalls einer bestimmten Orientierung entsteht. Dieses Verhalten spiegelt sich in der Definition einer topotaktischen Transformation wieder. Unter ihr versteht man eine „Reaktion, die zu einem Material mit Kristallorientierungen führt, welche im Zusammenhang mit den Orientierungen im Ausgangsprodukt“ stehen [227, 228]. Diese Definition ist für das vorgestellte Sputterverfahren zur Herstellung von EuO erfüllt. Es kann daher als topotaktische Transformation charakterisiert werden.

### 10.3. Eigenschaften der gesputterten EuO-Filme

Nach der Vorstellung des Sputterverfahrens durch die topotaktische Transformation, werden in diesem Kapitel die weiteren Filmeigenschaften sowie die untersuchten Parameterbereiche angegeben.

Als optimale Substrattemperatur zum Wachstum der  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Filme hat sich  $T_{\text{sub}} \approx 580^\circ\text{C}$  ( $I_{\text{H}} = 3,4\text{ A}$ ) herausgestellt. Als Arbeitsgase für das Sputtern vom  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Target wurden Argon, Argon mit 2 Volumenprozent Wasserstoff bzw. ein Gemisch aus Argon und Sauerstoff eingesetzt. Der Gasfluss zur ständigen Erneuerung des Arbeitsgases wurde zwischen 1 SCCM und 10 SCCM variiert. Es konnten für die verwendeten Arbeitsgase sowie die unterschiedlichen Gasflüsse mit Ausnahme der erreichbaren Schichtdicken keine Einflüsse auf die Filmqualität festgestellt werden. Der optimale Gasdruck während der Deposition beträgt 0,05 mbar, was mithilfe eines regelbaren Plattenventils während der Deposition konstant gehalten wurde. Standardmäßig wurde eine rf-Leistung für das Sputtern vom  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Target von  $P_{\text{rf}} = 50\text{ W}$  angelegt sowie ein Abstand zwischen Substrat und Target von 7,2 cm ( $x = 1,5\text{ cm}$ ) eingestellt.

Die Standardparameter für das Aufbringen der Ti-Schicht sind: Arbeitsgas Ar bzw. Ar mit 2 Volumenprozent Wasserstoff<sup>12</sup> bei Gasflüssen von 1 SCCM bis 10 SCCM. Der Abstand zwischen Substrat und Target beträgt 7,7 cm ( $x = 2,0\text{ cm}$ ), die DC-Leistung

<sup>11</sup>Dies gilt nach Abbildung 10.5 für einen Großteil des Films.

<sup>12</sup>Bei der Verwendung von Sauerstoff, selbst bei nur einer geringen Beimischung zu Ar, entsteht kein EuO.

100 W und der Druck in der Vakuumkammer 0,05 mbar. Bei den verwendeten Gasen bzw. den Gasflüssen ergaben sich keine sichtbaren Auswirkungen auf die Filmqualität. Bei der Verwendung niedrigerer Drücke ergaben sich teilweise erhöhte Curie-Temperaturen.

Die Wachstumsparameter der im Folgenden betrachteten Probe THM\_EuO\_52 waren: Substrat  $\text{YAlO}_3(110)$ ,  $I_H = 3,5 \text{ A}$  ( $T_{\text{sub}} \approx 590^\circ\text{C}$ ), Sputtern von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  von der rechten Sputterquelle bei  $x = 1,5 \text{ cm}$ , Arbeitsgas  $\text{Ar} + 2\% \text{ H}_2$  mit einem Fluss von 2,0 SCCM,  $P_{\text{rf}} = 50 \text{ W}$ ,  $p = 0,05 \text{ mbar}$  und  $t_D = 20 \text{ min}$ . Direkt nach dem Ende der Deposition wurde der Heizerstrom ausgeschaltet. Zwei Minuten nach dem Ende der  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Deposition wurde mit dem Sputtern von Ti von der linken Sputterquelle mit folgenden Parametern begonnen:  $x = 2,0 \text{ cm}$ , Arbeitsgas  $\text{Ar}$  mit einem Fluss von 2,0 SCCM,  $P_{\text{DC}} = 100 \text{ W}$ ,  $p = 0,05 \text{ mbar}$  und  $t_D = 5 \text{ min}$ . Diese Probe zeigt die typische Eigenschaften für EuO-Proben, die mit dem Sputterverfahren hergestellt wurden. Diese werden im Folgenden vorgestellt und mit Werten aus der Literatur verglichen.

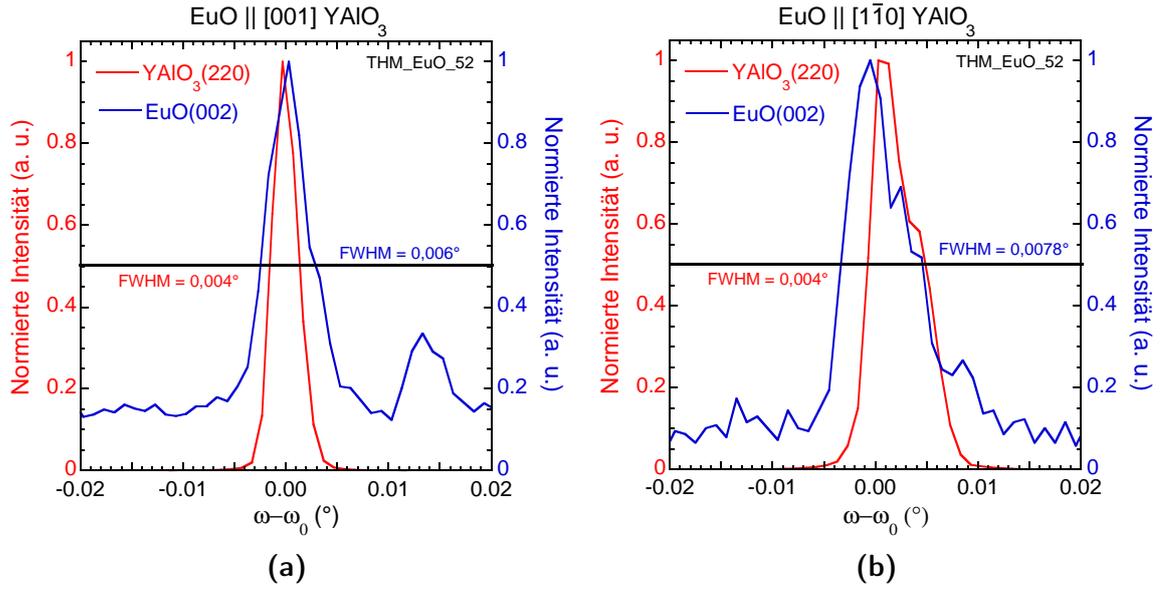
### XRD-Charakterisierung der Filmeigenschaften

Der für diese Probe nicht gezeigte  $\theta$ - $2\theta$ -Scans zeigt das typische Verhalten von EuO-Filmen, die vollständig reduziert wurden (Abbildung 10.6 (a)). Für nicht ausreichend reduzierte Filme ergaben sich dagegen stets  $\theta$ - $2\theta$ -Scans wie in Abbildung 10.10 dargestellt.

Zur Charakterisierung der kristallinen Qualität der EuO-Filme wurden Rocking Scans durchgeführt. Da das am Lehrstuhl vorhandene Philips X'Pert Diffraktometer nur Rocking Curves mit einer minimalen Halbwertsbreite von etwa  $0,02^\circ$  auflösen kann, wurden einige Filme von Alexander Melville an der Cornell University untersucht. Typische Rocking Curves der  $\text{EuO}(002)$ -Peaks zeigt Abbildung 10.12. Die darin ermittelten Halbwertsbreiten von  $0,006^\circ$  bzw.  $0,0078^\circ$  stellen typische Werte dar. Der geringste gemessene Wert betrug  $0,004^\circ$ , was genau der Halbwertsbreite des Substrats entspricht. Diese geringen Halbwertsbreiten deuten auf kommensurat gewachsene Filme hin. Die ermittelten Werte sind geringer als die besten bisher publizierten Werte für EuO-Filme. Die bisher kleinste Halbwertsbreite für Rocking Curves der  $\text{EuO}(002)$ -Peaks wurde von Ulbricht *et al.* mit  $0,0094^\circ$  an einem mittels MBE im adsorption controlled growth mode hergestelltem Film gemessen.

Mittels Out-of-Plane-Messungen wurden an dieser Probe weiterhin die Gitterkonstanten des Substrats und des EuO-Films bestimmt. Dazu wurden von Alexander Melville  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen bei ausgewählten Positionen von  $\varphi$  und  $\psi$  durchgeführt. Die Gitterparameter des  $\text{YAlO}_3$ -Substrats wurden bestimmt zu

$$\begin{aligned} a &= 5,179 \pm 0,005 \text{ \AA}, \\ b &= 5,328 \pm 0,005 \text{ \AA}, \\ c &= 7,371 \pm 0,005 \text{ \AA}. \end{aligned} \tag{10.4}$$



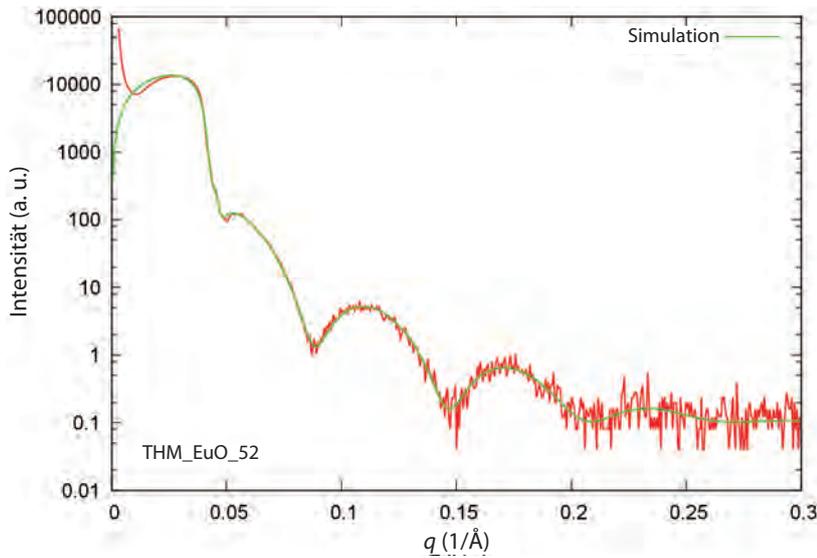
**Abbildung 10.12.:** Typische Rocking Curves für den  $\text{YAlO}_3(220)$ - bzw. den  $\text{EuO}(002)$ -Peak und die zugehörigen Halbwertsbreiten von gesputterten  $\text{EuO}$ -Filmen, die von Alexander Melville an der Cornell University gemessen wurden. In (a) wurden die Rocking Curves parallel zur  $[001]$ -Richtung und in (b) parallel zur  $[1\bar{1}0]$ -Richtung von  $\text{YAlO}_3$  gemessen. Die Halbwertsbreiten der  $\text{EuO}$ -Film-Peaks sind mit denen der Substrat-Peaks vergleichbar. In (a) ist bei  $\omega - \omega_0 \approx 0,013$  ein zweiter Peak zu erkennen.

Für den  $\text{EuO}$ -Film wurden die  $c$ -Achsenlänge bzw. die In-Plane-Längen entlang der Diagonalen in der nun orthorhombisch verzerrten Einheitszelle gemessen. Die ermittelten Längen der Diagonalen sowie der Vergleich mit den entsprechenden Längen des Substrats  $\text{YAlO}_3$  sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst. Man erkennt eine Abweichung der gemessenen Längen von den zu erwartenden Werten für eine vollständig biaxial verspannte Einheitszelle. Die bestimmten Gitterfehlanspassungen von 1,45 % bzw. von 0,90 % sind damit etwas geringer als die theoretisch berechneten von 2,16 % bzw. von 1,31 %. Der Vergleich mit der Länge der Flächendiagonale der unverzerrten  $\text{EuO}$ -Einheitszelle von  $\frac{1}{2} \cdot \sqrt{2} \cdot 5,144 \text{ \AA} = 3,637 \text{ \AA}$  deutet zumindest auf eine teilweise Verspannung hin. Dies ist ebenfalls an der verkürzten  $c$ -Achse von  $c = 5,131 \pm 0,005 \text{ \AA}$  zu erkennen. Für die theoretische Gitterfehlanspassung müsste sich nach Gleichung 2.6 eine Länge von  $c = 5,100 \text{ \AA}$  bzw. mit den in Tabelle 10.1 dargestellten Werten von  $c = 5,115 \text{ \AA}$  ergeben. Hierfür wurde mit den elastischen Konstanten von  $\text{EuO}$  aus Ref. [87] gerechnet. Die in Abbildung 10.7 dargestellten  $\varphi$ -Scans sind typisch für alle  $\text{EuO}$ -Filme, die auf  $\text{YAlO}_3$  gewachsen wurden, unabhängig davon, ob die Reduktion vollständig abgeschlossen ist oder nicht.

Zur Bestimmung der Schichtdicke und von Rauigkeiten wurde eine Reflektometrie-Messung am Philips X'Pert durchgeführt. Abbildung 10.13 zeigt die entsprechende Messung mit dem Fit, der mit der Software plot.py [96] durchgeführt wurde. Tabelle

Richtung in EuO	Parallele Richtung in YAlO <sub>3</sub>	Messung EuO	Länge in YAlO <sub>3</sub>	Gitterfehl-anpassung
[110]	[1 $\bar{1}$ 0]	3,662 ± 0,005 Å	$\frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2} = 3,716 \text{ Å}$	1,45 %
[1 $\bar{1}$ 0]	[001]	3,656 ± 0,005 Å	$\frac{1}{2}c = 3,689 \text{ Å}$	0,90 %

**Tabelle 10.1.:** Gemessene Längen in der orthorhombisch verzerrten Einheitszelle von EuO im Vergleich zu den entsprechenden Längen im Substrat YAlO<sub>3</sub>. Weiterhin wurde die reale Gitterfehl-anpassung berechnet.



**Abbildung 10.13.:** Gemessene Röntgen-Reflektometrie-Kurve für die Probe THM\_EuO\_52 und die zugehörige Simulation, die mit plot.py durchgeführt wurde.

10.2 listet die bestimmten Schichtdicken sowie die Rauigkeiten der entsprechenden Grenzflächen auf. An den Messdaten ist zu erkennen, dass die Rauigkeit des EuO-Films vergleichbar mit der des Substrats ist. Dies deutet auf ein Lagenwachstum der Filme hin. Würde sich ein Insel- oder ein Stranski-Krastanov-Wachstum ergeben, wäre die Rauigkeit des EuO-Films deutlich größer als die des Substrats. Aus den Filmdicken und den Depositionszeiten ergeben sich weiterhin die Depositionsraten für EuO zu  $r_{\text{EuO}} = \frac{d}{t_{\text{D}}} = \frac{98,1 \text{ Å}}{20 \cdot 60 \text{ s}} = 0,082 \text{ Å/s}$ , bzw. für Ti zu  $r_{\text{Ti}} = \frac{1200 \text{ Å}}{5 \cdot 60 \text{ s}} = 4,0 \text{ Å/s}$ . Insbesondere die Depositionsrate für das Sputtern von Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist deutlich niedriger als für das Filmwachstum in der MBE (Kapitel 7.5.2). Es wurde allerdings mit einer sehr niedrigen Leistung von 50 W sowie einem relativ großen Abstand zum Substrat gesputtert. Durch eine Erhöhung der Leistung und mit einem geringeren Abstand  $d_{\text{TS}}$  lässt sich die Depositionsrate deutlich erhöhen.

Schicht	Dicke	Rauigkeit
Ti	120 nm	19,5 nm
EuO	9,81 nm	0,79 nm
YAlO <sub>3</sub>	–	0,63 nm

**Tabelle 10.2.:** Schichtdicken und Rauigkeiten der Probe THM\_EuO\_52, die aus den Simulationsparametern zur Reflektometrie-Kurve in Abbildung 10.13 bestimmt wurden.

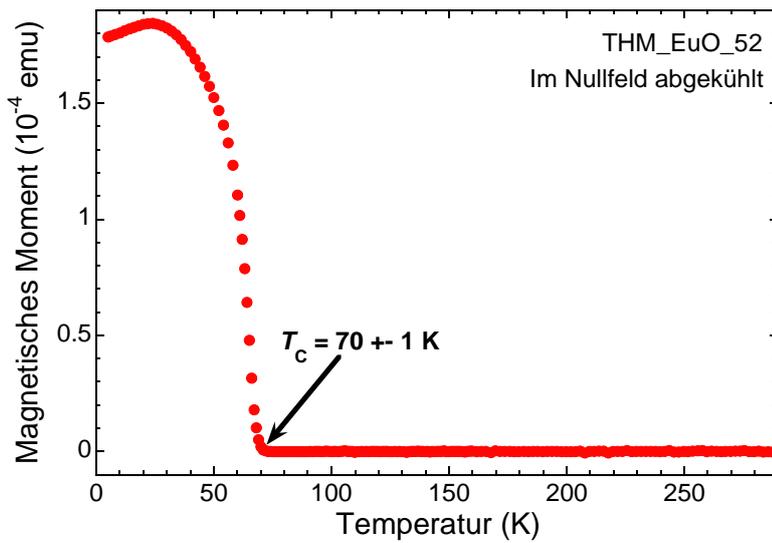
### Bestimmung der magnetischen Eigenschaften

Neben den strukturellen Eigenschaften wurden auch die magnetischen Eigenschaften der Probe THM\_EuO\_52 untersucht. Für die Curie-Temperatur wurde aus der Messung des magnetischen Moments in Abhängigkeit der Temperatur im Nullfeld ein Wert von  $70 \pm 1$  K bestimmt (Abbildung 10.14 (a)). Dieser typische Wert für  $T_C$  von EuO ist auch typisch für die gesputterten EuO-Filme. Wie bereits erwähnt, wurde teilweise für Proben, die bei sehr niedrigen Drücken gewachsen wurden, eine Erhöhung von  $T_C$  auf bis zu 105 K beobachtet. Dies war aber nicht reproduzierbar.

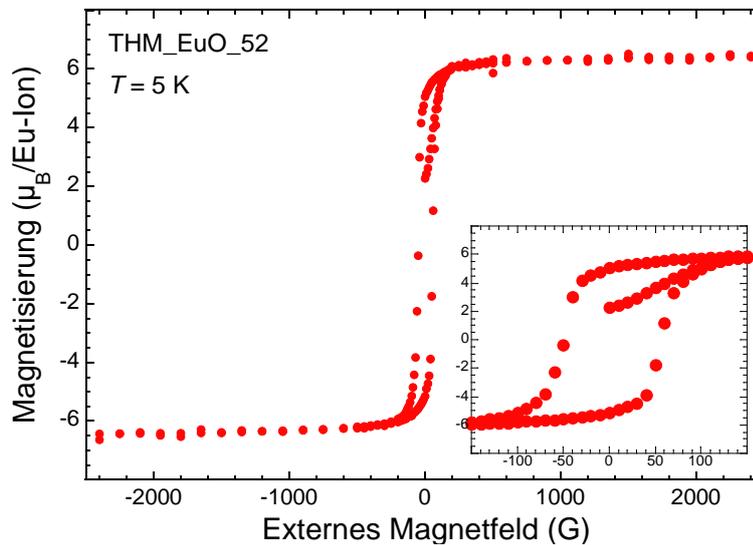
Die Sättigungsmagnetisierung beträgt  $M_{\text{sat}} = 6,5 + 0,8 - 0,5 \mu_B/\text{Eu-Ion}$  und das Koerzitivfeld  $50 \pm 10$  G. Berechnet wurde  $M_{\text{sat}}$  aus dem Messwert des magnetischen Moments in der Einheit emu, der Dicke der Probe von  $d = 9,81$  nm sowie der Breite und der Länge von  $b = 4,84$  mm bzw.  $l = 9,98$  mm nach Gleichung 2.18. Die einzelnen Messpunkte der  $M(\mu_0 H)$ -Messung wurden durch eine Leermessung eines Substrats mit identischem Einbau korrigiert (Kapitel 2.3.3).<sup>13</sup> Der Wert der Sättigungsmagnetisierung ist etwas geringer als er zu erwarten wäre ( $7,0 \mu_B/\text{Eu-Ion}$ ). Gründe dafür können teilweise oxidierte Bereiche des Films durch das Sägen der Probe sein. So wurde der Film auf einem  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  großen Substrat gewachsen. Da aber Messungen im SQUID nur eine maximale Probenbreite von etwa 7 mm zulassen, wurde die Probe halbiert. Trotz der wasserfreien Kühlung mit Isopropanol wird an der Schnittstelle ein Teil des Filmes oxidiert. Dies wurde in der Fehlerrechnung bereits berücksichtigt (siehe Fußnote 13). Weiterhin könnte es Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Schichtdicke gegeben haben. Zur Berechnung der Sättigungsmagnetisierung wurde der mittels Reflektometrie bestimmte Wert für die Schichtdicke herangezogen. Weiterhin kann die Schichtdicke auch aus der Breite des EuO(002)-Peaks im  $\theta$ - $2\theta$ -Scan abgeschätzt werden [229]. Hieraus ergibt sich ein Wert von 9,0 nm,<sup>14</sup> was außerhalb der angenom-

<sup>13</sup>Zur Fehlerrechnung wurden folgende Fehlertoleranzen für die Größtfehlerabschätzung angenommen:  $\Delta a = 0,001 \text{ \AA}$ ,  $\Delta d = 0,5 \text{ nm}$  und  $\Delta m_{\text{emu}} = 0,01 \cdot m_{\text{emu}}$ . Die Fehler in der Länge und der Breite der Probe wurden unterschiedlich angenommen, da durch das Sägen der Probe mit einer Drahtsäge der Film an der Sägekante oxidiert wird:  $\Delta b_- = \Delta l_- = 0,05 \text{ mm}$ ,  $\Delta b_+ = \Delta l_+ = 0,2 \text{ mm}$ .

<sup>14</sup>Die Filmdicke  $d$  wird aus  $\text{FWHM} = \frac{0,885\lambda}{d \cos \theta}$  abgeschätzt. Hierbei bezeichnet  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, FWHM die Halbwertsbreite des entsprechenden  $2\theta$ -Diffraktionspeaks und  $\theta$  die Position  $\frac{2\theta}{2}$  des Diffraktionspeak im  $\theta$ - $2\theta$ -Scan [229].



(a)



(b)

**Abbildung 10.14.:** (a) Magnetisches Moment der Probe THM\_EuO\_52 in Abhängigkeit der Temperatur. Die Probe wurde während der Messung ohne externes Magnetfeld abgekühlt. Bei der Curie-Temperatur von 70 K setzt die spontane Magnetisierung ein. (b) Abhängigkeit der Magnetisierung vom externen Magnetfeld. Die Sättigungsmagnetisierung beträgt  $6,5 \pm 0,8 - 0,5 \mu_B/\text{Eu-Ion}$ . Im Inset ist der Bereich der ferromagnetischen Hysterese vergrößert dargestellt. Dort entnimmt man ein Koerzitivfeld von  $50 \pm 10$  G. Von den Rohdaten wurde der diamagnetische Hintergrund von Substrat und Probenhalter abgezogen.

menen Fehlertoleranz für die Filmdicke liegt. Wird dieser Wert angenommen, ergibt sich eine Sättigungsmagnetisierung von  $7,0 \mu_{\text{B}}/\text{Eu-Ion}$ .

Das gemessene Koerzitivfeld ist vergleichbar mit anderen publizierten Werten für EuO-Filme [20, 72, 194, 198], wobei es eher an der unteren Grenze angesiedelt ist. Ein niedriges Koerzitivfeld deutet auf einen Film mit wenigen magnetischen Pinning-Zentren und damit wenigen Defekten in Kristallgitter hin.

### Transportmessungen

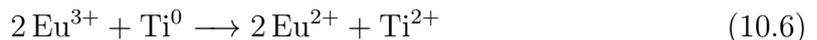
Zur vollständigen Charakterisierung wären Transportmessungen nötig. Diese sind aber aufgrund des Ti-Cappings nicht ohne Weiteres möglich. In Kapitel 10.8 wird ein Verfahren vorgestellt, mit dem Transportmessungen prinzipiell möglich sind. Da aber undotierte EuO-Filme mit Dicken im Bereich von 10 nm, so wie sie hier vorliegen, einen extrem hohen Widerstand besitzen, wären Transportmessungen auch bei einem isolierenden Capping sehr schwer möglich [166].

## 10.4. Thermodynamische Betrachtung des Reduktionsmechanismus

Im folgenden Kapitel wird der Reduktionsprozess aus einer thermodynamischen Perspektive näher beleuchtet. Die Reaktion von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  mit Ti kann im einfachsten Fall durch die chemische Reaktionsgleichung



dargestellt werden.<sup>15</sup> Dies kann als Redox-Reaktion aufgefasst werden, wobei nur die Teilreaktion



betrachtet werden muss, da sich die Oxidationszahl der Sauerstoff-Ionen (-2) nicht ändert. Das Reduktionsmittel Ti wird hierbei oxidiert, während  $\text{Eu}^{3+}$  als Oxidationsmittel reduziert wird. Dies wird durch die elementaren Halb-Reaktionen



beschrieben. Aus der elektrochemischen Spannungsreihe erhält man für die Reaktion 10.7 ein Standardnormalpotential von  $E_{\text{Eu}}^0 = -0,35 \text{ V}$  bzw. für die Reaktion 10.8 von

---

<sup>15</sup>Höhere Oxide von Ti ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  bzw.  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ) werden im Folgenden nicht betrachtet. Zur Begründung siehe Seite 156.

$-E_{\text{Ti}}^0 = -(-1,63 \text{ V})^{16}$  [230]. Diese Werte sind gültig bei Standardbedingungen.<sup>17</sup>

Für die in den Gleichungen 10.7 und 10.8 beschriebene Redox-Reaktion ergibt sich somit eine elektromotorische Kraft  $\Delta E^0$  bei Standardbedingungen von

$$\Delta E^0 = E_{\text{Eu}}^0 + (-E_{\text{Ti}}^0) = -0,35 \text{ V} + 1,63 \text{ V} = 1,28 \text{ V}. \quad (10.9)$$

Da dieser Wert positiv ist, kann die Reaktion spontan ablaufen. Die elektromotorische Kraft  $\Delta E^0$  ist mit der Anzahl  $n$  der übertragenen Elektronen und der Faraday-Konstante  $F = 9,6485 \text{ C/mol}$  über  $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$  mit der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G^0$  verknüpft. Ist diese negativ, was bei positivem  $\Delta E^0$  der Fall ist, kann eine Reaktion spontan ablaufen [231].

Da der Reduktionsvorgang in den  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Filmen aber bei einer Substrattemperatur von etwa  $580^\circ\text{C}$  stattfindet, muss die elektromotorische Kraft  $\Delta E$  für diese Temperatur mithilfe der Nernst-Gleichung modifiziert werden [231–233]:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q. \quad (10.10)$$

Hierbei bezeichnet  $\Delta E^0$  die elektromotorische Kraft eines Redox-Paares unter Standardbedingungen,  $R = 8,31451 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $n$  die Anzahl der übertragenen Elektronen,  $F$  die Faraday-Konstante und  $Q = \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$  die Aktivität, die sich aus den Konzentrationen bzw. dem Partialdruck des Oxidations- bzw. des Reduktionsmittels ergibt. Für Festkörper gilt  $a = 1$ . Wird angenommen, dass sowohl  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  als auch  $\text{Ti}$  als Festkörper vorliegen, gilt  $\ln Q = 0$ . Somit ändert sich  $\Delta E$  nicht und nimmt den tabellierten Wert an.

Nimmt man dagegen an, dass für die Reaktion von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Ti}$  letzteres noch in der Gasphase vorliegt, gilt  $Q = 0$  nicht mehr. Mit dem Druck  $p_{\text{ox}}$  des zu oxidierenden Metalls in der Gasphase und dem Druck  $p_{\text{red}} = 1013 \text{ mbar}$  des zu reduzierenden  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ergibt sich

$$\ln Q = \ln \frac{p_{\text{ox}}}{p_{\text{red}}} = \ln \frac{0,05 \text{ mbar}}{1013 \text{ mbar}} = -16,8 \quad (10.11)$$

bei der Annahme des Drucks von  $0,05 \text{ mbar}$ , bei dem die Filme gewachsen wurden. Hierbei wird ausgenutzt, dass sich die Aktivität für ideale Gase über den Partialdruck  $p$  ausdrücken lässt zu  $a = \frac{p}{p_0}$  mit dem Druck  $p_0 = 1013 \text{ mbar}$  [232]. In Wirklichkeit dürfte der  $\text{Ti}$ -Partialdruck noch deutlich niedriger sein, da der Hauptanteil des Gasdrucks durch das eingelassene Argon erzeugt wird. Man erkennt am negativen Wert des Logarithmus, dass sich die elektromotorische Kraft erhöht, was den Reaktionsablauf zusätzlich begünstigt.<sup>18</sup>

<sup>16</sup>Der Vorzeichenwechsel ist nötig, da die Halbzelle anders herum angegeben wird:  $\text{Ti}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Ti}$ . Dieser Wert beträgt  $-1,63 \text{ V}$  [230].

<sup>17</sup>Die Standardbedingungen sind eine Temperatur von  $25^\circ\text{C}$ , ein Druck von  $1013 \text{ mbar}$  und eine molare Konzentration von  $1 \text{ mol/l}$  bzw. eine Ionenaktivität von  $1$ .

<sup>18</sup>Die Annahme eines idealen Gases ist stark vereinfachend. Aber selbst bei der Anwendung eines

## 10. Wachstum epitaktischer EuO-Filme durch topotaktische Transformation

Eine mögliche weitere Reduktion von  $\text{Eu}^{2+}$  zu Eu-Metall findet nicht statt, da für die Halbreaktion



ein Halbzellenpotential von  $-3,395 \text{ V}$  vorliegt [230]. Somit gilt für die elektromotorische Kraft der Redox-Reaktion  $\text{Eu}^{2+} + \text{Ti} \longrightarrow \text{Eu} + \text{Ti}^{2+}$

$$\Delta E^0 = -3,395 \text{ V} + 1,63 \text{ V} = -1,765 \text{ V}. \quad (10.13)$$

Das negative Vorzeichen besagt, dass die Reaktion nicht spontan ablaufen kann. Ebenfalls nicht stattfinden kann die Halbreaktion



aufgrund eines Normalpotentials von  $-2,407 \text{ V}$  [230] und einer damit einhergehenden elektromotorischen Kraft für die Reaktion mit Ti von  $\Delta E^0 = -2,407 \text{ V} + 1,63 \text{ V} = -0,77 \text{ V}$ . Somit findet weder eine Reduktion der  $\text{Eu}^{3+}$ - noch der  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen zu Eu-Metall statt.

Weiterhin ausgeschlossen ist eine weitere Reduktion durch die Bildung höherer Oxide von Ti. In TiO liegt dieses als  $\text{Ti}^{2+}$ -Ion vor. Für die weiteren Oxidationsstufen +3 und +4 mit den entsprechenden Halbreaktionen  $\text{Ti}^{3+} + 3 e^{-} \longrightarrow \text{Ti}$  bzw.  $\text{Ti}^{4+} + 4 e^{-} \longrightarrow \text{Ti}$  liegen keine Werte für die Standardnormalpotentiale vor. Diese können aus anderen Halbreaktionen über die freie Reaktionsenthalpie berechnet werden. Nach der vorgehensweise in Ref. [231] auf Seite 364 und entsprechenden Daten aus Ref. [230] ergeben sich Standardnormalpotentiale von  $-1,21 \text{ V}$  für die Halbzelle  $\text{Ti}^{3+} + 3 e^{-} \longrightarrow \text{Ti}$  bzw.  $-0,93 \text{ V}^{19}$  für  $\text{Ti}^{4+} + 4 e^{-} \longrightarrow \text{Ti}$ . Die analog zu Gleichung 10.9 berechneten Werte für die Reaktion von Ti mit Eu-Ionen zeigt Tabelle 10.3. Da sich nur für die Reduktion von  $\text{Eu}^{3+}$  zu  $\text{Eu}^{2+}$  positive Werte ergeben, kann auch durch die mögliche Bildung höherer Ti-Oxide kein Eu-Metall entstehen. Weiterhin ergibt sich für die Bildung der zweiwertigen Ti-Ionen der größte Wert für die elektromotorische Kraft. Somit ist die Bildung von TiO bevorzugt.

	$\text{Ti}^{2+} + 2 e^{-} \longrightarrow \text{Ti}$	$\text{Ti}^{3+} + 3 e^{-} \longrightarrow \text{Ti}$	$\text{Ti}^{4+} + 4 e^{-} \longrightarrow \text{Ti}$
$\text{Eu}^{3+} + 1 e^{-} \longrightarrow \text{Eu}^{2+}$	1,27 V	0,85 V	0,55 V
$\text{Eu}^{3+} + 3 e^{-} \longrightarrow \text{Eu}$	-0,777 V	-1,197 V	-1,497 V
$\text{Eu}^{2+} + 2 e^{-} \longrightarrow \text{Eu}$	-1,765 V	-2,485 V	-2,485 V

**Tabelle 10.3.:** Berechnete Standardnormalpotentiale für die Redoxreaktionen aus den Halbzellen, die durch die entsprechenden Zeilen bzw. Spalten gegeben sind.

realen Gases ist die Aktivität kleiner als 1, sodass der Wert von  $\ln Q$  stets negativ ist.

<sup>19</sup>Für die Halbzelle  $\text{Ti}^{4+} + e^{-} \longrightarrow \text{Ti}^{3+}$  waren zwei verschiedene Werte angegeben, sodass sich Standardnormalpotentiale von  $-0,95 \text{ V}$  bzw. von  $-0,91 \text{ V}$  ergaben. Es wurde der Mittelwert gebildet.

Aus der elektromotorischen Kraft lässt sich weiterhin die Gleichgewichtskonstante  $K$  einer chemischen Reaktion berechnen über die Beziehung [231]

$$\ln K = \frac{nF\Delta E^0}{TR}. \quad (10.15)$$

Im vorliegenden Fall für die Reaktion  $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Ti} \longrightarrow 2 \text{EuO} + \text{TiO}$  ergibt sich

$$K_{300\text{K}} = e^{\frac{2 \cdot 9,6485 \cdot 10^4 \text{ C/mol} \cdot 1,28 \text{ V}}{8,31451 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 300 \text{ K}}} = 1,01 \cdot 10^{43} \text{ bzw.} \quad (10.16)$$

$$K_{850\text{K}} = e^{\frac{2 \cdot 9,6485 \cdot 10^4 \text{ C/mol} \cdot 1,28 \text{ V}}{8,31451 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 850 \text{ K}}} = 1,51 \cdot 10^{15}. \quad (10.17)$$

Somit ist das Gleichgewicht sehr stark zur Bildung von  $\text{Eu}^{2+}$  verschoben.<sup>20</sup> Es wird somit praktisch das komplette  $\text{Eu}^{3+}$  zu  $\text{Eu}^{2+}$  reduziert. Daher wird auch die Bildung von  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  verhindert, das sowohl  $\text{Eu}^{2+}$ - als auch  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen enthält.

Mit der Kenntnis der Standardbildungsenthalpie  $\Delta H^\ominus$  und der spezifischen Wärmekapazität  $C_p$  bei konstantem Druck lässt sich auf die Abgabe von Energie beim Ablauf einer chemischen Reaktion schließen. Weiterhin lassen sich mit der Betrachtung der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  und der Entropie  $S$  Informationen zum freiwilligen Ablauf einer Reaktionen gewinnen. Sind die Änderungen der Bildungsenthalpie  $\Delta H$  negativ, die der Entropie  $\Delta S$  positiv und die der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  negativ, läuft eine Reaktion spontan ab. Für die Reaktion  $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Ti} \longrightarrow 2 \text{EuO} + \text{TiO}$  wurden diese Werte für verschiedene Temperaturen berechnet.<sup>21</sup> Die Berechnungsformeln sowie die zugehörigen Daten aus der Literatur zur Berechnung befinden sich in Anhang G.

Die Tabellen 10.4 und 10.5 listen die berechneten thermodynamischen Größen für verschiedene Temperaturen auf unter der Annahme, dass Ti entweder als Festkörper oder als Gas vorliegt. Aus Tabelle 10.4 ist ersichtlich, dass für die Reaktion von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  mit festem Ti die Bildungsenthalpie und die freie Reaktionsenthalpie negativ sind für alle betrachteten Temperaturen. Weiterhin ist die Entropie bis etwa 750 K positiv. Dies bedeutet, dass die Reaktion für  $T < 750 \text{ K}$  immer freiwillig abläuft [231]. Erst für höhere Temperaturen wird die Entropie negativ, was den freiwilligen Ablauf der Reaktion hemmt. Dieselbe Situation liegt unter der Annahme von gasförmigem Ti für alle betrachteten Temperaturen vor (Tabelle 10.5). Durch die negative Entropie ist diese Art der Reaktion nicht begünstigt, aber prinzipiell möglich [231]. Diese Betrachtung deutet insgesamt darauf hin, dass das Ti nicht bereits in der Gasphase mit  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  reagiert, sondern erst nach der Nukleation auf dem  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Film.

<sup>20</sup>Für  $K \gg 1$  ( $K > 10^3$ ) herrschen im chemischen Gleichgewicht die Produkte vor [232].

<sup>21</sup>Eigentlich müssten Berechnungen für alle möglichen Teilreaktionen mit allen möglichen Reaktionsprodukten betrachtet werden. Dies sind neben  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_3\text{O}_4$ ,  $\text{EuO}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  und  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  auch alle Verbindungen von Ti und Eu sowie von Ti, Eu und O. Leider liegen nicht für alle Verbindungen thermodynamische Daten aus einer Quelle vor, was die Berechnung sehr ungenau macht. Weiterhin wurden bereits durch die Betrachtung der elektromotorischen Kraft einige mögliche Reaktionen ausgeschlossen.

10. Wachstum epitaktischer EuO-Filme durch topotaktische Transformation

Temperatur (K)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol·K)
298,15	-87,03	-94,52	25,26
300	-86,23	-94,09	25,19
400	-87,67	-96,35	22,44
500	-88,59	-98,83	20,02
600	-90,10	-100,82	17,85
700	-91,45	-102,44	15,92
800	-92,66	-104,12	-16,61
900	-94,87	-105,64	-21,71
1000	-96,11	-106,49	-25,43

**Tabelle 10.4.:** Berechnete Bildungsenthalpien  $\Delta H$ , freie Reaktionsenthalpien  $\Delta G$  und Entropien  $\Delta S$  für die Reaktion  $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Ti} \longrightarrow 2\text{EuO} + \text{TiO}$  für festes Titan.

Temperatur (K)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol·K)
298,15	-560,66	-523,56	-124,27
300	-559,86	-522,85	-124,34
400	-561,07	-510,19	-126,47
500	-561,56	-497,83	-127,94
600	-562,50	-485,07	-129,07
700	-563,15	-472,05	-129,93
800	-563,55	-459,20	-161,37
900	-564,82	-446,31	-165,36
1000	-565,00	-432,84	-152,47

**Tabelle 10.5.:** Berechnete Bildungsenthalpien  $\Delta H$ , freie Reaktionsenthalpien  $\Delta G$  und Entropien  $\Delta S$  für die Reaktion  $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Ti} \longrightarrow 2\text{EuO} + \text{TiO}$  für gasförmiges Titan.

## 10.5. Schichtdicken- und Temperaturabhängigkeit des Reduktionsprozesses

Nach der thermodynamischen Begründung, dass bei der Reduktion von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  durch Ti ausschließlich EuO entsteht, wird im Folgenden die Temperaturabhängigkeit dieses Prozesses betrachtet. Nach Tabelle 10.4 läuft die Reaktion aus thermodynamischer Sicht bereits bei Raumtemperatur spontan ab. Zur Verifizierung wurde ein  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Film bei einer Substrattemperatur von etwa  $580^\circ\text{C}$  gewachsen. Nach der Deposition wurde die Probe in der Vakuumkammer für etwa 11 Stunden abgekühlt, sodass die Proben temperatur identisch mit der Raumtemperatur war. Im Anschluss daran wurde Ti deponiert. Für diese Probe zeigt sich eine Curie-Temperatur von 14 K, was für die Bildung von EuO selbst bei diesen niedrigen Temperaturen spricht. Durch den Vergleich mit den gemessenen Curie-Temperaturen dünner EuO-Filme aus Abbildung 8.2 lässt sich die so gebildete Schichtdicke zu maximal 1 nm abschätzen.

Werden dagegen Substrattemperatur von  $580^\circ\text{C}$  für den Reduktionsprozess verwendet, können auch Filme mit einer Dicke von etwa 60 nm komplett reduziert werden.<sup>22</sup> Für 10 nm dicke Filme wird ein Heizerstrom von etwa 1 A für eine vollständige Reduktion benötigt. Da das verwendete Pyrometer erst Temperaturen ab  $300^\circ\text{C}$  misst, kann hierfür keine Substrattemperatur angegeben werden. Diese dürfte aber im Bereich von etwa  $150^\circ\text{C}$  liegen.

Die thermodynamischen Betrachtungen im letzten Abschnitt deuten auf eine reine Festkörperreaktion für den Prozess  $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Ti} \rightarrow 2\text{EuO} + \text{TiO}$  hin, da der  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Film vor dem Ti-Sputtern bereits vorliegt und eine Reaktion mit festem Ti der mit gasförmigem thermodynamisch bevorzugt ist. Betrachtet man die Reaktionsgleichung genauer, stellt man fest, dass ein Sauerstoffion aus dem  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Film zur Ti-Schicht transportiert werden oder umgekehrt Ti in den Film diffundieren muss. Der letztere Prozess findet aber nicht statt, was an den STEM-Aufnahmen in den Abbildungen 10.9 und 10.11 ersichtlich ist. Der Übergang zwischen Ti und EuO-Film ist relativ scharf. Weiterhin wäre eindiffundierendes Ti anhand einer Störung der regelmäßigen Anordnung der Eu-Atome in der STEM-Aufnahme sichtbar und die Gitterkonstante würde sich ändern. Da diese beiden Phänomene aber nicht auftreten, kann die Ti-Diffusion in den  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Film zur Durchführung der Reduktionsreaktion ausgeschlossen werden. Somit ist die Diffusion von Sauerstoff aus dem Film der entscheidende Faktor für den EuO-Filmherstellungsprozess. Untermuert wird dies von der Temperaturabhängigkeit der EuO-Herstellung. Laut den thermodynamischen Berechnungen (Tabelle 10.4) wäre die Reaktion für tiefe Temperaturen sogar bevorzugt. Sie tritt allerdings erst bei höheren Temperaturen verstärkt auf (mögliche EuO-Filmstärke bei Raumtemperatur weniger als 1 nm; bei  $580^\circ\text{C}$  mindestens 60 nm). Der Grund dafür ist

---

<sup>22</sup>Bei der betrachteten Probe (THM\_EuO\_225) betrug die Depositionsdauer für  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  2 h bei denselben Parametern wie bei der Deposition von Probe THM\_EuO\_52. Nach Tabelle 10.2 beträgt deren Dicke 9,8 nm bei einer Depositionszeit von 20 Minuten.

die starke Temperaturabhängigkeit der Diffusion, die in Kapitel 2.2.2 diskutiert wurde. Für die Sauerstoff-Diffusion in  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  konnten in der Literatur aber keine Daten gefunden werden, sodass kein Vergleich mit den Messungen möglich ist.

Mikroskopisch lässt sich der Diffusionsprozess wie folgt darstellen. An der Grenzfläche zwischen dem  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Film und Ti findet die chemische Reaktion  $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Ti} \rightarrow 2\text{EuO} + \text{TiO}$  statt. Ein Sauerstoffion an der Oberfläche wird zum Ti gebunden und erzeugt eine Fehlstelle im  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Gitter. In diese kann nun ein tieferliegendes Sauerstoffion diffundieren (Kapitel 2.2.2). Somit ergibt sich sukzessive ein Sauerstofftransport vom  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Film zur Ti-Schicht. Dieser kann solange aufrechterhalten werden, bis das Ti an der Grenzfläche mit Sauerstoff gesättigt ist bzw. bis die Diffusion in TiO nicht mehr ausreichend stattfinden kann. Aus den STEM-Aufnahmen (Abbildung 10.9) ist weiterhin ein scharfer Übergang zwischen dem EuO-Film und dem Substrat zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass das Substrat nicht reduziert wird.

## 10.6. Ausweitung auf andere Substrate

Neben EuO-Filmen auf  $\text{YAlO}_3(110)$  wurden solche auch auf einer Reihe weiterer Substrate zum Teil epitaktisch gewachsen. Die verwendeten Substrate listen die Tabellen 10.6 und 10.7 mit den jeweiligen chemischen Formeln, den teilweise gebräuchlichen Abkürzungen, Kristallstrukturen, Gitterkonstanten und Gitterfehlanspassungen zu EuO auf. Die Wachstumsparameter, die entsprechenden  $\theta$ - $2\theta$ - und  $\varphi$ -Scans für den Fall eines epitaktischen Wachstums auf dem jeweiligen Substrat werden in Anhang H gezeigt.

Insgesamt ist festzuhalten, dass das epitaktische Wachstum von EuO mit dem vorgestellten Sputterverfahren auf folgenden Substraten gelungen ist:  $\text{YAlO}_3(110)$ ,  $\text{LaAlO}_3(001)$ ,  $\text{NSAT}(001)$ ,  $\text{NdGaO}_3(110)$  und  $(001)$ ,  $\text{SrTiO}_3(001)$ ,  $\text{DyScO}_3(110)$  und  $\text{GdScO}_3(110)$ . Für das Wachstum auf YSZ kann zur Epitaxie keine Aussage getroffen werden, da aufgrund identischer Gitterparameter bei Röntgenstrukturuntersuchungen keine Unterscheidung zwischen Film- und Substrat-Peaks möglich ist. Es kann aber von einem epitaktischen Wachstum ausgegangen werden, da keine Gitterfehlanspassung vorliegt und bereits mittels MBE epitaktische Filme darauf gewachsen wurden [64, 166, 198]. Kein epitaktisches Wachstum war auf den Substraten  $\text{LiAlO}_2(001)$ ,  $\text{SrLaAlO}_4(001)$ ,  $\text{SrLaGaO}_4(001)$  und  $\text{LSAT}(001)$  möglich. Mit Ausnahme des erstgenannten Substrats enthalten alle La. Teilweise sind hierbei erhöhte Curie-Temperaturen zu verzeichnen, teilweise ist keine ferromagnetische Ordnung messbar.

Die Halbwertsbreiten der Rocking Curves der  $\text{EuO}(002)$ -Peaks sind trotz der sehr großen Gitterfehlanspassungen klein, insbesondere für die Substrate aus Tabelle 10.7. Abbildung 10.15 zeigt die Halbwertsbreiten der  $\text{EuO}(002)$ -Peaks in Abhängigkeit der Gitterfehlanspassung. Hierbei wurde der Wert des auf  $\text{LaAlO}_3$  gewachsenen Films

Substrat	Orientierung	Struktur, Raumgruppe	Gitterparameter	Gitterfehlanpassung	Ref.
YSZ [Zr <sub>0,82</sub> Y <sub>0,18</sub> O <sub>2</sub> ]	(001)	kubisch 225	$a = 5,145 \text{ \AA}$	0 %	[216]
LiAlO <sub>2</sub>	(001)	tetragonal 92	$a = 5,169 \text{ \AA}$ $c = 6,268 \text{ \AA}$	0,5 %	[234]
YAlO <sub>3</sub>	(110)	orthorh. 62	$a = 5,179 \text{ \AA}$ $b = 5,329 \text{ \AA}$ $c = 7,370 \text{ \AA}$	1,3 % 2,2 %	[220]
SrLaAlO <sub>4</sub>	(001)	tetragonal 139	$a = 3,754 \text{ \AA}$ $c = 12,649 \text{ \AA}$	3,2 %	[235]
LaAlO <sub>3</sub>		trigonal (*) 161	$a = 5,365 \text{ \AA}$ $c = 13,111 \text{ \AA}$		
	(001)	kubisch 221	$a = 3,811 \text{ \AA}$	4,8 %	[221]
NSAT [(Nd <sub>0,386</sub> Sr <sub>0,608</sub> ) (Al <sub>0,724</sub> Ta <sub>0,293</sub> )O <sub>3</sub> ]	(001)	kubisch 221	$a = 3,835 \text{ \AA}$	5,4 %	[222]
SrLaGaO <sub>4</sub>	(001)	tetragonal 139	$a = 3,852 \text{ \AA}$ $c = 12,680 \text{ \AA}$	5,9 %	[236]
LSAT [(La <sub>0,289</sub> Sr <sub>0,712</sub> ) (Al <sub>0,633</sub> Ta <sub>0,356</sub> )O <sub>3</sub> ]	(001)	kubisch 224	$a = 7,720 \text{ \AA}$	6,1 %	[222]

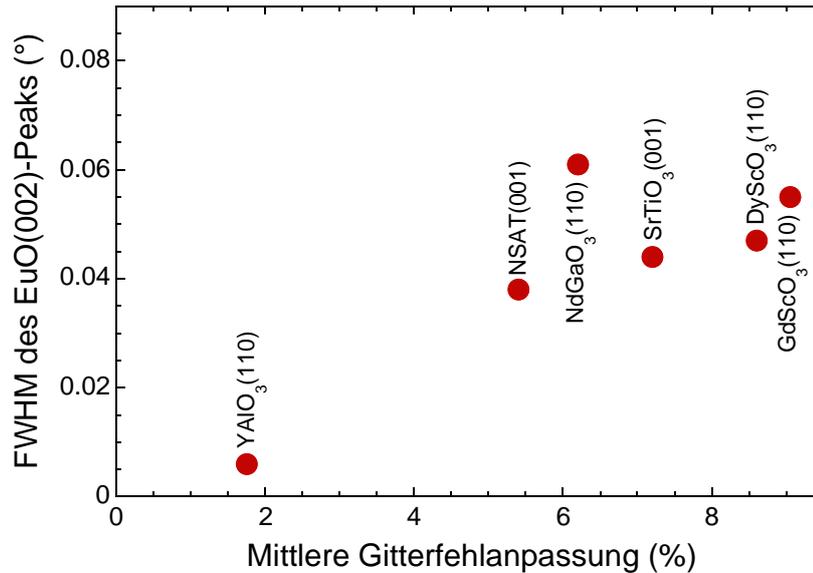
**Tabelle 10.6.:** Teil I der Tabelle der in meiner Doktorarbeit verwendeten Substrate zum Wachstum von EuO. Es sind jeweils die chemische Formel und teilweise der übliche Name, die verwendete Orientierung, die Strukturdaten und die Gitterfehlanpassung zu EuO angegeben. Falls hierfür zwei Werte aufgeführt sind, besitzt die entsprechende Netzebene eine rechteckige Struktur, sodass die EuO-Einheitszelle unterschiedlich verspannt wird. (\*) LaAlO<sub>3</sub> besitzt unterhalb von etwa 810 K in eine trigonale Struktur, die durch die Verkippung der Sauerstoffoktaeder zustande kommt. Oberhalb dieser Temperatur liegt die ideale Perowskit-Struktur vor. Die effektive Änderung in der trigonalen Struktur ist aber so gering, dass mit der kubischen Struktur gerechnet werden kann. Da oftmals keine Messtemperatur angegeben wurde, wird hier auf eine Angabe verzichtet.

Substrat	Orientierung	Struktur, Raumgruppe	Gitterparameter	Gitterfehl- anpassung	Ref.
NdGaO <sub>3</sub>	(110)	orthorh. 62	$a = 5,433 \text{ \AA}$ $b = 5,504 \text{ \AA}$ $c = 7,716 \text{ \AA}$	6,3 % 6,1 %	[237]
NdGaO <sub>3</sub>	(001)	orthorh. 62	$a = 5,433 \text{ \AA}$ $b = 5,504 \text{ \AA}$ $c = 7,716 \text{ \AA}$	5,6 % 7,0 %	[237]
SrTiO <sub>3</sub>	(001)	kubisch 221	$a = 3,901 \text{ \AA}$	7,2 %	[238]
DyScO <sub>3</sub>	(110)	orthorh. 62	$a = 5,442 \text{ \AA}$ $b = 5,719 \text{ \AA}$ $c = 7,904 \text{ \AA}$	8,5 % 8,7 %	[239]
GdScO <sub>3</sub>	(110)	orthorh. 62	$a = 5,482 \text{ \AA}$ $b = 5,742 \text{ \AA}$ $c = 7,926 \text{ \AA}$	9,1 % 9,0 %	[240]

**Tabelle 10.7.:** Teil 2 der Tabelle der in meiner Doktorarbeit verwendeten Substrate zum Wachstum von EuO.

(0,36°) außen vor gelassen, da er etwa eine Größenordnung größer ist als für die restlichen Substrate. Der Grund für diesen hohen Wert ist die Zwillingsbildung in LaAlO<sub>3</sub>-Substraten [221].

Selbst für nominelle Gitterfehlanspassungen von 9 % ergeben sich sehr geringe Halbwertsbreiten von weniger als 0,065°. Dieser Wert ist nur etwas größer als der für Filme, die auf YAlO<sub>3</sub> gewachsen wurden (Gitterfehlanspassung 1,8 %). Für solch große Gitterfehlanspassungen sind für die Halbwertsbreiten der Rocking Curves der EuO(002)-Peaks bisher keine so geringen Werte publiziert worden. Weiterhin sind die gemessenen Werte deutlich kleiner als Halbwertsbreiten relaxierter EuO-Filme auf YAlO<sub>3</sub>. Von Ulbricht *et al.* wurden dafür Werte von mehr als 0,2° gemessen [194]. Dies deutet auf ein kommensurates Wachstum trotz der sehr großen Gitterfehlanspassungen hin. Anhand weiterer Untersuchungen beispielsweise der Gitterkonstanten der so gewachsenen EuO-Filme kann bestimmt werden, ob die EuO-Einheitszelle so stark verspannt ist oder ob sich an der Grenzfläche zum Substrat eine Relaxation ergibt.



**Abbildung 10.15.:** Gemessene Halbwertsbreiten der EuO(002)-Peaks für epitaktische EuO-Filme auf unterschiedlichen Substraten in Abhängigkeit der mittleren nominellen Gitterfehlانpassung.

## 10.7. Optimierte Titan-Schichtdicken

Sowohl für Transportmessungen als auch für optische Messungen ist das Ti-Capping hinderlich. Bei Transportmessungen wirkt es aufgrund des mindestens zwei Größenordnungen kleineren spezifischen Widerstands als Parallelschaltung, sodass die eigentlichen Filmeigenschaften kaum zu messen sind. Für optische Methoden, wie z. B. die Second Harmonic Generation, wirkt die Metallschicht dagegen abschirmend. Daher wurde die minimal mögliche Dicke der Capping-Schicht ermittelt.

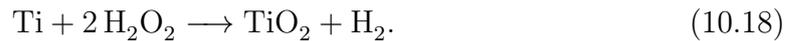
Dazu wurden bei einer konstanten Depositionszeit mit konstanten Depositionsparametern für das Sputtern von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  die der Ti-Deposition variiert. Um die minimale Dicke besser auflösen zu können, wurde der Abstand vom Target zum Substrat um 1 cm ( $x = 3,0$  cm) angehoben und die Sputterleistung deutlich auf  $P_{\text{DC}} = 40$  W reduziert. Bei den ursprünglichen Parametern ( $x = 2,0$  cm und  $P_{\text{DC}} = 100$  W) war eine Depositionszeit von  $t_{\text{D}} = 10$  s zu lange. Kleinere Zeiten lassen sich nicht reproduzierbar einhalten, da der Probenshutter manuell geöffnet und geschlossen wird. Mit der genannten geringeren Leistung ist eine Depositionszeit von 55 s nötig, um einen  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Film vollständig zu reduzieren, dessen Depositionszeit 16 min betrug.<sup>23</sup> Die Parameter für das Sputtern von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  wurden wie folgt gewählt: rechte Sputterquelle,  $x = 1,5$  cm,  $p = 0,05$  mbar, Ar-Fluss 4,0 SCCM,  $P_{\text{rf}} = 50$  W. Genaue Schichtdicken wurden nicht ermittelt.

<sup>23</sup>Hiervon wird ausgegangen, wenn im  $\theta$ -2 $\theta$ -Scan kein  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (401)-Peak mehr auftritt.

Die minimale Ti-Schichtdicke ändert sich für noch dünnere  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Filme nicht. Wird die Depositionszeit für  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  von 16 min auf 5 min bzw. sogar auf 2 min reduziert, muss immer noch für etwa 55 s Ti bei den angegebenen Parametern gesputtert werden. Dies deutet auf ein Inselwachstum von Ti hin. Erst wenn die Inseln zu einem homogenen Film verschmolzen sind, kann die Reduktion vollständig stattfinden. Daher wird auch nur ein Teil des gesputterten Ti zur Reduktion benötigt, der Rest bleibt in der metallischen Form vorhanden. Dies bestätigen auch Widerstandsmessungen in Zwei-Punkt-Technik mit einem Multimeter. Es ergeben sich Widerstände in der Größenordnung von  $\text{k}\Omega$  für die Messung entlang der Probendiagonalen. Für undotierte EuO-Filme würde man deutlich größere Werte erwarten, sodass das Ti-Capping immer noch leitfähig ist.

### 10.8. Oxidation des Ti-Films

Im Rahmen meiner Doktorarbeit wurde weiterhin ein Verfahren zur vollständigen Oxidation des überschüssigen Ti entwickelt. Damit wird das Capping isolierend und optisch transparent. Zur Oxidation wird die oxidierende Wirkung von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ausgenutzt. Eine mögliche Reaktion mit Ti ist

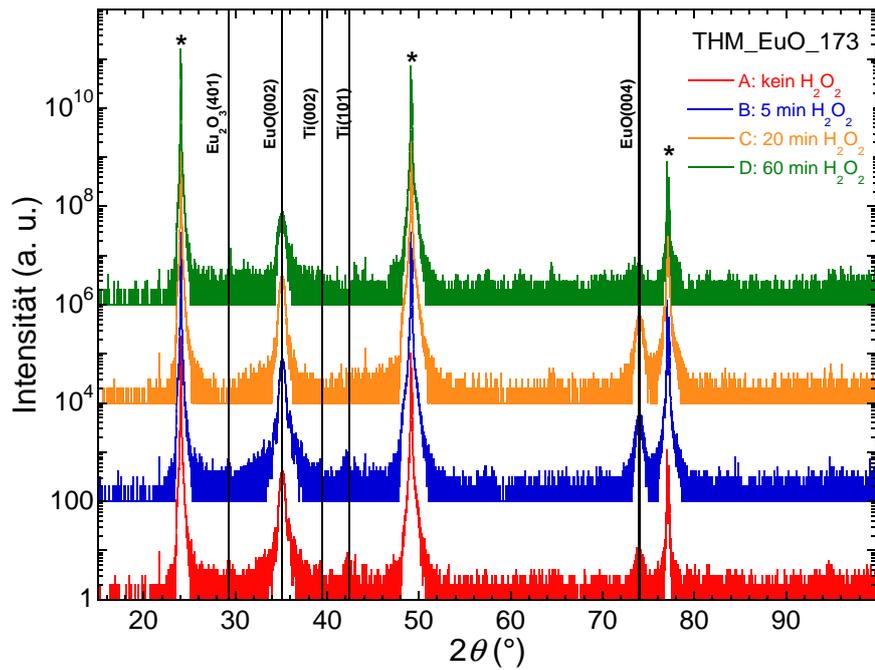


Das entstehende  $\text{TiO}_2$  besitzt je nach Modifikation eine Bandlücke von mindestens 3 eV [241], sodass diese Art des Cappings für Transportmessungen genügt. Weiterhin kann Laserlicht mit einer Energie von weniger als 3 eV das Capping durchdringen, sodass optische Messungen mit sichtbarem Licht möglich sind.<sup>24</sup>

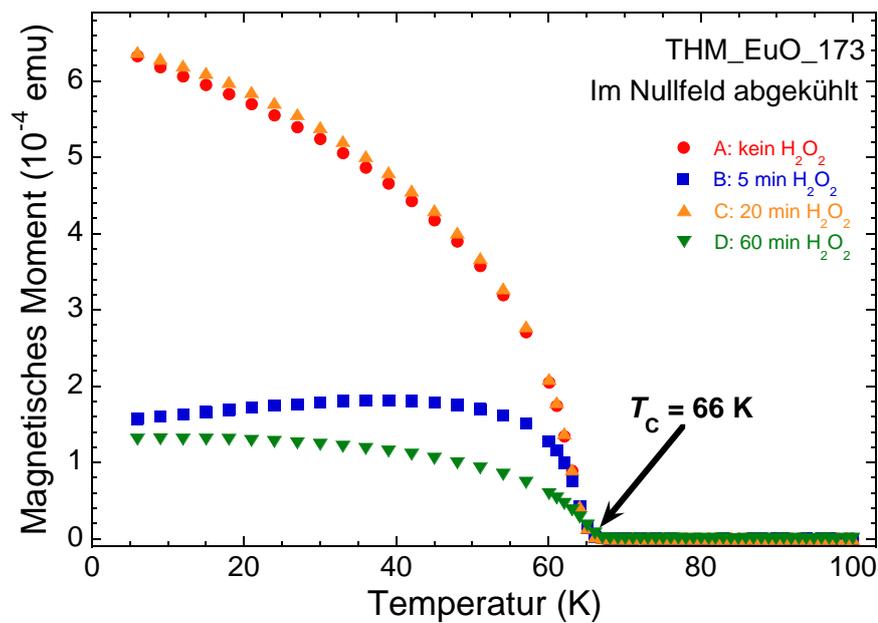
Zur Durchführung der Oxidation des Cappings wurden die Proben in 35 %ige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung gegeben (ca 10 ml pro Probe). Aufgrund der Selbstpassivierung von Ti an Luft durch die Bildung einer Oxidschicht der Dicke von etwa 4 – 6 nm [242] muss die Exposition in  $\text{H}_2\text{O}_2$  direkt nach dem Ausbau der Proben aus der Vakuumkammer erfolgen. Für Proben, die längerer Zeit Luft ausgesetzt waren, funktioniert das beschriebene Verfahren nicht mehr.

Abbildung 10.16 zeigt die Einflüsse dieser Behandlung auf den EuO-Film anhand von  $\theta$ - $2\theta$ -Scans (a) sowie von Messungen der spontanen Magnetisierung (b). Die gemeinsam gewachsenen Proben wurden der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung für unterschiedlich lange Zeiten ausgesetzt. In den  $\theta$ - $2\theta$ -Scans sind qualitativ keine Unterschiede zu erkennen. Alle Proben zeigen deutlich ausgeprägte EuO(002)-Peaks. Nur für Probe D, die der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung für 60 min ausgesetzt war, ergibt sich eine Reduzierung der Intensität des EuO(002)-Peaks. Weiterhin hat die Dauer der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  keinen Einfluss auf  $T_C$ . Alle vier Proben besitzen eine aufgrund der Filmdicke reduzierte aber selbst für die längste Einwirkzeit der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung konstante Curie-Temperatur von 66 K.

<sup>24</sup>Die Energie von violetterem Licht der Wellenlänge 400 nm beträgt 3,1 eV.



(a)



(b)

**Abbildung 10.16.:** (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Scans gesputterter EuO-Filme auf  $\text{YAlO}_3(110)$ -Substraten, die gemeinsam gewachsen wurden. Die Proben A, B, C und D unterscheiden sich in der Expositionsdauer in einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung. (b) Magnetisches Moment in Abhängigkeit der Temperatur. Für alle vier Proben ergibt sich eine Curie-Temperatur von 66 K. Die Wachstumsparameter waren:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ :  $I_H = 3,4$  A, linke Sputterquelle mit  $x = 1,5$  cm, Ar-Fluss 4,0 SCCM,  $p = 0,05$  mbar,  $P_{\text{rf}} = 50$  W,  $t_D = 16$  min; Ti: rechte Sputterquelle mit  $x = 3,0$  cm, Ar-Fluss 4,0 SCCM,  $p = 0,05$  mbar,  $P_{\text{DC}} = 40$  W,  $t_D = 60$  s.

Dies deutet auf keinerlei Oxidation des EuO-Films und damit auf das Vorhandensein einer Oxidationsschutzbarriere hin.<sup>25</sup> Diese ist vermutlich durch das oxidierte Ti an der Grenzfläche zum EuO-Film gegeben. So entsteht bei Ti-Metall eine TiO<sub>2</sub>-Schicht, die das darunterliegende Ti vor Oxidation durch Selbstpassivierung schützt [242]. Dieser Mechanismus tritt wohl auch an der Grenzfläche EuO-Film / Ti-Schicht auf. Für alle Proben wurde weiterhin in einer Zwei-Punkt-Messung der Probenwiderstand mit einem Multimeter bestimmt. Für Probe A beträgt dieser etwa 50 kΩ, während er für die anderen drei Proben im maximalen Messbereich des verwendeten Multimeters von 50 MΩ nicht messbar war.

Für sehr dünne Proben mit einer Depositionszeit von  $t_D = 2$  min für Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde eine optimale Expositionsdauer von 2 min in der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung ermittelt.

### 10.9. SHG-Messungen an gesputterten Filmen

Aufgrund des epitaktischen Wachstums der EuO-Filme auf Substraten mit Gitterfehlanspassungen von deutlich über 5% (Kapitel 10.6), besteht die Hoffnung auf das Eintreten von Ferroelektrizität in den EuO-Filmen (Kapitel 7.4.2). Daher wurden dünne Filme (Depositionszeit 2 Minuten) nach der Behandlung mit Wasserstoffperoxid mittels Second Harmonic Generation (Anhang A.2.2) von Carsten Becher an der ETH Zürich vermessen. Zwar zeigen einige Filme ein ferromagnetisches Signal des EuO-Films, aber Ferroelektrizität konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

Vermutlich sind die gesputterten EuO-Filme zwar epitaktisch gewachsen, aber nicht mit der durch das Substrat vorgegebenen Gitterkonstanten. So zeigt ein auf (110)-orientiertem YAlO<sub>3</sub> gewachsener Film bereits geringere Gitterkonstanten als es bei einer vollständigen biaxialen Verspannung zu erwarten wäre (Tabelle 10.1). Möglicherweise passen sich die Gitterparameter des Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Films bereits beim Wachstum so an, dass das EuO während des Reduktionsprozesses bereits nicht mehr verspannt ist. Dies bestätigen auch die Messungen der Halbwertsbreiten der EuO(002)-Peaks. Bei einer Relaxation während des Reduktionsprozesses müssten diese eine deutliche Aufweitung erfahren.

Bei den Proben, an denen ein ferromagnetisches Signal mittels SHG detektiert werden konnte, können in einem nächsten Schritt die Gitterparameter der EuO-Filme ermittelt werden. Daraus ergeben sich Hinweise auf eine mögliche untere Grenzen für die nötige biaxiale Verspannung zur Generierung von Ferroelektrizität in EuO.

---

<sup>25</sup>Die unterschiedlichen Werte der magnetischen Momente (Abbildung 10.16 (b)) ergeben sich aufgrund von Domänenbildungseffekten, da die Messung im Nullfeld ausgeführt wurde.

## 10.10. Herstellung Gd-dotierter Filme

Für potentielle Anwendungen von EuO spielt die Dotierung eine wichtige Rolle in Bezug auf die Einstellung der Ladungsträgerdichte und die Erhöhung von  $T_C$ . Für das im Rahmen meiner Doktorarbeit entwickelte Sputterverfahren wurde die Dotierung von EuO-Filmen mit Gd und die einhergehende Erhöhung der Curie-Temperatur erfolgreich demonstriert.

Ausgangspunkt ist die Verwendung eines mit 8 mol% Gd dotierten  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Targets ( $(\text{Eu}_{0,92}\text{Gd}_{0,08})_2\text{O}_3$ ). Von Gd existiert neben dem elementaren Zustand nur die Oxidationsstufe +3. Mit einem Normalpotential aus der elektrochemischen Spannungsreihe von  $E_{\text{Gd}}^0 = -2,397 \text{ V}$  für die Halbreaktion  $\text{Gd}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Gd}$  [230] ergibt sich analog zu Gleichung 10.9 eine elektromotorische Kraft für die Reaktion  $\text{Gd}_2\text{O}_3 + 3\text{Ti} \rightarrow 2\text{Gd} + 3\text{TiO}$  von

$$\Delta E^0 = E_{\text{Gd}}^0 + (-E_{\text{Ti}}^0) = -2,397 \text{ V} + 1,63 \text{ V} = -0,767 \text{ V}. \quad (10.19)$$

Da  $\Delta E^0$  negativ ist, kann eine Reduktion der  $\text{Gd}^{3+}$ -Ionen zu Metall mithilfe von Ti nicht stattfinden.

Vom  $(\text{Eu}_{0,92}\text{Gd}_{0,08})_2\text{O}_3$ -Target aus wurde analog zum Vorgehen bei der Herstellung von undotierten Filmen zuerst ein  $(\text{Eu}_{0,92}\text{Gd}_{0,08})_2\text{O}_3$ -Film gesputtert, auf den anschließend Ti-Metall deponiert wurde. Leider gab es Probleme mit der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. So zeigen Proben, die bei denselben Wachstumsbedingungen hergestellt wurden, teilweise eine Erhöhung von  $T_C$ , während dies für andere Proben nicht der Fall war. Die Ursache ist bis jetzt noch nicht identifiziert, sie könnte aber im Ausgasen des Targets begründet sein. Seltene Erden sind dafür bekannt, dass sie viel Wasserstoff enthalten können [198]. So steigt der Kammerbasisdruck teilweise von  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar um eine Größenordnung auf  $3 \cdot 10^{-7}$  mbar an. Immer wenn eine solche Druckerhöhung beobachtet wurde, konnte keine  $T_C$ -Erhöhung erreicht werden. Um Abhilfe zu schaffen, wurde vor dem Einbau des Probenheizers in die Vakuumkammer etwa eine Stunde unter den Wachstumsbedingungen vom  $(\text{Eu}_{0,92}\text{Gd}_{0,08})_2\text{O}_3$ -Target vorgesputtert. Dies garantierte jedoch nicht in jedem Fall eine  $T_C$ -Erhöhung.

Die maximal erreichbare Curie-Temperatur für Gd-dotiertes EuO, das mittels Sputterdeposition hergestellt wurde, beträgt 123 K. Der Wert konnte bis auf 2 K für mehrere Proben reproduziert werden. Abbildung 10.17 zeigt die  $\theta$ - $2\theta$ -Scans dreier Gd-dotierter Proben (a) sowie die normierten magnetischen Momente in Abhängigkeit der Temperatur (b). Die eingestellten Heizerströme sind in Tabelle 10.8 aufgelistet. Aus den  $\theta$ - $2\theta$ -Scans lässt sich auf phasenreine EuO-Filme schließen. Es treten keine  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Phasen auf, die auf die separate Bildung dieses Materials deuten. Für die Probe THM\_EuO\_201 ist ein  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peak erkennbar, der auf eine nicht vollständige Reduktion schließen lässt. Ursache hierfür ist die niedrige Substrattemperatur, sodass die Filmreduktion nur für sehr dünne Filme vollständig abläuft (Kapitel 10.5). Die erreichbaren Curie-Temperaturen der drei gezeigten Proben sind nahezu identisch mit

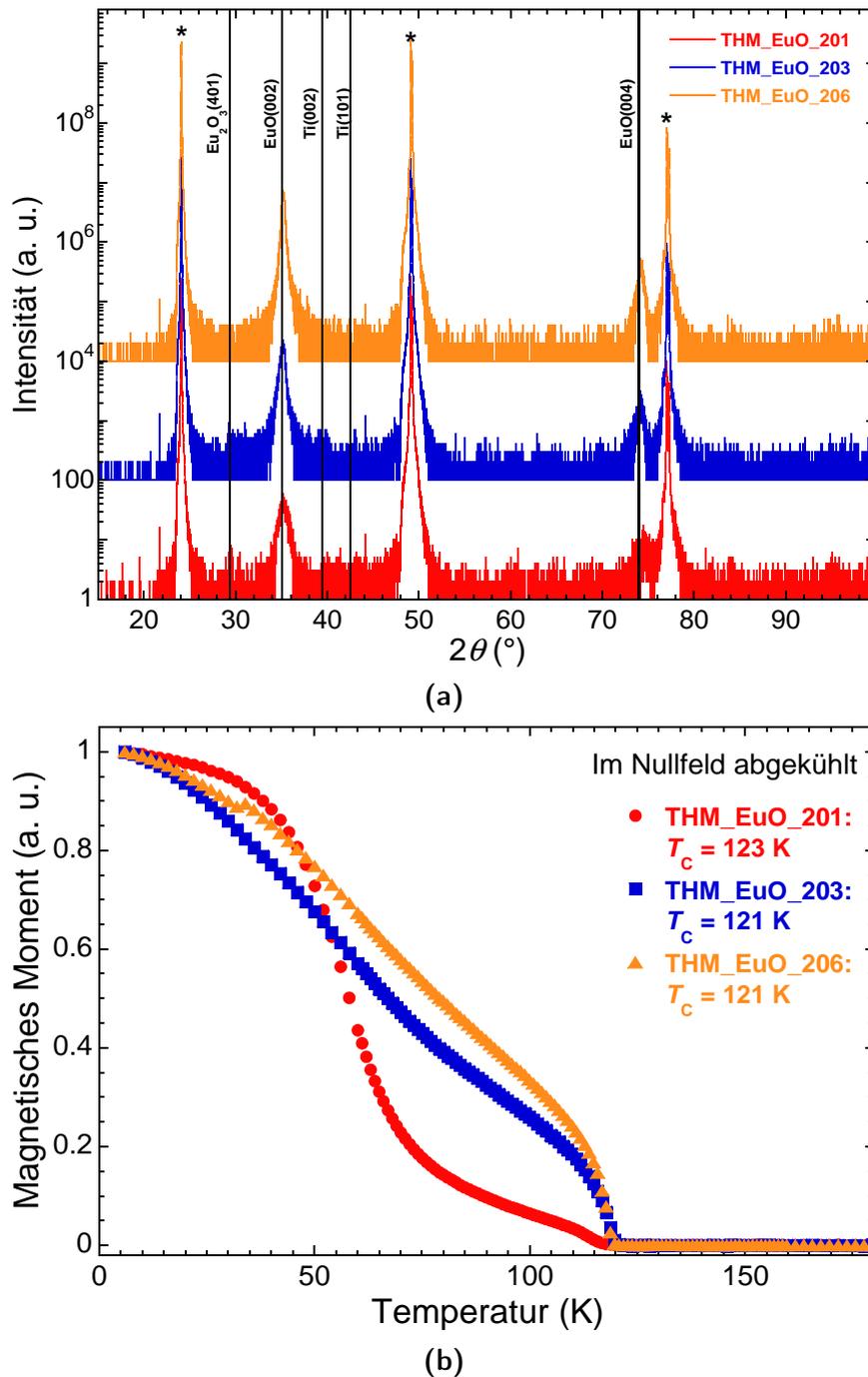


Abbildung 10.17.: (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Scans gesputterter 8% Gd-dotierter EuO-Filme auf  $\text{YAlO}_3(110)$ -Substraten. Qualitativ besteht zwischen den Proben kein Unterschied. Bei THM\_EuO\_201 ist ein wenig intensiver  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peak zu erkennen. (b) Die normierten magnetischen Momente weichen zwar von der Kurvenform deutlich voneinander ab, es zeigt sich aber ein nahezu identisches  $T_c$ . Mit Ausnahme der Substrattemperaturen (Tabelle 10.8) wurden konstante Wachstumsparameter verwendet:  $(\text{Eu}_{0,92}\text{Gd}_{0,08})_2\text{O}_3$ : mittlere Sputterquelle,  $x = 1,5$  cm, Ar-Fluss 1,0 SCCM,  $p = 0,05$  mbar,  $P_{rf} = 50$  W,  $t_D = 10$  min, für THM\_EuO\_203 11 min; Ti: rechte Sputterquelle,  $x = 2,0$  cm, Ar-Fluss 4,0 SCCM,  $p = 0,05$  mbar,  $P_{DC} = 100$  W,  $t_D = 4$  min, für THM\_EuO\_206 3 min.

123 K bzw. 121 K. Die spontane Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur unterscheidet sich jedoch deutlich. Während die Kurve von THM\_EuO\_201 eher an die Kurvenform hochdotierter  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ -Filme mit  $x \approx 0,2$  erinnert, zeigen die anderen beiden Kurven eher ein Verhalten für eine mittlere Dotierung ( $x \approx 0,02$ ) [64,65]. Dies könnte auf unterschiedliche Dotierkonzentrationen im Film hindeuten. Das Target ist zwar nominell mit 8 % Gd dotiert, aber die realen Dotierkonzentrationen in den Filmen sind nicht bekannt. Weiterhin ist nicht bekannt, wie homogen das Gd im Target verteilt ist. Die unterschiedlichen Kurvenformen in  $m(T)$  können aber auch durch Domänenbildungseffekte hervorgerufen sein, da  $m(T)$  im Nullfeld gemessen wurde.

Probe	Heizerstrom ( $\text{Eu}_{0,92}\text{Gd}_{0,08}$ ) $_2\text{O}_3$ (A)	Heizerstrom Ti (A)
THM_EuO_201	2,2	2,2
THM_EuO_203	3,4	2,2
THM_EuO_206	2,5	2,5

**Tabelle 10.8.:** Eingestellte Heizerströme für das Wachstum Gd-dotierter EuO-Filme.

Weiterhin wurde festgestellt, dass die Substrattemperatur, bei der Ti gesputtert wird, entscheidend für die erreichbare Curie-Temperatur ist. Für einen Film, bei dem  $I_H = 3,4\text{ A}$  sowohl für das Sputtern von  $(\text{Eu}_{0,92}\text{Gd}_{0,08})_2\text{O}_3$  als auch für das Sputtern von Ti eingestellt war, konnte nur eine minimal erhöhte Curie-Temperatur von etwa 80 K erreicht werden. Dieses Verhalten ist analog zu Filmen, die mittels MBE gewachsen wurden [66]. Bei der Probe THM\_EuO\_203 dagegen war für das Wachstum von  $(\text{Eu}_{0,92}\text{Gd}_{0,08})_2\text{O}_3$  ebenfalls derselbe Heizerstrom eingestellt. Vor dem Ti-Sputtern wurde er jedoch auf  $I_H = 2,2\text{ A}$  reduziert, was zu einem deutlich höheren  $T_C$  führte.

Leider konnten keine Transportmessungen durchgeführt werden, da Proben mit einer zu dünnen Ti-Schicht keine erhöhte Curie-Temperatur aufwiesen.

Insgesamt funktioniert das Dotieren von EuO mit Gd auch für gesputterte Filme. Allerdings besteht hinsichtlich der sich nicht immer ergebenden Erhöhung von  $T_C$  Optimierungsbedarf. Die bis jetzt vorliegenden Resultate zeigen in Bezug auf das maximal erreichbare  $T_C$  sowie die Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der Substrattemperatur beim Reduktionsvorgang keine signifikanten Unterschiede zu MBE-gewachsenen Filmen. Es wurden bisher allerdings nur Filme mit einer festen Dotierkonzentration hergestellt. Durch Co-Sputtern vom Gd-dotierten und von einem undotierten Target ließen sich unterschiedliche Dotierkonzentrationen einstellen. Hier ergibt sich möglicherweise eine weitere Erhöhung von  $T_C$ . Da der Wachstumsmechanismus zu dem in der MBE sehr unterschiedlich ist, lässt sich hiermit möglicherweise die Clusterbildung der Dotanten umgehen (Kapitel 9.3.2), da im ersten Schritt Gd-dotiertes  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  gewachsen wird. Da sich die Seltenen Erden chemisch sehr ähnlich verhalten, wird

erwartet, dass das Gd ins  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Kristallgitter eingebaut wird.<sup>26</sup> Da nach Gleichung 10.19 Gd nicht zu Metall reduziert werden kann und die schweren Gd- bzw. Eu-Ionen während des Reduktionsprozesses kaum diffundieren, könnte die Clusterbildung verhindert werden. Dadurch lässt sich womöglich die Ladungsträgerdichte und damit  $T_C$  erhöhen.

### 10.11. Zusammenfassung

Im Rahmen meiner Doktorarbeit konnte ich ein Sputterverfahren zur Herstellung phasenreiner epitaktischer EuO-Filme entwickeln. Es basiert im Gegensatz zum MBE-Wachstum nicht auf dem komponentenweisen Aufbau der Filme aus Eu-Metall und Sauerstoff, sondern auf der Reduktion graphoepitaktischer  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Filme. Anhand thermodynamischer Überlegungen konnte gezeigt werden, dass die Reduktion mit Ti ausschließlich EuO erzeugt. Die so hergestellten EuO-Filme besitzen eine sehr gute kristalline Qualität, was an den schmalsten bisher veröffentlichten Halbwertsbreiten der Rocking Curves der EuO(002)-Peaks abzulesen ist. Diese sind noch schmaler als für die besten mittels MBE gewachsenen Filme. Weiterhin lassen sich auf Substraten mit Gitterfehlanspassungen von bis zu 9% epitaktische Filme mit ebenfalls vergleichsweise schmalen Halbwertsbreiten der Rocking Curves der EuO(002)-Peaks herstellen. Allerdings zeigen Messungen der Gitterkonstanten eines auf  $\text{YAlO}_3(110)$  gewachsenen EuO-Films nur ein teilweises kommensurates Wachstum. Weiterhin konnte die Dicke der zur Reduktion nötigen Ti-Schicht minimiert und das überschüssige Metall mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert werden, sodass Messungen der Transporteigenschaften und optische Messungen möglich sind. Schließlich wurde auch die Gd-Dotierung erfolgreich demonstriert.

---

<sup>26</sup>Die chemische Ähnlichkeit der Seltenen Erden ergibt sich aufgrund der sich nur in der Anzahl der innenliegenden  $4f$ -Elektronen unterscheidenden Elektronenkonfiguration. Die Valenzelektronenkonfiguration ist identisch.

## Teil IV.

### Zusammenfassung und Ausblick



# 11. Zusammenfassung

## 11.1. *In situ* Neutronen-Reflektometrie

Im Rahmen meiner Doktorarbeit wurde ein Sputtersystem, das die *in situ* Analyse gesputterter Filme mittels Neutronen-Reflektometrie erlaubt, in Zusammenarbeit mit Mitarbeitern vom Lehrstuhl für Experimentalphysik VI, der TU München und dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht in Betrieb genommen. Hierfür wurde von mir u. a. eine Software in LabView erstellt, mit der das gesamte System ferngesteuert werden kann. Dadurch wurde auch der sichere Betrieb durch das Verhindern von Kollisionen fahrbarer Elemente garantiert. Weiterhin wurden die Systemeigenschaften anhand des Wachstums diverser Filme charakterisiert. Nach der Inbetriebnahme und Charakterisierung des Systems in Augsburg, wurde die komplette Anlage an die Beamline REFSANS an den FRM II in Garching verbracht. In einer ersten Strahlzeit konnte die Funktionalität der *in situ* Neutronen-Reflektometrie anhand des Wachstums von Ni-Cr-Multilagen erfolgreich demonstriert werden.

Im Rahmen dieser ersten Messzeit sind Verbesserungsmöglichkeiten identifiziert worden, die im Anschluss daran anhand der mit den Kooperationspartnern vereinbarten Designvorgaben umgesetzt wurden. So entwickelten Dr. habil. Andreas Schmehl und Dipl. Ing. (FH) Alexander Herrnberger mit meiner Unterstützung ein Helmholtz-Spulenpaar zur Aufmagnetisierung der Proben sowie ein Führungsfeld für polarisierte Neutronen. Weiterhin wurde je ein Blendensystem vor und nach der Probe zur genauen Definition des Neutronenstrahls gebaut, wobei ersteres *in situ* ausgeführt ist. Mithilfe von Encodern konnte das Auslesen der exakten Positionen der Probenhöhe ( $z$ -Richtung) und des Einfallswinkels ( $\theta$ -Achse) ermöglicht werden, sodass die für die Neutronen-Reflektometrie nötige Genauigkeit in der Probenpositionierung sicher erreicht wird. Die Einbindung der zusätzlichen Komponenten in die Software bzw. die durch die Umbaumaßnahmen nötigen Änderungen daran, wurden von mir ausgeführt. Weiterhin erlaubt die von mir etablierte direkte Kommunikationsmöglichkeit zwischen den Steuerrechnern des Sputtersystems und der Beamline einen effizienten Messbetrieb.

Als erstes aktuelles Forschungsthema wurde mittels der *in situ* Neutronen-Reflektometrie die magnetische Ordnung dünner Eisenschichten untersucht. Bei sehr geringen Filmdicken wird beim Wachstum auf Kupfersubstraten die Bildung von  $\gamma$ -Eisen erwartet. Bei dieser sonst nur oberhalb von  $912^\circ\text{C}$  stabilen Modifikation liegt die fcc-Struktur vor, während Eisen bei Raumtemperatur in der bcc-Struktur kristallisiert.

## 11. Zusammenfassung

Die magnetische Ordnung von  $\gamma$ -Eisen ist noch nicht geklärt. Hier bietet die *in situ* Neutronen-Reflektometrie eine ideale Untersuchungsmöglichkeit.

Zum Wachstum der dünnen Eisenschichten wurden als Substrat *in situ* auf Si-Substraten gesputterte Cu-Filme verwendet. Dazu wuchs ich vor der endgültigen Verbringung des gesamten Systems nach Garching erfolgreich (001)-orientiertes epitaktisches Kupfer auf (001)-orientierten Si-Substraten, deren Oxidschicht im Vorfeld mittels HF entfernt wurde.

Im Rahmen zweier weiterer Messzeiten an REFSANS wurden die Eigenschaften von dünnen Eisen-Filmen mittels der *in situ* Neutronen-Reflektometrie untersucht. Die Auswertung der Reflektometrie-Daten, die von Dipl. Phys. Birgit Wiedemann durchgeführt wird, konnte bisher noch nicht abgeschlossen werden. Messungen der magnetischen Eigenschaften mittels SQUID-Magnetometrie der während der Stahlzeit hergestellten Proben zeigen keinen Ferromagnetismus. Dies könnte entweder durch nichtmagnetisches  $\gamma$ -Eisen oder durch einen oxidierten Film hervorgerufen sein. Letzteres ist möglicherweise durch diverse technische Schwierigkeiten am FRM II während der Strahlzeiten ausgelöst worden.

Um die mittels Neutronen-Reflektometrie gewonnenen Daten vergleichen zu können, untersuchte ich weiterhin eine von Birgit Wiedemann hergestellte Probenserie mit unterschiedlich dicken Eisenfilmen mittels SQUID-Magnetometrie. Hierbei wurde zum einen das Auftreten von Superparamagnetismus gezeigt. Dies deutet auf ein Insel- bzw. Stranski-Krastanov-Wachstum der Filme hin. Zum anderen ergibt sich eine Drehung des Magnetisierungsvektors. Für sehr dünne Filme ist dieser aus der Filmebene herausgedreht, während er für dickere Filme dort lokalisiert ist.

Die zu einer abschließenden Bewertung notwendigen Untersuchungen mittels TEM, XAS und GIXD sind noch nicht beendet. Daher kann noch kein abschließendes Fazit aufgestellt werden, ob  $\gamma$ -Eisen vorliegt und wie es sich magnetisch ordnet.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass mit dem Sputtersystem zur *in situ* Neutronen-Reflektometrie ein weltweit einmaliges System erfolgreich in Betrieb genommen und erweitert werden konnte, mit dem Fragen der Grundlagenforschung zu dünnen magnetischen Schichten im Schichtdickenbereich von wenigen Å untersucht werden können.

### 11.2. Europiummonoxid

Im zweiten Teil meiner Doktorarbeit habe ich den ferromagnetischen Halbleiter EuO untersucht. Hierbei verfolgte ich parallel mehrere Ziele. Zum einen wurden von Alexander Melville mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellte Filme charakterisiert und zum anderen ist mir die Entwicklung eines eigenen Verfahrens zur Herstellung dünner epitaktischer EuO Filme basierend auf der Sputterdeposition gelungen.

Anhand der MBE-gewachsenen EuO-Filme konnte nachgewiesen werden, dass für ein kommensurates Wachstum auf Substraten mit positiven Gitterfehlpassungen eine Reduktion der Curie-Temperatur zu beobachten ist. So zeigen 1,5 nm dicke EuO-Filme gewachsen auf den Substraten YSZ(001),  $\text{LuAlO}_3(110)$  und  $\text{YAlO}_3(110)$  in der genannten Reihenfolge ein stetig abnehmendes  $T_C$  mit zunehmender positiver Gitterfehlpassung. Neben dieser Momentaufnahme bei einer bestimmten Dicke wurde weiterhin gezeigt, dass biaxial verspannte und unverspannte EuO-Filme bei identischen Dicken ebenfalls unterschiedliche Curie-Temperaturen aufweisen. So ergibt sich für EuO-Filme, die auf (110)-orientiertem  $\text{LuAlO}_3$  gewachsen wurden, eine Reduktion von  $T_C$ , solange die Filme kommensurat gewachsen sind. Erst ab einer Dicke von 69 nm beginnt die Relaxation der Filme, was gleichzeitig auch das Erreichen des Bulk-Wertes von  $T_C = 69\text{ K}$  impliziert. Für unverspannte EuO-Filme dagegen wird bereits ab einer Dicke von etwa 10 nm ein  $T_C$  von 69 K erreicht. Die unverspannten Filme wurden auf dem Substrat YSZ(001) gewachsen, das nahezu dieselbe Gitterkonstante wie EuO besitzt.

Weiterhin wurde das Dotierverhalten von EuO-Filmen mit Eisen, Lanthan und Lutetium untersucht. Während für den erstgenannten Dotanten kaum eine Erhöhung von  $T_C$  zu beobachten war, zeigen die anderen beiden vergleichbare Werte wie für die Dotierung mit Gadolinium. Zwischen den Dotanten La, Gd und Lu existieren aber auch deutliche Unterschiede. So besitzen Filme, die mit den unmagnetischen Dotanten La bzw. Lu dotiert wurden, ein deutlich größeres Maß an magnetischer Unordnung. Dies führt zu deutlich ausgeprägteren Erhöhungen der ferromagnetischen Ordnungstemperaturen in Abhängigkeit des externen Magnetfelds als für den magnetischen Dotanten Gd. Magnetische Unordnung wurde bisher nicht bei der theoretischen Beschreibung der Dotierung von EuO berücksichtigt.

Es konnten ferner deutliche Unterschiede der Abhängigkeit der Curie-Temperatur von EuO von der Ladungsträgerdichte für unterschiedliche Dotanten aufgezeigt werden. So ergibt sich bei La-dotierten Filmen eine fundamentale Grenze für  $T_C$  von 116 K, d. h. für größere Ladungsträgerdichten steigt  $T_C$  nicht mehr an. Für die Gd-Dotierung von EuO konnte dies bisher nicht beobachtet werden. Diese maximale Curie-Temperatur La-dotierter EuO-Filme ist um etwa 10 K niedriger als die bisher maximal erreichten Curie-Temperaturen für epitaktische  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ -Filme. Für Lu-dotierte epitaktische EuO-Filme liegt das bisher maximal gemessene  $T_C$  von 126 K ebenfalls im selben Bereich wie für die Gd-Dotierung. Für das Vorhandensein einer fundamentalen Grenze für  $T_C$  in  $\text{Eu}_{1-x}\text{Lu}_x\text{O}$ -Filmen ergeben sich aus den untersuchten Proben keine Hinweise. Für eine abschließende Bewertung müssen aber noch weitere Filme hergestellt und vermessen werden. Darüber hinaus unterscheiden sich La- von Gd-dotierten EuO-Proben durch die Mindestladungsträgerdichte, die für eine  $T_C$ -Erhöhung nötig ist. Bei La-dotierten Filmen ergibt sich bereits bei einer Ladungsträgerdichte von etwa  $1 \cdot 10^{24} \text{ 1/m}^3$  ein Anstieg von  $T_C$  während für die Gd-Dotierung dafür eine Größenordnung mehr an Ladungsträgern vorhanden sein muss. Bis zur Sättigung in der  $T_C(n)$ -Kurve für La-dotiertes EuO wird bei der Verwendung dieses Dotanten stets ein höheres  $T_C$  erreicht als bei der Gd-Dotierung. Die Ursache liegt wohl in der Bil-

## 11. Zusammenfassung

dung gebundener magnetischer Polaronen, die sich an den magnetischen Gd-Dotanten bilden. Für unmagnetische Dotanten wie La und Lu wird dies nicht erwartet.

Das zweite Ziel meiner Arbeit zu EuO war die Entwicklung eines auf Sputtern basierten Verfahrens zur Herstellung epitaktischer EuO-Filme. Sputtern ist technologisch viel weniger aufwändig und deutlich kostengünstiger als die zur Herstellung von EuO-Filmen meist benutzte Methode der Molekularstrahlepitaxie. Bisher konnten mittels Sputtern nur polykristalline Filme teilweise mit Fremdphasen realisiert werden. Im von mir entwickelten Sputterverfahren wird zur Herstellung epitaktischer EuO-Filme zuerst (401)-orientiertes graphoepitaktisches  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  auf das Substrat deponiert. Im Anschluss daran wird dieser  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Film durch das Aufbringen von Titan in einer topotaktischen Transformation zu EuO reduziert. Dabei entstehen epitaktische (001)-orientierte EuO-Filme von herausragender kristalliner Qualität. So konnte der bisher schmälste Wert von  $0,004^\circ$  der Halbwertsbreite der Rocking Curves der EuO(002)-Peaks gemessen werden. Dies ist besser als die bisher geringsten publizierten Werte für das Wachstum von EuO mittels MBE [194].

Anhand thermodynamischer Überlegungen wurde gezeigt, dass bei der Reduktion der in  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  vorliegenden  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen nur die in EuO vorhandenen  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen entstehen, d. h. es bildet sich weder Eu-Metall noch bleiben  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen unreduziert zurück. Mittels STEM- und EELS-Messungen wurde dies bestätigt. Für den Reduktionsmechanismus, der bereits bei Raumtemperatur abläuft, spielt die Sauerstoffdiffusion eine wichtige Rolle. Für genügend hohe Substrattemperaturen ( $T_{\text{sub}} \approx 580^\circ\text{C}$ ), bei denen Sauerstoffdiffusion vermehrt stattfinden kann, können so Filme mit einer Dicke von mindestens 60 nm komplett reduziert werden.

Neben dem epitaktischen Wachstum von EuO-Filmen auf (110)-orientiertem  $\text{YAlO}_3$  konnte ich dies auch auf einer Reihe weiterer Substrate mit Gitterfehlpassungen von bis zu 9 % demonstrieren. Trotz dieser sehr großen Gitterfehlpassungen wurden Halbwertsbreiten von weniger als  $0,065^\circ$  ermittelt. Für das biaxial verspannte Wachstum mit so großen Gitterfehlpassungen sagen Berechnungen voraus, dass EuO-Filme ferroelektrisch werden. Durch Messungen mittels Second Harmonic Generation (SHG), die Carsten Becher an der ETH Zürich durchführte, konnte dies aber bisher nicht nachgewiesen werden. Eine endgültige Bewertung steht aber noch aus.

Um überhaupt SHG-Messungen an Filmen durchführen zu können, die mit dem Sputterverfahren hergestellt wurden, musste das metallische Ti an der Filmoberfläche zu nicht-leitfähigem  $\text{TiO}_2$  oxidiert werden. Filme mit der minimal möglichen Ti-Schichtdicke zur vollständigen Reduktion des  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Films wurden dazu direkt nach dem Ausbau aus dem Depositionssystem in eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung gegeben. Die dort vollzogene Oxidation beeinflusst die EuO-Filmeigenschaften kaum merklich.

Schließlich konnten unter Verwendung eines  $(\text{Eu}_{0,92}\text{Gd}_{0,08})_2\text{O}_3$ -Targets EuO-Filme mit nominell 8 % Gd-Dotierung hergestellt werden. Die maximal erreichbaren Curie-Temperaturen von 123 K sind mit denen MBE-gewachsener  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ -Filme vergleichbar.

## 12. Ausblick

Für die derzeit einmalige Möglichkeit der *in situ* Neutronen-Reflektometrie besteht noch Verbesserungspotential in mehrerlei Hinsicht. Zum einen gibt es an der Beamline REFSANS nicht genügend Strahlzeit, um eine Vielzahl von Experimenten durchführen zu können. Lange Strahlzeiten sind insbesondere aufgrund der sehr dünnen Proben, die untersucht werden sollen, nötig. Hier ist der Betrieb an mehreren verschiedenen Beamlines wünschenswert. Das Sputtersystem ist zwar in erster Linie für den Betrieb an REFSANS konzipiert worden, aber mit geringem Aufwand lässt es sich auch für den Betrieb an anderen Beamlines anpassen. So ist eine Messzeit an der neu aufgebauten Beamline BOA am Paul-Scherrer-Institut in der Schweiz geplant.

Neben einer Ausweitung des Betriebs auf mehrere Beamlines würde auch ein Ausbau des Systems die Anzahl möglicher Materialsysteme deutlich erhöhen, die untersucht werden können. So bringt die Installation eines Kryostatensystems eine deutliche Erweiterung des für Messungen zur Verfügung stehenden Temperaturbereichs mit sich. Durch Raumtemperatur als momentane Begrenzung nach unten, sind viele physikalische Systeme von der Untersuchung im Sputtersystem ausgeschlossen, u. a. auch die Vermessung der magnetischen Eigenschaften des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Materials EuO. Weiterhin würde durch die Installation eines Load-Lock-Systems zum einen der Kammerenddruck erniedrigt und zum anderen wäre der Probendurchsatz für die Vorbereitungsexperimente größer. Zur Optimierung des Neutronenflusses sind auch kleinere Verbesserungen denkbar. So würde wohl durch die Verwendung ein-kristalliner Neutronenein- und -austrittsfenster aus Saphir bzw. Silizium die diffuse Streuung reduziert werden. Hier ist auch bei der Probenhalterung Optimierungsbedarf gegeben, falls die Proben geheizt werden sollen. Der Probenheizer erzeugt durch die sehr große Fläche mit rauem Borcarbid einen sehr großen Untergrund durch diffuse Streuung. Abhilfe könnte das Polieren des Pucks schaffen, auf den die Proben aufgeklebt werden.

Mit der *in situ* Neutronen-Reflektometrie wäre momentan schon die Beobachtung des Reduktionsprozesses zur Herstellung von EuO-Filmen mittels Sputtern möglich. Die benötigten Temperaturen für das Wachstum der  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Filme von maximal  $600^\circ\text{C}$  sind ohne Weiteres erreichbar. Der Reduktionsvorgang kann in einem geringen Maße bereits bei Raumtemperatur beobachtet werden. Es kann beispielsweise ein mit dem Sauerstoffisotop  $^{17}\text{O}$  angereichertes Target zur Deposition von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  verwendet werden. Die für den Reduktionsprozess nötige Sauerstoffdiffusion kann mittels Neutronen sichtbar gemacht werden, da dieses Isotop im Gegensatz zum hauptsächlich vorhandenen  $^{16}\text{O}$  einen endlichen inkohärenten Streuquerschnitt besitzt. Hieraus lassen sich zum einen Daten zur Sauerstoffdiffusion in  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  gewinnen, die bisher noch nicht

## 12. Ausblick

vorliegen. Zum anderen können die strukturellen Änderungen des Films und die sie verursachende Festkörperreaktion genauer studiert werden.

Die entwickelte Wachstumsmethode zur Herstellung von EuO mittels Sputterdeposition lässt sich möglicherweise auch auf andere Materialsysteme ausweiten. So sind insbesondere Elemente geeignet, die mehrere Oxidationsstufen besitzen. Wird ein Material vollständig oxidiert gewachsen, kann durch die Verwendung eines Reduktionsmittels mit genügend großem Halbzellenpotential eine Reduzierung stattfinden. Das Halbzellenpotential darf aber nur so groß sein, dass lediglich eine Reduktion zu einer mittleren Oxidationsstufe, aber nicht zum Metall, stattfindet. Hierzu müssen die elektrochemische Spannungsreihe sowie thermodynamische Daten für die Synthese der entsprechenden Materialien betrachtet werden. Anhand der elektrochemischen Spannungsreihe wäre ein mögliches Materialsystem die Reduktion von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mittels Ga zu CrO. Hier betragen die entsprechenden Standardnormalpotentiale für die Halbzellenreaktionen  $\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$ :  $-0,744\text{ V}$ ,  $\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$ :  $-0,913\text{ V}$  bzw.  $\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ :  $-0,407\text{ V}$  [230]. Ein Material, das ein Normalpotential im Bereich von  $-0,407\text{ V}$  und  $-0,744\text{ V}$  besitzt, wäre geeignet zur Reduktion. Hier ist ein mögliches Material Ga, das für die Halbzelle  $\text{Ga}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ga}$  ein Normalpotential von  $-0,53\text{ V}$  besitzt [230]. Somit würde sich nur eine Reduktion von  $\text{Cr}^{3+}$  zu  $\text{Cr}^{2+}$  ergeben, aber nicht zu Cr-Metall. Weitere Materialsysteme sind denkbar.

Mit dem Einbau einer Kühlmöglichkeit in das Sputtersystem könnten dann auch die magnetischen Eigenschaften der gesputterten EuO-Filme *in situ* untersucht werden. Da die kristalline Qualität der so hergestellten EuO-Filme sehr gut ist, lassen sich die Eigenschaften von EuO mit nur wenigen störenden Einflüssen untersuchen. Dies gilt auch für dotierte Filme, die prinzipiell auch mit dieser Methode hergestellt werden können.

Bei der Dotierung der gesputterten EuO-Filme kann eine weitere Untersuchung zeigen, ob derselbe Mechanismus vorliegt wie bei MBE-gewachsenen Filmen, der die niedrige Dotantenaktivität verursacht. Bei letzteren zeigen STEM-Aufnahmen, dass sich Cluster mit den Dotanten La bzw. Gd bilden. Für das Wachstum von  $(\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_3$ -Filmen tritt dieses Verhalten womöglich nicht auf, sodass die Gd-Ionen gleichmäßig im Gitter verteilt wären. Dadurch wären wahrscheinlich größere Ladungsträgerdichten und möglicherweise höhere maximale Curie-Temperaturen zu erreichen. Auf diese Art und Weise könnte auch die mögliche fundamentale Grenze für  $T_C$  für die Gd-Dotierung bestimmt werden. Zur genaueren Untersuchung des Dotierverhaltens sind Filme mit verschiedenen Dotierkonzentrationen von Nöten. Dies ließe sich am bestehenden Sputtersystem durch das Co-Sputtern von einem dotierten und einem undotierten Target erreichen. Hierzu wäre ein zweiter rf-Generator mit einer zugehörigen Match Box nötig.

Auch andere Dotanten sind denkbar. Über die elektrochemische Spannungsreihe lässt sich ebenfalls abschätzen, welche dreiwertigen Dotanten vom Cappingmaterial nicht reduziert werden. So wurde bereits ein La-dotiertes  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Target bestellt. Weiterhin ist das bisher noch nicht zur Dotierung von EuO verwendete Sc zu nennen. Sein

Normalpotential zur Reduktion des einzig auftretenden Oxidationszustandes +3 zu Metall beträgt  $-2,077\text{ V}$ , sodass es von Ti nicht reduziert werden kann [230]. Mit Sc als Dotant kann der Einfluss der Ionengröße auf die erreichbare Curie-Temperatur genauer untersucht werden. So ist der Ionenradius mit  $r_{\text{Sc}^{3+}} = 0,745\text{ \AA}$  deutlich kleiner als der von  $\text{Eu}^{2+}$  mit  $r_{\text{Eu}^{2+}} = 1,17\text{ \AA}$  [177].

In diesem Zusammenhang ist auch die Untersuchung weiterer Lu-dotierter Proben von Interesse. Mit diesen kann der Einfluss der Ionengröße und der magnetischen Eigenschaften der Dotanten auf die Dotierung von EuO genauer untersucht werden. Wäre die Ionengröße das entscheidende Kriterium für die fundamentale Grenze von  $T_C$ , müssten für Lu-dotierte EuO-Filme noch höhere Curie-Temperaturen erreichbar sein als für die Gd-Dotierung. Ergibt sich für die  $T_C(n)$ -Kurve im Bereich niedrigerer Ladungsträgerdichten ein ähnlicher Verlauf wie bei der La-Dotierung, wäre hier die Ionengröße als Ursache für unterschiedliche Mindestladungsträgerdichten zum Anstieg von  $T_C$  ausgeschlossen. Somit wäre der Mechanismus der gebundenen magnetischen Polaronen bei der Gd-Dotierung von EuO sehr wahrscheinlich.

Die Technik der topotaktischen Reduktion zur Herstellung von EuO sollte auch mit anderen Depositionstechniken getestet werden. Da MBE-gewachsene Filme oft eine bessere kristalline Qualität besitzen als gesputterte, wäre hier eine Verbesserung der Filmeigenschaften möglich. Damit lassen sich eventuell auch kommensurat gewachsene Filme mit einer großen Gitterfehlانpassung von mehr als 4% herstellen. Dies ist laut Berechnungen von Bousquet *et al.* [76] die minimal nötige Gitterfehlانpassung zum Auftreten von Ferroelektrizität in EuO.<sup>1</sup> Die im Rahmen meiner Doktorarbeit hergestellten Proben können einer weiteren Charakterisierung unterzogen werden. So lassen sich z. B. anhand des Phononenspektrums Rückschlüsse auf mögliche nötige Gitterfehlانpassungen zur Entstehung von Ferroelektrizität gewinnen, mit denen die theoretischen Modelle verfeinert werden können.

Neben der Ferroelektrizität ist die Ohm'sche Spininjektion von EuO in Halbleiter wie Silizium ein aktueller Forschungsgegenstand. Bereits nachgewiesen wurde die Spininjektion mittels Tunneleffekt, bei der EuO als Polarisator wirkt [186]. Da aber dotiertes EuO ein Halbmetall und Halbleiter mit ähnlichen Gitterkonstanten, spezifischen Widerständen und Ladungsträgerdichten wie Silizium ist, sollte die Ohm'sche Spininjektion möglich sein. Das Schmidt'sche Szenario wäre hiermit eliminiert. Die Ohm'sche Spininjektion kann beispielsweise mithilfe des Hanle-Effekts nachgewiesen werden. Dazu wurden bereits Proben strukturiert und vermessen. Die Experimente lieferten wichtige Erkenntnisse für die Auslegung zukünftiger Proben, mit denen die Messungen ein hohes Erfolgspotential besitzen.

Die Ohm'sche Spininjektion wäre ein wichtiger Schritt zur Realisierung eines Spin-Transistors. EuO ist zur Herstellung von Proof-of-Principle-Bauteilen ein aussichts-

---

<sup>1</sup>Eine Gitterfehlانpassung von 4,2% ist für die Verwendung von Substraten mit größeren Gitterkonstanten als der von EuO nötig. Da kommerziell keine Substrate mit kleineren Gitterkonstanten als der von EuO erhältlich sind, wird hier nicht die hierfür angegebene Grenze von 3,3% genannt.

## 12. Ausblick

reicher Kandidat. Womöglich liefert auch die *in situ* Neutronen-Reflektometrie, für die möglichst eine eigene Beamline anzustreben ist, wichtige Beiträge dafür. An so einer Beamline ließen sich fest installierte Depositionssysteme anbringen, was neben einer Sputteranlage auch ein MBE- bzw. PLD-System sein kann. Falls sich zudem die Neutronenflüsse in den nächsten Jahren noch steigern ließen, was beispielsweise durch elliptische Neutronenleiter zu realisieren ist, wäre bei einer sehr langsamen Deposition, wie es das MBE-Verfahren bietet, die direkte Beobachtung des Filmwachstums mittels Neutronen möglich.

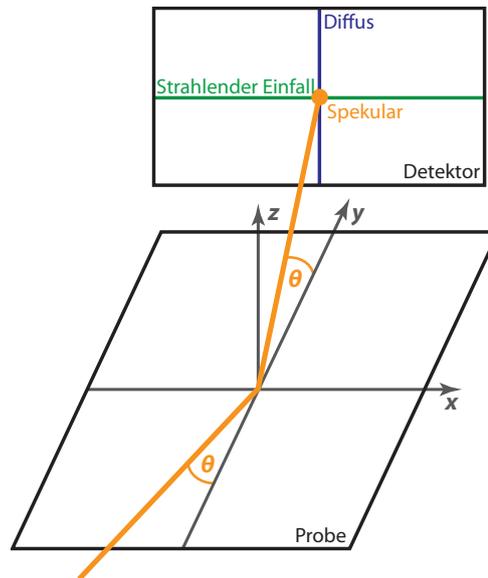
Teil V.  
Anhang



# A. Ergänzungen zur Dünnschichttechnologie

## A.1. Reflektometrie

Bei der Reflektometrie wird ein Röntgen- bzw. Neutronenstrahl auf die Oberfläche einer Probe eingestrahlt und der reflektierte Strahl detektiert. Die Situation ist in Abbildung A.1 dargestellt. Hierbei gibt es unterschiedliche Messsignale, die unterschiedliche Informationen über die Probe bereitstellen. So kann die spekulare Streuung durch die Detektion unter dem Winkel  $\theta$  bestimmt werden. Weiterhin kann unter strahlendem Einfall gemessen werden, wobei ebenfalls unter dem Streuwinkel  $\theta$  gemessen wird, aber nicht nur punktuell sondern in einer waagrechten Ebene (Abbildung A.1).<sup>1</sup> Schließlich kann die diffuse Streuung betrachtet werden, bei der in der Strahl-



**Abbildung A.1.:** Schematische Darstellung eines Reflektometrie-Experiments. Ein Röntgen- oder Neutronenstrahl wird unter einem Winkel  $\theta$  auf die Probe eingestrahlt. Bei der spekularen Streuung wird der reflektierte Strahl unter demselben Streuwinkel  $\theta$  gemessen. Weiterhin gibt es diffuse Streuung, bei der der reflektierte Strahl bei verschiedenen Streuwinkeln gemessen wird bzw. Streuung unter strahlendem Einfall, bei der die Ablenkung des Strahls in der  $x$ -Ebene betrachtet wird.

<sup>1</sup>Die drei genannten Modi sind nur mittels eines punktförmigen Strahls gleichzeitig nutzbar. Für den Fall eines linienförmigen Strahls ist neben der spekularen Streuung nur der Modus anwendbar, bei dem senkrecht zur Strahlausdehnung gemessen wird.

ebene bei konstantem Einfallswinkel aber unterschiedlichen Streuwinkeln gemessen wird. Im Folgenden wird die spekulare Streuung betrachtet, durch die sich Informationen über die Dichte des Materials, Schichtdicken und Rauigkeiten senkrecht zur Probenoberfläche gewinnen lassen. Aus der diffusen Streuung und der Streuung unter strahlendem Einfall lassen sich Informationen über die laterale Struktur der Probe gewinnen. So können beispielsweise das Inselwachstum oder magnetische Domänen genauer untersucht werden [7, 100].

Die Behandlung der spekularen Streuung mittels Neutronen- bzw. Röntgenstrahlung kann analog zur klassischen Optik mit sichtbarem Licht erfolgen. Allerdings ist für Röntgenstrahlung immer und für Neutronen in den meisten Fällen Luft das optisch dichtere Medium.<sup>2</sup>

Für den Brechungsindex  $n_{\text{XRD}}$  eines Materials bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlung gilt

$$n_{\text{XRD}} = 1 - \delta - i\beta \quad (\text{A.1})$$

mit

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \mu N_A \frac{\sum_i \frac{x_i(Z_i + f'_i)}{M_i}}{\sum_i x_i} \quad \text{und}$$

$$\beta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \mu N_A \frac{\sum_i \frac{x_i f''_i}{M_i}}{\sum_i x_i}. \quad (\text{A.2})$$

Hierbei bezeichnen  $r_e = 2,82 \cdot 10^{-15}$  m den klassischen Elektronenradius,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $\mu$  die Massendichte des Materials,  $N_A$  die Avogadro-Konstante und  $x_i$  die Position des Atoms  $i$  mit der Kernladungszahl  $Z_i$  und der molaren Masse  $M_i$  in der Einheitszelle. Die Faktoren  $f'_i$  und  $f''_i$  beschreiben die Dispersions- bzw. die Absorptionskorrektur [92]. Sie sind für alle chemischen Elemente für verschiedene Wellenlängen bzw. Energien tabelliert.  $f'_i$  wird in der Nähe von Absorptionskanten maximal.

Für den Brechungsindex bei der Verwendung von thermischen Neutronen gilt

$$n_{\text{N}} = 1 - \frac{\lambda^2 \rho b}{2\pi} \quad (\text{A.3})$$

mit der Teilchendichte des Materials  $\rho$  und der gemittelten Streulänge  $b$  (Kapitel 3) [101]. Da  $b$  meist auch einen Imaginärteil besitzt, ergibt sich für Neutronen ebenfalls ein komplexer Brechungsindex. Im Gegensatz zur Herleitung für Röntgenstrahlung werden für Neutronen nur lineare Approximationen angewendet (Kapitel 3.1), was sich auch am Fehlen von Dispersions- und Absorptionskorrekturen zeigt [92].

<sup>2</sup>Nach Gleichung A.3 gilt für positive Neutronen-Streulängen  $b$ :  $n_{\text{N}} < 1$ . Ist dagegen  $b$  negativ, was für einige Isotope der Fall ist (siehe Anhang B in Ref. [7]), wird der Brechungsindex größer als 1.

Mithilfe der Brechungsindizes lässt sich analog zur Optik mit sichtbarem Licht (Snellius'sches Brechungsgesetz) der kritische Winkel für die Totalreflexion bestimmen (Abbildung 2.12 auf Seite 26):<sup>3</sup>

$$n_{\text{Luft}} \cos \theta = n \cos \theta'. \quad (\text{A.4})$$

Mit dem Brechungsindex von Luft  $n_{\text{Luft}} = 1$ ,  $\theta' = 0^\circ$  für Totalreflexion, der Näherung<sup>4</sup>  $\cos \theta \approx 1 - \frac{1}{2}\theta^2$  und den Gleichungen A.2 und A.3 ergeben sich für die kritischen Winkel:

$$\theta_c = \sqrt{2(1-n)} = \begin{cases} \sqrt{2\delta} & \text{Röntgenstrahlung} \\ \lambda\sqrt{\frac{\rho b}{\pi}} & \text{Neutronen.} \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

Wie in Abbildung 2.12 auf Seite 26 ersichtlich ist, steht der Impulsübertrag  $q$  bei der spekularen Reflexion senkrecht zur Probenoberfläche.  $q$  ergibt sich aus dem Einfallswinkel bzw. Streuwinkel  $\theta$  und der Wellenlänge  $\lambda$  zu

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (\text{A.6})$$

Hiermit lassen sich aus den kritischen Winkeln die kritischen Impulsüberträge berechnen zu<sup>5</sup>

$$q_c = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_c \approx \begin{cases} \frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{2\delta} & \text{Röntgenstrahlung} \\ 4\sqrt{\pi\rho b} & \text{Neutronen.} \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

Für Einfallswinkel  $\theta > \theta_c$  kann der Strahl teilweise in die Probe eindringen bzw. wird nur teilweise reflektiert (Abbildung 2.12). Die Reflektivität kann analog zu den Fresnel'schen Formeln berechnet werden zu

$$R(\theta) = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}} \right|^2. \quad (\text{A.8})$$

Dieses Resultat gilt sowohl für Neutronen als auch für Röntgenstrahlen, wobei beim Vorhandensein eines resonanten Anteils mit dem komplexen Brechungsindex gerechnet werden muss [92, 101]. Für  $\theta \gg \theta_c$  kann die Reflektivität genähert werden zu

$$R(\theta) \approx \frac{q_c^4}{16q^4}. \quad (\text{A.9})$$

<sup>3</sup>Beim Snellius'schen Brechungsgesetz wird der Winkel zum Lot hin gemessen, während hier der gegenüberliegende Winkel betrachtet wird. Daher ändern sich die trigonometrischen Funktionen von Sinus zu Kosinus.

<sup>4</sup>Die Reihenentwicklung der Kosinus-Funktion ist erlaubt, da sich der Brechungsindex nur wenig von 1 unterscheidet. Typische Werte für  $\delta$  liegen in der Größenordnung von  $10^{-5}$  bzw. für  $\lambda\sqrt{\frac{\rho b}{\pi}}$  in der Größenordnung von  $10^{-3}$ .

<sup>5</sup>Es geht die Reihenentwicklung der Sinus-Funktion  $\sin \theta \approx \theta$  ein, die für kleine  $\theta$  gültig ist. Analog zu Fußnote 4 ist diese Näherung erlaubt, aufgrund der geringen Werte von  $\theta_c$ .

Anhand von Gleichung A.9 lässt sich ein sehr rascher Abfall der Reflektivität für steigende Einfallswinkel  $\theta$  bzw. Impulsüberträge  $q$  erwarten. Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.14 (a) auf Seite 28 zu erkennen, die simulierte Reflektivitätskurven einer glatten Si-Oberfläche sowohl für thermische Neutronen als auch für Röntgenstrahlung der Cu- $K_\alpha$ -Linie zeigt.

Im bisherigen Verlauf wurde nur die Reflexion von Röntgen- bzw. Neutronenstrahlung an glatten Grenzflächen zwischen Luft und der Probe betrachtet. Liegen dagegen Mehrschichtsysteme vor, ergeben sich deutliche Unterschiede im erwarteten Messsignal. Abbildung 2.13 auf Seite 27 zeigt die Situation einer Probe mit der Abfolge *Vakuum bzw. Luft /  $N - 1$  unterschiedliche Schichten / Substrat*. Die Probe besteht also aus insgesamt  $N$  Grenzflächen. Diese besitzen jeweils eine endliche Rauigkeit. Der Idealfall einer glatten Grenzfläche tritt in der Praxis nicht auf. Wie in Abbildung 2.13 weiter zu sehen ist, wird ein unter dem Winkel  $\theta_i$  einfallender Strahl an der Oberfläche zwischen Vakuum ( $N = 0$ ) und der ersten Schicht ( $N = 1$ ) teilweise reflektiert, teilweise transmittiert.<sup>6</sup> An den nächsten Grenzflächen tritt derselbe Effekt jeweils wieder auf. Es kommt zwischen den reflektierten und transmittierten Teilstrahlen zu Interferenzeffekten, die zu charakteristischen Oszillationen führen. Als Beispiel ist in Abbildung 2.14 (b) die simulierte Reflektivität für eine Nickel-Lage der Dicke 10 nm auf einem Si-Substrat gezeigt. Wird noch zusätzlich die Rauigkeit in Betracht gezogen, ändert sich die Reflektivität erneut. Der Abfall ist deutlich steiler und auch die Form der Oszillationen ändert sich, wie in den Abbildung 2.14 (c) und (d) sichtbar ist.

Zur mathematischen Beschreibung der Reflektivität von Multilagengibt es mehrere verschiedene Algorithmen. Gebräuchlich sind der Matrixformalismus [243] und der Parratt-Formalismus [93]. Eine Herleitung der Reflektivität mit ersterem kann beispielsweise in Ref. [92] nachgeschlagen werden, die Herleitung des Parratt-Formalismus in Ref. [94]. Die von mir zur Simulation von Reflektometriedaten genutzten Programme Parratt32 [95] und plot.py [96] verwenden jeweils den Parratt-Algorithmus.

## A.2. Weitere Methoden zur Untersuchung dünner Filme

### A.2.1. Rutherford Backscattering Spectroscopy

Zur Bestimmung der Schichtdicken von Proben kann neben der Reflektometrie die Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) angewendet werden. Hierbei werden hochenergetische He-Ionen auf die zu untersuchende Probe geschossen. Sie werden an den Atomkernen analog zum Streuversuch von Rutherford elementabhängig gestreut.

---

<sup>6</sup>Dies gilt, falls  $\theta_i > \theta_{c_1}$  mit dem kritischen Winkel  $\theta_{c_1}$  der ersten Schicht. Weiterhin muss diese Schicht ausreichend dick sein. Ist dagegen die Schichtdicke geringer als die Abschirmlänge, tritt die Strahlung teilweise ein, sodass auch eine Reflexion an weiter innen liegenden Grenzflächen stattfindet.

Aus der Intensität und der Energie des Rückstreupektrums der Ionen kann auf die im Film vorhandenen Elemente und deren Konzentrationen geschlossen werden. Im Fall von EuO-Filmen, an denen RBS-Messungen durchgeführt wurden, wird die Flächendichte  $D$  (Einheit  $\text{Atome}/\text{m}^2$ ) der Europiumatome ermittelt. Über die Gitterkonstante  $a$  lässt sich die Filmdicke  $d$  berechnen zu

$$d = a^2 \cdot D \cdot \frac{a}{4 \text{ Atome}}. \quad (\text{A.10})$$

Hierbei gehen vier Eu-Atome pro NaCl-Einheitszelle von EuO ein (Kapitel 7.1).

Für EuO-Filme, die mit Seltenen Erden dotiert sind, kann der Anteil der Dotanten nicht extra aufgelöst werden, da sich die Ordnungszahlen nur geringfügig unterscheiden. Die Dotanten werden daher mit dem Signal von Europium gemessen. Um die entstehenden Fehler möglichst gering zu halten, werden die am niedrigsten dotierten Proben einer Serie vermessen, die mit derselben Kalibrierung der MBE gewachsen wurden.

Die RBS-Messungen wurden am Forschungszentrum Jülich in der Gruppe von Dr. Jürgen Schubert durchgeführt.

### A.2.2. Second Harmonic Generation

Bestimmte elektronische bzw. magnetische Eigenschaften von Proben lassen sich mit der Methode der Second Harmonic Generation (SHG) bestimmen. Hierzu wird eine elektromagnetische Welle betrachtet, die durch das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  beschrieben wird. Sie erzeugt in Materie eine elektrische Polarisierung  $\mathbf{P}$ . Für schwache elektrische Felder ergibt sich ein linearer Zusammenhang der Form

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}, \quad (\text{A.11})$$

mit der elektrischen Feldkonstanten  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$  und dem Tensor zweiter Stufe der elektrischen Suszeptibilität  $\chi^{(1)}$ . Für isotrope Medien wird dieser Tensor zu einem Skalar [244].

Für große Lichtintensitäten, wie sie z. B. Laser bieten, sind auch nichtlineare Anregungen möglich. Daher muss Gleichung A.11 erweitert werden zu

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots). \quad (\text{A.12})$$

$\chi^{(n)}$  bezeichnet die Suszeptibilität  $n$ -ter Ordnung und wird durch einen Tensor  $(n+1)$ -ter Stufe dargestellt [244].

Für ein elektrisches Feld der Form  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot \cos(\omega t)$  und der Ausnutzung der trigonometrischen Relationen  $\cos^2(x) = \frac{1+\cos(2x)}{2}$  und  $\cos^3(x) = \frac{\cos(3x)+3\cos(x)}{4}$ , ergibt sich für

die Polarisation bis zur dritten Ordnung

$$\begin{aligned} \mathbf{P} = & \frac{1}{2}\epsilon_0\chi^{(2)}\mathbf{E}_0^2 + \epsilon_0\left(\chi^{(1)} + \frac{3}{4}\chi^{(3)}\mathbf{E}_0^2\right)\mathbf{E}_0\cos(\omega t) + \\ & \frac{1}{2}\epsilon_0\chi^{(2)}\mathbf{E}_0^2\cos(2\omega t) + \frac{1}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}\mathbf{E}_0^3\cos(3\omega t). \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

An Gleichung A.13 erkennt man, dass die elektrische Polarisation neben der Frequenz  $\omega$  auch von höheren harmonischen mit den Frequenzen  $2\omega$ ,  $3\omega$ , ... abhängt. Die Erzeugung der zweiten Harmonischen wird als *Second Harmonic Generation* (SHG), die der dritten als *Third Harmonic Generation* (THG) bezeichnet [245].

Schreibt man allgemein die zweite Harmonische der Polarisation für die einzelnen räumlichen Komponenten  $i = x, y, z$ , ergibt sich

$$P_i^{(2)} = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k, \quad (\text{A.14})$$

wobei die Indizes  $j$  und  $k$  ebenfalls  $x, y$  bzw.  $z$  annehmen. Wird nun im einfachsten Fall ein isotroper Kristall angenommen, wird der Tensor  $\chi_{ijk}^{(2)}$  zum Skalar. Werden die Richtungen des elektrischen Feldes und des Dipolmoments konstant gehalten, aber die Achsen invertiert ( $x \rightarrow -x$ ,  $y \rightarrow -y$  und  $z \rightarrow -z$ ), wird Gleichung A.14 zu

$$-P_i^{(2)} = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} (-E_j)(-E_k) = P_i^{(2)}. \quad (\text{A.15})$$

Daher muss  $P_i^{(2)} = 0$  gelten, was  $\chi_{ijk}^{(2)} = 0$  impliziert. Second Harmonic Generation tritt also in isotropen Kristallen nicht auf, sondern nur, wenn die Inversionssymmetrie gebrochen ist. Dies ist an Kristalloberflächen sowie in nicht-zentrosymmetrischen Kristallen der Fall [245].

Symmetriebrechungen treten ebenfalls bei Phasenübergängen auf, beispielsweise beim Übergang von paramagnetisch zu ferromagnetisch oder von paraelektrisch zu ferroelektrisch. Da sich hier die Symmetrie verringert, geht diesen Phasenübergängen oft ein Übergang von zentro- in nicht-zentrosymmetrische Anordnungen einher. Ein Beispiel ist EuO, das in der zentrosymmetrischen NaCl-Struktur kristallisiert. Die ferromagnetisch geordneten Spins besitzen dagegen eine weniger symmetrische tetragonale Struktur, die nicht-zentrosymmetrisch ist. Messungen von Matsubara *et al.* zeigen, dass nur der magnetische Beitrag unterhalb der Curie-Temperatur ein SHG-Signal liefert, während durch den Kristall kein solches generiert wird [246]. Weiterhin konnten sie zeigen, dass die Kristallstruktur mittels THG untersucht werden kann. Als ungeradzahliges Vielfaches der eingestrahlten Frequenz  $\omega$  können Beiträge der Frequenz  $3\omega$  nur in zentrosymmetrischen Systemen generiert werden. SHG und THG bieten somit die Möglichkeit, sowohl Informationen über die Kristall- als auch über die magnetische Struktur zu gewinnen [247]. Weiterhin kann der Phasenübergang von para- zu ferroelektrisch mittels SHG detektiert werden.

Die SHG-Messungen an von mir hergestellten EuO-Proben wurden von Carsten Becher aus der Gruppe von Prof. Dr. Manfred Fiebig an der ETH Zürich durchgeführt.

### A.2.3. Rastertransmissionselektronenmikroskopie

Bei der Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) können mithilfe eines fokussierten Elektronenstrahls Objekte im realen Raum in atomarer Auflösung abgebildet werden. Somit lassen sich z. B. die atomare Anordnung in Kristallen, mögliche Gitterdefekte, Grenzflächen zwischen Substrat und Film oder Interdiffusion sichtbar machen.

Abbildung A.2 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Mikroskops, wie es an der Cornell University in der Gruppe von Prof. Dr. David Muller im Einsatz ist (FEI Technai F-20). Ein von einer Elektronenkanone emittierter hoch-kohärenter, monochromatischer Elektronenstrahl wird über ein Linsensystem für Elektronen fokussiert. Hierbei sind Strahldurchmesser bis hin zu  $0,5 \text{ \AA}$  möglich. Je kleiner der Strahldurchmesser, desto größer ist die erreichbare Auflösung des STEM. In Abbildung A.2 ist die aus zwei gekreuzten Magnetspulen bestehende Rastereinheit als Teil des Linsensystems nicht explizit eingezeichnet. Mit ihr wird der nahezu punktförmige Elektronenstrahl über die Probe gerastert, sodass das Abbild der Probe punktwise entsteht [248–250].

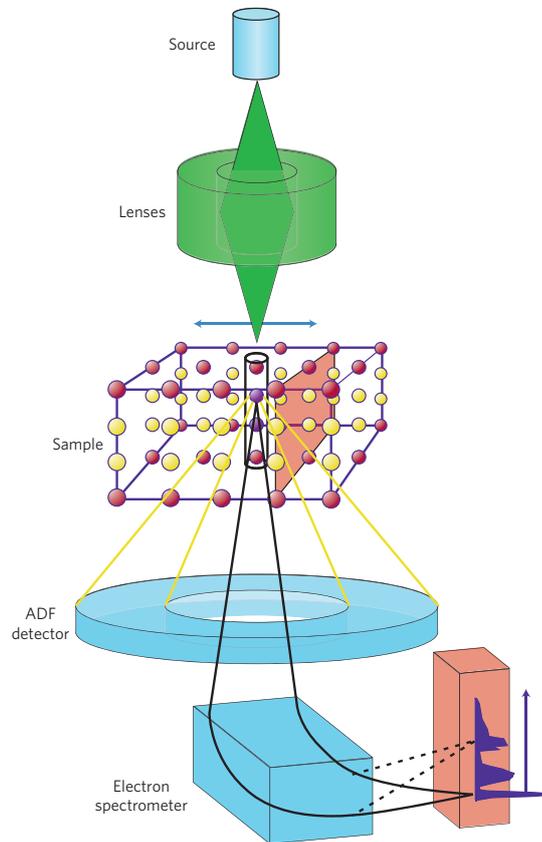
Wie der Instrumentenname bereits aussagt, werden die transmittierten Elektronen betrachtet. Hierbei tritt sowohl elastische als auch inelastische Streuung auf.<sup>7</sup> Bei ersterer wechselwirken die Elektronen mit dem Coulomb-Potential der Atomkerne analog zur Rutherford-Streuung von  $\alpha$ -Teilchen und werden von der optischen Achse weggestreut. Dieses Signal wird vom *Annular Dark Field*-Detektor (ADF) aufgezeichnet. Hierbei kann zwischen *High Angle* ADF (HAADF) und dem *Low Angle* ADF (LAADF) unterschieden werden. Bei ersterem werden Streuwinkel im Bereich von etwa  $4^\circ$  bis  $19^\circ$  und bei letzterem von etwa  $1^\circ$  bis  $6^\circ$  detektiert.<sup>8</sup> Das HAADF-Signal wird zur Abbildung von Kristallstrukturen herangezogen, da es den Massenkontrast der Probe besser darstellen kann, als das LAADF-Signal. Mit diesem lassen sich dagegen beispielsweise gestresste Strukturen von ungestressten besser unterscheiden (siehe Supporting Material zu Ref. [250] und [251]).

Inelastisch gestreute Elektronen erleiden meist keine Ablenkung von der optischen Achse. Sie werden daher entlang dieser Achse detektiert. Über ein Elektronenspektrometer kann die Energie der Elektronen und daraus ihr Energieverlust bestimmt werden (Abbildung A.2). Diese Technik wird als Elektronenenergieverlustspektroskopie

---

<sup>7</sup>Die Elektronen, die am Kern gestreut werden, verlieren zwar Energie, aber die Energie des Systems Elektron-Atomkern bleibt konstant, während bei der inelastischen Streuung Elektronen in der Atomhülle angeregt werden.

<sup>8</sup>Die angegebenen Werte beziehen sich auf das STEM der Gruppe von Prof. Dr. Muller in Cornell, wo auch von mir hergestellte EuO-Proben untersucht wurden. (Siehe Supporting Material zu Ref. [251].)



**Abbildung A.2.:** Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Rastertransmissions-elektronenmikroskops. Von einer Elektronenquelle wird ein kohärenter Elektronenstrahl emittiert, der durch verschiedene Elektronenlinsen auf einen Strahldurchmesser von bis zu  $0,5 \text{ \AA}$  fokussiert wird. Während der Transmission durch die dünne Probe ( $< 100 \text{ nm}$ ) wechselwirken die Elektronen daran. Die elastisch gestreuten Elektronen werden vom ADF-Detektor registriert, die inelastisch gestreuten werden über ein Elektronenspektrometer nach ihrer Energie charakterisiert [248]. (Grafik aus [248].)

(EELS) bezeichnet. Hier wird ausgenutzt, dass bei der inelastischen Streuung Übergänge von Elektronen in den Atomhüllen stattfinden. Diese Übergänge sind element-spezifisch und sensitiv auf die Oxidationszahl der einzelnen Atome bzw. Ionen. Somit lässt sich eine orts aufgelöste Karte erstellen, die die einzelnen Elemente der zu untersuchenden Probe samt zugehöriger Oxidationszustände darstellt. Statt einer energieaufgelösten Detektion der kaum gestreuten Elektronen kann auch deren Summe bestimmt werden, was zum *Bright Field*-Signal (BF) führt. Dieses ist komplementär zum ADF-Signal. Im Fall einer hohen Atomdichte entlang der optischen Achse werden mehr Elektronen gestreut, sodass das ADF-Signal zunimmt, während das BF-Signal gleichzeitig kleiner wird. Im Fall einer niedrigen Atomdichte stellt sich die Situation umgekehrt dar [250].

Da beim STEM die transmittierten Elektronen betrachtet werden, müssen die Proben entsprechend dünn sein – im Bereich von 100 nm. Zur Herstellung so dünner Proben werden verschiedene Verfahren eingesetzt. Für Proben, die durch Luft bzw. den Einsatz von Lösungsmitteln beschädigt werden können, wird die Probenpräparation mittels eines *Focused Ion Beam* (FIB) durchgeführt. Hierbei wird durch Ionenätzen mit Galliumionen so viel Material abgetragen, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist [250].

Die STEM-Messungen an EuO-Filmen wurden von Julia Mundy, Paul Cueva und Daniel Hodash an der Cornell University durchgeführt.

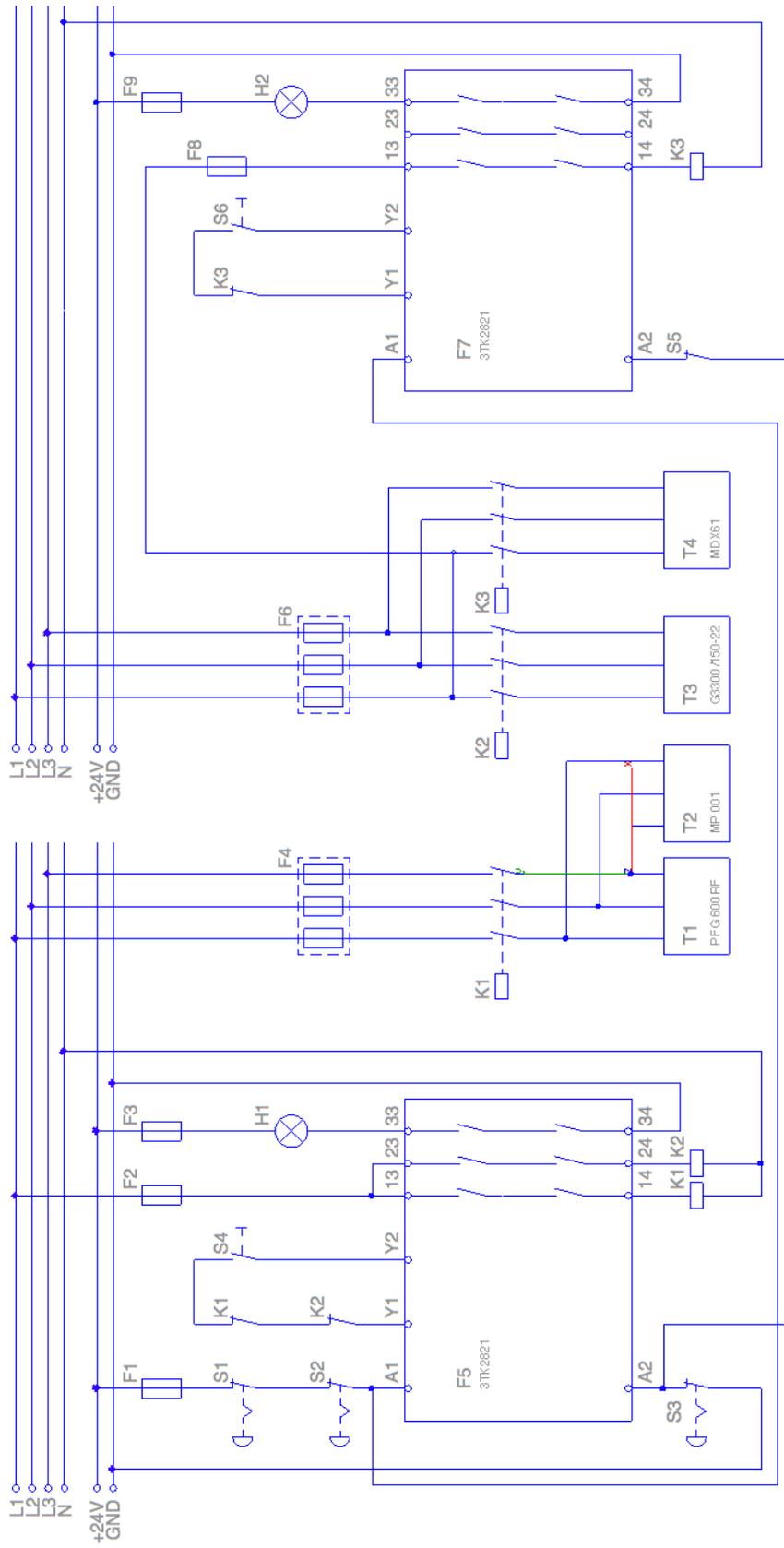


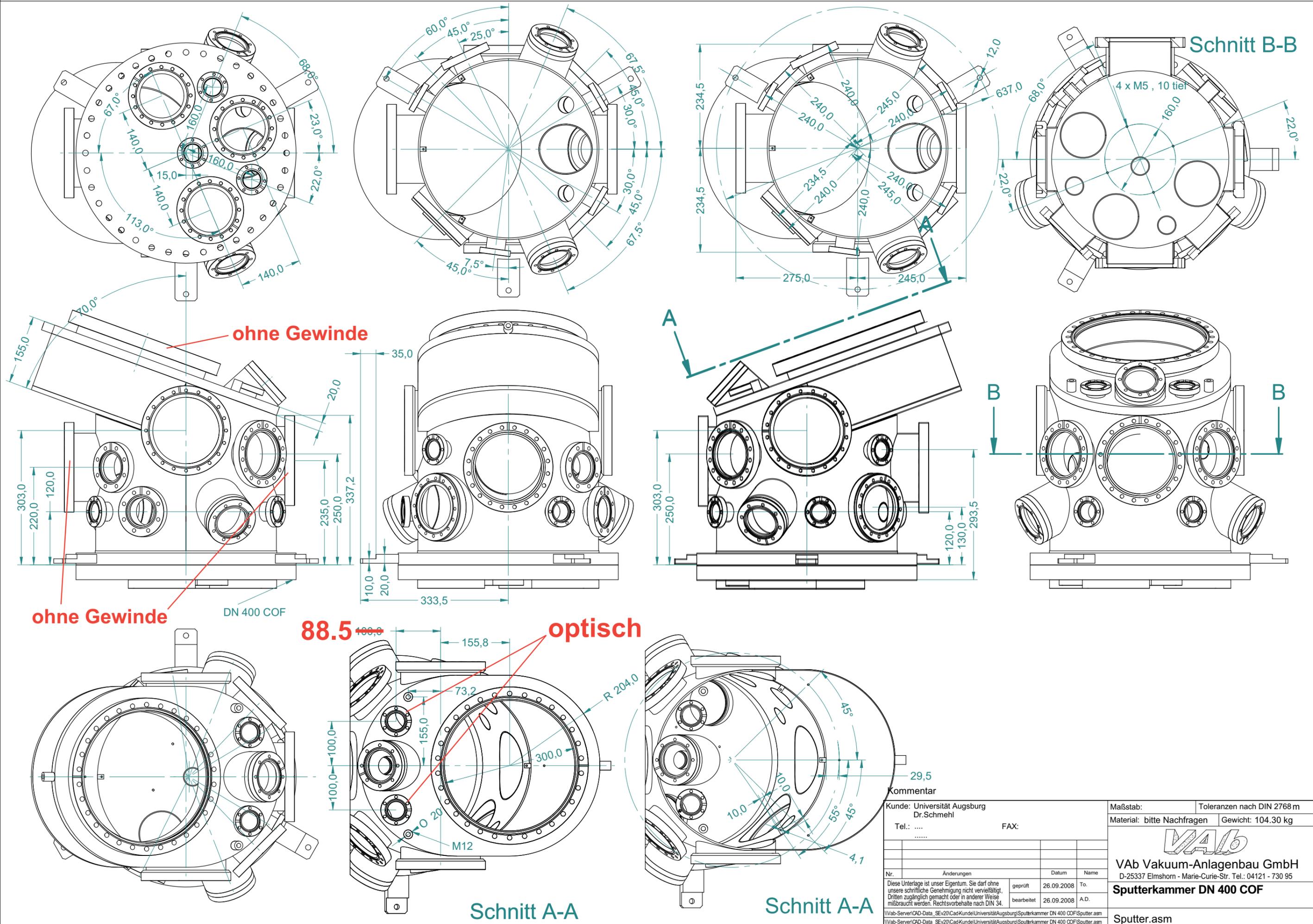
## B. Technische Zeichnungen

Auf Seite 194 wird der Stromlaufplan für die erste Ausbaustufe dargestellt.

Auf den Seiten 195 und 196 sind die Konstruktionszeichnungen abgebildet, wie sie durch die Firma VAb [107] zur Herstellung der Vakuumkammer verwendet wurden.

B. Technische Zeichnungen





**Kommentar**

Kunde: Universität Augsburg  
Dr. Schmehl

Tel.: ..... FAX: .....

Nr.	Änderungen	Datum	Name
	geprüft	26.09.2008	To.
	bearbeitet	26.09.2008	A.D.

Diese Unterlage ist unser Eigentum. Sie darf ohne unsere schriftliche Genehmigung nicht vervielfältigt, Dritten zugänglich gemacht oder in anderer Weise mißbraucht werden. Rechtsvorbehalte nach DIN 34.

\\Vab-Server\CAD-Data\_SEV20\CadKunde\UniversitätAugsburg\Sputterkammer DN 400 COF\Sputter.asm  
\\Vab-Server\CAD-Data\_SEV20\CadKunde\UniversitätAugsburg\Sputterkammer DN 400 COF\Sputter.asm

Maßstab:	Toleranzen nach DIN 2768 m
Material: bitte Nachfragen	Gewicht: 104.30 kg
<b>VAB</b>	
<b>VAb Vakuum-Anlagenbau GmbH</b> D-25337 Elmshorn - Marie-Curie-Str. Tel.: 04121 - 730 95	
<b>Sputterkammer DN 400 COF</b>	
Sputter.asm	



## C. Wachstum von Kupfer auf Silizium-Substraten

Vor dem Wachstum von Kupfer muss das zu verwendende Siliziumsubstrat von der Oxidschicht befreit werden, die sich an der Oberfläche beim Kontakt mit Sauerstoff immer bildet. Hierzu stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. So desorbiert der gebundene Sauerstoff durch das Erhitzen des Si-Substrat auf etwa 1100 °C unter UHV-Bedingungen. Da sowohl UHV-Bedingungen mit der Vakuumkammer nicht erreicht werden können und auch das Heizelement nur bis etwa 900 °C ausgelegt ist, kann diese Methode nicht angewendet werden. Eine weitere Möglichkeit besteht im Wegätzen der SiO<sub>2</sub>-Schicht mittels Flußsäure (HF). Hierbei entsteht eine Wasserstoff-terminierte Oberfläche des Si-Substrats, wodurch eine Oxidation über einen gewissen Zeitraum verhindert wird [252]. Durch den Ätzprozess entsteht allerdings eine erhöhte Oberflächenrauigkeit [253]. Nichtsdestotrotz wurde dieses Verfahren gewählt. Zum Ätzen wurde gepufferte Flußsäure<sup>1</sup> verwendet. Das Substrat wurde solange in der Säure belassen, bis es nicht mehr vom Wasser benetzt wurde.<sup>2</sup>

Kommerziell erhältlich sind Si-Substrate in den Orientierungen (001), (110) und (111). Jiang *et al.* wuchsen auf Si-Substraten mit den genannten Orientierungen Cu mittels Magnetron-Sputtern auf [254]. Als Vorbereitung zum Wachstum von dünnen Eisen-Filmen wurde ebenfalls Cu auf den verschiedenen Si-Substraten aufgewachsen, um die bestmögliche Qualität des so zu erstellenden Substrats für das Eisen-Wachstum zu gewährleisten. Die Abbildungen C.1, C.2 und C.3 zeigen  $\theta$ - $2\theta$ - (a) sowie  $\varphi$ -Scans (b) der mittels Sputterdeposition gewachsenen Kupfer-Filmen auf (001)-, (110)- bzw. auf (111)-orientiertem Si. Alle in diesem Kapitel genannten Filme wurden mit dem Sputtersystem zur *in situ* Neutronen-Reflektometrie gewachsen.

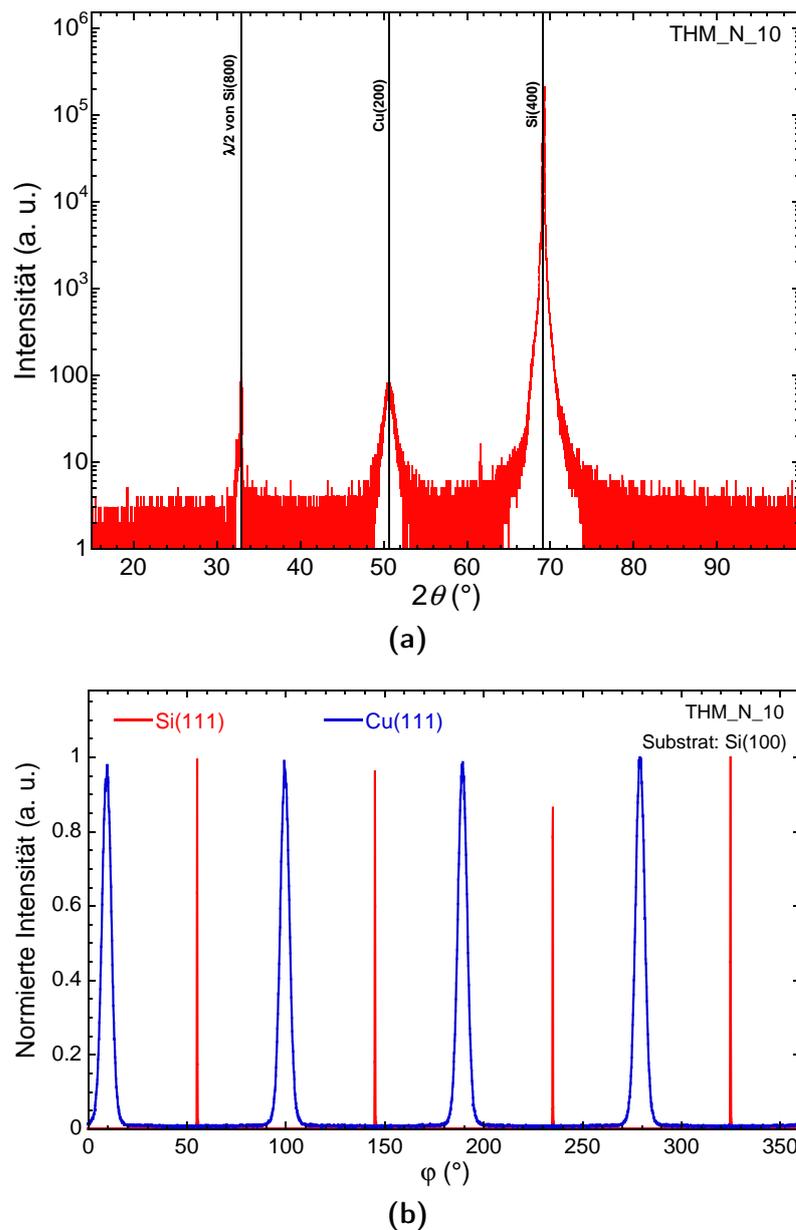
Das Wachstum von Cu auf (001)-orientiertem Si findet epitaktisch statt, was die  $\varphi$ -Scans in Abbildung C.1 (b) demonstrieren. Das Wachstum von (111)-orientiertem Cu findet dagegen nicht epitaktisch statt, sondern es treten mehrere unterschiedliche In-Plane-Orientierungen auf. So zeigt sich für die Verwendung von (110)-orientierten Si-Substraten eine Zwillingsbildung von 180°. Auf (111)-orientiertem Si treten noch weitere In-Plane-Orientierungen auf. Die in den Abbildung C.1, C.2 und C.3 gezeigten Resultate bestätigen im Wesentlichen die Resultate von Jiang *et al.* [254].

Aufgrund des nicht epitaktischen Wachstums von (111)-orientiertem Cu wurde zum Wachstum der dünnen Eisenschichten (001)-orientiertes Cu gewählt. Dies impliziert die Verwendung der (001)-orientierten Si-Substrate.

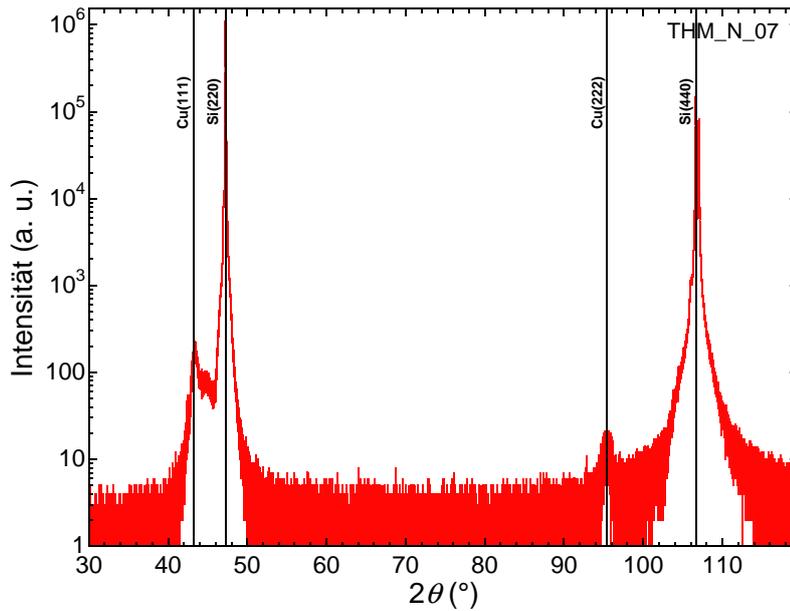
---

<sup>1</sup>Buffered Oxide Etch 7:1 der Firma J. T. Baker.

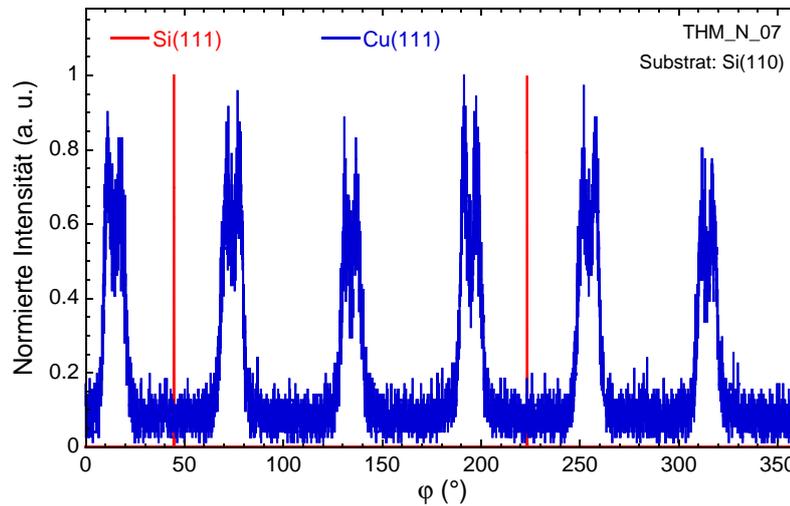
<sup>2</sup>SiO<sub>2</sub> wird von Wasser benetzt, während dies für H-terminiertes Si nicht der Fall ist. Weiterhin wird SiO<sub>2</sub> von Flußsäure geätzt, während dies für reines Si nicht der Fall ist.



**Abbildung C.1.:** (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines gesputterten Cu-Films auf Si(001). Da neben den Substrat-Peaks nur ein Cu(002)-Peak zu erkennen ist, deutet dies auf phasenreines (001)-orientiertes Cu hin. Der  $\lambda/2$ -Peak kommt zustande, da auch höhere harmonische der  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Linie auftreten. Die in (b) dargestellten  $\varphi$ -Scans zeigen in Verbindung mit nicht gezeigten Berechnungen die Epitaxie des Wachstums von Kupfer auf Si in der Relation  $\text{Si}_{(001)}\parallel\text{Cu}_{(001)}$  mit  $\text{Si}_{[100]}\parallel\text{Cu}_{[1\bar{1}0]}$ . Die Wachstumsparameter waren: Cu-Target, Raumtemperatur,  $z = -23$  mm, Ar-Fluss 2,0 SCCM,  $p = 0,01$  mbar,  $P_{\text{DC}} = 20$  W,  $t_{\text{D}} = 2$  min.

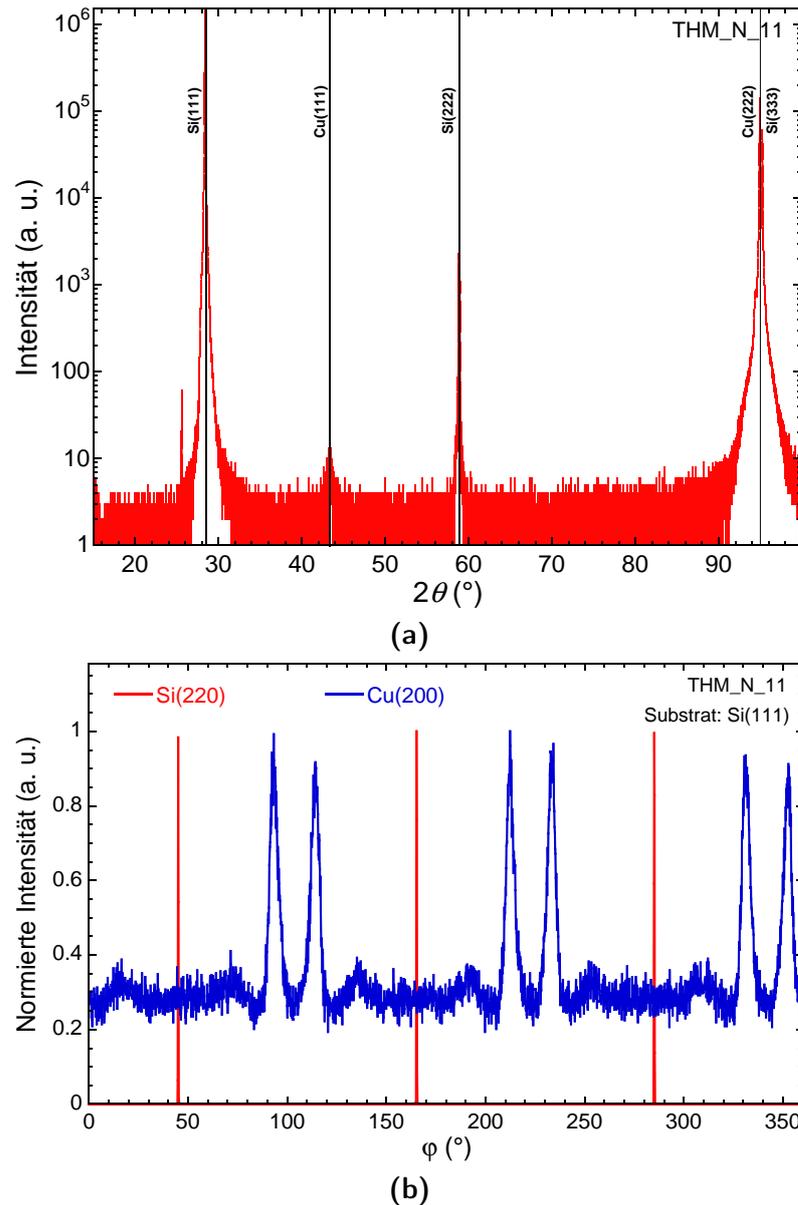


(a)



(b)

**Abbildung C.2.:** (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines gesputterten Cu-Films auf Si(110). Da neben den Substrat-Peaks nur je ein Cu(111)- bzw. Cu(222)-Peak zu erkennen ist, deutet dies auf phasenreines (111)-orientiertes Cu hin. In (b) sind  $\varphi$ -Scans der Si(111)- bzw. Cu(111)-Netzebenen dargestellt. Für das epitaktische Wachstum von Cu würde das Auftreten von drei Cu(111)-Peaks im Abstand von  $120^\circ$  zu erwarten sein. Die sechs Peaks im Abstand von  $60^\circ$  deuten auf eine Zwillingsbildung im Winkel von  $180^\circ$  hin. Da jeder Peak noch einmal zwei weitere Maxima zeigt, deutet dies auf eine weitere Verdrehung einiger Filmbereiche zueinander hin. Die Wachstumsparameter waren: Cu-Target, Raumtemperatur,  $z = -23$  mm, Ar-Fluss 2,0 SCCM,  $p = 0,01$  mbar,  $P_{DC} = 20$  W,  $t_D = 2$  min.



**Abbildung C.3.:** (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines gesputterten Cu-Films auf Si(111). Da neben den Substrat-Peaks nur ein Cu(111)-Peak zu erkennen ist, deutet dies auf phasenreines (111)-orientiertes Cu hin. Der Cu(222)-Peak wird durch den Substrat-Peak überdeckt. In den in (b) gezeigten  $\varphi$ -Scans sind drei Gruppen von Peaks zu erkennen, die jeweils um  $120^\circ$  zueinander verschoben sind. Für ein epitaktisches Wachstum dürften aber pro Gruppe je nur ein Peak auftreten. Tatsächlich treten je zwei etwa gleich intensive Peaks auf, die um etwa  $20^\circ$  zueinander verschoben sind. Weiterhin zeigen sich zwischen den drei Doppelpeaks auch weitere weniger intensive Peaks, die auf zusätzliche vorhandene Orientierungen hindeuten. Die Wachstumsparameter waren: Cu-Target, Raumtemperatur,  $z = -23$  mm, Ar-Fluss 2,0 SCCM,  $p = 0,01$  mbar,  $P_{DC} = 20$  W,  $t_D = 2$  min.

## D. Verwendung von $\text{Eu}_2\text{O}_3$ als Capping-Material

Wie bereits von Lee und Suits für gesputterte Filme gezeigt wurde, lässt sich  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  als Capping-Material verwenden [255]. Um die Anwendbarkeit auch für MBE-gewachsene Filme zu demonstrieren, wurden von Alexander Melville EuO-Filme mit einer nominalen Dicke von 30 nm bei einer Substrattemperatur von  $400^\circ\text{C}$  gewachsen. Nach dem Abkühlen auf unter  $200^\circ\text{C}$  wurde der Film einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ torr} = 1,33 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  für 5 Minuten ausgesetzt. Röntgendiffraktion und STEM zeigen, dass sich amorphes  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  auf der epitaktischen EuO-Schicht bildet. Die von mir durchgeführte Messung der Curie-Temperatur liefert den Bulk-Wert von 69 K. Somit ist gezeigt, dass  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  selbstpassivierend wirkt.

Eine mit nominell 5% La dotierte Probe wurde mit dem in Kapitel 7.5.3 beschriebenen Verfahren strukturiert. Durch die Messung des Widerstands (Abbildung D.1), konnte gezeigt werden, dass der EuO-Film durch das  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Capping auch resistent ist gegen Wasser und die weiteren Chemikalien, die beim Strukturierungsverfahren verwendet werden. Daher eignet sich  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  neben Si als Capping-Material, wenn Transportmessungen benötigt werden. Der spezifische Widerstand kann aufgrund der

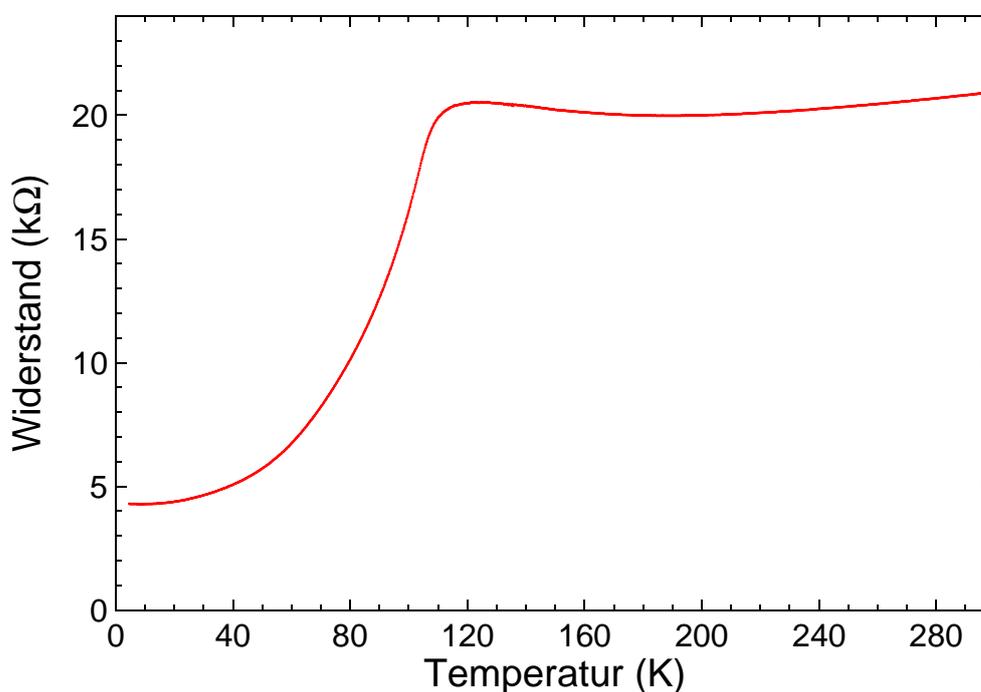


Abbildung D.1.: Gemessener elektrischer Widerstand einer nominell 5% La-dotierten EuO-Probe mit einem  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Capping.

#### D. Verwendung von $\text{Eu}_2\text{O}_3$ als Capping-Material

nicht bestimmten Dicke des EuO-Films nicht angegeben werden. Somit lässt sich auch die Ladungsträgerdichte aus den Messungen des Hall-Widerstands nicht bestimmen.

Eine Möglichkeit der Bestimmung der EuO-Filmstärke bietet STEM über das ortsaufgelöste EELS- oder ADF-Signal. Dies soll auch an der La-dotierten Probe durchgeführt werden. Die Resultate liegen bis jetzt aber nicht vor. Weiterhin könnte die Röntgen-Reflektometrie zur Bestimmung der Schichtstärke herangezogen werden, da die Streulängen für den EuO- ( $5,25 \cdot 10^{-5} + i9,37 \cdot 10^{-6}$ ) bzw. den  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Film ( $4,81 \cdot 10^{-5} + i8,08 \cdot 10^{-6}$ ) deutlich unterschiedlich sind.<sup>1</sup> Mittels RBS lässt sich die Schichtstärke nicht bestimmen, da dort nur die Eu-Dichte bestimmt werden kann.

---

<sup>1</sup>Die Streulängen wurden mit dem Rechner auf <http://www.ncnr.nist.gov/resources/sldcalc.html> für die Cu- $K_\alpha$ -Strahlung mit einer Dichte von  $\rho_{\text{EuO}} = 8,2 \text{ g/cm}^3$  bzw.  $\rho_{\text{Eu}_2\text{O}_3} = 7,4 \text{ g/cm}^3$  berechnet.

## E. Bestimmung der Curie-Temperatur von EuO

Wie bereits in Kapitel 7.3.2 erwähnt, weichen die berichteten Curie-Temperaturen für unterschiedliche Dotierstudien von EuO teilweise erheblich voneinander ab. Neben den Probeneigenschaften beispielsweise in Bezug auf Sauerstofffehlstellen, Kristallinität oder chemischer Reinheit kommen als Ursache auch unterschiedliche Messmethoden, die zur Bestimmung der Curie-Temperatur eingesetzt werden, in Betracht. So variieren sowohl die Messtechniken als auch die Messbedingungen, mit denen  $T_C$  bestimmt wird [19, 46, 49, 51, 56, 57, 63, 64, 172, 190, 246].

Eigentlich ist der Terminus *Curie-Temperatur* über die Temperatur definiert, bei der aufgrund eines Phasenübergangs eine ferromagnetische Ordnung eintritt. Ein Phasenübergang tritt laut Definition nur auf, wenn kein externes Magnetfeld anliegt [224]. In der Literatur zu EuO werden aber auch ferromagnetische Ordnungen, die mit einem teilweise beträchtlichen externen Magnetfeld gemessen wurden, als Curie-Temperatur bezeichnet. Daher wird im Folgenden explizit der Ausdruck *ferromagnetische Ordnungstemperatur* ( $T_F$ ) für das Eintreten einer ferromagnetischen Ordnung verwendet, wenn diese nicht explizit im Nullfeld gemessen wurde.

Zur Bestimmung der ferromagnetischen Ordnungstemperatur in Abhängigkeit des externen Magnetfelds ( $T_F(\mu_0 H)$ ) wurden die EuO-Filme jeweils mit einem Probenhalter aus Acrylglas mittels SQUID-Magnetometrie vermessen. Nach der Probenjustage wurde die Probe auf 290 K erwärmt und eine Demagnetisierungssequenz angewendet. Im Anschluss wurde das magnetische Moment der Probe in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene, immer größer werdende externe Magnetfelder während des Abkühlvorgangs gemessen. Da sowohl das Substrat als auch der Probenhalter einen, besonders bei hohen Magnetfeldern, großen diamagnetischen Beitrag liefern, wurde dieser eliminiert durch eine identische Messung eines Substrats in gleicher Größe mit demselben Einbau. Diese Messergebnisse wurden punktwise abgezogen.

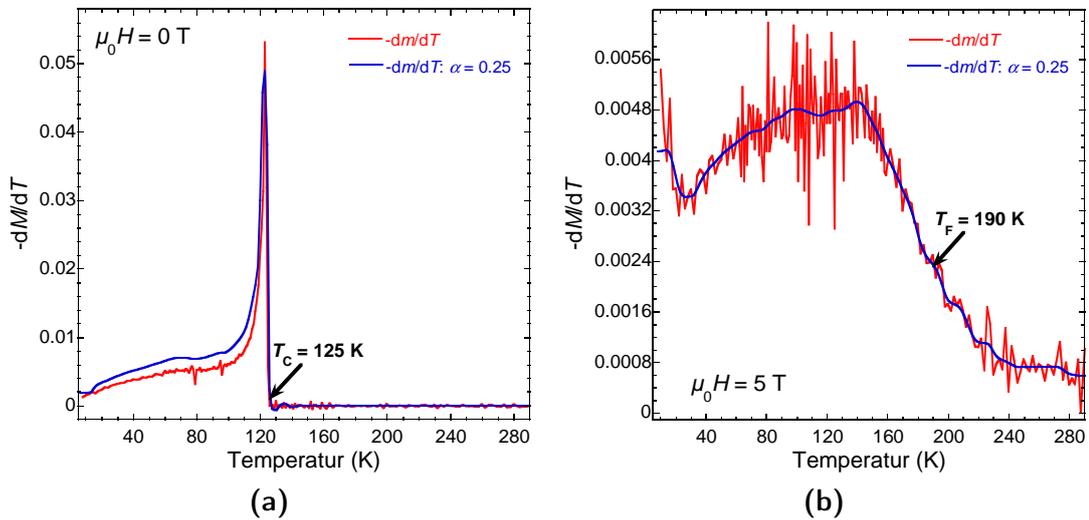
Untersucht wurden ein undotierter, sowie jeweils ein mit nominell 8 % La, Gd bzw. Lu dotierter EuO-Film. Alle Proben wurden mittels MBE von Alexander Melville auf  $\text{YAlO}_3(110)$  gewachsen. Abbildung 9.3 im Haupttext auf Seite 124 zeigt die gemessenen normierten<sup>1</sup> magnetischen Momente  $M(T, \mu_0 H)$  in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen externen Magnetfeldern für die undotierte (a) sowie für die La- (b), Gd- (c) bzw. Lu-dotierte (d) EuO-Probe.

---

<sup>1</sup>Die Normierung wurde verwendet, da aufgrund der Ungenauigkeiten beim Abzug des diamagnetischen Hintergrunds für unterschiedliche externe Magnetfelder unterschiedliche Sättigungsmagnetisierungen zu verzeichnen waren. Insbesondere wenn für ein größeres externes Magnetfeld eine kleinere Sättigungsmagnetisierung zu verzeichnen ist, ist dies unphysikalisch.

### E. Bestimmung der Curie-Temperatur von EuO

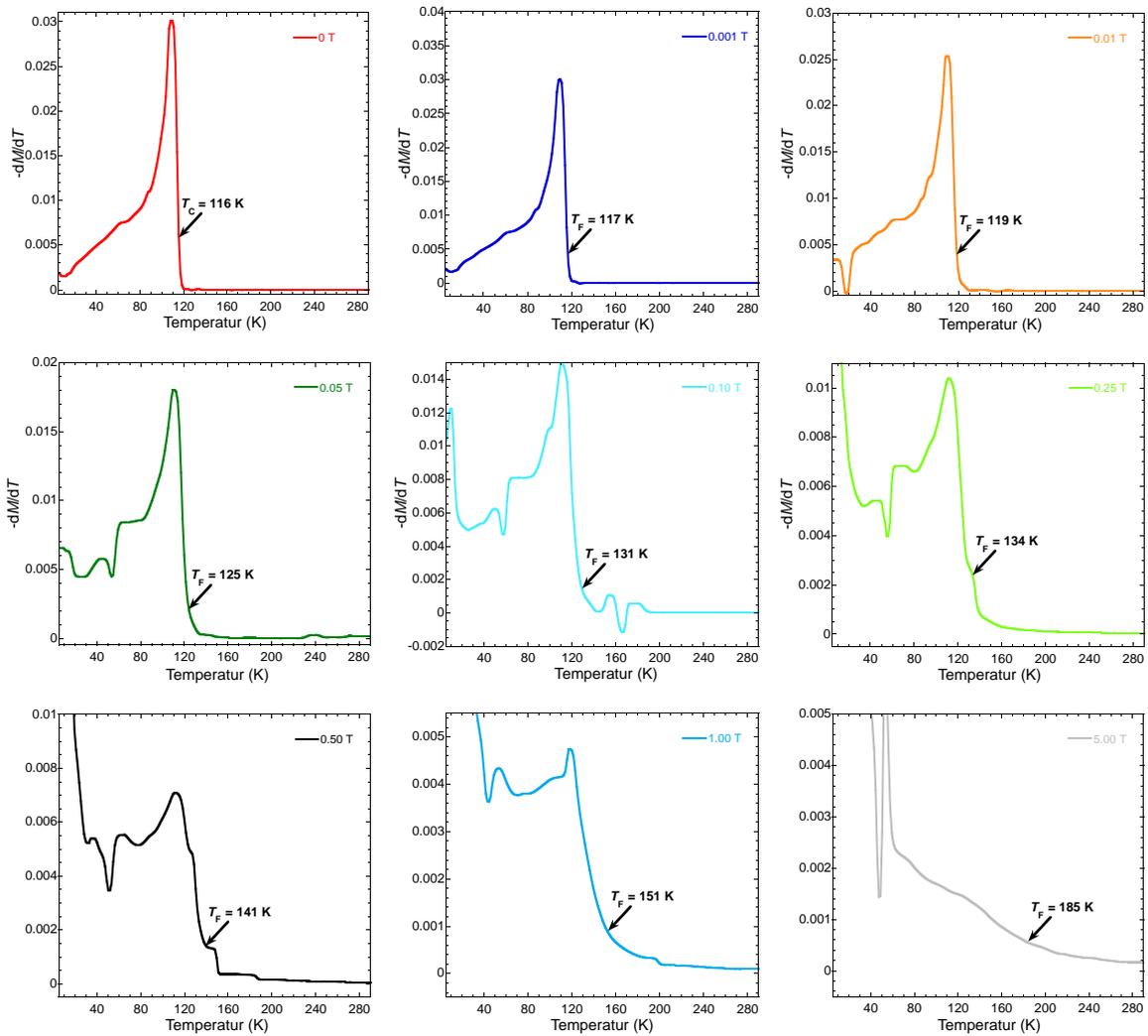
Aus den negativen Ableitungen der normierten  $M(T, \mu_0 H)$ -Kurven nach der Temperatur ( $-\frac{dM(T, \mu_0 H)}{dT}$ ) wurde anschließend  $T_F$  bestimmt. Während im Nullfeld der ferromagnetische Übergang scharf definiert ist, ist insbesondere für große externe Magnetfelder kein sprunghafter Anstieg mehr zu erkennen, durch den  $T_F$  bestimmt werden kann. Weiterhin weisen die Daten, insbesondere für große externe Magnetfelder  $\mu_0 H$ , ein sehr starkes Rauschen auf. Zur besseren Datenanalyse wurden die Ableitungen mithilfe eines mathematischen Algorithmus von R. Chartrand [256] berechnet; anstatt der punktwisen Ableitung. Die Berechnungen mit dem Parameter  $\alpha = 0,25$  wurden von Dipl. Phys. Christoph Richter durchgeführt. Abbildung E.1 zeigt die berechneten Ableitungen für je eine  $M(T)$ -Kurve, die im Nullfeld (a) bzw. bei  $\mu_0 H = 5$  T (b) gemessen wurden, mit und ohne Anwendung des Algorithmus von Chartrand. Die Anwendung dieses Algorithmus hat für Messkurven, die bei niedrigen externen Magnetfeldern aufgenommen wurden, kaum einen Einfluss. Für große  $\mu_0 H$  dagegen erhält man eine annähernd glatte Kurve, die die Messdaten sehr gut reproduziert. Aus diesen lassen sich dann die ferromagnetischen Ordnungstemperaturen  $T_F$  bestimmen.



**Abbildung E.1.:** Negative Ableitungen der normierten magnetischen Momente  $M(T)$  gemessen im Nullfeld (a) bzw. bei  $\mu_0 H = 5$  T (b) für die nominell mit 8% Gd dotierte EuO-Probe. Während die roten Kurven jeweils die punktwisen Ableitungen  $-\frac{dM(T, \mu_0 H)}{dT}$  zeigen, stellen die blauen die Ableitung nach dem Algorithmus von R. Chartrand für den Parameter  $\alpha = 0,25$  dar.

Zur Definition von  $T_F$  wurde der Anstieg des Peaks für sinkende Temperaturen gewählt, der mit der ferromagnetischen Ordnung verknüpft ist. Für kleine externe Magnetfelder ist dieser scharf definiert (Abbildung E.1 (a)), während er für große  $\mu_0 H$  stetig ist. Da hier kein exaktes Kriterium definiert werden kann, werden hier sehr große Fehlerbalken angegeben.<sup>2</sup> In Abbildung E.2 sind beispielhaft die berechneten

<sup>2</sup>Dieses Kriterium, ein Ablesen von  $T_F$  per Augenmaß, ist genauso willkürlich gewählt, wie es jedes andere auch wäre, da für hohe externe Magnetfelder kein klarer Übergang mehr zu verzeichnen ist.

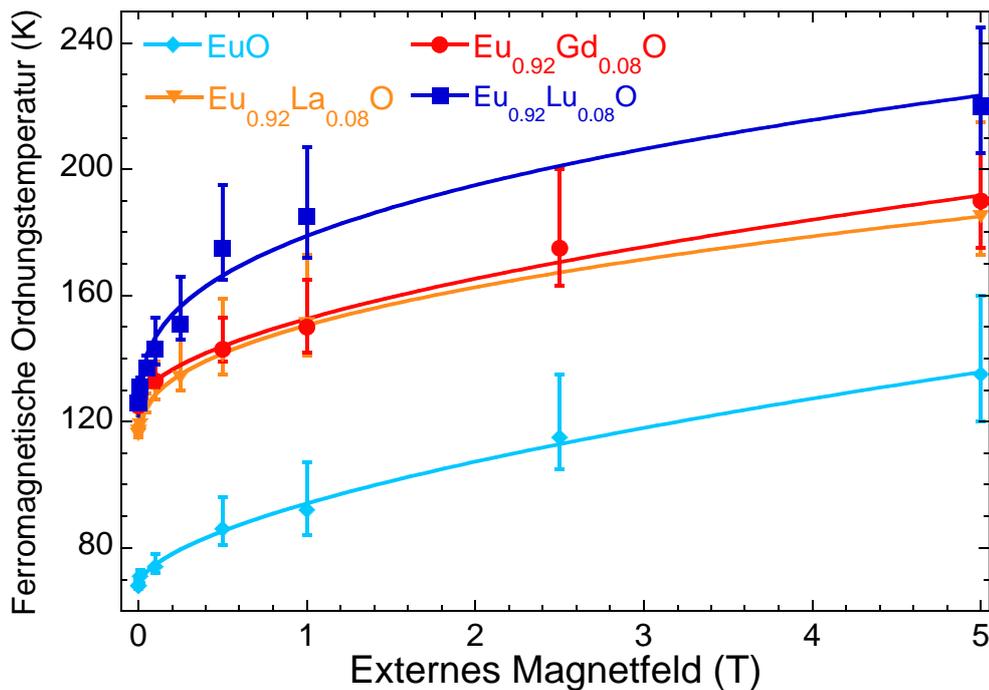


**Abbildung E.2.:**  $-\frac{dM(T, \mu_0 H)}{dT}$ -Graphen berechnet mit dem Algorithmus von Chartrand aus den normierten Magnetisierungen  $M(T, \mu_0 H)$  aus Abbildung 9.3 (b) für eine  $\text{Eu}_{0,92}\text{La}_{0,08}\text{O}$ -Probe. Die bestimmten ferromagnetischen Ordnungstemperaturen sind markiert.

### E. Bestimmung der Curie-Temperatur von EuO

Ableitungen der Messungen an der  $\text{Eu}_{0,92}\text{La}_{0,08}\text{O}$ -Probe mit den zugehörigen ferromagnetischen Ordnungstemperaturen  $T_F$  gezeigt.

Abbildung E.3 zeigt die ermittelten Werte für  $T_F(\mu_0 H)$  für die undotierte EuO-Probe sowie für die Proben, die mit 8% La, Gd bzw. Lu dotiert sind. Es ist ein sehr starker Anstieg mit zunehmendem externen Magnetfeld zu verzeichnen. Tabelle E.1 listet den Anstieg von  $T_F$  über den Wert von  $T_C$  für die externen Magnetfelder 10 G, 100 G und 1000 G auf. Teilweise wurden in Veröffentlichungen Curie-Temperaturen angegeben, die bei einem Hintergrundfeld von 1000 G und mehr bestimmt wurden [49, 56]. Bei diesen externen Magnetfeldern ergibt sich teilweise eine Erhöhung von  $T_C$  um bis zu 17 K. Daher muss zur Bestimmung der Curie-Temperatur ein möglichst geringes externes Magnetfeld angelegt werden. Da EuO mit  $7 \mu_B/\text{Eu-Ion}$  ein sehr großes magnetisches Moment besitzt, ist die Bestimmung von  $T_C$  im Nullfeld ohne Weiteres möglich. Selbst für sehr dünne Filme in der Größenordnung von 1 nm ist ein deutlich sichtbarer Anstieg der spontanen Magnetisierung beim Erreichen der Curie-Temperatur zu verzeichnen. In Abbildung E.4 ist dies am Beispiel eines 1,5 nm dicken EuO-Films gezeigt. Vergleicht man die Messung im Nullfeld mit der bei einem externen Magnetfeld von 50 G (0,005 T), ergibt sich bereits ein Anstieg von  $T_F$  um 3 K.



**Abbildung E.3.:** Aus den negativen Ableitungen  $-\frac{dM(T, \mu_0 H)}{dT}$  ermittelte ferromagnetische Ordnungstemperaturen in Abhängigkeit des externen Magnetfelds für eine undotierte EuO-Probe sowie welche mit jeweils 8%iger La-, Gd- bzw. Lu-Dotierung. Die eingezeichneten Linien stellen Fits mit der Funktion  $f(x) = a + b \cdot x^c$  dar.

Dotant	10 G	100 G	1000 G
undotiert	0 K	3 K	6 K
La	1 K	3 K	15 K
Gd	1 K	3 K	8 K
Lu	0 K	5 K	17 K

**Tabelle E.1.:** Anstieg der ferromagnetischen Ordnungstemperatur über den Wert von  $T_C$ , der im Nullfeld bestimmt wurde.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass es irrelevant ist, ob die Messung des magnetischen Moments in Abhängigkeit der Temperatur von tiefen zu hohen Temperaturen oder umgekehrt durchgeführt wird. Letztere Möglichkeit wird jedoch standardmäßig angewendet.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass die Messung der Curie-Temperatur von EuO im Nullfeld erfolgen kann. Aufgrund der starken Abhängigkeit von  $T_C$  vom externen Magnetfeld ist dies auch dringend zu empfehlen.

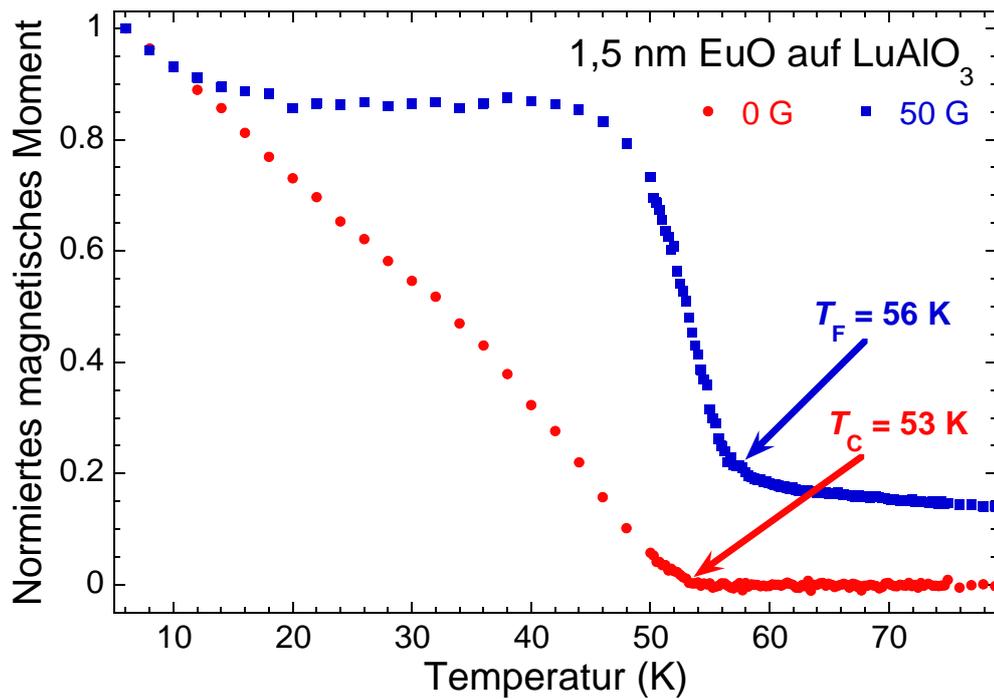
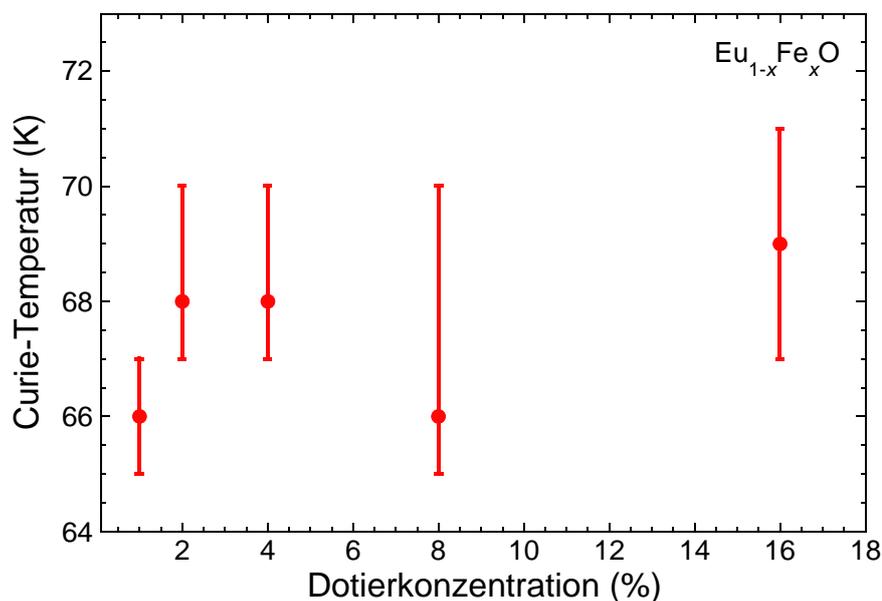


Abbildung E.4.: Vergleich der Abhängigkeit des normierten magnetischen Moments einer 1,5 nm dicken EuO-Probe gewachsen auf LuAlO<sub>3</sub> für die Messung im Nullfeld und bei einem externen Magnetfeld von 50 G. Bei letzterer ist die ferromagnetische Ordnungstemperatur bereits um etwa 3 K zu höheren Temperaturen hin verschoben.

## F. Eisen-dotierte EuO-Filme

Da das stabilste Eisen-Ion die Oxidationsstufe +3 besitzt, sollte durch chemisches Dotieren mit Eisen eine Erhöhung der Curie-Temperatur durch den indirekten Austausch durch das zusätzliche Leitungselektron (Kapitel 7.3.2) möglich sein. Von erhöhten Curie-Temperaturen in Eisen-dotierten EuO-Filmen wurde in den 1970er Jahren berichtet, die durch thermisches Verdampfen hergestellt wurden [27–29, 70, 71]. Die gemessenen Curie-Temperaturen der polykristallinen Filme variieren zwischen 70 K [29] und 180 K [71].

Um dieses Resultat für sehr dünne, epitaktische Filme zu überprüfen, wurde von Alexander Melville eine Serie epitaktischer Eisen-dotierter EuO-Filme hergestellt. Alle Filme wurden bei Substrattemperaturen von 350 °C gewachsen<sup>1</sup> und sind 30 nm dick. Diese Substrattemperatur liegt noch im Bereich des adsorption controlled growth mode und ist für Gd- bzw. La-dotierte Filme optimal [66, 72]. Abbildung F.1 zeigt die im Rahmen meiner Doktorarbeit gemessene Abhängigkeit der Curie-Temperatur von der nominellen Dotierkonzentration  $x$ . Für die gesamte Serie ist keine Erhöhung von  $T_C$  zu beobachten.



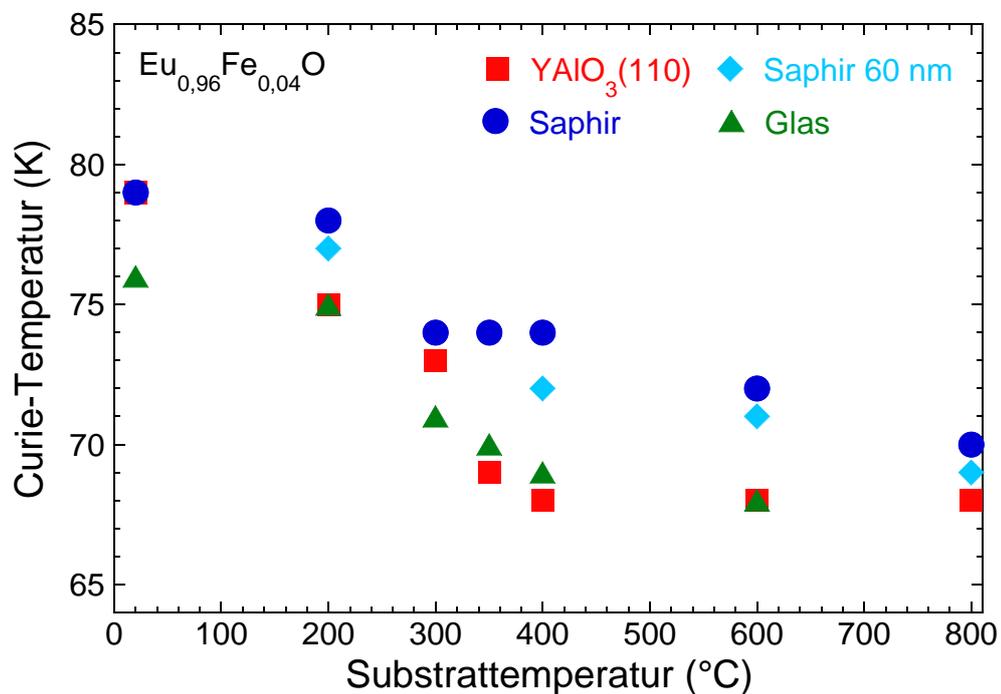
**Abbildung F.1.:** Curie-Temperatur in Abhängigkeit der nominellen Dotierkonzentration  $x$  epitaktischer  $\text{Eu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$  Filme.

<sup>1</sup>Die Filme wurden an der Pennsylvania State University von Alexander Melville gewachsen. Diese Temperatur entspricht einer Substrattemperatur von 400 °C bei der MBE an der Cornell University.

## F. Eisen-dotierte EuO-Filme

Um mögliche Einflüsse der Wachstumstemperatur und der Mikrostruktur der Filme zu untersuchen, wurden von Alexander Melville weiterhin  $\text{Eu}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{O}$  Filme bei verschiedenen Substrattemperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis  $800\text{ }^\circ\text{C}$  auf den Substraten  $\text{YAlO}_3(110)$ , Saphir( $1\bar{1}02$ ) bzw. Glas gewachsen. Alle Filme auf  $\text{YAlO}_3$  sind epitaktisch gewachsen, die Filme auf Saphir unterhalb von  $800\text{ }^\circ\text{C}$  polykristallin und die auf Glas amorph. Alle Filme besitzen ein Cu-Capping.

Von allen Filmen wurde von mir die Curie-Temperatur aus Messungen des magnetischen Moments in Abhängigkeit der Temperatur im Nullfeld bestimmt. Die Resultate zeigt Abbildung F.2. Insgesamt ist ein monotoner Abfall des erreichbaren  $T_C$  mit zunehmender Substrattemperatur zu verzeichnen. Allerdings ist der maximal erreichte Wert von  $79\text{ K}$  nur unwesentlich höher als das  $T_C$  im undotierten Fall. Die publizierten Werte von  $180\text{ K}$  werden also bei weitem nicht erreicht.



**Abbildung F.2.:** Curie-Temperatur von  $\text{Eu}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{O}$ -Filmen in Abhängigkeit der Substrattemperatur auf  $\text{YAlO}_3(110)$ , Saphir( $1\bar{1}02$ ) bzw. Glas. Die auf Glas bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  gewachsene Probe zeigt keine ferromagnetische Ordnung. Die  $\text{EuO}$ -Filme besitzen, bis auf einige  $60\text{ nm}$  dicke auf Saphir gewachsene Filme, eine Dicke von  $30\text{ nm}$ .

Gründe für die fehlende deutliche  $T_C$ -Erhöhung könnten die Bildung von Komplexen oder die fehlende Oxidation des Eisens sein. Der erstgenannte Aspekt könnte analog zu dem bei der Eisen-Dotierung von  $\text{MgO}$  sein. Hier werden beim Dotieren mit dreiwertigen Eisen-Ionen Defekte bestehend aus zwei  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen und einer  $\text{Mg}^{2+}$ -Fehlstelle gebildet [226]. Für den Fall, dass dies ebenfalls in chemisch dotiertem  $\text{EuO}$  auftritt,

würde die  $\text{Eu}^{2+}$ -Fehlstelle die von zwei dreiwertigen Dotanten eingebrachten zusätzlichen Elektronen kompensieren. Somit stehen weniger Ladungsträger zur Verfügung, die für den indirekten Austausch zur Erhöhung von  $T_C$  über den Wert von 69 K nötig sind (Kapitel 7.3.2). Hierfür spricht die Substrattemperaturabhängigkeit der Curie-Temperatur aus Abbildung F.2. Für niedrige Substrattemperaturen ist dieser Mechanismus nicht bevorzugt, d. h. teilweise wirken die dreiwertigen Ionen als elektrisch aktive Dotanten. Mit steigender Substrattemperatur ist die Bildung der Komplexe bevorzugt, was zur Reduktion von  $T_C$  auf den Wert für undotiertes  $\text{EuO}$  führt. Eine starke Abhängigkeit der maximal erreichbaren Curie-Temperatur von der Substrattemperatur wurde ebenfalls für La- bzw. Gd-dotierte Filme beobachtet; hierbei sind die maximal erreichbaren Werte aber deutlich höher [66, 72].

Für den zweiten Aspekt sprechen XAS- und XPS-Messungen, die zeigen, dass das Eisen in den untersuchten Filmen zum größten Teil als Metall vorliegt. Dies wird auch in den Arbeiten von Ahn *et al.* berichtet [28, 70, 71]. So liegt weniger als 5 % des in den Film eingebrachten Eisens als  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen vor. Weiterhin wird berichtet, dass die gleichzeitige Dotierung mit Eu, was Sauerstofffehlstellen entspricht, ein sehr wichtiger Faktor zur Erhöhung von  $T_C$  ist [27–29]. So zeigten Filme mit Fe- und gleichzeitiger Eu-Dotierung dasselbe  $T_C$  wie Filme, die nur Eu-dotiert waren [28]. Die genannten Erkenntnisse deuten darauf hin, dass die berichteten  $T_C$ -Erhöhungen auf bis zu 180 K von Sauerstofffehlstellen in den Filmen verursacht wurden. Die in den MBE-Filmen maximal erreichbare Curie-Temperatur von 79 K ist vergleichbar mit 88 K, die für nahezu stöchiometrisches, Fe-dotiertes  $\text{EuO}$  in einer früheren Studie erreicht wurde [27].

Insgesamt kann keine Aussage über die Funktion von Eisen als Dotant zur Erhöhung der Curie-Temperatur getroffen werden. Einerseits zeigt sich eine gewisse Erhöhung für niedrige Substrattemperaturen und das für La- und Gd-Dotierung typische Verhalten eines Abfalls von  $T_C$  für steigende Substrattemperaturen. Dies könnte durch die wenigen vorhandenen  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen verursacht sein. Deren Konzentration würde dann mit dem beschriebenen Mechanismus für steigende Substrattemperaturen abnehmen. Andererseits könnte die leichte Erhöhung von  $T_C$  für geringe Substrattemperaturen auch auf Sauerstofffehlstellen zurückzuführen sein. Unterhalb von etwa 400 °C findet das Filmwachstum nicht im adsorption controlled sondern im flux matched growth mode statt (Kapitel 7.5.2). Allerdings wurden für Filme mit Sauerstofffehlstellen, die an der MBE in der Gruppe von Prof. Schlom gewachsen wurden, bisher keine  $T_C$ -Erhöhungen beobachtet. Da alle Filme mit einer Metall-Schicht gecappt waren, konnten keine Transportmessungen durchgeführt werden, um  $T_C$  mit der Ladungsträgerdichte zu korrelieren.

Einen möglichen Weg zur Dotierung von  $\text{EuO}$  mit Eisen bietet die Sputtertechnik. Hierzu wäre ein  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Target mit einem bestimmten Anteil an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nötig. Da hier das Eisen im Gegensatz zum MBE-Wachstum bereits als dreiwertiges Ion vorliegt, könnte der Einbau der Eisenionen in das  $\text{EuO}$ -Gitter funktionieren. Beim Reduktionsprozess zur Umwandlung des  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Films zum  $\text{EuO}$ -Film könnte aber auch das

### *F. Eisen-dotierte EuO-Filme*

Eisen zu Metall reduziert werden. Das Standardnormalpotential für die Halbreaktion  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$  beträgt  $-0,037\text{ V}$ , sodass eine Reduktion mit Ti möglich ist (Kapitel 10.4). Anhand der Berechnung der Bildungsenthalpien, Reaktionsenthalpien und der Entropien kann abgeschätzt werden, ob tatsächlich eine Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen durch Ti stattfindet. Ist dies nicht der Fall, kann die Eisen-Dotierung von EuO durch das Sputterverfahren untersucht werden.

## G. Berechnung thermodynamischer Potentiale

Für die Reaktion  $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Ti} \rightarrow 2\text{EuO} + \text{TiO}$  werden im Folgenden die Bildungsenthalpie  $\Delta H$ , die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  sowie die Entropieänderung  $\Delta S$  für verschiedene Temperaturen berechnet. Die zur Berechnung genutzten Daten für die Standard-Bildungsenthalpien  $\Delta H^\ominus$  (Tabelle G.1), die freien Standard-Reaktionsenthalpien  $\Delta G^\ominus$  (Tabelle G.2) sowie die Entropien  $S^\ominus$  (Tabelle G.3) sind für  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$  und  $\text{Ti}$  aus Ref. [257], für  $\text{EuO}$  aus Ref. [258]<sup>1</sup> entnommen.

Temperatur (K)	EuO	TiO	Ti fest	Ti gasförmig	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
298,15	-597,89	-542,67	0,00	473,63	-1651,43
300	-597,48	-542,67	0,00	473,63	-1651,38
400	-597,06	-542,47	0,00	473,41	-1648,91
500	-596,22	-542,03	0,00	472,98	-1645,88
600	-595,80	-541,43	0,00	472,40	-1642,94
700	-595,38	-540,74	0,00	471,71	-1640,06
800	-594,96	-539,96	0,00	470,89	-1637,23
900	-594,96	-539,13	0,00	469,95	-1634,18
1000	-594,96	-538,24	0,00	468,89	-1632,06

**Tabelle G.1.:** Standard-Bildungsenthalpien  $\Delta H^\ominus$  für  $\text{EuO}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}$  im festen sowie im gasförmigen Zustand und für  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Alle Angaben sind in  $\text{kJ/mol}$  angegeben.

Temperatur (K)	EuO	TiO	Ti fest	Ti gasförmig	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
298,15	-569,02	-513,28	0,00	429,05	-1556,81
300	-568,61	-513,10	0,00	428,77	-1556,22
400	-558,98	-503,26	0,00	413,84	-1524,88
500	-549,78	-493,51	0,00	399,00	-1494,23
600	-540,57	-483,86	0,00	384,25	-1464,18
700	-531,37	-474,32	0,00	369,61	-1434,62
800	-522,16	-464,88	0,00	355,08	-1405,08
900	-513,38	-455,54	0,00	340,66	-1376,65
1000	-504,17	-446,30	0,00	326,35	-1348,16

**Tabelle G.2.:** Freie Standard-Reaktionsenthalpien  $\Delta G^\ominus$  für  $\text{EuO}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}$  im festen sowie im gasförmigen Zustand und für  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Alle Angaben sind in  $\text{kJ/mol}$  angegeben.

<sup>1</sup>Als Energieeinheit wird dort cal verwendet. Dies wurde über  $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$  umgerechnet.

Temperatur (K)	EuO	TiO	Ti fest	Ti gasförmig	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
298,15	83,64	34,77	30,76	180,30	146,02
300	83,93	35,02	30,91	180,45	146,78
400	98,24	47,28	38,35	187,27	182,97
500	109,54	57,68	44,37	192,33	212,36
600	118,87	66,71	49,45	196,37	237,15
700	126,86	74,72	53,88	199,72	258,64
800	133,85	81,22	57,84	202,60	277,68
900	140,08	88,00	61,47	205,12	295,40
1000	145,73	94,67	64,83	207,37	310,72

**Tabelle G.3.:** Entropien  $S^\ominus$  für EuO, TiO, Ti im festen sowie im gasförmigen Zustand und für Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Alle Angaben sind in J/mol·K angegeben.

Die Bildungsenthalpie  $\Delta H$  für die Reaktion  $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Ti} \longrightarrow 2 \text{EuO} + \text{TiO}$  ergibt sich mit den stöchiometrischen Koeffizienten bei der entsprechenden Temperatur aus den Standardbildungsenthalpien  $H^\ominus$  aus Tabelle G.1 zu [231–233]

$$\Delta H = 2 \cdot \Delta H_{\text{EuO}}^\ominus + \Delta H_{\text{TiO}}^\ominus - \Delta H_{\text{Eu}_2\text{O}_3}^\ominus - \Delta H_{\text{Ti}}^\ominus. \quad (\text{G.1})$$

Analog lässt sich die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  aus den freien Standard-Reaktionsenthalpien  $\Delta G^\ominus$  aus Tabelle G.2 berechnen zu

$$\Delta G = 2 \cdot \Delta G_{\text{EuO}}^\ominus + \Delta G_{\text{TiO}}^\ominus - \Delta G_{\text{Eu}_2\text{O}_3}^\ominus - \Delta G_{\text{Ti}}^\ominus. \quad (\text{G.2})$$

Auch die Entropieänderung  $\Delta S$  wird analog mit den Entropien  $S^\ominus$  der Verbindungen aus Tabelle G.3 berechnet zu

$$\Delta S = 2 \cdot S_{\text{EuO}}^\ominus + S_{\text{TiO}}^\ominus - S_{\text{Eu}_2\text{O}_3}^\ominus - S_{\text{Ti}}^\ominus. \quad (\text{G.3})$$

Diese drei für verschiedene Temperaturen berechneten thermodynamischen Größen für die Reaktion  $\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Ti} \longrightarrow 2 \text{EuO} + \text{TiO}$  sind im Haupttext in Tabelle 10.4 für die Reaktion mit festem Titan sowie in Tabelle 10.5 für die mit gasförmigem Ti zusammengefasst.

## H. Wachstum von EuO-Filmen mittels Sputtern auf diversen Substraten

Im Folgenden wird das Wachstum von EuO-Filmen mit der Sputtermethode, die in Kapitel 10 vorgestellt wurde, auf weitere Substrate neben (110)-orientiertem  $\text{YAlO}_3$  ausgeweitet. Die verwendeten Substrate listen die Tabellen 10.6 und 10.7 im Haupttext auf.

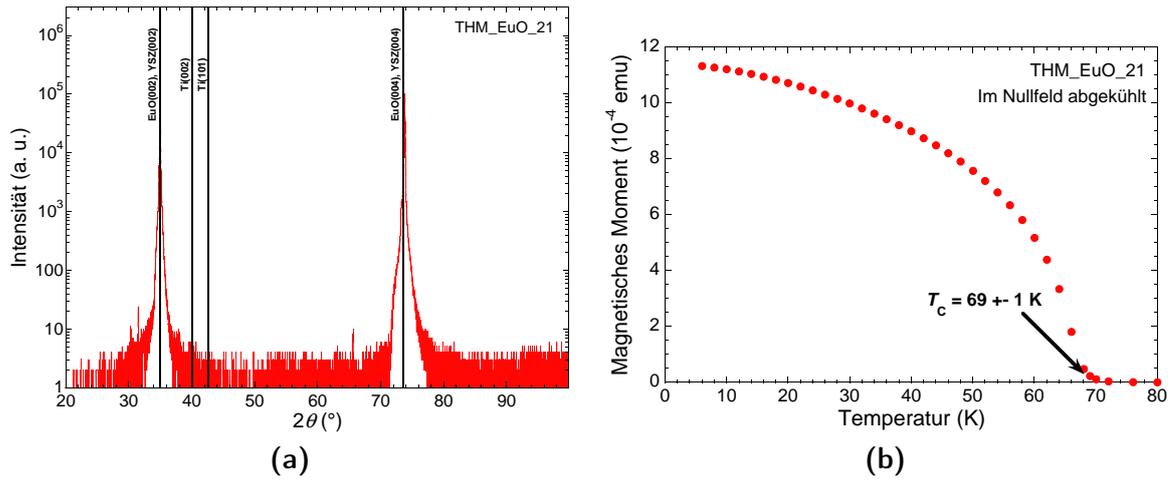
### Yttrium-stabilisiertes $\text{ZrO}_2$

Yttrium-stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  (YSZ) eignet sich zum Wachstum von EuO-Filmen besonders gut, da es die fast identischen kubischen Gitterparameter wie EuO besitzt. Dies hat allerdings den Nachteil, dass die Reflexe der Gitterebenen bei Röntgenstrukturanalysen von Film und Substrat fast identisch sind. Somit ist bei der Verwendung eines (001)-orientierten Substrats im  $\theta$ - $2\theta$ -Scan kein EuO-Film-Peak für (001)-orientiertes EuO zu erkennen. Abbildung H.1 (a) zeigt einen solchen  $\theta$ - $2\theta$ -Scan. Auch  $\varphi$ -Scans zum Nachweis der Epitaxie sind nicht möglich. Für ein epitaktisches Wachstum liegt die epitaktische Relation  $\text{YSZ}_{(001)} \parallel \text{EuO}_{(001)}$  mit  $\text{YSZ}_{[100]} \parallel \text{EuO}_{[100]}$  zugrunde. Um sicher zu gehen, dass auch wirklich EuO wächst, wurde die Curie-Temperatur bestimmt. Abbildung H.1 (b) zeigt die Abhängigkeit der spontanen Magnetisierung von der Temperatur. Daraus wurde die erwartete Curie-Temperatur von 69 K bestimmt. Mit der Ausnahme der nicht möglichen Röntgenstrukturanalyse der Filme eignet sich YSZ gut zum Wachstum von EuO-Filmen mittels sputtern, obwohl das Substrat als Sauerstoffquelle dient. So wurden z. B. von Sutarto *et al.* einige Monolagen EuO ohne Sauerstofffluss in der MBE gewachsen [198]. Da aber beim verwendeten Sputterverfahren zuerst  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  gesputtert wird, spielt dies keine Rolle.

### $\text{LiAlO}_2$

$\text{LiAlO}_2$  wurde bisher noch nicht für das Wachstum von EuO verwendet. Das tetragonale Substrat bietet im (001)-Schnitt eine bis auf 0,5 % identische Gitterkonstante. Abbildung H.2 (a) zeigt den  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines gesputterten Films. Man erkennt, dass selbst das Substrat nicht einkristallin ist. Neben dem zu erwartenden  $\text{LiAlO}_2(004)$ -Peak treten weitere Substrat-Peaks auf. Diese wurden durch eine Messung eines Substrats ohne Film identifiziert. Weiterhin wächst der EuO-Film nicht phasenrein auf. Es sind sowohl  $\text{EuO}(00l)$ - als auch  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ - oder  $\text{EuO}(111)$ -Peaks präsent. Aus der Polfigur, die in Abbildung H.2 (b) dargestellt ist, lässt sich schließen, dass eine

## H. Wachstum von EuO-Filmen mittels Sputtern auf diversen Substraten



**Abbildung H.1.:** (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines gesputterten EuO-Films auf einem (001)-orientierten YSZ-Substrat. Da außer den Substrat- und den Ti-Peaks keine weiteren erkennbar sind, ist der EuO-Film (001)-orientiert. (b) zeigt das magnetische Moment in Abhängigkeit der Temperatur, aus der die Curie-Temperatur von 69 K bestimmt wurde. Die Wachstumsparameter waren:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ :  $I_H = 3,5 \text{ A}$ , linke Sputterquelle mit  $x = 1,5 \text{ cm}$ , Fluss von Ar + 2%  $\text{H}_2$  2,0 SCCM,  $p = 0,05 \text{ mbar}$ ,  $P_{\text{rf}} = 50 \text{ W}$ ,  $t_D = 10 \text{ min}$ ; Ti: rechte Sputterquelle mit  $x = 2,0 \text{ cm}$ , Ar-Fluss 2,0 SCCM,  $p = 0,05 \text{ mbar}$ ,  $P_{\text{DC}} = 100 \text{ W}$ ,  $t_D = 6,3 \text{ min}$ .

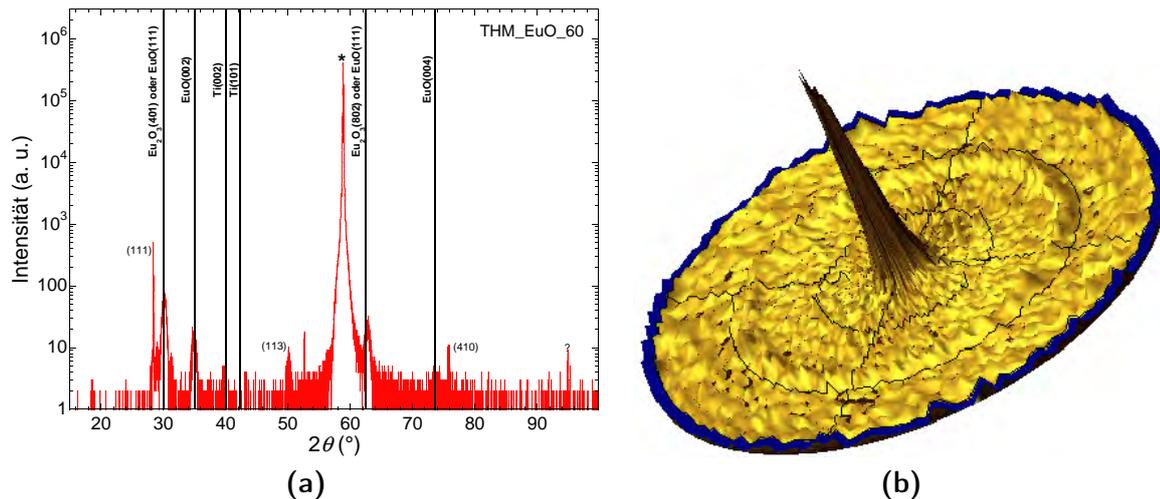
EuO(111)-Phase vorliegt, die in-plane beliebig orientiert ist. Im Fall einer epitaktischen EuO(111)-Phase wären bei  $\psi \approx 54^\circ$  drei Peaks im Abstand von  $\varphi = 120^\circ$  zu erwarten. Der Grund hierfür könnte in der Polykristallinität des Substrats liegen. Die Curie-Temperaturen der auf  $\text{LiAlO}_2$  gewachsenen Filme sind leicht reduziert. Für die oben genannte Probe beträgt sie 65 K.

### SrLaAlO<sub>4</sub>

Auf  $\text{SrLaAlO}_4$  konnte kein EuO-Film erfolgreich gewachsen werden. Es zeigt sich keine ferromagnetische Ordnung. XRD-Untersuchungen konnten aufgrund eines Defekts am Diffraktometer nicht durchgeführt werden.

### LaAlO<sub>3</sub>

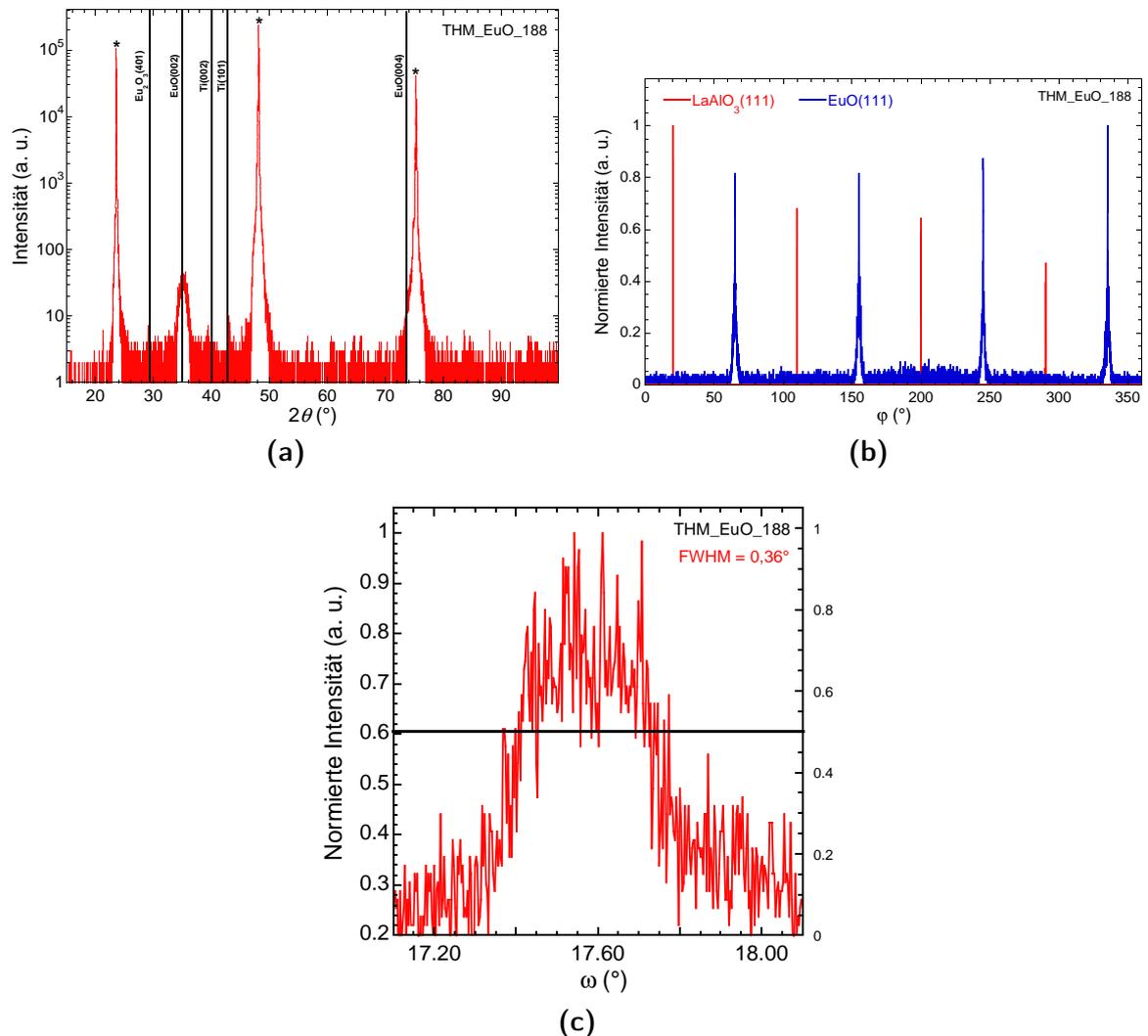
Auf  $\text{LaAlO}_3$  konnten epitaktische Filme hergestellt werden. Abbildung H.3 zeigt einen  $\theta$ - $2\theta$ -Scan (a) sowie  $\varphi$ -Scans (b) eines EuO-Films, der auf (001)-orientiertem  $\text{LaAlO}_3$  gewachsen wurde. Der erkennbare  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peak tritt aufgrund einer nicht ausreichenden Dicke des Ti-Cappings auf. Andere, nicht gezeigte  $\theta$ - $2\theta$ -Scans von EuO-Filmen, die auf  $\text{LaAlO}_3(001)$  gewachsen wurden, zeigen phasenreines EuO. Wie in



**Abbildung H.2.:** (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Scan einer gesputterten EuO-Probe auf  $\text{LiAlO}_2(001)$ . Es ist neben den  $\text{EuO}(00l)$ -Peaks auch ein  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ - oder  $\text{EuO}(111)$ -Peak sichtbar. Weiterhin ist das Substrat nicht einkristallin. Neben dem mit \* markierten  $(004)$ -Peak, der für  $(001)$ -orientiertes  $\text{LiAlO}_2$  zu erwarten ist, sind auch  $(111)$ ,  $(113)$ ,  $(410)$  und ein unbekannter Peak im  $\theta$ - $2\theta$ -Scan vorhanden. Zur Messung der in (b) dargestellten Polfigur wurde  $2\theta = 34,92^\circ$  eingestellt, was dem  $\text{EuO}(002)$ -Peak entspricht. Dies ergibt, wie zu erwarten ist, bei  $\psi = 0^\circ$  einen Peak. Im Bereich von  $\psi \approx 54^\circ$  ist ein Ring mit etwas erhöhter Intensität zu erkennen. Dies deutet auf eine in-plane beliebig orientierte  $\text{EuO}(111)$ -Phase hin. Die Wachstumsparameter waren:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ :  $I_H = 3,5 \text{ A}$ , linke Sputterquelle mit  $x = 1,5 \text{ cm}$ , Fluss von  $\text{Ar} + 2\% \text{ H}_2$   $2,0 \text{ SCCM}$ ,  $p = 0,05 \text{ mbar}$ ,  $P_{\text{rf}} = 50 \text{ W}$ ,  $t_D = 20 \text{ min}$ ; Ti: rechte Sputterquelle mit  $x = 2,0 \text{ cm}$ ,  $\text{Ar}$ -Fluss  $2,0 \text{ SCCM}$ ,  $p = 0,05 \text{ mbar}$ ,  $P_{\text{DC}} = 100 \text{ W}$ ,  $t_D = 5 \text{ min}$ . Der Heizer wurde direkt nach dem Ende der  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Deposition ausgeschaltet. Das Sputtern von Ti startete  $1,5 \text{ min}$  später.

Kapitel 10.2.5 gezeigt wurde, kann auch trotz der nicht vollständigen Reduktion des  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Films mittels  $\varphi$ -Scans auf die Epitaxie der EuO-Filme geschlossen werden. Die in Abbildung H.3 (b) gezeigten  $\varphi$ -Scans weisen die epitaktische Relation  $\text{LaAlO}_3(001) \parallel \text{EuO}(001)$  mit  $\text{LaAlO}_3[100] \parallel \text{EuO}[\bar{1}\bar{1}0]$  nach. Die EuO-Einheitszelle wächst also um  $45^\circ$  verdreht zum quadratischen Gitter auf.

Da die  $\text{LaAlO}_3$ -Substrate eine Zwillingsstruktur aufweisen [221], ist von relativ breiten Rocking Curves auszugehen. Abbildung H.3 (c) zeigt die Rocking Curve des  $\text{EuO}(002)$ -Peaks für die oben dargestellte Probe. Die Halbwertsbreite von  $0,36^\circ$  ist deutlich größer als die für das Wachstum auf  $\text{YAlO}_3(110)$ . Der ermittelte Wert liegt im Messbereich des verwendeten Philips X'Pert Diffraktometers, sodass hier von einer realen Halbwertsbreite ausgegangen werden kann. Auf die Messungen der Halbwertsbreite des Substrats wurde verzichtet, da diese deutlich schmaler sind als das Auflösungsvermögen des Philips X'Pert Diffraktometers.



**Abbildung H.3.:** (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines gesputterten EuO-Films auf LaAlO<sub>3</sub>(001). Es ist neben den mit \* markierten Substrat-Peaks und den EuO(00 $l$ )-Peaks ein wenig intensiver Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(401)-Peak sichtbar. Dieser ist auf eine unzureichend dicke Ti-Schicht zurückzuführen.  $\varphi$ -Scans in (b) in Verbindung mit nicht gezeigten Berechnungen in CaRIne zeigen die Epitaxie des Films. (c) zeigt die Rocking Curve des EuO(002)-Peaks, dessen Halbwertsbreite 0,36° beträgt. Die Wachstumsparameter waren: Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $I_H = 3,4$  A, linke Sputterquelle mit  $x = 1,5$  cm, Ar-Fluss 1,0 SCCM,  $p = 0,05$  mbar,  $P_{rf} = 50$  W,  $t_D = 2$  min; Ti: rechte Sputterquelle mit  $x = 3,0$  cm, Ar-Fluss 4,0 SCCM,  $p = 0,05$  mbar,  $P_{DC} = 40$  W,  $t_D = 1$  min.

Die Curie-Temperatur des gezeigten Films ist mit 64 K leicht erniedrigt. Aber aufgrund der geringen Sputterzeit von  $t_D = 2$  min ist eine Filmdicke im Bereich von etwa 2 nm zu erwarten. Die geringe Filmdicke und die große Gitterfehlpassung von 4,8 % können die Erniedrigung erklären.

## NSAT

Auf dem nicht sehr gebräuchlichen Substrat NSAT konnten ebenfalls epitaktische Filme hergestellt werden. Abbildung H.4 zeigt einen  $\theta$ - $2\theta$ -Scan (a) sowie  $\varphi$ -Scans (b) eines EuO-Films, der auf (001)-orientiertem NSAT gewachsen wurde. Der erkennbare  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peak tritt aufgrund einer nicht ausreichenden Dicke des Ti-Cappings auf. Analog zum Vorgehen bei  $\text{LaAlO}_3$  wurde ebenfalls durch  $\varphi$ -Scans, die in Abbildung H.4 (b) gezeigt sind, die Epitaxie des EuO-Films bewiesen. Hieraus ergibt sich die zu  $\text{LaAlO}_3$  analoge epitaktische Relation  $\text{NSAT}_{(001)} \parallel \text{EuO}_{(001)}$  mit  $\text{NSAT}_{[100]} \parallel \text{EuO}_{[1\bar{1}0]}$ .

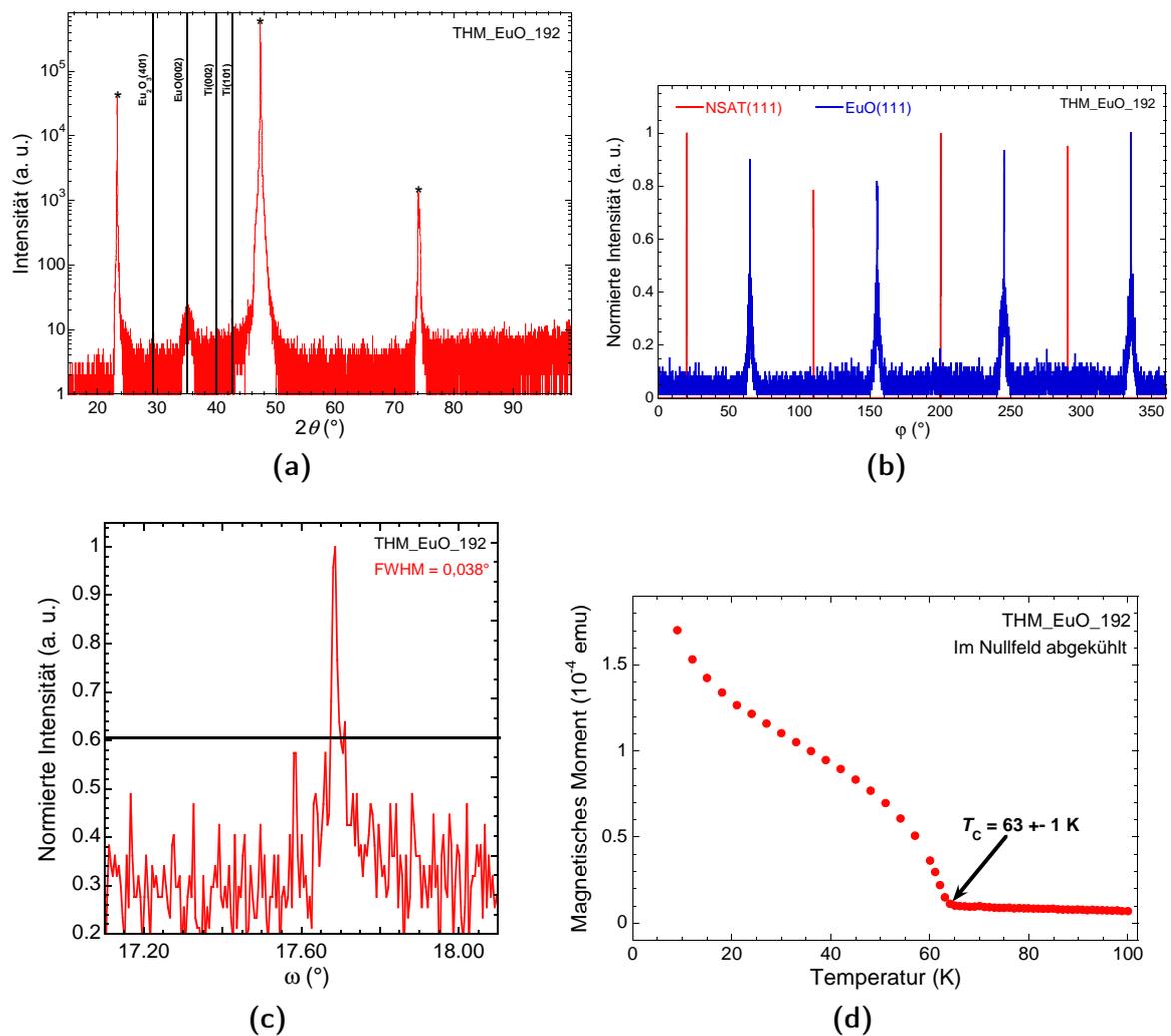
Abbildung H.4 (c) zeigt die Rocking Curve des  $\text{EuO}(002)$ -Peaks für die oben dargestellte Probe. Die Halbwertsbreite von  $0,038^\circ$  ist etwas breiter als die für das Wachstum auf  $\text{YAlO}_3$ . In Anbetracht der Gitterfehlpassung von 5,4 % ist dieser Wert aber als sehr gut einzustufen. Der ermittelte Wert liegt knapp oberhalb der minimal auflösbaren Halbwertsbreite des Philips X'Pert Diffraktometers.

Die Curie-Temperatur des gezeigten Films ist mit 63 K leicht erniedrigt (Abbildung H.4 (d)). Aber aufgrund der geringen Sputterzeit von  $t_D = 2$  min ist eine Filmdicke im Bereich von etwa 2 nm zu erwarten. Die geringe Filmdicke und die große Gitterfehlpassung von 5,4 % können die Erniedrigung erklären. Weiterhin ist in Abbildung H.4 (d) ein relativ großer paramagnetischer Hintergrund für Temperaturen oberhalb von  $T_C$  zu erkennen. Dieser wird durch die Nd-Ionen im Substrat verursacht. Da deren Konzentration aber nicht sehr groß ist, kann der ferromagnetische Übergang direkt abgelesen werden, was bei den Substraten  $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{DyScO}_3$  und  $\text{GdScO}_3$  nicht der Fall ist.

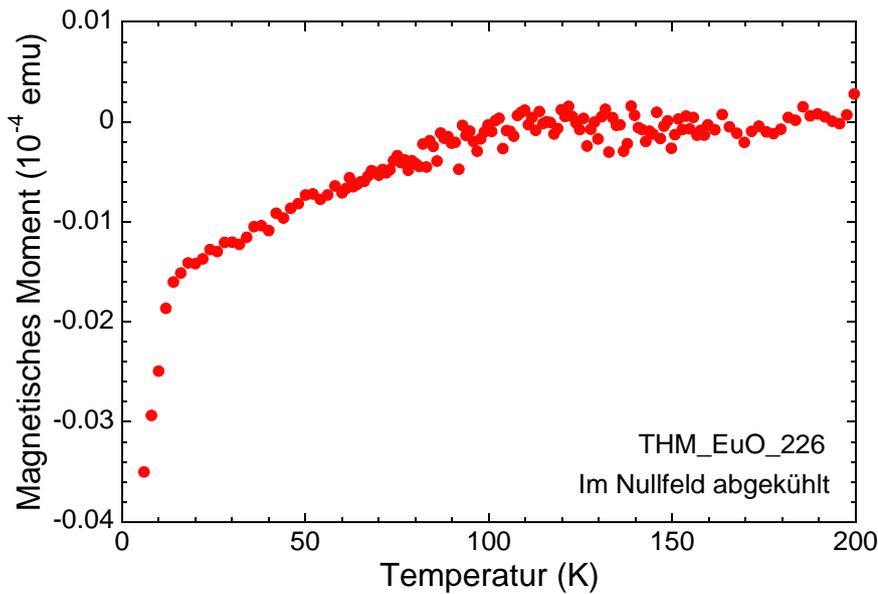
## SrLaGaO<sub>4</sub>

Für das Wachstum auf  $\text{SrLaGaO}_4$  kann keine Aussage über die kristallinen Eigenschaften der EuO-Filme getroffen werden. Die nötigen XRD-Messungen konnten aufgrund eines Defekts am Diffraktometer nicht durchgeführt werden. Aus den Messungen des magnetischen Moments in Abhängigkeit der Temperatur (Abbildung H.5) ergibt sich zwar eine ferromagnetische Ordnung, aber die Form der  $M(T)$ -Kurve lässt nicht auf das Vorhandensein von EuO schließen. Weiterhin sind die Absolutwerte des magnetischen Moments um zwei Größenordnungen kleiner als üblich. Insgesamt kann daher davon ausgegangen werden, dass kein phasenreiner EuO-Film vorliegt.

## H. Wachstum von EuO-Filmen mittels Sputtern auf diversen Substraten



**Abbildung H.4.:** (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines gesputterten EuO-Films auf NSAT(001). Es ist neben den mit \* markierten Substrat-Peaks und den EuO(00 $l$ )-Peaks ein wenig intensiver  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peak sichtbar. Dieser ist auf eine unzureichend dicke Ti-Schicht zurückzuführen.  $\varphi$ -Scans in (b) in Verbindung mit nicht gezeigten Berechnungen in CaRIne zeigen die Epitaxie des Films. Die unterschiedlichen Intensitäten der Peaks sind durch eine nicht gleichmäßige Ausleuchtung der Probe verursacht. (c) zeigt die Rocking Curve des EuO(002)-Peaks, dessen Halbwertsbreite  $0,038^\circ$  beträgt. Aus der in (d) dargestellten spontanen Magnetisierung ergibt sich eine Curie-Temperatur von 63 K. Die Wachstumsparameter waren:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ :  $I_H = 3,4$  A, linke Sputterquelle mit  $x = 1,5$  cm, Ar-Fluss 1,0 SCCM,  $p = 0,05$  mbar,  $P_{rf} = 50$  W,  $t_D = 2$  min; Ti: rechte Sputterquelle mit  $x = 3,0$  cm, Ar-Fluss 4,0 SCCM,  $p = 0,05$  mbar,  $P_{DC} = 40$  W,  $t_D = 1$  min.



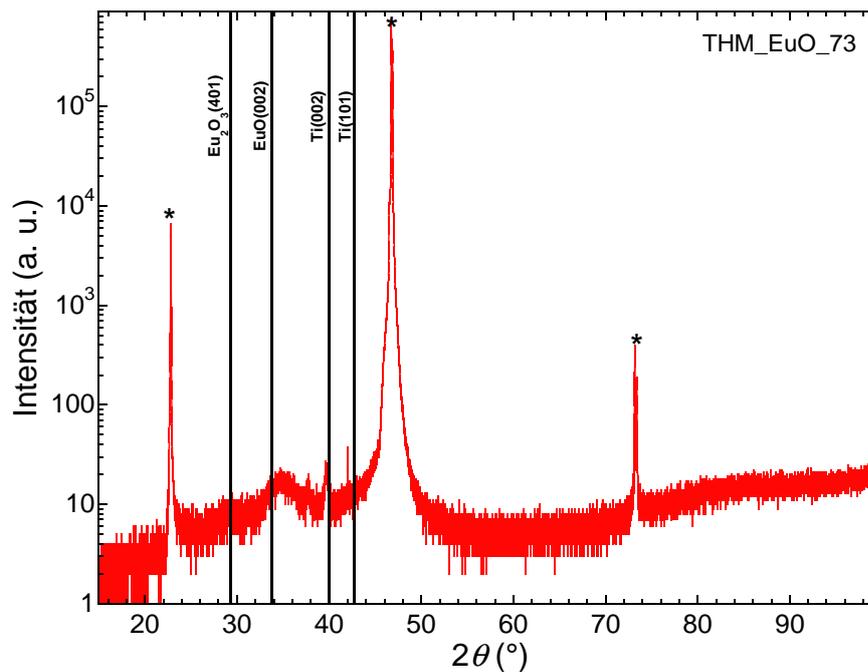
**Abbildung H.5.:** Messung des magnetischen Moments eines gesputterten  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Films mit Ti-Capping auf  $\text{SrLaGaO}_4$ . Die Wachstumsparameter waren:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ :  $I_H = 3,4$  A, linke Sputterquelle mit  $x = 1,5$  cm, Ar- und  $\text{O}_2$ -Fluss jeweils 2,0 SCCM,  $p = 0,05$  mbar,  $P_{rf} = 50$  W,  $t_D = 20$  min; Ti: rechte Sputterquelle mit  $x = 2,0$  cm, Ar-Fluss 4,0 SCCM,  $p = 0,05$  mbar,  $P_{DC} = 100$  W,  $t_D = 5$  min.

## LSAT

Auf LSAT konnten keine phasenreinen EuO-Filme gewachsen werden. Abbildung H.6 zeigt einen typischen  $\theta$ - $2\theta$ -Scans eines solchen Films. Weiterhin ergaben sich teilweise erniedrigte und teilweise erhöhte Curie-Temperaturen im Bereich von 60 K bis 100 K. Dies deutet auf eine La-Diffusion vom Substrat in den Film hin.

## NdGaO<sub>3</sub>

Von  $\text{NdGaO}_3$  sind Substrate in zwei verschiedenen Orientierungen für das Wachstum von EuO geeignet; der (001)- und der (110)-Schnitt. Für beide wurde jeweils EuO epitaktisch gewachsen. Für das Wachstum auf (110)-orientiertem  $\text{NdGaO}_3$  zeigt Abbildung H.7 den zugehörigen  $\theta$ - $2\theta$ -Scan, die  $\varphi$ -Scans und den Rocking Scan des  $\text{EuO}(002)$ -Peaks. Im  $\theta$ - $2\theta$ -Scan sind neben den Substrat-Peaks und dem  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peak aufgrund eines nicht genügend dicken Cappings nur  $\text{EuO}(00l)$ -Peaks vorhanden. Für die  $\varphi$ -Scans liegt eine analoge Situation wie bei (110)-orientiertem  $\text{YAlO}_3$  vor, da  $\text{NdGaO}_3$  dieselbe Kristallstruktur besitzt. Anhand der  $\varphi$ -Scans, die in Abbildung H.7 (b) gezeigt sind, kann auf die Epitaxie des Films mit der epitaktischen Relation  $\text{NdGaO}_3(110) \parallel \text{EuO}(001)$  mit  $\text{NdGaO}_3[001] \parallel \text{EuO}[\bar{1}\bar{1}0]$  geschlossen werden. Die Rocking Curve des  $\text{EuO}(002)$ -Peaks ist mit  $0,061^\circ$  etwas breiter als für Filme, die



**Abbildung H.6.:**  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines nicht phasenreinen EuO-Films gewachsen auf LSAT(001). Die Wachstumsparameter waren: Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $I_H = 3,5$  A, linke Sputterquelle mit  $x = 1,5$  cm, Fluss von Ar mit 2 vol% H<sub>2</sub> 2,0 SCCM,  $p = 0,05$  mbar,  $P_{rf} = 50$  W,  $t_D = 5$  min; Ti: rechte Sputterquelle mit  $x = 2,0$  cm, Ar-Fluss 2,0 SCCM,  $p = 0,05$  mbar,  $P_{DC} = 100$  W,  $t_D = 5$  min.

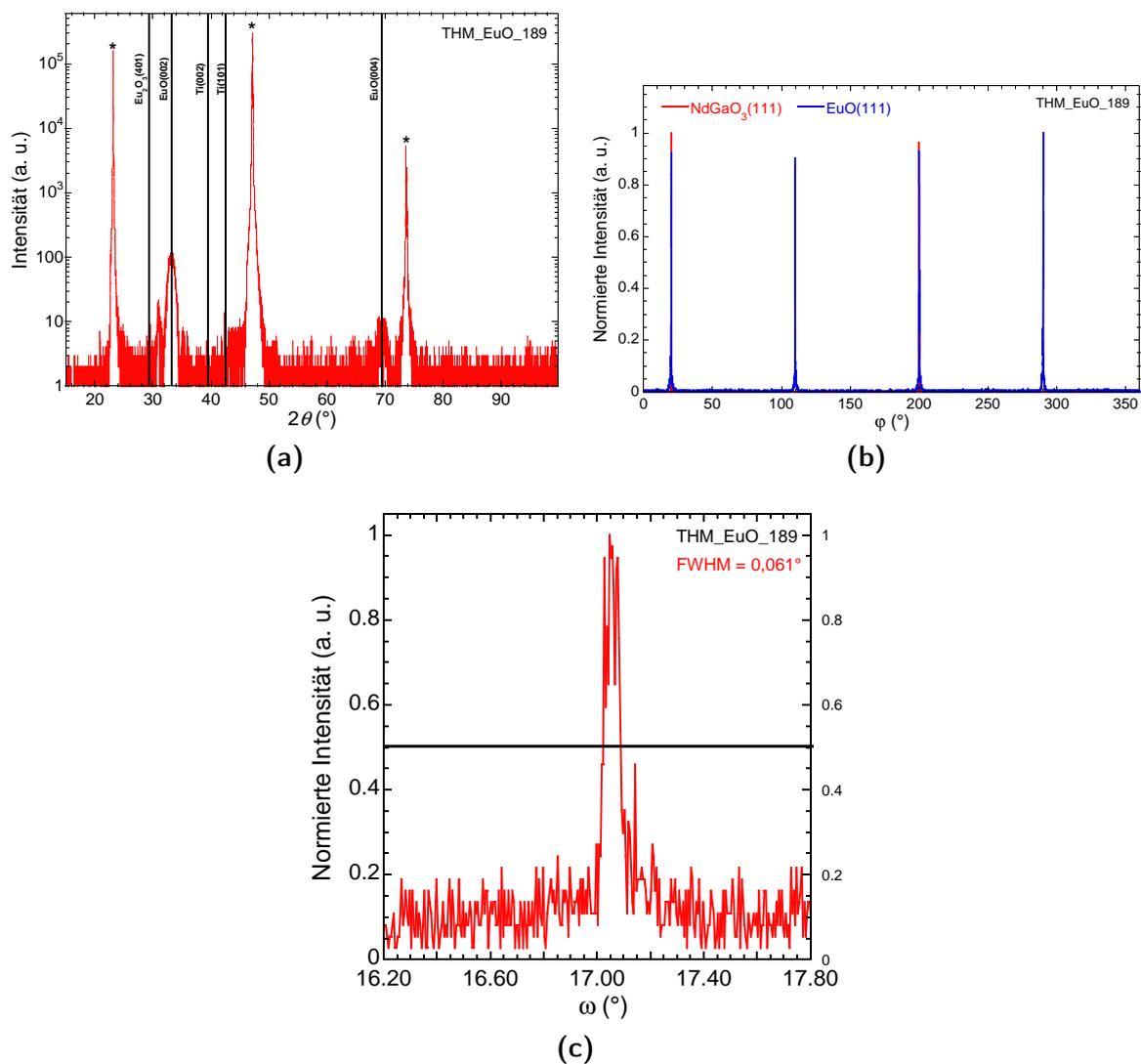
auf YAlO<sub>3</sub>(110) gewachsen wurden. In Anbetracht der großen Gitterfehlانpassung von 6,2% ist dies aber ein sehr schmaler Wert.

Für die gezeigte Probe konnte  $T_C$  leider nicht ermittelt werden aufgrund des großen paramagnetischen Signals des Substrats. Selbst eine Leermessung mit einem Substrat ähnlicher Größe leistete keine Abhilfe.

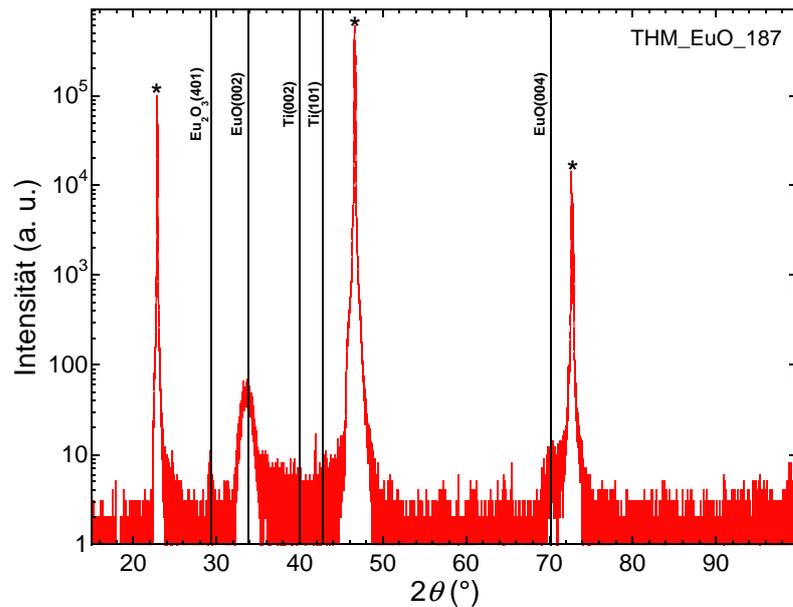
Für den (001)-Schnitt konnte kein abschließender  $\varphi$ -Scans aufgrund eines Defekts am Diffraktometer erstellt werden. Nichtgezeigte XRD-Messungen deuten aber darauf hin, dass EuO auch auf (001)-orientiertem NdGaO<sub>3</sub> epitaktisch aufwächst. Hierbei gilt die folgende epitaktische Relation: NdGaO<sub>3</sub>(001) || EuO(001) mit NdGaO<sub>3</sub>[100] || EuO[100]. Die Curie-Temperatur konnte ebenfalls nicht bestimmt werden aufgrund des zu großen paramagnetischen Hintergrunds des Substrats.

### SrTiO<sub>3</sub>

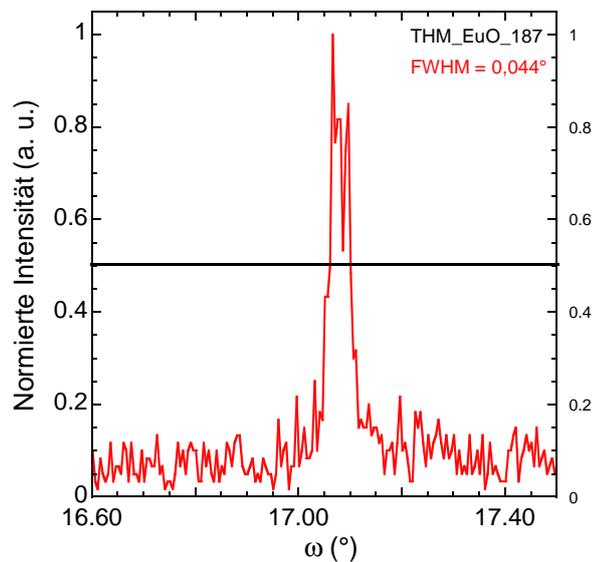
SrTiO<sub>3</sub> weist eine kubische Kristallstruktur auf. Trotz der großen Gitterfehlانpassung von 7,2% wächst EuO auf SrTiO<sub>3</sub>(001) epitaktisch. Abbildung H.8 zeigt für eine solche mittels Sputterdeposition hergestellte Probe einen  $\theta$ - $2\theta$ -, sowie einen Rocking Scans des EuO(002)-Peaks. Im  $\theta$ - $2\theta$ -Scan in (a) ist (001)-orientiertes EuO zu erkennen mit



**Abbildung H.7.:** (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines gesputterten EuO-Films auf (110)-orientiertem NdGaO<sub>3</sub>. Es ist neben den mit \* markierten Substrat-Peaks und den EuO(001)-Peaks ein wenig intensiver Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(401)-Peak sichtbar. Dieser ist auf eine unzureichend dicke Ti-Schicht zurückzuführen. Die beiden Peaks direkt um den EuO(002)-Peaks sind Dickenoszillationen.  $\varphi$ -Scans in (b) in Verbindung mit analogen Berechnungen zu YAlO<sub>3</sub>(110) in CaRIne zeigen die Epitaxie des Films. Die unterschiedlichen Intensitäten der Peaks sind durch eine nicht gleichmäßige Ausleuchtung der Probe verursacht. (c) zeigt die Rocking Curve des EuO(002)-Peaks, dessen Halbwertsbreite 0,061° beträgt. Die Wachstumsparameter waren: Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $l_H = 3,4$  Å, linke Sputterquelle mit  $x = 1,5$  cm, Ar-Fluss 1,0 SCCM,  $p = 0,05$  mbar,  $P_{rf} = 50$  W,  $t_D = 2$  min; Ti: rechte Sputterquelle mit  $x = 3,0$  cm, Ar-Fluss 4,0 SCCM,  $p = 0,05$  mbar,  $P_{DC} = 40$  W,  $t_D = 1$  min.



(a)

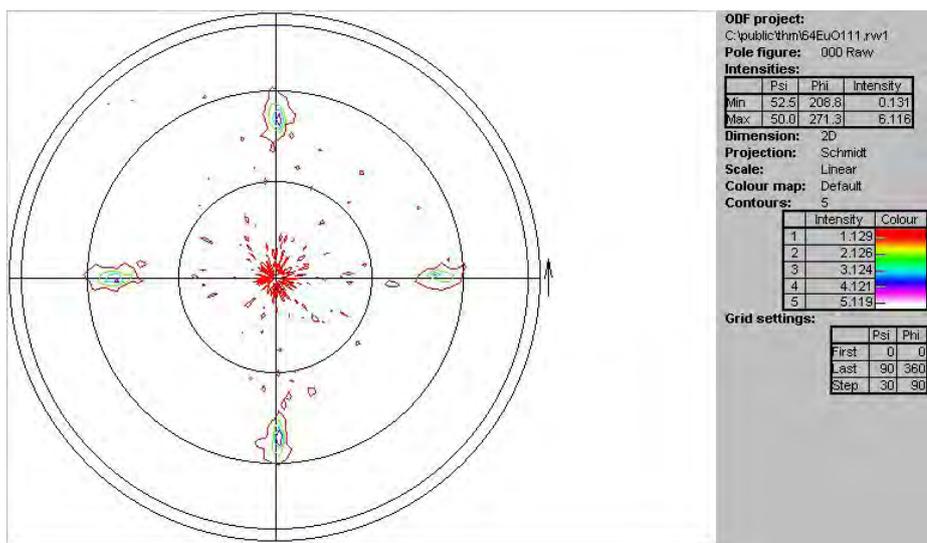


(b)

**Abbildung H.8.:** (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines gesputterten EuO-Films auf  $\text{SrTiO}_3(001)$ . Es ist neben den mit \* markierten Substrat-Peaks, den EuO(001)-Peaks und den Ti-Peaks ein wenig intensiver  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peak sichtbar. Dieser ist auf eine unzureichend dicke Ti-Schicht zurückzuführen. (b) Rocking Curve des EuO(002)-Peaks, dessen Halbwertsbreite  $0,044^\circ$  beträgt. Die Wachstumsparameter waren:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ :  $I_H = 3,4 \text{ A}$ , linke Sputterquelle mit  $x = 1,5 \text{ cm}$ , Ar-Fluss  $1,0 \text{ SCCM}$ ,  $p = 0,05 \text{ mbar}$ ,  $P_f = 50 \text{ W}$ ,  $t_D = 2 \text{ min}$ ; Ti: rechte Sputterquelle mit  $x = 3,0 \text{ cm}$ , Ar-Fluss  $4,0 \text{ SCCM}$ ,  $p = 0,05 \text{ mbar}$ ,  $P_{DC} = 40 \text{ W}$ ,  $t_D = 1 \text{ min}$ .

einem  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peak aufgrund eines zu dünnen Cappings. Die  $\varphi$ -Scans zeigen ein typisches Verhalten für die um  $45^\circ$  zum Substrat gedrehte Einheitszelle analog zu NSAT und  $\text{LaAlO}_3$ . Die Rocking Curve des  $\text{EuO}(002)$ -Peaks (Abbildung H.8 (b)) besitzt eine Halbwertsbreite von  $0,044^\circ$ , was für die große Gitterfehlانpassung sehr schmal ist.

An der in Abbildung H.8 gezeigten Probe konnte kein  $\varphi$ -Scan aufgrund des defekten Diffraktometers durchgeführt werden. Abbildung H.9 zeigt die Polfigur eines anderen  $\text{EuO}$ -Films, der auf  $\text{SrTiO}_3(001)$  gewachsen wurde. Hiermit wird das epitaktische Wachstum gezeigt. Mit dem nicht dargestellten Substrat-Scan ergibt sich die zu NSAT analoge epitaktische Relation  $\text{SrTiO}_3(001) \parallel \text{EuO}(001)$  mit  $\text{SrTiO}_3[100] \parallel \text{EuO}[\bar{1}\bar{1}0]$ .



**Abbildung H.9.:** Polfigur des  $\text{EuO}(111)$ -Peaks für einen epitaktischen  $\text{EuO}$ -Film gewachsen auf  $\text{SrTiO}_3(001)$ . Die Wachstumsparameter waren:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ :  $I_H = 3,5 \text{ A}$ , linke Sputterquelle mit  $x = 1,5 \text{ cm}$ , Fluss von Ar mit 2 vol%  $\text{H}_2$  2,0 SCCM,  $p = 0,05 \text{ mbar}$ ,  $P_{rf} = 50 \text{ W}$ ,  $t_D = 5 \text{ min}$ ; Ti: rechte Sputterquelle mit  $x = 2,0 \text{ cm}$ , Ar-Fluss 2,0 SCCM,  $p = 0,05 \text{ mbar}$ ,  $P_{DC} = 100 \text{ W}$ ,  $t_D = 5 \text{ min}$ .

Besonders auffällig beim Wachstum von Filmen auf  $\text{SrTiO}_3$  ist die niedrige maximal erreichbare Curie-Temperatur. So zeigt die in Abbildung H.8 vorgestellte Probe ein  $T_C$  von unter 10 K. Auch ein deutlich dickerer Film mit einer Depositionszeit von 5 min zeigt einen Wert von 16 K. Trotz des sehr dünnen Films im Bereich von etwa 1 – 3 nm ist eine so niedrige Curie-Temperatur nicht zu erwarten. Der dafür verantwortliche Mechanismus ist möglicherweise die große Gitterfehlانpassung.

## DyScO<sub>3</sub>

$\text{DyScO}_3$  weist die gleiche Kristallstruktur wie  $\text{YAlO}_3$  auf. Allerdings sind die Gitterkonstanten deutlich größer, sodass sich eine Gitterfehlانpassung von 8,6 % für den

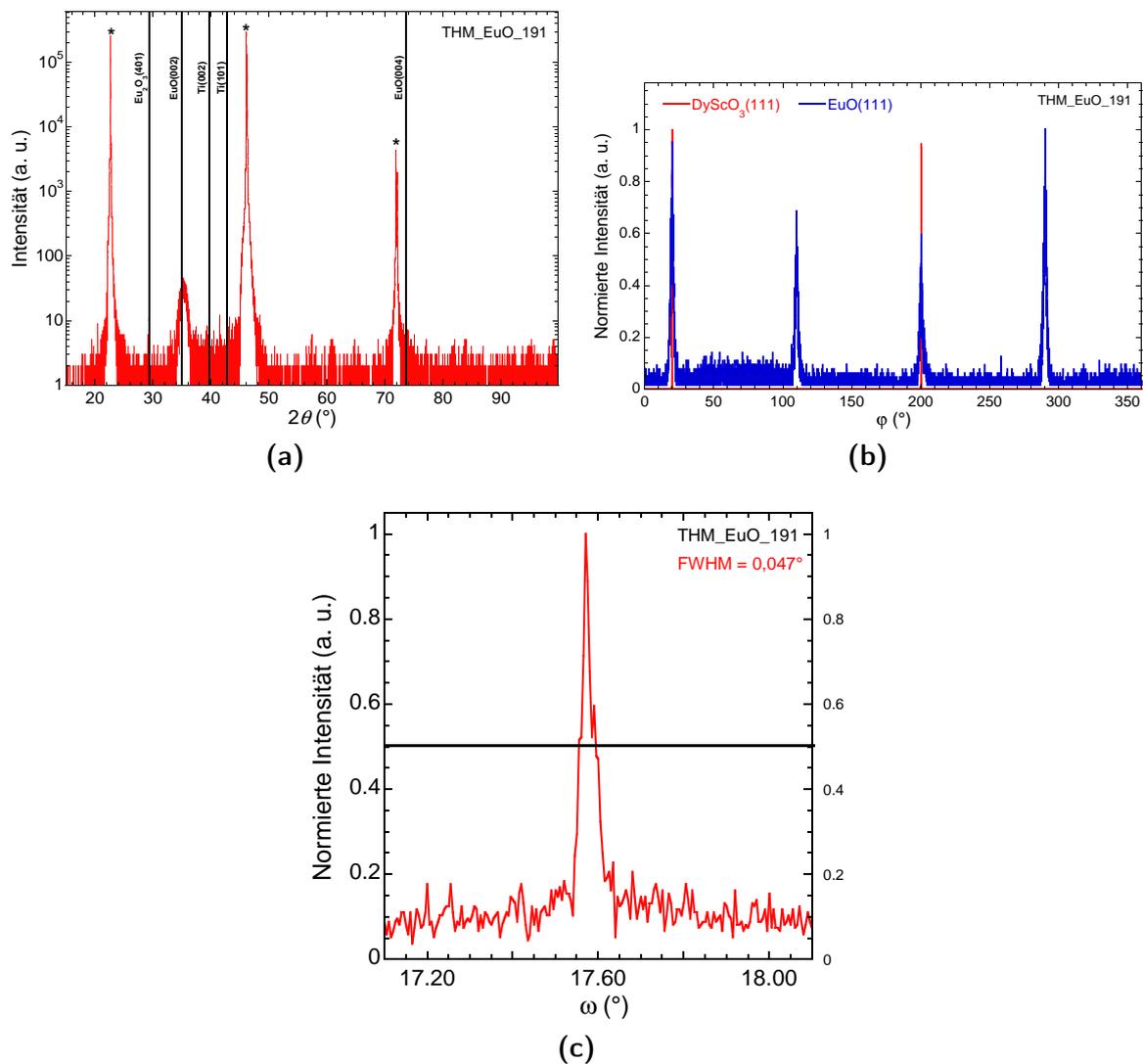
(110)-Schnitt zu EuO ergibt. Nichtsdestotrotz wächst gesputtertes EuO darauf epitaktisch, wie im  $\theta$ - $2\theta$ - und in den  $\varphi$ -Scans in den Abbildungen H.10 (a) und (b) zu erkennen ist. Wie bereits vorher erwähnt, ist der in (a) sichtbare  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peak durch ein unzureichend dickes Ti-Capping verursacht. Die trotzdem mögliche Bestimmung der Epitaxie ergibt das Wachstum von EuO in der epitaktischen Relation  $\text{DyScO}_3(110)\parallel\text{EuO}(001)$  mit  $\text{DyScO}_3[001]\parallel\text{EuO}[\bar{1}\bar{1}0]$ . Trotz der sehr großen Gitterfehlانpassung ergibt sich für die Halbwertsbreite der Rocking Curve ein Wert von nur  $0,047^\circ$  (Abbildung H.10 (c)).

Die Bestimmung von  $T_C$  war aufgrund des sehr großen paramagnetischen Moments des Substrats bei der oben gezeigten Probe analog zum Verhalten bei  $\text{NdGaO}_3$  nicht möglich. Mit einer Leermessung mit dem zum Wachstum verwendeten Substrat war bei einer Probe mit identischen Wachstumsparametern eine Curie-Temperatur von 64 K zu ermitteln. Aufgrund der sehr dünnen Filme und der großen Gitterfehlانpassung ist ein erniedrigter Wert zu erwarten.

### GdScO<sub>3</sub>

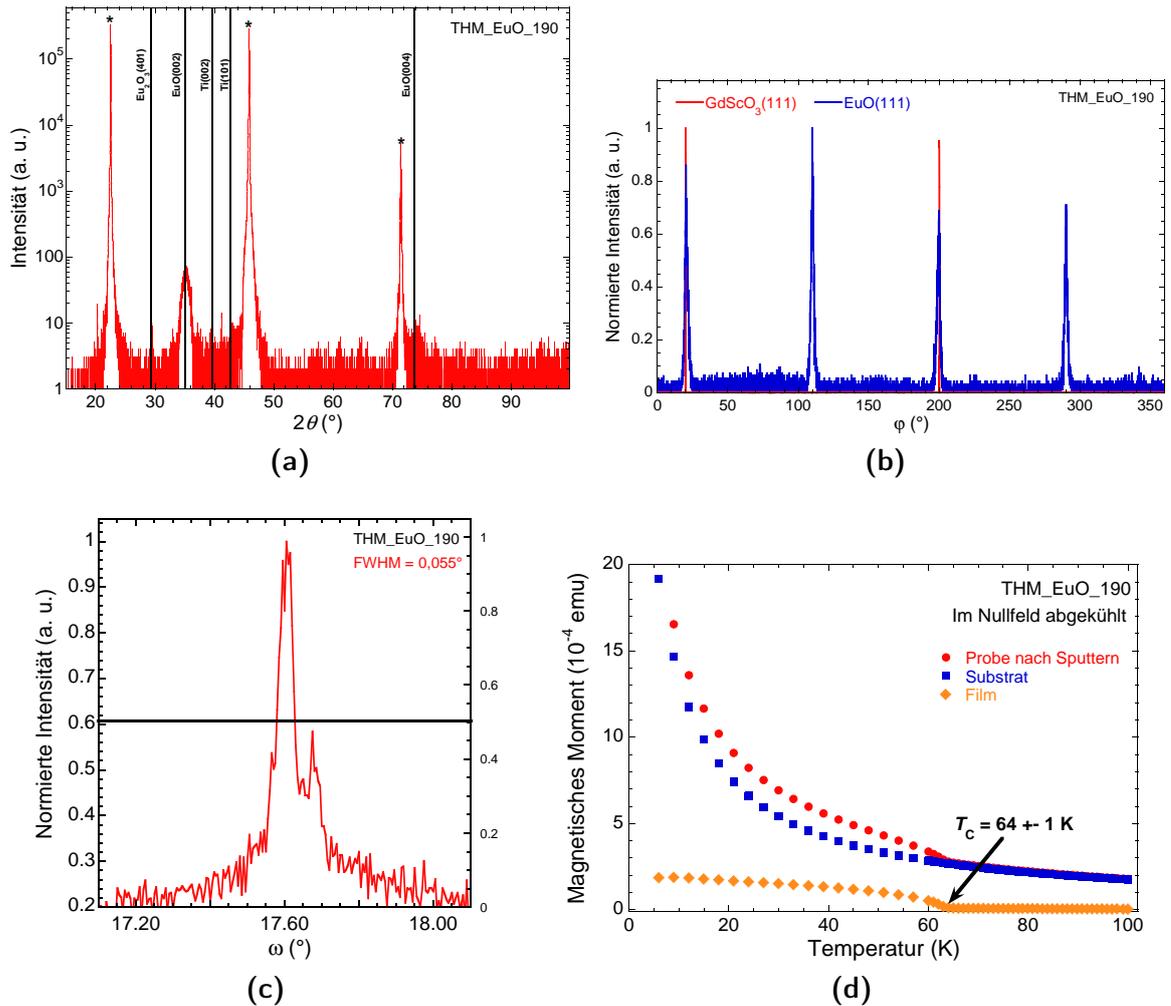
GdScO<sub>3</sub> weist die gleiche Kristallstruktur wie DyScO<sub>3</sub> auf, aber mit etwas anderen Gitterkonstanten. Die Gitterfehlانpassung von EuO zum (110)-Schnitt von GdScO<sub>3</sub> ist noch größer als bei DyScO<sub>3</sub> (9,0 %). Auf GdScO<sub>3</sub>(110) wächst gesputtertes EuO trotzdem epitaktisch, wie im  $\theta$ - $2\theta$ - und in den  $\varphi$ -Scans in den Abbildungen H.11 (a) und (b) zu erkennen ist. Der in (a) sichtbare  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peak ist ebenfalls wieder auf ein unzureichend dickes Ti-Capping zurückzuführen. Die trotzdem mögliche Bestimmung der Epitaxie ergibt das Wachstum von EuO in der epitaktischen Relation  $\text{GdScO}_3(110)\parallel\text{EuO}(001)$  mit  $\text{GdScO}_3[001]\parallel\text{EuO}[\bar{1}\bar{1}0]$ . Die Halbwertsbreite von  $0,055^\circ$  der Rocking Curve des  $\text{EuO}(002)$ -Peaks ist aufgrund der sehr großen Gitterfehlانpassung bemerkenswert gering (Abbildung H.11 (c)).

Die Bestimmung der Curie-Temperatur mithilfe von SQUID-Messungen ist bei der oben gezeigten Probe gelungen. Dazu wurde das Substrat vor dem Filmwachstum vermessen. Nach der Deposition wurde mit dem identischen Einbau und einer identischen Messsequenz erneut das magnetische Moment in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt und davon punktweise die erste Messung abgezogen. Wie in Abbildung H.11 (d) zu erkennen ist, beträgt das Filmsignal nur etwa 10 % des Gesamtsignals. Für den ermittelten Wert von  $T_C = 64$  K gilt zur Erklärung der Erniedrigung dieselbe Argumentation wie bei bei  $\text{LaAlO}_3$ , NSAT und  $\text{DyScO}_3$ .



**Abbildung H.10.:** (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines gesputterten EuO-Films auf  $\text{DyScO}_3(110)$ . Es ist neben den mit \* markierten Substrat-Peaks, den  $\text{EuO}(00l)$ -Peaks und den Ti-Peaks ein wenig intensiver  $\text{Eu}_2\text{O}_3(401)$ -Peak sichtbar. Dieser ist auf eine unzureichend dicke Ti-Schicht zurückzuführen.  $\varphi$ -Scans in (b) in Verbindung mit nicht gezeigten Berechnungen in CaRIne beweisen die Epitaxie des Films. Die unterschiedlichen Intensitäten der Peaks sind durch eine nicht gleichmäßige Ausleuchtung der Probe verursacht. (c) zeigt die Rocking Curve des  $\text{EuO}(002)$ -Peaks, dessen Halbwertsbreite  $0,047^\circ$  beträgt. Die Wachstumsparameter waren:  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ :  $I_H = 3,4 \text{ A}$ , linke Sputterquelle mit  $x = 1,5 \text{ cm}$ , Ar-Fluss  $1,0 \text{ SCCM}$ ,  $p = 0,05 \text{ mbar}$ ,  $P_{rf} = 50 \text{ W}$ ,  $t_D = 2 \text{ min}$ ; Ti: rechte Sputterquelle mit  $x = 3,0 \text{ cm}$ , Ar-Fluss  $4,0 \text{ SCCM}$ ,  $p = 0,05 \text{ mbar}$ ,  $P_{DC} = 40 \text{ W}$ ,  $t_D = 1 \text{ min}$ .

## H. Wachstum von EuO-Filmen mittels Sputtern auf diversen Substraten



**Abbildung H.11.:** (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Scan eines gesputterten EuO-Films auf GdScO<sub>3</sub>(110). Es ist neben den mit \* markierten Substrat-Peaks und den EuO(00 $l$ )-Peaks ein wenig intensiver Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(401)-Peak sichtbar. Dieser ist auf eine unzureichend dicke Ti-Schicht zurückzuführen.  $\varphi$ -Scans in (b) in Verbindung mit nicht gezeigten Berechnungen in CaRIne beweisen die Epitaxie des Films. Die unterschiedlichen Intensitäten der Peaks sind durch eine nicht gleichmäßige Ausleuchtung der Probe verursacht. (c) zeigt die Rocking Curve des EuO(002)-Peaks, dessen Halbwertsbreite 0,055° beträgt. In (d) ist die Ermittlung der Curie-Temperatur gezeigt. Hierzu wurde das magnetische Moment der Probe vor und nach der Filmdeposition im SQUID-Magnetometer gemessen und beide Kurven punktweise voneinander abgezogen. Im Differenzsignal, das der Filmmagnetisierung entspricht, ergibt sich ein  $T_C$  von 64 K. Die Wachstumsparameter waren: Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $I_H = 3,4$  A, linke Sputterquelle mit  $x = 1,5$  cm, Ar-Fluss 1,0 SCCM,  $p = 0,05$  mbar,  $P_{rf} = 50$  W,  $t_D = 2$  min; Ti: rechte Sputterquelle mit  $x = 3,0$  cm, Ar-Fluss 4,0 SCCM,  $p = 0,05$  mbar,  $P_{DC} = 40$  W,  $t_D = 1$  min.

## Literaturverzeichnis

- [1] The 2011 digital universe study: Extracting value from chaos, <http://www.emc.com/collateral/demos/microsites/emc-digital-universe-2011/index.htm>, letzter Aufruf 20.01.2013.
- [2] M. Hilbert und P. López, The world's technological capacity to store, communicate, and compute information, *Science* **332**, 60 (2011).
- [3] J. M. D. Coey, Magnetism and magnetic materials, Cambridge University Press, Cambridge; New York (2009).
- [4] [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2007/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007/), letzter Aufruf 20.01.2013.
- [5] A. M. Bratkovsky, Spintronic effects in metallic, semiconductor, metal-oxide and metal-semiconductor heterostructures, *Reports on Progress in Physics* **71**, 026502 (2008).
- [6] Proposal for the establishment and funding of transregional collaborative research center 80: From electronic correlations to functionality (2009).
- [7] A. Furrer, J. Mesot und T. Strässle, Neutron scattering in condensed matter physics, World Scientific, New Jersey [u. a.] (2009).
- [8] J. O. Dimmock, Optical properties of the europium chalcogenides, *IBM Journal of Research and Development* **14**, 301 (1970).
- [9] B. T. Matthias, R. M. Bozorth und J. H. Van Vleck, Ferromagnetic interaction in EuO, *Physical Review Letters* **7**, 160 (1961).
- [10] J. Als-Nielsen, O. W. Dietrich, W. Kunnmann und L. Passell, Critical behavior of the Heisenberg ferromagnets EuO and EuS, *Physical Review Letters* **27**, 741 (1971).
- [11] T. R. McGuire und M. W. Shafer, Ferromagnetic europium compounds, *Journal of Applied Physics* **35**, 984 (1964).
- [12] J. C. Suits und K. Lee, Giant magneto?optical Kerr effect in EuO, *Journal of Applied Physics* **42**, 3258 (1971).
- [13] K. Y. Ahn und M. W. Shafer, Relationship between stoichiometry and properties of EuO films, *Journal of Applied Physics* **41**, 1260 (1970).

- [14] G. Petrich, S. von Molnár und T. Penney, Exchange-induced autoionization in Eu-rich EuO, *Physical Review Letters* **26**, 885 (1971).
- [15] M. Shafer, J. Torrance und T. Penney, Relationship of crystal growth parameters to the stoichiometry of EuO as determined by I.R. and conductivity measurements, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **33**, 2251 (1972).
- [16] Y. Shapira, S. Foner und T. B. Reed, EuO. I. Resistivity and Hall effect in fields up to 150 kOe, *Physical Review B* **8**, 2299 (1973).
- [17] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo und Y. Tokura, Magnetic-field-induced metal-insulator phenomena in  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  with controlled charge-ordering instability, *Physical Review B* **53**, R1689 (1996).
- [18] Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka und A. Asamitsu, Competing instabilities and metastable states in  $(\text{Nd, Sm})_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ , *Physical Review Letters* **76**, 3184 (1996).
- [19] P. G. Steeneken, L. H. Tjeng, I. Elfimov, G. A. Sawatzky, G. Ghiringhelli, N. B. Brookes und D. Huang, Exchange splitting and charge carrier spin polarization in EuO, *Physical Review Letters* **88**, 047201 (2002).
- [20] A. Schmehl, V. Vaithyanathan, A. Herrnberger, S. Thiel, C. Richter, M. Liberati, T. Heeg, M. Röckerath, L. F. Kourkoutis, S. Mühlbauer, P. Böni, D. A. Müller, Y. Barash, J. Schubert, Y. Idzerda, J. Mannhart und D. G. Schlom, Epitaxial integration of the highly spin-polarized ferromagnetic semiconductor EuO with silicon and GaN, *Nature Materials* **6**, 882 (2007).
- [21] A. Melville, T. Mairoser, A. Schmehl, D. E. Shai, E. J. Monkman, J. W. Harter, T. Heeg, B. Holländer, J. Schubert, K. M. Shen, J. Mannhart und D. G. Schlom, Lutetium-doped EuO films grown by molecular-beam epitaxy, *Applied Physics Letters* **100**, 222101 (2012).
- [22] A. G. Swartz, J. Ciraldo, J. J. I. Wong, Y. Li, W. Han, T. Lin, S. Mack, J. Shi, D. D. Awschalom und R. K. Kawakami, Epitaxial EuO thin films on GaAs, *Applied Physics Letters* **97**, 112509 (2010).
- [23] S. Datta und B. Das, Electronic analog of the electro-optic modulator, *Applied Physics Letters* **56**, 665 (1990).
- [24] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip und B. J. van Wees, Fundamental obstacle for electrical spin injection from a ferromagnetic metal into a diffusive semiconductor, *Physical Review B* **62**, R4790 (2000).
- [25] M. W. Shafer und T. R. McGuire, Studies of Curie-point increases in EuO, *Journal of Applied Physics* **39**, 588 (1968).
- [26] M. R. Oliver, J. A. Kafalas, J. O. Dimmock und T. B. Reed, Pressure dependence of the electrical resistivity of EuO, *Physical Review Letters* **24**, 1064 (1970).

- [27] K. Lee und J. Suits, Enhanced ferromagnetic exchange in EuO films doped with Eu and non-magnetic ions, *Physics Letters A* **34**, 141 (1971).
- [28] J. C. Suits, K. Lee, H. F. Winters, P. B. P. Phipps und D. F. Kyser, Annealing study of EuO films doped with iron and europium, *Journal of Applied Physics* **42**, 1777 (1971).
- [29] J. W. Coburn und K. Lee, Sputter deposition of EuO thin films, *Journal of Applied Physics* **42**, 5903 (1971).
- [30] M. R. Oliver, J. O. Dimmock, A. L. McWhorter und T. B. Reed, Conductivity studies in europium oxide, *Physical Review B* **5**, 1078 (1972).
- [31] Y. Capiomont, Nguyen-Van-Dang, O. Massenet und B. Chakraverty, Electrical conductivity in EuO films with large excess of europium, *Solid State Communications* **10**, 679 (1972).
- [32] T. Penney, M. W. Shafer und J. B. Torrance, Insulator-metal transition and long-range magnetic order in EuO, *Physical Review B* **5**, 3669 (1972).
- [33] O. Massenet, Y. Capiomont und Nguyen-Van-Dang, Effects of high nonstoichiometry on EuO properties, *Journal of Applied Physics* **45**, 3593 (1974).
- [34] C. Llinares, J. P. Desfours, J. P. Nadai, C. Godart, A. Percheron und J. C. Achard, Electrical transport properties of EuO single crystal in relation with growth parameters, *Physica Status Solidi (A)* **25**, 185 (1974).
- [35] B. Laks und C. E. T. Gonçalves da Silva, Metal-insulator transition in Eu-rich EuO, *Physical Review Letters* **36**, 1204 (1976).
- [36] M. Lubecka, J. Spalek und A. Wegrzyn, Temperature dependence of carrier concentration and magnetic susceptibility of EuO doped with Eu, *Physica B+C* **86–88**, 995 (1977).
- [37] M. Helten, P. Grünberg und W. Zinn, Optical investigations of Eu-rich EuO near the absorption edge, *Physica B+C* **89**, 63 (1977).
- [38] M. Tominaga und N. Ohata, A model for the insulator-metal transition in Eu-rich EuO, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **5**, 196 (1977).
- [39] A. Mauger, C. Godart, M. Escorne, J. Achard und J. Desfours, Magnetic properties and instability phenomena in doped EuO, *Journal de Physique* **39**, 9 (1978).
- [40] A. A. Samokhvalov, A. F. Gunichev, B. A. Gizhevskii, N. N. Loshkareva, N. M. Chebotaev und N. A. Viglin, Nonstoichiometric EuO films with an elevated Curie temperature, *Soviet Physics – Solid State* **20**, 519 (1978).
- [41] A. Mauger und C. Godart, Metal-insulator transition in Eu rich EuO, *Solid State Communications* **35**, 785 (1980).

- [42] M. Lubecka und A. Wegrzyn, The diffusion of oxygen vacancies and electrical properties of EuO thin films doped with Eu, *Vacuum* **37**, 111 (1987).
- [43] A. Borukhovich, V. Bamburov und A. Sidorov, Magnetic heterogeneity effects in EuO-based phases, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **73**, 106 (1988).
- [44] T. J. Konno, N. Ogawa, K. Wakoh, K. Sumiyama und K. Suzuki, Synthesis and magnetic properties of non-equilibrium Eu-rich EuO thin films, *Japanese Journal of Applied Physics* **35**, 6052 (1996).
- [45] P. Sinjukow und W. Nolting, Metal-insulator transition in EuO, *Physical Review B* **68**, 125107 (2003).
- [46] T. Matsumoto, K. Yamaguchi, M. Yuri, K. Kawaguchi, N. Koshizaki und K. Yamada, Preparation of Gd-doped  $\text{EuO}_{1-x}$  thin films and the magnetic and magneto-transport properties, *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, 6017 (2004).
- [47] P. Sinjukow und W. Nolting, Fully self-consistent determination of transport properties in Eu-rich EuO, *Physical Review B* **69**, 214432 (2004).
- [48] X. Wang, P. Liu, K. Fox, J. Tang, J. Colon Santana, K. Belashchenko, P. Dowben und Y. Sui, Effects of Gd doping and oxygen vacancies on the properties of EuO films prepared via pulsed laser deposition, *IEEE Transactions on Magnetics* **46**, 1879 (2010).
- [49] M. Barbagallo, N. D. M. Hine, J. F. K. Cooper, N. Steinke, A. Ionescu, C. H. W. Barnes, C. J. Kinane, R. M. Dalgliesh, T. R. Charlton und S. Langridge, Experimental and theoretical analysis of magnetic moment enhancement in oxygen-deficient EuO, *Physical Review B* **81**, 235216 (2010).
- [50] M. Barbagallo, T. Stollenwerk, J. Kroha, N. Steinke, N. D. M. Hine, J. F. K. Cooper, C. H. W. Barnes, A. Ionescu, P. M. D. S. Monteiro, J. Kim, K. R. A. Ziebeck, C. J. Kinane, R. M. Dalgliesh, T. R. Charlton und S. Langridge, Thickness-dependent magnetic properties of oxygen-deficient EuO, *Physical Review B* **84**, 075219 (2011).
- [51] T. Yamasaki, K. Ueno, A. Tsukazaki, T. Fukumura und M. Kawasaki, Observation of anomalous Hall effect in EuO epitaxial thin films grown by a pulse laser deposition, *Applied Physics Letters* **98**, 082116 (2011).
- [52] S. G. Altendorf, A. Efimenko, V. Oliana, H. Kierspel, A. D. Rata und L. H. Tjeng, Oxygen off-stoichiometry and phase separation in EuO thin films, *Physical Review B* **84**, 155442 (2011).
- [53] P. Liu und J. Tang, Antiferromagnetic coupling in  $\text{EuO}_{1-x}$ , *Physical Review B* **85**, 224417 (2012).

- [54] K. Y. Ahn und T. R. McGuire, Magnetic and magneto-optic properties of EuO films doped with trivalent rare-earth oxide, *Journal of Applied Physics* **39**, 5061 (1968).
- [55] F. Meier, Temperature dependence of spin polarization of photoelectrons emitted from doped EuO, *Physica B+C* **86–88**, 1197 (1977).
- [56] H. Miyazaki, H. J. Im, K. Terashima, S. Yagi, M. Kato, K. Soda, T. Ito und S. Kimura, La-doped EuO: A rare earth ferromagnetic semiconductor with the highest Curie temperature, *Applied Physics Letters* **96**, 232503 (2010).
- [57] P. Liu, J. Tang, J. A. Colón Santana, K. D. Belashchenko und P. A. Dowben, Ce-doped EuO: Magnetic properties and the indirect band gap, *Journal of Applied Physics* **109**, 07C311 (2011).
- [58] A. A. Samokhvalov, T. I. Arbuzova, V. S. Babushkin, B. A. Gizhevskii, N. N. Efremova, M. I. Simonova und N. M. Chebotaev, Ferromagnetic semiconductors of  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}$  composition with elevated Curie temperatures, *Soviet Physics – Solid State* **18**, 1655 (1976).
- [59] A. A. Samokhvalov, B. A. Gizhevskii, M. I. Simonova und N. I. Solin, Nonmetal-metal transition in  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ , *Soviet Physics – Solid State* **14**, 230 (1972).
- [60] A. A. Samokhvalov, T. I. Arbuzova, M. I. Simonova und L. D. Fal'kovskaya, Magnetic impurity states in  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$ , *Soviet Physics – Solid State* **15**, 2459 (1974).
- [61] C. Godart, A. Mauger, J. P. Desfours und J. C. Achard, Physical properties of EuO versus electronic concentrations, *Le Journal de Physique Colloques* **41**, 10 (1980).
- [62] A. Mauger, M. Escorne, C. Godart, J. Desfours und J. Achard, Magnetic properties of Gd doped EuO single crystals, *Le Journal de Physique Colloques* **41**, 3 (1980).
- [63] H. Ott, S. J. Heise, R. Sutarto, Z. Hu, C. F. Chang, H. H. Hsieh, H. Lin, C. T. Chen und L. H. Tjeng, Soft x-ray magnetic circular dichroism study on Gd-doped EuO thin films, *Physical Review B* **73**, 094407 (2006).
- [64] R. Sutarto, S. G. Altendorf, B. Coloru, M. Moretti Sala, T. Haupricht, C. F. Chang, Z. Hu, C. Schüßler-Langeheine, N. Hollmann, H. Kierspel, J. A. Mydosh, H. H. Hsieh, H. Lin, C. T. Chen und L. H. Tjeng, Epitaxy, stoichiometry, and magnetic properties of Gd-doped EuO films on YSZ (001), *Physical Review B* **80**, 085308 (2009).
- [65] T. Mairoser, A. Schmehl, A. Melville, T. Heeg, L. Canella, P. Böni, W. Zander, J. Schubert, D. E. Shai, E. J. Monkman, K. M. Shen, D. G. Schlom und J. Mannhart, Is there an intrinsic limit to the charge-carrier-induced increase of the Curie temperature of EuO?, *Physical Review Letters* **105**, 257206 (2010).

- [66] T. Mairoser, A. Schmehl, A. Melville, T. Heeg, W. Zander, J. Schubert, D. E. Shai, E. J. Monkman, K. M. Shen, T. Z. Regier, D. G. Schlom und J. Mannhart, Influence of the substrate temperature on the Curie temperature and charge carrier density of epitaxial Gd-doped EuO films, *Applied Physics Letters* **98**, 102110 (2011).
- [67] S. G. Altendorf, N. Hollmann, R. Sutarto, C. Caspers, R. C. Wicks, Y. Chin, Z. Hu, H. Kierspel, I. S. Elfimov, H. H. Hsieh, H. Lin, C. T. Chen und L. H. Tjeng, Spectroscopic observation of strain-assisted  $T_C$  enhancement in EuO upon Gd doping, *Physical Review B* **85**, 081201 (2012).
- [68] J. A. Colón Santana, P. Liu, X. Wang, J. Tang, S. R. McHale, D. Wooten, J. W. McClory, J. C. Petrosky, J. Wu, R. Palai, Y. B. Losovjy und P. A. Dowben, The local metallicity of gadolinium doped compound semiconductors, *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 445801 (2012).
- [69] R. J. Gambino, R. R. Ruf und P. Fumagalli, The role of vacancies in the magnetic and magneto-optic properties of Tb-doped EuO and EuS films, *Journal of Applied Physics* **73**, 6109 (1993).
- [70] K. Y. Ahn, Increase of Curie temperature in EuO films by Fe doping, *Applied Physics Letters* **17**, 347 (1970).
- [71] K. Y. Ahn, K. N. Tu und W. Reuter, Preparation and structure of Fe-doped EuO films, *Journal of Applied Physics* **42**, 1769 (1971).
- [72] T. Mairoser, Untersuchung des Dotierverhaltens epitaktischer EuO-Filme, Diplomarbeit, Universität Augsburg (2009).
- [73] N. J. C. Ingle und I. S. Elfimov, Influence of epitaxial strain on the ferromagnetic semiconductor EuO: First-principles calculations, *Physical Review B* **77**, 121202 (2008).
- [74] H. Severin, Sputtern, *Physik in unserer Zeit* **17**, 71 (1986).
- [75] K. Lee und J. C. Suits, Reduction of ferromagnetic exchange with lattice dilation in EuO, *Journal of Applied Physics* **41**, 954 (1970).
- [76] E. Bousquet, N. A. Spaldin und P. Ghosez, Strain-induced ferroelectricity in simple rocksalt binary oxides, *Physical Review Letters* **104**, 037601 (2010).
- [77] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg, München [u. a.] (2006).
- [78] M. Ohring, Materials science of thin films deposition and structure, Academic Press, San Diego, CA (2002).
- [79] K. Wasa, M. Kitabatake und H. Adachi, Thin film materials technology: sputtering of compound materials, William Andrew Publishing; Springer, Norwich, NY; Heidelberg (2004).

- [80] G. Kienel und K. Röhl (Herausgeber), Vakuumbeschichtung 2, Verfahren und Anlagen, VDI-Verlag, Düsseldorf (1995).
- [81] R. A. Haefler, Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie: Teil 1: Beschichtungen von Oberflächen, Springer, Berlin; Heidelberg (1987).
- [82] MeiVac Inc., 5830 Hellyer Avenue, San Jose, CA 95138, USA.
- [83] A. Schmehl, Lecture Notes: Physics of Thin Films, SS 2011, Universität Augsburg (2011).
- [84] S. Hunklinger, Festkörperphysik, Oldenbourg, München; Wien (2007).
- [85] A. Weiss und H. Witte, Kristallstruktur und chemische Bindung, Verlag Chemie, Weinheim [u. a.] (1983).
- [86] H. Schürmann, Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden, Springer, Berlin [u. a.] (2007).
- [87] Y. Shapira und T. B. Reed, Elastic constants, compressibilities and Debye temperatures of the Eu<sup>2+</sup>chalcogenides, *AIP Conference Proceedings* **5**, 837 (1972).
- [88] International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Blvd., Newtown Square, PA 19073-3273, USA.
- [89] Software CaRIne Crystallography, attn: Mr Cyrille Boudias, 17, rue du Moulin du Roy, 60300 Senlis, Frankreich.
- [90] C. Giacovazzo (Herausgeber), Fundamentals of crystallography, Oxford University Press, Oxford; New York (2011).
- [91] PANalytical GmbH, Nürnberger Str. 113, 34123 Kassel-Waldau.
- [92] J. Daillant und A. Gibaud, X-ray and neutron reflectivity: principles and applications, Springer, Berlin (2009).
- [93] L. G. Parratt, Surface studies of solids by total reflection of X-Rays, *Physical Review* **95**, 359 (1954).
- [94] M. Tolan, X-ray scattering from soft-matter thin films: materials science and basic research, Springer, Berlin; New York (1999).
- [95] Parratt32, Version 1.6 von C. Braun, HMI Berlin.
- [96] Plot.py, entwickelt von A. Glavic: <http://sourceforge.net/projects/plotpy/>, letzter Aufruf 20.01.2013.
- [97] W. Buckel und R. Kleiner, Supraleitung: Grundlagen und Anwendungen, Wiley-VCH, Weinheim (2004).
- [98] Quantum Design, Inc., 6325 Lusk Boulevard, San Diego, CA 92121-3733, USA.

- [99] E. Fermi, Motion of neutrons in hydrogenous substances, *Ricerca Scientifica* **7**, 13 (1936).
- [100] B. T. M. Willis und C. J. Carlile, Experimental neutron scattering, Oxford University Press, Oxford; New York (2009).
- [101] A. J. Dianoux, G. H. Lander und I. Laue-Langevin, Neutron data booklet, Old City, Philadelphia, PA (2003).
- [102] R. J. Harrison, Neutron diffraction of magnetic materials, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **63**, 113 (2006).
- [103] SwissNeutronics AG, Bruehlstr. 28, 5313 Klingnau, Schweiz.
- [104] V. Haak, S. Maus, M. Korte und H. Lühr, Das Erdmagnetfeld – Beobachtung und Überwachung: SPEZIAL: GEOPHYSIK, *Physik in unserer Zeit* **34**, 218 (2003).
- [105] J. Untiedt, Das Magnetfeld der Erde, *Physik in unserer Zeit* **4**, 145 (1973).
- [106] R. Kampmann, M. Haese-Seiller, V. Kudryashov, B. Nickel, C. Daniel, W. Fenzl, A. Schreyer, E. Sackmann und J. Rädler, Horizontal ToF-neutron reflectometer REFSANS at FRM-II Munich/Germany: First tests and status, *Physica B: Condensed Matter* **385–386**, 1161 (2006).
- [107] VAb Vakuum-Anlagenbau GmbH, Marie-Curie-Str. 11, 25337 Elmshorn.
- [108] SCHOTT Technical Glass Solutions GmbH, Otto-Schott-Str. 13, 07745 Jena.
- [109] tectra GmbH, Reuterweg 65, 60323 Frankfurt am Main.
- [110] Schneider Electric GmbH, Gothaer Str. 29, 40880 Ratingen.
- [111] BAUR Antriebe und Regelungen, Rainer-Haungs-Str. 6, 77933 Lahr.
- [112] Bei Viton handelt es sich um eine Warenbezeichnung für ein Fluorelastomer der Firma DuPont.
- [113] SEW-EURODRIVE GmbH & Co. KG, Ernst-Blickle-Str. 42, 76646 Bruchsal.
- [114] EDWARDS GmbH, Ammerthalstr. 36, 85551 Kirchheim.
- [115] Pfeiffer Vacuum GmbH, Berliner Str. 43, 35614 Asslar.
- [116] VAT Vakuumventile AG, Seelistr. 1, 9469 Haag, Schweiz.
- [117] IMPAC Infrared GmbH, Kleyerstr. 90, 60326 Frankfurt am Main.
- [118] Moxa Europe GmbH, Einsteinstr. 7, 85716 Unterschleißheim.
- [119] INFICON GmbH, Bonner Str. 498, 50968 Köln (deutsche Niederlassung).
- [120] MKS Instruments Deutschland GmbH, Schatzbogen 43, 81829 München.
- [121] TDK-Lambda Germany GmbH, Karl-Bold-Str. 40, 77855 Achern.

- [122] KOLTER ELECTRONIC, Steinstr. 22, 50374 Erftstadt.
- [123] HÜTTINGER Elektronik GmbH + Co. KG, Bötzing Str. 80, 79111 Freiburg.
- [124] National Instruments Germany GmbH, Ganghoferstr. 70 b, 80339 München.
- [125] Plano GmbH, Ernst-Befort-Str. 12, 35578 Wetzlar.
- [126] ESK Ceramics GmbH & Co. KG, Max-Schaidhauf-Str. 25, 87437 Kempten.
- [127] Zaber Technologies Inc., 1st Floor, 1777 West 75th Ave, Vancouver, British Columbia, Canada, V6P 6P2.
- [128] Carbon-Werke Weißgerber GmbH & Co KG, Albert-Einstein-Str. 2-4, 86757 Wallerstein.
- [129] DR. JOHANNES HEIDENHAIN GmbH, Dr.-Johannes-Heidenhain-Str. 5, 83301 Traunreut.
- [130] INTEGRATED Engineering Software, 220-1821 Wellington Avenue, Winnipeg, Manitoba, R3H 0G4, Kanada.
- [131] High Precision Foils, Unit 1 Pulham, Market Hall, Station Road, Pulham Market, Diss, Norfolk, IP21 4XF, Großbritannien.
- [132] Emerson & Cuming als Marke von: Henkel AG & Co. KGaA, Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf.
- [133] Newport Electronics GmbH, Daimlerstr. 26, 75392 Deckenpfronn.
- [134] dfm-select gmbh, Carl-Zeiss-Str. 18, 72555 Metzingen.
- [135] EPH Elektronik Produktions- und Handelsgesellschaft mbH, Rudolf-Diesel-Str. 18, 74354 Ottmarsheim.
- [136] Conrad Electronic SE, Klaus-Conrad-Str. 1, 92249 Hirschau.
- [137] Cryophysics GmbH, Dolivostr. 9, 64293 Darmstadt.
- [138] THERMOCOAX GmbH, Englerstr. 11, 69126 Heidelberg.
- [139] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian und L. Kacprzak (Herausgeber), Binary alloy phase diagrams 2. Cd-Ce to Hf-Rb, The Materials Information Society, Materials Park, Ohio (1992).
- [140] Z. S. Basinski, W. Hume-Rothery und A. L. Sutton, The lattice expansion of iron, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **229**, 459 (1955).
- [141] W. A. Jesser und J. W. Matthews, Evidence for pseudomorphic growth of iron on copper, *Philosophical Magazine* **15**, 1097 (1967).
- [142] W. A. Jesser und J. W. Matthews, Pseudomorphic growth of iron on hot copper, *Philosophical Magazine* **17**, 595 (1968).

- [143] W. A. A. Macedo und W. Keune, Magnetism of epitaxial fcc-Fe(100) films on Cu(100) investigated *in situ* by conversion-electron Mössbauer spectroscopy in ultrahigh vacuum, *Physical Review Letters* **61**, 475 (1988).
- [144] H. M. Otte, Lattice parameter determinations with an X-ray spectrogoniometer by the Debye-Scherrer method and the effect of specimen condition, *Journal of Applied Physics* **32**, 1536 (1961).
- [145] S. Müller, P. Bayer, C. Reischl, K. Heinz, B. Feldmann, H. Zillgen und M. Wuttig, Structural instability of ferromagnetic fcc Fe films on Cu(100), *Physical Review Letters* **74**, 765 (1995).
- [146] A. Biedermann, W. Rupp, M. Schmid und P. Varga, Coexistence of fcc- and bcc-like crystal structures in ultrathin Fe films grown on Cu(111), *Physical Review B* **73**, 165418 (2006).
- [147] D. Spišák und J. Hafner, Reconstruction and magnetic structure of ultrathin  $\gamma$ -Fe films on Cu(111), *Physical Review B* **67**, 134434 (2003).
- [148] J. Shen, J. P. Pierce, E. W. Plummer und J. Kirschner, The effect of spatial confinement on magnetism: films, stripes and dots of Fe on Cu(111), *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, R1 (2003).
- [149] O. Petracic, Superparamagnetic nanoparticle ensembles, *Superlattices and Microstructures* **47**, 569 (2010).
- [150] <http://squid-cmp.blogspot.de/2011/06/zero-field-cooled-field-cooled.html>, letzter Aufruf 20.01.2013.
- [151] D. Craik, Magnetism: principles and applications, John Wiley & Sons, Chichester (U.K.) [u. a.] (1995).
- [152] R. S. Roth und S. J. Schneider, Phase equilibria in systems involving the rare-earth oxides. Part I. Polymorphism of the oxides of the trivalent rare-earth ions, *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry* **160**, 309 (1960).
- [153] H. A. Eick, N. C. Baenziger und L. Eyring, Lower oxides of samarium and europium. The preparation and crystal structure of  $\text{SmO}_{0.4-0.6}$ , SmO and EuO, *Journal of the American Chemical Society* **78**, 5147 (1956).
- [154] R. C. Rau, The crystal structure of  $\text{Eu}_3\text{O}_4$ , *Acta Crystallographica* **20**, 716 (1966).
- [155] H. L. Yakel, A refinement of the crystal structure of monoclinic europium sesquioxide, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **35**, 564 (1979).
- [156] H. Bommer, Die Gitterkonstanten der C-Formen der Oxyde der seltenen Erdmetalle, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **241**, 273 (1939).

- [157] A. Mauger und C. Godart, The magnetic, optical, and transport properties of representatives of a class of magnetic semiconductors: The europium chalcogenides, *Physics Reports* **141**, 51 (1986).
- [158] G. Bellocchi, G. Franzò, F. Iacona, S. Boninelli, M. Miritello, T. Cesca und F. Priolo,  $\text{Eu}^{3+}$  reduction and efficient light emission in  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  films deposited on Si substrates, *Optics Express* **20**, 5501 (2012).
- [159] J. A. Colón Santana, J. M. An, N. Wu, K. D. Belashchenko, X. Wang, P. Liu, J. Tang, Y. Losovyj, I. N. Yakovkin und P. A. Dowben, Effect of gadolinium doping on the electronic band structure of europium oxide, *Physical Review B* **85**, 014406 (2012).
- [160] D. E. Shai, A. J. Melville, J. W. Harter, E. J. Monkman, D. W. Shen, A. Schmehl, D. G. Schlom und K. M. Shen, Temperature dependence of the electronic structure and Fermi-surface reconstruction of  $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}$  through the ferromagnetic metal-insulator transition, *Physical Review Letters* **108**, 267003 (2012).
- [161] P. Wachter, Europium Chalcogenides: EuO, EuS, EuSe and EuTe, in K. A. Gschneidner (Herausgeber), Alloys and Intermetallics, Band 2 von *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier Science Ltd (1979).
- [162] P. Larson und W. R. L. Lambrecht, Electronic structure and magnetism of europium chalcogenides in comparison with gadolinium nitride, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 11333 (2006).
- [163] S. Q. Shi, C. Y. Ouyang, Q. Fang, J. Q. Shen, W. H. Tang und C. R. Li, Electronic structure and magnetism of EuX (X = O, S, Se and Te): A first-principles investigation, *Europhysics Letters* **83**, 69001 (2008).
- [164] H. Wang, C. Schuster und U. Schwingenschlögl, First principles description of the insulator-metal transition in europium monoxide, *Chemical Physics Letters* **524**, 68 (2012).
- [165] J. Schoenes und P. Wachter, Exchange optics in Gd-doped EuO, *Physical Review B* **9**, 3097 (1974).
- [166] A. Schmehl, Studies on europium monoxide – A key material for the understanding of magneto-electronic materials, heterostructures and interfaces, Habilitationsschrift, Universität Augsburg (2011).
- [167] S. von Molnar, Transport properties of the europium chalcogenides, *IBM Journal of Research and Development* **14**, 269 (1970).
- [168] J. Desfours, C. Godart, J. Nadai, A. Mauger, G. Weill und M. Averous, Electrical conductivity behaviour of Gd doped EuO under hydrostatic pressure, *Le Journal de Physique Colloques* **41**, 4 (1980).

- [169] D. DiMarzio, M. Croft, N. Sakai und M. W. Shafer, Effect of pressure on the electrical resistance of EuO, *Physical Review B* **35**, 8891 (1987).
- [170] T. J. Konno, K. Wakoh, K. Sumiyama und K. Suzuki, Electrical resistivity of Eu-rich EuO thin films, *Japanese Journal of Applied Physics* **37**, L787 (1998).
- [171] M. Arnold und J. Kroha, Simultaneous ferromagnetic metal-semiconductor transition in electron-doped EuO, *Physical Review Letters* **100**, 046404 (2008).
- [172] M. Müller, G. Miao und J. S. Moodera, Thickness dependence of ferromagnetic-and metal-insulator transition in thin EuO films, *Journal of Applied Physics* **105**, 07C917 (2009).
- [173] R. P. Panguluri, T. S. Santos, E. Negusse, J. Dvorak, Y. Idzerda, J. S. Moodera und B. Nadgorny, Half-metallicity in europium oxide conductively matched with silicon, *Physical Review B* **78**, 125307 (2008).
- [174] T. Kasuya, Exchange mechanisms in europium chalcogenides, *IBM Journal of Research and Development* **14**, 214 (1970).
- [175] P. Schwob, Die magnetischen Eigenschaften der Europium-Chalkogenide unter hydrostatischem Druck, *Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter* **10**, 186 (1969).
- [176] M. M. Abd-Elmeguid und R. D. Taylor, Onset of valence and magnetic instabilities in the ferromagnetic semiconductor EuO at high pressures, *Physical Review B* **42**, 1048 (1990).
- [177] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A* **32**, 751 (1976).
- [178] M. Takahashi, Electronic and magnetic properties of Gd-doped EuO, *Physical Review B* **86**, 165208 (2012).
- [179] D. B. McWhan, P. C. Souers und G. Jura, Magnetic and structural properties of europium metal and europium monoxide at high pressure, *Physical Review* **143**, 385 (1966).
- [180] H. G. Zimmer, K. Takemura, K. Syassen und K. Fischer, Insulator-metal transition and valence instability in EuO near 130 kbar, *Physical Review B* **29**, 2350 (1984).
- [181] A. Dakhel, Correlated structural and optical properties of thin Eu oxide films, *Materials Chemistry and Physics* **80**, 186 (2003).
- [182] G. Yi und E. Batalla, Preparation of EuO films by sol-gel technique, *Journal of Materials Research* **11**, 2470 (1996).

- [183] N. Iwata, T. Morishita und K. Kohn, Preparation and characterization of EuO/BaO bilayer epitaxially grown on SrTiO<sub>3</sub> substrate, *Journal of the Physical Society of Japan* **69**, 1745 (2000).
- [184] N. Iwata, G. Pindoria, T. Morishita und K. Kohn, Preparation and magnetic properties of EuO thin films epitaxially grown on MgO and SrTiO<sub>3</sub> substrates, *Journal of the Physical Society of Japan* **69**, 230 (2000).
- [185] J. Lettieri, V. Vaithyanathan, S. K. Eah, J. Stephens, V. Sih, D. D. Awschalom, J. Levy und D. G. Schlom, Epitaxial growth and magnetic properties of EuO on (001)Si by molecular-beam epitaxy, *Applied Physics Letters* **83**, 975 (2003).
- [186] T. S. Santos und J. S. Moodera, Observation of spin filtering with a ferromagnetic EuO tunnel barrier, *Physical Review B* **69** (2004).
- [187] E. Negusse, J. Holroyd, M. Liberati, J. Dvorak, Y. U. Idzerda, T. S. Santos, J. S. Moodera und E. Arenholz, Effect of electrode and EuO thickness on EuO-electrode interface in tunneling spin filter, *Journal of Applied Physics* **99**, 08E507 (2006).
- [188] H. Lee, J. Kim, K. Rho, B. Park und J. Park, Temperature dependent phase transition of EuO on MgO(100), *Journal of Applied Physics* **102**, 053903 (2007).
- [189] S. M. Watson, T. S. Santos, J. A. Borchers und J. S. Moodera, Relationship between tunnel magnetoresistance and magnetic layer structure in EuO-based tunnel junctions investigated using polarized neutron reflectivity, *Journal of Applied Physics* **103**, 07A719 (2008).
- [190] S. Mühlbauer, P. Böni, R. Georgii, A. Schmehl, D. G. Schlom und J. Mannhart, Field and temperature dependence of the magnetization in ferromagnetic EuO thin films, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 104230 (2008).
- [191] T. S. Santos, J. S. Moodera, K. V. Raman, E. Negusse, J. Holroyd, J. Dvorak, M. Liberati, Y. U. Idzerda und E. Arenholz, Determining exchange splitting in a magnetic semiconductor by spin-filter tunneling, *Physical Review Letters* **101**, 147201 (2008).
- [192] H. Miyazaki, T. Ito, S. Ota, H. Im, S. Yagi, M. Kato, K. Soda und S. Kimura, Angle-resolved photoemission study on EuO thin films, *Physica B: Condensed Matter* **403**, 917 (2008).
- [193] S.-i. Kimura, T. Ito, H. Miyazaki, T. Mizuno, T. Iizuka und T. Takahashi, Electronic inhomogeneity EuO: Possibility of magnetic polaron states, *Physical Review B* **78**, 052409 (2008).
- [194] R. W. Ulbricht, A. Schmehl, T. Heeg, J. Schubert und D. G. Schlom, Adsorption-controlled growth of EuO by molecular-beam epitaxy, *Applied Physics Letters* **93**, 102105 (2008).

- [195] M. Müller, G. Miao und J. S. Moodera, Exchange splitting and bias-dependent transport in EuO spin filter tunnel barriers, *Europhysics Letters* **88**, 47006 (2009).
- [196] E. Negusse, J. Dvorak, J. S. Holroyd, M. Liberati, T. S. Santos, J. S. Moodera, E. Arenholz und Y. U. Idzerda, Magnetic characterization of ultrathin EuO films with XMCD, *Journal of Applied Physics* **105**, 07C930 (2009).
- [197] E. Arenholz, A. Schmehl, D. G. Schlom und G. van der Laan, Contribution of Eu 4*f* states to the magnetic anisotropy of EuO, *Journal of Applied Physics* **105**, 07E101 (2009).
- [198] R. Sutarto, S. G. Altendorf, B. Coloru, M. Moretti Sala, T. Haupricht, C. F. Chang, Z. Hu, C. Schüßler-Langeheine, N. Hollmann, H. Kierspel, H. H. Hsieh, H. Lin, C. T. Chen und L. H. Tjeng, Epitaxial and layer-by-layer growth of EuO thin films on yttria-stabilized cubic zirconia (001) using MBE distillation, *Physical Review B* **79**, 205318 (2009).
- [199] H. Miyazaki, T. Ito, H. Im, K. Terashima, S. Yagi, M. Kato, K. Soda und S.-i. Kimura, Single crystal growth and magnetic, optical, and photoelectrical properties of EuO thin film, *Japanese Journal of Applied Physics* **48**, 055504 (2009).
- [200] H. Miyazaki, T. Ito, H. J. Im, S. Yagi, M. Kato, K. Soda und S. Kimura, Direct observation of momentum-dependent exchange interaction in a Heisenberg ferromagnet, *Physical Review Letters* **102**, 227203 (2009).
- [201] V. G. Storchak, D. G. Eshchenko, E. Morenzoni, N. Ingle, W. Heiss, T. Schwarzl, G. Springholz, R. L. Kallaher und S. von Molnár, Magnetic polarons in Eu-based films of magnetic semiconductors, *Physical Review B* **81**, 153201 (2010).
- [202] C. Caspers, M. Müller, A. X. Gray, A. M. Kaiser, A. Gloskovskii, C. S. Fadley, W. Drube und C. M. Schneider, Chemical stability of the magnetic oxide EuO directly on silicon observed by hard x-ray photoemission spectroscopy, *Physical Review B* **84**, 205217 (2011).
- [203] C. Caspers, M. Müller, A. X. Gray, A. M. Kaiser, A. Gloskovskii, C. S. Fadley, W. Drube und C. M. Schneider, Electronic structure of EuO spin filter tunnel contacts directly on silicon, *Physica Status Solidi – Rapid Research Letters* **5**, 441 (2011).
- [204] A. G. Swartz, J. J. I. Wong, I. V. Pinchuk und R. K. Kawakami, TiO<sub>2</sub> as an electrostatic template for epitaxial growth of EuO on MgO(001) by reactive molecular beam epitaxy, *Journal of Applied Physics* **111**, 083912 (2012).
- [205] G. Miao und J. S. Moodera, Magnetic tunnel junctions with MgO-EuO composite tunnel barriers, *Physical Review B* **85**, 144424 (2012).

- [206] D. F. Förster, J. Klinkhammer und T. Michely, Eu oxides on Ni(100): Polar surfaces, magic clusters and structures with large lattice dilation, *Surface Science* **606**, 1019 (2012).
- [207] F. Liu, T. Makino, T. Yamasaki, K. Ueno, A. Tsukazaki, T. Fukumura, Y. Kong und M. Kawasaki, Ultrafast time-resolved Faraday rotation in EuO thin films, *Physical Review Letters* **108**, 257401 (2012).
- [208] Zusätzliche Informationen zu Referenz [20].
- [209] Private Kommunikation mit Alexander Melville. Der angegebene Wert für die minimale Substrattemperatur für adsorption controlled growth gilt für die MBE-Anlage in der Gruppe von Prof. Dr. Darrell Schlom an der Cornell University. An der vorher genutzten MBE-Anlage an der Pennsylvania State University betrug diese Temperaturgrenze etwa 350 °C.
- [210] J. Beukers, J. Kleibeuker, G. Koster, D. Blank, G. Rijnders, H. Hilgenkamp und A. Brinkman, Epitaxial EuO thin films by pulsed laser deposition monitored by *in situ* x-ray photoelectron spectroscopy, *Thin Solid Films* **518**, 5173 (2010).
- [211] MicroChemicals GmbH, Schillerstr. 18, 89077 Ulm.
- [212] J. Bauer, Optical properties, band gap, and surface roughness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Physica Status Solidi (A)* **39**, 411 (1977).
- [213] A. Schmehl, D. G. Schlom und J. Mannhart, Increasing Magnetoresistance Using Magnetic-Field-Tunable Interfaces, *Advanced Materials* **23**, 1242 (2011).
- [214] H. Stöcker, Taschenbuch der Physik, Deutsch, Frankfurt am Main (2005).
- [215] Oxford Instruments GmbH, Otto-von-Guericke-Ring 10, 65205 Wiesbaden.
- [216] D. Kim, Lattice parameters, ionic conductivities, and solubility limits in fluorite-structure MO<sub>2</sub> Oxide [M = Hf<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>] solid solutions, *Journal of the American Ceramic Society* **72**, 1415 (1989).
- [217] P. Dernier und R. Maines, High pressure synthesis and crystal data of the rare earth orthoaluminates, *Materials Research Bulletin* **6**, 433 (1971).
- [218] R. Schiller und W. Nolting, Thickness dependent Curie temperatures of ferromagnetic Heisenberg films, *Solid State Communications* **110**, 121 (1999).
- [219] L. Vasylehko, D. Trots, A. Senyshyn und T. Lukasiewicz, Low-temperature structural properties of LuAlO<sub>3</sub> and TbAlO<sub>3</sub>, *2006 HASYLAB Annual Report* **1**, 605 (2006).
- [220] S. Geller und E. A. Wood, Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO<sub>3</sub>, YCrO<sub>3</sub>, YAlO<sub>3</sub>, *Acta Crystallographica* **9**, 563 (1956).

- [221] C. J. Howard, B. J. Kennedy und B. C. Chakoumakos, Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition, *Journal of Physics: Condensed Matter* **12**, 349 (2000).
- [222] D. A. Pawlak, M. Ito, L. Dobrzycki, K. Wozniak, M. Oku, K. Shimamura und T. Fukuda, Structure and spectroscopic properties of (AA?)(BB?)O<sub>3</sub> mixed-perovskite crystals, *Journal of Materials Research* **20**, 3329 (2005).
- [223] S. Burg, V. Stukalov und E. Kogan, On the theory of indirect exchange in EuO, *Physica Status Solidi (B)* **249**, 847 (2011).
- [224] W. Nolting, Grundkurs theoretische Physik 6, Statistische Physik, Springer, Berlin [u. a.] (2004).
- [225] A. Mauger, Indirect exchange in europium chalcogenides, *Physica Status Solidi (B)* **84**, 761 (1977).
- [226] N. Hilbrandt und M. Martin, High temperature point defect equilibria in iron-doped MgO: An in situ Fe-K XAFS study on the valence and site distribution of iron in (Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **102**, 1747 (1998).
- [227] H. R. Oswald, Chemische Anwendungen der Elektronenmikroskopie: Topotaktische Reaktionen, *Angewandte Chemie* **81**, 470 (1969).
- [228] O. Neumüller und H. Römpp, Römpps Chemie-Lexikon, Band 6: T - Z, Franckh, Stuttgart (1988).
- [229] A. J. Ying, C. E. Murray und I. C. Noyan, A rigorous comparison of X-ray diffraction thickness measurement techniques using silicon-on-insulator thin films, *Journal of Applied Crystallography* **42**, 401 (2009).
- [230] G. Milazzo, S. Caroli und V. K. Sharma, Tables of standard electrode potentials, Wiley, New York (1978).
- [231] C. E. Mortimer und U. Müller, Chemie: das Basiswissen der Chemie, Thieme, Stuttgart (2003).
- [232] P. W. Atkins und M. Zillgitt, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg [u. a.] (1993).
- [233] K. Lautenschläger, W. Schröter und A. Wanninger, Taschenbuch der Chemie, Deutsch, Frankfurt am Main (2005).
- [234] M. Marezio, The crystal structure and anomalous dispersion of  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>, *Acta Crystallographica* **19**, 396 (1965).
- [235] A. Magrez, J. Morniroli, M. Caldes, A. Marie, O. Joubert und L. Brohan, Using CBED and crystallographic image processing to evidence a structural distortion in a new family of ionic conductor Sr<sub>1-x</sub>La<sub>1+x</sub>Al<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>4</sub> ( $0 \leq x \leq 0.7$ ), *Journal of Solid State Chemistry* **172**, 243 (2003).

- [236] I. Rüter und H. Müller-Buschbaum, Ein Beitrag über  $\text{BaLaGaO}_4$  und  $\text{BaNdGaO}_4$ : Verwandte Verbindungen zum  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Typ sowie über  $\text{SrLaGaO}_4$  mit  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Struktur, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **584**, 119 (1990).
- [237] W. Marti, P. Fischer, F. Altorfer, H. J. Scheel und M. Tadin, Crystal structures and phase transitions of orthorhombic and rhombohedral  $\text{RGaO}_3$  ( $R = \text{La, Pr, Nd}$ ) investigated by neutron powder diffraction, *Journal of Physics: Condensed Matter* **6**, 127 (1994).
- [238] Y. A. Abramov, V. G. Tsirelson, V. E. Zavodnik, S. A. Ivanov und I. D. Brown, The chemical bond and atomic displacements in  $\text{SrTiO}_3$  from X-ray diffraction analysis, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **51**, 942 (1995).
- [239] M. Schmidbauer, A. Kwasniewski und J. Schwarzkopf, High-precision absolute lattice parameter determination of  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{DyScO}_3$  and  $\text{NdGaO}_3$  single crystals, *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **68**, 8 (2012).
- [240] P. A. Amanyan, E. V. Antipov, V. A. Antonov, P. A. Arsen'ev, K. S. Bagdasarov, A. M. Kevorkov, L. M. Kovba und A. V. Rakhmatulin, The synthesis and structure of  $\text{GdScO}_3$ , *Zhurual Neorganicheskoi Khimii* **32**, 2087 (1987).
- [241] M. Grätzel und F. P. Rotzinger, The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium(IV), *Chemical Physics Letters* **118**, 474 (1985).
- [242] C. E. Sitting, Charakterisierung der Oxidschichten auf Titan und Titanlegierungen sowie deren Reaktion in Kontakt mit biologisch relevanten Modellösungen, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Zürich (1998).
- [243] P. F. Abelès, Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces, *Annales de Physique* **5**, 596 (1950).
- [244] W. Demtröder, Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik, Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg (2009).
- [245] B. B. Laud, Lasers and non-linear optics, Wiley, New York (1991).
- [246] M. Matsubara, A. Schmehl, J. Mannhart, D. G. Schlom und M. Fiebig, Large nonlinear magneto-optical effect in the centrosymmetric ferromagnetic semiconductor  $\text{EuO}$ , *Physical Review B* **81**, 214447 (2010).
- [247] M. Matsubara, C. Becher, A. Schmehl, J. Mannhart, D. G. Schlom und M. Fiebig, Optical second- and third-harmonic generation on the ferromagnetic semiconductor europium oxide, *Journal of Applied Physics* **109**, 07C309 (2011).
- [248] D. A. Muller, Structure and bonding at the atomic scale by scanning transmission electron microscopy, *Nature Materials* **8**, 263 (2009).

- [249] L. Reimer und H. Kohl, Transmission electron microscopy: physics of image formation, Springer, New York, NY (2008).
- [250] D. B. Williams und C. B. Carter, Transmission electron microscopy – a textbook for materials science, Springer, New York (2009).
- [251] H. Li, H. L. Xin, D. A. Muller und L. A. Estroff, Visualizing the 3D internal structure of calcite single crystals grown in agarose hydrogels, *Science* **326**, 1244 (2009).
- [252] D. Gräf, M. Grundner, R. Schulz und L. Mühlhoff, Oxidation of HF-treated Si wafer surfaces in air, *Journal of Applied Physics* **68**, 5155 (1990).
- [253] V. A. Burrows, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari und S. B. Christman, Infrared spectroscopy of Si(111) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology, *Applied Physics Letters* **53**, 998 (1988).
- [254] H. Jiang, T. J. Klemmer, J. A. Barnard und E. A. Payzant, Epitaxial growth of Cu on Si by magnetron sputtering, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **16**, 3376 (1998).
- [255] K. Lee und J. C. Suits, Eu(2)O(3) passive layer on rf sputtered EuO Films, IP.com Prior Art Database Disclosure: IPCOM000073687D (1971).
- [256] R. Chartrand, Numerical differentiation of noisy, nonsmooth data, *ISRN Applied Mathematics* **2011**, 1 (2011).
- [257] I. Barin und G. Platzki, Thermochemical data of pure substances, VCH, Weinheim [u. a.] (1995).
- [258] O. McMasters, K. Gschneidner Jr., E. Kaldis und G. Sampietro, High-temperature enthalpies and standard Gibbs free energies of formation of the europium chalcogenides: EuO, EuS, EuSe, and EuTe, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **6**, 845 (1974).

## Publikationen

- A T. Mairoser, A. Schmehl, A. Melville, T. Heeg, L. Canella, P. Böni, W. Zander, J. Schubert, D. E. Shai, E. J. Monkman, K. M. Shen, D. G. Schlom und J. Mannhart, Is there an intrinsic limit to the charge-carrier-induced increase of the Curie-temperature of EuO?, *Physical Review Letters* **105**, 257206 (2010).
- B T. Mairoser, A. Schmehl, A. Melville, T. Heeg, W. Zander, J. Schubert, D. E. Shai, E. J. Monkman, K. M. Shen, T. Z. Regier, D. G. Schlom und J. Mannhart, Influence of the substrate temperature on the Curie temperature and charge carrier density of epitaxial Gd-doped EuO films, *Applied Physics Letters* **98**, 102110 (2011).
- C A. Melville, T. Mairoser, A. Schmehl, D. E. Shai, E. J. Monkman, J. W. Harter, T. Heeg, B. Holländer, J. Schubert, K. M. Shen, J. Mannhart und D. G. Schlom, Lutetium-doped EuO films grown by molecular-beam epitaxy, *Applied Physics Letters* **100**, 222101 (2012).
- D T. Mairoser, F. Loder, A. Melville, D. G. Schlom und A. Schmehl, Influence of Chemical Doping on the Magnetic Properties of EuO, *Physical Review B* **87**, 014416 (2013).
- E A. Melville, T. Mairoser, A. Schmehl, T. Heeg, B. Holländer, J. Schubert und D. G. Schlom, Effect of Film Thickness and Biaxial Strain on the Curie Temperature of EuO, *Applied Physics Letters* **102**, 062404 (2013).

## Am Ende dieser Arbeit möchte ich Danke sagen an ...

- ... Prof. Dr. Jochen Mannhart für die Ermöglichung dieser Arbeit am Lehrstuhl für Experimentalphysik VI und für die gute Betreuung.
- ... Priv.-Doz. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda für die spontane Übernahme der Zweitbegutachtung.
- ... Dr. habil. Andreas Schmehl für die hervorragende Zusammenarbeit, insbesondere auch nach seinem Weggang vom Lehrstuhl.
- ... Dipl. Ing. (FH) Alexander Herrnberger für die hervorragende Zusammenarbeit und die vielfältige Hilfe. Vielen Dank auch für die Begleitung bei den zahlreichen Reisen nach Garching.
- ... Prof. Dr. Darrell Schlom and Alexander Melville for lots of enlightening discussions.
- ... Alexander Melville for growing many samples and for doing XRD on some of my samples.
- ... Prof. Dr. Peter Böni, Dr. Wolfgang Kreuzpaintner und Dipl. Phys. Birgit Wiedemann für die sehr gute Zusammenarbeit im Rahmen des Projekts zur *in situ* Neutronen-Reflektometrie.
- ... das REFSANS-Team mit Dr. Jean-Francois Moulin, Martin Haese-Seiller und Matthias Pomm für die tolle Unterstützung während der Strahlzeiten.
- ... Dr. Stefan Meir und Dr. Cyril Stephanos für die Simulationen.
- ... Dr. Florian Loder und Dipl. Phys. Christoph Richter für die Durchführung numerischer Berechnungen.

- ... Julia Mundy, Paul Cueva, and Daniel Hodash for doing STEM measurements.
- ... Dipl. Phys. Carsten Becher für die Durchführung der SHG-Messungen und die aufschlussreichen Diskussionen.
- ... Dr. Rainer Held für viele fruchtbare Diskussionen, insbesondere zu EuO.
- ... Dipl. Ing. (FH) Klaus Wiedenmann für die technische Unterstützung und für viele Fotos.
- ... meine (ehemaligen) Büromitbewohner Dr. Marilyn Gleyzes, Dipl. Phys. Christoph Richter, M. Sc. Philip Holz, Dipl. Phys. Christoph Sarnowski, Alexander Melville, M. Sc. Georg Pfanzelt, Dr. Natalia Pavlenko, Prof. Dr. Raymond Frésard und Dr. Veronika Tinkl.
- ... das gesamte Team des Lehrstuhls für Experimentalphysik VI für die hervorragende (Arbeits)-Atmosphäre und die große Hilfsbereitschaft.
- ... die Deutsche Forschungsgemeinschaft für die Förderung der Arbeit innerhalb des TRR 80.
- ... meine Eltern für die tolle Unterstützung, insbesondere während der Schul- und Studienzeit.
- ... Jeanette, Michael und Benjamin. Vielen Dank, dass ihr mich während der Doktorarbeit so wahnsinnig toll unterstützt und begleitet habt. Ihr seid die wichtigsten Menschen in meinem Leben.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten:

Name: Thomas Josef Mairoser  
Geburtsdatum: 25.01.1983 in Nördlingen  
Familienstand: verheiratet mit Jeanette Mairoser  
Kinder: Michael und Benjamin

## Ausbildung:

09/1989 – 07/1993 Grundschole in Hainsfarth  
09/1993 – 07/1995 Hauptschole in Oettingen  
09/1995 – 07/1999 Anton-Jaumann-Realschole in Wemding  
09/1999 – 07/2002 Ausbildung zum Kommunikationselektroniker  
Fachrichtung Informationstechnik bei der Firma  
Sanmina SCI in Gunzenhausen  
09/2002 – 07/2004 Hans-Leipelt-Schole – Berufsoberschole – in  
Donauwörth  
10/2004 – 12/2009 Studium im Diplomstudiengang Physik an der  
Universität in Augsburg  
seit 02/2010 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für  
Experimentalphysik VI an der Universität Augsburg