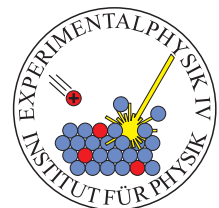


ZUM WACHSTUM VON MAGNETOOPTISCHEN BISMUTDOTIERTEN SELTENERDEISENGRANATFILMEN

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

vorgelegt von
Stephan Leitenmeier

Augsburg, März 2007



Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd Stritzker
Zweitgutachter: Prof. Dr. Armin Reller

Datum der mündlichen Prüfung: 27. Juli 2007

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Überblick	1
1 Polarisierung und Magnetooptik	5
1.1 Polarisiertes Licht	5
1.1.1 Polarisationszustände	5
1.1.2 Darstellung des Polarisationszustands	9
1.2 Der magnetooptische Faradayeffekt	12
1.2.1 Phänomenologische Beschreibung	13
1.2.2 Faradaydrehung und Faradayelliptizität	16
1.2.3 Optischer Isolator	18
1.2.4 Klassisches Oszillatormodell	19
1.2.5 Zur mikroskopischen Beschreibung des Faradayeffekts	22
2 Struktur und Eigenschaften magnetooptischer Granate	23
2.1 Strukturelle Eigenschaften	24
2.2 Magnetische und optische Eigenschaften	27
2.3 Substituierte Eisengranate	29
2.4 Bismut-substituierter Yttrium-Eisengranat	32

3 Analytische Verfahren	37
3.1 Rutherford-Rückstreu-spektrometrie	37
3.2 Röntgendiffraktometrie	42
3.2.1 Beugungsbedingung	42
3.2.2 Bragg-Brentano-Geometrie	44
3.2.3 Parallelstrahlgeometrie	48
3.3 Elektronenmikroskopie	52
3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (SEM und ESEM)	52
3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie	58
3.4 Rasterkraftmikroskopie	62
3.5 Profilometrie	63
3.6 RHEED	64
3.6.1 Entstehung des RHEED-Beugungsbildes	64
3.6.2 Verwendete RHEED-Versuchs-anordnung	69
3.7 Faradaymessplatz	71
3.7.1 Versuchsaufbau	72
3.7.2 Messprinzip	74
3.7.3 Auswertung der Messdaten	76
4 Schichtdeposition	81
4.1 Laserablation	81
4.2 Ablationskammer	85
4.3 Wachstumsarten dünner Filme	89
4.4 Substrate	89

5	Epitaktische LBIG-Filme	95
5.1	LBIG-Target	95
5.2	Filmsynthese und Charakterisierung	96
5.3	Temperaturreihe	97
5.4	Röntgenstrukturanalyse	100
5.5	RBS-Analyse	104
5.6	Untersuchung mit TEM und RHEED	108
5.7	Magnetooptische Eigenschaften	111
5.8	Ergebnisse und Zusammenfassung	113
6	Epitaktische BIG-Filme	115
6.1	BIG-Targetsynthese	115
6.2	Targetstöchiometrie und erste BIG-Filme	118
6.3	Veränderungen der Targetoberfläche	125
6.4	Systematische Optimierung	129
6.4.1	Druckreihe	129
6.4.2	Temperaturreihe	131
6.4.3	Frequenzreihe	134
6.4.4	Energier Reihen	137
6.4.5	Zusammenfassung	141
6.5	Verschiedene Substratschnitte	142
6.6	Schichtdickenreihen	151
6.7	BIG/LBIG-Doppellagen	158
6.8	Ergebnisse und Zusammenfassung	161

7 Untersuchungen zum Wachstum von BIG auf GGG	163
7.1 In-situ RHEED	163
7.1.1 BIG auf GGG(001) in [210]-Azimut	164
7.1.2 BIG auf GGG(001) in [100]-Azimut	166
7.1.3 BIG auf GGG(111)	168
7.1.4 Ergebnisse und Zusammenfassung	169
7.2 BIG-Wachstumsinseln	169
7.2.1 Herstellung großer Wachstumsinseln	170
7.2.2 Untersuchung mit ESEM, EDX und Lichtmikroskop	172
7.2.3 AFM-Untersuchung	185
7.2.4 XRD-Untersuchung	191
7.2.5 RHEED-Untersuchung	197
7.2.6 Ergebnisse und Zusammenfassung	199
Zusammenfassung und Ausblick	201
A Informationen zum Faradaymessplatz	207
A.1 Feldspulen	207
A.2 Permanentmagnet	209
A.3 Stabilität der Lichtquelle	211
A.4 Messablauf	212
B Vorträge und Veröffentlichungen	215
Literaturverzeichnis	216
Danksagung	229

Einleitung und Überblick

Natürliche Granate sind Silikat-Mineraie, genauer Inselsilikate, und sie kristallisieren im kubischen Kristallsystem. Ihre chemische Zusammensetzung kann durch die Summenformel $M_3^{\text{II}}M_2^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3$ beschrieben werden, in der M^{II} und M^{III} für zwei- bzw. dreiwertige Metall-Kationen stehen. Seit der Antike sind Granate als Schmucksteine in Verwendung, die in vielerlei Färbungen auftreten können. Die charakteristische Färbung wird durch den Gehalt an Übergangsmetallionen verursacht. Besonders bekannt unter der Bezeichnung „Pyrop“ ist das magnesiumreiche $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$.

Während die gute Substituierbarkeit der Granate bei Schmucksteinen für farbenreiche Abwechslung sorgt, eröffnet sie bei künstlich hergestellten Granaten die Möglichkeit einer flexiblen Anpassung ihrer Eigenschaften an die jeweilige technische Anwendung. Eine bekannte technische Anwendung von Granaten ist der Nd:YAG-Laser, ein Festkörperlaser, der als aktives Medium Yttrium-Aluminiumgranat $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ (YAG) verwendet, in dem etwa 1 % der Y^{3+} -Ionen durch Neodym-Ionen (Nd^{3+}) substituiert wurden.

Eine weitere Klasse technisch relevanter Granatmaterialien sind Eisengranate. Bei geeigneter Zusammensetzung zeigen sie einen starken Faradayeffekt und gleichzeitig gute Transparenz für sichtbares und infrarotes Licht. Vielfach wird hier der ferrimagnetische Yttrium-Eisengranat $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) verwendet, dessen Faradayeffekt durch Dotierung mit Bismut erheblich gesteigert werden kann. Den stärksten Effekt erhält man bei vollständiger Substitution von Yttrium durch Bismut. Dies führt zum Bismut-Eisengranat $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (BIG), der aufgrund seiner thermodynamischen Instabilität nur in Form dünner Filme synthetisiert werden kann.

Die nichtreziproken Eigenschaften des Faradayeffekts sind von erheblicher technologischer Bedeutung. Durch sie lassen sich beispielsweise „optische Isolatoren“ realisieren. Das sind Dioden für Licht, die als zentrales Element ein magnetooptisch aktives Material enthalten. In der Lasertechnik werden optische Isolatoren beispielsweise eingesetzt, um Laser vor unerwünschten Rückkopplungen zu schützen. Sie sind wichtig in glasfaserbasierten optischen Datennetzen, in denen sie verwendet werden, um optische Verstärker richtungsabhängig zu entkoppeln, also vor Lichtsignalen zu schützen, die in „falscher“ Richtung durch die Faser laufen.

In der modernen Kommunikationstechnologie steht hier insbesondere die Integration von optischen Komponenten, wie dem optischen Isolator, im Zentrum des Interesses. Hier ist

BIG ein viel versprechendes Material, da es durch seinen starken Faradayeffekt nur kleine Funktionsstrukturen benötigt. Ideal wäre zudem eine Möglichkeit, die benötigten Granatstrukturen direkt auf dem in der Halbleitertechnik gebräuchlichen Silizium aufbauen zu können. Deshalb kommt der Integration von BIG auf siliziumkompatiblen Substraten besondere Bedeutung zu.

Neben dem Einsatz in der Kommunikationstechnologie eignen sich Bismut-dotierte Eisengranate hervorragend für sensorische Anwendungen. Hier wirkt der in Form eines dünnen Films vorliegende Granat als magnetooptisch aktive Sensorschicht. Da abhängig von der lokalen Magnetisierung der Schicht die Polarisation transmittierten Lichts verändert wird, können zweidimensionalen Magnetfeldverteilungen optisch untersucht werden. Diese erlauben wiederum Rückschlüsse auf Stromflüsse in Bauteilen und können so beispielsweise zur Defektanalyse verwendet werden. Der experimentelle Aufwand ist dabei gering. Es wird lediglich die einseitig verspiegelte Sensorschicht und ein Polarisationsmikroskop benötigt.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines Projekts zur Integration magnetooptisch aktiver Granate auf technisch relevanten Substraten, z. B. Si, SiO₂ oder Quarzglas. Die Integration erfolgt durch das Aufbringen einer geeigneten kristallinen Pufferschicht in Granatstruktur, auf die dann der magnetooptisch aktive Granatfilm deponiert wird. Zum Thema dieser Arbeit gehört dabei der zweite Schritt in diesem Prozess, also die Deposition des magnetooptisch aktiven Granaten, idealerweise BIG, auf ein vorhandenes Granatsubstrat.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde eine Depositionskammer zur gepulsten Laserablation (PLD) von Granatschichten aufgebaut, in der systematische Optimierungen der Depositionsparameter für die Abscheidung von BIG-Filmen und Bismut-Lutetium-dotierten Eisengalliumgranatfilmen ($\text{Lu}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Ga}_y\text{O}_{12}$, LBIG) durchgeführt wurden. Als Substrate wurden gängige Gadolinium-Galliumgranat-Einkristalle ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, GGG) verwendet. Intensiv wurde der Einfluss des Targets auf das Schichtwachstum untersucht, insbesondere die Auswirkungen von Oberflächenveränderungen am Target, die durch den Laserbeschuss entstehen. Zur magnetooptischen Charakterisierung der deponierten Filme wurde ein optischer Messaufbau konzipiert und realisiert, mit dem die Faradaydrehung von transparenten Proben wellenlängenaufgelöst gemessen werden kann. Ein weiteres Thema der Arbeit sind detaillierte Untersuchungen zur Struktur und zum Wachstum der BIG-Filme.

Im Folgenden werden der Inhalt und der Aufbau dieser Arbeit, die sich in sieben Kapitel gliedert, kurz vorgestellt.

Im ersten Kapitel werden theoretische Grundlagen zur Beschreibung polarisierten Lichts und des magnetooptischen Faradayeffekts vorgestellt. Auch die Funktionsweise einer typischen Anwendung dieses Effekts, die des optischen Isolators, wird beschrieben.

Das zweite Kapitel stellt die Materialklasse der magnetooptischen Granate vor und gibt einen Überblick über strukturelle, optische und magnetische Eigenschaften der Eisengra-

nate. Hierbei wird besonders auf die Auswirkungen von Substitutionen, vor allem der Dotierung von YIG mit Bismut eingegangen, die schließlich zum BIG führt. Eine kurze Zusammenstellung bisher veröffentlichter Untersuchungen zu diesem Material schließt das Kapitel ab.

In Kapitel 3 wird ein Überblick über die analytischen Verfahren gegeben, die für die Untersuchungen dieser Arbeit verwendet wurden. Das sind im Einzelnen: Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie (RBS), Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (SEM, ESEM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterkraftmikroskopie (AFM), Profilometrie, und die Oberflächenbeugung von Elektronen unter streifendem Einfall (RHEED). Außerdem wird der Messaufbau zur Messung des Faradayeffekts ausführlich beschrieben, der als Teil dieser Arbeit konzipiert und aufgebaut wurde.

Eine kurze Beschreibung zur Theorie und Methodik der Schichtdeposition ist Thema des vierten Kapitels. Hier findet sich eine Darstellung der zur Filmsynthese in dieser Arbeit verwendeten gepulsten Laserablation, eine Beschreibung der aufgebauten Depositionskammer und Erläuterungen zu Eigenschaften und Vorbehandlung der verwendeten Substrate.

In Kapitel 5 werden die Versuche zur Deposition und Charakterisierung von epitaktischen LBIG-Filmen beschrieben, und ihre Ergebnisse dargestellt.

Kapitel 6 ist der Synthese und Charakterisierung von epitaktischen BIG-Filmen gewidmet. Hier wird intensiv auf die Herstellung geeigneter PLD-Targets und deren Einfluss auf die Schichtqualität eingegangen. Ferner sind die Optimierung der Depositionsparameter und die Auswirkungen unterschiedlicher Substratschnitte auf die Eigenschaften der erzeugten Filme zentrale Themen. Die Herstellung von BIG/LBIG-Doppellagen zur Demonstration des BIG-Wachstums auf einem Granatpuffer schließt das Kapitel ab.

Genaue Untersuchungen zum Wachstum des BIG auf GGG werden im siebten und letzten Kapitel vorgestellt. Das sind zum einen in-situ RHEED-Analysen des Filmwachstums während des PLD-Prozesses. Zum anderen wurden unter Verwendung von metallischen Targets große Wachstumsinseln erzeugt, deren Geometrie in Abhängigkeit von verschiedenen Substratschnitten analysiert wird. Ferner sind die Ergebnisse intensiver Röntgenuntersuchungen dargestellt, die Informationen über oxidische Fremdphasen in BIG-Filmen liefern.

Am Ende der Arbeit werden die wichtigsten Ergebnisse nochmals zusammengefasst und es wird ein Ausblick gegeben.

Zum Abschluss der Einleitung seien noch die folgenden Hinweise zu Zitaten und Quellenangaben in dieser Arbeit gegeben: Die verwendeten Quellen sind im Literaturverzeichnis in Form einer nummerierten Liste zusammengestellt. Quellenverweise im Text erfolgen durch Angabe einer oder mehrerer Quellennummern, die in eckige Klammern gestellt werden. Um eine zu exzessive Zergliederung des Textes durch fortwährende Quellenangaben zu vermeiden, erfolgen Quellenangaben in dieser Arbeit nach folgenden Regeln: Werden größere Teile einer Quelle in einem Kapitel oder Abschnitt übernommen, so wird

darauf zu Beginn des entsprechenden Textteils hingewiesen. Auf eine gesonderte Quellenangabe im Fließtext wird dann verzichtet. Quellenangaben beziehen sich auf den gesamten vorangehenden Absatz, wenn sie am Ende des Absatzes, nach dem Punkt stehen. Eine Quellenangabe bezieht sich auf einen Satz, wenn sie am Satzende, vor dem Punkt steht. Bei Zitaten von Formeln steht die Quellenangabe vor der zitierten Formel, meist vor einem Doppelpunkt. Beim Zitat einzelner Aussagen, Messwerte, etc. steht die Quellenangabe innerhalb des Satzes direkt hinter dem Zitat.

Kapitel 1

Polarisation und Magnetooptik

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung magnetooptischer Granatfilme. Diese verändern ihre optischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Magnetisierung, und damit als Funktion eines anliegenden Magnetfeldes.

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dargestellt, die zur Beschreibung dieser sog. *magnetooptischen Effekte* benötigt werden.

1.1 Polarisiertes Licht

Dieser Abschnitt behandelt Methoden zur Beschreibung und Darstellung polarisierten Lichts. Falls nicht gesondert Quellen angegeben sind, beruht der Inhalt auf den Literaturquellen [1, 3].

1.1.1 Polarisationszustände

Zur Untersuchung der Polarisation des Lichts betrachtet man, wie sich der elektromagnetische Feldstärkevektor $\vec{E}(\vec{r}, t)$ an einem festen Punkt \vec{r} des Raumes mit der Zeit t entwickelt. Stimmt diese Entwicklung an allen Stellen des Raumes überein, so bezeichnet man das betrachtete Feld als *polarisiert*. Bei der Betrachtung von Lichtausbreitung in isotroper Materie liegt \vec{E} stets parallel zur dielektrischen Verschiebung \vec{D} . In anisotroper Materie ist dies jedoch nicht mehr gegeben. Hier erweist sich die dielektrische Verschiebung \vec{D} für die Darstellung der Lichtwelle als besonders geeignet. Aus ihr lassen sich die übrigen Komponenten der elektromagnetischen Welle, wie z. B. das Magnetfeld \vec{H} , über die Maxwellgleichungen in Materie ableiten.

Betrachtet man nun eine beliebige elektromagnetische Welle, die durch die orts- und zeitabhängige dielektrische Verschiebung $\vec{D}(\vec{r}, t)$ beschrieben sei, so kann diese mittels einer Fourierentwicklung in, i. Allg. unendlich viele, ebene Wellen zerlegt werden. Jede dieser

ebenen Wellen ist durch eine Kreisfrequenz ω und einen Wellenvektor \vec{k} gekennzeichnet. Diese Zerlegung wird beschrieben durch die Gleichung

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \int_{\omega} d\omega \int_{\vec{k}} d\vec{k} \vec{D}(\vec{k}, \omega) e^{-i(\omega t - \vec{k}\vec{r})}. \quad (1.1)$$

Durch die Möglichkeit dieser Zerlegung lassen sich alle weiteren Betrachtungen auf monochromatische ebene Wellen beschränken. Wegen der Maxwellgleichung 1.29 steht, in Abwesenheit freier Ladungen, \vec{D} senkrecht auf dem in Ausbreitungsrichtung der Welle zeigenden \vec{k} und liegt in der Wellenebene. O_{xyz} bezeichne das orthonormale Laborsystem mit der Basis $\{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}\}$. Wählt man die z -Achse des Laborsystems parallel zu $\vec{k} = k\hat{z}$, so erhält man in komplexer Schreibweise:

$$\vec{D}(z, t) = \vec{D}_0 e^{i(kz - \omega t)}. \quad (1.2)$$

\vec{D}_0 ist hier ein komplexwertiger Vektor. Er charakterisiert den Polarisationszustand der Welle und kann in der xy -Wellenebene als

$$\vec{D}_0 = \begin{bmatrix} A_x e^{i\phi_x} \\ A_y e^{i\phi_y} \end{bmatrix} \quad (1.3)$$

dargestellt werden, wobei A_x , A_y und ϕ_x , ϕ_y positive reelle Zahlen sind.

Damit gilt für den Realteil der dielektrischen Verschiebung in der xy -Ebene die Beziehung

$$\text{Re}(\vec{D}(z, t)) = \begin{bmatrix} A_x \text{Re}(e^{i\phi_x} e^{i(kz - \omega t)}) \\ A_y \text{Re}(e^{i\phi_y} e^{i(kz - \omega t)}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_x \cos(\omega t - kz - \phi_x) \\ A_y \cos(\omega t - kz - \phi_y) \end{bmatrix}. \quad (1.4)$$

Bei festem $z = z_0$ beschreibt $\vec{D}(z_0, t)$ damit im Laufe der Zeit t eine in der Wellenebene liegende Ellipse.

Der allgemeinste Polarisationszustand ist folglich die sog. *elliptische Polarisation*.

Die Polarisationsellipse wird hier für $z_0 = 0$ durch die Relation

$$\frac{D_x^2}{A_x^2} + \frac{D_y^2}{A_y^2} - \frac{2D_x D_y \cos \phi}{A_x A_y} = \sin^2 \phi \quad (1.5)$$

beschrieben, die man durch Entfernen der Zeitabhängigkeit und Einführung der Phasendifferenz $\phi = \phi_y - \phi_x$ aus Gleichung 1.4 erhält. Aufgrund der vorliegenden Periodizität kann ϕ auf das Intervall $(-\pi, \pi]$ beschränkt werden.

Die Hauptachsen der Polarisationsellipse liegen i. Allg. um einen Winkel θ gegenüber den Achsen des Laborsystems O_{xyz} gedreht. Er bezeichnet den Winkel zwischen der x -Achse des Laborsystems und der großen Hauptachse der Polarisationsellipse und ist über die Beziehung

$$\tan 2\theta = \frac{2A_x A_y}{A_x^2 - A_y^2} \cos \phi \quad (1.6)$$

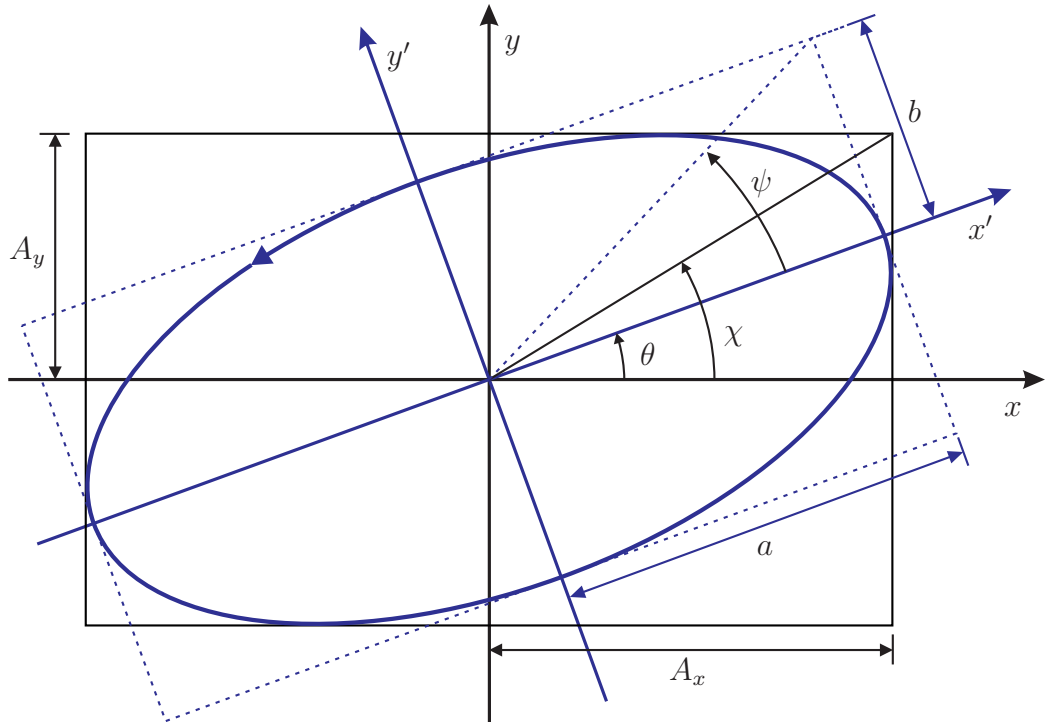


Abbildung 1.1: Parameter zur Beschreibung der Polarisationsellipse: Halblänge a der großen Hauptachse, Halblänge b der kleinen Hauptachse, Elliptizitätswinkel ψ und Drehwinkel θ .

mit den zuvor eingeführten Parametern verknüpft.

Die Richtungen x' und y' der Hauptachsen legen damit ein gedrehtes System $O_{x'y'z'}$ fest. Die Transformation von O_{xyz} nach $O_{x'y'z'}$ beschreibt die Drehmatrix

$$\mathbf{R}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (1.7)$$

Im gedrehten System $O_{x'y'z'}$ wird die Ellipse durch die im Vergleich zu Gleichung 1.5 einfachere Relation

$$\frac{D_{x'}^2}{a^2} + \frac{D_{y'}^2}{b^2} = 1 \quad (1.8)$$

beschrieben.

Abbildung 1.1 veranschaulicht die zur Beschreibung der Polarisationsellipse verwendeten Parameter. Der Winkel χ ist durch die Beziehung $\tan \chi = A_y/A_x$ definiert. Zusammen mit der Phasendifferenz ϕ legt er die Form der Ellipse fest. Blickt man in negative z -Richtung, so wird für $-\pi < \phi < 0$ die Ellipse im Uhrzeigersinn durchlaufen, für $0 < \phi < \pi$ im Gegenuhrzeigersinn.

Alternative Parameter zur Darstellung der Polarisationsellipse sind der *Elliptizitätswinkel* ψ , gegeben durch $\tan \psi = b/a$, wobei das Verhältnis b/a selbst als *Elliptizität* bezeichnet wird.

Zwischen den Winkelpaaren $\{\chi, \phi\}$ und $\{\theta, \psi\}$ bestehen folgende Zusammenhänge:

$$\begin{aligned}\cos 2\psi \cos 2\theta &= \cos 2\chi , \\ \cos 2\psi \sin 2\theta &= \sin 2\chi \cos \phi , \\ \sin 2\psi &= \pm \sin 2\chi \sin \phi , \\ \tan 2\psi &= \pm \sin 2\theta \tan \phi .\end{aligned}\tag{1.9}$$

Die Längen a und b der Halbachsen der Polarisationsellipse ergeben sich aus diesen Beziehungen:

$$\begin{aligned}a^2 &= A_x^2 \cos^2 \theta + A_y^2 \sin^2 \theta + 2A_x A_y \cos \theta \sin \theta \cos \phi , \\ b^2 &= A_x^2 \sin^2 \theta + A_y^2 \cos^2 \theta - 2A_x A_y \cos \theta \sin \theta \cos \phi , \\ ab &= \pm A_x A_y \sin \phi .\end{aligned}\tag{1.10}$$

Das Vorzeichen bei „ \pm “ ist entsprechend der Phasenverschiebung ϕ zu wählen, da die Amplituden A_x , A_y und a , b jeweils positiv sind.

Neben dem allgemeinen Fall elliptischer Polarisation sind die beiden Spezialfälle des *linear polarisierten Lichts* und des *zirkular polarisierten Lichts* von Bedeutung.

Der Polarisationszustand wird als *linear* bezeichnet, wenn für die Phasendifferenz $\phi = 0$ oder $\phi = \pi$ gilt. In diesen beiden Fällen erhält man aus der quadratischen Relation in Gleichung 1.5 die Beziehung

$$\left(\frac{D_x}{A_x} \pm \frac{D_y}{A_y} \right)^2 = 0 ,\tag{1.11}$$

bzw.

$$D_y = \mp \frac{A_y}{A_x} D_x .\tag{1.12}$$

In diesen beiden Fällen entartet die Polarisationsellipse zu einer der beiden Diagonalen des sie umschließenden Rechtecks. Im Fall linearer Polarisation ist es meist zweckmäßig, das Laborsystem so zu wählen, dass die Polarisationsrichtung mit der x - oder y -Achse zusammenfällt. Dann kann der lineare Polarisationszustand mit den Bezeichnungen *horizontal*, bzw. *vertikal* eindeutig bezeichnet werden.

Von *zirkular polarisiertem Licht* spricht man, wenn eine Phasendifferenz $\phi = \pm \frac{\pi}{2}$ vorhanden ist, und ferner die Amplituden A_x und A_y identisch sind. Aus Gleichung 1.5 erhält man in diesem Fall zunächst die Beziehung

$$\frac{D_x^2}{A_x^2} + \frac{D_y^2}{A_y^2} = 1 ,\tag{1.13}$$

und mit gleichen Amplituden $A_x = A_y = a$ folgt schließlich:

$$D_x^2 + D_y^2 = a^2 .\tag{1.14}$$

Damit beschreibt \vec{D} einen Kreis in der Wellenebene. Der Umlaufsinn ergibt sich aus der Phasendifferenz. Für $\phi = -\frac{\pi}{2}$ erhält man *rechtszirkular* polarisiertes Licht, bei $\phi = +\frac{\pi}{2}$ *linkszirkulare* Polarisation.

1.1.2 Darstellung des Polarisationszustands

Zur Betrachtung und Modellierung von polarisationsabhängigen optischen Problemen ist ein geeignetes mathematisches Konzept zur Darstellung des Polarisationszustands einer Lichtwelle notwendig. Hier sind mehrere verschiedene Darstellungen gebräuchlich, darunter die *trigonometrische Darstellung*, die *komplexwertige Darstellung* und die *Jones-Darstellung*.

Die *trigonometrische Darstellung* wurde bereits im vorangehenden Abschnitt verwendet. Der Polarisationszustand wird, mit der Zeit t als Parameter, in der Wellenebene als Ellipse dargestellt (vgl. Glg. 1.4 mit $z = -\phi_x/k$).

Die Verwendung einer *komplexwertigen Darstellung*, wie in Gleichung 1.3, vereinfacht durch die Vermeidung der sonst vorkommenden trigonometrischen Funktionen jedoch die Durchführung von Berechnungen.

Bei der *Jones-Darstellung* [2] wird der Polarisationszustand durch einen komplexwertigen *Jones-Vektor*

$$\vec{J} = \begin{bmatrix} A_x e^{i\phi_x} \\ A_y e^{i\phi_y} \end{bmatrix} \quad (1.15)$$

dargestellt. Die Intensität I der durch ihn beschriebenen Welle erhält man aus dem Skalarprodukt

$$I = \vec{J}^\dagger \vec{J}. \quad (1.16)$$

Da die Multiplikation des Jones-Vektors mit einer beliebigen komplexwertigen Konstanten den Polarisationszustand nicht ändert, ist es zweckmäßig, mit normalisierten Jones-Vektoren \hat{J} zu arbeiten. Linear polarisiertes Licht, dessen Polarisations Ebene mit der x -Achse einen Winkel θ einschließt, erscheint in dieser Darstellung in der Form

$$\hat{J} = \begin{bmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{bmatrix}. \quad (1.17)$$

Die beiden orthonormalen Jones-Vektoren

$$\hat{X} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \hat{Y} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (1.18)$$

die horizontal (\hat{X}) und vertikal (\hat{Y}) linear polarisiertes Licht darstellen, bilden eine Basis im Raum der Polarisationszustände. Eine alternative Basis wird durch die normierten

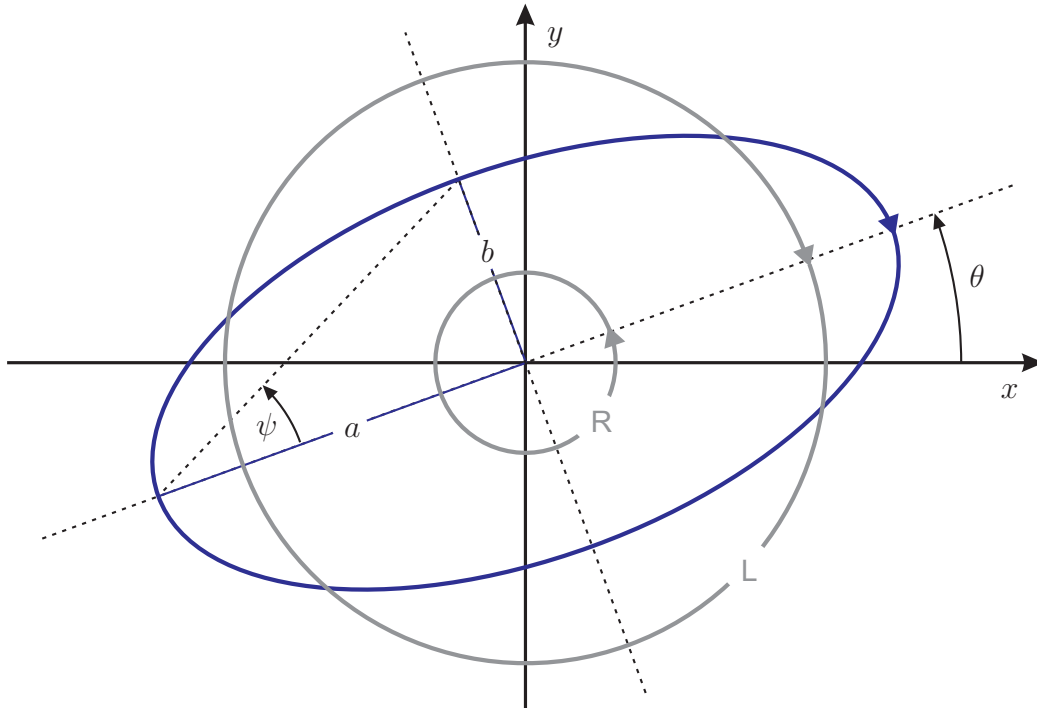


Abbildung 1.2: Illustration der Zerlegung einer elliptisch polarisierten Welle in eine links- und eine rechtszirkular polarisierte Welle unterschiedlicher Amplitude aber gleicher Frequenz: a bezeichnet die Halblänge der großen Hauptachse, b die Halblänge der kleinen Hauptachse der Polarisationsellipse. ψ steht für den Elliptizitätswinkel und θ für den Drehwinkel.

Jones-Vektoren für rechts- und linkszirkular polarisiertes Licht \hat{R} bzw. \hat{L} gebildet. Ihre Darstellungen im Laborsystem ergeben sich aus Gleichung 1.15:

$$\hat{L} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ i \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \hat{R} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ -i \end{bmatrix}. \quad (1.19)$$

Wie in Abbildung 1.2 illustriert ist, kann eine allgemeine elliptisch polarisierte Welle in eine Summe aus links- und rechtszirkular polarisierten Wellen zerlegt werden. Denn ein beliebiger Polarisationszustand lässt sich sowohl in der linearen Basis $\{\hat{X}, \hat{Y}\}$, als auch in der zirkularen Basis $\{\hat{L}, \hat{R}\}$ darstellen. Hier gelten die wechselseitigen Beziehungen

$$\hat{L} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} + i\hat{Y}) \quad \text{und} \quad \hat{R} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{X} - i\hat{Y}), \quad (1.20)$$

bzw.

$$\hat{X} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{L} + \hat{R}) \quad \text{und} \quad \hat{Y} = \frac{-i}{\sqrt{2}} (\hat{L} - \hat{R}). \quad (1.21)$$

Es kann damit eine Basistransformationsmatrix \mathbf{u} zusammen mit ihrer Umkehrmatrix

$\mathbf{u}^{-1} = \mathbf{u}^\dagger$ angegeben werden. Die beiden Matrizen haben die Formen

$$\mathbf{u} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ 1 & i \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{u}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ i & -i \end{pmatrix}, \quad (1.22)$$

so dass $\hat{X} = \mathbf{u}\hat{L}$, $\hat{Y} = \mathbf{u}\hat{R}$ und $\hat{L} = \mathbf{u}^\dagger\hat{X}$, $\hat{R} = \mathbf{u}^\dagger\hat{Y}$ gelten. Ein Vektor \vec{V}_{lin} in der linearen Basis entspricht damit dem Vektor $\vec{V}_{\text{circ}} = \mathbf{u}\vec{V}_{\text{lin}}$ in der Darstellung der zirkularen Basis.

Ein allgemeiner elliptischer Polarisationszustand ist als normierter Jones-Vektor mit den zuvor eingeführten Parametern χ und ϕ darstellbar. Dabei unterscheiden sich die beiden Darstellungen

$$\hat{J}(\chi, \phi) = \begin{bmatrix} \cos \chi \\ \sin(\chi) e^{i\phi} \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \hat{J}(\chi, \phi) = \begin{bmatrix} \cos(\chi) e^{-i\phi/2} \\ \sin(\chi) e^{+i\phi/2} \end{bmatrix} \quad (1.23)$$

lediglich um den komplexen Faktor $e^{-i\phi/2}$, der jedoch keine Auswirkung auf den repräsentierten Polarisationszustand hat. Alternativ ist auch eine Darstellung mittels des Parameters ψ im System $O_{x'y'z'}$ möglich:

$$\hat{J}_{O_{x'y'z'}}(\psi) = \begin{bmatrix} \cos \psi \\ i \sin \psi \end{bmatrix}. \quad (1.24)$$

Die Darstellung im Laborsystem O_{xyz} ergibt sich dann aus einer Drehung um den Winkel θ mit der Drehmatrix aus Gleichung 1.7:

$$\hat{J}_{O_{xyz}}(\theta, \psi) = \mathbf{R}(\theta) \hat{J}_{O_{x'y'z'}}(\psi) = \begin{bmatrix} \cos \theta \cos \psi - i \sin \theta \sin \psi \\ \sin \theta \cos \psi + i \cos \theta \sin \psi \end{bmatrix}. \quad (1.25)$$

Der Vorteil der Jones-Darstellung liegt darin begründet, dass sich in ihr jedes optische System als linearer Operator beschreiben lässt. Damit ergibt sich die Entwicklung des Polarisationszustandes bei der Transmission durch ein optisches System einfach aus der Multiplikation des zugehörigen Jones-Vektors mit einer systembeschreibenden *Jones-Matrix*. Auch komplexe optische Systeme lassen sich dann meist in eine Folge einfacher Einzelkomponenten, wie z. B. Polarisatoren oder Verzögerungsplatten, zerlegen. Die Gesamtmatrix des Systems wird durch Multiplikation der einzelnen Elementmatrizen gewonnen.

Die Bestimmung der Jones-Matrix eines optischen Elementes wird besonders einfach in der Basis seiner Eigenzustände, wenn die zugehörigen Eigenwerte bekannt sind.

So hat die Jones-Matrix eines Polarisators im Laborsystem O_{xyz} beispielsweise die Form

$$\mathbf{p}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{p}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (1.26)$$

je nachdem, ob der Polarisator entlang der x -Achse (horizontal) oder der y -Achse (vertikal) orientiert ist. Ist er allgemein um einen Winkel θ zur x -Achse verdreht, so ergibt sich die resultierende Jones-Matrix \mathbf{p}_θ aus \mathbf{p}_x und der Drehmatrix $\mathbf{R}(\theta)$:

$$\mathbf{p}_\theta = \mathbf{R}(\theta) \cdot \mathbf{p}_x \cdot \mathbf{R}(-\theta) = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta \end{pmatrix}. \quad (1.27)$$

Die Jones-Darstellung wird in dieser Arbeit verwendet, um die Vorgänge im Aufbau zur Messung der Faradaydrehung zu beschreiben. Eine ausführliche Darstellung hierzu wird in Abschnitt 3.7.2 gegeben.

1.2 Der magnetooptische Faradayeffekt

Die Magnetooptik befasst sich mit dem Einfluss magnetischer Felder auf Emission, Absorption, Ausbreitung und Reflexion von Licht. Es werden zahlreiche magnetooptische Effekte unterschieden, wie z. B. der magnetooptische *Kerr-Effekt*, *Voigt-Effekt*, *Cotton-Mouton-Effekt*, *Zeeman-Effekt*, *linearer* und *zirkularer Dichroismus*, sowie weitere nicht-lineare optische Effekte [11]. Zu den magnetooptischen Effekten zählt auch der *Faraday-Effekt*, der im folgenden Abschnitt genauer dargestellt wird.

Die Grundlage für die Darstellungen in diesem Abschnitt lieferten die Literaturquellen [3, 11–19].

Der nach ihm benannte Effekt wurde von M. Faraday erstmals im Jahr 1846 beschrieben [14]. Bei der Transmission von linear polarisiertem Licht durch Quarzglas, das sich in einem externen Magnetfeld befindet, wird die Polarisations Ebene gedreht. Für den Winkel dieser *Faradaydrehung* θ gilt dabei die einfache Beziehung

$$\theta = V H d, \quad (1.28)$$

in der d die Dicke des durchstrahlten Materials, H das lokale Magnetfeld parallel zur Lichtausbreitungsrichtung und V eine materialabhängige Konstante, die sog. *Verdetkonstante*, bezeichnet.

Ursächlich für die Drehung der Polarisations Ebene ist allerdings nicht das äußere Magnetfeld, sondern die Magnetisierung des durchstrahlten magnetooptischen Mediums. Das wurde 1884 von A. Kundt erkannt, der eine außerordentliche Drehung der Polarisations Ebene bei der Durchstrahlung sehr dünner Ferromagnetika beobachtete, so dass man hier auch vom *Kundt-Effekt* spricht. In paramagnetischem Material wird der analoge Effekt auch *Becquerel-Effekt* genannt.

1.2.1 Phänomenologische Beschreibung

Die Ausbreitung von Licht in Materie wird durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben. Diese haben für dielektrische Medien die Form:

$$\nabla \vec{D} = \rho, \quad (1.29)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\dot{\vec{B}}, \quad (1.30)$$

$$\nabla \vec{B} = 0, \quad (1.31)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \dot{\vec{D}}. \quad (1.32)$$

Hier stehen \vec{E} und \vec{D} für das elektrische Feld bzw. die dielektrische Verschiebung, \vec{H} und \vec{B} für das Magnetfeld und die magnetische Flussdichte. ρ und \vec{j} bezeichnen die elektrischen Ladungs- und Stromdichteverteilungen.

Es gelten weiterhin noch die folgenden Materialgleichungen:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \boldsymbol{\varepsilon} \vec{E} = \varepsilon_0 \boldsymbol{\varepsilon}_r \vec{E}, \quad (1.33)$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \boldsymbol{\mu} \vec{H} = \mu_0 \boldsymbol{\mu}_r \vec{H}, \quad (1.34)$$

$$\vec{j} = \boldsymbol{\sigma} \vec{E}. \quad (1.35)$$

Hier stehen ε_0 und μ_0 für die Influenzkonstante des Vakuums und die Vakuumpermeabilität. Die relative Dielektrizitätskonstante $\boldsymbol{\varepsilon}_r$, der Dielektrizitätstensor $\boldsymbol{\varepsilon}$, die relative Permeabilität $\boldsymbol{\mu}_r$, der Permeabilitätstensor $\boldsymbol{\mu}$, sowie die elektrische Leitfähigkeit $\boldsymbol{\sigma}$ sind Tensoren zweiter Stufe. \vec{P} steht für die elektrische Polarisation und \vec{M} für die Magnetisierung.

Die obigen Gleichungen führen über die Identitäten

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \Delta \vec{E} = -\Delta \vec{E} = -\nabla \times \dot{\vec{B}} = -\boldsymbol{\mu} \left(\boldsymbol{\sigma} \dot{\vec{E}} + \boldsymbol{\varepsilon} \ddot{\vec{E}} \right) \quad (1.36)$$

zur verallgemeinerten Wellengleichung oder Telegraphengleichung

$$\left[\left(\Delta - \boldsymbol{\mu} \boldsymbol{\varepsilon} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) - \boldsymbol{\mu} \boldsymbol{\sigma} \frac{\partial}{\partial t} \right] \vec{E} = 0. \quad (1.37)$$

Im betrachteten optischen Frequenzbereich kann die Magnetisierung \vec{M} dem hochfrequenten magnetischen Wechselfeld der Lichtwelle nicht folgen. Damit gilt $\boldsymbol{\mu}_r \approx \mathbf{1}$ ¹ und $\boldsymbol{\mu}$ kann durch μ_0 ersetzt werden. Es wird nur der Einfluss der statischen Magnetisierung berücksichtigt. Die magnetooptischen Effekte sind hier hauptsächlich durch elektronische Dipolübergänge verursacht.

¹ $\mathbf{1}$ steht hier für die Identitätsmatrix.

Einsetzen einer ebenen Welle der Form $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$ löst die Gleichung und führt unter Verwendung der Beziehung $\nabla \times \vec{E} = i\vec{k} \times \vec{E}$ auf die Lösungsbedingung

$$\vec{k} \left(\vec{k} \cdot \vec{E} \right) - k^2 \vec{E} + k_0^2 \tilde{\epsilon} \vec{E} = 0, \quad (1.38)$$

in der

$$k_0^2 = \omega^2 \mu_0 \epsilon_0 \quad \text{und} \quad \tilde{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_0} \left(\epsilon + \frac{i\sigma}{\omega} \right) \quad (1.39)$$

gesetzt wurde. $k_0 = \omega/c$ steht hier für die Vakuumwellenzahl. Die Leitfähigkeit σ ist in Isolatoren gering, hat jedoch einen endlichen Wert. Dieser steht in Beziehung zu der Energie, die die Lichtwelle auf ihrem Weg durch das Material verliert.

Wie aus der Lösungsbedingung 1.38 ersichtlich ist, ist der Tensor $\tilde{\epsilon}$ die Schlüsselgröße für die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Lichtwelle und Medium. Seine Komponenten sind i. Allg. komplexwertig und sowohl von der Wellenlänge, als auch von der Magnetisierung abhängig. Die meist kleinen magnetooptischen Effekte sind demnach in $\tilde{\epsilon}$ enthalten.

Für die weitere Betrachtung ist es sinnvoll, den magnetisierungsabhängigen Teil zu separieren:

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}_0 + \Delta\tilde{\epsilon}(\vec{M}). \quad (1.40)$$

$\Delta\tilde{\epsilon}(\vec{M})$ kann des Weiteren nach \vec{M} in die Reihe

$$\Delta\tilde{\epsilon}(\vec{M})_{ij} = \sum_{k=1}^3 K_{ijk} M_k + \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 G_{ijkl} M_k M_l + \dots \quad (1.41)$$

entwickelt werden. \mathbf{K} bezeichnet hier den linearen und \mathbf{G} den quadratischen magnetooptischen Tensor. $\tilde{\epsilon}$ hat zudem die *Onsager-Relationen* zu erfüllen, so dass

$$\tilde{\epsilon}(\vec{M}) = \tilde{\epsilon}(-\vec{M})^\dagger \quad (1.42)$$

gilt. Damit müssen die Diagonalelemente von $\tilde{\epsilon}$ gerade Funktionen in \vec{M} sein, die Nebendiagonalelemente jedoch ungerade. Aus Symmetriegründen folgt bei kubischer Kristallsymmetrie, in der auch die in dieser Arbeit untersuchten Granate vorliegen, für \mathbf{K} und \mathbf{G} :

$$K_{123} = K_{231} = K_{312} = -K_{213} = -K_{321} = -K_{132} = K, \quad (1.43)$$

sowie

$$G_{iii} = G_{11}, \quad G_{iij} = G_{12} \quad \text{und} \quad G_{ijij} = G_{44}, \quad (1.44)$$

für $i, j = 1, 2, 3$ und $i \neq j$. Alle übrigen Komponenten verschwinden. Der \mathbf{K} -Tensor ist invariant unter Drehungen des Koordinatensystems, der \mathbf{G} -Tensor hingegen nicht.

Damit hat der $\tilde{\epsilon}$ -Tensor eines homogen magnetisierten kubischen Kristalls die Form:

$$\begin{aligned} \tilde{\epsilon} = (n_0^2 + G_{12}M^2) \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & KM_3 & -KM_2 \\ -KM_3 & 0 & KM_1 \\ KM_2 & -KM_1 & 0 \end{pmatrix} + \\ + \begin{pmatrix} (G_{11} - G_{12})M_1^2 & 2G_{44}M_1M_2 & 2G_{44}M_1M_3 \\ 2G_{44}M_1M_2 & (G_{11} - G_{12})M_2^2 & 2G_{44}M_2M_3 \\ 2G_{44}M_1M_3 & 2G_{44}M_2M_3 & (G_{11} - G_{12})M_3^2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.45)$$

Hier steht n_0 für den isotropen Brechungsindex.

Zur genaueren Betrachtung der magnetooptischen Effekte sei nun die Magnetisierung in z -Richtung gewählt, $\vec{M} = (0, 0, M)$. Damit vereinfacht sich der $\tilde{\epsilon}$ -Tensor zu

$$\tilde{\epsilon} = \begin{pmatrix} n_0^2 + G_{12}M^2 & KM & 0 \\ -KM & n_0^2 + G_{12}M^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_0^2 + G_{11}M^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & \varepsilon_1 & 0 \\ -\varepsilon_1 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (1.46)$$

Für eine ebene Welle der Form $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - kz)}$, die sich in z -Richtung ausbreitet, ist $\vec{k} = (0, 0, k)$ und $E_z = 0$. Setzt man dies nun in Gleichung 1.38 ein, so erhält man:

$$\left[k_0^2 \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & \varepsilon_1 \\ -\varepsilon_1 & \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} k^2 & 0 \\ 0 & k^2 \end{pmatrix} \right] \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = \mathbf{A} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = 0. \quad (1.47)$$

Die z -Komponente spielt wegen $E_z = 0$ keine Rolle und wurde deshalb nicht dargestellt. Eine weitere Vereinfachung der so gewonnenen Bedingung ergibt sich durch Transformation von der linearen in die zirkuläre Basis mittels der Transformationsmatrizen aus Gleichung 1.22. Nach der Transformation von \mathbf{A} nach $\mathbf{A}' = \mathbf{u}\mathbf{A}\mathbf{u}^\dagger$ und $\{E_x, E_y\}$ nach $\{E_L, E_R\}$ erscheint Gleichung 1.47 in der entkoppelten Form

$$\begin{pmatrix} k_0^2 \varepsilon_{\perp} + i\varepsilon_1 - k^2 & 0 \\ 0 & k_0^2 \varepsilon_{\perp} - i\varepsilon_1 - k^2 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} E_L \\ E_R \end{bmatrix} = 0. \quad (1.48)$$

Die Wellengleichung hat folglich zwei Lösungen für

$$k^{\pm} = k_0 \tilde{n}^{\pm} = k_0 \sqrt{\varepsilon_{\perp} \pm i\varepsilon_1}, \quad (1.49)$$

wobei \tilde{n}^{\pm} einen komplexen Brechungsindex darstellt. Eine Aufspaltung von k^{\pm} in Real- und Imaginärteil ergibt

$$k^{\pm} = k_0 n^{\pm} + i \frac{\alpha^{\pm}}{2}. \quad (1.50)$$

Die zugehörigen Eigenmoden sind links- und rechtszirkular polarisierte Wellen mit verschiedenen Brechungsindizes n^{\pm} bzw. Phasengeschwindigkeiten und Dämpfungen α^{\pm} .

Da $|G_{12}M^2|, |KM| \ll n_0^2$ gilt, ergibt sich beim Ziehen der komplexen Wurzel in guter Näherung:

$$n^\pm = n_0 + \frac{\mp \text{Im}(K)M + \text{Re}(G_{12})M^2}{2n_0} \quad \text{und} \quad \alpha^\pm = k_0 \frac{\pm \text{Re}(K)M + \text{Im}(G_{12})M^2}{n_0}. \quad (1.51)$$

Damit erhält man die beiden folgenden Effekte:

- magnetische zirkulare Doppelbrechung (MCB):

$$\gamma := \frac{n^+ - n^-}{2} = -\frac{\text{Im}(K)M}{2n_0} \quad (1.52)$$

- magnetischer zirkularer Dichroismus (MCD):

$$\xi := \frac{\alpha^+ - \alpha^-}{4} = k_0 \frac{\text{Re}(K)M}{2n_0} \quad (1.53)$$

Gleichung 1.50 kann somit unter Einführung eines mittleren Brechungsindex $n := \frac{n^+ + n^-}{2}$ und der halben mittleren Dämpfung $\alpha := \frac{\alpha^+ + \alpha^-}{4}$ auch in der Form

$$k^\pm = k_0(n \pm \gamma) + i(\alpha \pm \xi) \quad (1.54)$$

geschrieben werden.

1.2.2 Faradaydrehung und Faradayelliptizität

Die Anwendung der im Abschnitt zuvor abgeleiteten zirkularen Doppelbrechung ermöglicht es nun die Faradaydrehung anzugeben. Hierzu sei zunächst der Fall verschwindender Absorption, also $\alpha^\pm = 0$ betrachtet. Er liegt für ein reelles k^\pm vor. Das Diagonalelement ε_\perp des $\tilde{\varepsilon}$ -Tensors ist dann ebenfalls reell. Das Nebendiagonalelement ε_1 hingegen ist rein imaginär und für die Faradaydrehung ausschlaggebend, da es zur zirkularen Doppelbrechung führt. Links- bzw. rechtszirkular polarisierte Lichtwellen erfahren also beim Durchgang durch das magnetisierte Material der Dicke d relativ zueinander eine Phasenverschiebung $\Delta\phi = dk_0(n^+ - n^-)$. Hieraus resultiert eine Drehung der Polarisationssebene linear polarisierten Lichts um den Winkel

$$\theta = \frac{\Delta\phi}{2} = d \cdot \frac{k_0(n^+ - n^-)}{2} = d \cdot \theta_F. \quad (1.55)$$

Das ist der Winkel der *Faradaydrehung*. θ_F bezeichnet die *spezifische Faradaydrehung*, deren Wert von der Dicke des durchstrahlten Materials unabhängig ist.

Im Allgemeinen ist jedoch $\alpha^\pm \neq 0$, so dass der magnetische zirkulare Dichroismus berücksichtigt werden muss. Links- und rechtszirkular polarisierte Wellen werden in diesem Fall

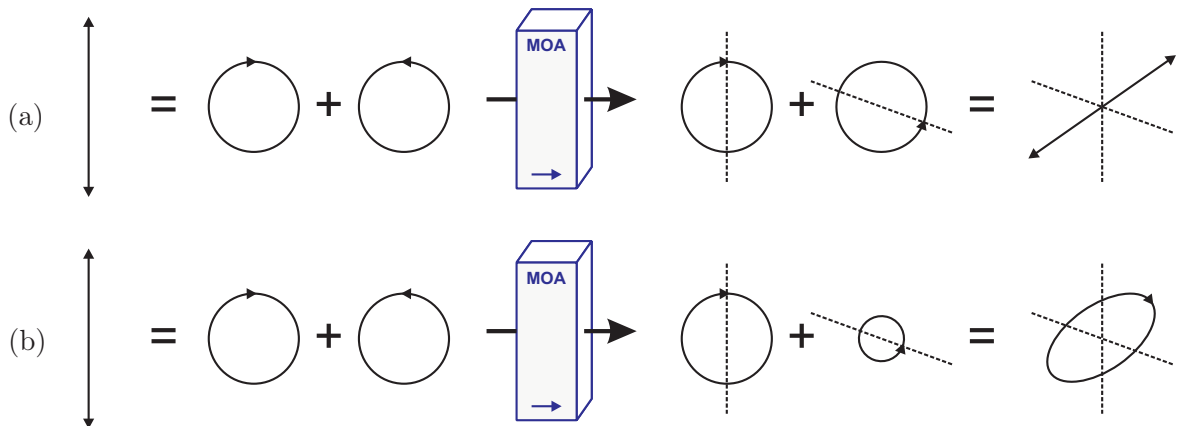


Abbildung 1.3: Zustandekommen von (a) Faradaydrehung und (b) Faradayelliptizität: (a) Linear polarisiertes Licht wird als Summe von links- und rechtszirkular polarisiertem Licht aufgefasst. Beim Durchgang durch das magnetisierte magnetooptische Material (MOA) ergibt sich eine Phasendifferenz. Die Summe nach der Transmission ergibt wieder linear polarisiertes Licht. Seine Polarisationsrichtung liegt nun aber zur ursprünglichen gedreht. (b) Im Fall der Faradayelliptizität erfahren die zirkular polarisierten Wellen zusätzlich unterschiedliche Dämpfungen, so dass die Summe nach der Transmission einen elliptischen Polarisationszustand ergibt.

beim Durchgang durch das magnetisierte Medium unterschiedlich stark gedämpft und verlassen es, zusätzlich zur relativen Phasenverschiebung, mit verschiedenen Amplituden. Eine einfallende linear polarisierte Welle ist folglich nach der Transmission elliptisch polarisiert. Der Elliptizitätswinkel Ψ , die sog. *Faradayelliptizität*, gehorcht dabei der Beziehung

$$\tan \Psi = \tanh \left(\frac{\alpha^+ - \alpha^-}{4} \cdot d \right) = \tanh (\xi \cdot d) , \quad (1.56)$$

die man für kleine Winkel Ψ durch

$$\Psi = \xi \cdot d = \Psi_F \cdot d \quad (1.57)$$

nähern kann. Ψ_F bezeichnet hierin die *spezifische Faradayelliptizität*. Die Extremwerte der Faradayelliptizität betragen $\Psi = \pm 45^\circ$. Sie entsprechen einer zirkularen Polarisation des ausgehenden Lichts und werden bei stark unterschiedlichen Dämpfungen der beiden zirkularen Eigenlösungen erreicht, wenn die stärker gedämpfte Welle beim Durchgang nahezu vollständig abgeklungen ist.

Diese Erklärungen der Faradaydrehung und der Faradayelliptizität sind in Abbildung 1.3 in Form schematischer Zeichnungen illustriert.

Aus Sicht einer möglichen Anwendung des Faradayeffekts in einem magnetooptischen Bauelement wird im verwendeten Spektralbereich eine geringe Absorption bei gleichzeitig hoher Faradaydrehung angestrebt. Um verschiedene Materialien diesbezüglich vergleichen

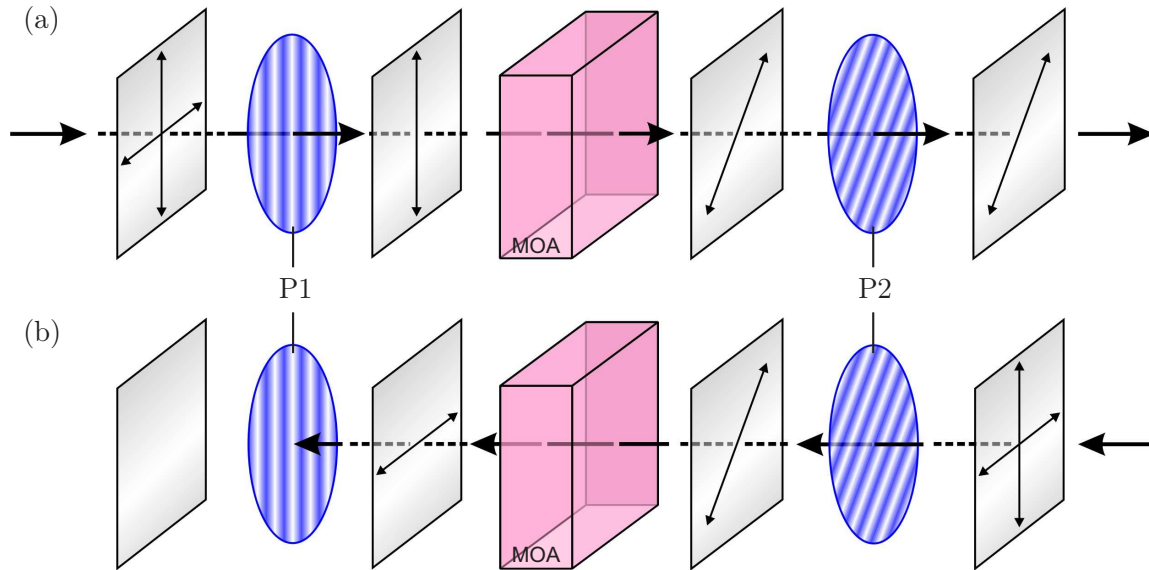


Abbildung 1.4: Zur Funktionsweise des optischen Isolators: (a) In Durchlassrichtung (von links nach rechts) kann Licht die Anordnung passieren. (b) In Sperrichtung (von rechts nach links) wird das Licht vollständig blockiert.

zu können, definiert man einen *magnetooptischen Qualitätsfaktor* Q (*magnetooptical figure of merit*) wie folgt:

$$Q = \frac{2\theta_F}{\alpha} . \quad (1.58)$$

Q ergibt sich also aus dem Verhältnis der doppelten spezifischen Faradaydrehung θ_F zum Absorptionskoeffizienten α . Alternativ wird anstatt α manchmal auch der optische Verlustkoeffizient verwendet. In diesem Fall hat Q dann die Einheit $[Q] = \left[\frac{^\circ}{\text{dB}}\right]$, ansonsten lediglich $[Q] = [^\circ]$.

1.2.3 Optischer Isolator

Eine typische Anwendung des Faradayeffekts sind *optische Isolatoren*. Ein optischer Isolator ist dabei eine Art Diode für Licht. Häufig werden optische Isolatoren in der Kommunikationstechnik eingesetzt. Hier dienen meist Laser als Lichtquelle oder -verstärker. Sie müssen vor reflektiertem Licht aus der Signalstrecke geschützt werden, das z. B. an Verbindungsstellen zwischen Glasfasern und anderen Systemkomponenten entstehen kann.

Das einfache Funktionsprinzip eines optischen Isolators ist in Abbildung 1.4 illustriert. Er besteht aus drei Komponenten, zwei linearen Polarisatoren (P1, P2) und einem in Ausbreitungsrichtung des Lichts magnetisierten Faradayrotator (MOA).

Es wird ausgenutzt, dass die Richtung der Faradaydrehung nicht von der Richtung der Durchstrahlung, sondern nur von der Magnetisierung des aktiven Materials abhängt.

Es sei zunächst Abbildung 1.4 a betrachtet, die die Durchlassrichtung des optischen Isolators zeigt. Unpolarisiertes Licht trifft, von links kommend, zunächst auf einen linearen Polarisator P1. Die von ihm durchgelassene vertikale Komponente durchstrahlt das magnetooptisch aktive Material (MOA), das gerade so dimensioniert ist, dass die Polarisations Ebene beim Durchgang um 45° gedreht wird. Das austretende Licht kann den abschließenden Polarisator P2 deshalb ungehindert passieren, denn er liegt ebenfalls um 45° gegenüber P1 gedreht.

Abbildung 1.4 b illustriert die Funktion des optischen Isolators in Sperrrichtung. Das nun von rechts eingestrahlte und i. Allg. wiederum unpolarisierte Licht trifft hier zuerst auf P2. Es wird die in Durchlassrichtung des Polarisators liegende Komponente des Lichts selektiert, die anschließend den Faradayrotator durchstrahlt. Dieser dreht die Polarisations Ebene um 45° , und zwar in dieselbe Richtung wie zuvor. Damit liegt die Polarisations Ebene des transmittierten Lichts nun genau um 90° gedreht zur Durchlassrichtung von Polarisator P1, der folglich total sperrt. In Sperrrichtung kann kein Licht den optischen Isolator passieren.

Auf ähnliche Weise lässt sich ein *optischer Modulator* realisieren. Das ist im Prinzip ein in Sperrrichtung betriebener optischer Isolator, bei dem der Winkel der Faradaydrehung durch Modulation des Magnetfeldes, und damit der Magnetisierung im magnetooptisch aktiven Material, verändert wird.

1.2.4 Klassisches Oszillatormodell

Im bisherigen Teil der Arbeit wurden die magnetooptischen Effekte auf den komplexwertigen Dielektrizitätstensor $\tilde{\epsilon}$, genauer seine Nebendiagonalelemente, zurückgeführt. Seine Komponenten sind einerseits durch Experimente, in denen optische und magnetooptische Konstanten gemessen werden, bestimmbar, andererseits ist es prinzipiell möglich, $\tilde{\epsilon}$ aus mikroskopischen Modellen abzuleiten. Quantitativ richtige Resultate sind hier nur von Modellen quantenmechanischer Natur zu erwarten. Für ein qualitatives Verständnis eignet sich jedoch auch ein klassischer Ansatz, der im Folgenden kurz vorgestellt wird.

Es sei ein außerhalb eines Magnetfeldes isotroper Festkörper vorausgesetzt. Ferner wird von einem Lorentz-Modell ausgegangen, in dem Elektronen betrachtet werden, die in einem harmonischen Potential der Resonanzfrequenz ω_0 gebunden sind. Eine Dämpfung sei durch eine zur Geschwindigkeit $\dot{\vec{r}}$ des Elektrons proportionale Kraft $\vec{F}_D = -m\Gamma\dot{\vec{r}}$ beschrieben. Hier repräsentiert m die Elektronenmasse und Γ eine Dämpfungskonstante. Die Elektronen befinden sich in einem statischen äußeren Magnetfeld der Flussdichte \vec{B} und sie seien dem elektrischen Wechselfeld \vec{E} der einfallenden Lichtwelle ausgesetzt, so dass neben der Lorentzkraft $\vec{F}_L = -e\dot{\vec{r}} \times \vec{B}$ noch eine elektrische Kraft $\vec{F}_{el} = -e\vec{E}$ auf sie wirkt. Es ergibt sich somit die Bewegungsgleichung

$$m\ddot{\vec{r}} + m\Gamma\dot{\vec{r}} + m\omega_0^2\vec{r} = -e\vec{E} - e\dot{\vec{r}} \times \vec{B}. \quad (1.59)$$

Die einfallende Lichtwelle habe die Kreisfrequenz ω , dann sind die Lösungen der Bewegungsgleichung von der Form $\vec{r} = \vec{r}_0 e^{-i\omega t}$, und man erhält durch Einsetzen in Gleichung 1.59:

$$-m(\omega^2 - i\omega\Gamma + \omega_0^2)\vec{r} = -e\vec{E} + ie\omega\vec{r} \times \vec{B}. \quad (1.60)$$

Für die Darstellung der Lösung wählt man nun, wie im vorherigen Abschnitt, $\vec{B} = (0, 0, B)$ in z -Richtung. Mit $\vec{r} = (r_x, r_y, r_z)$ in Komponentendarstellung erhält man den Ausdruck

$$\vec{r} = -\frac{e}{m} \begin{pmatrix} \frac{\tilde{\omega}}{\tilde{\omega}^2 - 4\omega^2\omega_L^2} & 2i\frac{\omega\omega_L}{\tilde{\omega}^2 - 4\omega^2\omega_L^2} & 0 \\ -2i\frac{\omega\omega_L}{\tilde{\omega}^2 - 4\omega^2\omega_L^2} & \frac{\tilde{\omega}}{\tilde{\omega}^2 - 4\omega^2\omega_L^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1/\tilde{\omega} \end{pmatrix} \vec{E}, \quad (1.61)$$

wobei die Abkürzungen $\omega_L = eB/2m$ für die Larmorfrequenz und $\tilde{\omega} = \omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma$ verwendet wurden. Die Verbindung zum dielektrischen Tensor erfolgt über die Polarisation \vec{P} mittels der Beziehung

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\boldsymbol{\varepsilon} - \mathbf{1})\vec{E}. \quad (1.62)$$

Die Polarisation ist aber andererseits auch durch die Dichte (Anzahl N pro Volumen V) der Dipolmomente \vec{p} gegeben, die durch die Auslenkungen \vec{r} der Elektronenladungen e entstehen:

$$\vec{P} = \vec{p}N/V = e\vec{r}N/V. \quad (1.63)$$

Damit folgt für die einzelnen Komponenten des dielektrischen Tensors:

$$\tilde{\boldsymbol{\varepsilon}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} - \frac{e^2N}{\varepsilon_0Vm} \begin{pmatrix} \frac{\tilde{\omega}}{\tilde{\omega}^2 - 4\omega^2\omega_L^2} & 2i\frac{\omega\omega_L}{\tilde{\omega}^2 - 4\omega^2\omega_L^2} & 0 \\ -2i\frac{\omega\omega_L}{\tilde{\omega}^2 - 4\omega^2\omega_L^2} & \frac{\tilde{\omega}}{\tilde{\omega}^2 - 4\omega^2\omega_L^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1/\tilde{\omega} \end{pmatrix}. \quad (1.64)$$

In der Nähe der Resonanz bei ω_0 erhält man den in Abbildung 1.5 skizzierten Verlauf des Real- und Imaginärteils von $\tilde{\boldsymbol{\varepsilon}}$. Es ist das Verhalten des Diagonalelements $\tilde{\varepsilon}_{xx}$ und des Nebendiagonalelements $\tilde{\varepsilon}_{xy}$ dargestellt. Wie im vorangehenden Abschnitt gezeigt wurde, ist der Imaginärteil von $\tilde{\varepsilon}_{xy}$ proportional zur Faradaydrehung, wodurch der Bezug zum Experiment hergestellt ist.

Der Ansatz des klassischen Oszillatormodells liefert zwar qualitativ ein zu beobachteten Spektren ähnliches Verhalten, die Amplituden werden jedoch um Größenordnungen zu klein erhalten, so dass für eine exakte Beschreibung nur ein quantenmechanischer Ansatz zum Erfolg führen kann.

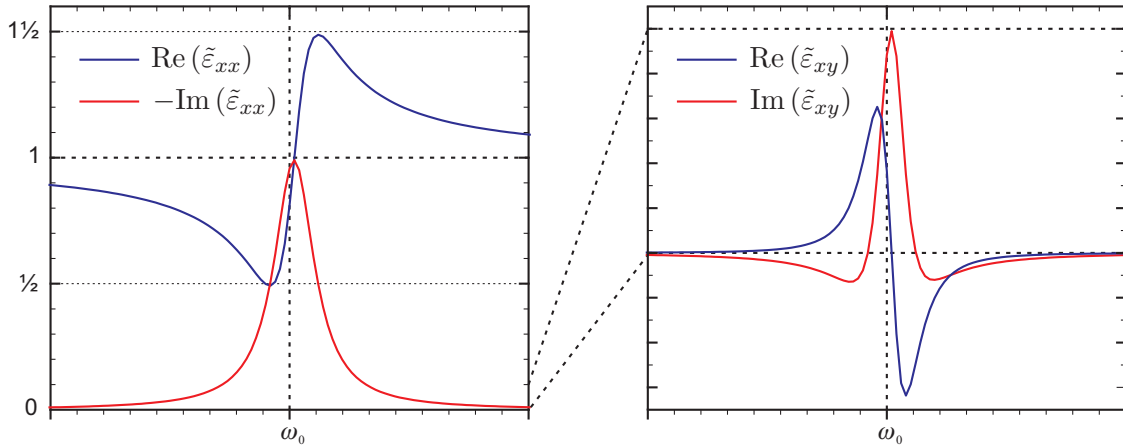


Abbildung 1.5: Darstellung des Verlaufs von Real- und Imaginärteil des Diagonal- und Nebendiagonalelements von $\tilde{\epsilon}$ im Bereich der Resonanz bei ω_0 .

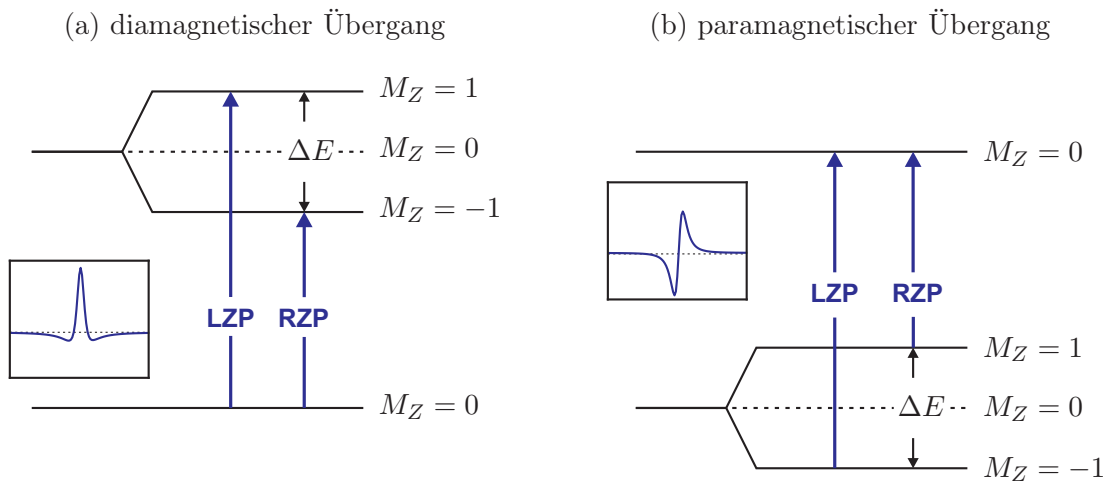


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung eines (a) diamagnetischen und (b) paramagnetischen Übergangs mit zugehörigem Verhalten der Faradaydrehung für links- (LZP) und rechtszirkular (RZP) polarisiertes Licht.

1.2.5 Zur mikroskopischen Beschreibung des Faradayeffekts

Eine bessere Beschreibung der mikroskopischen Vorgänge, die zum Faradayeffekt führen, basiert auf quantenmechanischen Modellen. Magnetooptische Effekte werden durch elektronische Dipolübergänge verursacht. Links- und rechtszirkular polarisiertes Licht erlaubt Übergänge, die die Drehimpulsquantenzahl um $\Delta M = \pm 1$ ändern. Faraday- und Kerreffekte werden durch Unterschiede zwischen diesen beiden Beiträgen hervorgerufen, die in Magnetfeldern und magnetisch geordneten Materialien auftreten. Im Folgenden werden zwei Arten von Übergängen vorgestellt, die zu magnetooptischen Effekten führen können. Sie sind schematisch anhand modellhafter Niveauschemata in Abbildung 1.6 dargestellt. Die zugehörigen Formen der Resonanzkurven im Faradayspektrum sind ebenfalls skizziert.

Beim diamagnetischen Übergang in Abbildung 1.6 a ist der angeregte höherenergetische Zustand aufgespalten. Der Grundzustand nicht. Die Aufspaltung verursacht unterschiedliche Polarisierbarkeiten für links- und rechtszirkular polarisiertes Licht. Beim paramagnetischen Übergang in Abbildung 1.6 b ist hingegen das Grundniveau aufgespalten. Hier ist die unterschiedliche Besetzungsdichte der beiden entstehenden Niveaus für die magnetooptischen Effekte verantwortlich. Als Ursache für die Aufspaltung der Zustände kommen Spin-Bahn-Kopplung, Kristallfeldaufspaltung, Austauschwechselwirkung und der Zeeman-Effekt in Frage.

Für eine genauere Darstellung hierzu sei auf die Quellen [13, 17, 18] verwiesen.

Kapitel 2

Struktur und Eigenschaften magnetooptischer Granate

Eine große Anzahl verschiedener magnetischer Materialien wurde in den letzten Jahrzehnten im Hinblick auf magnetooptische Effekte untersucht. Diese bisher bekannten magnetooptischen Materialien lassen sich grob in zwei Gruppen unterteilen. [17, 19]

Zur ersten Gruppe gehören Metalle und Legierungen, die nur als dünne Schichten mit Dicken unter $0,1\ \mu\text{m}$ transparent sind, z. B. Fe, Co, Ni, FePt, FePd, CoPt, MnBi, CrTe, TeFeCo, PtMnSb oder CeSb. Aufgrund ihrer schlechten Transparenz ist bei ihnen der in Reflexion auftretende Kerr-Effekt der wesentliche magnetooptische Effekt. Die bekanntesten Vertreter dieser Gruppe sind die Selten-Erd-Übergangsmetalllegierungen, die z. B. als funktionale Schicht in magnetooptischen Speichermedien¹ breite Anwendung finden. [17, 19]

Der zweiten Gruppe werden folgende Materialklassen zugeordnet [17, 19]:

- **Dielektrika**

Orthoferrite, Manganate (z. B. $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$), Spinel-Ferrite (z. B. CoFe_2O_4), Ba-Hexaferrite (z. B. $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), Chrom-Trihalide, EuO, EuS, EuTe, EuSe, ferritische Borate (z. B. FeBO_3), ferritische Fluoride (z. B. FeF_3), etc.

- **halbmagnetische Halbleiter**

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, GaAs(Mn), $\text{CdP}_2(\text{Mn})$, etc.

- **Multilagensysteme**

z. B. NdDyTbFeCo/NdTbFeCo/NdDyTbFeCo

- **ferrimagnetische Granate**

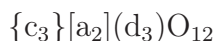
¹Ein MO-Speichermedium, das besonders weite Verbreitung fand, ist die wiederbeschreibbare *Mini-Disc* der Firma *Sony*. Die noch häufiger verwendeten wiederbeschreibbaren CDs und DVDs sind hingegen Phasenwechselmedien, die ohne Magnetfeld beschrieben werden.

Von diesen Materialklassen sind speziell die ferrimagnetischen Granate für Anwendungen besonders geeignet. Sie zeichnen sich durch eine hohe spezifische Faradaydrehung bei Raumtemperatur aus. Ihre strukturellen, magnetischen und optischen Eigenschaften können durch vielfältige Substitutionen beeinflusst werden. Im Folgenden sind einige der bekannten Eigenschaften dieser Granate zusammengestellt. [17, 19]

Soweit nicht gesondert Literaturstellen angegeben werden, stammen die in diesem Kapitel wiedergegebenen Informationen aus den Quellen [17–20, 22], auf die auch für ausführlichere und weiterführende Darstellungen verwiesen sei.

2.1 Strukturelle Eigenschaften

Die Granatstruktur ist durch ein kubisch raumzentriertes Bravais-Gitter charakterisiert und gehört der Raumgruppe $230 / \text{Ia}\bar{3}\text{d}(\text{O}_h^{10})$ an. Stellt man sie allgemein als Summenformel dar, so erhält man:



Eine Einheitszelle enthält 160 Ionen und damit 8 Formeleinheiten. Auch die hier untersuchten ferrimagnetischen Granate lassen sich in dieses Schema einordnen. Einer ihrer bekanntesten Vertreter ist der Yttrium-Eisen-Granat $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG), der im Folgenden näher betrachtet wird. In der obigen Schreibweise erhält man für YIG:



Hier fällt auf, dass Fe für Eisen in der Formel zweimal in verschiedenen Klammern auftritt. Die Klammerarten stehen für unterschiedliche Koordinationen des Sauerstoffs nach folgendem Schema:

$\{\text{c}\}$:	8-fache Koordination
$[\text{a}]$:	6-fache Koordination
(d)	:	4-fache Koordination

Die durch c, a und d repräsentierten Kationen befinden sich im Zentrum eines durch Sauerstoffionen aufgespannten Polyeders mit der entsprechenden Flächenzahl, hier stellvertretend für YIG angegeben:

Y	:	8-fache Koordination: Dodekaeder (bzw. gestörter Würfel)
Fe	:	6-fache Koordination: Oktaeder
Fe	:	4-fache Koordination: Tetraeder

In Abbildung 2.1 a sind die vorkommenden Polyeder schematisch dargestellt. Im Zentrum des Dodekaeders (D) befindet sich das von acht Sauerstoffionen umgebene Yttrium. Die

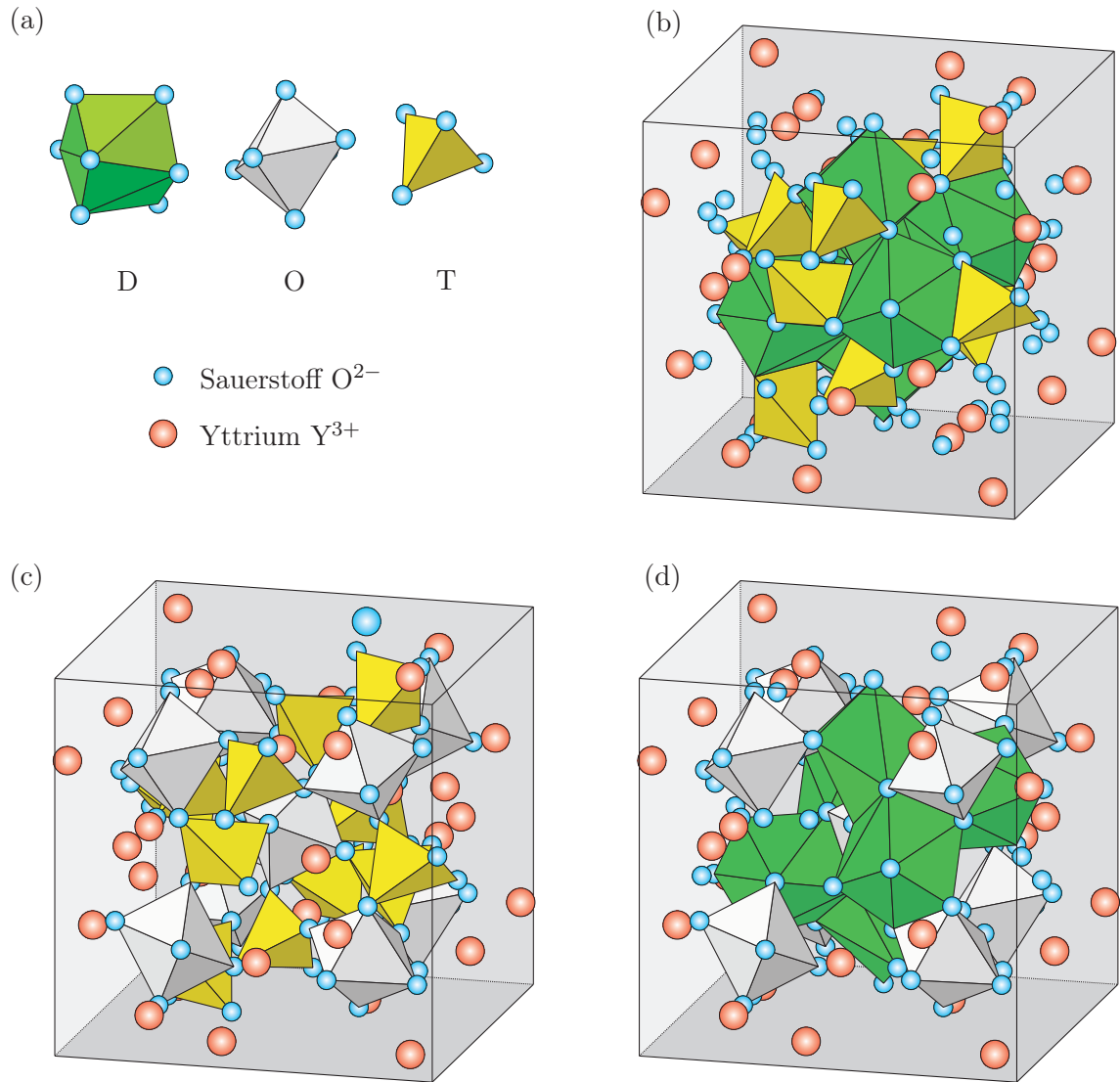


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Granatstruktur: (a) zeigt die drei verschiedenen Sauerstoffkoordinationspolyeder (D: Dodekaeder, O: Oktaeder, T: Tetraeder). In (b) ist die Lage der Tetraeder und Dodekaeder dargestellt, in (c) die Lage der Tetraeder und Oktaeder. Schaubild (d) zeigt schließlich die Oktaeder und Dodekaeder. Die Eisenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Abbildung nicht dargestellt.

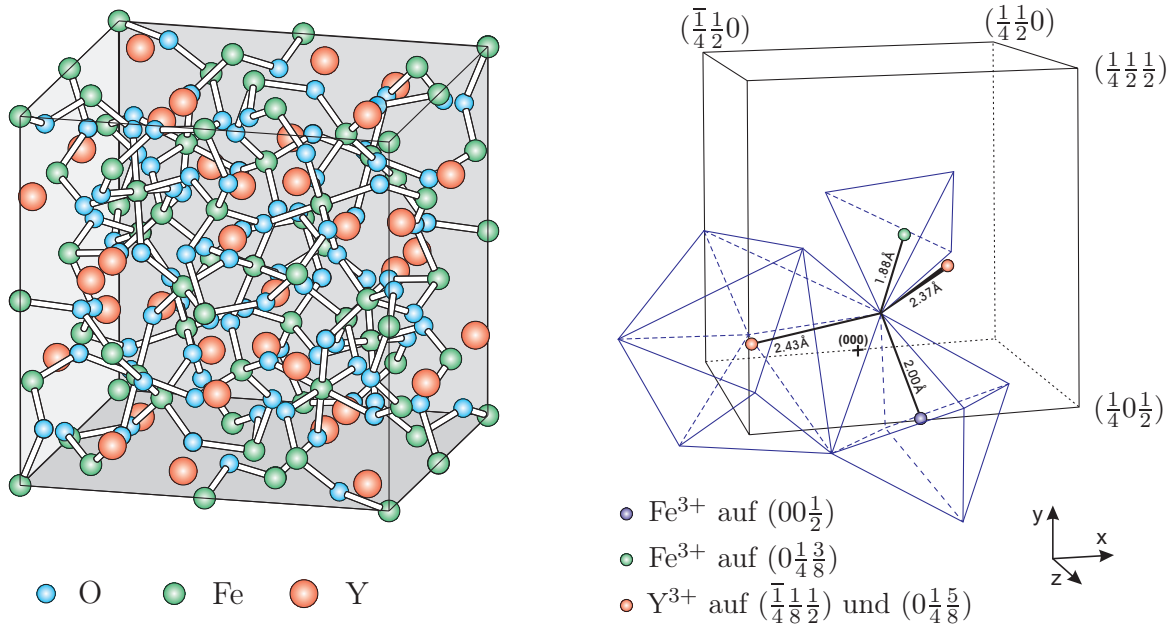


Abbildung 2.2: Anordnung der Ionen innerhalb der YIG-Einheitszelle: Die linke Darstellung zeigt alle 160 Ionen in der kubischen Einheitszelle. Zur Verdeutlichung der relativen Positionen sind einige Verbindungen als Stangen dargestellt. Das Bild rechts verdeutlicht die Position der drei unterschiedlich zum Sauerstoff koordinierten Kationen unter Angabe der Ionenabstände. (rechte Zeichnung nach [25])

Eisenionen sind innerhalb der Oktaeder (O) und Tetraeder (T) zu finden und von sechs bzw. vier Sauerstoffionen umgeben.

Als Nächstes betrachten wir die Lagen der verschiedenen Polyeder innerhalb der Granateinheitszelle. Diese gehen aus den Darstellungen in Abbildung 2.1 b–d hervor. Um die Übersichtlichkeit zu wahren, sind die Eisenionen hier nicht wiedergegeben, und es werden in jeder Abbildung nur zwei Arten von Koordinationspolyedern dargestellt. Dabei fällt u. a. Folgendes auf:

- Zwei Kanten der Tetraeder fallen mit zwei Kanten von benachbarten Dodekaedern zusammen.
- Sechs Kanten des Oktaeders fallen mit sechs Dodekaederkanten zusammen.
- Jeder Dodekaeder hat zwei Kanten mit einem Tetraeder und vier Kanten mit einem weiteren Dodekaeder gemeinsam.
- Ein Tetraeder besitzt keine gemeinsamen Kanten mit einem Oktaeder.

Aus Sicht der Sauerstoffionen gesehen, besitzt jedes O²⁻-Ion vier nächste Nachbarn, von denen zwei auf {c}-Plätzen sitzen, die beiden anderen jeweils auf einem [a]- und einem (d)-

	Y ³⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺	O ²⁻
Oxidationsstufe:	+3	+3	+3	-2
Raumgruppenposition:	24c	16a	24d	96h
Sauerstoffkoordination:	8	6	4	—
<i>x</i> -Koordinate:	0	0	0	-0,0274
<i>y</i> -Koordinate:	1/4	0	1/4	0,0572
<i>z</i> -Koordinate:	1/8	0	3/8	0,1495

Tabelle 2.1: Positionen der Ionen für YIG in der kubischen Granatstruktur. (nach [22–24])

Platz. Damit gehört jedes Sauerstoffion zu zwei Dodekaedern, einem Oktaeder und einem Tetraeder.

Die YIG-Einheitszelle hat eine Gitterkonstante von $a = 1,237$ nm. Die Positionen aller 160 Kationen und Anionen sind in Abbildung 2.2 gezeigt. Im rechten Teil dieser Abbildung sind die nächsten Nachbarkationen eines Sauerstoffions in der YIG-Struktur dargestellt. Zusätzlich erkennt man ihre Sauerstoffkoordination anhand der eingezeichneten Koordinationspolyeder. Die exakten Positionen der Ionen in der Einheitszelle sind in Tabelle 2.1 angegeben. Die Ionenabstände sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt, und die Winkel zwischen den Ionenpositionen finden sich in Tabelle 2.3.

Es ist weiterhin noch zu bemerken, dass der hier betrachtete ferrimagnetische YIG nicht exakt der Raumgruppe $Ia\bar{3}d(O_h^{10})$ entspricht. Dies ist eine Folge der spontanen Magnetisierung in diesem Material, die eine exakte kubische Symmetrie unmöglich macht. Genaue Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, dass alle sauerstoffhaltigen Granate nicht exakt kubisch, sondern genaugenommen trigonal (Raumgruppe $R\bar{3}$) sind. Die Sauerstoffpolyeder sind dadurch leicht verzerrt. Die Abweichung von der kubischen Symmetrie ist jedoch so gering, dass sie meist vernachlässigt werden kann.

2.2 Magnetische und optische Eigenschaften

Die magnetischen Eisengranate gehören zur Klasse der ferrimagnetischen oxidischen Verbindungen. Ursächlich für ihren Ferrimagnetismus ist die Existenz von mindestens zwei Untergittern, die in unterschiedliche Richtungen und verschieden stark magnetisiert sind. Damit ergibt sich in der Summe ein nicht verschwindendes magnetisches Moment. Das magnetische Verhalten der oxidischen Granate kann in einem Modell lokalisierter Elektronen beschrieben werden, die sowohl durch ihren Spin, als auch durch den Bahndrehimpuls zum Magnetismus beitragen. Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, gibt es in der Granatstruktur die drei unterschiedlichen Kationenpositionen {c}, [a] und (d). Diese entsprechen drei Untergittern. Im YIG sind die (d)- und [a]-Plätze durch Fe³⁺-Ionen besetzt und bilden zwei Eisenuntergitter, die antiparallel magnetisiert sind. Je YIG-

Ion	Nachbarion	Anzahl	Abstände [Å]	
O ²⁻	Y ³⁺	2	2,357	2,436
	Fe ³⁺ [a]	1	2,017	
	Fe ³⁺ (d)	1	1,865	
	O ²⁻	9	2 × 2,692	2,837
			2 × 3,005	2,789
		2,976	2 × 3,146	
Y ³⁺	Fe ³⁺ [a]	4	3,46	
	Fe ³⁺ (d)	6	2 × 3,09	4 × 3,79
	O ²⁻	8	4 × 2,357	4 × 2,436
Fe ³⁺ [a]	Y ³⁺	2	3,46	
	Fe ³⁺ (d)	6	3,46	
	O ²⁻	6	2,017	
Fe ³⁺ (d)	Y ³⁺	6	2 × 3,09	4 × 3,79
	Fe ³⁺ [a]	4	3,46	
	O ²⁻	4	1,865	

Tabelle 2.2: Interatomare Abstände der nächsten Nachbarn in YIG. (nach [22])

Konfiguration	Winkel
Fe ³⁺ [a] – O ²⁻ – Fe ³⁺ (d)	125,9°
Fe ³⁺ [a] – O ²⁻ – Y ³⁺ †	101,5°
Fe ³⁺ [a] – O ²⁻ – Y ³⁺ §	104,3°
Fe ³⁺ (d) – O ²⁻ – Y ³⁺ †	123,0°
Fe ³⁺ (d) – O ²⁻ – Y ³⁺ §	93,5°
Y ³⁺ – O ²⁻ – Y ³⁺	104,5°
Fe ³⁺ [a] – O ²⁻ – Fe ³⁺ [a] (4,41 Å) [#]	147,2°
Fe ³⁺ (d) – O ²⁻ – Fe ³⁺ (d) (3,41 Å) [#]	86,6°
Fe ³⁺ (d) – O ²⁻ – Fe ³⁺ (d) (3,68 Å) [#]	78,8°
Fe ³⁺ (d) – O ²⁻ – Fe ³⁺ (d) (3,83 Å) [#]	74,7°
Fe ³⁺ (d) – O ²⁻ – Fe ³⁺ (d) (3,83 Å) [#]	74,6°

† Abstand Y³⁺ – O²⁻: 2,436 Å, § Abstand Y³⁺ – O²⁻: 2,357 Å

[#] Die Werte in der Klammer bezeichnen den längeren Fe³⁺ – O²⁻-Abstand.

Tabelle 2.3: Interatomare Winkel in YIG. (nach [22])

Formeleinheit gibt es drei (d)-Plätze, aber nur zwei [a]-Plätze, so dass das magnetische Moment eines Fe^{3+} -Ions unkompensiert bleibt. Folglich erhält man ein magnetisches Moment von $5\mu_{\text{B}}$ (μ_{B} : Bohrsches Magneton) je YIG-Formeleinheit. Die Y^{3+} -Ionen auf dem {c}-Gitter haben keinen freien Spin. Substituiert man jedoch ein magnetisches Ion auf den {c}-Positionen, so erhält man ein drittes Untergitter, das zur Gesamtmagnetisierung beiträgt. Hier wechselwirken die {c}-Ionen schwach mit dem (d)-Untergitter und richten sich so parallel oder antiparallel aus. Die gesamte Sättigungsmagnetisierung M_{S} ergibt sich als Summe der Magnetisierungen der einzelnen Untergitter:

$$M_{\text{S}} = M_{\text{a}} + M_{\text{d}} + M_{\text{c}} . \quad (2.1)$$

Der für die antiparallele Ausrichtung verantwortliche Mechanismus ist eine Superaustauschwechselwirkung zwischen den Kationen. Die Wechselwirkung zwischen den Spins der magnetischen Ionen erfolgt dabei nicht direkt, sondern wird über die zwischen ihnen liegenden Sauerstoffanionen vermittelt. Die Stärke der Wechselwirkung ist umso größer, je näher der Winkel M–O–M zwischen den magnetischen Ionen M und dem Sauerstoffion O an 180° liegt, und je geringer der Abstand zwischen M und O ist. Dies äußert sich u. a. in einer Abhängigkeit der Curietemperatur T_{C} von der Größe der Gitterkonstanten.

YIG absorbiert kaum im nahen Infrarotbereich zwischen $1,3\ \mu\text{m}$ und $5,5\ \mu\text{m}$. Für noch längere Wellenlängen gibt es Absorption durch Anregung von Phononen. Bei Wellenlängen unter $1,1\ \mu\text{m}$ tritt verstärkte Absorption auf, die durch elektronische Übergänge der oktaedrisch koordinierten Fe^{3+} -Ionen verursacht ist. Magnetooptische Effekte im sichtbaren Licht werden gerade durch solche elektronische Dipolübergänge im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich verursacht. Die Fe^{3+} -Ionen absorbieren hier wesentlich stärker als Seltenerdionen, die zur Verstärkung des Faradayeffekts eingebracht werden. Folglich ist es vorrangig Fe^{3+} , das die optischen Eigenschaften bestimmt. Die Fe^{3+} -Wellenfunktionen mischen mit denen der benachbarten O^{2-} -Anionen. Zudem werden sie noch von den Ionen auf dem dodekaedrisch koordinierten Untergitter beeinflusst.

Bei reinem YIG zeigt sich zwar eine starke Faradaydrehung, die Absorption steigt aber im sichtbaren Bereich stark an. Der Qualitätsfaktor erreicht damit im infraroten Spektralbereich hohe Werte von $Q > 1000 \frac{\circ}{\text{dB}}$, nimmt aber bis auf unter $1 \frac{\circ}{\text{dB}}$ im sichtbaren Bereich ab.

Durch Dotierung bzw. Substitution des YIG kann die Absorption auch im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts erheblich reduziert werden. Im folgenden Abschnitt werden deshalb die Auswirkungen einiger Substitutionen auf die physikalischen Eigenschaften von YIG erläutert.

2.3 Substituierte Eisengranate

Die für technische Anwendungen optimalen Eigenschaften werden meist nicht von reinen Elementen oder Verbindungen bereitgestellt, sondern werden vielmehr erst durch eine

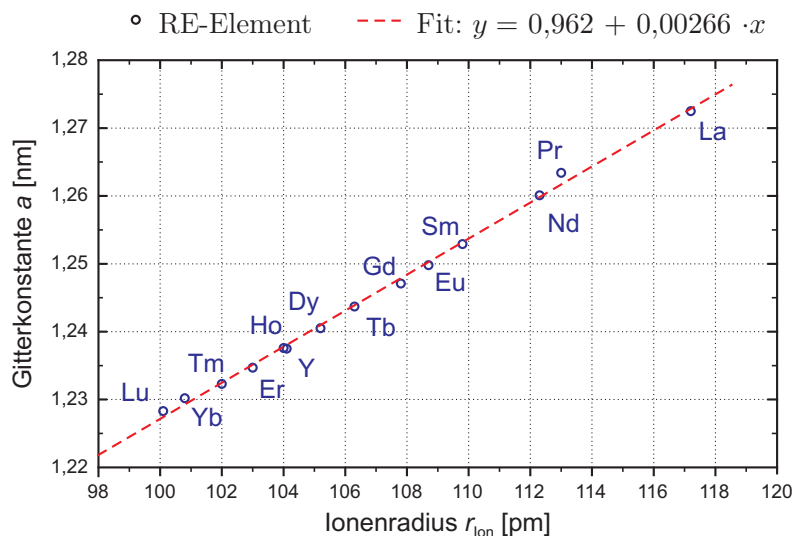


Abbildung 2.3: Einfluss des Radius des substituierten Seltenerdions auf die Gitterkonstante eines Seltenerdeisengranaten $(\text{RE})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. (Abb. nach [19], Werte der Ionenradien aus [21])

maßgeschneiderte Dotierung mit Additiven oder durch Substitution von Verbindungen erreicht. Bei den magnetischen Granaten zeigt sich hier eine besondere Vielfalt an Möglichkeiten.

In die Granatstruktur lassen sich alle Kationen einbauen, deren Ionenradius zwischen $0,26 \text{ \AA}$ und $1,29 \text{ \AA}$ liegt. Dies ist nicht für alle Ionen in beliebiger, aber meist dennoch in ausreichender Konzentration möglich. So ergibt sich eine große Zahl an möglichen Kombinationen. Ein wesentlicher Punkt bei der Substitution ist die Ladungskompensation. Ein dreiwertiges Kation, wie beispielsweise Fe^{3+} , muss ebenfalls durch einen dreiwertigen Substituenten ersetzt werden. Alternativ ist die Substitution eines höherwertigen Ions (z. B. Sn^{4+} , V^{5+}) nur in Kombination mit einem weiteren niederwertigen Kation (z. B. Ca^{2+}) möglich. Wird die Ladungsveränderung durch die Substitution nicht ausreichend kompensiert, so findet eine Art „interne Kompensation“ durch Bildung von zweiwertigem Fe^{2+} oder vierwertigem Fe^{4+} statt.

Bei Substitutionen der Granatstruktur ist ferner die Verteilung der Substituenten zwischen den verschiedenen Untergittern bedeutsam, besonders zwischen den Tetraeder- und Oktaederplätzen sowie zwischen den Dodekaeder- und Oktaederplätzen. In den meisten Fällen liegt keine thermodynamische Gleichgewichtsverteilung vor, sondern die Proben-synthese und -behandlung sind für die Verteilung der Substituenten ausschlaggebend. So ist es beispielsweise bei der Substitution ferrimagnetischer Eisengranate relevant, in welches magnetische Untergitter die Substitution erfolgt. Die tatsächlich vorliegende Verteilung kann durch genaue Röntgendiffraktometrie, Kernspinresonanz-Untersuchungen (NMR) oder Mößbauer-Spektroskopie ermittelt werden.

Bei grober Betrachtung, unter Vernachlässigung von bevorzugten Sauerstoffkoordinatio-

nen oder elektronischen Konfigurationen der Substituenten zeigt sich, dass

- die größten Ionen mit Radien r im Bereich von 0,96 Å bis 1,29 Å bevorzugt die Dodekaederplätze belegen (z. B. Mn^{2+} , Lu^{3+} , Yb^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Th^{4+} , Cd^{2+} , Nd^{3+} , Ca^{2+} , Bi^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+}),
- die Ionen mittlerer Größe mit Radien $r = 0,53 \dots 0,83$ Å (z. B. Mn^{4+} , Te^{6+} , Ti^{4+} , Co^{2+} , Sb^{5+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ir^{4+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zr^{4+} , Sc^{3+} , In^{3+} , Mn^{2+}) auf Oktaederplätzen und
- die kleinsten Ionen mit $r = 0,26 \dots 0,47$ Å (z. B. B^{3+} , Si^{4+} , Be^{2+} , V^{5+} , Ge^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{4+}) in tetraedrischer Sauerstoffkoordination zu finden sind.

Nach dieser einfachen Regel wäre die Sauerstoffkoordination der substituierten Ionen lediglich von ihrem Radius abhängig, was sicherlich eine zu starke Vereinfachung darstellt. Dennoch liefert dieses einfache Modell „harter Kugeln“ für bemerkenswert viele Systeme eine gute Beschreibung.

Zur Verdeutlichung der Auswirkung unterschiedlicher Substitutionen auf die Gitterkonstante a eines Granaten dient Abbildung 2.3. Hier ist a gegen den Ionenradius r_{Ion} des Substituenten für die Substitution von Yttrium in YIG durch andere Seltenerdionen (RE)² dargestellt. Es zeigt sich deutlich ein linearer Zusammenhang zwischen a und r_{Ion} entsprechend der sog. *Vegardschen Regel*.

Die Vegardsche Regel beschreibt die lineare Abhängigkeit der Gitterkonstante a_{M} eines Mischkristalls, bzw. einer Legierung, von den Gitterkonstanten der Komponenten:

$$a_{\text{M}} = \sum_{i=1}^N a_i n_i \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^N n_i = 1 . \quad (2.2)$$

Hierbei sind a_i und n_i die Gitterkonstanten bzw. Konzentrationen der N beteiligten Komponenten.

Es ist weiterhin erwähnenswert, dass im thermodynamischen Gleichgewicht nur Eisengranate mit einer maximalen Gitterkonstanten von $a \approx 1,254$ nm ($\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) gebildet werden können. Zur Herstellung von Eisengranatfilmen mit noch größerer Gitterkonstanten sind deshalb Nichtgleichgewichtsprozesse beim Wachstum notwendig. Alternativ kann aber auch das Fe^{3+} -Ion auf dem Oktaederplatz durch ein größeres substituiert werden.

Neben der Beeinflussung der Struktur wirkt sich die Substitution auch stark auf die optischen und magnetooptischen Eigenschaften aus. Dies zeigt Tabelle 2.4 anhand der Gegenüberstellung von Ionenradien, Gitterkonstanten und spezifischen Faradaydrehungen für

²Metalle der Seltenen Erden oder Seltenerdmetalle, engl. *rare earth (RE) metal*. Zu den Metallen der Seltenen Erden gehören die chemischen Elemente Sc und die Lanthanoide (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Die Bezeichnung „Seltene Erden“ ist missverständlich, sie stammt aus der Zeit der Entdeckung dieser Elemente, die zuerst in seltenen Mineralien gefunden und aus diesen in Form ihrer Oxide, früher „Erden“, isoliert wurden.

Substituent	OZ	$r_{\text{Ion}} [\text{\AA}]$	$\theta_{\text{F}} [\frac{\circ}{\text{cm}}]$	$a [\text{\AA}]$
Pr	59	1,13	-1730 [#]	12,643 [#]
Nd	60	1,123	-840 [#]	12,601 [#]
Sm	62	1,098	15	12,529
Eu	63	1,087	167	12,498
Gd	64	1,078	65	12,471
Tb	65	1,063	535	12,437
Dy	66	1,052	310	12,405
Ho	67	1,041	135	12,375
Er	68	1,03	120	12,347
Tm	69	1,02	115	12,323
Yb	70	100,8	12	12,302
Lu	71	100,1	200 [#]	12,283

[#] aus Daten nicht voll substituierter Verbindungen extrapoliertes Wert

Tabelle 2.4: Ordnungszahl (OZ), Ionenradius r_{Ion} , spezifische Faradaydrehung θ_{F} bei der Wellenlänge $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ und Gitterkonstante a für verschiedene Yttrium-Substitutionen in YIG. (nach [22])

verschiedene Substituenten. Die Faradaydrehung variiert hier besonders stark. Eine systematische Abhängigkeit, beispielsweise von der Gitterkonstanten, ist nicht zu erkennen. Jeder einzelne Substituent beeinflusst durch seine Elektronenkonfiguration, bzw. seine Wechselwirkung mit den Eisen- und Sauerstoffionen, die magnetooptischen Eigenschaften auf eine charakteristische Weise.

Ein besonders starker Effekt auf die Faradaydrehung zeigt sich bei einer Substitution von Yttrium durch Bismut. Bei voller Substitution entsteht das in dieser Arbeit untersuchte $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (BIG).

2.4 Bismut-substituierter Yttrium-Eisengranat

In einer Veröffentlichung aus dem Jahr 1969 berichtet *Buhrer* von einer starken Erhöhung der Faradaydrehung in einem Bismut-substituierten Eisengranaten und vermutet als Ursache der verstärkten Drehung die Dotierung mit Bismut [26]. Ausführlicher wird der Zusammenhang in einer Arbeit von *Hansen et al.* untersucht [27, 28]. Die Untersuchung von Bismut-dotierten Filmen der Zusammensetzung $\text{Y}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ und $\text{Gd}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ im Bereich von $x \leq 1,7$ ergab hier einen linearen Zusammenhang zwischen der Faradaydrehung θ_{F} und x . Zudem wurde eine Zunahme der Absorption im Spektralbereich sichtbaren Lichts beobachtet, die in einer vom Bismut verursachten Rotverschiebung der Bandkante der YIG-Absorptionslinien begründet liegt [31, 32]. Auch der Brechungsindex n

erhöht sich mit wachsender Bismut-Substitution x . Es wird hier die folgende empirische Gleichung angeführt [30]:

$$n(\lambda, x) = 2,174 + 0,0593 \cdot \lambda^{-2} + (0,103 + 0,0371 \cdot \lambda^{-2}) \cdot x. \quad (2.3)$$

Bismut beeinflusst außerdem die Superaustauschwechselwirkung im YIG, wie sich anhand der Erhöhung der Curie-Temperatur T_C um 34 K je Bi-Atom und Formeleinheit erkennen lässt. Ferner steigt die Sättigungsmagnetisierung M_S bei Temperaturen über 230 K, obwohl sie nahe 0 K, wegen der Dehnung der Gitters durch das recht große Bi^{3+} -Ion, kleiner als in reinem YIG ist. Das magnetische Moment der Eisenionen wird dabei durch die Bismut-Substitution nicht verändert. [27, 28]

Eine Vielzahl von theoretischen Überlegungen zur genauen Klärung der Vorgänge, die den Faradayeffekt durch die Bismut-Substitution verstärken, wurden angestellt, z. B. in [33–38]. Eine endgültige und allgemein akzeptierte Erklärung wurde bisher jedoch noch nicht gegeben.

Da das Bi^{3+} -Ion mit 1,13 Å einen größeren Radius als das Y^{3+} -Ion mit 1,02 Å hat, vergrößert der Einbau von Bi^{3+} -Ionen die Gitterkonstante des Granaten [39]. Durch die größere Gitterkonstante wird es schwierig, gitterangepasste Granatsubstrate zu finden [29]. Durch geeignete Dotierung der häufig verwendeten $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ -Substrate (GGG) mit Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} oder Ge^{4+} sind hier allerdings auch Gitterkonstanten bis zu 1,286 nm realisierbar [40].

Ein Problem bei der Herstellung von epitaktischen Eisengranatfilmen ist die durch Verspannungen verursachte Bildung von Rissen und Versetzungen im Film. Verspannungen können sich als Folge einer Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und Film bilden, oder aufgrund stark unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten entstehen. Die Gitterfehlانpassung kann durch die Wahl geeigneter Substrate reduziert werden. Die thermische Ausdehnung α_{th} ist bei Eisengranatfilmen allerdings um ungefähr 8 % größer als bei den verwendeten Galliumgranatsubstraten. Die Bismut-Dotierung verschärft das Problem, da α_{th} dadurch weiter ansteigt, und zwar um etwa 9 % je Bi-Atom und Formeleinheit. Für BIG, also vollständig Bi-substituierten YIG, hat die thermische Ausdehnung den Wert $\alpha_{\text{BIG}} = 12,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, für reinen YIG nur $\alpha_{\text{YIG}} = 10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, und für das GGG-Substrat ist $\alpha_{\text{GGG}} = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. [41, 42]

Um einen besonders starken Faradayeffekt zu erreichen, bietet sich die Herstellung von BIG an. Der Ionenradius des Bi^{3+} -Ions ist größer als der des Sm^{3+} -Ions. BIG ist deshalb thermodynamisch nicht stabil und eine Synthese nur mittels Nichtgleichgewichtsprozessen möglich. [19]

Eine vollständige Substitution von Bismut auf den dodekaedrisch koordinierten Eisenplätzen der YIG-Struktur wurde zum ersten Mal von *Okuda et al.* im Jahr 1987 erreicht [44, 45]. Die Synthese der BIG-Filme erfolgte in dieser Arbeit mittels reaktivem Ionenstrahlputtern (RIBS)³.

³RIBS, **R**eactive **I**on **B**eam **S**puttering

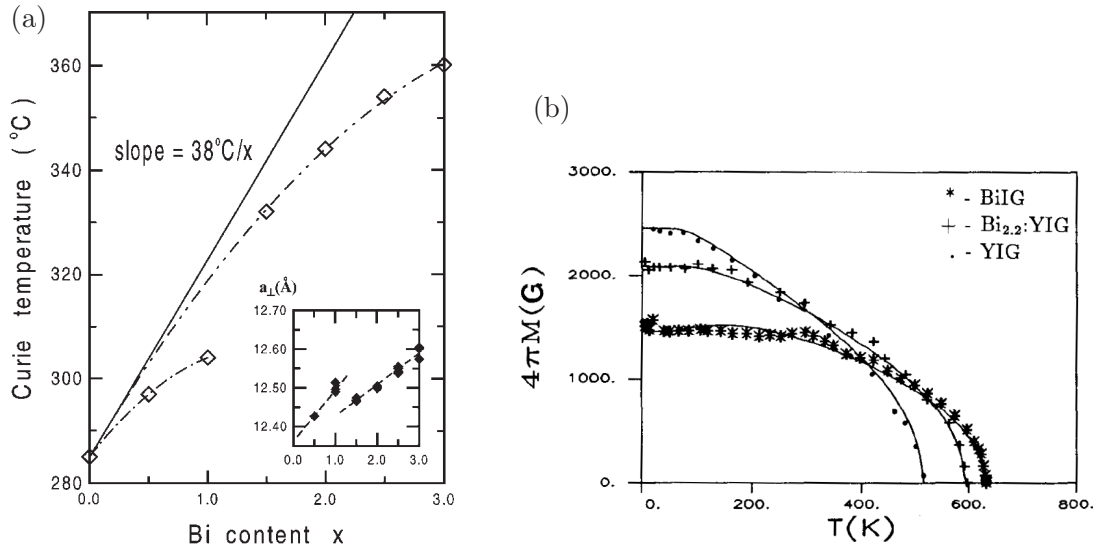


Abbildung 2.4: (a) Curie-Temperatur T_C in Abhängigkeit von der Bi-Konzentration x in $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (aus [43]); (b) Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung M_S für $x = 3$, $x = 2,2$ und $x = 0$ in $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. (aus [48])

In Folge dieser ersten erfolgreichen Darstellung von BIG deponierten und untersuchten weitere Forschergruppen dieses Material in Form dünner Filme, darunter: *Gomi et al.* [3, 46, 47], *Thavendrarajah et al.* [48], *Mino et al.* [49, 50], *Okada et al.* [51], *Chern et al.* [42, 43], *Watanabe et al.* [52], *Adachi et al.* [53–55], *Kahl et al.* [3–9], *Tepper et al.* [56] und *Laulajainen et al.* [57].

Die Deposition der BIG-Filme erfolgt dabei unter Verwendung unterschiedlicher Verfahren, wie z. B. RF-Sputtern, RIBS, ECRS⁴, MOCVD⁵ und PLD⁶. Als Sputter- bzw. PLD-Targets kommen hier oxidische Sintertargets aus einer stöchiometrischen Mischung von Pulvern der Oxide Bi_2O_3 und Fe_2O_3 zum Einsatz. Dabei wird vielfach beobachtet, dass sich eine exakte Targetstöchiometrie nicht unbedingt auf den deponierten Film überträgt. Die meisten in den Veröffentlichungen beschriebenen Filme sind Bi-unterstöchiometrisch, haben also ein Verhältnis von Bismut zu Eisen $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}} < 3/5$.

Alle Autoren berichten, passende Depositionsparameter vorausgesetzt, von epitaktischem Wachstum der BIG-Filme auf einkristallinen Granatsubstraten. Für die Gitterkonstante des BIG werden Werte zwischen 1,260 nm und 1,263 nm angegeben. Polykristalliner BIG zeigt eine leicht größere Gitterkonstante von 1,264–1,265 nm [59, 60]. Auch berichten einige Gruppen, dass sich Risse in den BIG-Schichten bilden, wobei die Rissbildung ab etwa 1 μm Schichtdicke einsetzt [3, 27, 45].

Von vielfältigen Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften des BIG wurde berich-

⁴ECRS, **E**lectron **C**yclotron **R**esonance **S**puttering

⁵MOCVD, **M**etal-**O**rganic **C**hemical **V**apor **D**eposition

⁶PLD, **P**ulsed **L**aser **D**eposition (vgl. Abschn. 4.1)

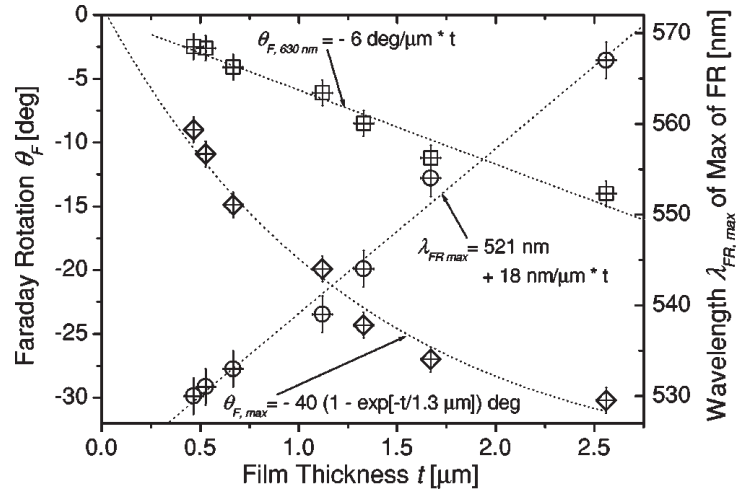


Abbildung 2.5: Abhängigkeit der spezifischen Faradaydrehung θ_F und der Position der maximalen Drehung im Spektrum von der Filmdicke t bei auf (111)-orientierten GGG-Substraten deponierten BIG-Filmen. (aus [6])

tet. Hervorzuheben sind hier Messungen der Curie-Temperatur T_C . So ist z. B. in [48] für Filme der Zusammensetzung $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ die Beziehung $T_C = (516 + x \cdot 38,5)$ K bestimmt worden. Mit geringen Abweichungen werden diese Werte auch von anderen Gruppen bestätigt, so dass man für BIG mit $x = 3$ Werte um $T_C = 650$ K erhält. Für die Sättigungsmagnetisierung M_S werden Werte zwischen $95 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$ und $132 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$ bei Raumtemperatur gemessen. Zwei Diagramme zur Abhängigkeit von T_C und $M_S(T)$ von der Bismutkonzentration in dotiertem YIG sind in Abbildung 2.4 gezeigt.

Die meisten Quellen geben die spezifischen Faradaydrehungen θ_F der BIG-Filme bei der Wellenlänge $\lambda = 633$ nm an. Hier werden Werte im Bereich von $-8,9 \frac{\circ}{\mu\text{m}} < \theta_F < -5,3 \frac{\circ}{\mu\text{m}}$ berichtet. Faradayspektren im sichtbaren Spektralbereich liefern Extremwerte für θ_F zwischen $-26 \frac{\circ}{\mu\text{m}}$ und $-12 \frac{\circ}{\mu\text{m}}$, die bei $\lambda = 517 \dots 567$ nm erreicht werden. Besonders interessant ist dabei eine Untersuchung von *Kahl et al.* [6], die von einer Schichtdickenabhängigkeit der spezifischen Faradaydrehung berichten (vgl. Abb. 2.5).

Zur Beschreibung der spektralen Transmission durch einen BIG-Film auf einem GGG-Substrat nehmen *Kahl et al.* in [3, 7] folgende Abhängigkeit des Brechungsindex n von der Wellenlänge λ an:

$$n(\lambda, A, B) = A + \left(\frac{B}{\lambda}\right)^2. \quad (2.4)$$

Die Absorption im BIG beschreiben sie mit der Beziehung

$$\alpha(\lambda, a, b) = \exp \left[\left(\frac{a}{\lambda} \right)^2 - b \right]. \quad (2.5)$$

Der Brechungsindex s des Substrats wird unter Vernachlässigung der Dispersion als konstant vorausgesetzt. A und B , sowie a und b sind Parameter zur Anpassung der obi-

gen Modellannahmen. Unter Berücksichtigung der Interferenz im BIG-Film wird für die Transmission T durch das Gesamtsystem aus BIG-Film und Substrat in [3, 7] die folgende Beziehung gegeben:

$$T = \frac{Mx}{P - Qx + Rx^2}, \quad (2.6)$$

mit den Abkürzungen:

$$\begin{aligned} M &= 16s(n^2 + k^2), \\ P &= [(n+1)^2 + k^2] \cdot [(n+1)(n+s^2) + k^2], \\ Q &= [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)] \cdot 2 \cos \phi - \\ &\quad - k [2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)] \cdot 2 \sin \phi, \\ R &= [(n-1)^2 + k^2] \cdot [(n-1)(n-s^2) + k^2], \\ \phi &= 4\pi \frac{nd}{\lambda}, \quad x = \exp(-\alpha d) \quad \text{mit} \quad \alpha = 4\pi \frac{k}{\lambda}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Hierin steht d für die Schichtdicke, λ für die Wellenlänge und k ist ein mit α verknüpfter Koeffizient.

Durch Einsetzen der Gleichungen 2.4 und 2.5 in diesen Ausdruck für T erhält man $T(\lambda, A, B, a, b, d, s)$. In [3] werden bei Transmissionsmessungen an BIG-Filmen mit der beschriebenen Methode Parameter in folgenden Wertebereichen gefunden: $2,19 < A < 2,36$ und $413 \text{ nm} < B < 480 \text{ nm}$, sowie $1,53 \mu\text{m} < a < 1,66 \mu\text{m}$ und $13,4 < b < 15,2$.

Diese Beziehung wurde in dieser Arbeit zur Bestimmung der Dicken einiger BIG-Filme verwendet (vgl. Kapitel 6).

Ogleich der bisherigen intensiven Synthese und Charakterisierung von BIG-Filmen, sind kaum Arbeiten veröffentlicht worden, die das Wachstum der Filme strukturell näher untersuchen. So sind beispielsweise RHEED-Untersuchungen nur in wenigen Arbeiten zu finden [42, 50, 58], und auch TEM-Aufnahmen sind selten veröffentlicht worden [10]. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb auf diese Fragestellungen, besonders ausführlich in den Kapiteln 6 und 7, eingegangen.

Kapitel 3

Analytische Verfahren

In diesem Kapitel werden die Verfahren und Methoden erläutert, die zur Untersuchung und Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten Schichten Anwendung fanden.

3.1 Rutherford-Rückstreu-spektrometrie

Die *Rutherford-Rückstreu-spektrometrie* (**R**utherford **B**ackscattering **S**pectrometry, RBS) dient der tiefenaufgelösten Untersuchung der elementaren Zusammensetzung oberflächennaher dünner Schichten. Ein Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass die Probe vor der Untersuchung nicht speziell präpariert werden muss. [65]

Die Ausführungen in diesem Abschnitt orientieren sich an den in [61–63] gegebenen Darstellungen.

Die Rutherford-Rückstreu-spektrometrie macht sich die *Rutherfordstreuung*, d. h. die elastische Streuung eines Ions (Projektile P) am Kern eines Targetatoms T zunutze.

Ein monoenergetischer Strahl leichter Ionen, meist Heliumionen, wird auf die zu untersuchende Probe, das Target, gerichtet. Dort erfolgt eine charakteristische Streuung der Ionen. Es wird die Energieverteilung der unter einem festen Ausfallswinkel α_2 bei konstantem Einfallswinkel α_1 elastisch rückgestreuten Ionen gemessen. Die Energie E_{in} der eingeschossenen Ionen wird typischerweise in einem Bereich von 1–3 MeV gewählt. In diesem Energiebereich erfolgt die Streuung am unabgeschirmten Kern, ohne dass Kernreaktionen eine Rolle spielen.

In Abbildung 3.1 ist der betrachtete Streuprozess schematisch dargestellt. Zur Veranschaulichung der Vorgänge werden hier zwei Fälle betrachtet: die Streuung direkt an der Targetoberfläche, und die Streuung innerhalb des Targets, in einer Tiefe x unter der Oberfläche. Anhand der Abbildung werden die in der folgenden Beschreibung verwendeten Bezeichnungen verdeutlicht.

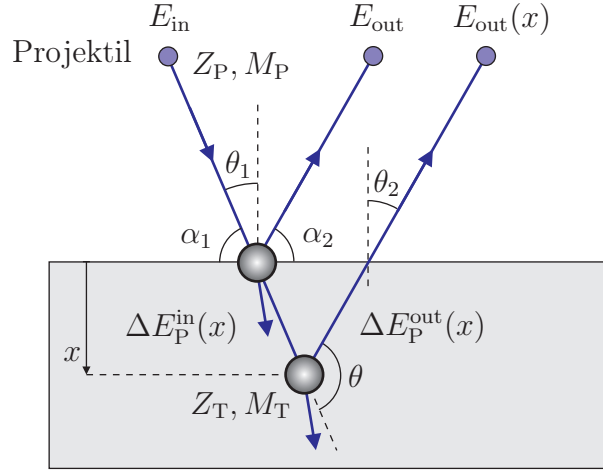


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung zum Messprinzip bei der Rutherford-Rückstreuung (RBS). (Abbildung nach [61])

Elementanalyse

Wird das einfallende Ion P bereits an der Oberfläche des Targets elastisch gestreut, so hängt die Rückstreuenergie $E_{\text{out}} = K_{\text{RBS}} \cdot E_{\text{in}}$ des Ions einzig von seiner Energie vor dem Stoß E_{in} und vom *kinematischen Faktor* K_{RBS} ab. Für dieses Verhältnis der Projektilenergie nach dem Stoß zu seiner Energie vor dem Stoß erhält man aus der Energie- und Impulserhaltung beim elastischen Zweierstoß den Ausdruck:

$$K_{\text{RBS}} = \frac{E_{\text{out}}}{E_{\text{in}}} = \left[\frac{\sqrt{M_{\text{T}}^2 - M_{\text{P}}^2 \sin^2 \theta} + M_{\text{P}} \cos \theta}{M_{\text{T}} + M_{\text{P}}} \right]^2, \quad (3.1)$$

in dem M_{T} die Masse des Targetatoms, M_{P} die Masse des Projektilions und θ den Streuwinkel bezeichnet [63, 64]. Die Rückstreuenergie ist danach umso größer, je größer die Masse M_{T} des streuenden Targetatoms ist. Es lassen sich somit Rückschlüsse auf die elementare Zusammensetzung des Targets ziehen.

Betrachtet man den Energieunterschied ΔE_{out} eines rückgestreuten Ions in Abhängigkeit einer Massendifferenz ΔM_{T} für verschiedene Stoßpartner, so erhält man:

$$\Delta E_{\text{out}} = E_{\text{in}} \left(\frac{dK_{\text{RBS}}}{dM_{\text{T}}} \right) \Delta M_{\text{T}}. \quad (3.2)$$

Für $\theta = 180^\circ$ wird ΔE_{out} maximal, und deshalb wird die optimale Massentrennung im Energiespektrum theoretisch bei dieser Detektorposition erreicht. Da es experimentell schwierig ist, total zurückgestreute Ionen zu messen, erfolgt die Messung in der Praxis meist bei $\theta = 170^\circ$.

Tiefenverteilung

Nur ein kleiner Teil der eingeschossenen Ionen wird unmittelbar an der Targetoberfläche gestreut. Die Mehrzahl dringt bis zur Streuung tief ins Target ein. Beim Durchqueren des Targetmaterials erfahren die Ionen einen inelastischen elektronischen Energieverlust. Dieser Verlust ist energieabhängig und für die verschiedenen Elemente gut bekannt [68].

Findet der Streuprozess in einer Tiefe $x > 0$ der Probe statt, so müssen der elektronische Energieverlust des Projektils $\Delta E_{\text{P}}^{\text{in}}(x)$ auf dem Hinweg und $\Delta E_{\text{P}}^{\text{out}}(x)$ auf dem Rückweg berücksichtigt werden. Es ergibt sich dann für die Rückstreuenergie:

$$E_{\text{out}}(x) = K_{\text{RBS}} \cdot [E_{\text{in}} - \Delta E_{\text{P}}^{\text{in}}(x)] - \Delta E_{\text{P}}^{\text{out}}(x) . \quad (3.3)$$

Für die Energieverluste $\Delta E_{\text{P}}^{\text{in}}(x)$ und $\Delta E_{\text{P}}^{\text{out}}(x)$ gelten dabei die Beziehungen:

$$\Delta E_{\text{P}}^{\text{in}}(x) = \frac{x}{\cos \theta_1} \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{in}} \quad \text{und} \quad \Delta E_{\text{P}}^{\text{out}}(x) = \frac{x}{\cos \theta_2} \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{out}} , \quad (3.4)$$

in denen die Energieabhängigkeit des elektronischen Energieverlustes vernachlässigt wurde.¹ Der Winkel θ_1 ist der Einfallswinkel, θ_2 der Austrittswinkel der Ionen bezüglich der Targetnormalen.

Aus den Gleichungen 3.3 und 3.4 ergibt sich ein Energieunterschied $\Delta E(x)$ zwischen Ionen, die an der Oberfläche gestreut wurden, und solchen, die in einer Tiefe x gestreut wurden:

$$\Delta E(x) = K_{\text{RBS}} \cdot E^{\text{in}} - E^{\text{out}}(x) = \left[\frac{K_{\text{RBS}}}{\cos \theta_1} \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{in}} + \frac{1}{\cos \theta_2} \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{out}} \right] \cdot x . \quad (3.5)$$

Der Ausdruck in der Klammer wird auch als *Energieverlustfaktor* S bezeichnet. Mit einer Abspaltung der Teilchendichte n kann noch der *Bremsquerschnitt* ϵ definiert werden:

$$\Delta E(x) = S \cdot x = \epsilon \cdot n \cdot x . \quad (3.6)$$

Der Energieverlust $\Delta E(x)$ ist damit näherungsweise proportional zur Tiefe x des Streuzentrums. Damit ist es möglich, aus einem RBS-Spektrum Informationen über die Tiefenverteilung der Elemente zu gewinnen, da sich, für jedes Element gesondert, der Energieskala eine Tiefenskala zuordnen lässt. Auch der Bremsquerschnitt ist elementabhängig. Besteht ein Target aus den zwei Elementen A und B mit den Konzentrationen $c(\text{A})$ und $c(\text{B})$, so ergibt sich der gesamte Bremsquerschnitt ϵ^{T} nach der *Braggschen Regel* aus den Bremsquerschnitten ϵ^{A} und ϵ^{B} der einzelnen Elemente [65]:

$$\epsilon^{\text{T}} = c(\text{A})\epsilon^{\text{A}} + c(\text{B})\epsilon^{\text{B}} . \quad (3.7)$$

¹Bei der Simulation der RBS-Spektren mittels Computer und geeigneter Software, wird die Energieabhängigkeit des elektronischen Energieverlustes berücksichtigt.

Dies kann einfach auf mehrere Elemente verallgemeinert werden.

Es ist also möglich, aus RBS-Spektren die Tiefenverteilung der Elemente zu gewinnen, allerdings nur bei bekannter Teilchendichte. Die alleinige Auswertung von RBS-Spektren liefert die Dicke einer Schicht in Form einer Flächenbelegung mit der Einheit [Atome/cm²]. Zur Bestimmung der „echten“ Dicke einer Schicht, muss zusätzlich noch deren Dichte und ihre Stöchiometrie bekannt sein.²

Stöchiometrie

Die Intensität des Signals in RBS-Spektren ergibt sich aus der Rückstreuwahrscheinlichkeit. Die bestimmende Größe ist hier der differentielle Streuquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$. Seine genaue Form ergibt sich aus dem wirksamen Streupotential. Bei der RBS ist meist die Annahme eines unabgeschirmten Coulombpotentials gerechtfertigt. Diese Annahme führt auf den differentiellen *Rutherfordstreuquerschnitt*, der im Laborsystem die folgende Form hat [64, 65]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{RBS}} = \left(\frac{Z_P Z_T e^2}{16\pi\epsilon_0 E}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left[\sqrt{1 - \left[\frac{M_P}{M_T} \sin \theta\right]^2} + \cos \theta\right]^2}{\sqrt{1 - \left[\frac{M_P}{M_T} \sin \theta\right]^2}}. \quad (3.8)$$

Hier stehen Z_T und Z_P für die Kernladungszahl des Targetatoms bzw. Projektils. Aufgrund der Z_P^2 -Abhängigkeit der Rückstreuwahrscheinlichkeit ist die RBS-Analyse besonders sensitiv für schwere Elemente. Zur genauen Bestimmung der für oxidische Materialien relevanten Sauerstoffstöchiometrie ist RBS jedoch aus demselben Grund zunächst nicht geeignet. Allerdings besteht die Möglichkeit, die Empfindlichkeit von RBS auf Elemente mit niedriger Kernladungszahl durch resonante Rutherfordstreuung zu erhöhen [65–67].

Bei der resonanten Rutherfordstreuung sind die Energien des Projektilteilchens so hoch, dass neben dem Coulombpotential auch das Kernpotential und Kernreaktionen wirksam werden. Ab einer vom jeweiligen Targetelement abhängigen Energie ergeben sich dadurch teilweise starke Abweichungen vom klassischen Rutherfordstreuquerschnitt in Gleichung 3.8 [71, 72]. Für die Streuung von α -Teilchen an Sauerstoff und Silizium sind einige solcher Resonanzen in Abbildung 3.2 dargestellt. Bei den RBS-Untersuchungen in dieser Arbeit wurden diese Resonanzen häufig beobachtet und dann bei der Auswertung durch die verwendete Software berücksichtigt.

Mit Kenntnis der Rückstreuwahrscheinlichkeiten der einzelnen Elemente ist es möglich, aus den RBS-Spektren die Targetstöchiometrie abzuleiten.

²Zur Auswertung der RBS-Analysen in dieser Arbeit wurden die Dichten der analysierten Schichten aus Röntgenmessungen der Gitterkonstanten bestimmt. Die erhaltenen Schichtdicken stimmten gut mit den Ergebnissen alternativer Messungen der Filmdicke überein.

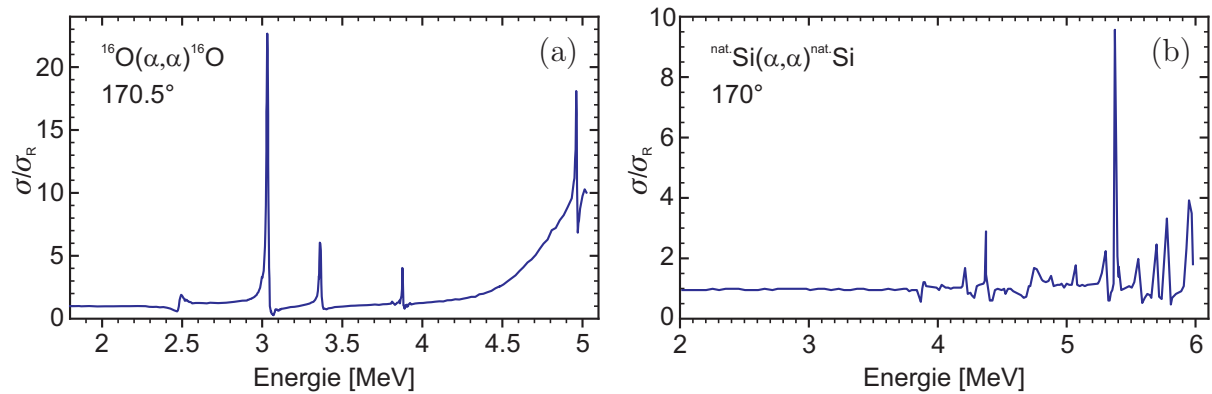


Abbildung 3.2: Darstellung der Streuquerschnitte σ für die Streuung von α -Teilchen bezogen auf den Rutherford'schen Streuquerschnitt σ_R als Funktion der Teilchenenergie: (a) elastische Streuung von α -Teilchen an ^{16}O unter $\theta = 170,5^\circ$ nach *Leavitt et al.* [70]; (b) elastische Streuung von α -Teilchen an Si (nat.) unter $\theta = 170^\circ$ nach *Cheng et al.* [69].

Softwaresimulation von RBS-Spektren

Da gerade bei Proben mit mehreren Elementen und komplexem Schichtaufbau die RBS-Spektren sehr kompliziert werden, ist eine analytische Auswertung der Spektren nicht möglich. Man bedient sich hier geeigneter Software.

Die Softwarepakete *RUMP* [73, 74] und *SIMNRA* [75–80] dienen zur Simulation und Auswertung der aufgenommenen RBS-Spektren. Zu diesem Zweck wird in der Software ein Modell des Targets bezüglich seines Schichtaufbaus mit entsprechenden Elementkonzentrationen erstellt. Die Software berechnet numerisch das zugehörige RBS-Spektrum. Durch iteratives Anpassen des Simulationsergebnisses an das tatsächlich gemessene Spektrum erhält man schließlich quantitative Aussagen über die Tiefenverteilung der Elemente und damit den Schichtaufbau des untersuchten Materials.

Eine umfassende und tiefgehende Darstellung der Theorie zur Rutherford-Rückstreu-spektrometrie findet sich in der Literatur [63–66].

Messungen in dieser Arbeit

Die rückgestreuten Ionen werden im verwendeten Setup in einem Siliziumsperrschicht-Detektor unter einem Streuwinkel von $\theta = 170^\circ$ detektiert und mittels eines Vielkanalanalysators rechnergestützt ausgelesen. Die Energieauflösung liegt dabei je nach Alter des Detektors in einem Bereich von 12–18 keV. Zur Analyse der Schichten im Rahmen dieser Arbeit wurden zweifach positiv geladene Heliumionen $^4\text{He}^{2+}$ mit Energien von 2–6 MeV verwendet. Der Streuwinkel betrug jeweils $\theta = 170^\circ$.

Zur Auswertung der Spektren wurde ausschließlich die Software SIMNRA verwendet.

3.2 Röntgendiffraktometrie

Die *Röntgenstrahlbeugung* (**X-Ray Diffraction**, XRD) oder *Röntgendiffraktometrie* ist eine Standardmethode zur Untersuchung von Struktur und Textur kristalliner Proben. Man nutzt hierbei aus, dass die typischen Wellenlängen von Röntgenstrahlung mit $\lambda = 0,1\text{--}10 \text{ \AA}$ im Bereich der Netzebenenabstände der untersuchten Kristalle liegen.

Im folgenden Abschnitt werden die wesentlichen Grundlagen dieses Verfahrens dargelegt. Die Ausführungen in diesem Abschnitt orientieren sich an den in [61, 62] gegebenen Darstellungen.

3.2.1 Beugungsbedingung

Trifft Röntgenstrahlung auf die Atome eines Kristallgitters, so regt sie die Elektronen in ihren Hüllen zu Schwingungen in der Frequenz der einfallenden Strahlung an. Diese senden selbst Sekundärstrahlung derselben Frequenz aus und bilden somit eine räumlich periodische Anordnung von Streuzentren für die einfallende Röntgenstrahlung. Die gestreute Röntgenstrahlung interferiert jedoch nur in bestimmten Richtungen konstruktiv, in denen dann Beugungsreflexe auftreten.

Die Bedingungen für konstruktive Interferenz sind durch die *Laue-Gleichungen* [82] gegeben. Im reziproken Raum haben diese die kompakte Form [83, 84]:

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}_0 = \vec{G}, \quad |\vec{k}_0| = |\vec{k}'| \quad \text{für elastische Streuung.} \quad (3.9)$$

Folglich tritt ein Röntgenreflex genau dann auf, wenn der Streuvektor $\Delta\vec{k}$, definiert als Differenz des Wellenzahlvektors \vec{k}' der gestreuten Welle und \vec{k}_0 der einfallenden Welle, gleich einem beliebigen reziproken Gittervektor \vec{G} ist.

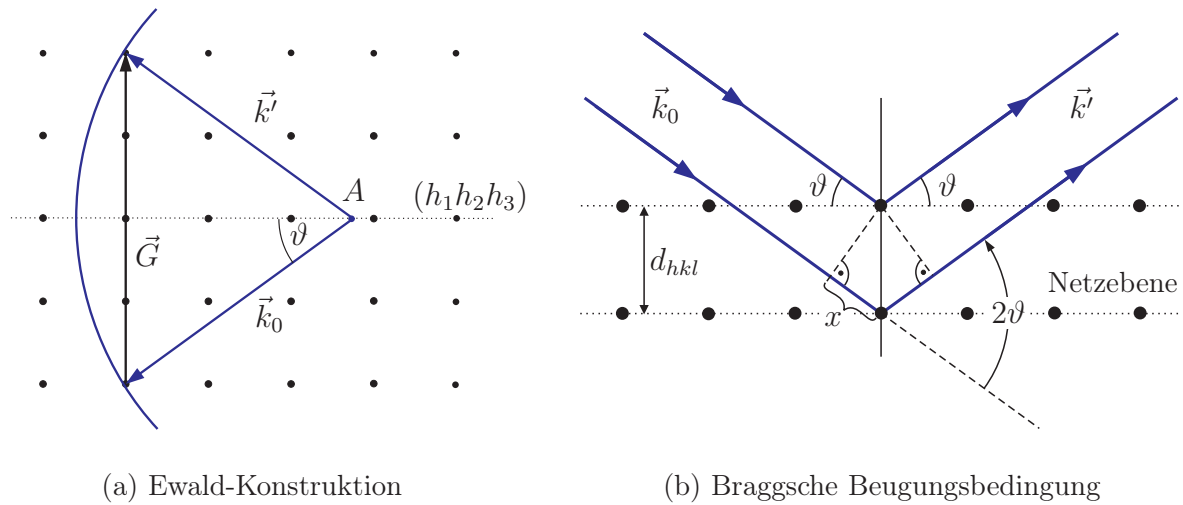
Im reziproken Raum wird die Laue-Gleichung durch die in Abbildung 3.3 a skizzierte *Ewald-Konstruktion* geometrisch veranschaulicht. \vec{k}_0 wird als „Pfeil“ dargestellt und so positioniert, dass seine Spitze auf einem reziproken Gitterpunkt endet. Der Anfangspunkt A des Pfeils bilde nun das Zentrum einer Kugel mit Radius $|\vec{k}_0|$. Für alle auf dieser *Ewald-Kugel* liegenden reziproken Gitterpunkte ist dann die Beugungsbedingung $\Delta\vec{k} = \vec{G}$ erfüllt, und die zugehörigen \vec{k}' geben die Richtungen der beobachtbaren Röntgenreflexe an.

Der reziproke Gittervektor $\vec{G}(h_1h_2h_3) = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$ steht senkrecht auf der Ebene $(h_1h_2h_3)$ des realen Gitters. Für den Winkel ϑ in Abbildung 3.3 a gilt:

$$\sin \vartheta = \frac{\frac{1}{2}|\vec{G}(h_1h_2h_3)|}{|\vec{k}_0|}. \quad (3.10)$$

Unter Verwendung der teilerfremden *Millerschen Indizes* (hkl) erhält man:

$$2|\vec{k}_0| \sin \vartheta = n|\vec{G}(hkl)|, \quad (3.11)$$



(a) Ewald-Konstruktion

(b) Braggsche Beugungsbedingung

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Beugungsbedingung nach [61]: (a) im reziproken Raum in Form der Ewald-Konstruktion; (b) im Ortsraum durch die Vielfachreflexion an Gitterebenen gemäß der Braggschen Beugungsbedingung.

wobei reziproke Gittervektoren mit gemeinsamem Teiler n , Interferenzen höherer Ordnung entsprechen.

Der Gitterabstand d_{hkl} der mit den Millerschen Indizes (hkl) indizierten Netzebene ist gegeben durch:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}(hkl)|} \stackrel{\text{kub.}}{=} \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (3.12)$$

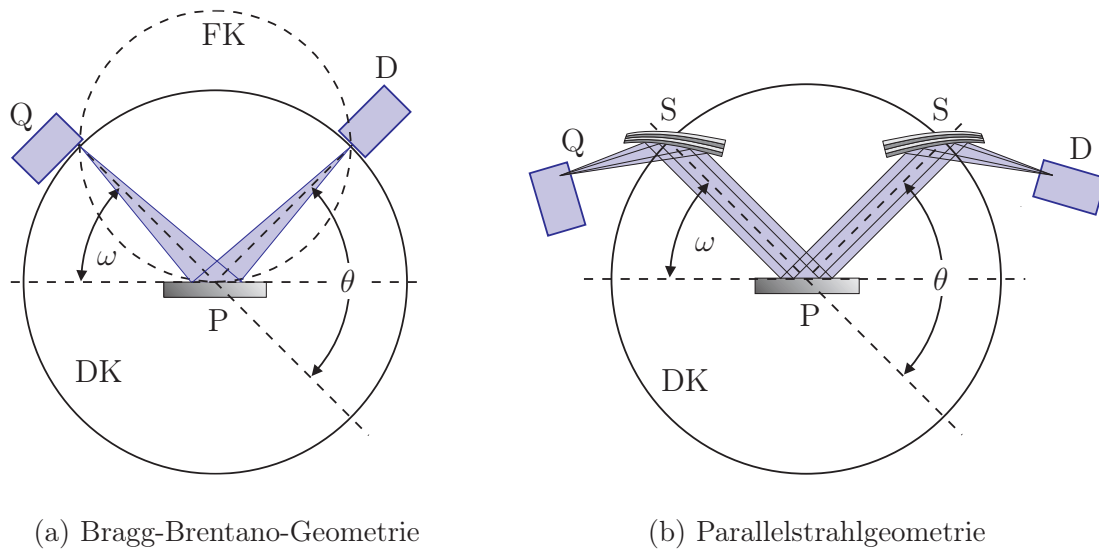
Die zweite Identität gilt hier nur für kubische Kristalle mit der Gitterkonstanten a . Unter Verwendung der Beziehung $|\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$ erhält man aus den Gleichungen 3.11 und 3.12 die *Braggsche Beugungsbedingung* [85]:

$$2d_{hkl} \sin \vartheta = n\lambda. \quad (3.13)$$

In ihr bezeichnet ϑ den Braggwinkel und n die Beugungsordnung. Die Braggsche Beugungsbedingung beschreibt die Röntgenbeugung im Ortsraum. Ihre Aussage ist in Abbildung 3.3 b illustriert. Die einfallende Röntgenstrahlung wird an den Netzebenen des kristallinen Festkörpers teilweise reflektiert. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn der Gangunterschied $2x$ zwischen den an den einzelnen Ebenen reflektierten Teilwellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ beträgt.

Eine umfassende Darstellung der Theorie zur Röntgenbeugung findet sich in [86–88].

Zur röntgenographischen Charakterisierung der in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden im Wesentlichen zwei unterschiedliche Beugungsgeometrien verwendet. Die nachfolgenden Abschnitte 3.2.2 und 3.2.3 geben einen Überblick über die wichtigsten Eigenschaften dieser beiden verwendeten experimentellen Anordnungen.



(a) Bragg-Brentano-Geometrie

(b) Parallelstrahlgeometrie

Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der verwendeten Beugungsgeometrien nach [61]: (a) Bragg-Brentano-Geometrie mit Probe P im Zentrum des Detektorkreises DK; Die Röntgenquelle Q ist fest positioniert. Der Detektor D registriert die gebeugte Röntgenstrahlung unter einem Winkel θ gegenüber der Primärstrahlrichtung. Auf dem Fokussierungskreis FK ist die Seemann-Bohlinsche Fokussierungsbedingung erfüllt. (b) Parallelstrahlgeometrie mit primär- und sekundärseitigem Göbelspiegel S (vgl. Abschn. 3.2.3).

3.2.2 Bragg-Brentano-Geometrie

In der *Bragg-Brentano-Geometrie* [89,90] befindet sich die Probe im Mittelpunkt des Detektorkreises DK, auf dem auch Röntgenquelle Q und der Detektor D liegen, wie aus der Schemazeichnung in Abbildung 3.4 a hervorgeht. Die von der fest positionierten Röntgenquelle emittierte Röntgenstrahlung trifft divergent unter einem Winkel ω auf die Probe. Die gebeugte Strahlung wird unter dem Winkel θ zur Primärstrahlrichtung vom Detektor registriert³. Zur Realisierung unterschiedlicher Beugungswinkel sind Probe und Detektor beweglich angeordnet. Der Fokussierungskreis FK wird durch die Position des Detektors, der Fokallinie des Primärstrahls und der Probe festgelegt. Auf ihm ist die *Seemann-Bohlinsche-Fokussierungsbedingung* [91,92] erfüllt, so dass alle Strahlen des divergenten Primärstrahlenbündels von der Probe auf einen Punkt des Detektorkreises gebeugt werden.

Die Messungen in Bragg-Brentano-Beugungsgeometrie wurden in einem *Siemens D5000* Röntgendiffraktometer vorgenommen, das mit einem Vierkreisgoniometer und offener Eu-

³Das hier verwendete Symbol θ für den Detektorwinkel ist nicht mit dem Braggwinkel ϑ aus dem vorangehenden Abschnitt zu verwechseln. Je nach verwendetem Gerät werden hier auch andere Bezeichnungen verwendet, was zu einiger Verwirrung führen kann. Für das Winkelpaar ω und θ sind auch die Bezeichnungen θ und 2θ gebräuchlich. Dadurch ergeben sich Mehrdeutigkeiten, insbesondere für das Symbol θ , deren man sich stets bewusst sein sollte.

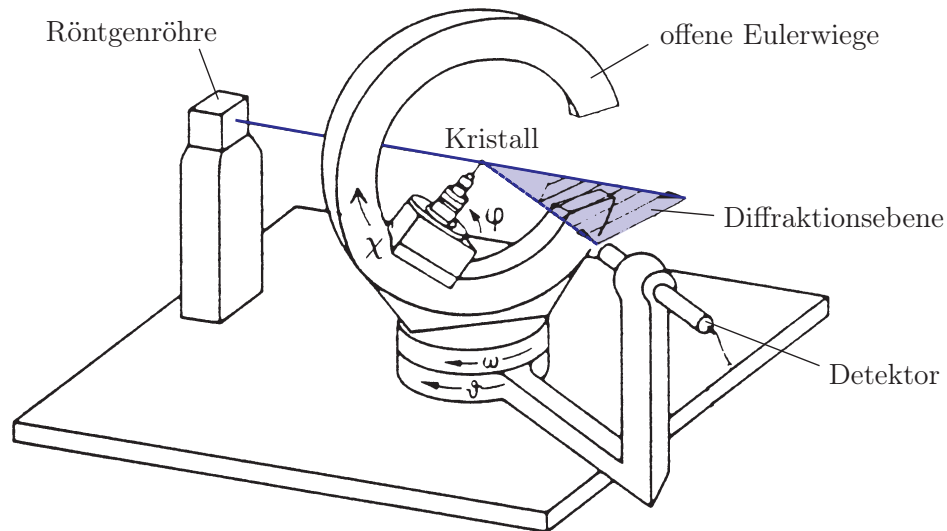


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung eines Röntgendiffraktometers mit Vierkreisgoniometer und offener Eulerwiege nach [93] mit Angabe der Winkelbezeichnungen der vier Goniometerkreise.

lerwiege ausgestattet ist. Abbildung 3.5 zeigt eine schematische Darstellung einer solchen Anordnung mit den Winkelbezeichnungen der vier Goniometerkreise.

Über den ω -Kreis wird die Probe relativ zum einfallenden Strahl positioniert. Der θ -Kreis positioniert den Detektor in der Diffractionsebene. Dabei bezeichnet θ den Winkel zwischen Detektor und Primärstrahlrichtung. Die im Mittelpunkt des Goniometers befindliche Probe kann mit Hilfe des χ - und ϕ -Kreises um zwei weitere Achsen gekippt bzw. rotiert werden, wodurch sich beliebige Netzebenenscharen in Reflexionsstellung bringen lassen. Die Drehung um den Polarwinkel χ ist eine Drehung um eine Achse senkrecht zur Ebene der Eulerwiege durch ihren Mittelpunkt. Die Rotation der Probe um den Azimutwinkel ϕ bewirkt eine Drehung um die durch die Mitte der Eulerwiege verlaufende Probentischnormale.

Als Röntgenquelle dient eine wassergekühlte Röntgenröhre mit Kupferanode und einer Betriebsleistung von 1,6 kW. Durch eine röhrenförmige Lochblende wird die Divergenz des austretenden Röntgenstrahls auf ungefähr $0,3^\circ$ [93] begrenzt. Die gebeugte Strahlung gelangt durch variable horizontale und vertikale Blenden in einen sekundärseitigen Graphitmonochromator, der aus dem Spektrum der Cu-Röntgenröhre das intensitätsstarke CuK_α -Dublett⁴ selektiert. Die transmittierte Strahlung wird von einem Szintillationszähler detektiert. Die Wahl der sekundärseitigen Blenden bestimmt die Auflösung und Lichtstärke des Gerätes.

Eine Beschreibung und detaillierte Untersuchungen zum *Siemens D5000* Röntgendiffraktometer finden sich in [93].

⁴ $\lambda_{\text{K}\alpha_1} = 1,5405 \text{ \AA}$ und $\lambda_{\text{K}\alpha_2} = 1,5444 \text{ \AA}$

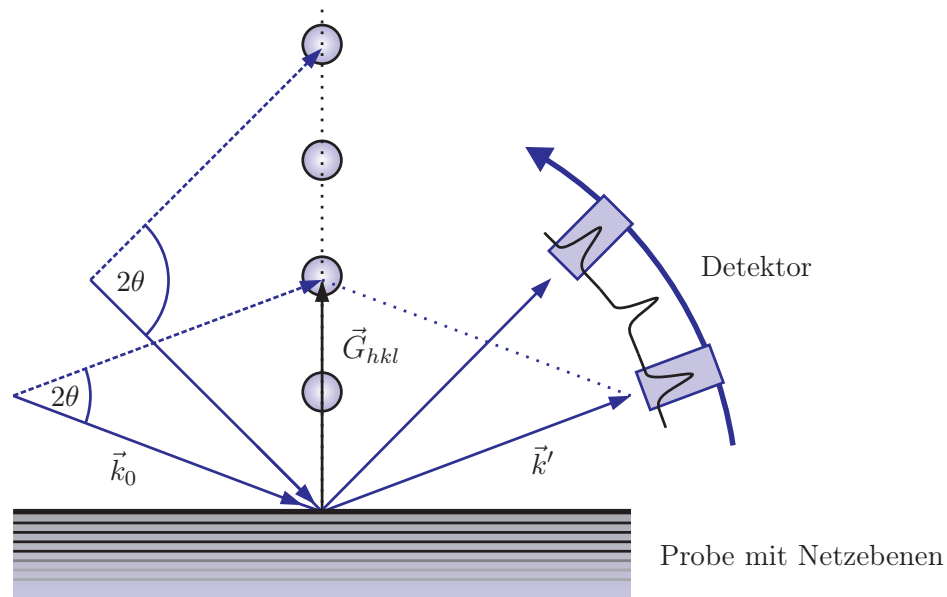


Abbildung 3.6: Ewaldkonstruktion für einen θ - 2θ -Scan nach [94]: Die Gitterpunkte im reziproken Raum besitzen ein endliches Volumen. Dies führt zu verbreiterten Beugungsreflexen.

θ - 2θ -Scan

Beim θ - 2θ -Scan ist die Bewegung des Detektorkreises, also der Winkel θ , mit der Drehung der Probe um ω gekoppelt, wobei $\theta = 2 \cdot \omega$ gilt. Zunächst wird der reziproke Gittervektor \vec{G}_{hkl} mittels des ϕ - und χ -Kreises in die Diffraktionsebene gedreht. Dann erfolgt eine Drehung der Probe um die ω -Achse, während gleichzeitig der Detektor im selben Drehsinn mit doppelter Winkelgeschwindigkeit verfahren wird. Dies entspricht, wie in Abbildung 3.6 skizziert ist, einer Bewegung entlang der Ursprungsgeraden durch den Gitterpunkt \vec{G}_{hkl} im reziproken Raum. Netzebenenscharen, deren Oberflächennormale parallel zur Winkelhalbierenden von einfallendem und gebeugtem Strahl liegen, führen entsprechend der Braggschen Beugungsbedingung zu Röntgenreflexen. Aus dem θ - 2θ -Wert des Intensitätsmaximums der Reflexe kann mittels Gleichung 3.13 der zugehörige Netzebenenabstand berechnet werden. Die Winkelachse eines θ - 2θ -Scans wird mit 2θ beschriftet, obwohl die Winkelpositionen des θ -Kreises aufgetragen werden⁵.

Sowohl eine Variation der Netzebenenabstände, als auch eine endliche Kristallitgröße führen im reziproken Raum zu einer Verbreiterung der Gitterpunkte, und damit zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreite der im θ - 2θ -Spektrum beobachteten Reflexe. Zudem verursacht auch der experimentelle Aufbau eine Verbreiterung der Reflexe.

Die durch die endliche Kristallitgröße bedingte Verbreiterung β kann durch die *Scherrer*-

⁵Auf diese Weise wird die Mehrdeutigkeit durch die unterschiedlichen Winkelbezeichnungen vermieden.

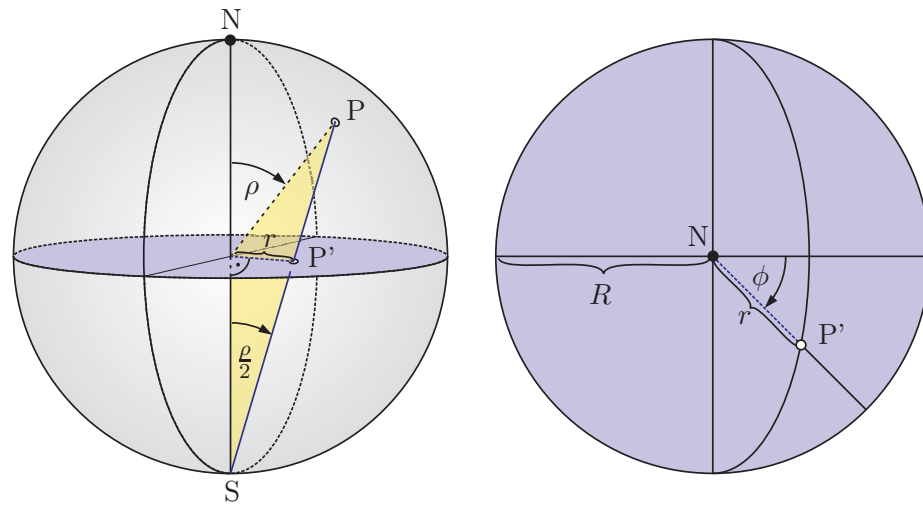


Abbildung 3.7: Stereographische Projektion nach [95]: Der Pol P wird mit dem Südpol S als Zentralpunkt auf die Äquatorialebene projiziert. Bei der Projektion bleibt der Winkel ϕ erhalten. Der Zusammenhang zwischen der Polwinkeldistanz ρ und dem Zentralabstand r in der Projektion ist durch $r = R \tan(\rho/2)$ gegeben.

Formel ausgedrückt werden [86]:

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \vartheta_{hkl}}. \quad (3.14)$$

L bezeichnet in dieser Beziehung die mittlere Ausdehnung der Kristallite in Richtung von \vec{G}_{hkl} . K ist eine Konstante, deren exakter Wert von der Form der Kristallite, aber auch von der Definition von L und β abhängt. Für kubische Kristallsysteme kann $K \approx 1$ angenommen werden.

Polfigurmessung

Zur Texturanalyse mittels Polfigurmessung wird ein bestimmter (hkl)-Reflex ($\theta = 2\vartheta_{hkl}$ und $\omega = \vartheta_{hkl}$) fest eingestellt. Anschließend wird der Polarwinkel χ von 0° bis 90° und der Azimutwinkel ϕ im Bereich $0-360^\circ$ schrittweise variiert. Dabei wird die Intensität der reflektierten Röntgenstrahlung für alle Positionen (ϕ, χ) gemessen. Man erhält auf diese Weise die *Polfigur*, die räumliche Häufigkeitsverteilung oder Poldichte der Normalen der {hkl}-Netzebenen auf der Polkugel. Der Volumenanteil der unter einem bestimmten (ϕ, χ) -Winkelpaar beugenden Kristallite in der untersuchten Probe ist der gemessenen Intensität an diesem Rasterpunkt proportional. Von der aufgenommenen Poldichteverteilung kann so auf die Orientierungsverteilung der Kristallite in der Probe geschlossen werden. Die Polfigur wird meist in Form einer *stereographischen Projektion* der Polkugel in die Äquatorialebene dargestellt, wobei der Südpol der Polkugel als Projektionszentrum dient. Dies ist in Abbildung 3.7 illustriert.

Mit Hilfe von Polfigurmessungen lässt sich auch die Orientierungsbeziehung bzw. Epitaxiebeziehung zwischen Substrat und einer darauf gewachsenen Schicht bestimmen. Zu diesem Zweck werden Polfiguren an geeigneten Substrat- und Schichtreflexen aufgenommen und zueinander in Bezug gesetzt.

Polare (χ -Scan) und azimutale Texturbestimmung (ϕ -Scan)

Mittels eines χ -Scans wird die polare Textur der Probe, also die Verkippung der Kristallite gegen die Probennormale bestimmt. Dazu wird mit $\theta/2 = \omega = \vartheta_{hkl}$ der Glanzwinkel der Netzebenenschar $\{hkl\}$ selektiert, und der Azimutwinkel ϕ so gewählt, dass \vec{G}_{hkl} in der Diffraktionsebene liegt. Die Halbwertsbreite des χ -Scans ist dann ein direktes Maß für den tilt⁶.

Durch einen ϕ -Scan wird die azimutale Textur der Probe, also die Verdrehung der Kristallite um die Probennormale bestimmt. Es wird der Glanzwinkel eines Reflexes mit möglichst großem χ gewählt, und eine Drehung um die ϕ -Achse vorgenommen. Die Halbwertsbreite des ϕ -Scans ermöglicht dann Rückschlüsse auf den twist⁷ der Kristallite.

Rockingkurve

Die *Rockingkurve*, auch ω -Scan genannt, dient zur polaren Texturbestimmung und ermöglicht die Bestimmung der Orientierungsverteilung der Kristallite um die senkrecht zur Diffraktionsebene stehende ω -Achse. Die Probe wird bei festem Detektorwinkel $\theta = 2 \cdot \vartheta_{hkl}$ mit dem ω -Kreis durch den Glanzwinkel $\omega = \vartheta_{hkl}$ gedreht. Bei $\chi = 0^\circ$ und einer isotropen Verkippung der Kristallite gegen die Probennormale entspricht die Rockingkurve dem tilt, und kann aufgrund der Geometrie des Diffraktometers mit höherer Auflösung gemessen werden, als durch einen χ -Scan. Die Abszisse des Diagramms einer Rockingkurve wird mit θ oder ω beschriftet.

3.2.3 Parallelstrahlgeometrie

Die Röntgenuntersuchungen in *Parallelstrahlgeometrie* wurden an einem *Seifert 3003 PTS* Diffraktometer durchgeführt. Es besitzt ein Vierkreisgoniometer, ähnlich dem in Abbildung 3.5 (S. 44) dargestellten. Die Verkippung der Probe um χ erfolgt jedoch nicht über eine Eulerwiege, sondern ist durch einen speziellen Hebelarm realisiert. Ein wesentlicher Unterschied zum *Siemens D5000* Gerät liegt in der verwendeten Parallelstrahlgeometrie, die schematisch in Abbildung 3.4 b dargestellt, und der Bragg-Brentano-Geometrie gegenübergestellt ist. Als Röntgenquelle dient eine Röntgenröhre mit Kupferanode und Strichfokus, bei einer elektrischen Betriebsleistung von 1,6 kW. Die divergent austretende

⁶Für die Verkippung wird meist die englische Bezeichnung „tilt“ verwendet.

⁷Für die Verdrehung wird meist die englische Bezeichnung „twist“ verwendet.

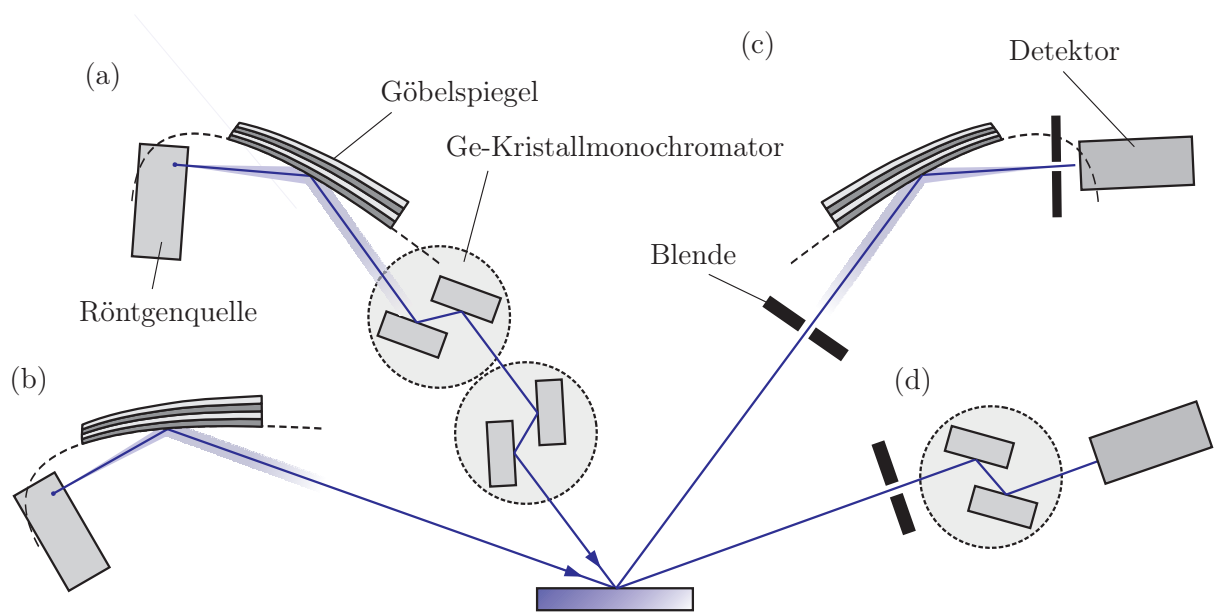
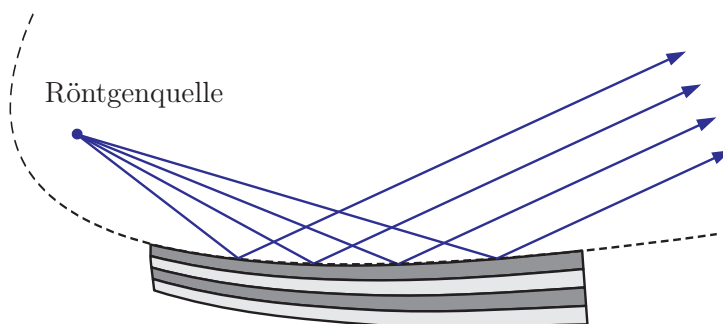


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Hochauflösungs-Röntgenbeugung mit je zwei verschiedenen Optionen für den primär- und sekundärseitigen Strahlengang: (a) primärseitiger Göbelspiegel mit nachgeschaltetem 4-fach-Germanium-Kristallmonochromator; (b) primärseitiger Göbelspiegel ohne Monochromator; (c) sekundärseitige Blende mit Göbelspiegel und Detektor; (d) sekundärseitige Blende mit 2-fach-Germanium-Kristallmonochromator und Detektor.

Röntgenstrahlung trifft auf einen primärseitigen *Göbelspiegel* [96], der das Cu K_α -Dublett selektiert und einen Parallelstrahl in der Diffraktionsebene liefert. Ein zweiter Göbelspiegel fokussiert sekundärseitig die von der Probe gebeugte Strahlung in einen Szintillationsdetektor, der als Analysator dient. Dieser Strahlengang ist in Abbildung 3.8 b,c dargestellt. In dieser Anordnung erreicht man eine Winkelauflösung von $0,06^\circ$ bei gleichzeitig hoher Intensität.

Es besteht ferner die Möglichkeit, primär- und sekundärseitig Kristallmonochromatoren zu verwenden, so dass hochauflösende Röntgenbeugung (**H**igh **R**esolution **X**RD, HR-XRD) möglich wird, die eine Bestimmung der Glanzwinkel mit Genauigkeiten von bis zu $0,001^\circ$ erlaubt (vgl. Abb. 3.8 a,d).

Die parallele Röntgenstrahlung wird durch Göbelspiegel erzeugt. Diese bestehen aus einem parabelförmigen Vielschichtsystem, in dem sich Schichten mit starkem und schwachem Streuvermögen für Röntgenstrahlung abwechseln (s. Abb. 3.9). Beim verwendeten Spiegel sind die Schichten aus Silizium und Wolfram mit Dicken von nur wenigen Nanometern. Die Röntgenstrahlung wird nicht an der Oberfläche reflektiert, sondern im Volumen gestreut. Die Schichtdicken im Spiegel sind nicht isotrop. Sie sind exakt so dimensioniert, dass über den gesamten Spiegel hinweg, für eine Wellenlänge die Braggsche Beugungsbedingung erfüllt ist, wobei der lokale Einfallswinkel des Röntgenlichts berücksichtigt wird. Dies führt zu einer Monochromatisierung der einfallenden Strahlung, und durch die geo-



parabelförmiger Mehrlagenröntgenspiegel

Abbildung 3.9: Schematische Darstellung von Aufbau und Funktion eines parabolischen Mehrlagenröntgenspiegels: Das von der Röntgenquelle im Brennpunkt der Parabel ausgehende divergente Strahlenbündel wird durch die Reflexion am Göbelspiegel parallelisiert.

	horizontale Divergenz	vertikale Divergenz	spektrale Halbwertsbreite
Ge{220}	0,0035°	< 1°	$2,2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$
Ge{440}	0,0014°	< 1°	$0,3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$

Tabelle 3.1: Daten der Vierfach-Germanium-Kristallmonochromatoren nach [97].

metrische Form des Spiegels auch zu einer Umformung der divergenten Röntgenstrahlung in einen Parallelstrahl bei der Reflexion. Die verwendeten Göbelspiegel beschränken die Strahldivergenz auf $0,03^\circ$.

Durch die Parallelstrahlgeometrie ergibt sich gegenüber der Bragg-Brentano-Geometrie zum einen ein beträchtlicher Intensitätsgewinn. Ein weiterer konzeptioneller Unterschied liegt in der reduzierten Anfälligkeit bezüglich der Probenpositionierung. In der parafokussierenden Bragg-Brentano-Geometrie ist eine korrekte Höhenjustage der Probe erforderlich. Ist das beugende Probenvolumen um die Strecke s aus der Mitte der Eulerwiege in Richtung des Beugungsvektors $\Delta\vec{k}$ versetzt, so verschiebt sich die Position θ eines Reflexes im Detektorkreis um den Wert $\Delta\theta = (2s/D) \cos(\omega)$, wobei D den Abstand zwischen Probe und Detektor bezeichnet [93]. Die Parallelstrahlgeometrie ist gegenüber derartigen Justageabweichungen unempfindlich.

Der im *Siemens D5000* verwendete Graphitmonochromator selektiert aus dem Spektrum der Röntgenröhre das Cu K_α -Dublett. Dies begrenzt die erreichbare Auflösung. Beim *Seifert 3003 PTS* Diffraktometer kann die Monochromasie primärseitig durch den Einbau eines Vierfach-Germaniumkristallmonochromators deutlich verbessert werden. Man erreicht damit geringere spektrale Halbwertsbreiten als die der $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ -Linie. Der Kristallmonochromator bietet eine sehr geringe horizontale Divergenz (vgl. Tab. 3.2.3), hat damit aber auch einen kleinen Akzeptanzwinkel, so dass aus Gründen der Intensität zusätzlich ein Göbelspiegel verwendet wird.

Auch sekundärseitig kann anstelle des Göbelspiegels ein Zweifach-Germaniumkristallmo-

nochromator eingesetzt werden, durch den die Winkelauflösung des Analysators deutlich erhöht wird.

Bei der Messung von Rockingkurven ist eine exakte Festlegung der Beugungsbedingung nicht erforderlich. Es ist hier möglich und sinnvoll mit „offenem Detektor“ zu messen, d. h. es wird sekundärseitig nur eine Schlitzblende mit 1 mm Breite vor dem Detektor eingesetzt.

3.3 Elektronenmikroskopie

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten elektronenmikroskopischen Analyseverfahren vorgestellt und beschrieben.

Sofern nicht gesondert Quellen angegeben sind, stammen die Informationen zur Elektronenmikroskopie in diesem Abschnitt aus den Literaturquellen [98–102], auf die für eine tiefgehende Darstellung verwiesen sei.

3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (SEM und ESEM)

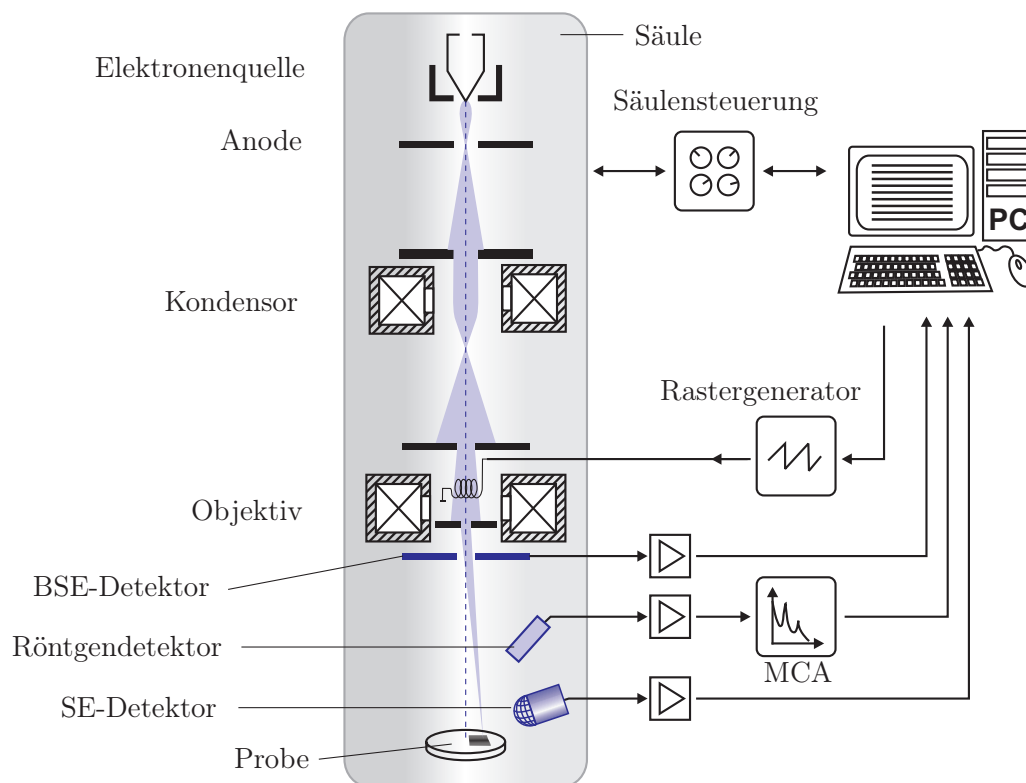


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung von Aufbau und Funktion eines modernen Rasterelektronenmikroskops mit Vielkanalanalysator (MCA) für EDX-Untersuchungen.

Die *Rasterelektronenmikroskopie* (**Scanning Electron Microscopy**, SEM) ist ein Verfahren zur Abbildung und Untersuchung von Oberflächen, mit dem sich deutlich höhere Auflösungen als mit klassischen Lichtmikroskopen erreichen lassen.

Eine schematische Darstellung des Aufbaus und der Funktion eines modernen Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 3.10 gegeben. In der evakuierten Mikroskopsäule wird ein fein fokussierter Elektronenstrahl erzeugt, der mittels eines elektronenoptischen Objektivs auf die zu untersuchende Probe im Probenraum des Mikroskops gelenkt wird.

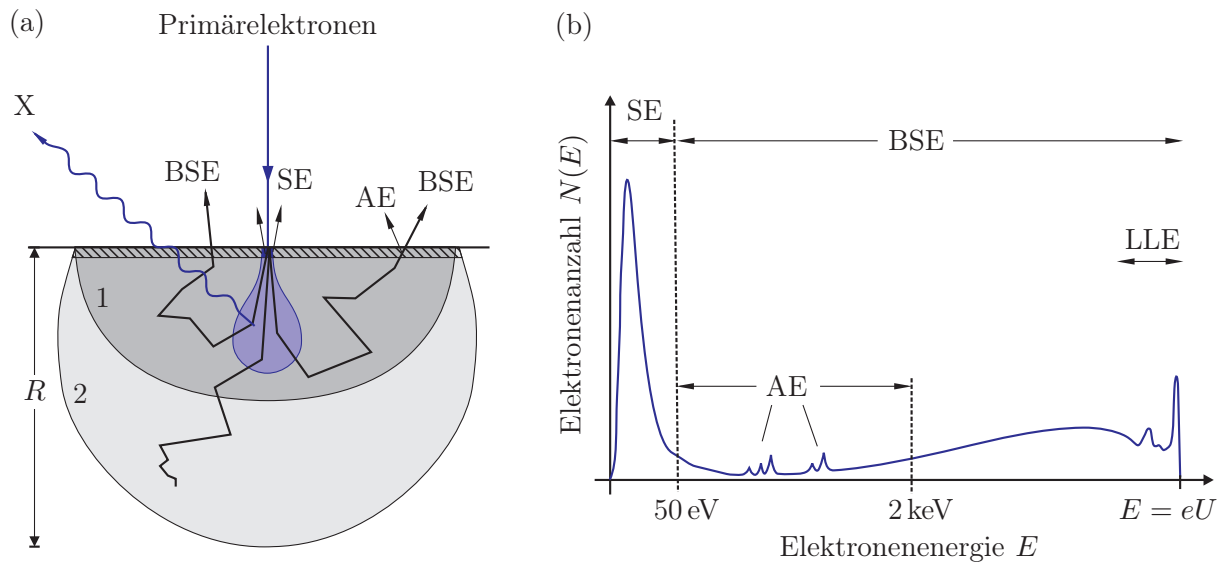


Abbildung 3.11: (a) Schematische Darstellung der Probenbereiche um den Auftreffpunkt des Primärstrahls, aus denen Sekundärelektronen (SE), rückgestreute Elektronen (BSE), Auger-Elektronen (AE) und Röntgenstrahlung (X) stammen; (b) Darstellung des Energiespektrums der aus der Probe emittierten Elektronen, bestehend aus SE mit $E_{SE} \leq 50 \text{ eV}$ und BSE mit $E_{BSE} > 50 \text{ eV}$. (Abbn. nach [98])

Die Beschleunigungsspannung U kann typischerweise im Bereich von 1–50 kV gewählt werden. Durch Ablenkspulen lässt sich der Elektronenstrahl über die Probe rastern. Der Probenraum kann über Ventile von der Säule getrennt und separat gepumpt werden. Dies erlaubt einen unkomplizierten und schnellen Probenwechsel.

Die lokale Wechselwirkung zwischen Strahl und Probe erzeugt vielfältige Reaktionen, die über diverse Detektoren erfasst und ausgewertet werden. Ein Rechner steuert das Mikroskop und stellt die Signale der Detektoren als orts aufgelöstes Bild der Probe dar.

Die Vorteile eines SEM sind eine hohe Tiefenschärfe, gute Auflösung und der sehr gute Kontrast. Zudem ist keine aufwändige Probenpräparation notwendig. Nachteilig ist jedoch das benötigte Hochvakuum und Aufladungseffekte durch den Elektronenstrahl, die an isolierenden Proben und Oberflächen auftreten können.

Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probe

Die wesentliche Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probe erfolgt durch elastische und inelastische Streuprozesse. Dabei entstehen unter anderem *Sekundärelektronen* (SE, secondary electrons), *Auger-Elektronen* (AE) und *Röntgenstrahlung* (X). Auch *rückgestreute Elektronen* (BSE, backscattered electrons) verlassen die Probe und können detektiert werden. Das gemessene und zur Bilderzeugung verwendete Signal ist das

Ergebnis von Vielfachstreuprozessen innerhalb der Probe. Die verschiedenen Signale stammen aus unterschiedlich ausgedehnten Bereichen um den einfallenden Elektronenstrahl. In Abbildung 3.11 a sind die Quellbereiche der wichtigsten Signale für die Rasterelektronenmikroskopie schematisch dargestellt. An der Stelle, an der der Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche trifft, dringen Primärelektronen in die Probe ein. Sie werden durch mehrfache Streuprozesse immer weiter verlangsamt und können nur bis zu einer maximalen Tiefe R in die Probe eindringen (Bereich 2). Je nach Dichte der Probe und verwendeter Elektronenenergie liegt R zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$. Der Bereich aus dem BSE die Probe verlassen können ist kleiner (Bereich 1). Charakteristische Röntgenstrahlung wird in einem noch kleineren, birnenförmigen Gebiet erzeugt (hellblauer Bereich), da hierfür eine ausreichende Elektronenenergie notwendig ist. SE und AE stammen aus einer nur wenige Nanometer dicken Oberflächenschicht der Probe.

Betrachtet man das Energiespektrum der aus der Probe kommenden Elektronen, so ergibt sich der in Abbildung 3.11 b dargestellte charakteristische Verlauf. Hier unterscheidet man zunächst zwischen den Sekundärelektronen (SE) mit Energien bis 50 eV , und den höherenergetischen rückgestreuten Elektronen (BSE), deren Energiebereich bis zur Primärstrahlenergie $E = eU$ reicht. Im Energiebereich der BSE findet man zwischen 50 eV und 2 keV zudem charakteristische Linien der AE. Bis zu etwa hundert Elektronenvolt unter der Primärelektronenenergie erstreckt sich der Bereich der *low-loss-Elektronen* (LLE), es sind rückgestreute Elektronen, die durch Anregung von Plasmonen Energie verloren haben.

Sekundärelektronen (SE)

Die Verteilung der SE zeigt ein ausgeprägtes Maximum im Bereich von $2\text{--}5 \text{ eV}$. SE entstehen durch inelastische Anregungen von Hüllenelektronen, die ausreichen, um die Austrittsarbeit zu überwinden, so dass die SE die Probe mit relativ niedrigen Energien verlassen. Der SE-Modus ist der bedeutendste Abbildungsmodus, da sich die SE, aufgrund ihrer geringen Energien von wenigen Elektronenvolt, leicht mittels eines positiv geladenen Auffanggitters zum Detektor hin absaugen lassen. Hinter dem Auffanggitter werden die Elektronen im Detektor auf einige keV gegen einen Szintillator beschleunigt. Die dort erzeugten Lichtsignale werden dann in einem Photomultiplier nachgewiesen. Ein solcher *Everhart-Thornley-Detektor* ist ein sehr effektiver SE-Detektor mit geringem Rauschen und hoher Bandbreite.

Die Ausbeute an Sekundärelektronen hängt vom Kippwinkel der Oberfläche ab. An Oberflächenkanten und kleinen Partikeln zeigt sich eine verstärkte Emission. Zudem gibt es einen *Schattenkontrast*, von den dem Detektor abgewandten Oberflächenbereichen werden nicht alle emittierten SE eingefangen. Diese Bereiche erscheinen somit dunkler. Im SE-Modus erhält man damit ein Bild der Oberflächentopographie. Die Probe erscheint aus Richtung des Primärstrahls „betrachtet“ und aus Richtung des SE-Detektors „beleuchtet“. Da die SE aus einer geringen Probentiefe von wenigen Nanometern stammen und zu

20–50 % direkt aus dem Brennfleck des Primärstrahls kommen, ist eine hohe Auflösung erreichbar. Die übrigen SE werden durch rückgestreute Elektronen (BSE) erzeugt und stammen aus einem deutlich größeren Bereich. Deshalb ist in SE-Aufnahmen auch immer ein gewisser Anteil an BSE-Kontrast enthalten. [98]

Rückgestreute Elektronen (BSE)

BSE bewegen sich aufgrund der im Vergleich zu SE höheren Energien nahezu unbeeinflusst von elektrostatischen Sammelfeldern auf geraden Bahnen. BSE-Detektoren müssen damit einen möglichst großen Raumwinkel abdecken, um ausreichend BSE einzufangen. Als Detektoren werden u. a. Halbleiterdetektoren verwendet. Die Emission von rückgestreuten Elektronen hängt ebenfalls vom Einfallswinkel und von der Orientierung der Oberfläche ab, deren Topographie bei geringer Vergrößerung, durch die gerichteten Bahnen der BSE, mit einem noch besseren Schatteneffekt beobachtet werden kann als mit SE. Bei starker Vergrößerung zeigt sich jedoch eine reduzierte Auflösung, da die BSE aus einem größeren Probenvolumen emittiert werden.

Der bedeutendste Kontrastmechanismus der BSE ist jedoch der Z -Kontrast, also die Abhängigkeit des Rückstreukoeffizienten η von der mittleren Kernladungszahl Z . η steigt mit zunehmendem Z an. Zwar steigt auch die SE-Ausbeute mit zunehmender Kernladungszahl, jedoch bei weitem nicht so ausgeprägt. Aufgrund des Z -Kontrastes können unterschiedliche Phasen unterschieden werden, wenn sie sich in Z unterscheiden. Befindet sich der BSE-Detektor, wie im für diese Arbeit verwendeten Elektronenmikroskop, direkt unterhalb des Objektivpolstücks, so werden die BSE in Richtung des Primärstrahls, unter nahezu senkrechtem Ausfallwinkel detektiert. In diesem Fall ist der Topographiekontrast stark reduziert und der Z -Kontrast fast ausschließlich für die Bildinformation bestimmend.

Bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen dieser Arbeit zeigen BSE-Bilder somit vorwiegend Z -Kontrast, mit dem SE-Detektor gewonnene Aufnahmen hingegen Topographiekontrast. Der Unterschied ist beispielsweise anhand der Abbildungen 7.12 e und 7.12 f auf Seite 178 zu sehen. Sie zeigen denselben Ausschnitt der Probenoberfläche mit einer pyramidenförmigen Oberflächenstruktur, zum einen unter Verwendung des BSE-Detektors (Abb. 7.12 e), zum anderen in SE-Kontrast (Abb. 7.12 f).

Charakteristische Röntgenstrahlung – EDX

Charakteristische Röntgenstrahlung und auch Röntgenbremsstrahlung entsteht in dem Bereich der Anregungsbirne, in dem die Elektronenenergien ausreichen, um Elektronen aus inneren Schalen zu ionisieren. Bei der *energiedispersiven Röntgenspektroskopie* (**E**nergy **D**ispersive **X**-ray **A**nalysis, EDX) wird mittels eines stickstoffgekühlten Si(Li)-

Detektors das Energiespektrum der emittierten Röntgenstrahlung aufgenommen. Die charakteristische Röntgenstrahlung enthält eine Vielzahl von Linien, die den im bestrahlten Probenbereich vorkommenden Elementen zugeordnet werden können.

Ein solches EDX-Spektrum zeigt beispielsweise Abbildung 5.1 auf Seite 95. Es wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV aufgenommen und enthält den Intensitätsverlauf der an der untersuchten Probenstelle erzeugten Röntgenstrahlung. Eine Vielzahl charakteristischer Röntgenlinien ist erkennbar.

Eine quantitative Auswertung der Linienintensitäten ist unter Zuhilfenahme einer mit dem EDX-System gelieferten Analysesoftware möglich, so dass prinzipiell die Elementzusammensetzung der Probe bestimmt werden kann. Aufgrund komplizierter und vielfältiger Anregungs- und Streueffekte, ist der Fehler dieser quantitativen EDX-Analysen ohne aufwändige Referenzmessungen mit typischerweise 5–10% groß und zudem stark probenabhängig. Weitere Einschränkungen bei der Messgenauigkeit ergeben sich durch prinzipielle Schwierigkeiten bei der Anwendung von EDX an dünnen Filmen, auf die die benutzte Software nicht ausgelegt ist. Vergleiche zwischen Messungen an ähnlichen Proben und qualitative Aussagen sind jedoch problemlos und zudem mit hoher Ortsauflösung möglich.

Das verwendete ESEM

Eine Weiterentwicklung des SEM ist das ESEM (**E**nvironmental **S**canning **E**lectron **M**icroscope). Im Gegensatz zum klassischen Rasterelektronenmikroskop, das im Probenraum ein Hochvakuum benötigt, genügt beim ESEM lediglich ein Grobvakuum. Dadurch kann der Probenraum während des Betriebs beispielsweise mit Wasserdampf geflutet werden, wobei Drücke bis zu 13 mbar möglich sind. So lassen sich Aufladungseffekte an isolierenden Proben vermeiden. Es können auch vakuumschädliche Proben untersucht, oder, mittels einer speziellen „*hot-stage*“, Temperexperimente im Mikroskop durchgeführt werden. Erreicht werden diese Fähigkeiten beim ESEM durch ein aufwendiges Vakuumsystem mit differentieller Pumpung von Objektivaufsätzen und speziellen Blendeneinsätzen.

Die ESEM-Messungen dieser Arbeit wurden an einem *XL30 ESEM FEG* der Firma *Fei* durchgeführt. Das Gerät besitzt eine Feldemissionsquelle und erlaubt Strahlenergien bis 30 keV. Es lassen sich neben dem Hochvakuumbetrieb (HIVAC) mehrere ESEM-Betriebsmodi wählen, bei denen unterschiedliche Detektoren zum Einsatz kommen.

Für die Untersuchungen an isolierenden Proben in dieser Arbeit wurde der ESEM-Modus mit LF-Blendeneinsatz verwendet (vgl. Abb. 3.12). Im Probenraum wurde ein Wasserdampfdruck von 10–40 Pa eingestellt. Unter diesen Bedingungen ist sowohl der seitlich angebrachte SE-Detektor, als auch der unterhalb der Blende montierte BSE-Detektor zur Bildgebung verwendbar. Allerdings nimmt die Ausbeute an Sekundärelektronen mit zunehmendem Druck stark ab, so dass ein verstärktes Bildrauschen auftritt.

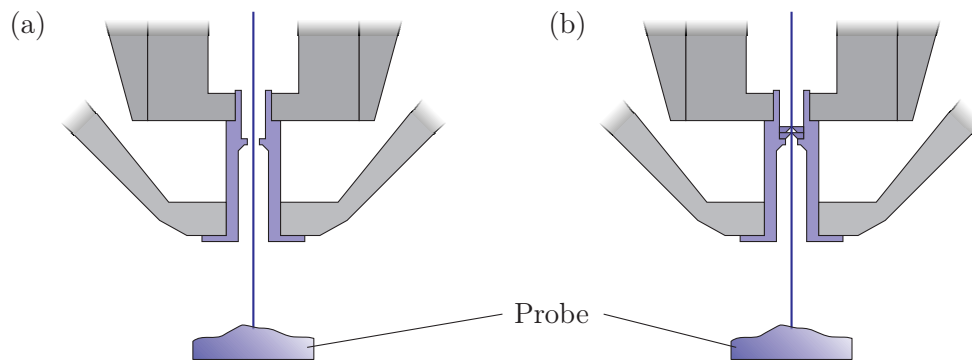


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des (a) Blendeneinsatzes für Hochvakuumbetrieb und des (b) large-field(LF)-Einsatzes im verwendeten ESEM-Betriebsmodus: Zwei zusätzliche Lochblenden im LF-Einsatz ermöglichen Betriebsdrücke im Probenraum bis 2 mbar. (Abb. nach [103])

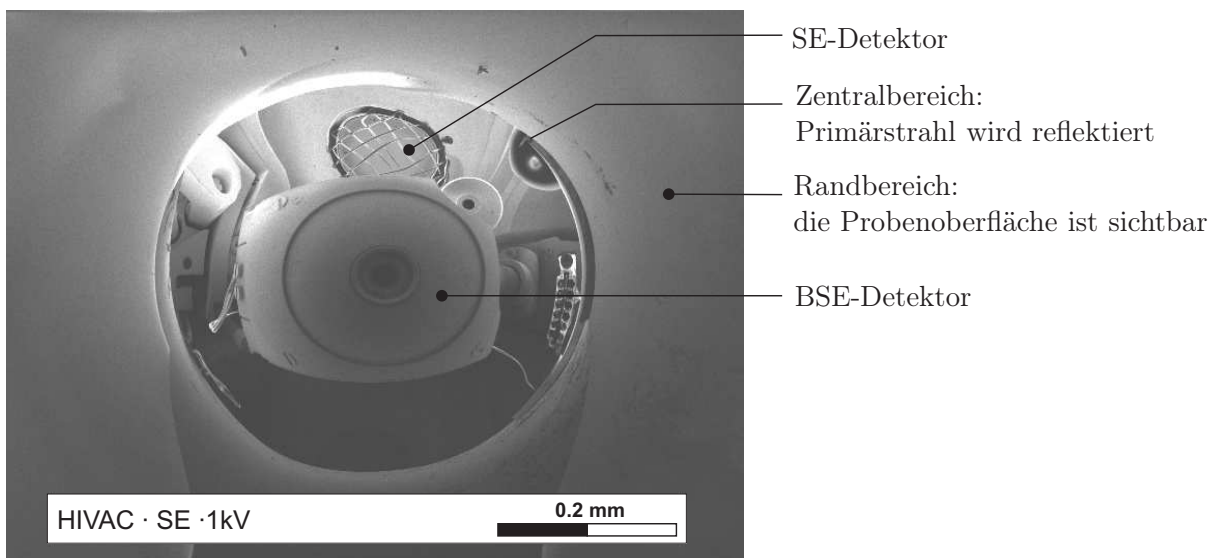


Abbildung 3.13: Demonstration der extremen Aufladungseffekte an den verwendeten GGG-Substraten im Hochvakuummodus des ESEM: Im Zentralbereich der Aufnahme wurde zunächst bei 20 kV eine Oberflächenladung auf das Substrat aufgebracht, und danach die Elektronenenergie auf 1 keV reduziert. Die Aufnahme zeigt dann nur noch im Randbereich die Oberfläche des isolierenden Substrats. Im runden Zentralbereich wird der Primärstrahl vom Feld der Oberflächenladung in die Probenkammer des ESEM zurückgeworfen. Man erhält ein Bild der Probenkammer, ähnlich einer Reflektion an einem gekrümmten Spiegel. Das Elektronenmikroskop mikroskopiert sich selbst!

Abbildung 3.13 verdeutlicht die Notwendigkeit des ESEM-Modus. Die Aufladungen an den verwendeten GGG-Substraten sind so stark, dass im Hochvakuumbetrieb des Mikroskops sogar der Primärstrahl von der Oberfläche zurückreflektiert werden kann, da einmal aufgebrauchte Ladungen auch über einen Zeitraum von mehreren Minuten nicht abfließen. Das im SE-Kontrast aufgenommene Bild, zeigt den Innenraum der Probenkammer des ESEM. Dieser erscheint wie durch einen „gekrümmten Spiegel“ im Bereich der aufgebrauchten Oberflächenladung.

Um das Bildrauschen zu reduzieren, kann die Abtastgeschwindigkeit verlangsamt werden. Durch die langsamere Bewegung des Elektronenstrahls über die Oberfläche verstärken sich jedoch wiederum Bildverzerrungen durch lokale Aufladungseffekte. Deshalb wurde für die ESEM-Aufnahmen in dieser Arbeit eine relativ hohe Abtastgeschwindigkeit gewählt, und dabei bis zu 64 aufeinanderfolgende Aufnahmen aufintegriert, was eine deutliche Verbesserung der Bildqualität bewirkt.

3.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die *Transmissionselektronenmikroskopie* (**T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy, TEM) ist eine bildgebende Untersuchungsmethode, bei der die zu untersuchende Probe mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl durchstrahlt wird. Die kleine Wellenlänge dieser Elektronen erlaubt die Untersuchung kleinster Strukturen oder Defekte. Die wellenoptische Abbildung im TEM ist durch magnetische Linsen realisiert. Die Elektronen wechselwirken mit der Probe durch elastische Streuung an den Atomkernen oder durch inelastische Streuung an den Elektronenhüllen der Probenatome. Eine elastische Streuung bewirkt eine Phasenänderung der Elektronenwelle bei vernachlässigbarem Energieverlust. Inelastische Streuung verursacht hingegen einen elementspezifischen Energieverlust, der zu Elementanalysen im TEM benutzt werden kann. Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Elektronen und Probe können nur extrem dünne Bereiche einer Probe untersucht werden. Es ist deshalb eine spezielle und aufwändige Präparation der Proben notwendig.

Der prinzipielle Aufbau des Strahlengangs eines Transmissionselektronenmikroskops ist in Abbildung 3.14 schematisch dargestellt.

Die aus einer Elektronenquelle extrahierten Elektronen werden auf Energien im Bereich von 100 keV bis 1 MeV beschleunigt. Durch ein zweistufiges magnetisches Kondensorlinsensystem mit zwei Blenden wird die Beleuchtung der Probe geregelt, die sich in der Probenkammer in einem speziellen Halter befindet. Je nach verwendetem Halter kann die Probe um ein oder zwei Achsen gekippt und in zwei Richtungen bewegt werden. Direkt unterhalb der Probe befinden sich die Objektivlinse mit Objektivapertur und Feinbereichsbeugungsblende, sowie das Projektivlinsensystem. Dieses bildet je nach Betriebsmodus entweder die hintere Brennebene oder die Bildebene des Objektivs auf einen Fluoreszenzschirm, eine Fotoplatte oder eine CCD-Kamera ab.

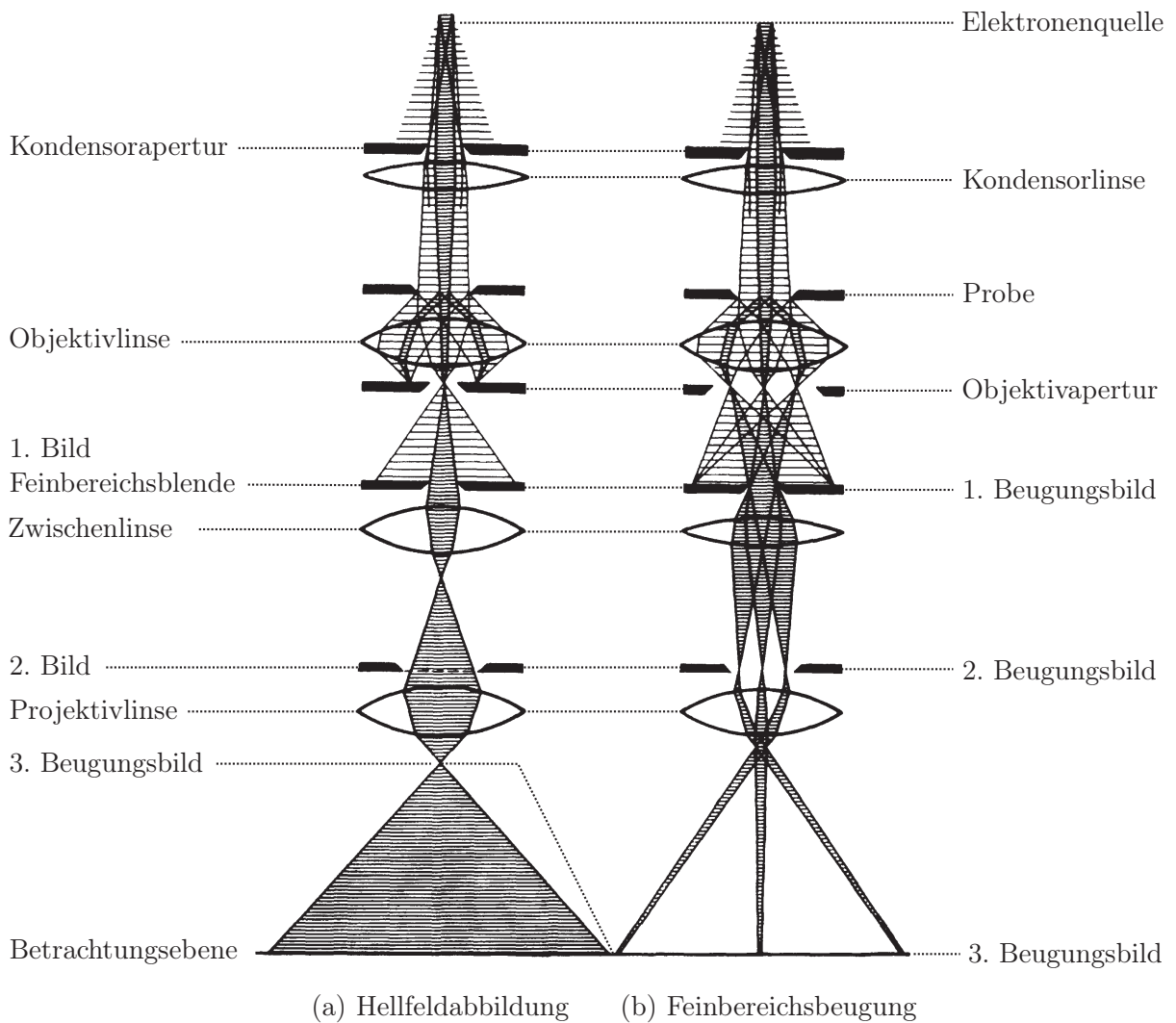


Abbildung 3.14: Wellenoptischer Strahlengang im Transmissionselektronenmikroskop: (a) Hellfeldabbildungsmodus: Die Zwischenlinse fokussiert auf das erste Bild; (b) Feinbereichsbeugung: Die Zwischenlinse fokussiert auf das erste Beugungsbild. (Abb. aus [99])

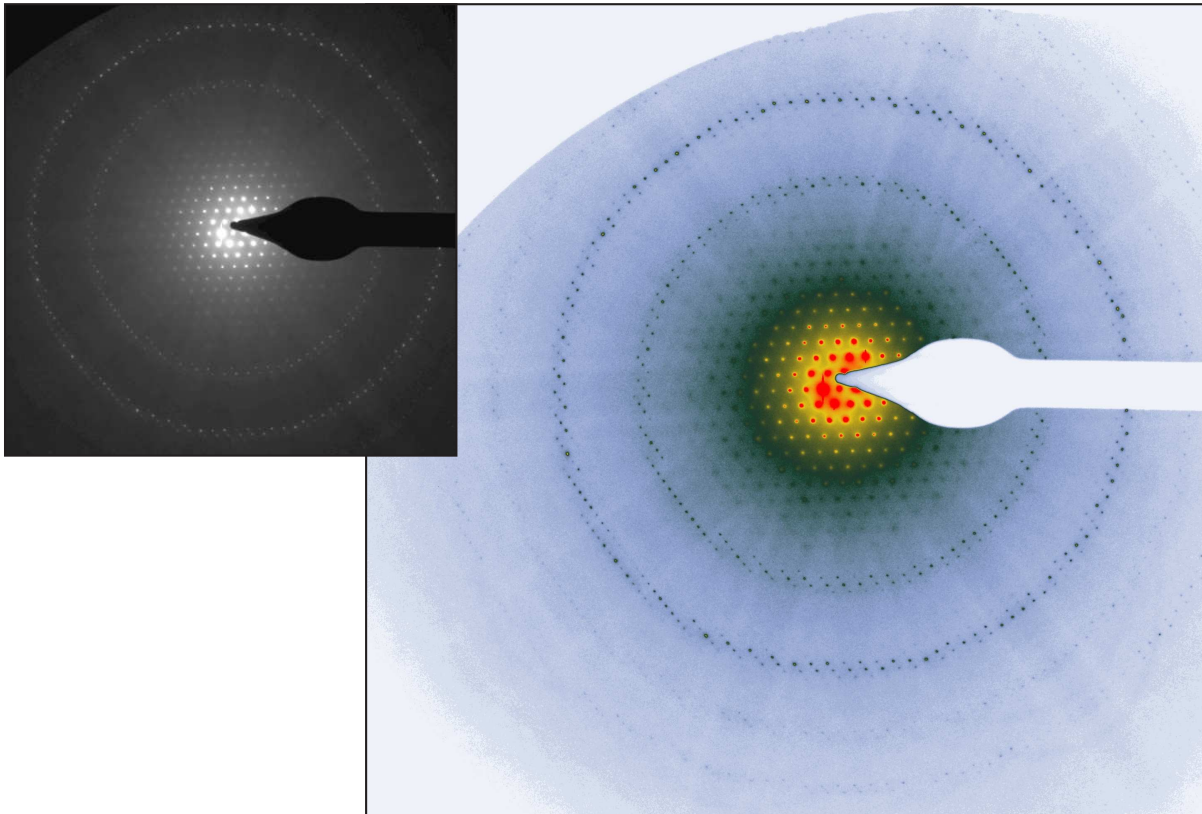


Abbildung 3.15: Feinbereichsbeugungsbild eines GGG-Substrats in der $[110]$ -Zonenachse: Durch die große Gitterkonstante des GGG sind in der Aufnahme Lauezonen bis zur vierten Ordnung erkennbar. In der farbigen Abbildung treten die schwachen Randbereiche durch den Falschfarbenkontrast deutlicher hervor.

Die unterschiedlichen Betriebsmodi eines TEM werden im Folgenden hinsichtlich der Untersuchung kristalliner Proben kurz erläutert.

Bei der *Hellfeldabbildung* wird mit Hilfe der Objektivapertur nur der ungebeugte Primärstrahl zur Abbildung genutzt. Alle gebeugten Strahlen werden ausgeblendet. Die Zwischenlinse wird auf die erste Bildebene der Objektivlinse fokussiert, so dass man ein Abbild der Probe erhält. Kontraste entstehen durch Streuung und Phasenverschiebung des Elektronenstrahls. Stark beugende Bereiche der Probe erscheinen dunkel.

Für eine *Dunkelfeldabbildung* wird im Gegensatz zur Hellfeldabbildung ein ausgewählter gebeugter Strahl zur Bilderzeugung verwendet. Hierzu wird der Primärstrahl so verkippt, dass lediglich der gewünschte gebeugte Strahl entlang der optischen Achse durch die Objektivapertur fällt. Im Bild der Probe erscheinen nun genau diejenigen kristallinen Bereiche hell, die stark in die ausgewählte Richtung streuen. Ein Vergleich mit entsprechenden Hellfeldaufnahmen derselben Stelle ermöglicht Rückschlüsse auf Existenz und Art von Defekten.

Für die *Feinbereichsbeugung* (**S**electe**A**rea **E**lectron **D**iffraction, SAED) wird die Zwischenlinse auf die hintere Brennebene der Objektivlinse fokussiert. Die Projektivlinse liefert so das Beugungsbild eines begrenzten Probenbereichs, der mit Hilfe der Feinbereichsblende selektiert werden kann. Die Beugungsreflexe genügen den Laue-Gleichungen und werden analog zur Röntgenbeugung durch die Ewald-Konstruktion bestimmt (vgl. Abschn. 3.2.1). Aufgrund der im Vergleich zur Röntgenbeugung sehr kleinen Wellenlänge der Elektronen ($2,0 \cdot 10^{-12}$ m bei 300 kV) ergibt sich ein extrem großer Radius der Ewaldkugel, so dass die Ewald-Konstruktion in der TEM meist einem geraden Schnitt durch den reziproken Raum gleichkommt. Bei großen Gitterkonstanten und geringer Vergrößerung des Beugungsbildes sind allerdings auch höhere Lauezonen sichtbar, wie in Abbildung 3.15 anhand einer Feinbereichsbeugungsaufnahme an einem GGG-Einkristall gezeigt ist.

Mittels der *hochauflösenden TEM* (**H**igh **R**esolution TEM, HRTEM) kann bei genügend dünnen Proben das Kristallgitter abgebildet werden. Hierfür wird die Probe so orientiert, dass sie der Elektronenstrahl in Richtung einer niedrig indizierten Zonenachse durchstrahlt. Die HRTEM-Abbildung entsteht durch Interferenz des Primärstrahls mit der Beugung erster Ordnung.

Mittels *Elektronenverlustspektroskopie* (EELS, **E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectroscopy) und der *energiegefilterten TEM* (EFTEM, **E**nergy **F**iltered **T**EM oder ESI, **E**lectron **S**pectroscopic **I**maging) lassen sich Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung der Probe ziehen, bzw. kann man eine elementspezifische Abbildung der Probe erhalten.

In der vorliegenden Arbeit wurden ausgewählte Granatschichten mittels TEM im Querschnitt untersucht. Es wurde hierfür ein *Philips CM30* und ein *Philips CM300* TEM verwendet. Diese Mikroskope arbeiten mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV. Sie sind ferner mit einem *Gatan Imaging Filter* (GIF) ausgestattet, der es erlaubt, energiegefilterte Abbildungen aufzunehmen.

Zur Querschnittspräparation werden die Proben in kleine Stücke zersägt und jeweils zwei dieser Stücke, Schicht auf Schicht, aufeinander geklebt. Dieses Schichtpaket wird in ein Messingtöpfchen eingebettet und mechanisch auf eine Dicke von einigen 10 μm abgetragen. Abschließend wird mit einem 5 keV Argonionenstrahl unter streifendem Einfall solange gesputtert, bis im Bereich der Schicht ein Loch entsteht. An dessen keilförmigen Rändern liegt dann eine Dicke vor, die eine Untersuchung im TEM erlaubt. Aufgrund der mechanischen Eigenschaften der untersuchten Granate gab es einen hohen Ausschuss bei der Probenpräparation, so dass nur wenige Proben untersucht werden konnten.

3.4 Rasterkraftmikroskopie

Zur topographischen Oberflächencharakterisierung einiger Proben wurde die *Rasterkraftmikroskopie* (Atomic Force Microscopy, AFM) benutzt. Bei dieser Technik wird die Kraftwechselwirkung zwischen der Probenoberfläche und einer Spitze zur Abbildung eingesetzt, so dass sowohl elektrisch leitende, als auch isolierende Proben untersucht werden können.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an einem *Autoprobe CP-Research* der Firma *Thermo Microscopes* durchgeführt, wobei der sog. *Nicht-Kontakt-Modus* (Non-Contact-AFM, NC-AFM) verwendet wurde. Bei dieser Methode wird eine feine Spitze mit einem Spitzenradius von etwa 10 nm über die Probe gerastert. Sie befindet sich am Ende eines elastischen Biegebalkens, der als *cantilever* bezeichnet wird und zu einer erzwungenen Schwingung mit einer Frequenz f angeregt wird. Diese liegt geringfügig über der Resonanzfrequenz f_0 des Balkens. Die beim NC-AFM bestimmende Wechselwirkung wird durch attraktive van-der-Waals-Kräfte hervorgerufen, unter deren Einfluss sich die Resonanzfrequenz des cantilevers zu niedrigeren Werten verschiebt. Damit ändert sich auch die Schwingungsamplitude des mit f schwingenden Balkens. Die Änderung ist wegen der Nähe zur Resonanzfrequenz groß genug um detektiert zu werden. Beim verwendeten Gerät befindet sich die Probe auf einem Piezostellelement, das eine Positionierung in x -, y - und z -Richtung erlaubt. Der cantilever ist im Mikroskopkopf montiert, der sich über der Probe befindet und mittels Schrauben grob positioniert werden kann. Die Grobpositionierung in z -Richtung ist zudem motorisch ausgeführt und automatisiert. Die Auslenkung des cantilevers wird über einen Laserstrahl gemessen, der von der Oberseite des Biegebalkens auf eine Vierquadrantenphotodiode reflektiert wird. Zur Bildaufnahme wird nun über einen Regelkreis die z -Position des Piezostellelements so geregelt, dass die gemessene Schwingungsamplitude des cantilevers konstant bleibt, während die Probe in x - und y -Richtung an der Spitze entlangefahren wird. Die maximale Größe eines Bildes beträgt 512×512 Rasterpunkte, wobei auch kleinere Größen von 256×256 oder 128×128 möglich sind. Jede Zeile wird sowohl in Hin- als auch in Rückrichtung abgetastet.

Bei der Aufnahme eines AFM-Bildes sind mehrere Parameter des Rückkopplungsverstärkers, sowie die Abtastgeschwindigkeit einzustellen. Die Einstellungen werden so optimiert, dass die Abtastungen in Hin- und Rückrichtung gleiche Ergebnisse zeigen.

Aus AFM-Abtastungen einer Probe können Rückschlüsse auf die Rauigkeit der Oberfläche gezogen werden. Eine Möglichkeit, die Rauigkeit anzugeben ist die sog. *quadratische Rauigkeit* R_q (RMS-roughness, **r**oot-**m**ean-**s**quared roughness). Sie berechnet sich nach der Beziehung

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N (z(x_m, y_n) - \langle z \rangle)^2}, \quad (3.15)$$

in der

$$\langle z \rangle = \frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N z(x_m, y_n) \quad (3.16)$$

den Mittelwert der Höhenwerte $z(x_m, y_n)$ bezeichnet, die an den Stellen (x_m, y_n) mit $m = 1 \dots M$ und $n = 1 \dots N$ gemessen wurden.

3.5 Profilometrie

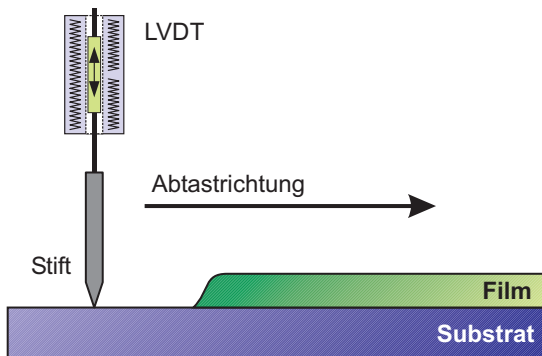


Abbildung 3.16: Zum Funktionsprinzip der Profilometermessung im Dektak: Ein Stift wird unter geringer Kraft über die Probe geführt. Ein LVDT-Sensor misst die Auslenkung des Stiftes mit hoher Genauigkeit.

Zur Messung von Schichtdicken wurde teilweise ein Profilometer vom Typ *Veeco Dektak 8* verwendet.

Abbildung 3.16 zeigt das Funktionsprinzip der Profilometermessung. Ein spitzer Stift mit einem Kopfradius von $10 \mu\text{m}$ wird mit einer geringen Kraft von etwa $0,01\text{--}0,15 \text{ mN}$ auf die Probenoberfläche gedrückt und entlang einer geraden Strecke über die Probe gezogen. Ein LVDT-Sensor (LVDT, **L**inear **V**ariable **D**isplacement **T**ransducer) misst dabei die Auslenkung des Stiftes in z -Richtung mit hoher Genauigkeit.

Analog zur Messung mit dem Rasterkraftmikroskop ist auch im Profilometer eine Bestimmung der Oberflächenrauigkeit möglich.

Für eine profilometrische Bestimmung der Schichtdicke, muss das Substrat bei der Deposition teilweise abgedeckt werden, so dass eine Stufe mit der Höhe der Filmdicke entsteht, die dann vermessen werden kann. Die Schichtdicke ist jedoch nur im Bereich der Stufe messbar und kann nur unter Annahme einer homogenen Schichtdicke auf die gesamte Probe ausgedehnt werden.

Um den Fehler durch die lokale Messung zu reduzieren, wurden die Schichtdicken an mehreren Stellen entlang der Stufe zwischen Film und Substrat gemessen, und die erhaltenen Einzelergebnisse gemittelt.

3.6 RHEED

Die Elektronenbeugung unter streifendem Einfall (**R**eflection **H**igh **E**nergy **E**lectron **D**iffraction, RHEED) ermöglicht eine in-situ Charakterisierung des Wachstums kristalliner Schichten und eine Untersuchung von kristallinen Oberflächen. [61, 104, 105]

Durch Analyse von Form und Anordnung der Reflexe im RHEED-Beugungsbild lassen sich Informationen über die Morphologie und kristalline Struktur der untersuchten Probe gewinnen. Dabei zeichnet sich RHEED besonders durch eine extreme Oberflächensensibilität aus, deren Ursache im streifenden Einfall der Elektronen begründet liegt. Zeitaufgelöste RHEED-Messungen gestatten eine genaue Analyse des Schichtwachstums, und dienen deshalb auch verbreitet als Werkzeug zur Prozesskontrolle bei Beschichtungsvorgängen. Durch die Verwendung einer differentiell gepumpten Elektronenkanone ist es möglich, den maximalen Arbeitsdruck eines RHEED-Systems vom UHV und HV bis auf etwa 1 Pa zu erhöhen. Damit ist die Anwendung von RHEED bei Drücken möglich, die für die Laserablation von Oxiden benötigt werden. [61, 104, 105]

3.6.1 Entstehung des RHEED-Beugungsbildes

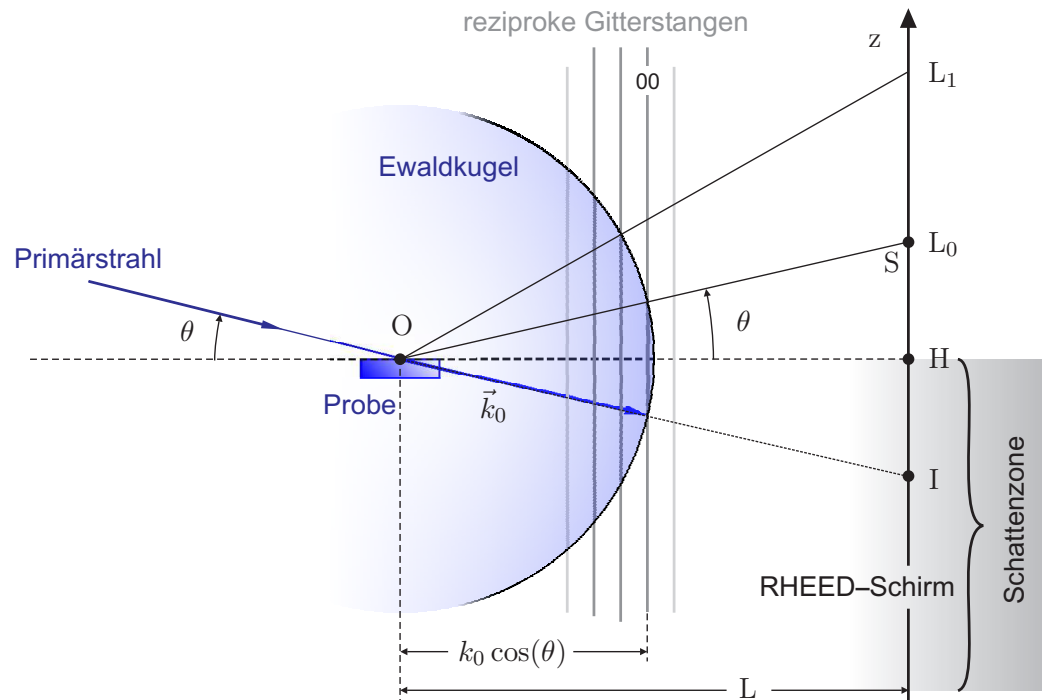
Abbildung 3.17 zeigt eine schematische Darstellung der RHEED-Beugungsgeometrie. Ein monoenergetischer Elektronenstrahl der Energie E_0 und dem dazugehörigen Wellenzahlvektor \vec{k}_0 trifft unter dem sehr kleinen Einfallswinkel θ , in streifendem Einfall, auf die zu untersuchende Probe. Im oberflächennahen Bereich des Kristallgitters werden die Elektronen gebeugt. Das Beugungsbild entsteht an einem der Elektronenquelle gegenüberliegenden Fluoreszenzschirm. Die Primärenergie der Elektronen liegt typischerweise in einem Bereich von 10 keV bis 50 keV. Durch den geringen Einfallswinkel von lediglich $0,1^\circ$ bis maximal 5° , zeigt nur ein geringer Anteil des Wellenzahlvektors \vec{k}_0 der Elektronen in Richtung der Probenormalen. Die mittlere Eindringtiefe der Elektronen in die Probe beträgt deshalb nur wenige Atomlagen. Damit ist die RHEED eine sehr oberflächensensitive Analysemethode. [61, 104]

Die wesentlichen Strukturen von RHEED-Beugungsbildern lassen sich, analog zur Röntgenbeugung, im Rahmen der kinematischen Streutheorie beschreiben. Beugungsreflexe ergeben sich, wenn die Laue-Gleichungen erfüllt sind (vgl. Glg. 3.9). Im Unterschied zur Röntgenbeugung ist der Betrag des Wellenzahlvektors \vec{k}_0 für hochenergetische relativistische Elektronen gegeben durch [104, 105]:

$$k_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 E_0 + \frac{E_0^2}{c^2}} . \quad (3.17)$$

Hier bezeichnet c die Lichtgeschwindigkeit, m_0 die Ruhemasse und E_0 die Primärenergie der Elektronen. [61, 104, 105]

(a) Seitenansicht



(b) Aufsicht

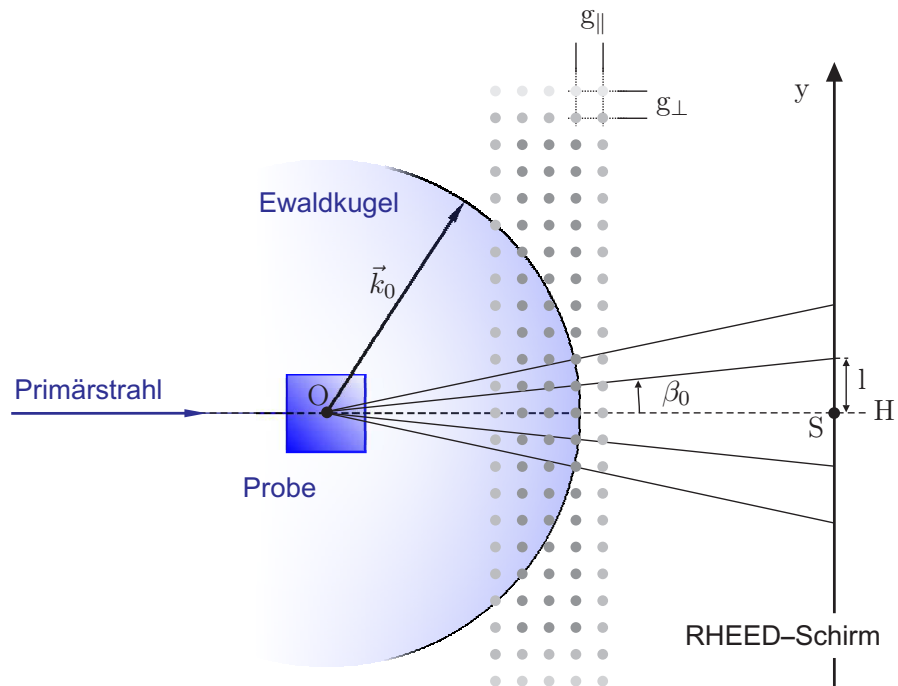


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung der RHEED-Beugungsgeometrie mit Ewald-Konstruktion nach [105]: Die Positionen der Intensitätsmaxima am RHEED-Schirm ergeben sich durch Projektion der Schnittpunkte zwischen Ewaldkugel und reziprokem Gitter. (a) zeigt eine Seitenansicht mit Blick in y -Richtung, (b) die Aufsicht mit Blick in negative z -Richtung.

Für die elastisch gestreuten Elektronen in der kinematischen Streutheorie gilt $|\vec{k}'| = |\vec{k}_0|$, und die Beugungsbilder lassen sich mittels der Ewald-Konstruktion (vgl. Abschn. 3.2.1) im reziproken Raum bestimmen. Aufgrund der geringen Eindringtiefe der Elektronen kann die Periodizität des beugenden Volumens senkrecht zur Oberfläche für gewöhnlich vernachlässigt, und eine Beugung an einem zweidimensionalen Oberflächengitter betrachtet werden. Das reziproke Gitter einer ideal kristallinen Oberfläche ist deshalb zu einer periodischen Anordnung von Gittergeraden entartet, die senkrecht auf der Probenoberfläche im Ortsraum stehen. In der Ewald-Konstruktion schneiden diese Gittergeraden die Ewaldkugel unter kleinem Winkel. Die Projektion der Schnittpunkte auf die Ebene des Fluoreszenzschirms liefert die Positionen der sichtbaren Beugungsreflexe. [61, 105]

Die beschriebene Ewald-Konstruktion ist in Abbildung 3.17 schematisch dargestellt, zum einen in Seitenansicht (Abb. 3.17 a), zum anderen in Aufsicht (Abb. 3.17 b). Der primäre Elektronenstrahl treffe im Ursprung O des Koordinatensystems unter dem Einfallswinkel θ auf die Probe. In einer Entfernung L von der Probe befindet sich die Ebene des RHEED-Fluoreszenzschirms, in der das Beugungsbild entsteht. Aufgrund der geometrischen Ausdehnung der Probe können Beugungsreflexe nur oberhalb einer sog. *Schattenkante* beobachtet werden. Sie bildet die Grenze zur *Schattenzone* und entsteht als Schnittgerade der Schirmebene mit der Ebene der Probenoberfläche. Durch den flachen Einfallswinkel bedingt, läuft häufig auch ein Teil des Primärstrahls an der Probe vorbei und trifft direkt im Punkt I auf den RHEED-Schirm. Der dann dort sichtbare Intensitätsfleck wird als (000)-Reflex bezeichnet, da der Ursprung des reziproken Gitters gerade so gelegt ist, dass seine Projektion auf die Schirmebene mit I zusammenfällt. [61, 105]

Das RHEED-Beugungsbild zeigt nach dieser Konstruktion punktförmige Beugungsreflexe, die auf sog. *Lauekreisen* L_n mit Radius L_n und Mittelpunkt H liegen. Der Spiegelreflex S befindet sich am Schnittpunkt des Lauekreises nullter Ordnung L_0 mit der (00)-Gittergeraden. Die verbleibenden Reflexe im Beugungsbild werden nach den zugehörigen reziproken Gittergeraden bezeichnet. Da die Gittervektoren der Oberfläche i. Allg. nicht mit den Gittervektoren im Volumen übereinstimmen, besteht zwischen ihrer Nomenklatur und den, von der Röntgenbeugung her bekannten, Miller-Indizes im Festkörper kein direkter Zusammenhang. [61, 105]

Zur Erläuterung der Indizierung der RHEED-Beugungsreflexe dient die dreigeteilte Abbildung 3.18. Sie zeigt schematisch die quadratische Gitterstruktur der (001)-Oberfläche eines kubischen Kristalls im Ortsraum (Abb. 3.18 a). Das Oberflächengitter wird durch zwei Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufgespannt. Die zugehörigen reziproken Basisvektoren \vec{a}_1^* und \vec{a}_2^* erhält man gemäß den beiden Beziehungen [84]:

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{e}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{e}_3)} \quad \text{und} \quad \vec{a}_2^* = 2\pi \frac{\vec{e}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{e}_3)}, \quad (3.18)$$

in denen \vec{e}_3 den Einheitsvektor in Richtung der Oberflächennormalen bezeichnet. Sie spannen den reziproken Raum auf, und liegen im vorliegenden Fall richtungsgleich zu

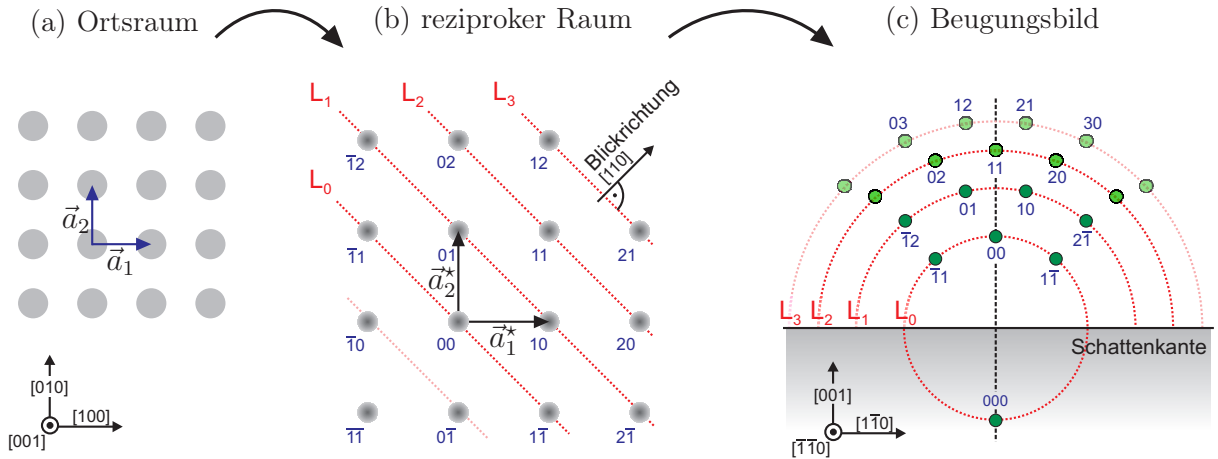


Abbildung 3.18: Schemazeichnung zur Erklärung der Indizierung der reziproken Gittergeraden bei der RHEED.

den Basisvektoren im Ortsraum. Die Darstellung der reziproken Gitterpunkte in Abbildung 3.18 b entspricht einem Blick „direkt von oben“ auf die in Blickrichtung verlaufenden reziproken Gittergeraden.

Die Punkte des reziproken Gitters werden nun ausgehend vom Ursprungspunkt, der mit (00) bezeichnet ist, nummeriert. Fällt der Primärstrahl nun beispielsweise in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung auf die Oberfläche, so erhält man das in Abbildung 3.18 c skizzierte Beugungsbild. Die Schnittpunkte der Ewaldkugel mit allen Gittergeraden, die in einer gemeinsamen $\{110\}$ -Ebene liegen, erscheinen auch auf einem gemeinsamen Lauekreis L_i .

Bei komplizierten Oberflächenstrukturen wird die Bestimmung des Beugungsmusters aufwendiger. Liegt z. B. eine Oberflächenrekonstruktion vor, so werden zur Bezeichnung der Reflexe des Übergitters auch gebrochenzahlige Indizes verwendet [61]. Eine tiefere Darstellung zur Bestimmung des reziproken Oberflächengitters aus RHEED-Beugungsbildern ist in [107] gegeben.

Anhand der gezeigten einfachen geometrischen Betrachtungen lassen sich die Abstände der reziproken Gittergeraden g_{\parallel} parallel und g_{\perp} senkrecht zum einfallenden Strahl aus der Lage l des RHEED-Reflexes und dem Abstand L zwischen Probe und Schirm bestimmen (vgl. Abb. 3.17). Man erhält die Beziehungen [105]:

$$ng_{\parallel} = k_0 \left[\cos \theta - \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{L_n}{L}\right)^2 + 1}} \right], \quad \text{und} \quad (3.19)$$

$$ng_{\perp} = \frac{k_0}{\sqrt{\left(\frac{L}{nl}\right)^2 + 1}}, \quad (n \in \mathbb{N}). \quad (3.20)$$

Für kleine Winkel ist $nl \ll L$, und es gilt näherungsweise [105]:

$$ng_{\perp} = \frac{nl}{L}k_0, \quad (n \in \mathbb{N}). \quad (3.21)$$

Zusammen mit Gleichung 3.18 wird damit eine Bestimmung der Gitterkonstanten der untersuchten Probe möglich.

Die reziproken Gittergeraden sind nur für den theoretischen Fall einer idealen Kristalloberfläche mit unendlicher Ausdehnung eine zutreffende Beschreibung. In der Praxis führen Abweichungen von einer perfekten Kristalloberfläche zu einer Verbreiterung der Gittergeraden, hin zu elliptisch zylinderförmigen Stangen. Befinden sich strukturelle Defekte an der Oberfläche, wie z. B. Korngrenzen, Fremdphasen oder niedrige Stufen, so sind die zusammenhängenden kristallographisch perfekten Bereiche auf der Oberfläche wesentlich begrenzt. Zudem gibt es Effekte, die zu einer instrumentellen Verbreiterung führen. So erfasst der einfallende fokussierte Elektronenstrahl beispielsweise nur eine endliche Probenfläche, hat eine endliche Divergenz, und auch seine Energie unterliegt einer Streuung. Bei der Ewald-Konstruktion ergeben sich dann, insbesondere bei auf L_0 liegenden Reflexen, anstatt von Punkten, langgezogene Schnittflächen. Das Beugungsbild zeigt streifenförmige Reflexe, sog. „*streaks*“, die senkrecht zur beugenden Oberfläche orientiert sind (vgl. Abb. 3.19 b). Aus dem Abstand dieser streaks im Beugungsbild kann auf die Gitterkonstante der Probe senkrecht zur Elektronenstrahlrichtung geschlossen werden. Damit ist in einem kalibrierten RHEED-Setup die Messung und Überwachung der Gitterkonstanten während des Schichtwachstums möglich. [61, 108, 109]

Befinden sich auf der untersuchten Oberfläche stärkere Rauigkeiten, z. B. Inseln, hohe Stufen oder Löcher, so erhält man ein völlig andersartiges Beugungsmuster (vgl. Abb. 3.19 c). Die hohe Energie des Elektronenstrahls ermöglicht nämlich die Durchstrahlung von hervorstehenden Strukturen, die dem Elektronenstrahl Oberflächen unter steilem Winkel entgegenstellen, so dass dort kein streifender Einfall mehr vorliegt. Die Beugung der Elektronen erfolgt hier am dreidimensionalen Kristallgitter der durchstrahlten Probenbereiche. In der Ewald-Konstruktion ergeben sich die Beugungsreflexe nun als Schnitt eines dreidimensionalen reziproken Punktgitters mit der Ewaldkugel. [61]

Sind alle durchstrahlten Kristallite definiert orientiert, so findet man punktförmige Beugungsreflexe, die sich in diesem Fall nicht auf Lauekreisen befinden, sondern entsprechend der Symmetrie der durchstrahlten Kristallite angeordnet sind. Besitzen die durchstrahlten Strukturen keine Vorzugsorientierung, so zeigen sich Ringe im Beugungsbild, die durch Überlagerung vieler Beugungsbilder an den einzelnen Kristalliten entstehen. Die zu einem bestimmten (hkl) -Reflex gehörenden gebeugten Strahlen liegen auf einem Kegelmantel um den Primärstrahl, dessen Schnitt mit der Bildebene des RHEED-Schirms einen Kreis ergibt. [61]

Neben den, durch elastische Streuprozesse beschreibbaren Beugungsmustern gibt es wegen der sehr starken Wechselwirkung der Elektronen mit dem streuenden Festkörper weitere Erscheinungen, die durch inelastische Streuung und Mehrfachstreuung hervorgerufen

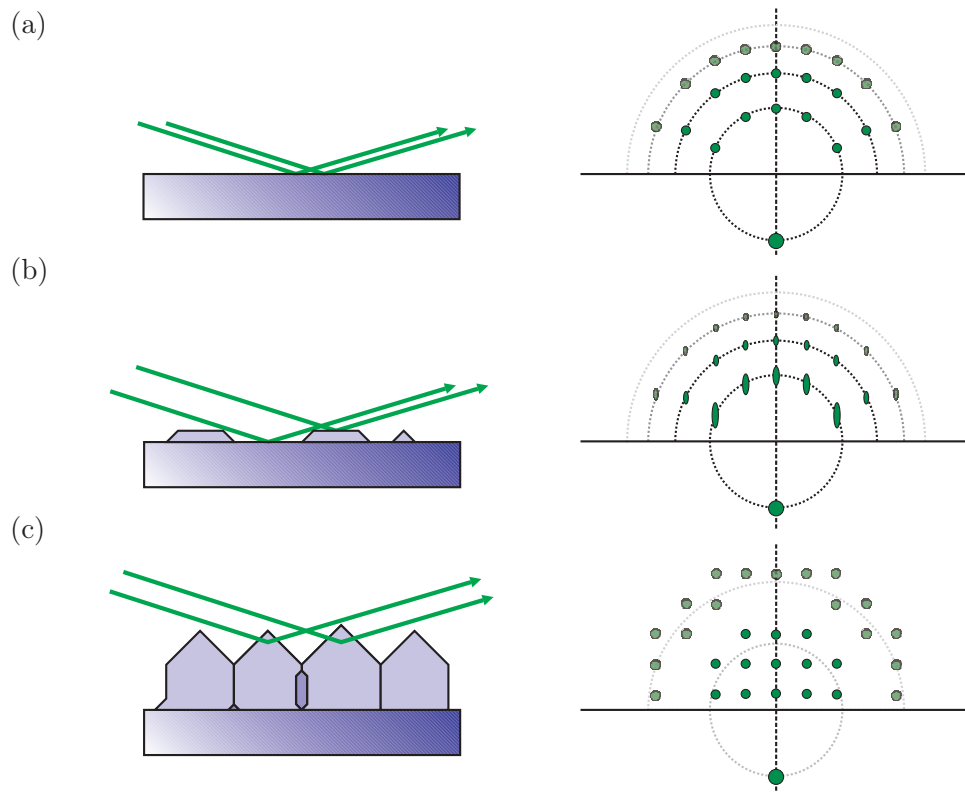


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung von RHEED-Beugungsbildern für unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit: (a) ideale und glatte Oberfläche, (b) Oberfläche mit begrenzten kristallographisch perfekten Bereichen, (c) raue Oberfläche.

werden. Hierzu gehören die *Kikuchi-Linien* und *Kikuchi-Bänder*. Sie erscheinen als leicht parabolisch gekrümmte, helle oder dunkle Linien im Beugungsbild. Ihre Position hängt empfindlich von der Orientierung der Probe zum Primärstrahl ab, so dass sie sich gut zur exakten Ausrichtung der Probe eignen. Durch die Mehrfachstreuung können zusätzliche Reflexe in Beugungsbildern auftreten, die sich nicht aus der geometrischen Konstruktion des Beugungsbildes ergeben [110].

Für eine tiefere Beschreibung der theoretischen Grundlagen zu RHEED sei auf die Quellen [104–106] verwiesen.

3.6.2 Verwendete RHEED-Versuchsanordnung

In der vorliegenden Arbeit wurden RHEED-Untersuchungen während des Schichtwachstums von BIG auf GGG-Substraten durchgeführt, und auch Oberflächen fertig gewachsener Schichten untersucht. Abbildung 3.20 zeigt Fotografien des RHEED-Aufbaus. Die verwendete Elektronenkanone *Staub EK-35R* ist für einen Energiebereich von 1–35 keV ausgelegt. Sie wurde wegen des großen Gitterparameters der untersuchten Granatstrukturen

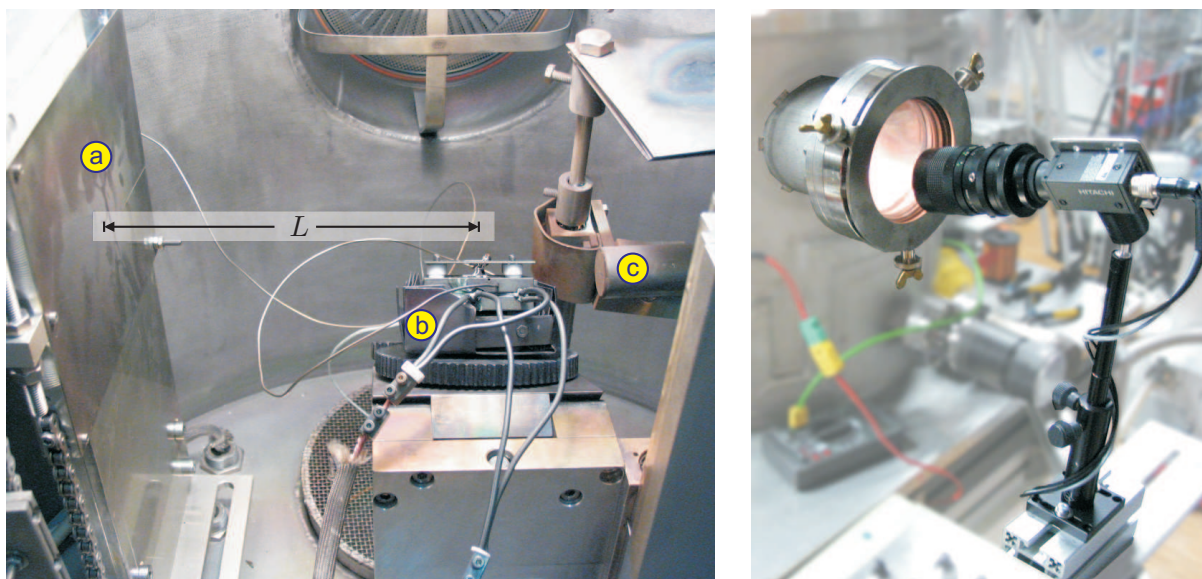


Abbildung 3.20: Fotografische Darstellung des verwendeten RHEED-Setups: Das linke Bild zeigt einen Blick in die RHEED-Kammer. Man erkennt den abgedeckten RHEED-Schirm (a), den Heizerblock (b) und den Schnorchel (c) mit Lochblende des Hochdruck-RHEED-Systems. Der Abstand L zwischen Mitte des Heizers und RHEED-Schirm beträgt 15 cm. Das Foto rechts zeigt die TV-Kamera, die von außerhalb der Kammer durch einen Sichtflansch den RHEED-Schirm beobachtet.

ausschließlich bei 35 kV betrieben. Ihr elektronenoptisches System erlaubt eine umfangreiche Justage des Elektronenstrahls. Da während der Ablation von BIG in der RHEED-Kammer ein Sauerstoffgasdruck herrscht, der den Elektronenstrahl stark streut und abschwächt, wird ein differentielles Pumpsystem eingesetzt. Das Ziel ist, die Weglänge der Elektronen im Raum hohen Gasdrucks zu reduzieren. Dafür ist von der Elektronenkanone bis kurz vor den Substratheizer ein Schnorchel mit einer nur 0,5 mm durchmessenden Bohrung angebracht. Zudem befindet sich der Fluoreszenzschirm sehr nahe an der Probe. Der Abstand beträgt hier $L = 15$ cm. Der Schnorchel trennt den Probenraum mit hohem Druck vom Bereich der Elektronenkanone, der durch eine separate Turbopumpe evakuiert wird. So kann hier noch der notwendige Betriebsdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar gehalten werden, wenn in der Ablationskammer bereits ein um drei Größenordnungen höherer Druck herrscht. Zum Schutz des RHEED-Schirms wird dieser durch Blenden verdeckt, die nur während der Beobachtungen geöffnet werden. Die zur Messung notwendige Positionierung der Probe relativ zum Elektronenstrahl erfolgt über einen Manipulator, der eine azimutale Drehung um etwa 60° und eine x,y,z -Positionierung erlaubt. Die am RHEED-Schirm sichtbaren Beugungsbilder werden mit Hilfe einer TV-SW-CCD-Kamera mit variabler Belichtungszeit aufgenommen und können an einem PC erfasst und gespeichert werden.

In dieser Arbeit werden RHEED-Aufnahmen zur Verbesserung des Kontrasts in Falschfar-

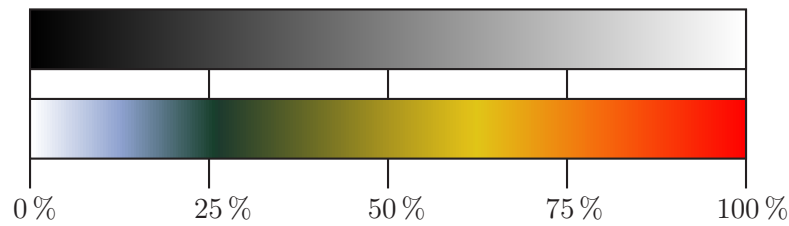


Abbildung 3.21: Falschfarbenskala zur Darstellung von RHEED-Aufnahmen.

ben dargestellt. Die dabei verwendete Farbskala ist in Abbildung 3.21 abgedruckt und einer normalen Graustufenskala gegenübergestellt. Der Bereich geringer Intensität (0–25 %) wird negativ und besonders stark kontrastverstärkt wiedergegeben. Das restliche Spektrum erscheint in einem intensiven Farbkontrast.

Der verwendete Aufbau hat jedoch auch einige Nachteile und Probleme, die quantitative Messungen der Intensitäten von Reflexen unmöglich machen. Das System reagiert extrem empfindlich auf magnetische Störungen. Die Elektronen legen zwischen Elektronenkanone und der Lochblende im Schnorchel eine Strecke von 0,8 m zurück. Damit genügen bereits Flussdichten von wenigen μT um den Strahl durch Lorentzkräfte um den Durchmesser der Blende abzulenken. Einen ähnlich starken Effekt zeigen Vibrationen, die durch die verwendeten Pumpen und die Wasserkühlung entstehen. Als Ergebnis der vielfältigen Störungen erhält man keine konstante Intensität der Beugungsreflexe, und es werden häufig Nachjustagen des Elektronenstrahls notwendig. Ein weiteres Problem ist die eingeschränkte Positionierbarkeit der Probe. So ist diese nicht kippbar, und der Einfallswinkel des Primärstrahls damit nicht passend einstellbar. Für qualitative Aussagen ist das RHEED-System allerdings vorbehaltlos geeignet.

3.7 Faradaymessplatz

Der Faradayeffekt ist der interessante und technisch relevante Effekt der Seltenerdeisengranate. Zur Charakterisierung von magnetooptischen Filmen ist die Messung dieses Effekts unabdingbar.

Da hierfür kein kommerzieller Messplatz verfügbar war, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine spezielle Messapparatur entworfen und aufgebaut. Sie dient zur wellenlängenaufgelösten Messung der für die Proben charakteristischen Faradaydrehung $\theta(\lambda)$ und Faradayelliptizität $\psi(\lambda)$. Dieser *Faradaymessplatz* und seine theoretischen Grundlagen werden im folgenden Abschnitt ausführlich beschrieben.

3.7.1 Versuchsaufbau

Zunächst wird der technische Aufbau des Faradaymessplatzes beschrieben. Eine schematische Darstellung dieses Aufbaus ist in Abbildung 3.22 gezeigt. Die Anordnung besteht aus einem optischen Teil mit elektromechanischen Komponenten und umfangreichen elektronischen Hilfseinrichtungen. Eine Fotografie des Optikteils mit Bezeichnungen der einzelnen Komponenten zeigt Abbildung 3.23.

Das Funktionsprinzip des Faradaymessplatzes ist einfach: Weißes Licht wird linear polarisiert, durchquert die magnetisierte Probe und danach einen weiteren Polarisator. Schließlich wird das verbliebene Licht in ein Spektrometer geleitet und analysiert. Aus der Abhängigkeit der gemessenen Lichtintensität von Wellenlänge, Stellung der Polarisatoren und dem Magnetfeld am Ort der Probe können die gesuchten Messgrößen bestimmt werden.

Als Lichtquelle dient eine Niedervolt-Halogenlampe mit einer maximalen elektrischen Leistung von 50 W und 12 V Nennspannung. Ihr Licht wird von der Linse L1 zu einem parallelen Strahl geformt, der durch ein Blendensystem und einen motorischen Shutter begrenzt bzw. ganz ausgeblendet werden kann. Die Kondensorlinse L2 konzentriert den Lichtstrahl auf die Probe, die sich in einem speziellen Halter aus Aluminium und Messing im Innern einer auf einen Aluminiumkern gewickelten Kupferspule befindet. Zwischen Kondensator und Spule befindet sich ein motorisch um 360° drehbares Glan-Thompson-Prisma. Es dient als Polarisator. Das transmittierte Licht ist nahezu perfekt linear polarisiert. Durch die verwendete Drehhalterung mit Schrittmotor kann die Lage der Polarisations Ebene mit einer Genauigkeit von $0,01^\circ$ eingestellt werden. Hinter der Spule sitzt der Analysator, ein weiteres Glan-Thompson-Prisma, das jedoch nicht motorisch drehbar ist, und dessen Lage während der Messung fest bleibt⁸. Eine achromatische Objektivlinse L3 hinter dem Analysator erzeugt das Bild der Probe in der Detektorebene. Dort kann eine Y-Glasfaser mittels eines Faserkopplers, der in einer kippbaren und in x, y -Richtung verschiebbaren Transjustierung befestigt ist, frei positioniert werden. Die Y-Faser leitet das Licht in zwei Gitterspektrometer mit unterschiedlichem Wellenlängenbereich⁹, damit sind Messungen im sichtbaren und nahen infraroten Licht möglich.

Die Kupferspule erzeugt in ihrem Inneren ein homogenes Magnetfeld, in dessen Zentrum sich die Probe befindet. Die magnetische Flussdichte hängt linear von der Stromstärke J durch die Spule ab und kann somit leicht eingestellt werden. Im Dauerbetrieb sind mit der Kupferspule Flussdichten bis 0,1 T erreichbar. Bei höheren Feldern heizt sich die Spule

⁸Theoretisch ist es genauso gut möglich, den Analysator zu drehen, und den Polarisator fest zu lassen, wie es beispielsweise in einem ähnlichen, in [3] beschriebenen Messaufbau getan wird. Hierbei ergibt sich jedoch ein Problem: Die Empfindlichkeit des Gitterspektrometers variiert mit der Lage der Polarisations Ebene des einfallenden Lichts, so dass eine zusätzliche Korrektur notwendig wird. Das Problem tritt bei einem festen Analysator nicht auf, da hier die Polarisation am Detektor während der Messung festliegt.

⁹Ein UV-VIS-Spektrometer für den Wellenlängenbereich $\lambda = 0,19\text{--}0,88\ \mu\text{m}$ und ein VIS-IR-Spektrometer mit $\lambda = 0,53\text{--}1,17\ \mu\text{m}$. Das UV-VIS-Spektrometer wurde später nachgerüstet. Die meisten Messungen wurden mit dem VIS-IR-Spektrometer durchgeführt.

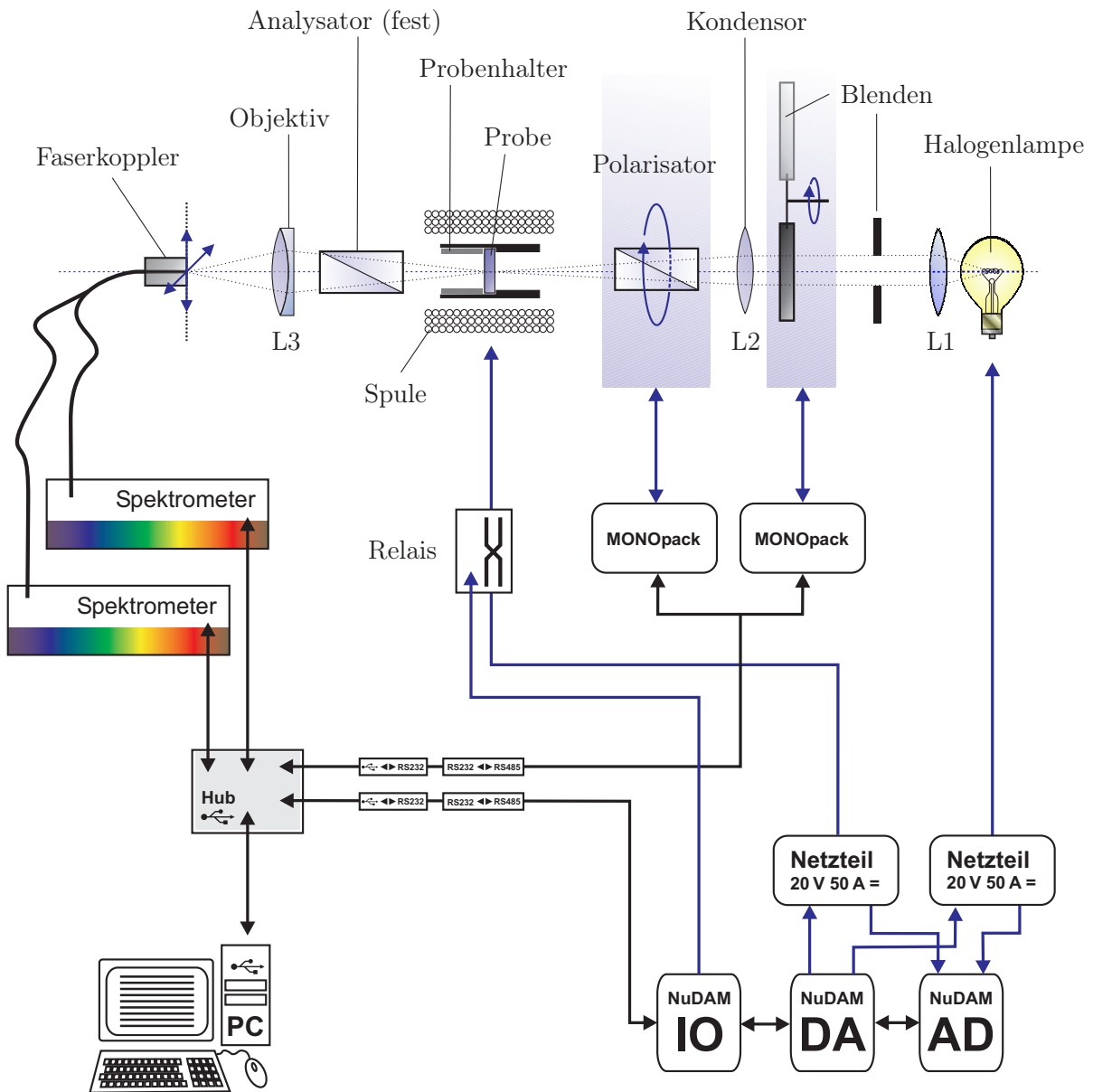


Abbildung 3.22: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung der Faradaydrehung und -elliptizität: Das Licht einer Halogenlampe wird durch die Linse L1 parallelisiert und durchläuft ein steuerbares Blendensystem. Die Linse L2 konzentriert das Lichtbündel auf die Probe, deren Bild mittels der achromatischen Objektivlinse L3 in der Ebene eines verstellbaren Faserkopplers erzeugt wird. Die Probe befindet sich in einem speziellen Halter im Zentrum einer Kupferspule. Vor der Spule wird das einfallende Licht durch ein motorisch drehbares Glan-Thompson-Prisma linear polarisiert. Direkt nach der Spule sitzt ein Glan-Thompson-Analysator. Vom Faserkoppler wird das Licht über eine Y-Lichtleitfaser in zwei Spektrometer zur Analyse geleitet. Der Messvorgang ist über einen PC und diverse Elektronikkomponenten automatisiert.

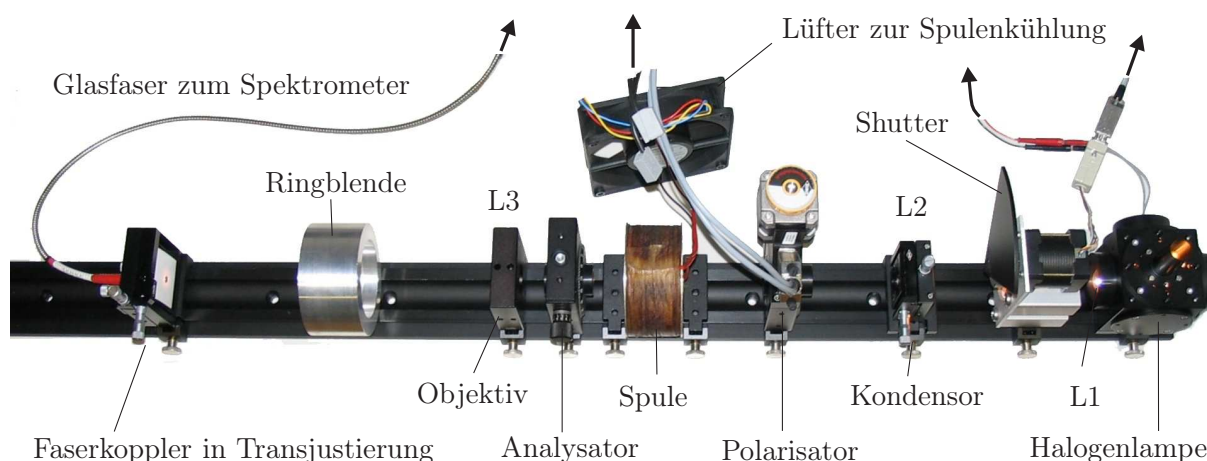


Abbildung 3.23: Optikteil des Versuchsaufbaus zur Messung der Faradaydrehung und Faradayelliptizität während des Betriebs: Es sind alle wesentlichen optischen Komponenten erkennbar. Der Lüfter dient zu Kühlung der Spule. Die Ringblende ist während der Messung ohne Funktion.

durch ohmsche Verluste zu stark auf. Alternativ kann die Kupferspule auch durch einen Permanentmagnethalter ersetzt werden, mit dem Flussdichten über 0,2 T erreicht werden. Weitere Informationen zu den Feldspulen und dem Permanentmagnethalter finden sich im Anhang A.1 und A.2.

Damit die Messung automatisiert erfolgen kann, sind die wesentlichen Komponenten des Aufbaus elektrisch steuerbar ausgeführt. Zur Regulierung der Beleuchtungsstärke kann der Strom durch die Halogenlampe eingestellt werden. Die Richtung und die Stärke des Stromflusses in der Kupferspule sind steuerbar. Über Schrittmotoren können der Drehwinkel des Polarisators eingestellt und der Shutter bedient werden. Über diverse Schnittstellen kann die Ansteuerung und das Auslesen der Spektrometer programmgesteuert über einen PC erfolgen. Hierfür wurde ein Programm in der Programmiersprache *LabView* erstellt, das Steuerung, Datenerfassung und Auswertung einer Messung erledigt.

3.7.2 Messprinzip

Die Intensität I des durch den Messaufbau transmittierten Lichts kann unter Verwendung des Jones-Formalismus berechnet werden. Man benötigt lediglich die Jones-Matrizen der im Aufbau eingesetzten Komponenten.

Im Modell des betrachteten Aufbaus berücksichtigen wir nur Komponenten, die die Polarisation beeinflussen. Die Kombination aus Lampe und Glan-Thompson-Polarisator erzeugt linear polarisiertes Licht, dessen Ebene um den Stellwinkel τ des Polarisators gedreht liegt. Dieses Licht durchquert zunächst die untersuchte Probe und danach den in x -Richtung festliegenden Analysator. Zur Berechnung wird neben den Ausführungen in Abschnitt 1.1 also lediglich noch die Jones-Matrix der magnetooptischen Probe benötigt.

Die Jones-Matrix der Probe erhält man besonders einfach in der Basis zirkular polarisierten Lichts, denn zirkular polarisierte Wellen sind Eigenmoden der Wellengleichung und die Jones-Matrix ist damit diagonal. Mit den Bezeichnungen aus Abschnitt 1.2.2 hat sie die Form:

$$\mathbf{M}_{\text{CP}} = \begin{pmatrix} e^{ik^+} & 0 \\ 0 & e^{ik^-} \end{pmatrix} = e^{ik_0nd} \cdot e^{-\alpha d} \cdot \begin{pmatrix} e^{ik_0\gamma d - \xi d} & 0 \\ 0 & e^{-ik_0\gamma d + \xi d} \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

Die beiden Vorfaktoren e^{ik_0nd} und $e^{-\alpha d}$ beschreiben eine mittlere Phasenverschiebung und Dämpfung. Die absolute Phase ist nicht messbar und die mittlere Dämpfung wird separat durch Messung der Transmission bestimmt, so dass beide Faktoren im folgenden gleich 1 gesetzt werden. Weiterhin kann \mathbf{M}_{CP} in die beiden Anteile, die durch den MCB und den MCD verursacht werden, zerlegt werden:

$$\mathbf{M}_{\text{CP}} = \mathbf{M}_{\text{CP}}^{\text{MCB}} \cdot \mathbf{M}_{\text{CP}}^{\text{MCD}} = \begin{pmatrix} e^{ik_0\gamma d} & 0 \\ 0 & e^{-ik_0\gamma d} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} e^{-\xi d} & 0 \\ 0 & e^{\xi d} \end{pmatrix}. \quad (3.23)$$

Eine Basistransformation liefert die gewünschte Darstellung der Matrix in der Basis linear polarisierten Lichts:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{\text{LP}} &= \mathbf{u}^\dagger \cdot \mathbf{M}_{\text{CP}} \cdot \mathbf{u} = \mathbf{u}^\dagger \cdot \mathbf{M}_{\text{CP}}^{\text{MCB}} \cdot \mathbf{M}_{\text{CP}}^{\text{MCD}} \cdot \mathbf{u} = \\ &= \mathbf{u}^\dagger \cdot \mathbf{M}_{\text{CP}}^{\text{MCB}} \cdot \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}^\dagger \cdot \mathbf{M}_{\text{CP}}^{\text{MCD}} \cdot \mathbf{u} = \mathbf{M}_{\text{LP}}^{\text{MCB}} \cdot \mathbf{M}_{\text{LP}}^{\text{MCD}}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Führt man die Transformation der beiden Matrizen $\mathbf{M}_{\text{CP}}^{\text{MCB}}$ und $\mathbf{M}_{\text{CP}}^{\text{MCD}}$ durch, so erhält man nach etwas Rechnen die Darstellungen:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{\text{LP}}^{\text{MCB}} &= \begin{pmatrix} \cos(k_0\gamma d) & \sin(k_0\gamma d) \\ -\sin(k_0\gamma d) & \cos(k_0\gamma d) \end{pmatrix} = \mathbf{R}(-\theta), \\ \mathbf{M}_{\text{LP}}^{\text{MCD}} &= \begin{pmatrix} \cosh(\xi d) & i \sinh(\xi d) \\ -i \sinh(\xi d) & \cosh(\xi d) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \psi & i \sin \psi \\ -i \sin \psi & \cos \psi \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

in der die Faradaydrehung θ nach Gleichung 1.55 und die Faradayelliptizität ψ entsprechend Gleichung 1.56 eingeführt wurden. $\mathbf{M}_{\text{LP}}^{\text{MCB}}$ hat offensichtlich die Form einer Drehmatrix.

Der Polarisationszustand des Lichts am Ende des Messaufbaus ergibt sich nun als Ergebnis der folgenden Matrixgleichung, die unser Modell des Messaufbaus beschreibt:

$$\begin{aligned} \vec{J} &= \mathbf{p}_x \cdot (\mathbf{M}_{\text{LP}}^{\text{MCD}} \cdot \mathbf{M}_{\text{LP}}^{\text{MCB}}) \cdot \mathbf{R}(\tau) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \mathbf{p}_x \cdot \mathbf{M}_{\text{LP}}^{\text{MCD}} \cdot \mathbf{R}(\tau - \theta) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \\ &= [\cos \psi \cos(\tau - \theta) - i \sin \psi \sin(\tau - \theta)] \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Unter Verwendung einiger Identitäten für trigonometrische Funktionen erhält man schließlich die Intensität I als Funktion des Polarisatorwinkels τ , sowie der durch die Probe

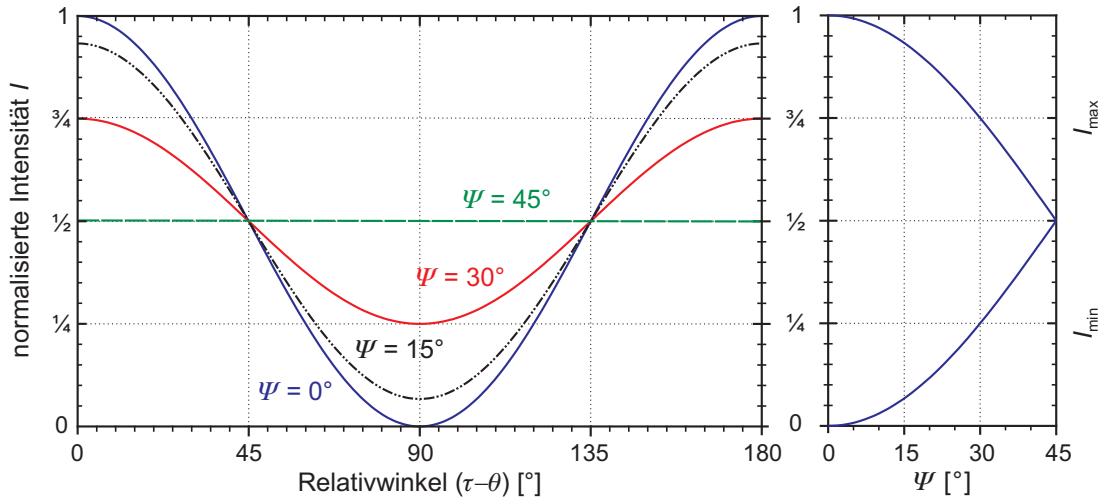


Abbildung 3.24: Abhängigkeit der Lichtintensität I vom Relativwinkel $(\tau - \theta)$ und der Faradayelliptizität ψ : Die Intensität schwankt mit einer Periode von 180° mit $I_{\max} \geq I \geq I_{\min}$. Die Abhängigkeit des Minimums I_{\min} und Maximums I_{\max} von der Elliptizität ψ zeigt das rechte Diagramm.

verursachten Faradaydrehung θ und Faradayelliptizität ψ :

$$\begin{aligned}
 I &= \vec{J}\vec{J}^* = \cos^2 \psi \cos^2(\tau - \theta) + \sin^2 \psi \sin^2(\tau - \theta) = \\
 &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos [2(\tau - \theta)] \cos (2\psi) .
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

Die in Gleichung 3.27 beschriebene Winkelabhängigkeit der Lichtintensität ist in Abbildung 3.24 dargestellt. I schwankt mit einer Periode von 180° zwischen zwei Extremwerten $I_{\max} \geq I \geq I_{\min}$, die wiederum vom Elliptizitätswinkel ψ abhängen. Zur eindeutigen Beschreibung des Ergebnisses genügt die Angabe der Faradaydrehung im Bereich von $0^\circ \leq \theta < 180^\circ$, wie im abgebildeten Diagramm, oder alternativ $-90^\circ < \theta \leq +90^\circ$, sowie der Faradayelliptizität im Bereich von $0^\circ \leq \psi \leq 45^\circ$.

3.7.3 Auswertung der Messdaten

Zur experimentellen Bestimmung der Größen ψ und θ wird die transmittierte Intensität I für n verschiedene Winkelstellungen τ des Polarisators gemessen. Man erhält eine Reihe von n Messwerten I_i und die dazugehörigen Winkelpositionen τ_i mit $i = 1, 2, \dots, n$. Die Messwerte entsprechen dabei einem Verlauf nach Gleichung 3.27, wobei als weiterer Parameter noch die maximale Intensität I_0 hinzukommt. Somit genügen drei Messungen bei verschiedenen Winkeln τ zur eindeutigen Bestimmung der gesuchten Größen θ , ψ und I_0 . Zur Erhöhung der Messgenauigkeit werden jedoch deutlich mehr Messwerte aufgenommen. Um aus ihnen die Messgrößen zu bestimmen, werden zwei verschiedene Methoden

eingesetzt. Zum einen eine Kurvenanpassung nach Levenberg-Marquart [111, 112], zum anderen eine Fourieranalyse nach Budde [113].

Bei der Kurvenanpassung nach Levenberg-Marquart erfolgt eine iterative Minimierung der quadratischen Fehlersumme $\sum_{i=1}^n [I_i - I(\tau_i)]^2$ unter Verwendung der ersten Ableitung der an die gegebenen Punkte anzupassenden nichtlinearen Funktion nach den zu bestimmenden Parametern. Die an die Messdaten angepasste Funktion hat im vorliegenden Fall die Form

$$I(\tau) = \frac{I_0}{2} \cdot (1 + c \cdot \cos [2(\tau - \theta)]) , \quad (3.28)$$

mit den Parametern I_0 , θ und c , die durch die Kurvenanpassung bestimmt werden. Aus dem Parameter c erhält man die Faradayelliptizität mittels der Beziehung $c = \cos(2\psi)$ bzw. $\psi = \cos^{-1}(c)/2$.

Bei der Fourieranalyse nach Budde [113] wird die Gleichung 3.27 in eine Fourierreihe entwickelt. Man erhält die folgende Darstellung:

$$I = k_0 + k_1 \cos 2\tau + k_2 \sin 2\tau \quad (3.29)$$

mit den Fourierkoeffizienten

$$\begin{aligned} k_0 &= I_0/2 , \\ k_1 &= I_0 \frac{\cos 2\psi}{2} \cdot \cos 2\theta , \\ k_2 &= I_0 \frac{\cos 2\psi}{2} \cdot \sin 2\theta , \end{aligned} \quad (3.30)$$

bzw. durch Auflösung nach den gesuchten Größen:

$$\begin{aligned} I_0 &= 2k_0 , \\ \psi &= \frac{1}{2} \cos^{-1} \left(\frac{2}{I_0} \sqrt{k_1^2 + k_2^2} \right) , \\ \tan 2\theta &= k_2/k_1 . \end{aligned} \quad (3.31)$$

Sind die Winkelpositionen τ_i gleichmäßig über einen Winkelbereich von 180° verteilt, gilt also $\tau_i = \frac{i}{n} \cdot \pi + x$, so erhält man die Fourierkoeffizienten k_0 , k_1 und k_2 auch als Ergebnis der folgenden Summen:

$$\begin{aligned} k_0 &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i , \\ k_1 &= \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n I_i \cos 2\tau_i , \\ k_2 &= \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n I_i \sin 2\tau_i . \end{aligned} \quad (3.32)$$

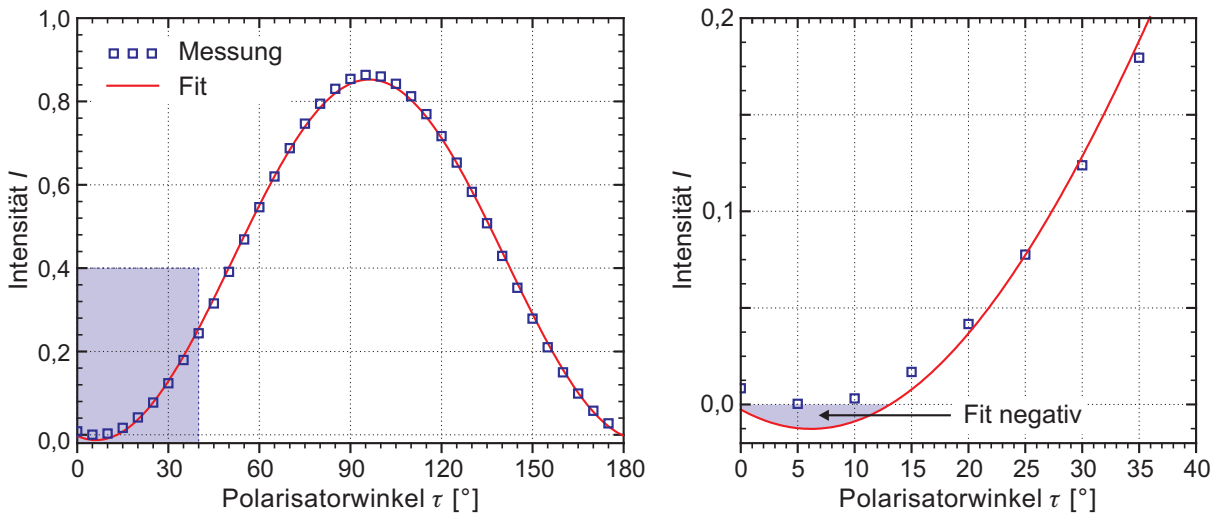


Abbildung 3.25: Gemessene Abhängigkeit der Intensität vom Polarisatorwinkel bei der Messung eines Films für einen festen Spektrometerkanal: Die durchgezogene Linie ist eine an die Messpunkte angepasste \cos^2 -Funktion. Im Bereich des Intensitätsminimums (rechtes Diagramm) nimmt die Kurvenanpassung negative Werte an.

Durch Kombination der Gleichungen 3.31 und 3.32 können dann I_0 , θ und ψ bestimmt werden. Bei der Bestimmung von θ muss beachtet werden, dass wegen $\tan 2\theta = \tan [2(\theta + \frac{\pi}{2})]$ der Winkel θ aus dem Quotienten von k_2 und k_1 allein nicht eindeutig bestimmt werden kann. Hier ist noch eine Fallunterscheidung bezüglich der Vorzeichen von k_1 und k_2 nötig. Auch sind die Polstellen der Tangensfunktion zu berücksichtigen¹⁰.

Der Vorteil der Fouriermethode gegenüber der Kurvenanpassung liegt in einem deutlich geringeren Rechenaufwand, da keine Iteration erfolgt. Allerdings werden über den vollen Bereich von 180° gleichmäßig verteilte Messwerte benötigt. Stehen diese nicht zur Verfügung, z. B. wegen Überbelichtung der Detektor-CCD im Bereich maximaler Intensität, so ist diese Methode nicht anwendbar. Hier liefert die Kurvenanpassung immer noch gute Ergebnisse. Die Auswertesoftware verwendet falls möglich deshalb die Fouriermethode zur Berechnung der Messgrößen, ist dies jedoch aus den genannten Gründen nicht möglich, so wird auf die Kurvenanpassung zurückgegriffen.

Da bei der Messung jeweils komplette Spektren aufgenommen werden, ist bei der Auswertung die beschriebene Bestimmung von θ , ψ und I_0 für jeden Kanal des Spektrums durchzuführen, so dass man als Ergebnis $\theta(\lambda)$, $\psi(\lambda)$ und $I_0(\lambda)$ erhält. Abbildung 3.25 zeigt einen beispielhaften Datensatz mit zugehörigem „Fit“. Hier zeigt sich auch ein Problem. Die vom Spektrometer gelieferten Intensitätswerte entsprechen nicht exakt dem erwarteten Verlauf nach Gleichung 3.28. Die Anpassung an die Messdaten verläuft deshalb im Bereich des Minimums teilweise im negativen Wertebereich. Dies wird vermutlich

¹⁰Die mathematischen Funktionsbibliotheken der meisten Programmiersprachen bieten praktischerweise bereits eine Funktion, meist als $\text{atan2}(y, x)$ bezeichnet, die den Winkel der Polarkoordinaten des Punktes (x, y) im Bereich $(-\pi, \pi]$ liefert. Dies entspricht genau dem hier vorliegenden Problem.

durch eine Nichtlinearität bei der Intensitätsmessung verursacht. Das Ergebnis von $\theta(\lambda)$ wird durch diesen Fehler nicht beeinträchtigt, eine exakte Bestimmung von $\psi(\lambda)$ ist ohne aufwendige Intensitätskalibrierung des Spektrometers allerdings nicht mehr möglich.

Die Faradayelliptizität wird deshalb nach einer in [3] beschriebenen Methode einfach aus dem Verhältnis des kleinsten Intensitätsmesswerts I_{\min} zum größten I_{\max} nach der Beziehung

$$\psi_F = \tan^{-1} \sqrt{\frac{I_{\min}}{I_{\max}}} \quad (3.33)$$

bestimmt. Wegen der endlichen Schrittweite bei der Messung wird jedoch i. Allg. nicht exakt das Maximum und Minimum bei der Messung getroffen, so dass die erhaltenen Elliptizitäten eine systematische Abweichung zu größeren Werten zeigen.

Die von der Auswertesoftware verwendeten Messprozeduren sind modular aufgebaut und detailliert in Anhang A.4 beschrieben, so dass an dieser Stelle nur die wesentlichen Aspekte genannt werden.

Das Transmissionsspektrum $T(\lambda)$ oder Absorptionsspektrum $A(\lambda) = 1 - T(\lambda)$ ergibt sich einfach gemäß Gleichung A.3 aus dem Verhältnis von gemessener Intensität mit und ohne Probe.

Die Messung der Faradaydrehung erfolgt, indem, wie zuvor beschrieben, $\theta_i(\lambda)$ bestimmt wird. Dabei wird diese Bestimmung für eine Reihe von mindestens zwei verschiedenen magnetischen Flussdichten B_i durchgeführt. Dadurch ist es möglich, den Unterschied in der Faradaydrehung der Probe bei diesen Flussdichten mittels Gleichung A.4 zu bestimmen. Die zu messenden Flussdichten werden meist symmetrisch um Null gewählt, um so den einen Einfluss einer eventuell vorhandenen Remanenz in der Probe auszuschließen.

Die Faradaydrehung $\theta(B, \lambda)$ bei der Flussdichte B erhält man dann einfach als Differenz der $\theta(\lambda)$ für $+B$ und $-B$:

$$\theta(B, \lambda) = \frac{1}{2} \theta(B, -B, \lambda) . \quad (3.34)$$

So wird beispielsweise bei der Messung mit dem Permanentmagneten einmal mit Feld in Nord- und dann in Südrichtung gemessen. Die Faradaydrehung der Probe beim Feld des Magneten ist dann folglich:

$$\theta(\lambda) = \frac{1}{2} \cdot [\theta_N(\lambda) - \theta_S(\lambda)] . \quad (3.35)$$

Durch die Messung bei mehreren Feldstärken ist es möglich die Verdetkonstante zu bestimmen, sofern die Magnetisierung der Probe noch nicht sättigt. Ist man jedoch im Bereich der Sättigung, so ist die Beziehung zwischen äußerem Feld und Faradaydrehung nicht mehr linear. Die Angabe einer Verdetkonstanten ist dann sinnlos, so dass in diesem Fall besser die Faradaydrehung bei der entsprechenden Feldstärke angegeben wird.

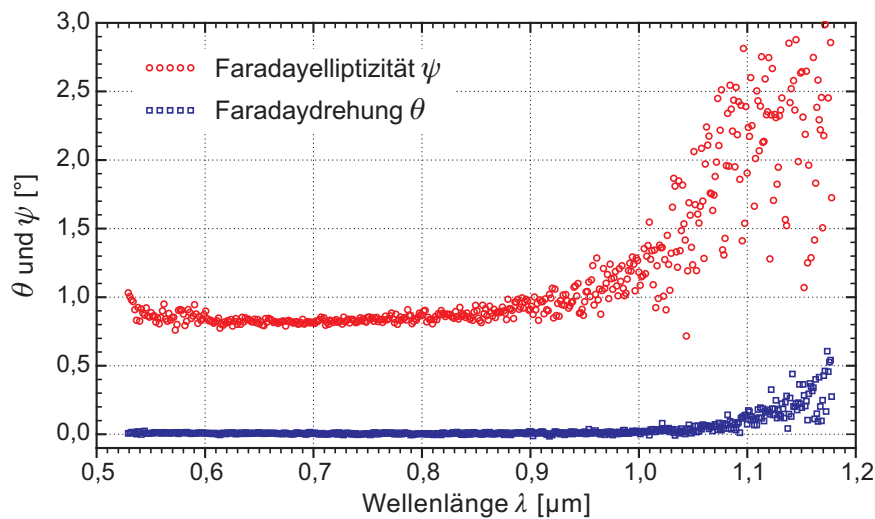


Abbildung 3.26: Messung von Faradaydrehung θ und -elliptizität ψ ohne Probe: Im Bereich bis $1,0\ \mu\text{m}$ streuen die Messpunkte für θ um 0° mit einer Standardabweichung von $0,006^\circ$.

Eine Abschätzung der Genauigkeit der Messungen wurde mittels einer Messung ohne eingebaute Probe durchgeführt, deren Ergebnis in Abbildung 3.26 gezeigt ist. Hier erwartet man einen Wert von exakt Null für beide Größen. Die Messwerte für die Faradaydrehung streuen im Bereich von $0,5\text{--}1,0\ \mu\text{m}$ um 0° mit einer Standardabweichung von nur $0,006^\circ$. Für noch langwelligeres Licht zeigt sich eine starke Zunahme der Streuung und eine systematische Abweichung zu positiven Werten. Die Faradayelliptizität ψ zeigt eine stärkere Streuung und die erwartete systematische Abweichung um fast ein Grad. Die ungenauen Werte für infrarotes Licht sind durch die sehr geringe Empfindlichkeit des verwendeten Spektrometers in diesem Bereich bedingt, die auch nicht durch die starke Infrarotemission der Halogenlampe kompensiert werden. Bei den Werten für θ erzielt der Faradaymessplatz damit deutlich bessere Ergebnisse als ein in [3] beschriebener ähnlicher Aufbau, was auf die Verwendung der aufwendigen Kurvenanpassung zurückzuführen ist. Die Ergebnisse bei der Faradayelliptizität fallen jedoch schlechter aus. Hier wirkt sich die Verwendung der preisgünstigen aber imperfekten Spektrometer negativ aus.

Kapitel 4

Schichtdeposition

Die beiden bedeutendsten Verfahren zur Deposition magnetooptischer Granatfilme sind die *Flüssigphasenepitaxie* (LPE, **L**iquid **P**hase **E**pitaxy) und die *Laserablation* (PLD, **P**ulsed **L**aser **D**eposition). Jedes der beiden Verfahren bietet gewisse Vorteile, hat aber auch Nachteile.

Bei der Flüssigphasenepitaxie wird das Substrat zur Beschichtung in eine Lösung oder Schmelze des zu deponierenden Materials getaucht. Hierbei kommt es dann unter geeigneten Bedingungen zum Schichtwachstum. Die LPE bietet den Vorteil sehr hoher Wachstumsraten und funktioniert homogen auch auf großflächigen Substraten. Das Wachstum findet jedoch im thermodynamischen Gleichgewicht statt. Somit lassen sich mittels Flüssigphasenepitaxie keine Nichtgleichgewichtsphasen, wie das in dieser Arbeit untersuchte BIG, herstellen. Weiterhin kann es zu Verunreinigungen der Schichten durch Elemente der verwendeten Lösungen kommen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich die Laserablation zur Schichtdeposition eingesetzt. Die Laserablation ist im Gegensatz zur LPE ein Nichtgleichgewichtsprozess. Dieses Verfahren und die für diese Arbeit aufgebaute Ablationskammer werden deshalb im Folgenden detailliert beschrieben.

4.1 Laserablation

Bei der *Laserablation* wird zur Schichtdeposition ein energiereicher gepulster Laser verwendet. Eine kurze Wellenlänge des Laserlichts ist, wegen der damit verbundenen stärkeren Absorption, bei der Ablation von Vorteil. Deshalb werden zur PLD meist *Excimer-Laser* [115] verwendet, die UV-Licht emittieren. Der Laserstrahl wird auf die Oberfläche eines sog. *Targets* fokussiert. Dort werden während eines unter 50 ns dauernden Laserpulses Energiedichten von mehreren J/cm^2 erreicht. Als Target verwendet man typischerweise Verbindungen, die eine stöchiometrische Mischung der Elemente enthalten, die bei

der Ablation abgeschieden werden sollen. Die meisten Targetmaterialien absorbieren die ultraviolette Laserstrahlung innerhalb einer Tiefe von unter $0,1\ \mu\text{m}$. Durch die kurze Laserpulsdauer, die hohe Laserenergie und die geringe Eindringtiefe des Laserlichts, wird die dünne Oberflächenschicht extrem schnell auf mehrere Tausend Grad erhitzt. Tiefer liegende Bereiche des Targets bleiben hingegen unbeeinflusst. Das „Schockerhitzen“ der Targetoberfläche außerhalb eines thermodynamischen Gleichgewichts erzeugt einen blitzartigen Auswurf von Targetmaterial, das sich als Plasmawolke, häufig als „*plume*“ bezeichnet, senkrecht zur Targetoberfläche und von dieser weg ausbreitet. Bereits etwa 4 ns nach Beginn des Laserpulses beginnt der Auswurf von Targetmaterial. In Ausbreitungsrichtung der Plasmawolke positioniert man das zu beschichtende Substrat, auf dem sich das ankommende Material niederschlägt. Die Zusammensetzungen der Plasmawolke und des entstehenden Films entsprechen dabei im Wesentlichen der Targetoberfläche. [116–118]

Ein großer Vorteil der PLD gegenüber alternativen Verfahren, wie z. B. thermischem Verdampfen oder Sputtern, liegt darin, dass sie außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts abläuft, und in einem großen Druckbereich arbeitet. Der Materialübertrag vom Target auf das Substrat ist unabhängig von thermodynamischen Größen, wie z. B. dem Dampfdruck, und erfolgt mit hohen kinetischen Energien. Es können auch thermodynamisch instabile Phasen abgeschieden werden. Komplexe Stöchiometrien sind zudem mit nur einem einzigen Target erreichbar. Die PLD funktioniert ferner in einem weiten Druckbereich, vom Ultrahochvakuum bis hin zu Drücken von einigen Millibar. Damit lassen sich die Partialdrücke der Prozessgase entsprechend den optimalen Wachstumsbedingungen wählen, ohne den Depositionsmechanismus stark zu beeinflussen. [117, 118]

Nachteile ergeben sich bei der Deposition auf großflächigen Substraten. Zwar ist auch hier eine homogene Schichtabscheidung prinzipiell möglich [120], jedoch nur mit erheblich höherem technischen Aufwand, oder unter starken Einbußen bei der Depositionsrate. Auch gibt es bei der Laserablation das Problem der „*Droplets*“. Das sind Materialcluster mit Durchmessern von einigen Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern, die aus dem Target geschleudert werden und sich auf dem Substrat niederschlagen. [117, 118]

Die Droplets können durch technische Maßnahmen beseitigt werden, z. B. durch Geschwindigkeitsfilter, die die langsameren schweren Droplets ausfiltern, oder durch Zweistrahl-PLD [118]. Auch eine Deposition in off-axis-Geometrie, bei der die Substratoberfläche nicht in Richtung des Targets zeigt, löst das Dropletproblem, reduziert aber auch gleichzeitig dramatisch die Depositionsrate [118, 119].

Durch Optimierung der Targeteigenschaften kann zudem die Bildung von Droplets bereits stark reduziert werden. Den Eigenschaften des Targets kommt bei der PLD eine zentrale Bedeutung zu. Die Vorgänge, die bei der Laserablation, insbesondere bei der Wechselwirkung zwischen Laserpuls und Target, auftreten sind zurzeit noch nicht vollständig geklärt. Das liegt sicherlich auch daran, dass sich diese Vorgänge aufgrund ihrer kurzen Dauer von wenigen Nanosekunden einer direkten Beobachtung entziehen. Rückschlüsse auf die Mechanismen der Ablation werden durch Untersuchung des Plumeplasmas und der Oberfläche der beschossenen Targets, sowie theoretische Modelle gezogen. [118]

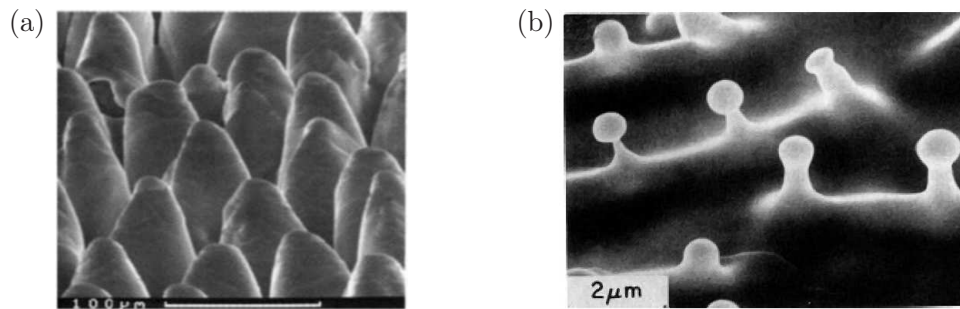


Abbildung 4.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Oberflächenstrukturen an PLD-Targets (aus [118]): (a) Kegelförmige Strukturen auf einem YBCO-Target; (b) Droplets kurz vor ihrer Ablösung von den Kämmen wellenförmiger Oberflächenstrukturen auf einem Goldtarget.

Wechselwirkungen zwischen Laserstrahl und Target

Die bei der Wechselwirkung zwischen Laserstrahl und Targetmaterie auftretenden Vorgänge sind sehr komplex, so dass es viele verschiedene Modelle zu ihrer Beschreibung gibt, auf die hier nicht im einzelnen eingegangen werden kann. Im Folgenden wird eine kurze Zusammenstellung einiger verschiedener Effekte gegeben, deren Inhalt, sofern nicht gesondert angegeben, aus den Quellen [118] und [121] entnommen ist.

Die Wechselwirkungseffekte zwischen Laser und Target werden grob in *primäre Effekte* und *sekundäre Effekte* unterteilt. Die primären Effekte beschreiben, wie die Laserenergie im Target absorbiert wird, und wie es zur Emission von Targetmaterial kommt. Den sekundären Effekten werden alle Effekte zugeordnet, die nach der Emission der Teilchen aus dem Target auftreten, also insbesondere die Wechselwirkung zwischen den Teilchen selbst und mit einem umgebenden Gas, oder auch die Wechselwirkung zwischen Plasma und Laserlicht. Auf die sekundären Effekte wird, wegen ihrer Komplexität, in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen. Zu den primären Effekten zählen:

- **Kollisionen (Collisional Sputtering)**

Direkte Stoßprozesse zwischen den praktisch masselosen Photonen und Ionen im Festkörper können nicht direkt zur Emission von Partikeln führen. Die Photonenenergie der Laserstrahlung ist zu gering. Es gibt aber indirekte Kollisionseffekte mit Photonen. Nach der Ausbildung des Plasmas, die bereits kurz nach Beginn des Laserpulses erfolgt, wechselwirkt dieses mit dem einfallenden Laserstrahl. Ionen im Plasma können dadurch auf Energien von bis zu mehreren 100 eV beschleunigt und auf das Target zurückgeschleudert werden. Ein Hinweis auf solche Ionenkollisionen ist die Bildung von kegelförmigen Strukturen auf der Targetoberfläche, wie sie beispielsweise in Abbildung 4.1 a gezeigt sind. Sie entwickeln sich aus Inhomogenitäten der Oberfläche infolge einer Winkelabhängigkeit der Sputterraten. Kegelförmige Strukturen können aber auch entstehen, wenn weniger gut ablatierbares Material an der Targetoberfläche das darunterliegende Material vor weiterer Ablation abschirmt.

- **Thermisches Verdampfen (Thermal Sputtering)**

Thermisches Verdampfen tritt als Folge des kurzzeitigen Erhitzens von Targetmaterial durch den Laserpuls auf, wenn dabei Temperaturen oberhalb des Schmelz- oder Siedepunktes erreicht werden. Die kurzzeitig geschmolzene und wiedererstarrte Oberfläche zeigt dann charakteristische wellenförmige Strukturen. Der Verdampfungsprozess ist kinetisch limitiert, nicht alles Material, das während eines Laserpulses über den Siedepunkt erhitzt wird, verdampft auch.

- **Elektronische Effekte (Electronic Sputtering)**

Eine Vielzahl verschiedener Effekte ist unter der Bezeichnung „elektronische Effekte“ zusammengefasst. Sie basieren allesamt auf einer Form von elektronischer Anregung oder Ionisation und treten vorwiegend in Dielektrika und Halbleitern mit großer Bandlücke auf. Die elektronischen Effekte sind nicht durch die Entstehung charakteristischer Oberflächenstrukturen nachweisbar, sie verraten sich jedoch durch die Art der Emission und durch die emittierten Teilchen. Charakteristisch ist hierbei beispielsweise die Existenz einer Mindestenergie-dichte oder *Ablationsschwelle*, unterhalb derer keine Teilchenemission erfolgt. Auch Teilchenenergien von einigen Elektronenvolt, die nicht durch thermische Prozesse erreicht werden können, und eine stark gerichtete Emission von Teilchen, sowie das Auftreten von nichtthermodynamischen Teilchen- oder Ionenkonzentrationen sind deutliche Anzeichen.

- **Abblättern (Exfoliational Sputtering)**

Abblättern ist ein unerwünschter Effekt, da er zum Auswurf von Droplets führt. Flache, flockenförmige Stücke der Oberfläche werden vom Target abgerissen und weggeschleudert. Diese Flocken entstehen durch wiederholte „thermische Schocks“ der Oberfläche, bevorzugt bei Material mit hoher Wärmeausdehnung und hohem Schmelzpunkt. Durch andauerndes Erhitzen und Abkühlen bilden sich Spannungen, die nicht durch Aufschmelzen entspannt werden. Dies führt schließlich zu Rissen und zum Abblättern.

- **Hydrodynamisches Verdampfen (Hydrodynamic Sputtering)**

Hydrodynamisches Verdampfen führt ebenfalls zur Bildung von Droplets und entsteht durch vorübergehendes Aufschmelzen und Erstarren der Targetoberfläche. Dieser Effekt tritt bevorzugt bei Metallen und Polymeren auf. Abbildung 4.1 b zeigt eine durch hydrodynamisches Verdampfen entstandene Oberfläche eines Goldtargets. Es gibt mehrere Ansätze zur Erklärung des Effekts. Einer geht von anfänglichen Unebenheiten der Oberfläche aus, die durch die Wärmeausdehnung beim Aufschmelzen vom Target wegbeschleunigt werden. Beim Erstarren, das in diesem Modell nicht an der Oberfläche, sondern an der Grenze der Schmelzzone zum Target beginnt, wird diese Fortbewegung nicht komplett kompensiert. Nach wenigen Pulsen mit den entsprechenden Schmelz- und Erstarrungszyklen entstehen tropfenförmige Partikel, die sich schließlich als Droplets von der Oberfläche lösen können.

Über das Plasma bei der PLD

Die im vorangehenden Abschnitt erwähnten Wechselwirkungseffekte zwischen Laserpuls und getroffenem Target führen zur Emission von Targetmaterial in Form eines Plasmas, falls die Energiedichte des Laserpulses die Ablationsschwelle überschreitet. Die Teilchenemission aus dem Target beginnt dann bereits nach wenigen Nanosekunden, noch während des Laserpulses. Eine Mischung unterschiedlichster Teilchen: Cluster, Moleküle, Atome, Ionen, Elektronen verlassen das Target. Durch Wechselwirkung des Lasers mit dem Plasma wird es weiter aufgeheizt und es entsteht eine leuchtende Plasmawolke. In Abbildung 4.4 c (S. 88) ist eine Fotografie eines solchen Laserplasmas abgebildet. Für die Deposition von homogenen Filmen ist die Winkelverteilung des Laserplasmas und der Einfluss eines Hintergrundgases auf seine Ausbreitung von besonderer Bedeutung. [118]

Im Normalfall ist die Plasmawolke senkrecht von der Targetoberfläche weg gerichtet, kann aber bei schräg einfallendem Laserstrahl in Richtung des Einfalls verkippt sein. Bei sehr geringen Energie- und Plasmadichten, wenn die Plasmateilchen kaum miteinander wechselwirken, wird eine $\cos \theta$ -Verteilung der Plasmawolke beobachtet, wobei θ den Winkel zur Oberflächennormalen des Targets bezeichnet. Bei höheren Energiedichten erhält man eine $\cos^n \theta$ -Verteilung der Plasmawolke, bei der je nach Target $n \approx 4 \dots 20$ gilt. Dies entspricht einer besonders stark vorwärts gerichteten Ausbreitung des Plasmas. [118, 122, 123]

Ein vorhandener Hintergrundgasdruck verändert ebenfalls die Ausbreitung der Plasmawolke. Ist der Gasdruck groß genug, kommt es zu Stößen zwischen den Plasmateilchen und dem Hintergrundgas. Sie sind bedeutsam, wenn die mittlere freie Weglänge kleiner als der Abstand zwischen Target und Substrat ist. Die Ausbreitung des Plasmas wird durch das Hintergrundgas verlangsamt und die Winkelverteilung verbreitert. [118, 124]

Nach den Ausführungen zur grundlegenden Beschreibung der Vorgänge bei der PLD, wird nun näher auf die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Systeme und Methoden eingegangen.

4.2 Ablationskammer

Abbildung 4.2 zeigt eine Schemazeichnung der Laserablationsanlage, wie sie für die Deposition der Granatschichten für diese Arbeit aufgebaut und eingesetzt wurde.

Die Anlage besteht zum einen aus einer Vakuumkammer, in der die eigentliche Schichtdeposition stattfindet, zum anderen aus dem Laser, optischen Komponenten, sowie diversen Steuer- und Regeleinrichtungen.

Die größte Komponente im Aufbau ist ein KrF-Excimer-Laser vom Typ *LPX 305i* der Firma *LambdaPhysik*. Der Laser liefert Pulse von 30 ns Dauer mit einstellbaren Energien E_P zwischen 0,5 J und 1,2 J pro Puls. Es können Pulsfrequenzen f im Bereich von 1 Hz

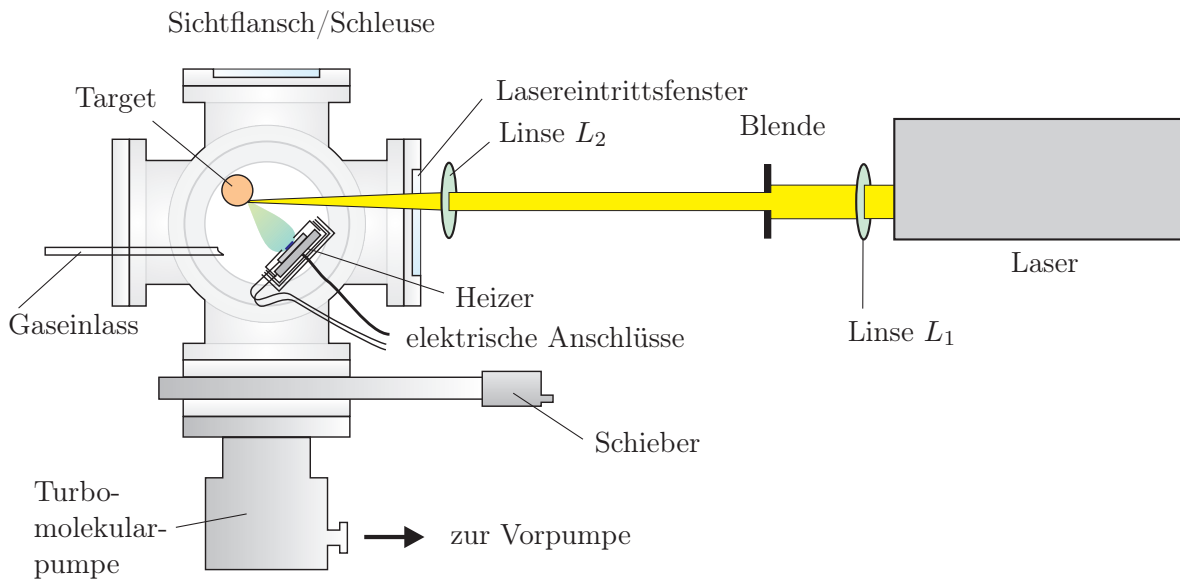


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der verwendeten Laserablationsanlage.

bis 50 Hz eingestellt werden¹. Die Wellenlänge der emittierten Laserstrahlung beträgt $\lambda = 248 \text{ nm}$. Der Laserstrahl wird durch eine Blende, die beiden Linsen L_1 und L_2 und das antireflexbeschichtete und UV-durchlässige Lasereintrittsfenster auf das Target gelenkt, das sich im Inneren der Depositionskammer befindet. L_1 gleicht die Laserdivergenz aus. Die rechteckige Blende lässt nur den homogenen Zentralbereich des Laserstrahls passieren. Die Linse L_2 bildet die Blendenebene scharf auf der Oberfläche des Lasertargets ab. Durch Variation des Objekt- und Bildabstands, sowie Regulierung der Pulsenergie des Lasers, lassen sich unterschiedliche Energiedichten am Target erzeugen. Im verwendeten Aufbau wurde eine Energiedichte von etwa 4 J/cm^2 bei einer Pulsenergie von 1 J/Puls erreicht.

Die Depositionskammer, in der die eigentliche Ablation stattfindet, besteht aus Edelstahl und ist durch ein CF160-Doppelkreuz realisiert, an dessen sechs Flanschen spezielle Deckel für unterschiedliche Aufgaben montiert sind. Über eine Turbomolekularpumpe mit einer vorgeschalteten mehrstufigen ölfreien Kolbenvorpumpe kann die Kammer auf Drücke unterhalb $5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ abgepumpt werden. Ein mechanischer Schieber vor der Turbopumpe erlaubt, bei Bedarf, eine Reduzierung der Pumpleistung. Zur Druckmessung wird ein Weitbereichsvakuummeter verwendet, in dem, je nach Druckbereich, ein Pirani-Sensor oder ein Glühkathoden-Ionisationsvakuummeter nach Bayard-Alpert zum Einsatz kommt. Das bei der Ablation benötigte Hintergrundgas wird über Mischventile ausgewählt. Es stehen Stickstoff- und Sauerstoffgas zur Verfügung. Zum Belüften der Kammer, wird das Gas über ein Einlassventil eingeleitet, im Betrieb erfolgt die Gaszuleitung über einen Massenflussregler. Durch den konstanten Massenfluss und die konstante Pumpleistung der Turbopumpe mit Schieber kann der Prozessgasdruck in der Kammer auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

¹Die während einer Ablation abgegebene Pulsanzahl wird in dieser Arbeit mit N bezeichnet.

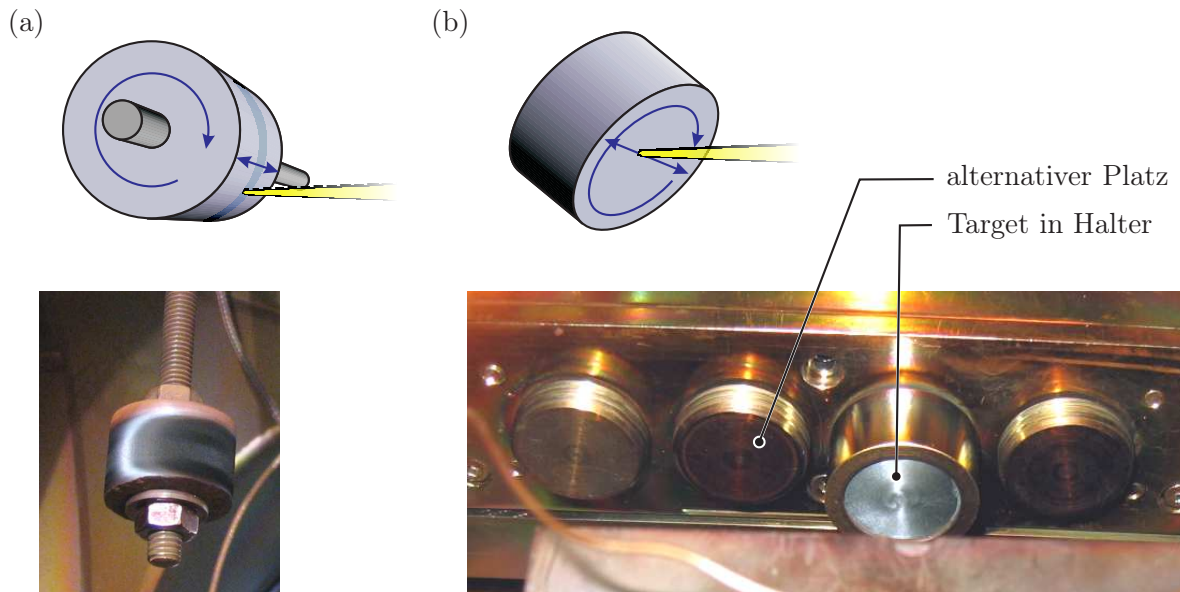


Abbildung 4.3: Schematische Darstellungen und Fotografien der beiden verwendeten Targethalter: Bild (a) zeigt „Targethalter 1“. Der Zylinder rotiert gleichmäßig während vom Mantel ablatiert wird. Eine seitliche Verschiebung erlaubt, die komplette Mantelfläche abzurastern. Beim „Targethalter 2“ in Teilbild (b) erfolgt die Ablation von der Stirnfläche. Durch Rotation und seitliche Verschiebung wird die gesamte Stirnfläche vom Laserstrahl erreicht.

In der Ablationskammer befindet sich ferner ein Targethalter, an den mehrere zylindrische Targets montiert werden können. Im Verlauf dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Targethalter eingesetzt, deren prinzipielle Funktionsweisen in Abbildung 4.3 dargestellt sind. Mit dem „Targethalter 1“ wird die Mantelfläche des zylindrischen Targets abgerastert. Er erlaubt eine gleichmäßige Drehung und eine seitliche Positionierung der Targets während der Ablation, wodurch ein großflächiges Abrastern möglich wird. Der „Targethalter 2“ wurde zur Verbesserung der Schichtqualitäten entwickelt. Hier erfolgt die Ablation von der Stirnfläche des Targets, das während der Ablation ebenfalls gedreht und seitlich verschoben wird. Auf die Auswirkungen der jeweiligen Targethalter auf die Qualität der deponierten Schichten wird im weiteren Verlauf der Arbeit noch näher eingegangen (vgl. Abschn. 6.6).

Versetzt unterhalb des Targethalters befindet sich ein Heizer mit angebrachtem Substrathalter (vgl. Abb. 4.4). Der Abstand zwischen Heizer und Substrat beträgt bei Verwendung von „Targethalter 1“ ungefähr 5 cm. Durch den „Targethalter 2“ reduziert er sich auf etwa 3 cm. Der Heizerblock besteht aus Hochtemperaturstahl und wird resistiv durch Koaxialheizelemente beheizt. Es können mehrere Substrate gleichzeitig zur Beschichtung in den Substrathalter gelegt oder mit Leitsilber aufgeklebt werden. Im Heizerblock und im Substrathalter befinden sich Bohrungen, in die Thermoelemente zur Überwachung der Temperaturen T_H im Heizer und T_P der Proben eingebracht werden. Um thermische Verluste durch Abstrahlung zu minimieren, ist der Heizerblock in alle Richtungen von

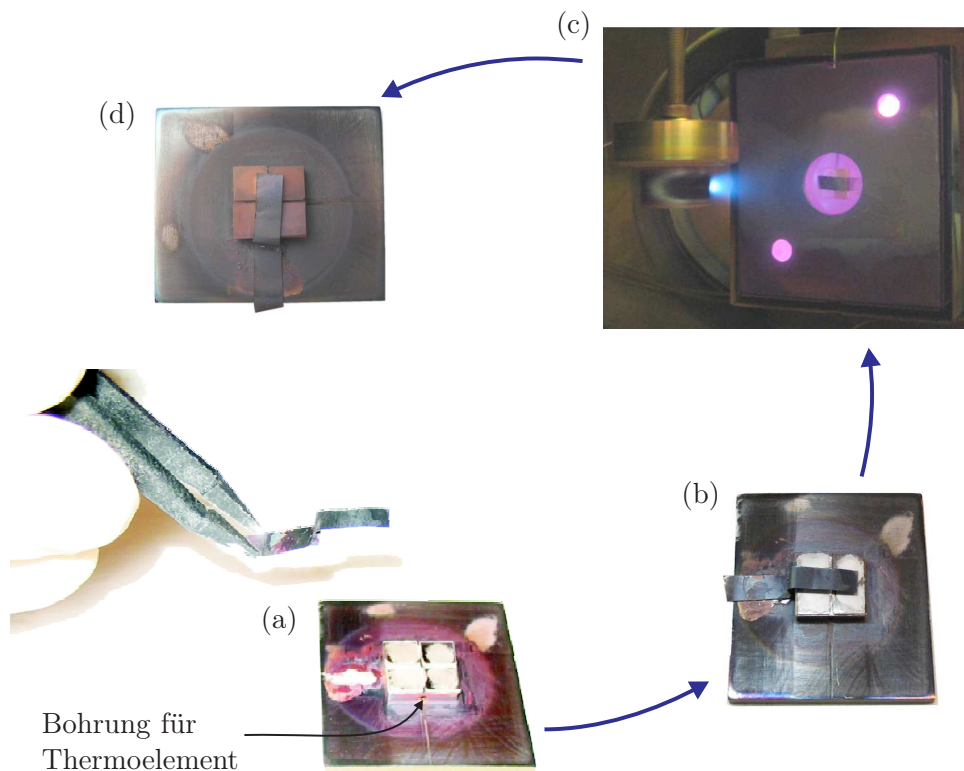


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Schritte bei der Schichtdeposition: Bis zu vier Substrate werden auf den Probenhalter geklebt (a) und mit einem Metallstreifen teilweise abgedeckt (b). Der Substrathalter wird in den Heizer der PLD-Kammer gesetzt und es erfolgt die Beschichtung (c). Die fertig beschichteten Substrate können entnommen werden (d).

mehreren Strahlungsschilden aus Edelstahl umgeben.

Die elektrischen Zuleitungen für den Heizer und die Thermolemente werden über Vakuumdurchführungen aus der Kammer herausgeführt. Zwei Fenster ermöglichen die Überwachung der Ablation und die Justage der einzelnen Elemente. Der Sichtflansch an der Oberseite der Kammer dient zudem zum Ein- und Ausschleusen der Proben und Targets.

Bei einem normalen Beschichtungsvorgang findet der in Abbildung 4.4 skizzierte Ablauf statt. Bis zu vier gereinigte Substrate werden mit Leitsilber auf den Substrathalter geklebt. Das Leitsilber wird durch kurzes Aufheizen ausgehärtet. Es verbessert die Wärmeanpassung der Substrate an den Substrathalter. Über die Mitte des Halters wird ein Metallstreifen gelegt, der die Substrate bei der Ablation teilweise abdeckt. Man erhält eine Stufe in der Schicht, die eine profilometrische Messung der Schichtdicke erlaubt. Der Substrathalter wird dann auf den Heizerblock in der Kammer gelegt, und die oberen Hitzeschilder werden angebracht. Nun erfolgt die Beschichtung in der Kammer. Nach der Ablation und dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Substrathalter ausgebaut, und die beschichteten Substrate können entnommen werden.

Der genaue Ablauf der Beschichtung und Abweichungen vom gerade beschriebenen Vorgehen werden an den entsprechenden Stellen dieser Arbeit gesondert angegeben.

4.3 Wachstumsarten dünner Filme

Nach [126] gibt es im Wesentlichen folgende drei Arten des Wachstums dünner Filme:

- **Volmer-Weber-Wachstum**

(3D-Inselwachstum)

Bei dieser Wachstumsart bilden sich kleinste stabile Cluster an der Substratoberfläche, die im weiteren Verlauf in drei Dimensionen anwachsen und zunächst Inseln, dann Körner bilden. Eine vollständige Bedeckung des Substrats tritt erst ein, wenn die entstandenen Inseln so groß werden, dass sie zusammenwachsen. Inselwachstum wird dann beobachtet, wenn die Bindungen innerhalb des deponierten Materials stärker sind als zwischen Substrat und Film.

- **Frank-van der Merwe-Wachstum**

(2D-Lagenwachstum)

Beim Lagenwachstum wird der Film Lage für Lage aufgebaut. Dies tritt ein, wenn eine vollständige Bedeckung der Oberfläche energetisch vorteilhaft ist. Auftreffendes Material diffundiert auf der Oberfläche und lagert sich bevorzugt an Stufenkanten an. Auf diese Weise entstehen sehr glatte Filme.

- **Stranski-Krastinov-Wachstum**

(2D-Lagenwachstum mit anschließendem 3D-Inselwachstum)

Bei dieser Wachstumsart geht ein zunächst vorhandenes Lagenwachstum nach einer oder mehreren ausgebildeten Monolagen in ein Inselwachstum über.

Für eine detailliertere Beschreibung sei hier auf die entsprechende Literatur, z. B. [126], verwiesen.

4.4 Substrate

Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die zur Filmdeposition verwendeten Substrate. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die hier eingeführten Bezeichnungen verwendet. Hersteller der Granatsubstrate ist die Firma *CrysTec*.

Bezeichnung Abk.	Material	Of.-Ne. Symm.	Größe	Kante
Gitterkonstante und Bemerkungen				
(001)-GGG GGG001	Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ (GGG)	{001} bcc a = 1,238 nm [†]	5 × 5 mm ² × 0,5 mm	[010]
(111)-GGG GGG111	Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ (GGG)	{111} bcc a = 1,238 nm [†]	5 × 5 mm ² × 0,5 mm	
(110)-GGG GGG110	Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ (GGG)	{110} bcc a = 1,238 nm [†]	5 × 5 mm ² × 0,5 mm	[1 $\bar{1}$ 0]
(110)-S*GGG S*G110	GGG dotiert mit Ca, Mg, Zr	{110} bcc a = 1,244–1,245 nm [‡]	5 × 5 mm ² × 0,5 mm	[1 $\bar{1}$ 0]
(110)-SGGG SGG110	GGG dotiert mit Ca, Mg, Zr	{110} bcc a = 1,2499 nm [‡]	5 × 5 mm ² × 0,5 mm	[1 $\bar{1}$ 0]
(001)-Si Si001	Silizium (Si)	{001} fcc a = 0,543 nm	≈ 5 × 5 mm ² (Waferbruchstücke)	

[†] Toleranz < 0,5° (typ. < 0,3°) [‡] Herstellerangabe [‡] XRD-Messung

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der Daten zu den verwendeten Substrattypen unter Angabe der in dieser Arbeit benutzten Abkürzungen und Bezeichnungen.

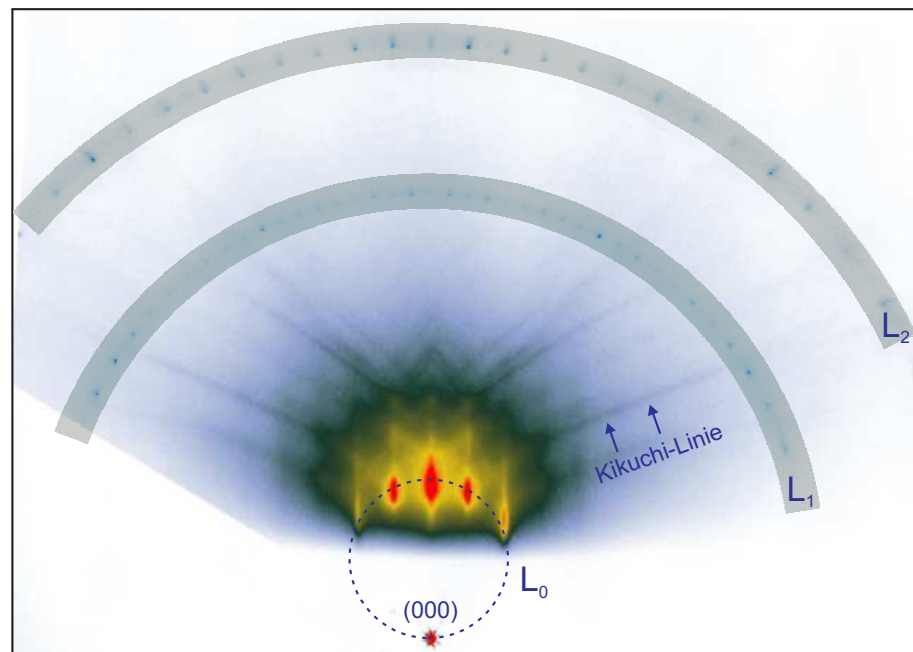
Reinigung der Substrate

Vor jeder Deposition erfolgte eine Reinigung der Substrate durch Ultraschall in einer Aceton-Isopropanol Mischung. Danach wurde das Substrat in schräger Lage mit destilliertem Wasser gründlich gespült. Die verwendeten Substrate haben eine hydrophobe Oberfläche, so dass das Wasser nahezu ohne Rückstand abperlt und Verunreinigungen wegspült. Verbleibende Tropfen wurden mit sauberem Stickstoffgas aus einer Düse weggeblasen. Diese Reinigung ist gut geeignet, wie die nachfolgend beschriebene Untersuchung eines frisch gereinigten Granatsubstrats mittels RHEED zeigt. Da die Reinigung ausnahmslos vor jeder Deposition erfolgte, wird dies im Weiteren nicht mehr erwähnt.

RHEED an GGG001-Substrat

Abbildung 4.5 zeigt zwei RHEED-Beugungsbilder eines mit der beschriebenen Methode gereinigten GGG001-Substrats. Das Substrat wurde während der RHEED-Aufnahmen auf ca. 500 °C geheizt, um Aufladungseffekte am isolierenden Substrat zu vermeiden, und Adsorbate zu desorbieren. Es zeigt sich ein klares und intensitätsstarkes Beugungsbild, in dem Streaks und zahlreiche Spots erkennbar sind, die auf Lauekreisen liegen. Auch Lauekreise höherer Ordnung sind deutlich sichtbar. Die Spots sind scharf begrenzt und punktförmig, was auf eine glatte und saubere Oberfläche hindeutet. Die Blickrichtung der Aufnahmen zeigt in [010]- (Abb. 4.5 a) bzw. [110]-Richtung (Abb. 4.5 b). Unterhalb der

(a) (001)-GGG-Substratoberfläche in [010]-Richtung



(b) (001)-GGG-Substratoberfläche in [110]-Richtung

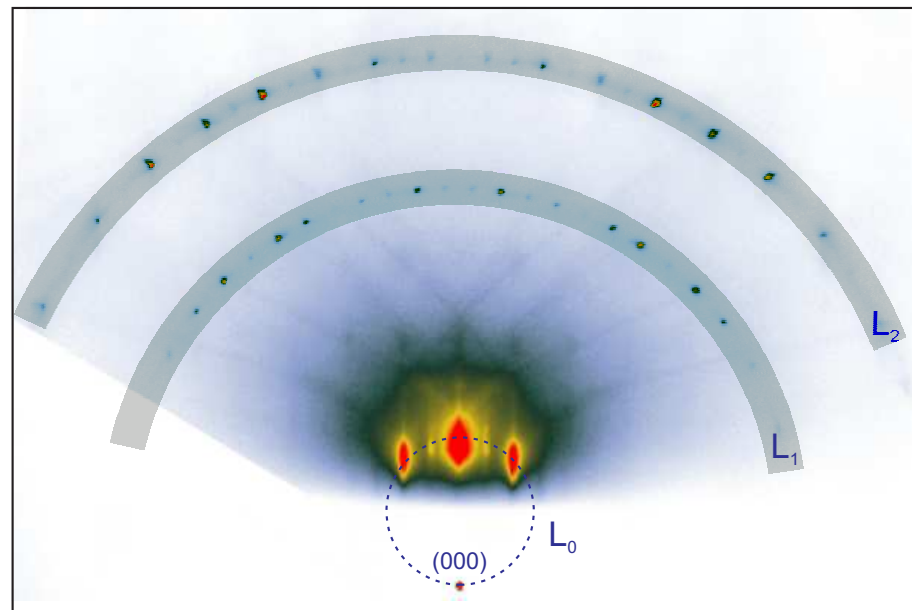
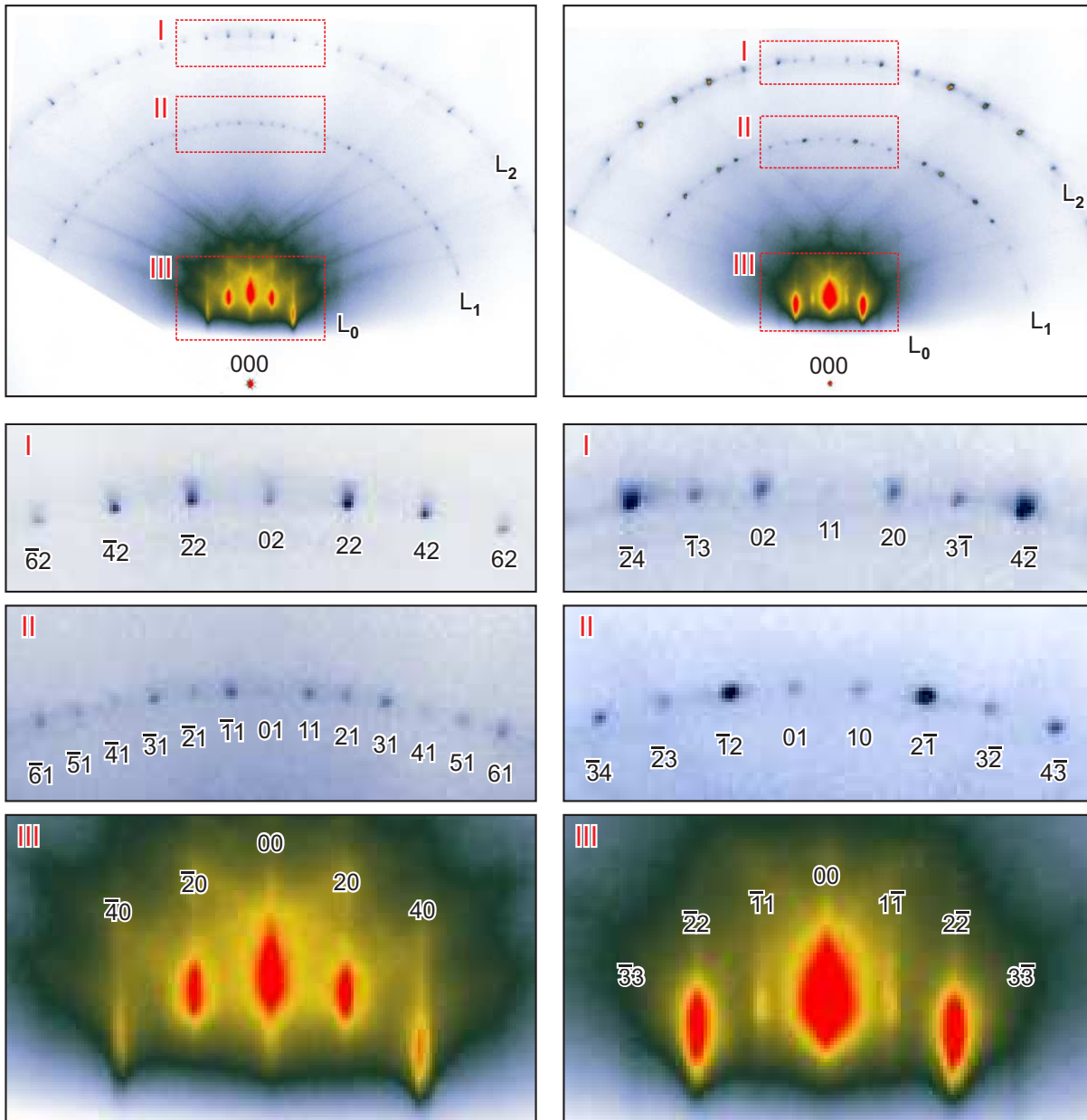


Abbildung 4.5: RHEED-Beugungsbilder einer (001)-GGG-Substratoberfläche bei 35 keV: Das Substrat wurde auf ca. 500 °C geheizt. Die Blickrichtung der RHEED-Aufnahme zeigt bei Bild (a) in [010]-, bei (b) in [110]-Richtung. Man erkennt jeweils unten in der Bildmitte den (000)-Spot des Primärstrahls und mehrere Streaks auf dem innersten Lauekreis L_0 . Es sind zahlreiche Spots auf Laue-Kreisen höherer Ordnungen (L_1 , L_2) erkennbar, die zur besseren Darstellung dunkel hervorgehoben wurden. Die strahlenförmigen gebogenen Linien sind Kikuchi-Linien.



(a) Blick in [010]-Richtung

(b) Blick in [110]-Richtung

Abbildung 4.6: Zur Erklärung der RHEED-Beugungsbilder aus Abbildung 4.5: Es sind die zentralen Bereiche der Aufnahmen vergrößert dargestellt und die auftretenden Reflexe indiziert. Die Blickrichtung der RHEED-Aufnahme zeigt bei (a) in [010]-, bei (b) in [110]-Richtung.

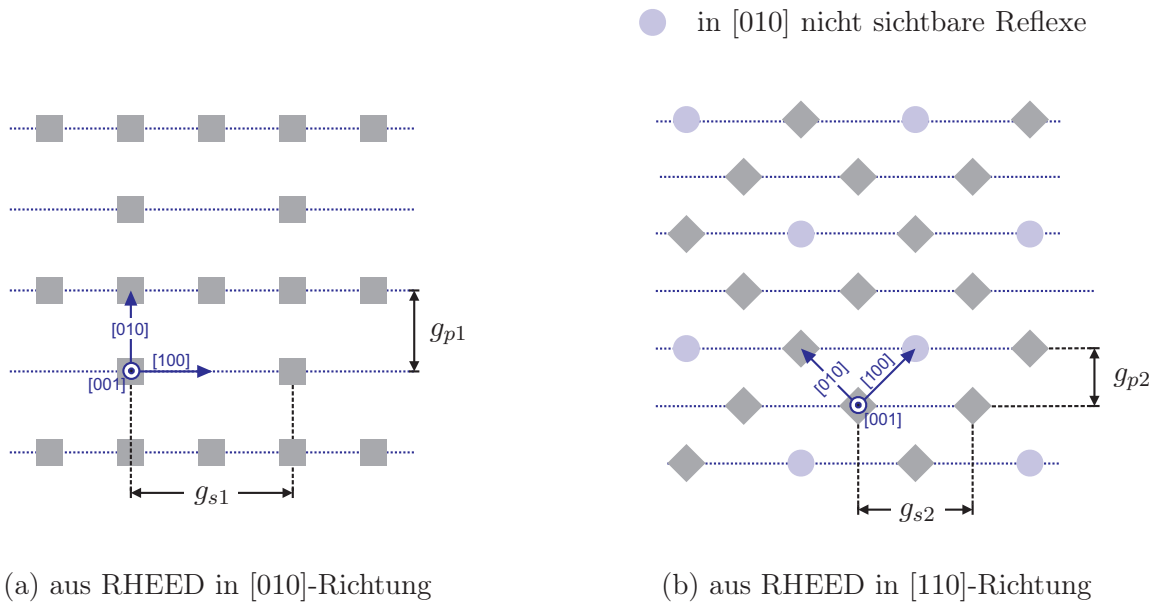


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der Struktur des reziproken Gitters der (001)-Oberfläche eines GGG001-Substrats aus RHEED-Untersuchungen: (a) zeigt das reziproke Oberflächengitter in [010]-Richtung, (b) das Gitter in [110]-Richtung. Das eingezeichnete Richtungsdreibein sitzt jeweils auf dem Punkt (00) des Gitters.

Schattenkante erkennt man in den Aufnahmen den (000)-Spot, der durch den ungebeugt am Substrat vorbeilaufenden Teil des Primärstrahls entsteht. Bei den symmetrischen gebogenen Linien zwischen den Reflexen handelt es sich um Kikuchi-Linien. Spots erscheinen in ihrer Nähe intensiver, was zu sehr unterschiedlichen Intensitäten der sichtbaren Reflexe führt. Um die Strukturen der Beugungsbilder sowohl in Bereichen hoher Intensität nahe des Zentrums, als auch in intensitätsschwachen Bereichen kontrastreich darzustellen, erfolgt die Darstellung in Falschfarben. Zur besseren Orientierung sind die Lauekreise in der Abbildung durch gepunktete Kreisbögen (L_0) hervorgehoben, oder durch kreisförmige dunkle Bänder markiert (L_1 und L_2). In Abbildung 4.6 sind die zentralen Bereiche der beiden Beugungsbilder vergrößert wiedergegeben. Die dort sichtbaren Reflexe sind klar zu trennen und durch die angegebene Indizierung identifiziert.

Die auftretenden Reflexe lassen sich nicht durch eine einfache kubische Oberflächenstruktur erklären. Aus den Radien der Lauekreise und den Abständen der sichtbaren Spots in den RHEED-Beugungsbildern kann die Struktur des reziproken Gitters bestimmt werden. Man erhält die in Abbildung 4.7 skizzierten Gitter, indem man die auf den Lauekreisen liegenden Spots analog zu Abbildung 3.18 (S. 67) in ein reziprokes Gitter überträgt.

Dabei ergibt sich aus der Analyse des Beugungsbildes in Abbildung 4.5 a bzw. Abbildung 4.6 a das Gitter in Abbildung 4.7 a mit den Abständen $g_{s1} = 10,0 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ und $g_{p1} = 5,0 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$. Auf den geradzahigen Lauekreisen fehlt jeder zweite Reflex.

Aus Abbildung 4.5 b bzw. Abbildung 4.6 b folgt das in Abbildung 4.7 b gezeigte rezipro-

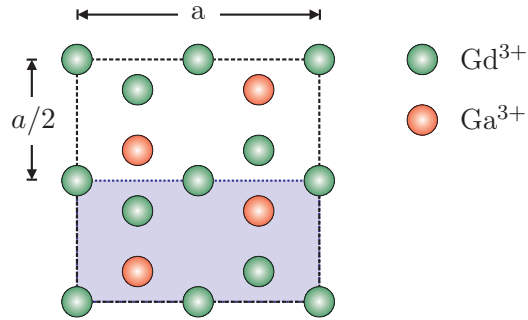


Abbildung 4.8: Darstellung der Positionen der Gd^{3+} - und Ga^{3+} -Ionen auf einer Seitenfläche der GGG-Einheitszelle: Die Anordnung ist in eine Richtung periodisch mit der Periode a , in die andere Richtung mit $a/2$.

ke Gitter mit $g_{s2} = 7,2 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ und $g_{p2} = 3,5 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$. Auf allen Lauekreisen haben die Reflexe denselben Abstand, liegen jedoch in benachbarten Kreisen um einen halben Abstand versetzt.

Die reziproken Gitterabstände wurden aus Messungen der Abstände zwischen den Beugungsreflexen mittels der Gleichungen 3.19 und 3.20 berechnet. Dabei zeigt sich, dass im Rahmen der möglichen Messgenauigkeit von etwa 5%, die Beziehungen $g_{p1} = \sqrt{2} \cdot g_{p2}$ und $g_{s1} = g_{s2} \cdot 2/\sqrt{2}$ erfüllt sind. Bei einer Energie von 35 keV beträgt die Wellenzahl der Elektronen $k_0 = 9,75 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$. Damit gehört g_{p1} zur Gitterkonstante $a = 1,24 \text{ nm}$, die der von GGG entspricht.

Die vorliegende Struktur des reziproken Gitters wird erklärbar, wenn man die Besetzung einer Seitenfläche der GGG-Einheitszelle mit Ionen gemäß der Granatstruktur betrachtet. In Abbildung 4.8 ist dies skizziert. Man erkennt, dass die Periodizität der Anordnung in eine Richtung die Periode $a/2$, in die andere die Periode a hat.

Auffällig ist weiterhin, dass in $[110]$ -Richtung Reflexe erscheinen, die in $[010]$ -Richtung nicht auftreten. Eine ähnliche Erscheinung wird in $[110]$ für eine $\text{Si}(001)$ 2×1 Oberflächenrekonstruktion beschrieben. Analog zur dort gegebenen Erklärung handelt es sich wohl auch im vorliegenden Fall der $\text{GGG}(001)$ -Oberfläche um Reflexe, die durch Mehrfachstreuung entstehen.

Da im weiteren Verlauf dieser Arbeit keine quantitativen Schlüsse aus den RHEED-Aufnahmen gezogen werden, wird auf die exakte Beschreibung von weiteren Oberflächen, wie der (111) - oder (110) -GGG-Oberfläche, nicht eingegangen.

Kapitel 5

Epitaktische LBIG-Filme

Gegenstand dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von Bismut-dotierten Eisengranatfilmen. Es wurden zunächst Bismut-Lutetium-dotierte (LBIG) und später vollständig Bismut-dotierte Eisengranatschichten (BIG) untersucht. Beide Schichtsysteme wachsen auf den verwendeten GGG-Substraten unter geeigneten Bedingungen epitaktisch auf.

Das vorliegende Kapitel beschreibt die im Rahmen dieser Arbeit zu LBIG-Filmen durchgeführten Untersuchungen, wobei strukturelle Eigenschaften der Filme im Vordergrund stehen werden. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden teilweise veröffentlicht in [133].

5.1 LBIG-Target

Zur Synthese der LBIG-Filme in dieser Arbeit wurde ein kommerzielles oxidisches Sinter-target verwendet, das von der Firma *HiTec-Materials* hergestellt wurde¹. Dieses Target enthält die Elemente Lutetium (Lu), Bismut (Bi), Gallium (Ga), Eisen (Fe) und Sauerstoff (O) in den Verhältnissen Lu:Bi:Fe:Ga:O = 41:19:76:24:240. Es ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Diese Abbildung zeigt auch ein EDX-Spektrum des Targets mit den Bezeichnungen der Röntgenlinien der im Target enthaltenen Elemente. Die Elemente liegen in Form von Oxiden, jedoch nicht in Granatstruktur vor. Durch die zylindrische Form des Targets mit einer zentralen Bohrung lässt es sich sehr einfach in die Ablationskammer montieren und während des Beschichtungsvorgangs rotieren. Eine konstante Targetrotation erlaubt die gleichmäßige Ablation von einer Spur seiner Mantelfläche. Per seitlicher Verschiebung des Targets kann die Spur zudem gewechselt werden.

¹Das Target wurde freundlicherweise von der Firma *AxynTec* zur Verfügung gestellt.

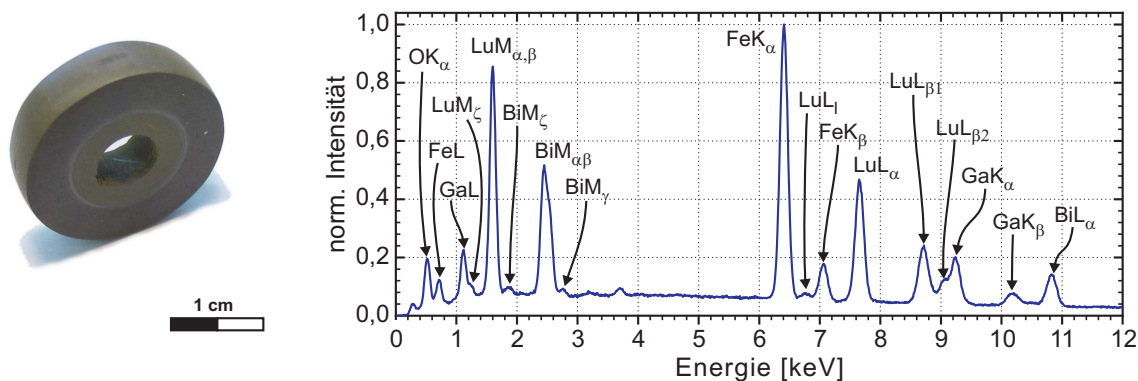


Abbildung 5.1: Fotografie des LBIG-Targets (links) und zugehöriges EDX-Spektrum seiner Oberfläche, aufgenommen im ESEM bei 20 keV Strahlenergie.

5.2 Filmsynthese und Charakterisierung

Die Filme wurden auf verschiedenen Substrattypen abgeschieden, darunter GGG001, GGG111 und Si001. Bei jedem Beschichtungsvorgang wurden meist mehrere Substrate gleichzeitig beschichtet². So wurde bei jeder Deposition auch ein Si001-Substrat beigelegt, auf dem sich zwar kein Granatfilm bildet, das aber als Referenzprobe dient, die für einige Analysen, wie z. B. RBS, sehr nützlich ist. Die Substrate wurden lose in den Heizer gelegt, die Kammer danach auf mindestens $2 \cdot 10^{-5}$ mbar abgepumpt, und der Heizer innerhalb etwa einer Stunde auf die jeweilige Prozesstemperatur aufgeheizt. Bei Erreichen der gewünschten Ablationstemperatur wurde ein definierter Sauerstofffluss in die Kammer geleitet, so dass sich der jeweils gewünschte Sauerstoffgasdruck in der Kammer einstellt. Dann erfolgt die Ablation, nach deren Abschluss der Heizer abgeschaltet wird. Die Proben kühlen innerhalb von zwei Stunden auf unter 200 °C ab, worauf die Kammer mit Stickstoff belüftet und die Proben entnommen werden können. Bei einigen Beschichtungsvorgängen wurden die Proben auch mit Leitsilber auf den Heizer geklebt, um eine bessere und definierte Wärmeanpassung der Probe an den Heizer zu erhalten.

Die Charakterisierung der gewachsenen Filme erfolgte zunächst strukturell mittels Röntgenbeugung. Die Zusammensetzung der Filme und die Schichtdicke wurde mit RBS bestimmt. Zu einem späteren Zeitpunkt standen dann auch der magneto-optische Faradaymessplatz und die RHEED-Analytik zur Verfügung. Ein LBIG-Film konnte auch detailliert im TEM untersucht werden.

In den folgenden Abschnitten werden die gewonnenen Ergebnisse dieser Untersuchungen anhand ausgewählter Proben vorgestellt. Tabelle 5.1 zeigt eine Auflistung der in diesem Kapitel vorgestellten Proben und die bei ihrer Herstellung verwendeten Parameter. Jeder Probenname besteht aus vier Zeichen. Er beginnt mit einem „L“ für „LBIG“, gefolgt von

²Bei der Suche nach geeigneten Nichtgranatsubstraten wurde versuchsweise auch auf (001)-orientiertes MgO und SrTiO₃ deponiert. Auf diesen Substraten wurde jedoch keine Bildung einer Granatphase beobachtet.

Namen	Substrate	T_H	p_O [mbar]	E_P [J]	f [Hz]	N [10^3]
L01a, L01b	GGG001, Si001	740 °C	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,6	16	19
L02a, L02b	GGG001, Si001	760 °C	$1,1 \cdot 10^{-1}$	0,6	16	25
L03a, L03b	GGG001, Si001	765 °C	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,6	25	66
L04a, L04b	GGG001, Si001	685 °C	$1,1 \cdot 10^{-1}$	0,6	25	38
L05a, L05b	GGG001, Si001	800 °C	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,6	25	38
L06a, L06b	GGG001, Si001	650 °C	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,5	25	56
L11a, L11b	GGG001, Si001	766 °C	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,6	15	54
L12a, L12b	GGG001, Si001	800 °C	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,0	15	57
L13a, L13b	GGG001, Si001	820 °C	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,0	15	108
L14a, L14b	GGG001, Si001	850 °C	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,0	15	158
L21a, L21b	GGG001, Si001	700 °C	$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,0	10	21

Tabelle 5.1: Herstellungsparameter der vorgestellten LBIG-Proben: Es sind der Sauerstoffdruck p_O und die Heizertemperatur T_H während der Deposition angegeben. N bezeichnet die Anzahl der Pulse, E_P die Energie je Puls und f gibt die verwendete Pulsfrequenz an.

der Nummer der Probenreihe und der Nummer der Probenserie, die jeweils bei Null beginnend gezählt werden. Der abschließende Kleinbuchstabe bezeichnet die jeweilige Probe der Serie. Alle Proben einer Serie wurden in derselben Ablation hergestellt und sind deshalb in einer Zeile der Tabelle zusammengefasst.

Durch Voruntersuchungen und einige versuchsweise Ablationen vom LBIG-Target auf Si-Substrate bei verschiedenen Sauerstoffgasdrücken zeigte sich, dass der stöchiometrische Übertrag vom Target auf den Film in einem weiten Druckbereich von $1,0 \cdot 10^{-2}$ mbar bis $1,0 \cdot 10^{-1}$ mbar gegeben ist. Zur Bestimmung der optimalen Wachstumstemperatur wurde folglich ein Sauerstoffdruck in diesem Bereich gewählt, und eine Reihe verschiedener Substrattemperaturen getestet.

5.3 Temperaturreihe

Die Probenserie L0 in Tabelle 5.1 diene als Temperaturreihe zur Bestimmung des für ein Wachstum der LBIG-Filme geeigneten Temperaturbereichs. Diese Filme wurden zunächst nur strukturell mittels Röntgenbeugung untersucht. Sie offenbart hier ein gutes Schichtwachstum ab Temperaturen von 680 °C bis hin zur, technisch bedingt, maximal erreichbaren Temperatur von 800 °C. In diesem Bereich bilden sich gleichmäßig gelb gefärbte transparente LBIG-Schichten, wie in Abbildung 5.2 exemplarisch gezeigt ist. Sie wachsen epitaktisch und in hoher Qualität auf den GGG-Substraten auf.

Abbildung 5.3 zeigt θ - 2θ -Röntgendiffraktogramme der LBIG-Filme der Temperaturreihe.

Name	Substrat	Filmstöchiometrie	Filmdicke [μm]	XRD	V	θ_F [$\frac{\circ}{\mu\text{m}}$]
L01a	GGG001	$\text{Lu}_{2,3}\text{Bi}_{0,23}\text{Fe}_{1,1}\text{Ga}_{4,1}\text{O}_{12,3}$	0,32/0,29 [#] /0,29 [†]	ja	•	-0,4
L01b	Si001	$\text{Lu}_{2,8}\text{Bi}_{0,64}\text{Fe}_{3,4}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_{12,2}$	0,32	—		—
L02a	GGG001	$\text{Lu}_{2,8}\text{Bi}_{0,71}\text{Fe}_{3,0}\text{Ga}_{1,0}\text{O}_{12,5}$	0,36	ja	•	-0,3
L02b	Si001	$\text{Lu}_{3,0}\text{Bi}_{0,61}\text{Fe}_{3,5}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_{12,0}$	0,45	—		—
L03a	GGG001	$\text{Lu}_{2,8}\text{Bi}_{0,72}\text{Fe}_{3,0}\text{Ga}_{1,0}\text{O}_{12,4}$	1,00	ja	•	—
L03b	Si001	$\text{Lu}_{3,0}\text{Bi}_{0,68}\text{Fe}_{3,4}\text{Ga}_{1,0}\text{O}_{12,0}$	1,04	—		—
L04a	GGG001	$\text{Lu}_{3,1}\text{Bi}_{0,64}\text{Fe}_{3,7}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12,0}$	0,51	schw.	•	-0,1
L04b	Si001	$\text{Lu}_{3,3}\text{Bi}_{0,68}\text{Fe}_{3,5}\text{Ga}_{1,0}\text{O}_{11,5}$	0,52	—		—
L05a	GGG001	$\text{Lu}_{3,1}\text{Bi}_{0,46}\text{Fe}_{3,5}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_{12,0}$	0,61	ja	•	-0,3
L05b	Si001	$\text{Lu}_{2,9}\text{Bi}_{0,54}\text{Fe}_{1,8}\text{Ga}_{1,8}\text{O}_{13,0}$	0,76	—		—
L06a	GGG001	$\text{Lu}_{2,6}\text{Bi}_{0,60}\text{Fe}_{4,0}\text{Ga}_{0,8}\text{O}_{12,0}$	0,49	nein		-0,8
L06b	Si001	$\text{Lu}_{2,9}\text{Bi}_{0,46}\text{Fe}_{4,0}\text{Ga}_{1,1}\text{O}_{11,6}$	0,47	—		—
L11a	GGG001	$\text{Lu}_{2,8}\text{Bi}_{0,25}\text{Fe}_{3,0}\text{Ga}_{1,0}\text{O}_{13,0}$	0,87	ja	•	—
L11b	Si001	$\text{Lu}_{3,0}\text{Bi}_{0,48}\text{Fe}_{4,0}\text{Ga}_{1,0}\text{O}_{11,5}$	0,84	—		—
L12a	GGG001	$\text{Lu}_{2,8}\text{Bi}_{0,52}\text{Fe}_{3,0}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_{12,8}$	0,82	ja	•	-0,3
L12b	Si001	$\text{Lu}_{3,0}\text{Bi}_{0,48}\text{Fe}_{3,8}\text{Ga}_{1,0}\text{O}_{11,7}$	0,85	—		—
L13a	GGG001	$\text{Lu}_{2,9}\text{Bi}_{0,36}\text{Fe}_{3,4}\text{Ga}_{1,3}\text{O}_{12,0}$	0,90	ja	•	—
L13b	Si001	$\text{Lu}_{3,0}\text{Bi}_{0,16}\text{Fe}_{3,8}\text{Ga}_{1,0}\text{O}_{12,2}$	1,06	—		—
L14a	GGG001	$\text{Lu}_{3,2}\text{Bi}_{0,10}\text{Fe}_{4,1}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12,0}$	0,95	ja	•	-0,3
L14b	Si001	$\text{Lu}_{3,2}\text{Bi}_{0,16}\text{Fe}_{3,8}\text{Ga}_{1,1}\text{O}_{11,7}$	1,17	—		—
L21a	GGG001	$\text{Lu}_{2,5}\text{Bi}_{0,74}\text{Fe}_{3,8}\text{Ga}_{1,0}\text{O}_{12,0}$	0,90	ja		-2,4

Schichtdicke aus [#] Profilometermessung [†] TEM-Untersuchung

Tabelle 5.2: Zusammenstellung der Analyseergebnisse der präsentierten LBIG-Proben: Die Filmstöchiometrie und -dicke wurden, sofern nicht anders angegeben, aus RBS-Messungen bestimmt. Die mit „XRD“ bezeichnete Spalte gibt an, ob Röntgenreflexe der LBIG-Schicht erkennbar sind. Die Daten der unter „V“ markierten Proben sind die Basis der Abbildung 5.10. Der Wert θ_F bezeichnet die maximale spezifische Faradaydrehung des Films im untersuchten Wellenlängenbereich von 0,53–1,17 μm , wobei der Effekt des Substrats bereits abgezogen wurde.

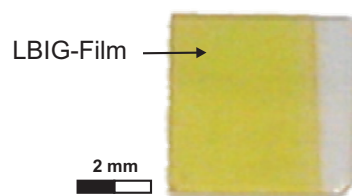


Abbildung 5.2: Fotografie eines LBIG-Films auf GGG-Substrat.

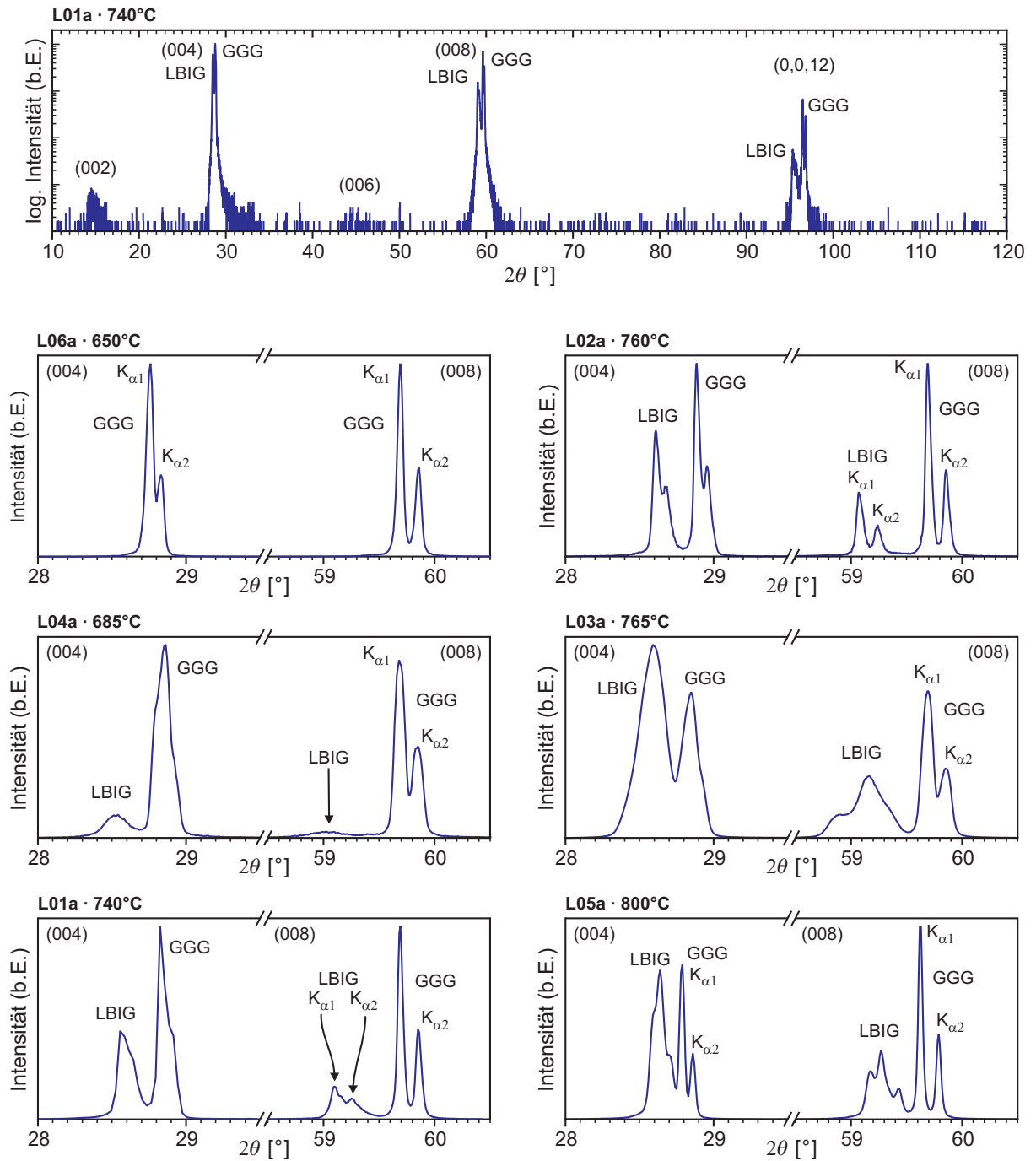


Abbildung 5.3: θ - 2θ -Röntgendiffraktogramme von Proben der LBIG-Temperaturreihe: Die sechs gezeigten LBIG-Filme wurden bei Temperaturen von 650 °C bis 800 °C auf GGG001 deponiert. Das Diagramm oben zeigt den kompletten Winkelbereich des Diffraktogramms von Probe L01a in logarithmischer Auftragung. Die sechs kleineren Schaubilder zeigen für alle Proben der Temperaturreihe jeweils nur den Bereich um den (004)- und (008)-Reflex des GGG-Substrats in linearer Auftragung.

Die Proben wurden für die abgebildeten Diagramme in [001]-Richtung orientiert. Betrachtet man ein Diffraktogramm im vollen Winkelbereich von $10^\circ < 2\theta < 120^\circ$, so erkennt man nur die (004)-, (008)- und (0,0,12)-Reflexe von Substrat und Film. Zudem sind in der logarithmischen Auftragung noch extrem schwach die Ansätze der verbotenen (002)- und (006)-Reflexe erkennbar, die vermutlich durch Verspannungen zwischen Schicht und Substrat auftreten. Dies ist in Abbildung 5.3 anhand des Spektrums von Probe L01a gezeigt. Die Glanzwinkel des Films erscheinen aufgrund seiner größeren Gitterkonstanten gegenüber dem GGG-Substrat zu kleineren Winkeln verschoben. Anzeichen von kristallinen Fremdphasen in Form weiterer Intensitätsmaxima sind nicht erkennbar.

Die sechs kleineren Diagramme in Abbildung 5.3 zeigen die Bereiche um den (004)- und (008)-Reflex für alle Schichten der Temperaturreihe genauer. Aufgrund des flacheren Einfallswinkels erscheinen die (004)-Reflexe des Films relativ zum Substrat intensiver als dies für die (008)-Reflexe der Fall ist. Durch den Vergleich der beiden Beugungsordnungen im Spektrum können die Filmreflexe eindeutig identifiziert werden. Es gibt deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Röntgendiffraktogrammen der Temperaturreihe.

Auf der bei 650°C gewachsenen Probe L06a finden sich lediglich Substratreflexe. Es sind keine Anzeichen eines LBIG-Films in Granatphase erkennbar. Bei 685°C ist neben dem Substratreflex bereits ein weiterer, vom LBIG-Film stammender, breiter Reflex erkennbar. Die bei über 700°C gewachsenen Filme zeigen deutliche LBIG-Reflexe in unterschiedlichen Formen. Darunter sind scharfe substratähnliche Reflexe, wie etwa bei Probe L02a, gabelförmige Reflexe, die aus mehreren einzelnen Intensitätsmaxima bestehen (z. B. Probe L05a), oder auch breite Reflexe, wie sie Probe L03a zeigt.

Die Ursache für die unterschiedliche Form der LBIG-Reflexe liegt in einer stöchiometrischen Inhomogenität der Filme. Es wurde in diesem Zusammenhang beobachtet, dass sich breite und gabelförmige Reflexe bevorzugt bei dickeren Filmen (Filmdicke $\geq 0,4\ \mu\text{m}$) zeigen, oder dann, wenn während der Beschichtung die Ablationsspur am Target geändert wurde. In diesem Fall erkennt man auch eine deutlich sichtbare farbliche Veränderung des Laserplasmas. Dies deutet auf eine Veränderung in der Zusammensetzung des Plasmas hin, je nachdem, ob von einer frischen oder bereits benutzten Targetoberfläche ablatiert wird. Auf die Variationen in der Stöchiometrie und ihre Auswirkung auf die Gitterkonstanten der LBIG-Filme wird später in diesem Kapitel noch eingegangen.

5.4 Röntgenstrukturanalyse

Allein aus θ - 2θ -Spektren kann noch nicht auf epitaktisches Schichtwachstum geschlossen werden. Um die Epitaxie nachzuweisen, wurden Polfiguren für verschiedene Glanzwinkel von Film und Substrat aufgenommen. Besonders geeignet ist hierbei der (420)-Reflex der Granatstruktur, der sich durch die stärkste Intensität aller Granatreflexe auszeichnet.

Abbildung 5.4 zeigt die Polfigur des (420)-LBIG-Reflexes (Abb. 5.4 a) im Vergleich zu der des (420)-GGG-Reflexes (Abb. 5.4 b) bei Probe L01a. Das θ - 2θ -Diffraktogramm oben

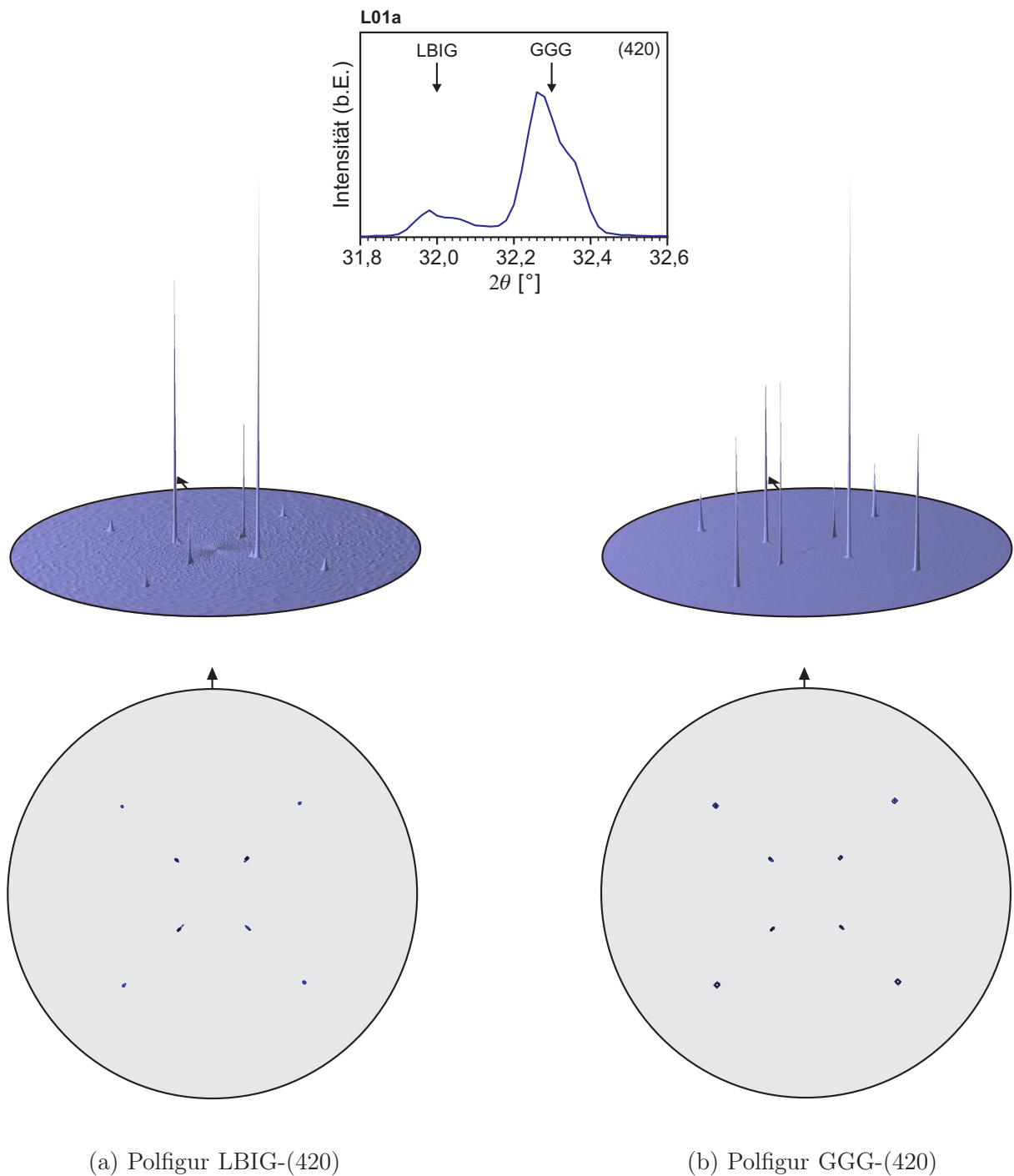


Abbildung 5.4: Darstellung der Polfiguren des (420)-Pols von Probe L01a: Jede Polfigur ist als stereographische Projektion in 3D-Darstellung und planar gezeigt. Polfigur (a) zeigt die Poldichteverteilung des LBIG-Films bei $2\theta = 32,0^\circ$, (b) die des GGG001-Substrats bei $2\theta = 32,3^\circ$. Die Pfeile in den Polfiguren markieren jeweils die Position $\phi = 0$. Das θ - 2θ -Diagramm oben in der Mitte zeigt die für die beiden Polfiguren eingestellten Glanzwinkel (Pfeile).

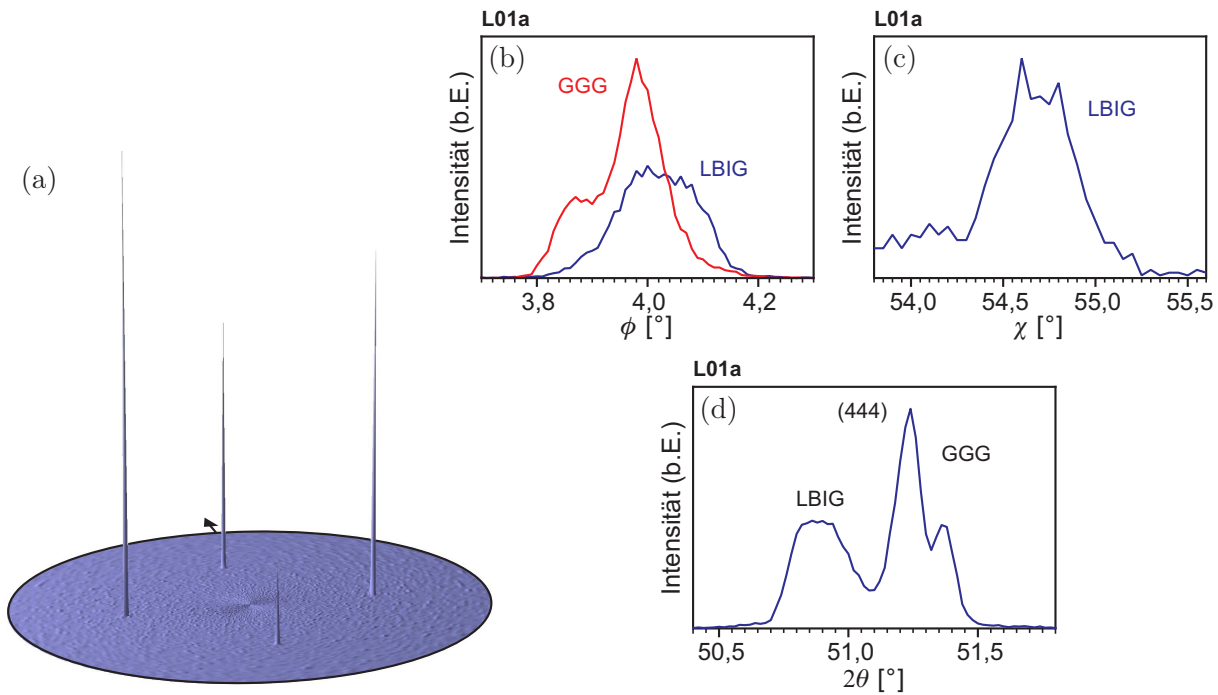


Abbildung 5.5: Darstellung der Polfigur des (444)-Pols bei $2\theta = 51,0^\circ$ von Probe L01a mit zugehörigem θ - 2θ -, ϕ - und χ -Scan: In Diagramm (a) sind die ϕ -Scans über einen (444)-Pol sowohl für das GGG-Substrat (rot), als auch für den LBIG-Film (blau) dargestellt. In (c) ist ein χ -Scan über denselben Pol des Films gezeigt.

in der Abbildung verdeutlicht die für die beiden Polfiguraufnahmen eingestellten Glanzwinkel, die durch Pfeile im Diagramm markiert sind. Aufgrund der bei der Aufnahme der Polfigur gewählten größeren Blenden ist die Beugungsbedingung nicht so scharf definiert wie bei der Messung eines θ - 2θ -Diffraktogramms. Insgesamt trägt Signal aus einem Bereich von etwa $\pm 0,1^\circ$ um die markierte 2θ -Position zur Polfigur bei. Jede Polfigur ist in Form einer stereographischen Projektion dargestellt, die sowohl dreidimensional, als auch planar abgebildet wurde. In der planaren Darstellung wird die Intensitätsverteilung durch Höhenlinien veranschaulicht. Diese wurden für die abgebildete Darstellung bei den Zählraten 50, 100, 500, 1 000, 5 000 und 10 000 pro Sekunde gelegt. Aufgrund der extrem scharf definierten Pole sind die einzelnen Linien in der Abbildung nicht klar zu trennen und erscheinen nahezu punktförmig.

Sowohl für den Film, als auch für das Substrat ergeben sich insgesamt acht sehr scharf definierte und stark ausgeprägte Pole. Die Positionen der Pole des Substratreflexes unterscheiden sich hierbei nicht von denen des Films. Wegen der im Vergleich zum Substrat geringeren Intensität des Filmreflexes erkennt man in seiner Poldichtevertelung ein stärkeres Grundrauschen, und die Pole fallen schwächer aus. Die leicht erhöhte Intensität im Zentrum der Polfigur, in Richtung der (001)-Probennormalen, ist messtechnisch bedingt.

Die relative Lage der Pole zwischen Film und Substrat verdeutlicht Abbildung 5.5 anhand

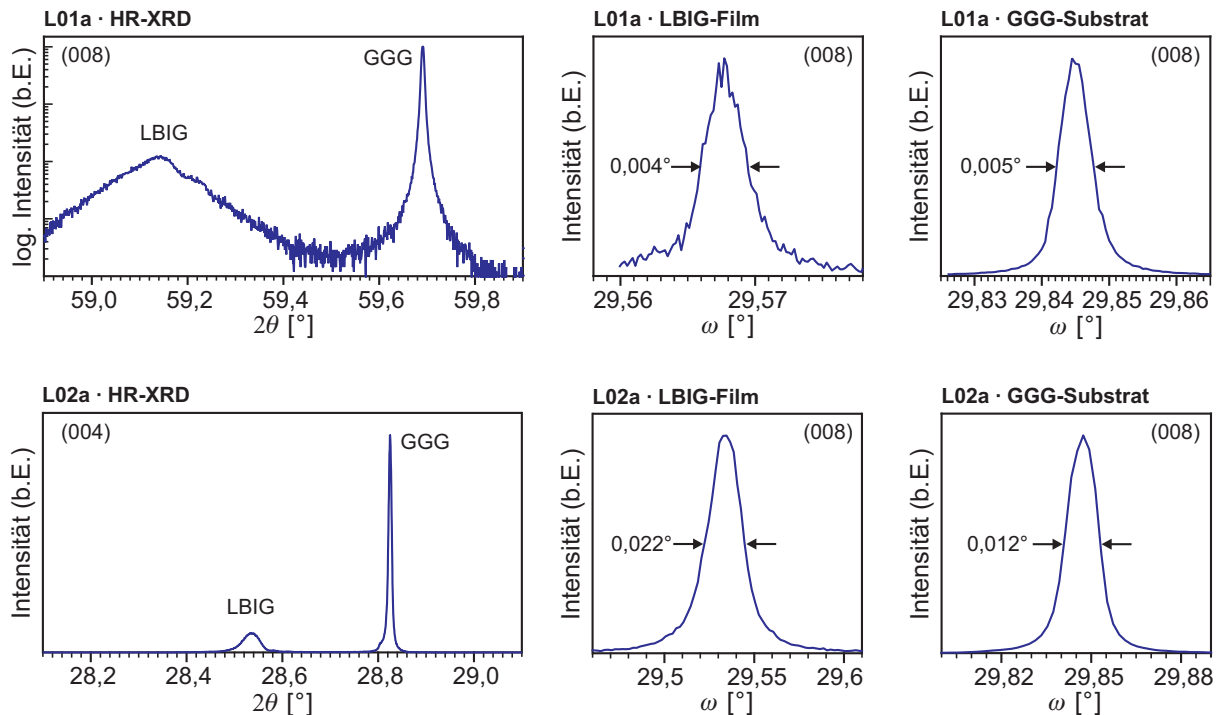


Abbildung 5.6: HR-XRD-Diffraktogramme der Proben L01a und L02a: Für beide Proben ist jeweils ein θ - 2θ -Diagramm, sowie ein ω -Scan des (008)-LBIG- und des (008)-GGG-Substratreflexes gezeigt. Die Halbwertsbreiten der Rockingkurven sind in den Diagrammen angegeben. Die Diffraktogramme wurden in 4-fach-Ge-Monochromator-Geometrie aufgenommen.

einer Polfigur des (444)-LBIG-Pols von Probe L01a. Es sind ferner noch das zugehörige θ - 2θ -Diagramm (Abb. 5.5 d) und ein χ -Scan (Abb. 5.5 c) über einen der vier sichtbaren (444)-Pole gezeigt. Die Abbildung 5.5 b enthält zwei ϕ -Scans, über den GGG-Substratreflex (rot) und den zugehörigen Filmreflex (blau). Das Maximum liegt bei beiden an derselben Winkelposition. Die Formen der Messkurven unterscheiden sich teilweise deutlich. Das ist messtechnisch bedingt, denn die Kurvenform der Reflexe ändert sich allein durch Verwendung von Blenden verschiedener Schlitzbreite im D5000-Diffraktometer.

Durch die vorgestellten Röntgenuntersuchungen ist ein epitaktisches Wachstum der LBIG-Filme eindeutig nachgewiesen. Eine genauere Untersuchung der kristallinen Qualität der Schichten erfolgte mittels HR-XRD.

Abbildung 5.6 zeigt Hochauflösungsröntgendiffraktogramme der Proben L01a und L02a aus der LBIG-Temperaturreihe. Es sind jeweils ein θ - 2θ -Spektrum und Rockingkurven von Schicht- und Substratreflex dargestellt. Die hohe kristalline Qualität der Schichten kann aus den geringen Halbwertsbreiten der Rockingkurven abgelesen werden, die für die (008)-Reflexe typischerweise unter $0,03^\circ$ liegen. Im Fall der Probe L01a hat die Rockingkurve des LBIG-Films sogar dieselbe Halbwertsbreite wie die des Substrats.

Durch Hochauflösungsröntgen ist es auch möglich, Mehrfachreflexe vom LBIG-Film oh-

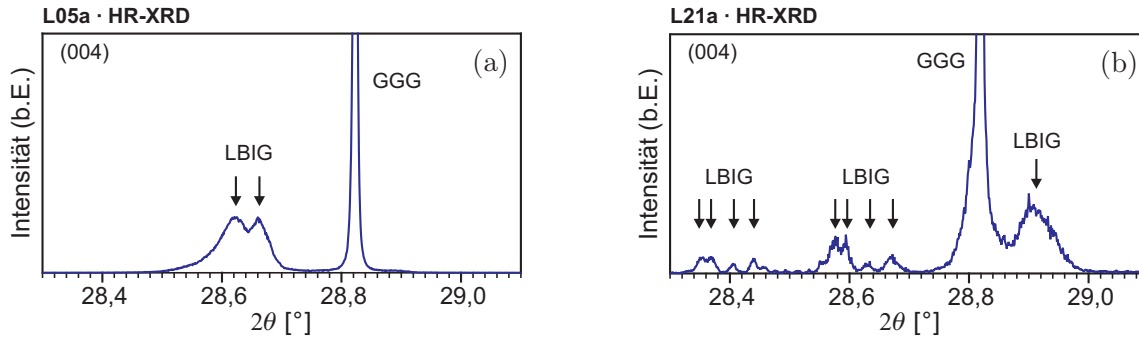


Abbildung 5.7: HR- θ -2 θ -Spektren der Proben L05a und L21a: Bei Probe L05a (a) erkennt man links neben dem intensiven GGG-Substratreflex zwei LBIG-Filmreflexe. Im Diffraktogramm von Probe L21a (b) zeigen sich hingegen mindestens neun diskrete Filmreflexe, von denen einer rechts vom Substratreflex liegt.

ne störende Nebenreflexe durch $\text{Cu}_{K\alpha 2}$ -Strahlung aufzulösen. Aus ihren Positionen kann direkt auf die zugehörige Gitterkonstante geschlossen werden. Beispiele hierzu sind in Abbildung 5.7 in Form von HR- θ -2 θ -Scans der Proben L05a und L21a dargestellt. Probe L05a (Abb. 5.7 a) zeigt zwei Filmreflexe, die sehr dicht beieinander liegen. Ein besonders extremer Fall findet sich bei Probe L21a (Abb. 5.7 b). Hier erkennt man mindestens neun Schichtreflexe, deren Positionen zudem stark variieren. Ein LBIG-Reflex liegt sogar rechts vom Substratreflex.

Wie bereits im Abschnitt zuvor erwähnt wurde, ergeben sich diese Vielfachreflexe durch einen stöchiometrisch inhomogenen Schichtaufbau. Die Stöchiometrie der Schichten wurde durch RBS-Analysen bestimmt, die im Folgenden genauer beschrieben werden.

5.5 RBS-Analyse

Die RBS-Analysen der LBIG-Schichten dienen in dieser Arbeit zur Bestimmung der Stöchiometrie und der Schichtdicke.

Zur Erläuterung der RBS-Analyse bei LBIG-Filmen sind in Abbildung 5.8 zwei RBS-Spektren, exemplarisch für die Proben L03a (Abb. 5.8 a) und L03b (Abb. 5.8 b), wiedergegeben. Die beiden Proben wurden simultan beschichtet. L03b ist die Si-Referenzprobe zum LBIG-Film auf Probe L03a. Das gemessene Spektrum ist in den Diagrammen als farbige Fläche eingezeichnet. Das Ergebnis der SIMNRA-Software-Simulation ist schwarz gepunktet wiedergegeben. Zum besseren Verständnis der Spektren sind zusätzlich die Anteile der einzelnen Elemente separat angegeben.

Beide RBS-Spektren sind aufgrund der Vielzahl der enthaltenen Elemente schwierig zu interpretieren. Für die Analyse ergeben sich dabei mehrere Probleme. Aufgrund ihrer ähnlich hohen Elementmassen überlagern sich die Signale von Bi und Lu bereits ab

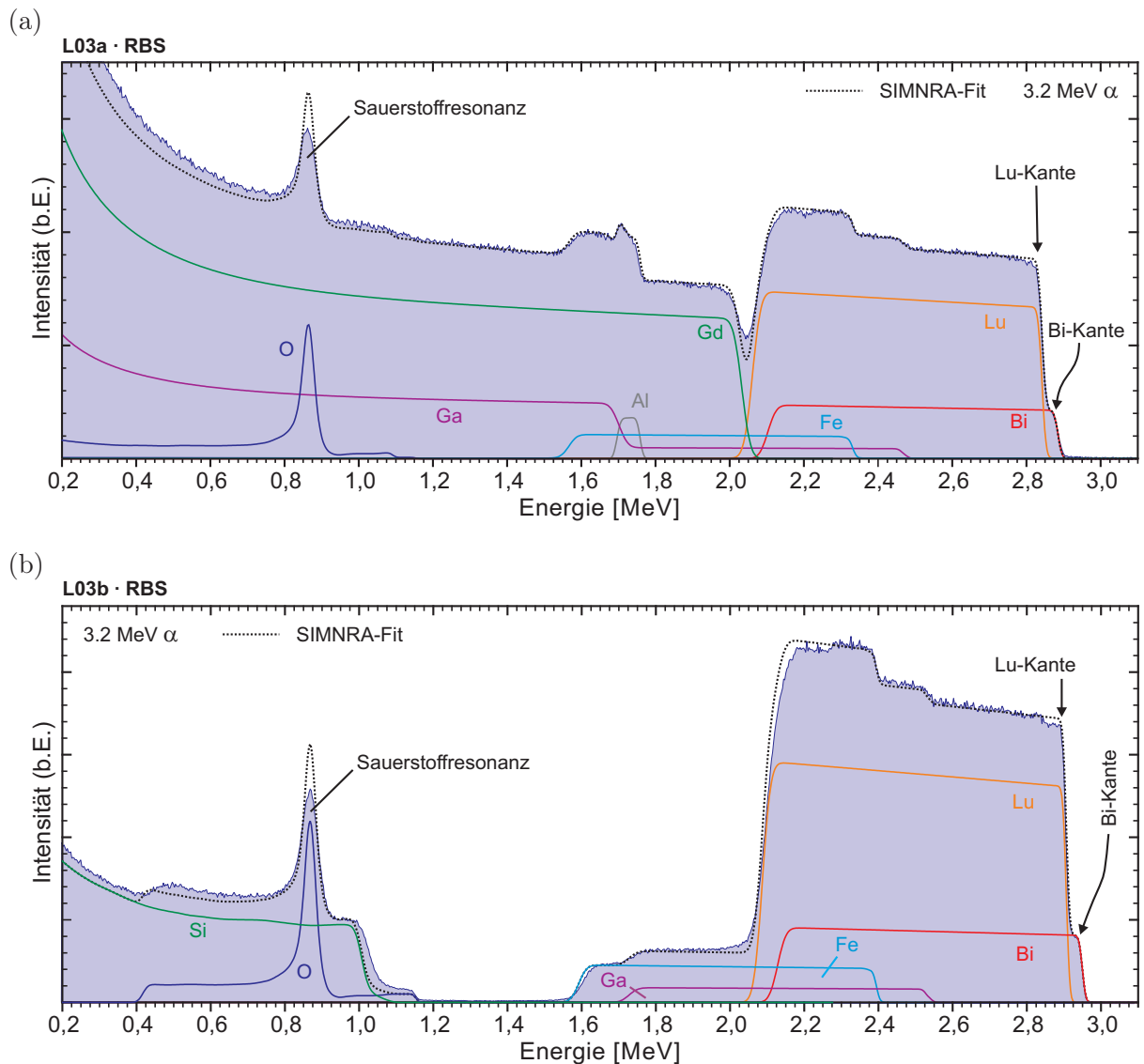


Abbildung 5.8: RBS-Spektren der Proben L03a (a) und L03b (b): Die Spektren wurden mit α -Teilchen (He^{++}) der Energie 3,2 MeV aufgenommen. Die Fläche unter den gemessenen Spektren ist blau eingefärbt. Die gepunktete Linie zeigt das Ergebnis der SIMNRA-Software-Anpassung. Die Beiträge der einzelnen Elemente Bi, Lu, Ga, Fe, Gd, Al, Si und O zum Gesamtspektrum sind farblich unterschieden, separat eingezeichnet. Schaubild (a) zeigt das Spektrum von Probe L03a. Hier überlagern sich teilweise die Signale von Schicht und Substrat. Im Spektrum der Referenzprobe L03b auf einem Si-Substrat in Diagramm (b) sind, vom Sauerstoffsignal abgesehen, Schicht- und Substratsignal klar getrennt. In beiden Spektren tritt der Sauerstoff nur durch eine ausgeprägte Resonanz deutlich in Erscheinung.

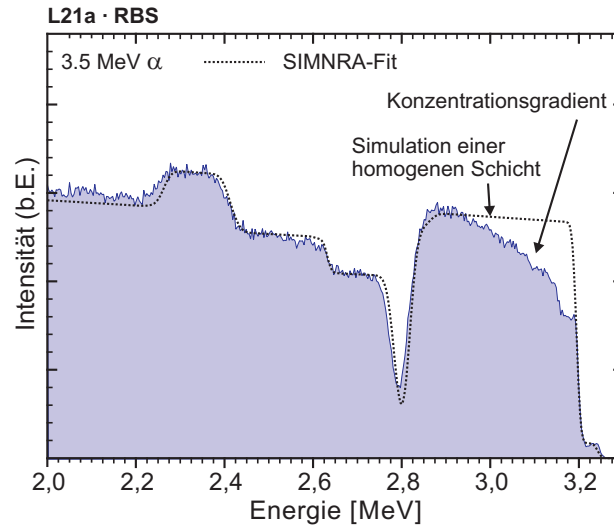


Abbildung 5.9: RBS-Spektrum der Probe L21a: Durch einen Konzentrationsgradienten in der Bi- bzw. Lu-Konzentration lässt sich das Spektrum nicht mit der Annahme einer einfachen homogenen Schicht beschreiben.

Schichtdicken von wenigen Nanometern. Der exakte Bi- und Lu-Gehalt kann so nur durch Auswertung der schmalen Stufe zwischen der Bi- und Lu-Kante (vgl. Pfeile in Abb. 5.8) und unter Annahme einer über die gesamte Schichtdicke homogenen Stöchiometrie bestimmt werden. Gibt es hier Variationen, so sind diese aus einem einzelnen Spektrum nicht bestimmbar³. Dieses Problem ist in Abbildung 5.9 am Beispiel des RBS-Spektrums von Probe L21a illustriert. Diese Probe, die schon durch eine Vielzahl von Reflexen im Röntgendiffraktogramm aufgefallen war, zeigt eine ausgeprägte Variation der Bi- und Lu-Stöchiometrie im Schichtaufbau. Dadurch weicht das gemessene Spektrum deutlich von der Simulation einer homogenen LBIG-Schicht ab. Ein weiteres Problem liegt in der geringen Signalstärke des Sauerstoffs, die dazu führt, dass der Sauerstoffgehalt der Schicht praktisch nicht bestimmbar ist. Deutlich sichtbar wird das Sauerstoffsignal in den Spektren nur, da die Primärenergie der α -Teilchen mit 3,2 MeV gerade so gewählt wurde, dass eine Sauerstoffresonanz angeregt wird. Diese äußert sich in einer scharf begrenzten Überhöhung des Signals, die auf einem Anstieg des Streuquerschnitts beruht (vgl. Abb. 5.8). Beim Vergleich der Spektren von LBIG-Film auf GGG (Abb. 5.8 a) und Referenzprobe auf Silizium (Abb. 5.8 b) fällt auf, dass sich, zusätzlich zu den bereits erwähnten Problemen, auf GGG Signalanteile von Schicht und Substrat überlagern. Diese Überlagerung tritt bei der Referenzprobe nicht auf, weshalb zur Bestimmung der Stöchiometrie auch auf diese zurückgegriffen wird. Da sich auf den Siliziumsubstraten der Referenzproben keine Granatphase bildet, wird die Sauerstoffkonzentration hier wahrscheinlich nicht mit der

³Es gibt die RBS-Analysesoftware *IBA DataFurnace* [81], mit der theoretisch, durch Messung bei verschiedenen Energien und unter verschiedenen Streuwinkeln, eine solche Bestimmung möglich sein soll. Im Fall der hier untersuchten LBIG-Schichten, konnte jedoch aufgrund der zahlreichen Elemente in der Schicht kein brauchbares Ergebnis erreicht werden.

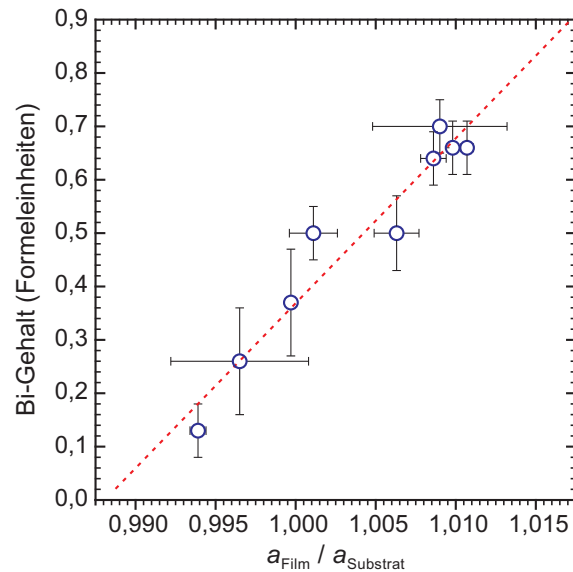


Abbildung 5.10: Abhängigkeit der Gitterkonstanten des LBIG-Films vom Bi-Gehalt: Es ist der Bi-Gehalt in Formeleinheiten gegen die relative Gitterkonstante $a_{\text{Film}}/a_{\text{Substrat}}$ für neun verschiedene LBIG-Filme auf GGG001-Substraten aufgetragen. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang. Die eingezeichnete Ausgleichsgerade hat eine Steigung von 31 ± 3 .

LBIG-Schicht übereinstimmen. Dies ist jedoch nicht weiter problematisch, da sie sich sowieso kaum aus den Spektren bestimmen lässt. Die Sauerstoffkonzentration wird deshalb meist mit zwölf Formeleinheiten als fest angenommen.

Die Ergebnisse der RBS-Analysen sind zusammen mit weiteren Resultaten in Tabelle 5.2 wiedergegeben, wobei die ermittelten Schichtstöchiometrien in Form einer Summenformel angegeben sind.

Aus der Kombination von RBS-Analysen und HR-XRD-Messungen wurde für neun LBIG-Schichten mit vergleichsweise homogenen Schichtzusammensetzungen die Abhängigkeit der Gitterkonstanten a_{Film} vom Bi-Gehalt bestimmt. Trägt man diesen in Formeleinheiten gegen die auf das Substrat bezogene Gitterkonstante des Films $a_{\text{Film}}/a_{\text{Substrat}}$ auf, so ergibt sich das in Abbildung 5.10 dargestellte Diagramm. Die Bestimmung von a_{Film} erfolgte über die Braggsche Beziehung aus den Positionen der Beugungsreflexe in hochauflösenden θ - 2θ -Diffraktogrammen. Bei Schichten mit mehreren Filmreflexen wurde für jeden einzelnen Reflex die zugehörige Gitterkonstante bestimmt, und anschließend über die stärksten Filmreflexe gemittelt, wobei eine Gewichtung nach der integralen Intensität der Reflexe erfolgte. Die resultierenden Mittelwerte und zugehörigen Standardabweichungen ergeben dann die Werte mit Fehlerbalken für a_{Film} in Abbildung 5.10. Die Fehlerbalken für den Bi-Gehalt resultieren aus der Mittelung über mehrere RBS-Analysen bzw. Auswertungen derselben Probe, wobei sowohl die Schicht, als auch ihre Referenzprobe auf Silizium Verwendung fanden. Wegen den erwähnten Problemen bei der RBS-Auswertung wurde zudem ein Mindestfehler von $\pm 10\%$ für den Bi-Gehalt angenommen.

Die erhaltenen Wertepaare liegen auf einer Geraden mit der Steigung 31 ± 3 . Der hier beobachtete lineare Zusammenhang zwischen Bismutgehalt und Gitterkonstante steht im Einklang mit der in Kapitel 2.2 dargestellten Vegardschen Regel. Mit zunehmender Konzentration der großen Bi^{3+} -Ionen erhöht sich die Gitterkonstante des gebildeten Granaten.

5.6 Untersuchung mit TEM und RHEED

Aus Probe L01a konnte ein Querschnitts-TEM-Präparat zur genaueren Untersuchung ihrer Mikrostruktur gewonnen werden. Die TEM-Untersuchung dieser Probe bestätigt das epitaktische Wachstum des LBIG-Films auf dem GGG001-Substrat.

Abbildung 5.11 zeigt zwei TEM-Hellfeld-Aufnahmen der LBIG-Schicht auf Probe L01a. Die Schicht ist über weite Bereiche frei von Fehlern. Sie hat eine glatte Oberfläche mit gelegentlichen kleinen Ausbuchtungen und zeigt einen scharfen Übergang zum Substrat. Der wolkenartige Kontrast in der Schicht entsteht durch Verspannungen, aufgrund der Gitterfehlpassung zum Substrat. Einer der wenigen sichtbaren Fehler in der Schicht ist in Abbildung 5.11 b dargestellt. Der Defekt hat seinen Ursprung im markierten Bereich an der Grenze zum Substrat und setzt sich von dort aus bis zur Filmoberfläche fort, an der man deutlich drei Korngrenzen erkennt. Ein Beugungsbild dieses, den Defekt enthaltenden Bereichs ist in Abbildung 5.11 c wiedergegeben. Vergleicht man es mit der Beugungsaufnahme eines ungestörten Ausschnitts der Schicht, wie sie z. B. in Abbildung 5.12 d gezeigt ist, so erkennt man zusätzliche Reflexe, die vom Defekt stammen. Auch ein Ring im zentralen Bereich des Beugungsbildes, durch rote Pfeile markiert, fällt auf. Zur besseren Orientierung wurde das Beugungsbild eingefärbt, so dass die Reflexe vom ungestörten Bereich blau erscheinen, die durch den Defekt verursachten jedoch schwarz. Substratreflexe wurden ferner durch gepunktete blaue Kreise optisch hervorgehoben.

Abbildung 5.12 a enthält eine die gesamte Dicke des Films abdeckende Aufnahme. Der sichtbare Abschnitt ist frei von Defekten. An der Oberfläche der Schicht, rechts unten im Bild, ist eine kleine Ausbuchtung der Oberfläche erkennbar, wie sie an einigen Stellen des Films gelegentlich beobachtbar sind. Diese Hügel sind wahrscheinlich bei der Präparation der TEM-Probe entstanden. In Abbildung 5.12 b ist eine hochauflösende TEM-Aufnahme vom Interface zwischen GGG-Substrat und LBIG-Film dargestellt, welche im (110)-Pol der Probe aufgenommen wurde. Hier erscheint der Film etwas dunkler als das Substrat, da er, im Vergleich zu diesem, einen höheren Anteil schwerer Elemente enthält. Deutlich ist das glatte und fehlerfreie Interface erkennbar. Die sichtbare periodische Struktur des Substrats wird nahtlos vom Film übernommen, was die vorliegende Epitaxie eindrucksvoll belegt. Dies wird auch aus der in Abbildung 5.12 c gezeigten TEM-Beugungsaufnahme deutlich, deren zentraler Teil zudem vergrößert und mit Indizierung der sichtbaren Reflexe dargestellt ist (Abb. 5.12 c). In diesem Beugungsbild ist zu etwa gleichen Teilen Intensität von Schicht und Substrat überlagert. Wegen der sehr geringen Gitterfehlpassung von unter 1 % liegen die beiden Beugungsbilder bei perfekter Epitaxie jedoch untrennbar

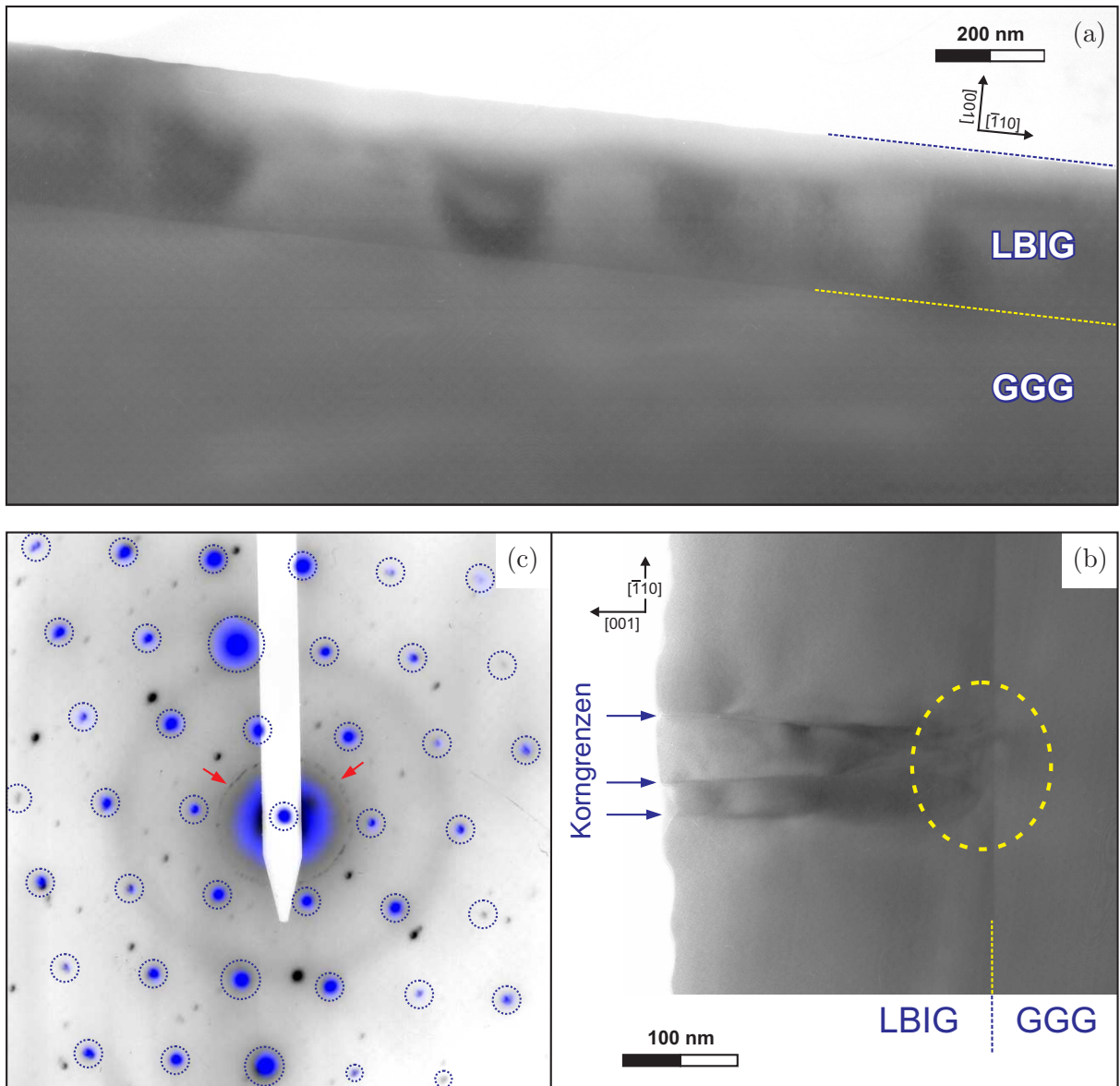


Abbildung 5.11: TEM-Hellfeld-Aufnahmen der 0,28 μm dicken LBIG-Schicht auf GGG001-Substrat der Probe L01a: (a) zeigt den für die untersuchte Schicht typischen Fall einer fehlerfreien LBIG-Schicht homogener Dicke, ohne Fehlstellen, Korngrenzen oder andere sichtbare Defekte. In Bild (b) erkennt man einen der wenigen Defekte dieses Films. Sein Ursprung liegt am Interface zum Substrat, hervorgehoben durch das gestrichelte Oval. Das eingefärbte Beugungsbild in (c) zeigt, neben den intensiven und durch Kreise markierten Reflexen des fehlerfreien Films und Substrats (blau), zusätzliche Reflexe durch die Fehlstelle (schwarz). Ferner ist ein durch zwei Pfeile markierter Ring erkennbar.

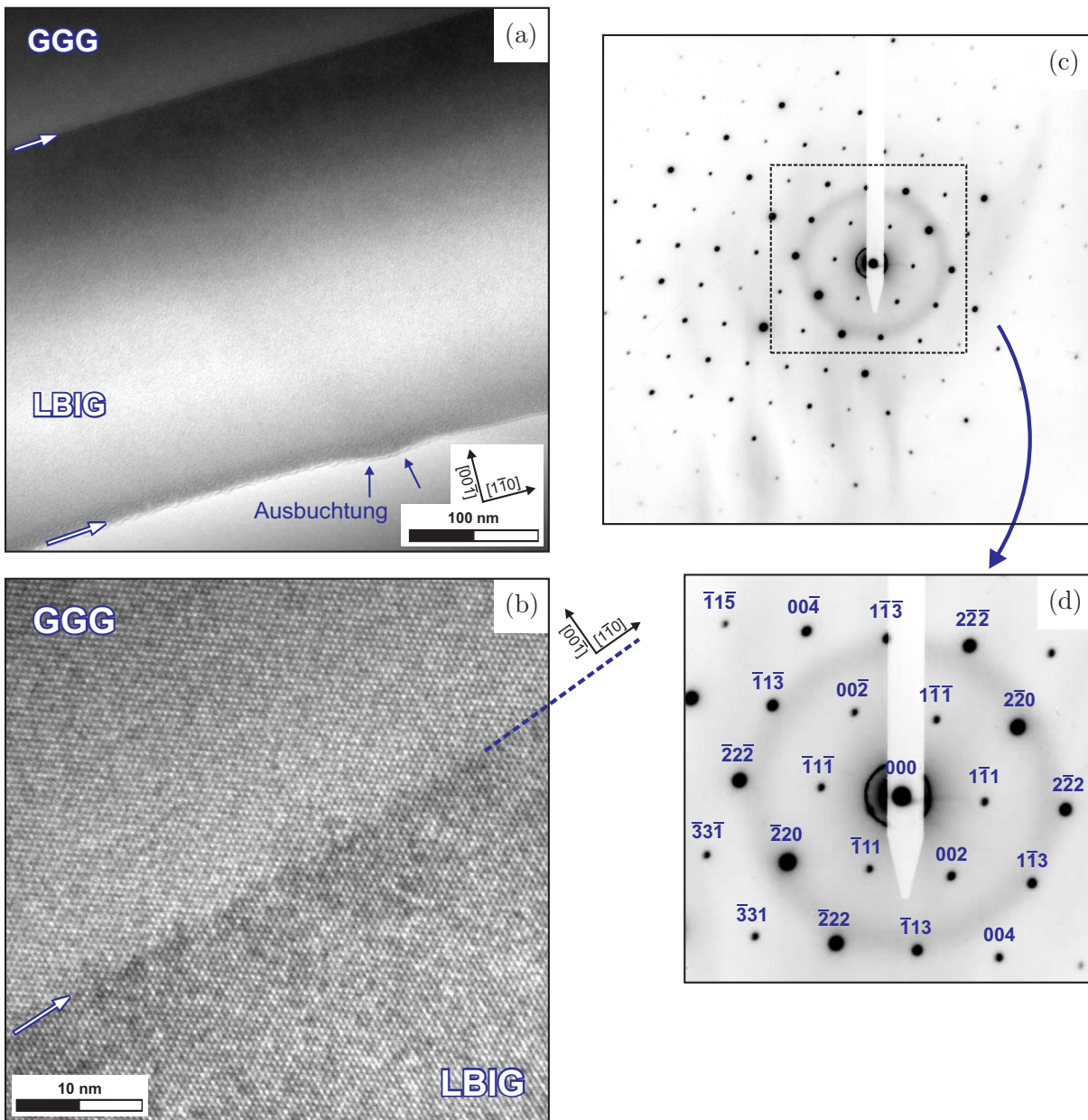


Abbildung 5.12: TEM-Aufnahmen der LBIG-Schicht von Probe L01a: Die Aufnahme (a) gibt eine Übersicht über die 0,28 μm dicke Schicht. Ihre Oberfläche ist durch einen Pfeil markiert. Der Übergang zum GGG001-Substrat liegt in der linken oberen Ecke der Aufnahme. Es sind keinerlei Fehlstellen erkennbar. Die HR-TEM Aufnahme in (b) zeigt das Interface zwischen Substrat und Schicht in Hochauflösung parallel zur $[110]$ -Zonenachse. Das fehlerfreie epitaktische Interface ist gut zu erkennen (Pfeil). Die LBIG-Schicht in der unteren Bildhälfte erscheint dunkler als das Substrat. In (c) und (d) sind das zugehörige TEM-Beugungsbild und eine Vergrößerung des Zentralbereichs mit Indizierung der einzelnen Reflexe abgebildet. Das Beugungsbild entsteht dabei aus einer Überlagerung von Schicht- und Substratreflexen, die jedoch wegen der geringen Gitterfehlanpassung in der Aufnahme zusammenfallen.

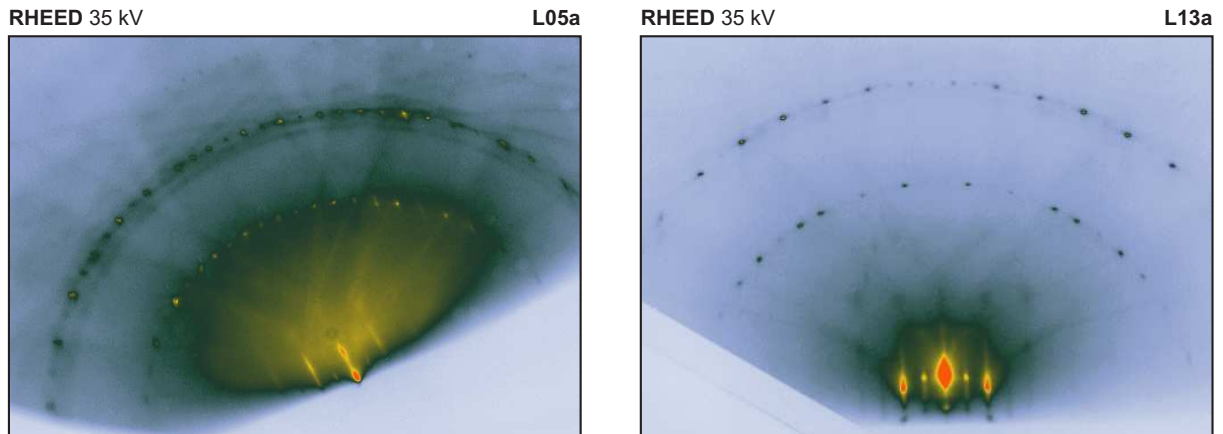


Abbildung 5.13: RHEED-Beugungsbilder der Oberfläche der LBIG-Filme der Proben L05a (links) und L13a (rechts): Die Energie des Primärstrahls betrug 35 keV. Der Blick der RHEED-Kamera liegt in $[110]$ -Richtung.

übereinander. Das Beugungsbild zeigt das für eine in $[110]$ -Richtung durchstrahlte Probe kubischer Kristallstruktur erwartete Muster.

Die in den TEM-Aufnahmen sichtbare glatte Oberfläche der LBIG-Schicht wird durch RHEED-Beugungsbilder bestätigt. Abbildung 5.13 stellt exemplarisch RHEED-Aufnahmen der epitaktischen LBIG-Filme der Proben L05a und L13a dar, die auf GGG001-Substraten gewachsen wurden. Die RHEED-Beugungsmuster zeigen hier scharfe, auf Lauekreisen liegende Punkte. Auf dem Lauekreis nullter Ordnung erkennt man klar definierte Streaks, die beim Film L05a zudem eine Teilung zeigen. Das beobachtete RHEED-Beugungsmuster entspricht somit weitgehend dem einer glatten Kristalloberfläche und unterscheidet sich kaum von einem unbeschichteten GGG001-Substrat. Die bei einigen Schichten auftretende Teilung der Streaks deutet auf eine gewisse Stufung bzw. leichte Rauigkeit der Oberfläche hin. Die RHEED-Muster der LBIG-Schichtoberflächen unterscheiden sich deutlich von denen der BIG-Filme, wie sie später in Kapitel 7 dieser Arbeit vorgestellt werden.

5.7 Magnetooptische Eigenschaften

Die hergestellten LBIG-Filme zeigen nur eine sehr geringe Faradaydrehung, die zudem einer starken Streuung zwischen den einzelnen Filmen unterliegt. Die Faradaydrehung der Filme liegt in derselben Größenordnung wie die Drehung der verwendeten GGG-Substrate. Dies liegt daran, dass die Substrate mit einer Dicke von 0,5 mm etwa drei Größenordnungen dicker als die Filme sind. Deshalb wurde die Faradaydrehung der verwendeten Substrate separat gemessen und von den Messungen der Filme abgezogen.

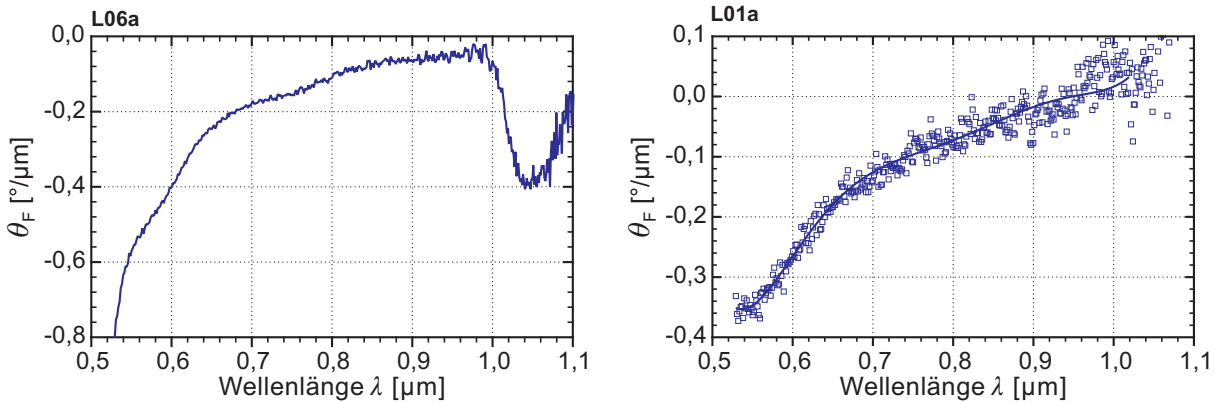


Abbildung 5.14: Darstellung des spektralen Verlaufs der spezifischen Faradaydrehung $\theta_F(\lambda)$ der Proben L06a (links) und L01a (rechts).

Abbildung 5.14 zeigt Spektren der spezifischen Faradaydrehung $\theta_F(\lambda)$ der beiden Proben L06a und L01a. Diese beiden Filme zeigen den für LBIG-Schichten typischen spektralen Verlauf mit einem Anstieg von θ_F hin zu einem um $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$ liegenden Maximum. Bei einigen Filmen, wie hier am Beispiel von L06a gezeigt, wird auch ein Maximum der Drehung im Bereich über $1 \mu\text{m}$ beobachtet. Die Absolutwerte der spezifischen Faradaydrehung sind hier wegen Unsicherheiten bei der Messung der Filmdicke und der geringen Gesamtdrehung der Schichten nicht genau bestimmbar. Für die Proben, die bei Fertigstellung des Faradaymessplatzes noch verfügbar waren, wurde θ_F bestimmt, und das Ergebnis in Tabelle 5.2 zusammen mit den übrigen Probendaten angegeben. In dieser Tabelle ist die betragsmäßig größte beobachtete Faradaydrehung im untersuchten Wellenlängenbereich angegeben, die für alle Filme am kurzwelligen Ende des Spektrums bei $\lambda = 0,53 \mu\text{m}$ liegt.

Erstaunlich ist, dass auch Filme, bei denen die Röntgenuntersuchung keine Anzeichen eines epitaktischen LBIG-Films erkennen lässt, durchaus eine relativ hohe Faradaydrehung zeigen können. Dies ist beispielsweise bei Probe L06a der Fall. Der Grund für diesen Effekt wurde nicht näher untersucht, er könnte aber in einer polykristallinen Filmstruktur zu suchen sein.

5.8 Ergebnisse und Zusammenfassung

Es wurden LBIG-Filme auf GGG001-Substraten unter Verwendung des PLD-Verfahrens abgeschieden. Ihre Charakterisierung erfolgte mittels (HR-)XRD, RBS, TEM, RHEED und durch Messung der spezifischen Faradaydrehung.

Bei der Optimierung der Depositionsparameter zeigte sich, dass die LBIG-Filme in einem Temperaturbereich von 680–800 °C epitaktisch aufwachsen. Bei niedrigeren Temperaturen konnten keine Röntgenreflexe vom Film mehr beobachtet werden. Höhere Temperaturen waren aus technischen Gründen nicht erreichbar. Die Röntgenreflexe der einzelnen LBIG-Filme haben teilweise sehr unterschiedliche Formen. Es treten verbreiterte oder Mehrfachreflexe auf, die wahrscheinlich durch Variationen der Stöchiometrie innerhalb des Films hervorgerufen werden. Die Gitterkonstante der LBIG-Filme steigt mit zunehmendem Bismutgehalt. Dies wurde durch RBS-Messungen der Stöchiometrie und HR-XRD-Messungen der Gitterkonstante bestätigt. Es zeigte sich bei den RBS-Untersuchungen, dass ein gleichmäßiger stöchiometrischer Übertrag von Targetmaterial auf den LBIG-Film nicht gegeben ist. Insbesondere die Bismutkonzentration variiert stark zwischen den einzelnen Filmen und teilweise auch innerhalb eines Films.

RHEED-Beugungsbilder von Oberflächen fertig gewachsener LBIG-Schichten deuten auf eine glatte Oberfläche hin. Dies wurde durch TEM-Untersuchungen an einem ausgewählten Film bestätigt. Hier zeigte sich ein nahezu fehlerfrei gewachsener epitaktischer einkristalliner Film.

Die spezifische Faradaydrehung θ_F der LBIG-Filme ist mit $|\theta_F| < 1 \frac{\circ}{\mu\text{m}}$ gering. Es fiel auf, dass auch Filme den Faradayeffekt zeigten, die keine Schichtreflexe im Röntgenspektrum aufwiesen, ein Umstand, der noch weiterer Untersuchung bedarf.

Kapitel 6

Epitaktische BIG-Filme

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Deposition von epitaktischen Bismuteisengranatfilmen ($\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, BIG) auf GGG-Substraten vorgestellt.

Ein Großteil davon basiert auf Versuchen, die im Rahmen einer Masterarbeit [132] und einer Diplomarbeit [136] erfolgten. Teile der Ergebnisse dieses Kapitels wurden in [134,135] veröffentlicht.

6.1 BIG-Targetsynthese

Die Deposition der BIG-Filme in dieser Arbeit erfolgte durch Laserablation von oxidischen Sintertargets, die mittels Festkörpersynthese hergestellt wurden. Die Eigenschaften des Targets, z. B. Stöchiometrie, Dichte und Homogenität, sind für die Qualität der entstehenden Filme von entscheidender Bedeutung. Im Gegensatz zur LBIG-Filmsynthese stand kein kommerzielles Target zur Verfügung. Dieser Abschnitt beschreibt deshalb detailliert die Herstellung der eingesetzten Targets.

Das Ausgangsmaterial zur Herstellung der BIG-Targets bilden feinkörnige Pulver der Oxide Fe_2O_3 ¹ und Bi_2O_3 ². Diese werden abgewogen und im Verhältnis der gewünschten Stöchiometrie durch gründliches Mörsern gemischt. Um die korrekte Stöchiometrie zur

¹99,5 %, Firma *Alfa Aesar*

²99,8 %, Firma *Chempur*

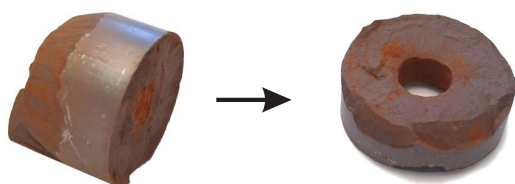


Abbildung 6.1: Oxidisches BIG-Zylindertarget nach dem Sintern: (links) vor dem Bohren, (rechts) nach dem Bohren.

oxidische Targets	Name	m(Bi ₂ O ₃)	m(Fe ₂ O ₃)	c _{Bi} /c _{Fe}	Form
Fe-überstöchiometrisch	TR4F	34,96 g	21,96 g	0,546	Z
stöchiometrisch	TH1S	37,59 g	21,48 g	0,600	Z
	TT1S	doppelt gesintert		0,60	T
	TT2S	doppelt gesintert		0,60	T
	TR9S	139,83 g	79,66 g	0,602	Z
Bi-überstöchiometrisch	TR7B	29,94 g	15,40 g	0,666	Z
metallische Targets	Name	m(Bi)	m(Fe)	c _{Bi} /c _{Fe}	Typ
stöchiometrisch	TR3S	62,69 g	27,93 g	0,600	Z

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der zur BIG-Herstellung benutzten Targets: Es sind die bei der Herstellung benutzten Einwaagen an Ausgangsmaterial und das resultierende Bi/Fe-Verhältnis $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ angegeben. Die alternative Angabe „doppelt gesintert“ bedeutet, dass das fertige Target zermörsert und ein zweites Mal gesintert wurde. Es wird ferner zwischen Zylindertargets (Z) und Tablettentargets (T) unterschieden.

Synthese von Bi₃Fe₅O₁₂ zu erhalten, ist ein Verhältnis von Bismut- zu Eisenatomen von $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}} = 3/5 = 0,60$ nötig. Das vermengte feine Pulvergemisch wird in eine zylindrische Pressform mit einem Durchmesser von 2 cm gefüllt und dort mit einer Last zwischen 2 t und 5 t gepresst. Die fertigen Presslinge sind mechanisch spröde und brechen sehr leicht. Nach dem Herausdrücken aus der Pressform haben die zylinderförmigen Rohlinge Höhen zwischen 1,5 cm und 3 cm. Unter Umgebungsatmosphäre werden die Presslinge bei 800 °C für 6–10 Stunden gesintert. Höhere Sintertemperaturen sind nicht sinnvoll, da Bi₂O₃ bereits bei 820 °C zu schmelzen beginnt. Um eine noch homogenere Zusammensetzung zu erreichen, kann das Target nach dem Sintern wieder zermörsert und dann erneut gepresst und gesintert werden. Je nach verwendeter Targethalterung (vgl. auch Abschn. 4.2 und 6.6) musste bei einigen Targets nach der Präparation noch eine zentrische Bohrung mit 6 mm Durchmesser gesetzt werden. Beim Bohren zerbrechen die Targets aber sehr leicht. Deshalb wurden sie teilweise auch, ohne Bohren, seitlich an einen speziellen Halter geklebt. Abbildung 6.1 zeigt ein BIG-Target vor und nach dem Bohren.

Neben den stöchiometrischen BIG-Targets wurden auch Fe- bzw. Bi-überstöchiometrische gefertigt, um den Einfluss der Stöchiometrie auf das Schichtwachstum zu untersuchen. Für die Wachstumsuntersuchungen an BIG in Abschnitt 7.2 wurden zudem auch metallische Targets hergestellt, die aus gepressten Pulvern der Metalle Bismut und Eisen bestehen. Sie werden nicht gesintert und enthalten zunächst keinen Sauerstoff. Zur Bildung von BIG muss dieser während der Ablation aus dem Hintergrundgas zugeführt werden.

Eine Zusammenstellung der Targets enthält Tabelle 6.1. Targets für den „Targethalter 1“, bei denen von der Mantelfläche ablatiert wird, sind in der Tabelle als Zylindertargets „Z“ bezeichnet. Das „T“ bezeichnet dagegen Tablettentargets für den „Targethalter 2“. Hier erfolgt die Ablation von der Stirnfläche der nur maximal 8 mm dicken Tablette.

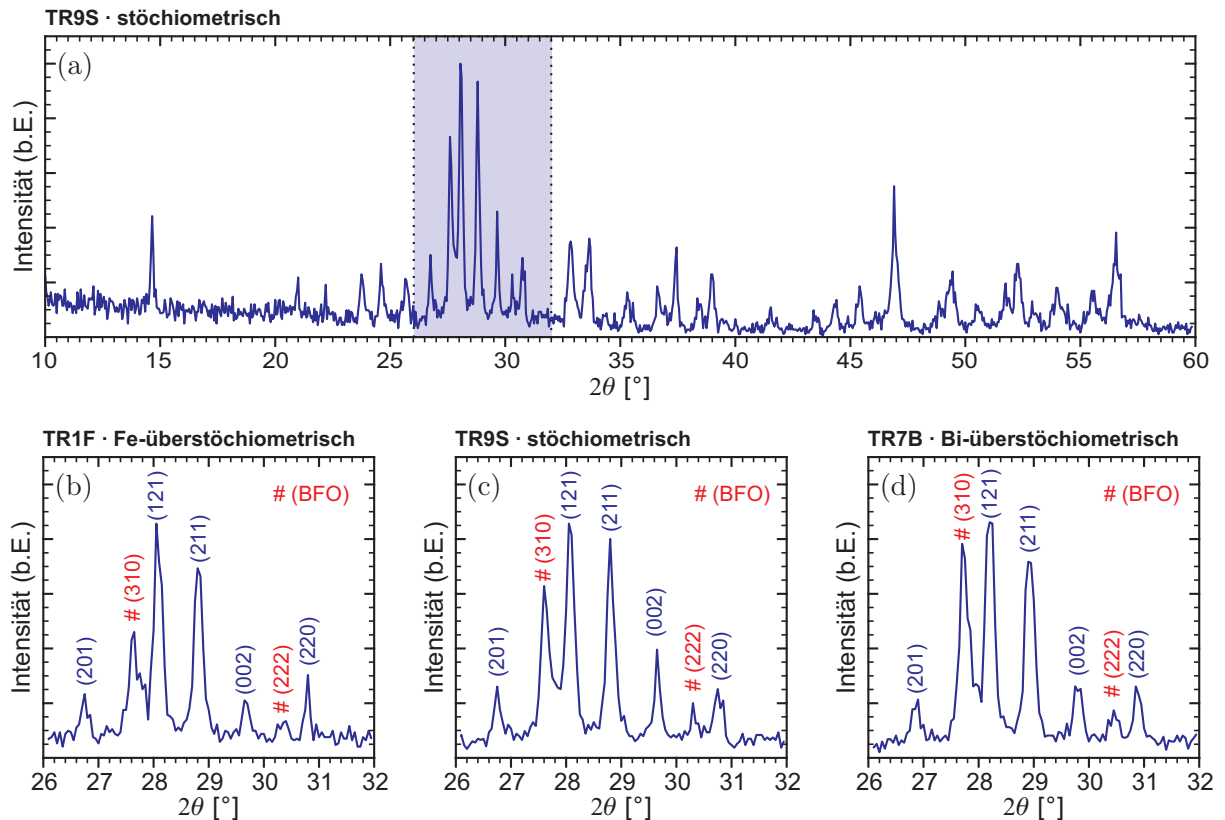


Abbildung 6.2: Vergleich der Pulverdiffraktogramme oxidischer BIG-Targets unterschiedlicher Stöchiometrie nach dem Sintern: (a) zeigt ein Übersichtsspektrum für das stöchiometrische Target TR9S. Der Winkelbereich von $2\theta = 26^\circ$ bis 32° ist in (c) vergrößert gezeigt. Er wird mit den Spektren von zwei weiteren Targets verglichen: (b) Fe-überstöchiometrisches Target TR1F, (d) Bi-überstöchiometrisches Target TR7B. Die mit # markierten, rot indizierten Reflexe sind der BFO-Phase zuzuordnen, die übrigen gehören zu $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

In den oxidischen Targets findet beim Sintern eine chemische Umwandlung der Bestandteile statt. Dies wurde durch die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen bestätigt. In Abbildung 6.2 sind die Diffraktogramme der Targets TR1F, TR9S und TR7B gezeigt. Die hier beobachteten Reflexe lassen sich, durch Vergleich mit Literaturquellen [127, 128], auf die Bildung von mindestens zwei verschiedenen Phasen zurückführen. Bei einer handelt es sich um die Verbindung $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, welche mit $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}} = 2/4 = 0,50$ im Vergleich zu $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ bismutdefizitär ist. Die zweite Phase ist eisendefizitär. Bei ihr handelt es sich vermutlich um $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (BFO). Mit diesen beiden Phasen lassen sich alle auftretenden Reflexe erklären. Man erkennt deutlich, dass der Anteil der BFO-Phase mit zunehmendem Bi-Gehalt der Targets zunimmt, denn ihre Röntgenreflexe gewinnen hier relativ zu den $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ -Reflexen an Intensität.

Nachdem aus hier nicht näher beschriebenen Vorversuchen und Literaturquellen bereits Informationen zu sinnvollen Depositionsparametern vorlagen, wurden zunächst einige Ver-

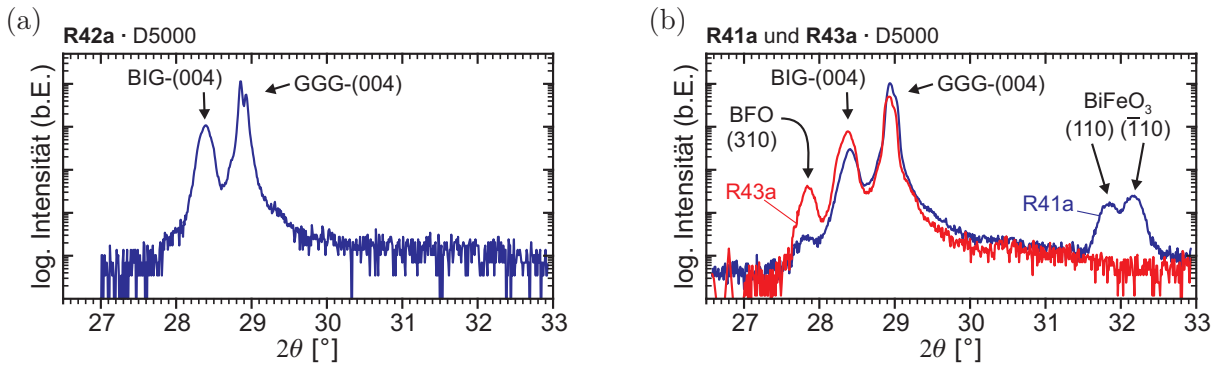


Abbildung 6.3: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Schichten R42a, R41a und R43a: Bei den Filmen R41a und R43a in (b) sind deutliche Anzeichen von Fremdphasen erkennbar, im Spektrum von Probe R42a in (a) hingegen nicht.

suche unternommen, um den Einfluss der Targetstöchiometrie auf die deponierten Schichten zu klären. Diese Versuche werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

6.2 Targetstöchiometrie und erste BIG-Filme

Fe-überstöchiometrisches Target

Name	Substrat	T_P [°C]	E_P [J]	c_{Bi}/c_{Fe}	Filmdicke d	XRD-Phasen
R41a	GGG001	650	1,1	—	—	BIG, BiFeO ₃
R42a	GGG001	600	1,0	0,9	0,31 μm^\dagger	BIG
R43a	GGG001	550	0,9	—	—	BIG, BFO
R44a	GGG001	600	0,8	—	—	BIG, BFO

Schichtdicke aus \dagger RBS-Untersuchung

Tabelle 6.2: Herstellungsparameter der ersten mit dem Fe-überstöchiometrischen Target TR4F deponierten BIG-Filme: Feste Ablationsparameter waren: $N = 18\,000$, $f = 10$ Hz und $p_O = 0,11$ mbar.

In Tabelle 6.2 sind die Filme aufgelistet, die zu ersten Untersuchungen mit dem Fe-überstöchiometrischen Target TR4F hergestellt wurden. Das Target wurde vor jeder Ablation gründlich abgeschliffen, um identische Startbedingungen zu gewährleisten. Die abgegebene Pulszahl war $N = 18\,000$ bei einer Pulsfrequenz $f = 10$ Hz. Es wurde ein Sauerstoffgasdruck von $p_O = 0,11$ mbar bei der Ablation verwendet. Die übrigen Depositionsparameter sind in Tabelle 6.2 angegeben.

Die Charakterisierung der Schichten erfolgte vorwiegend durch Röntgenuntersuchungen, bei denen auf allen Proben epitaktisches BIG gefunden wurde. Probe R42a wurde zudem mittels RBS und im Polarisationsmikroskop untersucht. Sie zeigt eine spezifische Faradaydrehung von $|\theta_F| = 1,4 \frac{\circ}{\mu\text{m}}$ (PM³ bei 40 mT).

In Abbildung 6.3 sind Röntgendiffraktogramme von drei der aufgelisteten Proben dargestellt. Das Spektrum von Probe R42a in Abbildung 6.3 a zeigt nur die BIG-Phase. Ihr Reflex ist, im Vergleich zum Substrat, zu kleineren Winkeln verschoben. Diese Probe wurde bei 600 °C hergestellt. Bei niedrigeren Temperaturen beobachtet man zusätzliche Reflexe in den Röntgenspektren, die sich der bismutreichen BFO-Phase zuordnen lassen. Bei höheren Temperaturen bildet sich zudem die perowskitische Phase BiFeO₃. Dies ist in Abbildung 6.3 b am Beispiel der Diffraktogramme der Proben R41a und R43a dargestellt.

Die Bildung von BiFeO₃ bei der Ablation von BIG-Filmen unter hohen Sauerstoffpartialdrücken wird auch von anderen Gruppen beobachtet [53]. Bei niedrigen Temperaturen scheint mehr Bismut in die Schichten eingebaut zu werden, denn nur hier tritt die bismutreiche BFO-Phase in Erscheinung, obwohl ein Bi-unterstöchiometrisches Target verwendet wurde.

Bi-überstöchiometrisches Target

Name	Substrat	T_P [°C]	E_P [J]	$c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$	Filmdicke d	abgeschl.	XRD-Phasen
R7Ca	GGG001	550	1,1	1,5	0,45 μm^\dagger	✓, neu	BIG, BFO
R7Da	GGG001	600	1,0	0,8	0,26 μm^\dagger	∅	BIG
R7Ea	GGG001	600	0,9	1,1	0,36 μm^\dagger	✓	BIG, BFO

Schichtdicke aus [†] RBS-Untersuchung

Tabelle 6.3: Herstellungsparameter der ersten BIG-Filme mit Bi-überstöchiometrischem Target TR7B: Die abgegebene Pulszahl betrug $N = 18000$ bei einer Pulsfrequenz $f = 10$ Hz. Es wurde ein Sauerstoffgasdruck von $p_O = 0,10$ mbar bei der Ablation verwendet. Die Spalte „abgeschl.“ gibt an, ob das Target vor der Ablation geschliffen wurde.

In Tabelle 6.3 sind die zu ersten Untersuchungen mit dem Bi-überstöchiometrischen Target TR7B hergestellten Proben aufgelistet.

Die Charakterisierung der Schichten erfolgte wiederum durch XRD, RBS und im Polarisationsmikroskop. Die Proben dieser Reihe zeigen spezifische Faradaydrehungen im Bereich von $|\theta_F| = 1,6 \frac{\circ}{\mu\text{m}}$ bis $1,8 \frac{\circ}{\mu\text{m}}$ (PM bei 40 mT, nach [132]).

³Die magnetooptische Charakterisierung der in diesem Abschnitt vorgestellten Proben erfolgte nicht mit dem in Abschnitt 3.7 beschriebenen Faradaymessplatz. Die spezifische Faradaydrehung wurde in einem Polarisationsmikroskop (PM) nach einem in [132, 134] beschriebenen Verfahren bestimmt. Da dort nur eine maximale magnetische Flussdichte von 40 mT erreicht wird, und außerdem keine wellenlängen-aufgelöste Messung erfolgt, sind die erhaltenen Werte nicht direkt mit den in folgenden Abschnitten angegebenen Messungen im Faradaymessplatz vergleichbar.

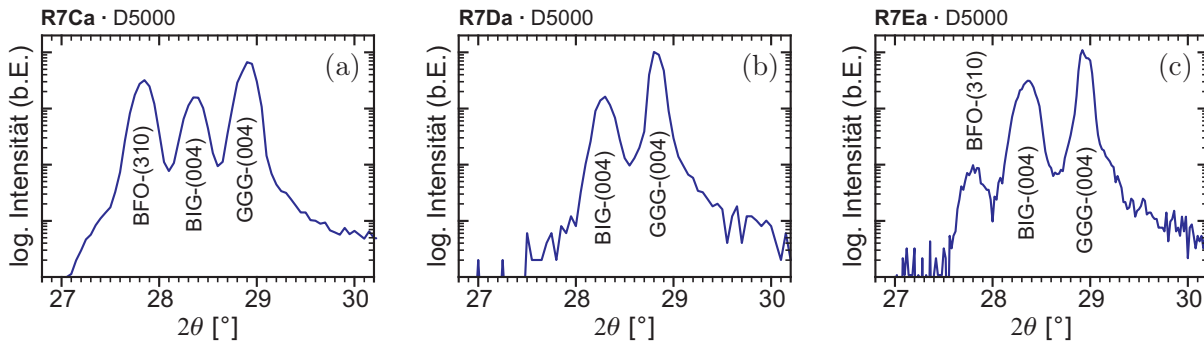


Abbildung 6.4: θ - 2θ -Diagramme der BIG-Filme (a) R7Ca, (b) R7Da und (c) R7Ea: Neben dem BIG-(004)-Reflex erkennt man einen BFO-(310)-Peak, dessen Stärke je nach Depositionstemperatur und Vorbehandlung des Targets unterschiedlich ausfällt.

Neben den Reflexen des epitaktisch gewachsenen BIG treten zumeist intensive Reflexe der BFO-Phase auf. Ihre Stärken hängen von der Substrattemperatur beim Filmwachstum und erheblich von der Vorbehandlung des Targets ab. Dies ist anhand der drei Röntgendiffraktogramme der Proben R7Ca, R7Da und R7Ea in Abbildung 6.4 erläutert. Bei Probe R7Ca (Abb. 6.4 a), die bei 550°C ohne Vorbehandlung des frischen Targets gewachsen wurde, findet sich ein extrem starker BFO-Reflex. Die anschließend bei 600°C hergestellte Probe R7Da (Abb. 6.4 b) zeigt dagegen keine Anzeichen von BFO. Probe R7Ea wurde danach unter identischen Bedingungen und nach vorhergehendem Abschleifen des Targets deponiert. Hier tritt wieder ein BFO-Reflex auf (Abb. 6.4 c). Auffällig ist zudem, dass die Depositionsrate ohne Abschleifen des Targets reduziert ist. Dies ist durch Vergleich der Schichtdicken der drei Proben in Tabelle 6.3 erkennbar.

Das Auftreten der BFO-Reflexe steht im Einklang mit RBS-Messungen des relativen Bi-Gehalts $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ der Filme. Er liegt bei R7Ca und R7Ea deutlich über dem für BIG optimalen Wert von $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}} = 0,6$. Der Film auf Probe R7Da liegt näher an der idealen stöchiometrischen Bi-Konzentration. Entsprechend ist kein BFO-Reflex im Röntgenspektrum erkennbar. Das überschüssige Bismut scheidet sich also als BFO in den Filmen ab.

Eine frisch abgeschliffene Targetoberfläche gibt überproportional viel Bismut ab, wie die beiden RBS-Spektren in Abbildung 6.5 deutlich zeigen. Es ist jeweils der Ausschnitt der Spektren gezeigt, der das Bi-Signal enthält. Wegen der geringen Schichtdicken der betrachteten Filme stammt das Signal am energiereichen Ende der Spektren allein vom schweren Element Bismut. Die Intensität des Messsignals ist hier proportional zur Bi-Konzentration. Das Spektrum für Probe R7Da in Abbildung 6.5 a zeigt den für eine homogene Bi-Konzentration erwarteten Verlauf. Dieser Film wurde ohne vorhergehendes Abschleifen des Targets deponiert. Ein deutlich anderes Verhalten weist Probe R7Ea in Abbildung 6.5 b auf. Die Form des RBS-Spektrums unterscheidet sich hier deutlich von dem für eine homogene Schicht erwarteten Verlauf. Die Bi-Konzentration ist in den zu Beginn der Ablation deponierten Lagen des Films, nahe der Grenze zum Substrat, deutlich höher als an der Schichtoberfläche.

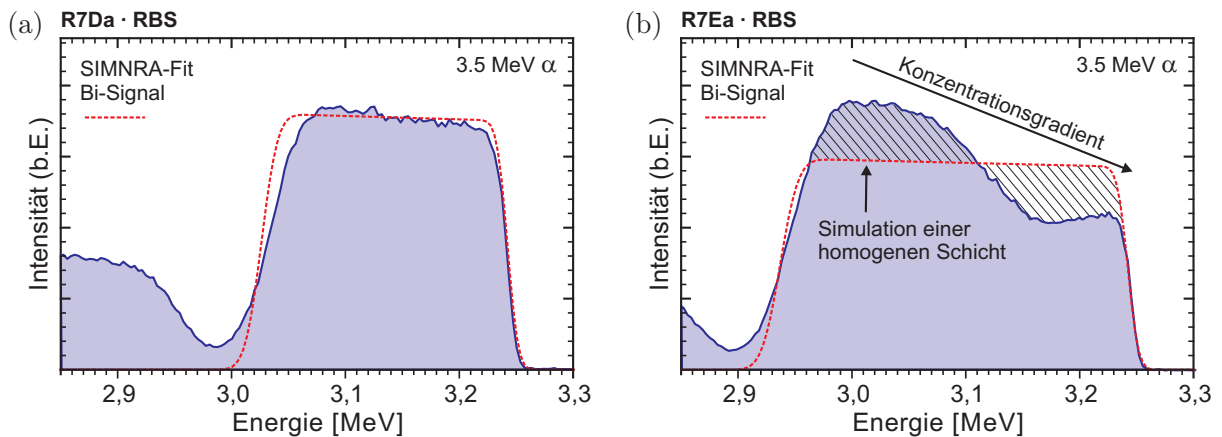


Abbildung 6.5: Ausschnitte aus den RBS-Spektren der BIG-Filme R7Da (a) und R7Ea (b): (a) Bei Probe R7Da kann das gemessene Spektrum (blau) unter Annahme einer homogenen Bi-Konzentration gut angefitet werden. Dies ist für Probe R7Ea (b) nicht möglich. Die Bi-Konzentration nimmt zum Substrat hin zu.

Durch diese inhomogenen Stöchiometrien ergibt sich auch ein Problem bei der Angabe der Zusammensetzung eines BIG-Films. Um eine mittlere Zusammensetzung zu bestimmen, wird deshalb, wie in Abbildung 6.5 b illustriert, der Verlauf einer homogenen Schicht an das Spektrum angepasst. Die Anpassung erfolgt derart, dass Fit und Messkurve annähernd dieselbe integrale Intensität haben. Dies ist gegeben, wenn die beiden schraffierten Flächen zwischen Messung und Simulation gleich groß werden. Sofern in diesem Kapitel Daten aus RBS-Auswertungen angegeben werden, wurden sie alle nach diesem Verfahren bestimmt.

Stöchiometrisches Target

Mit dem stöchiometrischen Target TR9S wurden Schichten von bis zu 2 μm Dicke hergestellt. Um die Bildung von Fremdphasen zu vermeiden, erfolgte die Deposition unter den folgenden angepassten Parametern: $T_P = 550^\circ\text{C}$, $p_O = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mbar und $E_P = 1,0$ J bei $f = 10$ Hz. Da auch auf ein Abschleifen des Targets zwischen den Ablationen verzichtet wurde, traten in den Röntgendiffraktogrammen keine Anzeichen von Fremdphasen auf.

Zwei Proben dieser Serie wurden genauer untersucht. Zum einen ist dies Probe R9Ca, die in einer knapp 6 Stunden dauernden Ablation mit $N = 2,1 \cdot 10^5$ Pulsen auf eine Dicke von etwa 2 μm gewachsen wurde. Zum anderen die Probe R9Ba ($N = 7,2 \cdot 10^4$, $d = 0,78 \mu\text{m}$), die im Transmissionselektronenmikroskop untersucht werden konnte.

Die Messung der spezifischen Faradaydrehung der beiden Proben nach [132] ergibt mit $|\theta_F| = 0,7 \frac{^\circ}{\mu\text{m}}$ für Probe R9Ca und $|\theta_F| = 1,2 \frac{^\circ}{\mu\text{m}}$ für R9Ba (beide im PM bei 40 mT) deutlich unterschiedliche Werte. Dabei ist der Wert für die 2 μm dicke Probe nur etwa halb so groß wie für die 0,8 μm dicke Probe. Diese Beobachtung deckt sich mit Berichten

aus Literaturquellen [6] (vgl. Abb. 2.5, S. 35), in welchen ebenfalls von einem Rückgang der spezifischen Faradaydrehung mit wachsender Schichtdicke berichtet wird.

Besonders interessant im Hinblick auf die Untersuchung der Struktur der Schichten sind die in den Abbildungen 6.6 und 6.7 wiedergegebenen TEM-Aufnahmen der Probe R9Ba.

Bei allen dargestellten Aufnahmen wurde die Probe parallel zur [100]-Richtung durchstrahlt. Die in Abbildung 6.6 a gezeigte Hellfeldaufnahme erstreckt sich über die gesamte Dicke von $0,78\ \mu\text{m}$ des BIG-Films. Rechts unten ist in der Aufnahme die Grenzfläche zwischen Film und Substrat erkennbar. Der Film besteht aus Körnern von etwa $0,25\ \mu\text{m}$ Breite. Die Aufnahme erfolgte an einer relativ dicken Stelle der TEM-Probe, so dass die Formen der Körner im Querschnitt deutlich hervortreten. An der Filmoberfläche enden die Körner nicht in einer Ebene, es zeigt sich vielmehr eine „zahnförmige“ Struktur. An den Korngrenzen befinden sich symmetrische dreieckige Einkerbungen der Oberfläche. Die Schicht selbst erscheint in dieser Aufnahme über weite Bereiche der Probe sehr homogen. Abbildung 6.6 b wurde an einer dünneren Stelle der Probe aufgenommen. Es sind wiederum säulenartige Körner erkennbar, die sich vom Substrat bis zur Filmoberfläche erstrecken. Zudem treten in dieser Aufnahme noch einige fehlorientierte Bereiche und Einschlüsse zum Vorschein. Links unten im Schaubild ist das Beugungsbild des abgebildeten Probenbereichs dargestellt. Es offenbart, zusätzlich zum quadratischen Gitter der Beugungsreflexe von Substrat und epitaktischem BIG-Film, weitere Reflexe, die von fehlorientiertem BIG oder kristallinen Fremdphasen im Film herrühren. Besonders auffällig sind hell erscheinende, meist längliche Einschlüsse, die sich bevorzugt zwischen den Säulen der BIG-Körner finden (Pfeile in Abb. 6.6 b). Die Abbildungen 6.6 c und 6.6 d zeigen das obere Ende eines solchen Einschlusses in deutlich höherer Vergrößerung. In diesen hochaufgelösten Aufnahmen ist, durch die große Gitterkonstante der Granatstruktur bedingt, bereits die regelmäßige Struktur des Kristallgitters erkennbar. Man erkennt deutlich eine Kleinwinkelkorngrenze (s. Pfeile), die sich vom oberen Ende des Einschlusses bis zur Oberfläche des Films erstreckt. Auf beiden Seiten dieser Grenze liegt nahezu dieselbe Kristallorientierung vor, wie durch Fouriertransformation der entsprechenden Bildinhalte gezeigt werden kann. Das „Überwachsen“ der Einschlüsse in Richtung zur Oberfläche des Films erfolgt meist unter einem Winkel von etwa 45° .

Die in Abbildung 6.7 dargestellten hochaufgelösten TEM-Aufnahmen zeigen den Übergang vom Substrat zum BIG-Film. Das Substrat befindet sich in den Aufnahmen rechts unten. Im Bereich der ersten $50\ \text{nm}$ des Films finden sich zahlreiche fehlorientierte Bereiche. Zudem sind deutlich hellere und dunklere Strukturen erkennbar, in deren Gebiet die Gitterebenen weniger deutlich bis gar nicht mehr auszumachen sind. Trotz der vorliegenden Fehler in der Schicht, übernimmt der Film in den meisten Bereichen die Orientierung des Substrats. Die fehlorientierten Gebiete werden vom ungestörten Material überwachsen, bevorzugt unter einem Winkel von 45° .

Zum Aussehen der deponierten Filme ist zu bemerken, dass sie, sofern sie fremdphasenarm gewachsen sind, das in Abbildung 6.8 gezeigte charakteristische Erscheinungsbild aufweisen. Sie sind, je nach Schichtdicke, orange bis tiefrot gefärbt und transparent. Die

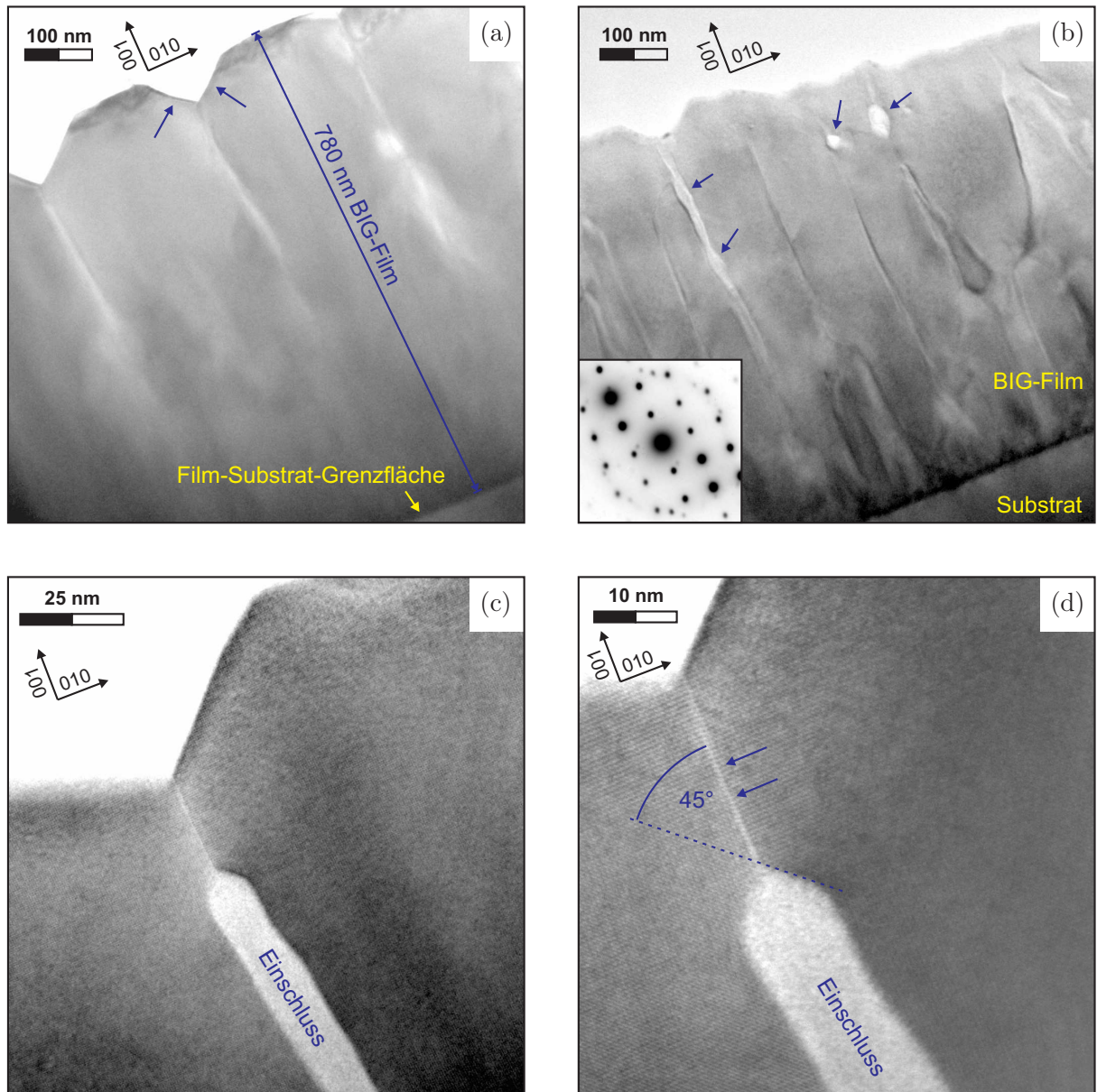


Abbildung 6.6: TEM-cross-section-Aufnahmen der Probe R9Ba (Hellfeld bzw. Hochauflösung): (a) zeigt eine Übersicht über die gesamte Dicke des Films. An der Oberfläche ist eine „zahnförmige“ Struktur mit symmetrischen „Einkerbungen“ an den Korngrenzen (Pfeile) erkennbar. An einer dünneren Stelle der Probe zeigt die Aufnahme in (b) Fehlstellen und Einschlüsse im Film (Pfeile). Im kleinen Fenster ist ein Feinbereichsbeugungsbild des gezeigten Bildausschnitts dargestellt, das zusätzliche Reflexe durch den fehlorientierten Bereich offenbart. Die hochauflösenden Aufnahmen (c) und (d) zeigen das obere Ende eines länglichen Einschlusses zwischen zwei Körnern. Der Einschluss wird in einem Winkel von etwa 45° überwacht. Eine Kleinwinkelkorngrenze erstreckt sich vom Einschluss bis zur Filmoberfläche (durch Pfeile markiert).

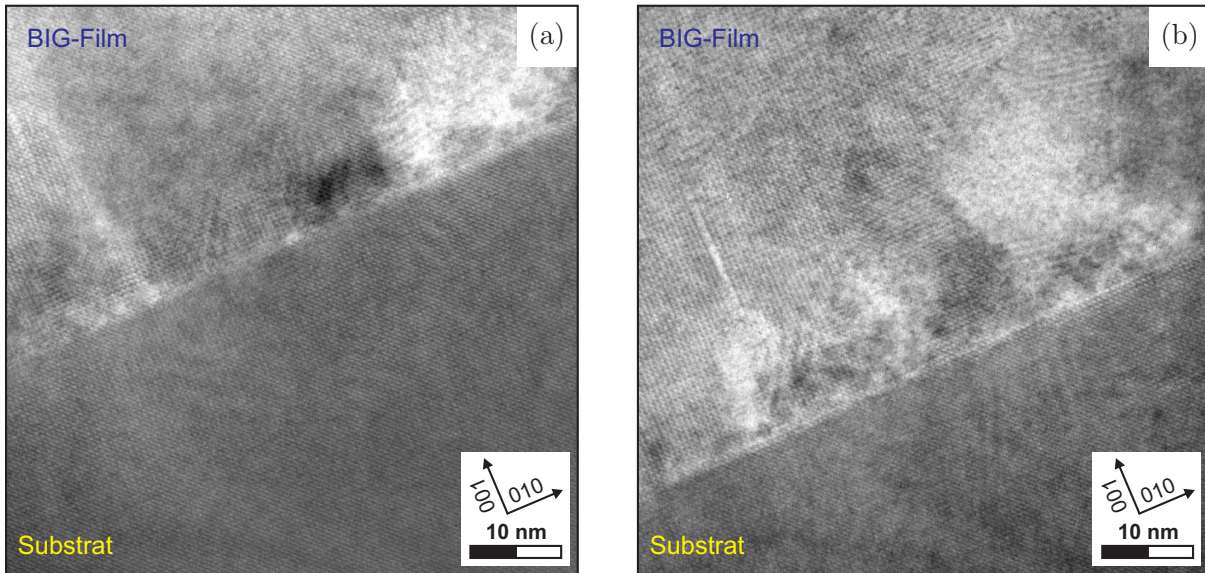


Abbildung 6.7: TEM-cross-section-Aufnahmen der Probe R9Ba in Hochauflösung: Es sind zwei verschiedene Aufnahmen der Grenzfläche zwischen Film und Substrat gezeigt. Das GGG-Substrat befindet sich rechts unten in den Aufnahmen. Nahe dem Substrat sind im Film viele fehlorientierte Bereiche erkennbar. Es gibt dunkle und helle Gebiete, in denen die Gitterebenen weniger deutlich bis gar nicht mehr auszumachen sind.

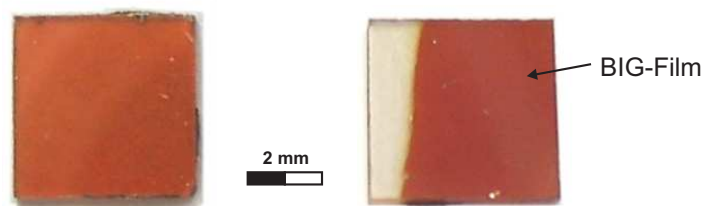


Abbildung 6.8: Fotografien zweier BIG-Filme auf GGG-Substraten: Bei der Probe rechts im Bild wurde das Substrat nur teilweise beschichtet. Am linken Rand dieser Probe ist noch das klare transparente GGG-Substrat zu sehen.

rotorange Färbung rührt von der starken Absorption des BIG im blauen und grünen Spektralbereich her. Filme, die einen hohen Anteil an Fremdphasen enthalten, erscheinen dagegen matt.

Wie aus den beschriebenen Untersuchungen deutlich wurde, hängt der Ausstoß von Bismut aus dem Target stark von seiner Vorbehandlung ab, also z. B. davon, ob es vor der Ablation abgeschliffen wird. Die überstöchiometrisch hohe Bi-Konzentration zu Beginn der Deposition könnte auch die in den TEM-Bildern gefundene erhöhte Dichte an Fehlstellen im BIG-Film, nahe dem Übergang zum Substrat, erklären. Als Ursache hierfür kommt in erster Linie eine Veränderung der Oberfläche des Targets durch den fortwährenden Laserbeschuss in Frage. Die Klärung dieser Vermutung ist Gegenstand des nächsten Abschnitts.

6.3 Veränderungen der Targetoberfläche

Zur Untersuchung der Oberfläche eines Targets ist das Rasterelektronenmikroskop besonders geeignet. Es arbeitet zerstörungsfrei und ermöglicht, mittels EDX und BSE-Detektor, Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzungen der beobachteten Strukturen.

Um die Veränderungen an der Targetoberfläche durch fortwährenden Laserbeschuss zu untersuchen wurde folgendes einfaches Vorgehen gewählt: Die Oberfläche des Targets wird gründlich abgeschliffen und gereinigt. Danach erfolgen mehrere PLD-Prozesse unter Verwendung dieses Targets, immer mit den gleichbleibenden Ablationsparametern: $T_P = 550^\circ\text{C}$, $E_P = 1,0\text{ J}$ bei $f = 20\text{ Hz}$ und $p_O = 1,0 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$. Nach jeder Ablation wird die Targetoberfläche und auch die abgeschiedene Schicht untersucht. Die Analyse der Schicht erlaubt Rückschlüsse darauf, welche Targetoberfläche das optimale Filmwachstum ermöglicht. Hier ist das Auftreten von Fremdphasenreflexen im Röntgenspektrum ein geeignetes Kriterium zur Beurteilung der Qualität. Für die Untersuchung wurde das Bi-überstöchiometrische Target TR7B verwendet, da bei Filmen, die mit diesem Target gewachsen wurden, der BFO-Reflex besonders ausgeprägt auftritt.

Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Abbildung 6.9 zusammengestellt. Die ESEM-Aufnahmen links zeigen die Targetoberfläche vor, zwischen und nach den Ablationsschritten. Sie wurden mit dem BSE-Detektor aufgenommen, der einen starken Elementkontrast liefert, was Rückschlüsse auf die Elementverteilungen zulässt. Die drei θ - 2θ -Diagramme, rechts in der Abbildung, wurden an den in diesen drei Ablationen deponierten Filmen gemessen. Hier ist jeweils der Bereich um den GGG-(004)-Substratreflex gezeigt, in dem sich sowohl der BIG-(004)-Filmreflex, als auch ein Glanzwinkel der bismutreichen BFO-Phase befindet.

Abbildung 6.9a zeigt die Oberfläche des Targets nach dem Abschleifen. Sie ist porös und lässt keinen nennenswerten Elementkontrast erkennen, was auf eine homogene Stöchiometrie hindeutet. In einer nun folgenden 10-minütigen Ablation mit insgesamt $N = 12\,000$

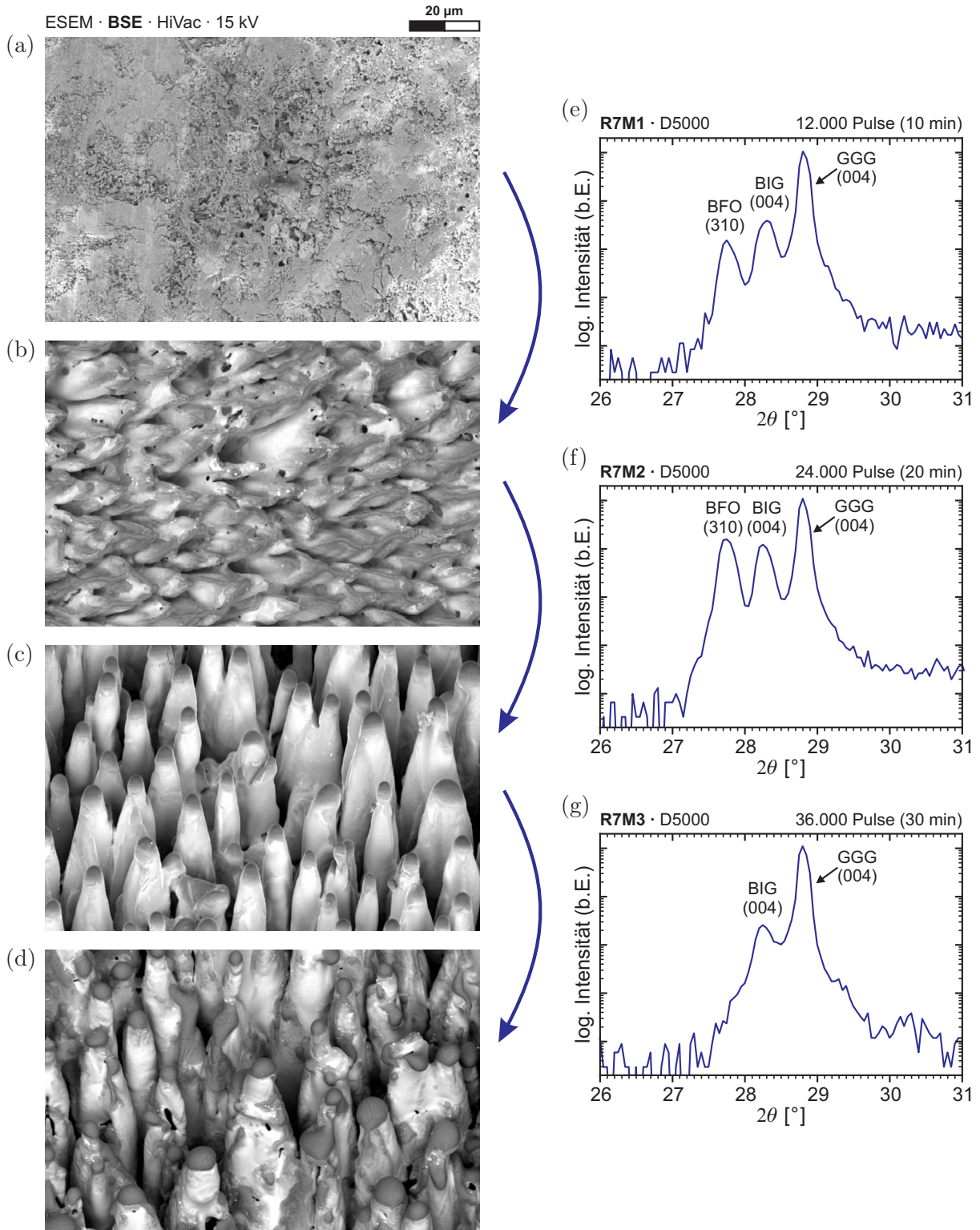


Abbildung 6.9: Untersuchung der Oberflächenveränderungen an Target TR7B durch die Ablation anhand von ESEM-Aufnahmen und Röntgendiffraktogrammen der deponierten Schichten.

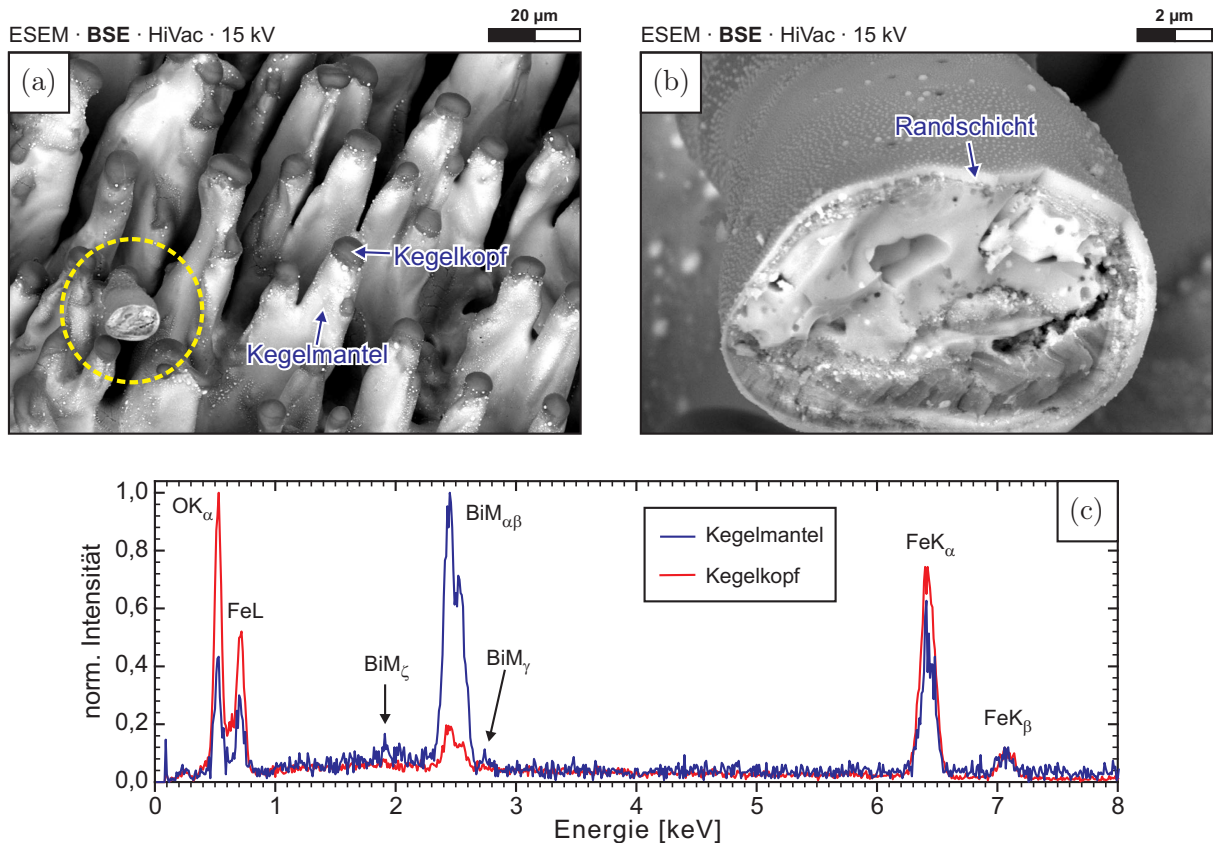


Abbildung 6.10: EDX-Analyse von Ablationskegeln auf einem oxidischen BIG-Target.

Laserpulsen, wurde der Film R7M1 auf ein GGG001-Substrat abgeschieden. Sein Röntgenspektrum ist in Abbildung 6.9e dargestellt. Man erkennt hier neben den Reflexen von GGG-Substrat und BIG-Film auch deutlich den BFO-(310)-Reflex, Zeichen einer zu hohen Bi-Konzentration. Die Targetoberfläche präsentiert sich nach dieser ersten Ablation deutlich verändert, wie aus der ESEM-Aufnahme in Abbildung 6.9b hervorgeht. Sie ist nun wesentlich rauer und der Beginn einer Kegelbildung ist erkennbar. Nach einer erneuten Ablation von nun 20 Minuten Dauer ($N = 24\,000$) ist das Target durch das in Abbildung 6.9c wiedergegebene Aussehen gekennzeichnet. Infolge des Laserbeschusses sind freistehenden Kegel entstanden. An ihren Spitzen sitzen dunkle, kugelförmige Köpfe. Die Mantelflächen der Kegel sehen dagegen deutlich heller aus. Das θ - 2θ -Diagramm der im zweiten Ablationsschritt gewachsenen Probe R7M2 (Abb. 6.9f) offenbart einen im Vergleich zur ersten Schicht noch ausgeprägteren BFO-Reflex. Nach einer weiteren Ablation von nun 30 Minuten Dauer ($N = 36\,000$) erhält man schließlich das in Abbildung 6.9d dargestellte Bild der Targetoberfläche. Die dunklen Kegelköpfe sind größer geworden und haben nun unregelmäßigere Formen. Die bei der letzten Deposition gewachsene Schicht auf Probe R7M3 weist keinen BFO-Reflex mehr auf (vgl. Abb. 6.9g), der Bi-Ausstoss des Targets muss hier also deutlich geringer ausgefallen sein. Auch die Menge des abgetragenen Materials, und damit verbunden die Depositionsrate, geht mit

zunehmender Beschusszeit der Targetoberfläche zurück. Die bei der ersten, zehn Minuten dauernden Ablation abgeschiedene Schicht R7M1 hatte eine Dicke von $0,17\ \mu\text{m}$. Bei der letzten Ablation (Probe R7M3) wurde hingegen in 30 Minuten nur eine Schichtdicke von $0,13\ \mu\text{m}$ erzielt. RBS-Untersuchungen der Filme, die hier nicht im einzelnen wiedergegeben sind, liefern für Probe R7M3 zudem eine homogene Bi-Stöchiometrie, während die beiden anderen Filme eine inhomogene Bi-Konzentration erkennen lassen.

Der Materialabtrag vom Target scheint sich also nach einer anfänglichen „Einschussphase“ zu stabilisieren. Es hat sich dann eine gegen die Ablation sehr widerstandsfähige Oberflächenstruktur gebildet.

In Abbildung 6.10 a ist die Oberfläche eines weiteren Targets nach 30-minütigem Laserbeschuss dargestellt. Deutlich erkennt man die dunklen Köpfe, die sich von der hellen Basis der Kegel abheben. In dieser ESEM-Aufnahme findet sich auch ein abgebrochener Kegel (s. Markierung). Er ist in Abbildung 6.10 b stärker vergrößert wiedergegeben. Hier lässt sich der Aufbau eines solchen Ablationskegels im Querschnitt analysieren. Er ist von einer etwa $0,3\ \mu\text{m}$ dicken Randschicht umgeben (s. Pfeil), die durch wiederholtes Aufschmelzen und Erstarren von Targetmaterial beim Laserbeschuss entsteht. Das Innere des Kegels ist poröser und scheint aus unverändertem ursprünglichem Targetmaterial zu bestehen, dessen poröser Ausgangszustand ja bereits an dem in Abbildung 6.9 a gezeigten, frisch abgeschliffenen Target sichtbar wurde. Im Kegelinernen ist kein ausgeprägter Helligkeitskontrast erkennbar. Die in BSE-Aufnahmen deutlich dunkler wiedergegebenen Köpfe an den Spitzen der Ablationskegel lassen allerdings einen starken Elementkontrast vermuten. Dies deutet auf einen geringeren Anteil schwerer Elemente im Kegelpopf hin.

Untersucht man die Köpfe und die Basis der Kegel an den in Abbildung 6.10 a markierten Stellen mit EDX, so erhält man die beiden Spektren in Abbildung 6.10 c. In beiden erscheint die FeK_α -Linie in etwa gleich intensiv. Die Intensitäten der BiM_α - und BiM_β -Linien sind jedoch am Kegelmantel deutlich höher, als an der Messstelle am Kegelpopf. Damit wird klar, dass die Kegelpöpfe im Vergleich zur Basis deutlich weniger Bismut enthalten. Sie sind reich an Eisen und scheinen aus einem Material zu bestehen, das weniger leicht ablatiert werden kann, deshalb schützen sie darunterliegende Bereich des Targets vor schneller Ablation. Dies führt zunächst zur Ausbildung der Kegel, später sorgt es für den Rückgang der Ablationsraten.

Zusammenfassend kann festgehalten werden: Bereits nach einigen Tausend Laserpulsen bilden sich auf den oxidischen Targets kegelförmige Strukturen. Diese Kegel haben eine bismutreiche Basis und tragen an ihrer Spitze rundliche Köpfe, die aus einem Material bestehen, das reich an Eisen ist. Es ist schwerer ablatierbar und schirmt darunterliegende Targetbereiche gegen die weitere Ablation ab. Deshalb sinkt mit zunehmender Abnutzung des Targets der Materialausstoß, und der Bismutgehalt des abgetragenen Materials nimmt ab. Nach einiger Zeit stabilisiert sich die Situation, und die Zusammensetzung des übertragenen Materials variiert nicht mehr so stark.

Bei den systematischen Optimierungen im folgenden Abschnitt wurde deshalb das Target vor jeder Ablation durch ein „Einschießen“ vorbehandelt. Dabei werden nach frischem

Abschleifen mehrere Tausend Laserpulse auf die Targetoberfläche abgegeben, bevor die eigentliche Deposition auf das Substrat beginnt. Während des „Einschießens“ ist das Substrat durch eine Blende verdeckt.

6.4 Systematische Optimierung

Die bisher geschilderten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Qualität der deponierten BIG-Filme von vielen Parametern abhängt. Eine frische Targetoberfläche gewährleistet zudem nicht den für die Laserablation häufig angenommenen stöchiometrischen Materialübertrag. Deshalb wurde eine systematische Optimierung der wichtigsten Depositionsparameter Sauerstoffdruck, Substrattemperatur, Laserenergie und Pulsfrequenz vorgenommen. Die Ergebnisse der hierfür durchgeführten Depositionsreihen werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

6.4.1 Druckreihe

Tabelle 6.4 zeigt eine Zusammenstellung der BIG-Filme, die zur Bestimmung des optimalen Sauerstoffdrucks p_{O} bei der Deposition hergestellt wurden. Für alle Filme dieser Druckreihe wurden folgende PLD-Parameter fest eingestellt: Substrattemperatur $T_{\text{P}} = 550\text{ °C}$, Pulszahl $N = 72\,000$, Laserenergie $E_{\text{P}} = 1,0\text{ J}$ und Pulsfrequenz $f = 20\text{ Hz}$. Der Druck p_{O} wurde in dieser Reihe zwischen $4,0 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ und $7,2 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ variiert. Als Target diente das stöchiometrische oxidische Zylindertarget TR9S, das vor jeder Ablation abgeschliffen und „eingeschossen“ wurde. Bei jedem Ablationsvorgang wurden ein GGG001-, ein GGG111- und ein Si001-Substrat beschichtet.

Die Analyse der hergestellten Filme erfolgte im Dektak-Profilometer, sowie mittels RBS und XRD. Eine abschließende Messung der Faradaydrehung diente zur Charakterisierung der magnetooptischen Eigenschaften der Proben.

Alle Filme der Druckreihe, die auf Granatsubstraten hergestellt wurden, lassen bei der Röntgenuntersuchung epitaktisches BIG-Wachstum erkennen. Tabelle 6.4 fasst die Ergebnisse der übrigen Charakterisierungen zusammen. Die Filmdicke d wurde durch mehrere Verfahren bestimmt, deren Ergebnismittelwert angegeben ist. Das relative Verhältnis der Bismut- und Eisenkonzentration $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ wurde aus RBS-Analysen bestimmt. Die Messung der Faradaydrehung erfolgte im Faradaymessplatz unter Verwendung des Permanentmagnethalters, so dass θ_{F} bei der Sättigungsmagnetisierung der Filme gemessen wurde.

Abbildung 6.11 illustriert die wesentlichen Ergebnisse der Druckreihe anhand dreier Diagramme. Abbildung 6.11 a zeigt das Verhältnis $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ der Filme in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck p_{O} . Hier erkennt man eine klare Abhängigkeit. Mit zunehmendem Druck steigt der Bismutgehalt der Schicht. In Abbildung 6.11 b ist die Filmdicke d gegen p_{O}

Name	Substrat	p_O [mbar]	c_{Bi}/c_{Fe}	Filmdicke d	$\theta_{\max} [\frac{\circ}{\mu\text{m}}]$	$\lambda_{\max} [\text{nm}]$	$\theta_{633} [\frac{\circ}{\mu\text{m}}]$
R91a	GGG001	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,56	$0,47 \mu\text{m}^{\#\dagger\text{b}}$	-25,4	532	-6,5
R91b	GGG111			$0,45 \mu\text{m}^{\#\text{b}}$	-23,8	530	-5,9
R91c	Si001			$0,51 \mu\text{m}^{\dagger}$	—	—	—
R92a	GGG001	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,73	$0,42 \mu\text{m}^{\#\dagger\text{b}}$	-24,7	529	-2,8
R92b	GGG111			$0,39 \mu\text{m}^{\#\text{b}}$	-6,4	540	-0,9
R92c	Si001			$0,44 \mu\text{m}^{\dagger}$	—	—	—
R93a	GGG001	$7,2 \cdot 10^{-2}$	0,83	$0,37 \mu\text{m}^{\#\dagger\text{b}}$	-24,8	529	-2,2
R93b	GGG111			$0,40 \mu\text{m}^{\#\text{b}}$	-22,3	531	-2,1
R93c	Si001			$0,43 \mu\text{m}^{\dagger}$	—	—	—
R94a	GGG001	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,60	$0,46 \mu\text{m}^{\#\dagger}$	-21,2	532	-2,8
R94b	GGG111				-17,6	532	-2,3
R94c	Si001				—	—	—
R95a	GGG001	$6,0 \cdot 10^{-3}$	0,44	$0,46 \mu\text{m}^{\#\text{b}}$	-18,5	532	-2,4
R95b	GGG111			$0,51 \mu\text{m}^{\#\text{b}}$	-14,8	531	-1,9
R95c	Si001			$0,44 \mu\text{m}^{\dagger}$	—	—	—
R96a	GGG001	$6,0 \cdot 10^{-3}$	0,39	$0,41 \mu\text{m}^{\#\dagger\text{b}}$	-18,0	529	-1,8
R96b	GGG111			$0,38 \mu\text{m}^{\#\text{b}}$	-14,7	531	-1,3
R96c	Si001			$0,50 \mu\text{m}^{\dagger}$	—	—	—
R97a	GGG001	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,47	$0,36 \mu\text{m}^{\#\dagger\text{b}}$	-16,5	531	-1,7
R97b	GGG111			$0,31 \mu\text{m}^{\#\text{b}}$	-16,3	529	-1,3
R97c	Si001			$0,28 \mu\text{m}^{\dagger}$	—	—	—
R98a	GGG001	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,62	$0,51 \mu\text{m}^{\#\dagger\text{b}}$	-22,2	531	-5,7
R98b	GGG111			$0,58 \mu\text{m}^{\#\text{b}}$	-20,4	534	-5,5
R98c	Si001			$0,45 \mu\text{m}^{\dagger}$	—	—	—

Schichtdicke aus [#] Profilometermessung [†] RBS-Untersuchung ^b Transmissionsmessung

Tabelle 6.4: Daten der BIG-Filme der Druckreihe mit den folgenden fest eingestellten Depositionsparametern: Substrattemperatur $T_P = 550^\circ\text{C}$, Pulszahl $N = 72000$, Pulsfrequenz $f = 20 \text{ Hz}$, Laserenergie $E_P = 1,0 \text{ J}$. Es sind für jede Deposition der Sauerstoffdruck p_O und einige Analyseergebnisse angegeben. $\theta_{\max} = \theta_F(\lambda_{\max})$ gibt die maximale spezifische Faradaydrehung in Sättigung an, die bei der Wellenlänge λ_{\max} auftritt. $\theta_{633} = \theta_F(633 \text{ nm})$ bezeichnet die spezifische Faradaydrehung bei $\lambda = 633 \text{ nm}$. Die Angaben zur Filmdicke sind aus mehreren Messungen gemittelt, deren Art jeweils durch hochgestellte Symbole gekennzeichnet ist.

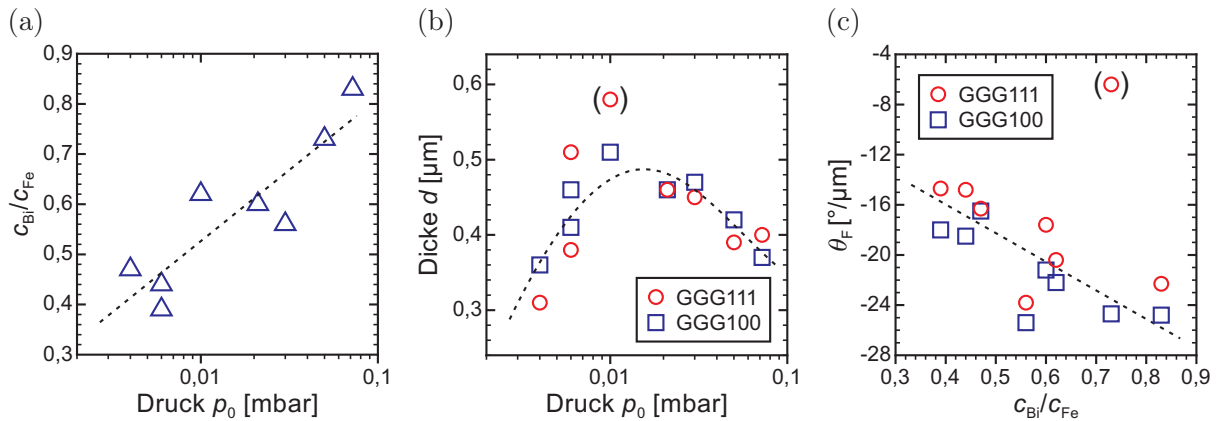


Abbildung 6.11: Darstellung einiger Ergebnisse der Druckreihe für die BIG-Deposition: Diagramm (a) zeigt den relativen Bismut- zu Eisengehalt $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ des Films in Abhängigkeit vom Depositionsdruck. In (b) ist die gemessene Filmdicke gegen den Druck aufgetragen. (c) stellt die Abhängigkeit der relativen Faradaydrehung von $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ dar.

aufgetragen. Die Filmdicke ist, wegen der bis auf den Druck identischen Depositionsparameter, proportional zur Wachstumsrate. Es zeigt sich ein deutliches Maximum bei $1 \cdot 10^{-2}$ mbar, das einer Wachstumsrate von etwa $0,08 \text{ \AA}/\text{Puls}$ entspricht. Der Rückgang der Wachstumsrate bei geringeren Drücken ist durch eine Aufweitung der Plasmawolke erklärbar, wogegen bei zu hohen Drücken das Plasma stark verkürzt ist und das Substrat nicht mehr voll erreicht. Der in Abbildung 6.11 c dargestellte Vergleich der maximalen relativen Faradaydrehung $\theta_{\text{max}} = \theta_{\text{F}}(\lambda_{\text{max}})$ der Filme mit $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ zeigt, dass $|\theta_{\text{max}}|$ mit zunehmendem $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ ansteigt. λ_{max} bezeichnet die Wellenlänge der betragsmäßig stärksten Faradaydrehung. Sie ist in Tabelle 6.4 angegeben und liegt bei etwa $\lambda_{\text{max}} = 0,53 \text{ μm}$. Die spektrale Form der Faradayspektren entspricht qualitativ einem Verlauf, wie er beispielsweise in Abbildung 6.16 a (S. 137) für eine Probe der Frequenzreihe wiedergegeben ist.

Die Ergebnisse der Druckreihe zeigen klar, dass der optimale Sauerstoffdruck bei der Deposition im Bereich von $p_{\text{O}} = 1\text{--}3 \cdot 10^{-2}$ mbar liegt, da hier $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ nahe dem optimalen Verhältnis von 0,6 liegt, und zudem die höchsten Depositionsraten erreicht werden.

6.4.2 Temperaturreihe

Tabelle 6.5 zeigt eine Zusammenstellung der BIG-Filme, die zur Bestimmung der optimalen Substrattemperatur T_{P} bei der Deposition hergestellt wurden. Bei allen Ablationen dieser Temperaturreihe wurden die Parameter Sauerstoffdruck $p_{\text{O}} = 3,0 \cdot 10^{-2}$ mbar, Pulszahl $N = 60\,000$, Pulsfrequenz $f = 10$ Hz und Laserenergie $E_{\text{P}} = 0,8$ J unverändert belassen.

Name	Substrat	T_P [°C]	XRD	c_{Bi}/c_{Fe}	d [µm]	θ_{max} [$\frac{^\circ}{\mu m}$]	λ_{max} [nm]	θ_{633} [$\frac{^\circ}{\mu m}$]
R71a	GGG001	525	✓	0,47	0,16 ^{#†}	-16	≤ 528	-5,3
R71b	GGG111		✓	—	0,16 [#]	-18	≤ 528	-3,6
R72a	GGG001	575	✓	0,50	0,26 ^{#†}	-19	532	-5,1
R72b	GGG111		✓	—	0,21 [#]	-15	530	-4,3
R73a	GGG001	550	✓	0,40	0,27 ^{#†}	-24	≤ 528	-5,6
R73b	GGG111		✓	—	0,33 [#]	-20	530	-4,8
R74a	GGG001	600	✓	0,43	0,29 ^{#†}	-17	538	-6,2
R74b	GGG111		✓	—	0,27 [#]	-19	≤ 528	-4,6
R75a	GGG001	625	✓	—	0,25 [#]	-25	535	-8,7
R75b	GGG111		✓	—	0,34 [#]	-15	534	-4,3
R76a	GGG001	500	✓	0,70	0,19 ^{#†}	-25	≤ 528	-7,4
R76b	GGG111		✓	—	0,16 [#]	-33	≤ 528	-8,3
R77a	GGG001	475	∅	0,55	0,27 ^{#†}	—	—	—
R77b	GGG111		∅	—	0,24 [#]	—	—	—

Proben mit $T_P \leq 475$ °C bildeten keine Granatphase.

Schichtdicke aus [#] Profilometermessung [†] RBS-Untersuchung

Tabelle 6.5: Daten der BIG-Filme der Temperaturreihe mit den folgenden festen Depositionsparametern: Sauerstoffdruck $p_O = 3,0 \cdot 10^{-2}$ mbar, Pulszahl $N = 60\,000$, Pulsfrequenz $f = 10$ Hz, Laserenergie $E_P = 0,8$ J. Es sind für jede Deposition die Substrattemperatur T_P und einige Analyseergebnisse angegeben. $\theta_{max} = \theta_F(\lambda_{max})$ gibt die maximale spezifische Faradaydrehung in Sättigung an, die bei der Wellenlänge λ_{max} auftritt. $\theta_{633} = \theta_F(633 \text{ nm})$ bezeichnet die spezifische Faradaydrehung bei $\lambda = 633$ nm. Die Angaben zur Filmstärke sind aus mehreren Messungen gemittelt, deren Art jeweils durch hochgestellte Symbole gekennzeichnet ist. Unter „XRD“ wird angegeben, ob eine epitaktische BIG-Phase bei der Röntgenbeugung gefunden wurde.

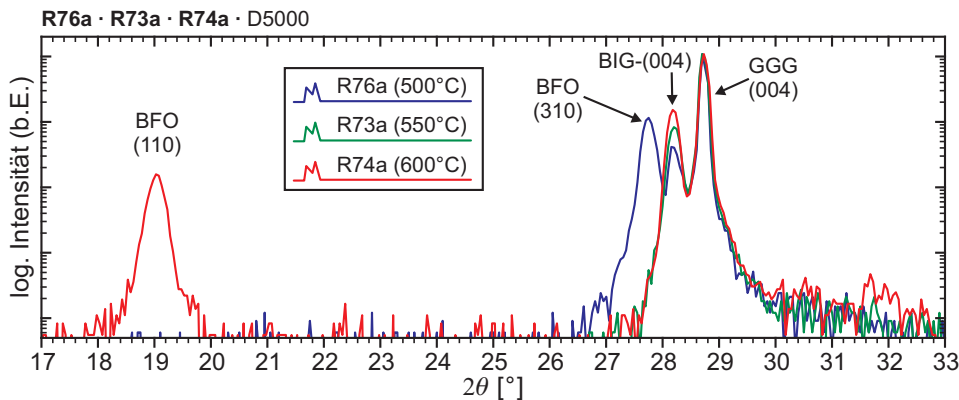


Abbildung 6.12: Darstellung von θ - 2θ -Diagrammen der Proben R76a, R73a und R74a aus der BIG-Temperaturreihe: Es ist der Bereich bis zum (004)-GGG-Substratreflex dargestellt.

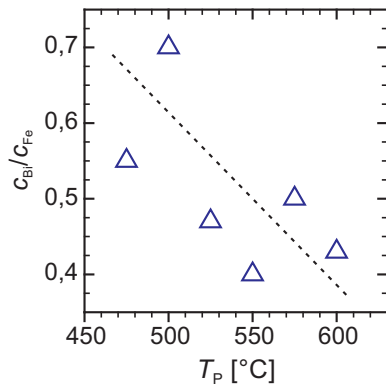


Abbildung 6.13: Darstellung der Abhängigkeit der relativen Bismutkonzentration c_{Bi}/c_{Fe} von der Substrattemperatur T_p für die BIG-Filme der Temperaturreihe: Die gestrichelte Linie dient zur Verdeutlichung des mit steigender Temperatur abfallenden Trends.

Die Substrattemperatur T_p wurde in dieser Reihe zwischen 375 °C und 625 °C in Schritten von 25 °C variiert. Als Target diente TR7B mit 11-At% Bi-Überstöchiometrie, das vor jeder Ablation abgeschliffen und unter Sauerstoffatmosphäre mit 18 000 Pulsen „eingeschossen“ wurde. Bei jedem Ablationsvorgang wurden ein GGG001- und ein GGG111-Substrat beschichtet.

Die Schichten wurden mittels XRD und RBS analysiert, und auf ihre magnetooptischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 zusammengestellt.

Röntgenuntersuchungen der entstandenen Schichten zeigen, dass bei Substrattemperaturen von über 500 °C BIG gebildet wird, darunter ist keine BIG-Phase in den Spektren erkennbar. In Abbildung 6.12 sind drei θ -2 θ -Diagramme der Filme R76a, R73a und R74a dargestellt. Die bei 500 °C gewachsene Probe R76a weist neben dem BIG-(400)-Reflex auch einen ausgeprägten BFO-(310)-Fremdphasenreflex auf. Bei den Filmen, die im Bereich $525\text{ °C} \leq T_p \leq 575\text{ °C}$ gewachsen wurden, findet sich im Röntgenspektrum ausschließlich epitaktischer BIG. Reflexe von Fremdphasen treten hier nicht auf, wie in Abbildung 6.12 exemplarisch für den bei 550 °C deponierten Film R73a gezeigt ist. Bei Temperaturen ab 600 °C entsteht keine homogene Schicht mehr. Die Filme erscheinen nicht mehr glatt und glänzend, sondern matt und stumpf. Im Röntgendiffraktogramm erkennt man neben dem BIG-Reflex einen zusätzlichen Reflex, wahrscheinlich BFO-(110).

RBS-Untersuchungen der Schichten lassen eine inhomogene Bi-Stöchiometrie erkennen, ähnlich dem in Abbildung 6.5 b (S. 121) dargestellten Verhalten. Die Inhomogenität ist durch das „Einschießen“ des Targets weniger stark ausgeprägt, konnte aber nicht komplett unterdrückt werden. Es gibt auch eine Abhängigkeit des Bismutgehalts der Filme von der Depositionstemperatur. Mit steigender Temperatur wird weniger Bismut in die Schichten eingebaut. Dies ist in Abbildung 6.13 illustriert, in der c_{Bi}/c_{Fe} gegen die Substrattemperatur T_p aufgetragen ist.

Als Ergebnis der Temperaturreihe kann festgehalten werden, dass die optimale Depositionstemperatur für BIG-Filme bei ca. 550 °C liegt. Eine Abweichung über 50 °C von diesem Optimum resultiert in der Bildung nicht mehr phasenreiner Schichten. Deutlich unter 500 °C bildet sich überhaupt kein BIG mehr.

Probe	Substrat	f [Hz]	Dauer [min]	E_P [J]	Dicke d [μm]	$c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$	θ_{max} [$\frac{\circ}{\mu\text{m}}$]	λ_{max} [nm]
H01a	GGG001	50	21	0,85	1,23 [#] / 1,23 [†]	1,32	0	530
H01b	GGG111				1,05 [#] / 1,31 [†]	0,63	0	530
H02a	GGG001	20	67	0,70	0,62 [#] / 0,73 [†]	0,48	-20	532
H02b	GGG111				0,74 [#] / 0,65 [†]	0,48	-13	532
H03a	GGG001	30	45	0,70	0,45 [#] / 0,58 [†]	0,47	-21	530
H03b	GGG111				0,59 [#] / 0,58 [†]	0,51	-15	531
H04a	GGG001	40	34	0,70	0,36 [#] / 0,34 [†]	0,58	-15	531
H04b	GGG111				0,29 [#] / 0,33 [†]	0,51	-17	529
H05a	GGG001	10	134	0,70	0,22 [#] / 0,19 [†]	0,58	-10	530
H05b	GGG111				0,26 [#] / 0,20 [†]	0,47	-6	530
H05c	SGGG110				0,29 [#]	—	-14	529
H06a	GGG001	1	1334	0,70	0,13 [#] / 0,11 [†]	0,53	-11	531
H06b	GGG111				0,10 [#] / 0,12 [†]	0,52	-10	532
H07a	GGG001	15	89	0,70	0,15 [#] / 0,15 [†]	0,74	-10	533
H07b	GGG111				0,16 [#] / 0,16 [†]	0,70	-12	532

Schichtdicke aus [#] Profilometermessung [†] RBS-Untersuchung

Tabelle 6.6: Herstellungsparameter und Analyseergebnisse für die BIG-Filme der Frequenzreihe: Feste Ablationsparameter waren $T_P = 550\text{ °C}$, $p_O = 1,0 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$ und $N = 80\,000$. Es sind für jede Deposition die Pulsfrequenz f und die Dauer der Ablation, sowie die Laserenergie E_P angegeben. Es wurde das Target TH1S verwendet. θ_{max} gibt die maximale spezifische Faradaydrehung bei 0,10 T an. λ_{max} ist die Wellenlänge, bei der das Maximum auftritt. Ferner sind noch die Filmdicken und die aus RBS-Messungen bestimmten Verhältnisse $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ angegeben.

6.4.3 Frequenzreihe

Eine hohe Pulsfrequenz bei der Ablation ist von Vorteil, da sich dadurch die Dauer des Beschichtungsvorgangs reduziert. Während eines Laserpulses wird in kurzer Zeit sehr viel Material auf das Substrat übertragen, dessen Oberfläche zwischen den Pulsen Zeit hat zu relaxieren. Wegen der notwendigen endlichen Relaxationszeit sind keine beliebig kurzen Abstände zwischen den Laserpulsen möglich.

Um den Einfluss der Pulsfrequenz bei der Ablation auf die Qualität der BIG-Filme zu untersuchen wurden die in Tabelle 6.6 aufgelisteten Proben gewachsen.

Bei allen Ablationen dieser Frequenzreihe wurden die Depositionsparameter Sauerstoffdruck $p_O = 1,0 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$, Substrattemperatur $T_P = 550\text{ °C}$, Pulszahl $N = 80\,000$ und Laserenergie $E_P = 0,7\text{ J}$ unverändert belassen. Diese Werte liegen im optimalen Bereich, wie die Druck- und Temperaturreihe zuvor gezeigt haben. Zum Einsatz kam das stöchio-

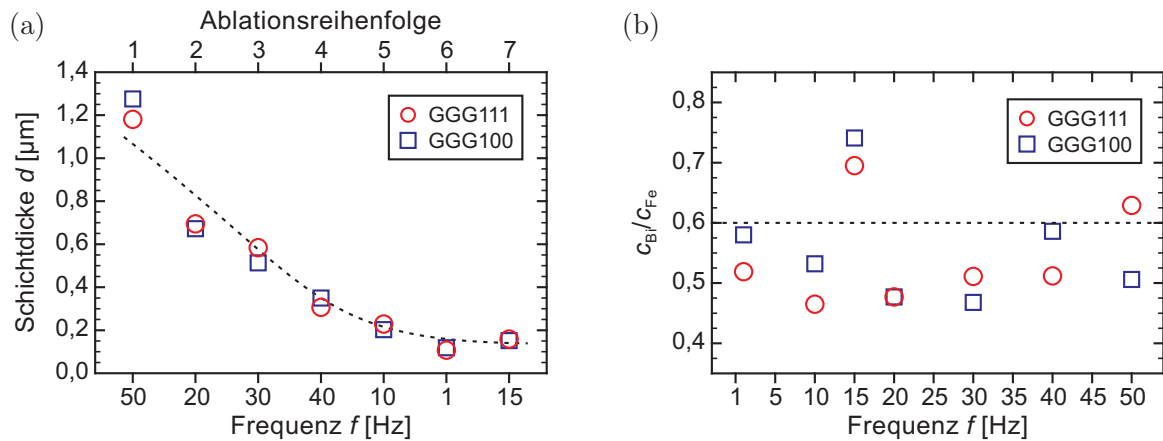


Abbildung 6.14: Resultate der Frequenzreihe: Diagramm (a) zeigt die Schichtdicke d als Funktion der Ablationsreihenfolge. In (b) ist $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ als Funktion der Pulsfrequenz f aufgetragen.

metrische oxidische Target TH1S, nach Abschleifen und „Einschießen“ mit 23 000 Pulsen bei 15 Hz vor jeder Deposition. In allen Ablationen wurde sowohl ein GGG001-, als auch ein GGG111-Substrat beschichtet. Die Variation der Pulsfrequenz f fand im Bereich von 1 Hz bis maximal 50 Hz statt. Eine Ausnahme liegt bei der ersten Ablation dieser Reihe vor. Hier wurde, durch technische Probleme bedingt, mit den abweichenden Parametern $E_{\text{P}} = 0,85 \text{ J}$ und $N = 62\,000$ ablatiert.

In Abbildung 6.14 a sind die Schichtdicken d der deponierten Filme als Funktion der Ablationsreihenfolge aufgetragen. Zusätzlich ist noch die Pulsfrequenz f der jeweiligen Ablation angegeben. Hier erkennt man, dass die Depositionsrate, die zu d proportional ist, von Ablation zu Ablation abnimmt, unabhängig von f . Ursächlich für diesen Effekt ist vermutlich eine ungleichmäßige Dichte bzw. Festigkeit des Targets. Dieses scheint am Rand weniger dicht zu sein als im Inneren. Da das Target erstmals bei dieser Reihe Verwendung fand, wurde folglich zuerst der lockerere Randbereich abgetragen. Dies führte zum beobachteten starken Materialübertrag. Bei weiteren Depositionen, z. B. für die nachfolgend beschriebenen Energiereihe, trat dieser starke Abfall in der Depositionsrate nicht mehr auf.

In Abbildung 6.14 b ist das aus RBS-Messungen bestimmte Verhältnis $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ der Filme als Funktion von f dargestellt. Die meisten Schichten sind bismutdefizitär, haben also ein $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ unter 0,6. Die bei 15 Hz hergestellten Filme H07a und H07b bilden hier eine Ausnahme. Vor ihrer Deposition erfolgte ein besonders intensives Abschleifen des Targets. Das nachfolgende „Einschießen“ des Targets war hier offensichtlich nicht ausreichend, um die Anfangsphase mit verstärktem Bismutübertrag zu überwinden.

Abbildung 6.15 zeigt eine Zusammenstellung der θ - 2θ -Diagramme aller auf GGG001-Substraten gewachsenen Proben der Frequenzreihe. Es sind die Bereiche um den (004)- und (008)-Substratreflex wiedergegeben. Die Messkurven wurden nach der Pulsfrequenz gestaffelt und auf der logarithmischen Ordinatenachse jeweils um den Faktor Zehn ver-

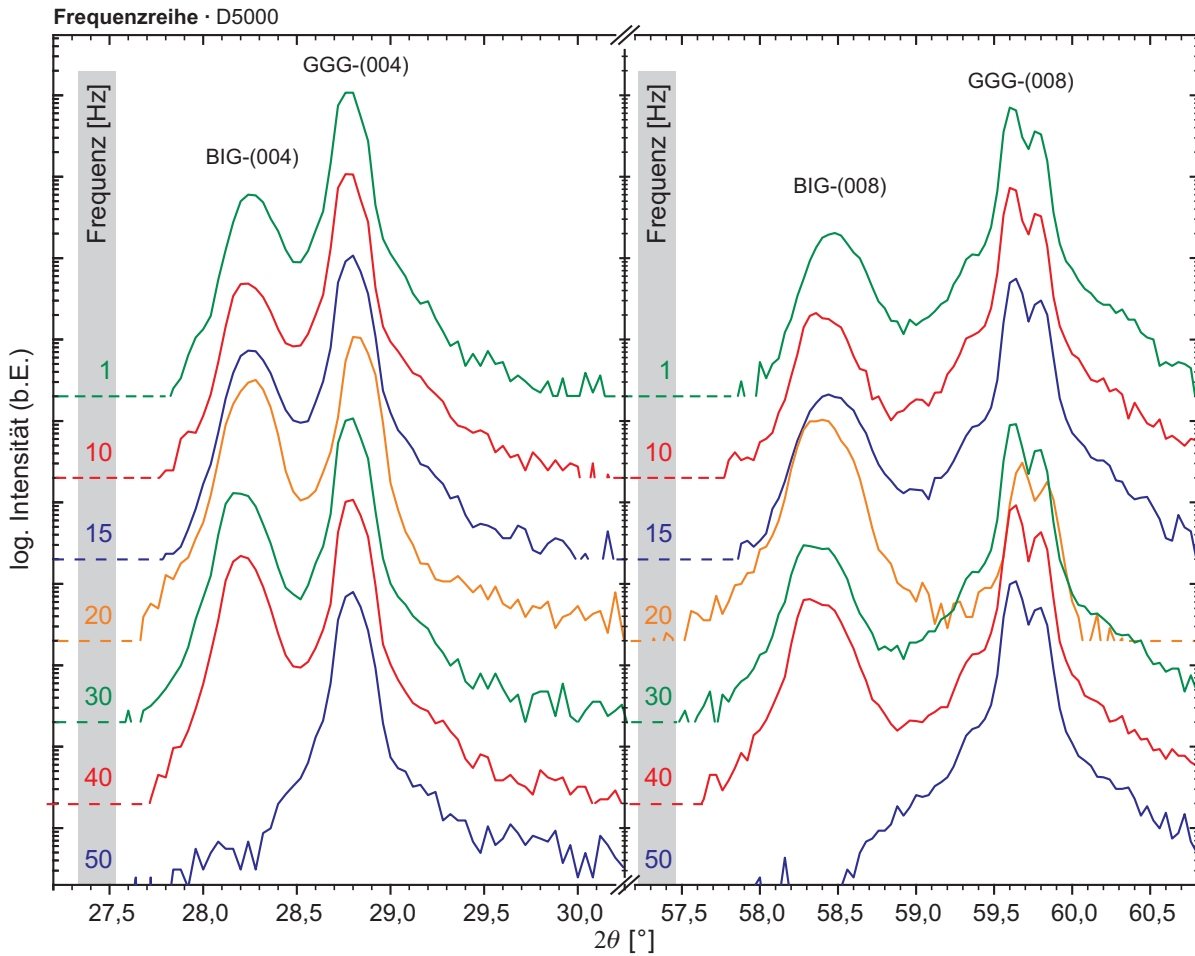


Abbildung 6.15: Vergleich der θ - 2θ -Diagramme der Proben H01a, H02a, H03a, H04a, H05a, H06a und H07a: Bei einer Laserpulsfrequenz von $f = 50$ Hz tritt kein BIG-Reflex mehr auf.

setzt aufgetragen. Für $f < 50$ Hz weisen alle Diffraktogramme einen deutlichen, durch den BIG-Film erzeugten Reflex auf. Lediglich im Spektrum der mit $f = 50$ Hz beschichteten Probe H01a sind keinerlei Anzeichen einer BIG-Phase erkennbar. Die übrigen Proben liefern hingegen Röntgenspektren ohne nennenswerte Unterschiede. Ein identisches Verhalten ist bei den auf GGG111-Substraten gewachsenen Filmen zu beobachten, deren Diffraktogramme hier nicht gezeigt sind⁴. Auch dort ist bei $f = 50$ Hz (Probe H01b) kein BIG nachweisbar, im Unterschied zu den übrigen Filmen der Reihe.

Die somit gefundene Existenz einer Grenzfrequenz, ab der kein BIG-Wachstum mehr auftritt wird auch von anderen Gruppen bestätigt. So berichten *Tepper et al.* [56], dass bei vergleichbaren Versuchen bereits ab 35 Hz kein BIG in Röntgenspektren mehr nachweisbar sei.

Die Ergebnisse der Röntgenanalysen werden durch Messungen der magnetooptischen Ei-

⁴sie sind in [136] abgedruckt

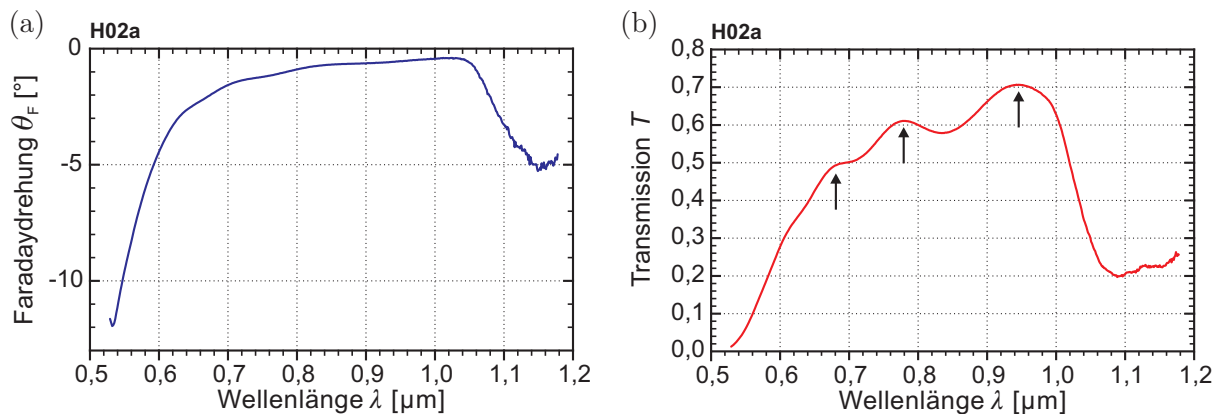


Abbildung 6.16: Spektren der Faradaydrehung $\theta_F(\lambda)$ und Transmission $T(\lambda)$ für Probe H02a.

genschaften bestätigt. Die bei $f = 50$ Hz gewachsenen Filme zeigen keine nennenswerte Faradaydrehung. Die übrigen Filme der Reihe liefern jedoch spezifische maximale Faradaydrehungen $|\theta_{\max}|$ im erwarteten Bereich von $6\text{--}21 \frac{\circ}{\mu\text{m}}$. Es zeigen sich dabei die für BIG-Filme charakteristischen Verläufe von $\theta_F(\lambda)$ und $T(\lambda)$, die in Abbildung 6.16 exemplarisch für Probe H02a dargestellt sind. $|\theta_F|$ hat ein Maximum bei $0,53 \mu\text{m}$ und steigt zudem am infraroten Ende des Spektrums an. Im Bereich maximaler Faradaydrehung geht die Transmission $T(\lambda)$ der Probe deutlich zurück. Eine Serie von lokalen Minima und Maxima (Pfeile in Abb. 6.16 b) entsteht durch Interferenzen an den Grenzflächen des BIG-Films zum Substrat und zur Luft.

Eine systematische Abhängigkeit der Faradaydrehung von f wurde nicht beobachtet. Bemerkenswert ist die starke Streuung der Messwerte. Eine mögliche Ursache liegt in einem relativ großen Fehler bei der Bestimmung der Schichtdicken. Dieser wirkt sich bei den teils sehr dünnen Filmen dieser Reihe besonders drastisch aus.

6.4.4 Energier Reihen

Ein weiterer Depositionsparameter bei der Laserablation ist die Energiedichte auf dem Target während eines Laserpulses. Sie kann z. B. einen Einfluss auf die Größenverteilung der aus dem Target emittierten Teilchen und auf die Entstehung von Droplets haben [118]. Zur Untersuchung der Abhängigkeit der BIG-Deposition von dieser Größe wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt.

Die Ergebnisse der ersten Reihe sind detailliert in [132, 134] veröffentlicht. Hier wurde der Energiebereich von $E_P = 0,5\text{--}0,9$ J untersucht. Bei den festen Ablationsparametern von $T_P = 550$ °C, $p_O = 3,0 \cdot 10^{-2}$ mbar und $f = 16$ Hz wurden bei jeder Ablation $N = 58\,000$ Pulse auf das Target abgegeben. Auf diese Reihe wird hier nicht im Detail eingegangen. Es zeigte sich eine stetige Zunahme der Schichtdicke und damit auch der gesamten Faradaydrehung der Filme mit wachsender Pulsenergie.

Probe	Substrat	N [10 ³]	Dauer [min]	E_P [J]	Dicke d [μm]	$c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$	θ_{max} [$\frac{\circ}{\mu\text{m}}$]	λ_{max} [nm]
H07b	GGG111	80,1	89	0,70	0,16 [#] / 0,16 [†]	0,70	-12	532
H15b	GGG111	63,0	70	0,90	0,18 [#] / 0,19 [†]	0,59	-6	530
H16b	GGG111	112,5	125	0,50	0,13 [#] / 0,12 [†]	0,55	-10	530
H17b	GGG111	94,5	105	0,60	0,14 [#] / 0,11 [†]	0,58	-16	530
H18b	GGG111	71,1	179	0,80	0,19 [#] / 0,14 [†]	0,60	-12	533

Schichtdicke aus [#] Profilometermessung [†] RBS-Untersuchung

Tabelle 6.7: Herstellungsparameter und Analyseergebnisse für die BIG-Filme der Energiereihe: Feste Ablationsparameter waren $T_P = 550^\circ\text{C}$, $p_O = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mbar und $f = 15$ Hz. Es sind für jede Deposition die Pulszahl N und die Dauer der Ablation, sowie die Laserenergie E_P angegeben. Die deponierte Gesamtenergie betrug bei jeder Deposition 56 kJ. θ_{max} gibt die maximale spezifische Faradaydrehung bei einer Flussdichte von 0,12 T an. λ_{max} ist die Wellenlänge, bei der das Maximum auftritt. Ferner sind noch die ermittelten Schichtdicken d und die aus RBS-Analysen bestimmten Verhältnisse $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ angegeben.

In einer zweiten Energiereihe wurde die Energie eines Laserpulses zwischen $E_P = 0,6$ J und $E_P = 0,9$ J variiert. Durch die Abbildungsgeometrie, der Brennfleck auf dem Target hat eine Größe von ca. $2 \times 3 \text{ mm}^2$, und die Verluste an den optischen Elementen des Aufbaus entspricht dies Energiedichten am Target von 8–15 J/cm².

Depositionsparameter und Analyseergebnisse der zweiten Energiereihe sind in Tabelle 6.7 zusammengestellt. Feste Ablationsparameter waren $T_P = 550^\circ\text{C}$, $p_O = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mbar und $f = 15$ Hz. Für jede Deposition sind die Pulszahl N , die Dauer der Ablation, sowie die Laserenergie E_P angegeben. Um eine optimale Vergleichbarkeit zu erreichen, wurde bei jeder Deposition eine konstante Gesamtenergie $E = N \cdot E_P = 56$ kJ auf das Target abgegeben. Damit ergeben sich bei höheren Pulsenergien entsprechend geringere Pulszahlen und Ablationsdauern. Ebenso wie bei der Frequenzreihe wurde Target TH1S verwendet, das vor jeder Ablation abgeschliffen und mit 23 000 Pulsen bei 15 Hz vorablatiert wurde. Durch diese zur Frequenzreihe identischen Prozessparameter kann Probe H07b der Frequenzreihe auch in der Energiereihe verwendet werden.

Eine qualitative Untersuchung der Schichten mittels Röntgendiffraktometrie zeigt keine nennenswerten Unterschiede zwischen den einzelnen Filmen, wie aus den in Abbildung 6.17 dargestellten θ - 2θ -Spektren ersichtlich ist. Hier ist der Bereich um den (444)- und (888)-Substratreflex wiedergegeben. Neben den Reflexen der epitaktischen BIG-Filme und des Substrats sind, auch außerhalb des gezeigten Ausschnitts, keine weiteren sichtbar. Die Spektren wurden in Abbildung 6.17 nach der Laserenergie E_P sortiert. Sie sind, der besseren Übersicht halber, auf der logarithmischen Ordinatenachse um je einen Faktor Zehn versetzt aufgetragen. Ein von E_P unabhängiges, gutes Wachstum von BIG, wie es hier gefunden wurde, wird auch von *Tepper et al.* [56] beschrieben.

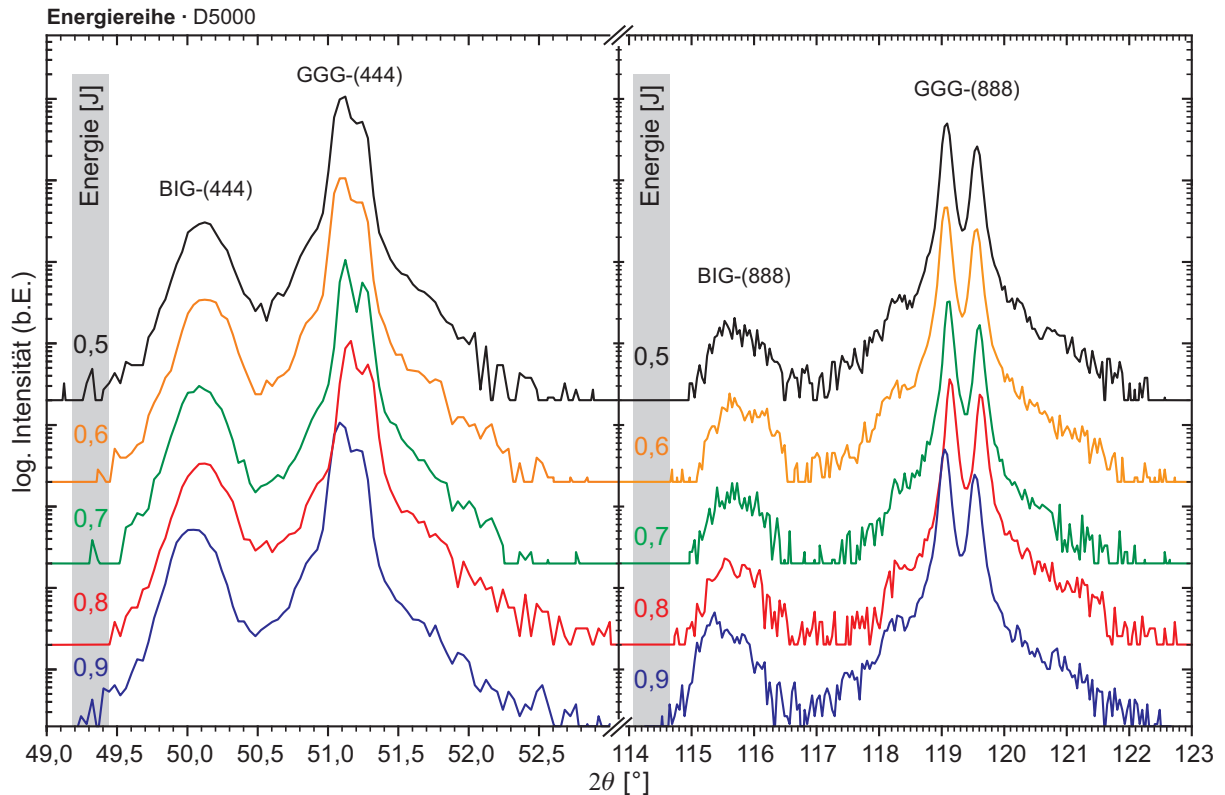


Abbildung 6.17: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Proben H07b, H15b, H16b, H17b und H18b: Es sind die Bereiche um den (444)- und (888)-Substratreflex dargestellt.

Die RBS-Untersuchung der Proben liefert die in Abbildung 6.18 a als Funktion von E_P dargestellten Bi/Fe-Verhältnisse. Mit Ausnahme der Probe H07b, die ein deutlich zu großes $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ aufweist, liegen alle Proben der Energierihe in einem Bereich von $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}} = 0,55$ – $0,60$. Sie sind damit leicht Bi-unterstöchiometrisch, befinden sich aber nahe am theoretischen Optimum von $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}} = 0,60$. Eine systematische Abhängigkeit der Stöchiometrie von E_P ist nicht erkennbar.

Die Schichtdicken der Proben wurden sowohl aus RBS-Analysen, als auch aus Profilometermessungen bestimmt. Beide Werte sind in Tabelle 6.7 angegeben. Zudem sind die Schichtdicken d als Funktion von E_P in Abbildung 6.18 b dargestellt. Es sind hier sowohl die aus den RBS-Analysen erhaltenen Werte (RBS), als auch die im Profilometer bestimmten Dicken (Dektak) angegeben. Man erkennt, dass d mit wachsendem E_P zunimmt. Zur Verdeutlichung ist eine Trendlinie in das Diagramm eingezeichnet worden.

Der Anstieg der deponierten Materialmenge mit zunehmender Energiedichte steht im Einklang mit theoretischen Modellen zur Laserablation [118,125]. Nach einem einfachen Modell, das von einer exponentiellen Absorption des Laserlichts nach dem Lambert-Beerschen Gesetz ausgeht, erhält man eine logarithmische Abhängigkeit der pro Puls abgetragenen

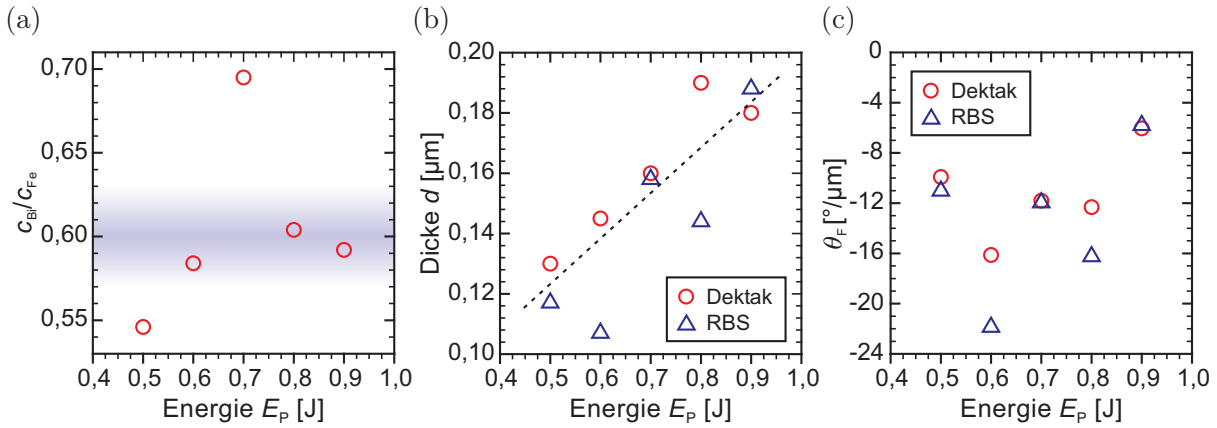


Abbildung 6.18: Darstellung von Ergebnissen der Energiereihe: Diagramm (a) zeigt das Verhältnis $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ des Films in Abhängigkeit von E_P . In (b) ist die gemessene Filmdicke d und in (c) die maximale spezifische Faradaydrehung θ_F bei 0,12 T als Funktion von E_P aufgetragen.

Tiefe x von der Energiedichte F am Target [125]:

$$x = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{F}{F_0} . \quad (6.1)$$

Hier steht α für den Absorptionskoeffizienten des Targets und F_0 bezeichnet eine Schwellenenergiedichte, unterhalb derer es zu keiner Teilchenemission kommt. Die abgetragene Tiefe ist auch im Wesentlichen proportional zum pro Puls auf dem Substrat deponierten Material. Da in der durchgeführten Energiereihe die Gesamtenergie einer Deposition konstant gehalten wurde, gilt $N \sim 1/E_P$, und damit erwartet man für die Schichtdicke d nach diesem Modell eine Abhängigkeit der Form:

$$d \sim \frac{1}{E_P} \cdot \frac{1}{\alpha} \ln \frac{E_P}{E_{P,0}} . \quad (6.2)$$

$E_{P,0}$ ist dabei die zum Erreichen der Ablationsschwelle notwendige Pulsenergie. Abhängig von den Parametern ergibt sich hieraus nach dem Überschreiten der Ablationsschwelle ein Ansteigen der Schichtdicke mit zunehmender Pulsenergie, wie es auch in der vorgestellten Energiereihe beobachtet wird. Mit weiter steigendem E_P erfolgt eine Sättigung und schließlich ein Rückgang von d .

Die magnetooptische Charakterisierung der Filme ergab maximale spezifische Faradaydrehungen im Bereich von $-16^\circ < \theta_F < -6^\circ$ bei einer Flussdichte von 0,12 T. Die betragsmäßig maximale Faradaydrehung wird für Wellenlängen $\lambda = 0,53 \mu\text{m}$ beobachtet. In Abbildung 6.18 c ist θ_F als Funktion der Laserpulsenergie E_P dargestellt. Ein systematischer Zusammenhang zwischen θ_F und E_P ist nicht erkennbar. Deutlich zeigt sich jedoch wiederum eine starke Streuung der Messwerte, deren Ursache zum großen Teil in einer Unsicherheit bei der Schichtdickenbestimmung liegt.

Als Ergebnis der präsentierten Energiereihen kann zusammenfassend festgehalten werden, dass im untersuchten Bereich, bei Energiedichten von 8–15 J/cm², kein merklicher Einfluss der Laserpulsenergie auf die Qualität der BIG-Filme vorhanden ist. Allerdings steigt die Wachstumsrate stark mit der Laserenergie an. Für die Herstellung dicker Schichten ist folglich eine höhere Laserenergie vorteilhaft.

6.4.5 Zusammenfassung

Die systematischen Optimierungen der BIG-Deposition zusammenfassend kann Folgendes festgehalten werden:

- Der optimale Sauerstoffgasdruck während der Ablation liegt in einem Bereich von $1-3 \cdot 10^{-2}$ mbar. Ein von diesem Wert stark abweichender Druck führt zu einer nicht idealen Stöchiometrie des Films und zu einer reduzierten Depositionsrate.
- Die optimale Substrattemperatur liegt bei 550 °C. In einem Bereich von 50 °C um dieses Optimum herum können BIG-Filme hoher Qualität erzeugt werden. Eine höhere Temperatur reduziert den Bismutgehalt der Filme.
- Die Pulsfrequenz ist für die Qualität der Filme von geringer Bedeutung. Es gibt allerdings eine Grenzfrequenz, ab der kein BIG-Wachstum mehr erfolgt. Sie liegt in unserer Versuchsanordnung zwischen 40 Hz und 50 Hz.
- Die Energiedichte am Target ist im untersuchten Bereich von 8–15 J/cm² für die Filmqualität ebenfalls nicht relevant. Eine höhere Energiedichte bewirkt allerdings eine höhere Depositionsrate.

6.5 Verschiedene Substratschnitte

Für die Deposition auf GGG-Substrate stehen verschiedene Oberflächenschnitte zur Auswahl. Neben den häufig verwendeten (001)- und (111)-orientierten GGG-Substraten bietet sich auch die (110)-Oberfläche an. Wachstumsuntersuchungen, die in Kapitel 7 präsentiert werden, haben gezeigt, dass die [110]-Richtung beim Wachstum des BIG bevorzugt wird. Dabei bildet der BIG besonders häufig Strukturen mit $\{110\}$ -Facetten.

In diesem Abschnitt werden deshalb BIG-Filme, die auf diesen drei verschiedenen Substratschnitten gewachsen wurden, miteinander verglichen. Es handelt sich um die Proben H05a, H05b und H05c, die im Rahmen der Frequenzreihe in Abschnitt 6.4.3 hergestellt wurden. Da die Filme in einem gemeinsamen Ablationsprozess entstanden, sind die Herstellungsbedingungen identisch und die Proben direkt vergleichbar. Es war zudem möglich, Querschnittspräparate für TEM-Untersuchungen anzufertigen, die eine detaillierte Untersuchung des Schichtaufbaus ermöglichen.

In Abbildung 6.19 sind die Poldichteverteilungen des BIG-(420)-Reflexes der drei Filme dargestellt. Der eingestellte Glanzwinkel ist bei allen drei Messungen $2\theta = 31,66^\circ$. Jede Polfigur ist als stereographische Projektion dargestellt. Der (420)-Reflex bietet sich für die Prüfung der Epitaxiebeziehung besonders an, da er der intensivitätsstärkste Reflex der Granatstruktur ist und insgesamt 24 Pole aufweist. Die Pole von Schicht und Substrat befinden sich an identischen Positionen. Sie belegen damit das epitaktische Wachstum von BIG auf den drei Substraten GGG001, GGG111 und SGG110. Die Form der Polfiguren ist typisch für alle BIG-Filme auf GGG, die in dieser Arbeit präsentiert werden.

In Abbildung 6.20 sind AFM-Abtastungen im NC-Modus der Oberflächen der drei BIG-Filme H05a (GGG001), H05b (GGG111) und H05c (SGGG110) wiedergegeben. In den Aufnahmen fallen zunächst vereinzelte Droplets auf, die als weiße, rundliche Flecken erscheinen, da sie eine deutliche Erhebung an der Oberfläche darstellen. Neben jeder Abtastung ist die quadratische Rauigkeit R_q (RMS) des abgebildeten Bildausschnitts angegeben. Bei ihrer Bestimmung wurde die Umgebung von Droplets nicht berücksichtigt, so dass die R_q -Werte von der ungestörten Filmoberfläche stammen. Die AFM-Aufnahmen erlauben eine detailreiche Abbildung von Oberflächenstrukturen. Auf dem (111)-orientierten GGG-Substrat der Probe H05b erkennt man deutlich Strukturen, die die Form gleichseitiger Dreiecke mit lateralen Dimensionen von etwa $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ haben (Abb. 6.20 b). Diese Probe trägt mit einer R_q von etwa $15\ \text{nm}$ auch die raueste der drei Schichten. Die Oberfläche von Film H05a (Abb. 6.20 a) ist mit einer quadratischen Rauigkeit von $R_q \approx 8\ \text{nm}$ deutlich glatter. Sie lässt die dreieckige Form der Oberflächenstrukturen vermissen, eine „körnige“ Struktur ist aber gleichwohl erkennbar. Insofern besteht eine Ähnlichkeit zwischen den Proben H05a und H05b. Die in Abbildung 6.20 c gezeigte AFM-Abtastung der Oberfläche von Probe H05c erscheint im Vergleich zu den beiden anderen sehr verschieden. Auf dem (110)-orientierten Substrat zeigen sich ebene Bereiche von verästelter Form. Zwischen ihnen befindet sich ein Netz aus schmalen „Gräben“. Die Oberfläche von H05c ist mit $R_q \approx 5\ \text{nm}$ die glatteste der drei Filme.

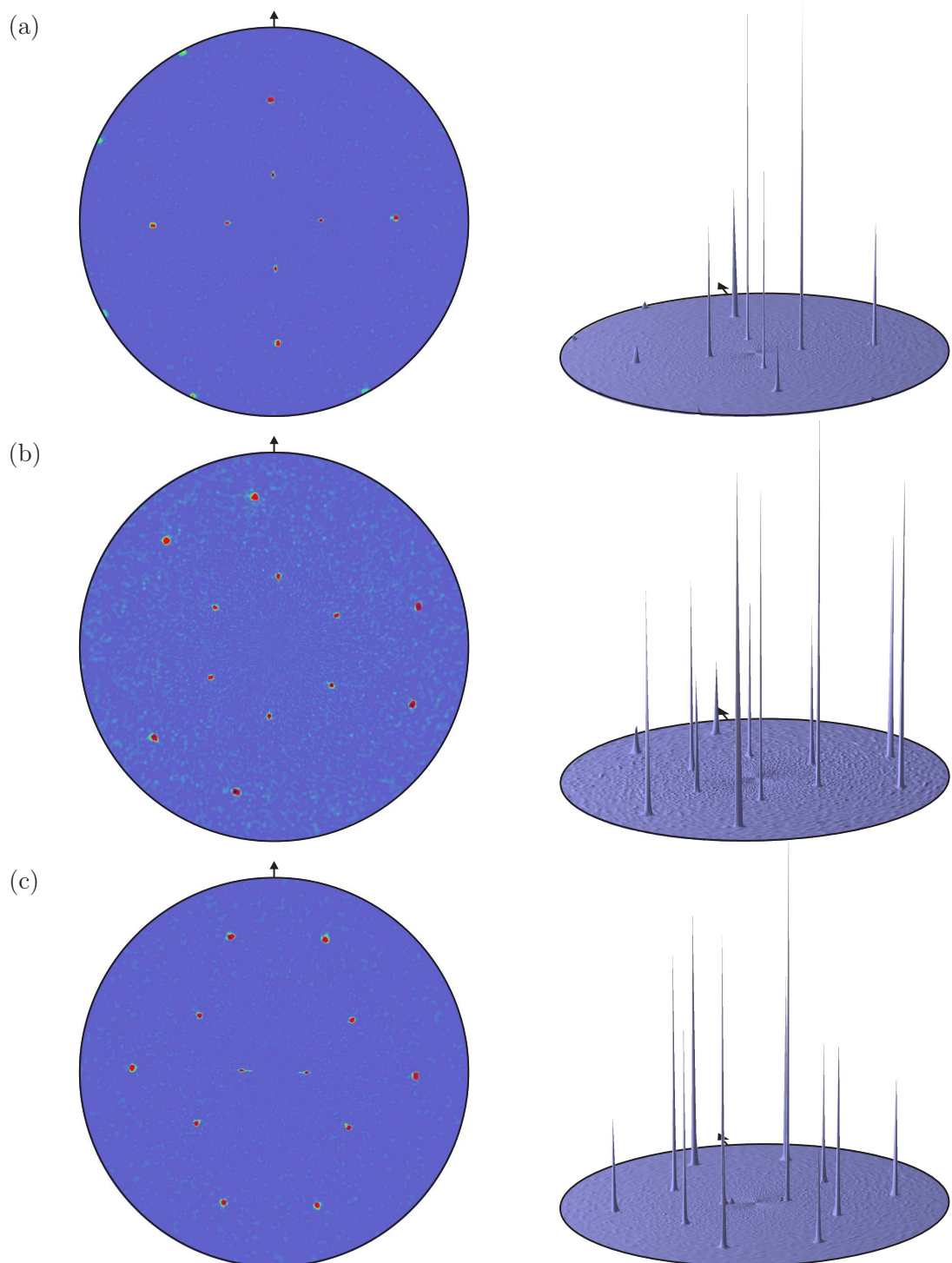


Abbildung 6.19: Darstellung der Poldichteverteilungen des BIG-(420)-Reflexes (Glanzwinkel $2\theta = 31,66^\circ$) der Filme (a) H05a (GGG001), (b) H05b (GGG111) und (c) H05c (SGG110): Die stereographische Projektion der Verteilungen ist für jede Probe sowohl planar, als auch in 3D-Darstellung wiedergegeben.

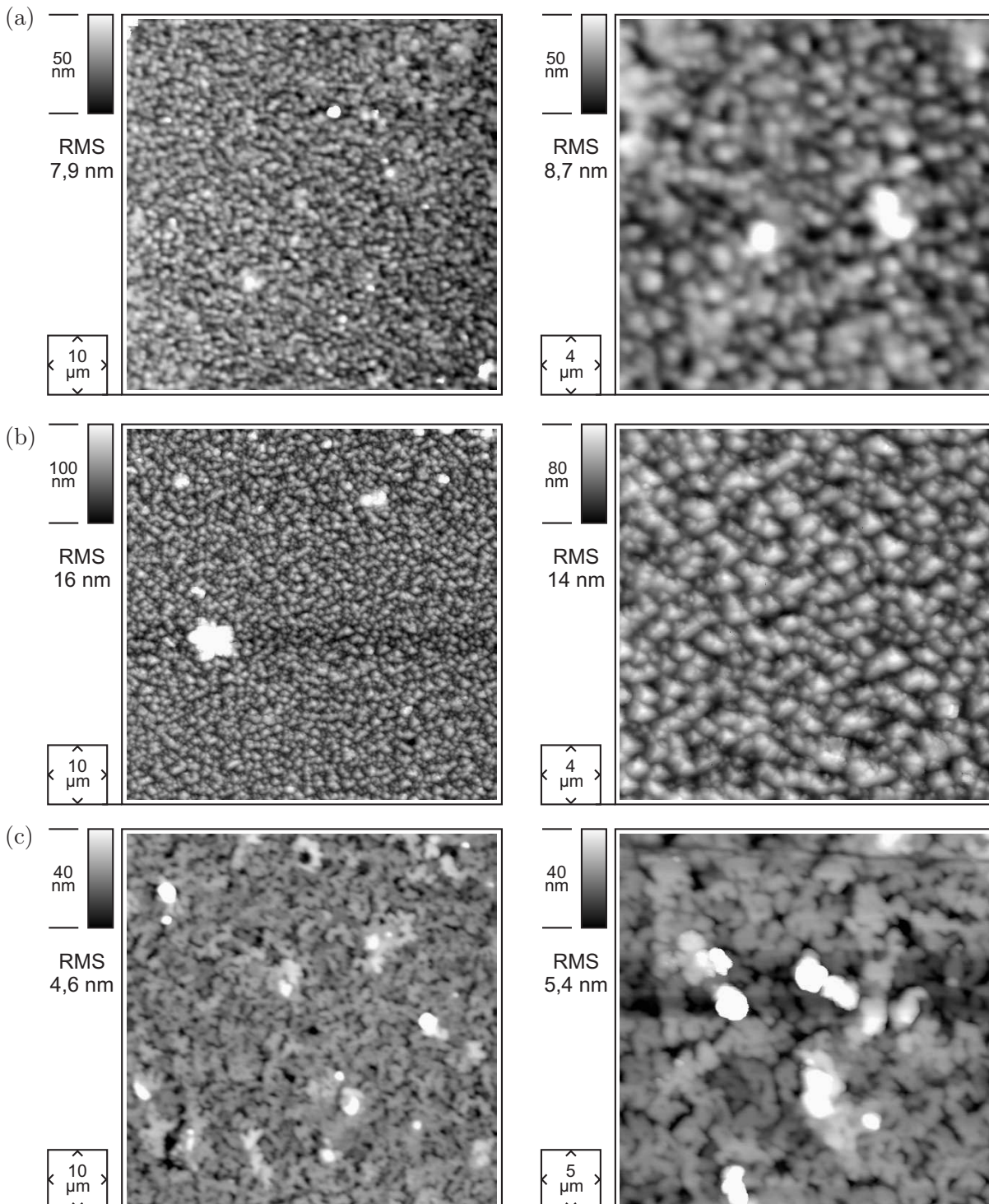


Abbildung 6.20: NC-AFM-Abtastungen der Proben (a) H05a (GGG001), (b) H05b (GGG111) und (c) H05c (SGG110): Es sind jeweils zwei Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung dargestellt. Zusätzlich sind die zugehörigen quadratischen Rauigkeiten R_q (RMS) angegeben. Bei ihrer Bestimmung wurden Bildbereiche, die Droplets (weiße Flecken) enthalten, ausgespart.

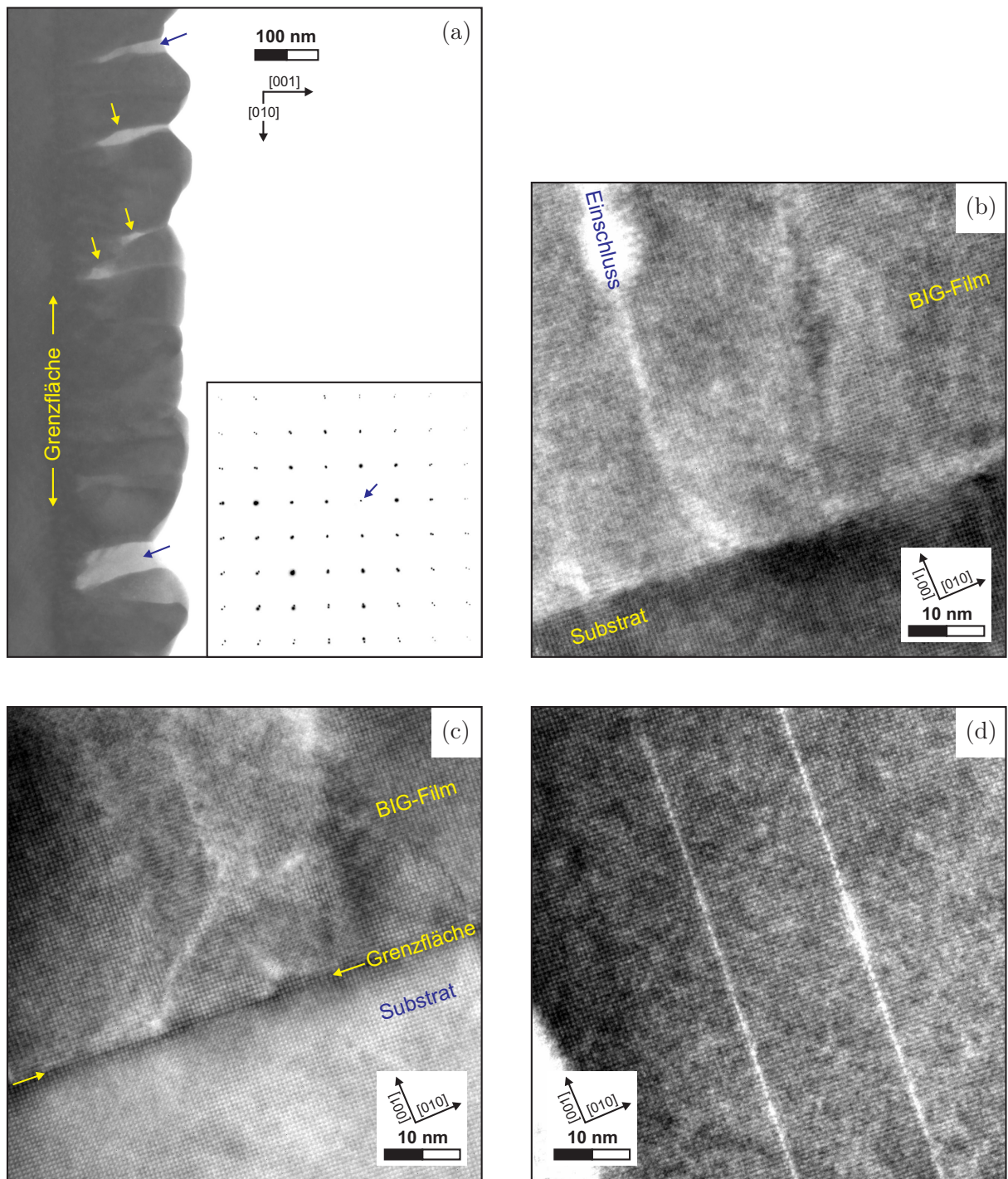


Abbildung 6.21: TEM-cross-section-Aufnahmen der Probe H05a (GGG001) in der [100]-Zonenachse: Bild (a) zeigt eine Übersicht über den 0,21 μm dicken BIG-Film. Man erkennt heller erscheinende Einschlüsse im Film (Pfeile). Zusätzlich ist das Negativ des Beugungsbildes dieses Bildausschnitts dargestellt. Die hochauflösenden Aufnahmen in (b) und (c) bilden die Grenzfläche zwischen Film und Substrat ab. In Bild (d) sind zwei Korngrenzen im BIG-Film erkennbar.

Genauere Aussagen über den Aufbau der BIG-Filme lassen sich aus TEM-Aufnahmen gewinnen. Abbildung 6.21 gibt TEM-Aufnahmen des BIG-Films auf Probe H05a (GGG001) wieder. Aus Übersichtsbildern, wie dem in Abbildung 6.21 a, lassen sich Schichtdicken zwischen $0,20\ \mu\text{m}$ und $0,22\ \mu\text{m}$ ablesen. Die Aufnahmen erfolgten im (100)-Pol von epitaktischem Film und Substrat, wie aus dem in Abbildung 6.21 a eingefügten Beugungsbild ersichtlich ist. Der zentrale (000)-Reflex ist mit einem Pfeil markiert. Da sowohl Substrat, als auch Film zur Intensität des Beugungsmusters beitragen, sind ihre Beugungsmuster in der Aufnahme überlagert. Deshalb erkennt man bei höher indizierten Reflexen eine Aufspaltung in zwei Punkte. Die weiter innen liegenden stammen vom BIG-Film, dessen Gitterkonstante größer ist als die des GGG-Substrats.

In den TEM-Bildern fallen helle Einschlüsse auf, die sich bevorzugt zwischen Körnern des BIG-Films befinden (Pfeile in Abb. 6.21 a). Auf sie wird später noch detaillierter eingegangen, denn man findet sie auch in den beiden anderen untersuchten Proben. Die Aufnahme von Abbildung 6.21 a erfolgte an einer relativ dicken Stelle der TEM-Probe. Dadurch sind die Formen der Körner im Querschnitt und die raue Oberfläche gut erkennbar. Abbildung 6.21 b zeigt die Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat in Hochoauflösung. Sie ist glatt und klar definiert. Der in dieser Aufnahme heller als das Substrat erscheinende BIG-Film enthält einige Einschlüsse. Solche Einschlüsse findet man bevorzugt entlang von Korngrenzen. In Abbildung 6.21 c ist das Substrat heller als der BIG-Film, in dem wiederum wolkenartige Helligkeitskontraste erkennbar sind. Abbildung 6.21 d zeigt zwei Kleinwinkelkorngrenzen in der BIG-Schicht, die sich als helle Linien von ihrer Umgebung abheben.

Abbildung 6.22 enthält TEM-Aufnahmen des BIG-Films der Probe H05b, der auf einem GGG111-Substrat gewachsen wurde. Abbildung 6.22 a gibt eine Übersichtsaufnahme der Schicht an einer relativ dicken Stelle der TEM-Probe wieder. Die Filmdicke liegt zwischen $0,19\ \mu\text{m}$ und $0,25\ \mu\text{m}$. Die sehr raue Oberfläche der Probe ist gut zu erkennen. Aufnahmen an dünneren Stellen des TEM-Präparats, z. B. Abbildung 6.22 b, enthüllen wiederum helle Einschlüsse. Zur Klärung der Natur dieser hellen Bildbereiche, wurde an dem markierten Bereich eine energiegefilterte Abbildung aufgenommen. Diese nach der „jump-ratio“-Methode erstellte ESI-Aufnahme ist in Abbildung 6.22 d dargestellt, während Abbildung 6.22 c den identischen Bildausschnitt im ungefilterten Hellfeld zeigt. Der Kontrast im ESI-Bild entsteht durch den Eisengehalt der Probe, so dass hellere Bildbereiche einer höheren Eisenkonzentration entsprechen. Es ist klar erkennbar, dass der Eisengehalt in den hellen Bereichen der Hellfeldaufnahme gegenüber der Umgebung erhöht ist. Es könnte sich hier demnach um eine, vermutlich amorphe, eisenreiche Fremdphase handeln.

Die amorphe Struktur der hellen Bildbereiche wird aus Abbildung 6.23 ersichtlich. In 6.23 a ist eine $0,23\ \mu\text{m}$ dicke Stelle des Films dargestellt, die einen ausgedehnten hellen Einschluss enthält. Eine Vergrößerung dieses Gebiets um den Einschluss stellt die hochauflösende Aufnahme in Abbildung 6.23 b dar. Hier sind drei Bildbereiche hervorgehoben, deren Fouriertransformierte berechnet wurden. Die Ergebnisse der Transformationen

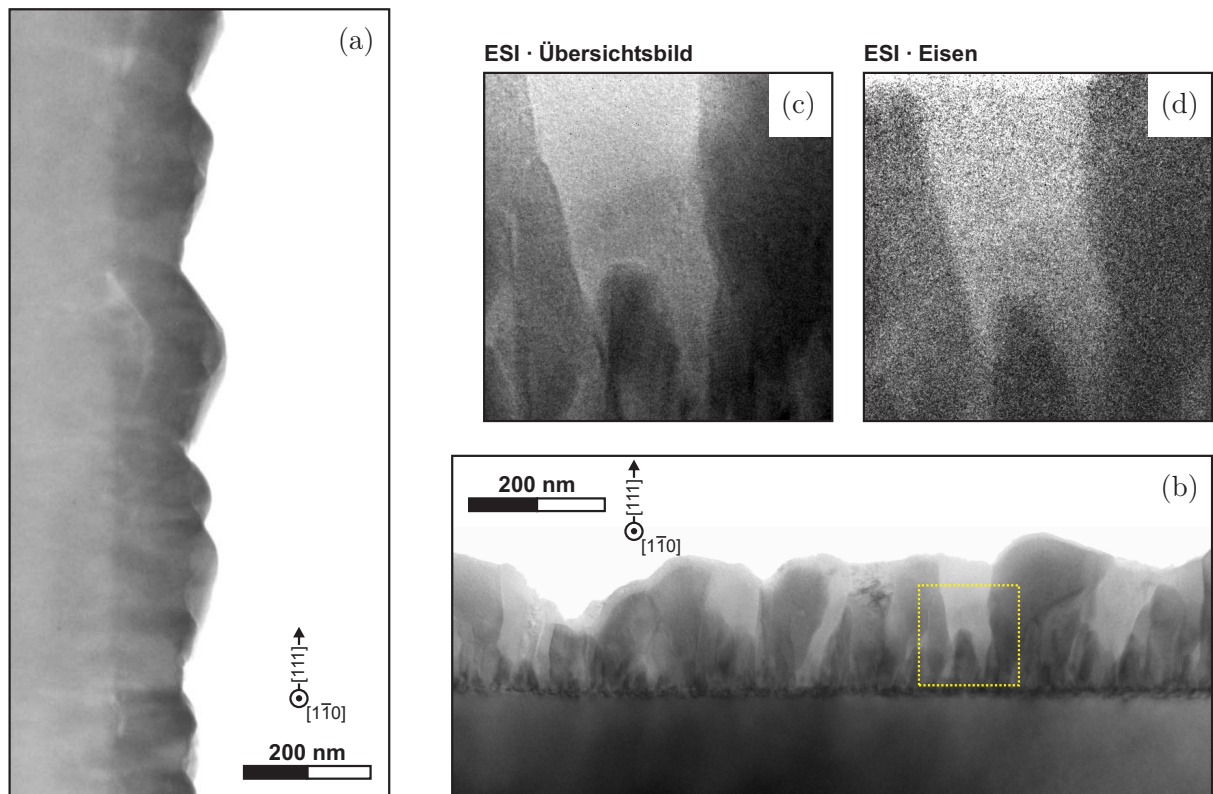


Abbildung 6.22: TEM-cross-section-Aufnahmen der Probe H05b (GGG111): Alle Aufnahmen erfolgten in der $[1\bar{1}0]$ -Zonenachse. Bild (a) zeigt eine Übersicht über den 0,19 μm bis 0,25 μm dicken BIG-Film an einer relativ dicken Stelle der TEM-Probe. In Bild (b) ist ein dünnerer Probenbereich abgebildet, in dem helle Einschlüsse erkennbar sind. Ein Ausschnitt von (b) ist in (c) vergrößert und in (d) als ESI-Bild gezeigt. Der Kontrast im ESI-Bild entsteht hauptsächlich durch den Eisengehalt der Probe.

sind neben bzw. unterhalb der TEM-Aufnahme abgedruckt. Im Bereich des Einschlusses (FFT 1) weist die Fouriertransformierte eine amorphe Struktur auf. Punktförmige Reflexe sind hier nur schwach erkennbar. Es überwiegt ein diffuser Intensitätsanstieg zum Zentrum hin. Die Fouriertransformierten der beiden anderen Bildbereiche sind hingegen durch ein klares Muster punktförmiger Reflexe gekennzeichnet, die in FFT 2 und FFT 3 identisch angeordnet sind. Dies zeigt, dass der ungestörte BIG-Film um den Einschluss herum aus identisch orientierten Körnern aufgebaut ist.

Vier TEM-Aufnahmen der auf einem SGG110-Substrat gewachsenen Probe H05c sind in Abbildung 6.24 dargestellt. Wie schon bei den vorhergehenden Proben, wurde zunächst ein vergleichsweise dicker Abschnitt des TEM-Präparats untersucht, um eine Übersicht über den Filmquerschnitt zu erhalten. Abbildung 6.24 a enthält eine solche Aufnahme des 0,23 μm dicken Films. Die Oberfläche der Schicht erscheint im Vergleich zu den beiden anderen Proben sehr glatt, was nach den AFM-Untersuchungen auch zu erwarten war. Die Epitaxie des Films wird durch das in die Aufnahme eingefügte Beugungsbild belegt.

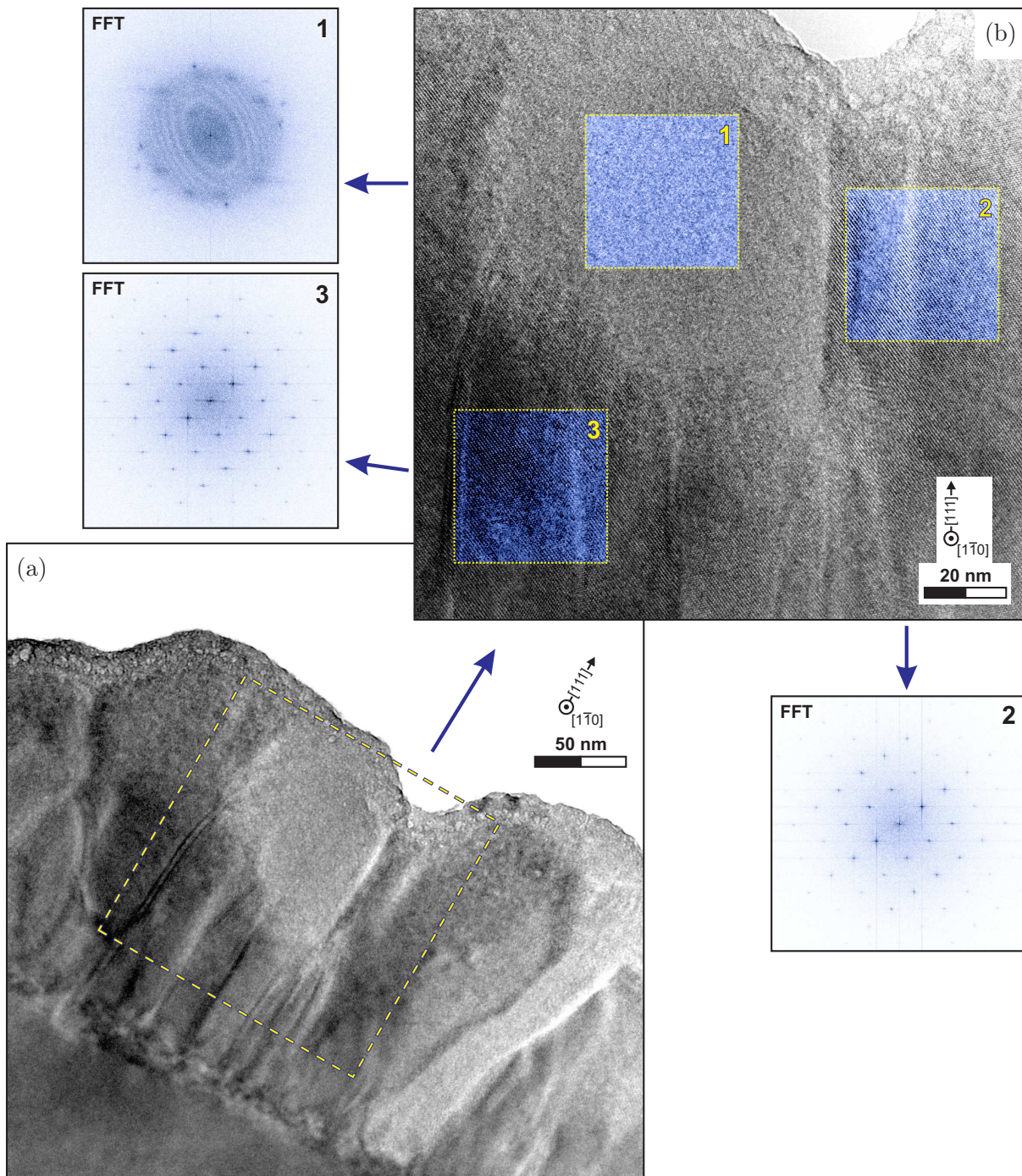


Abbildung 6.23: TEM-cross-section-Aufnahmen der Probe H05b (GGG111): Alle Aufnahmen erfolgten in der $[1\bar{1}0]$ -Zonenachse. In (a) ist eine $0,23\ \mu\text{m}$ dicke Stelle des BIG-Films abgebildet, an der sich ein heller Einschluss befindet. Der Bereich um den Einschluss ist in (b) vergrößert dargestellt. Von drei Bereichen der hochauflösenden Aufnahme sind FF-Transformierte gezeigt. Im Bereich des Einschlusses offenbart sich eine amorphe Struktur in der FFT.

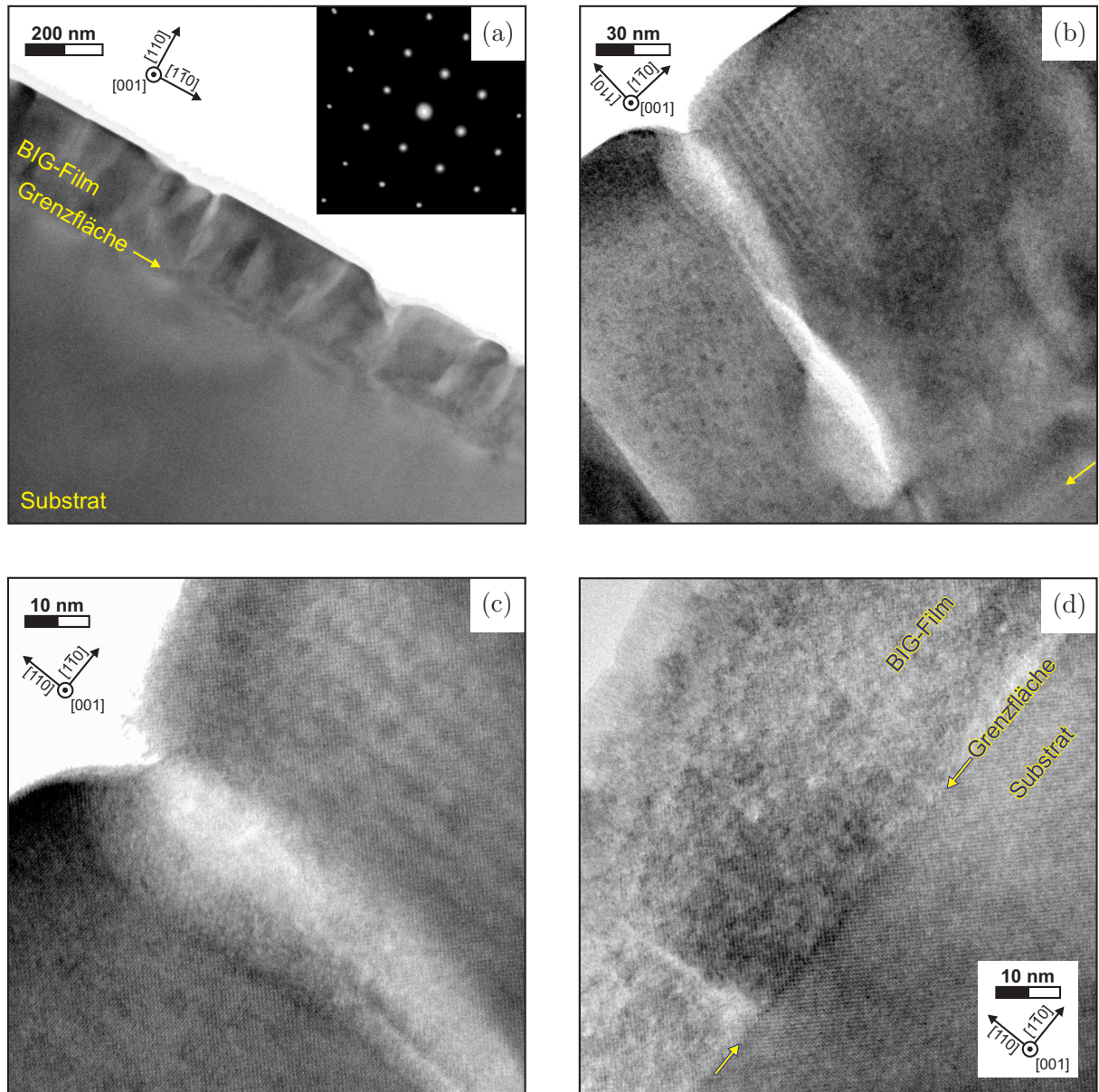


Abbildung 6.24: TEM-cross-section-Aufnahmen der Probe H05c (SGG110): Alle Aufnahmen erfolgten in der $[001]$ -Zonenachse. Bild (a) enthält eine Übersicht über den $0,23\ \mu\text{m}$ dicken BIG-Film mit zugehörigem Beugungsbild. Die Oberfläche des Films erscheint sehr glatt. In (b) erkennt man einen hellen länglichen Einschluss im Film zwischen zwei Körnern, dessen oberflächennaher Bereich in Aufnahme (c) weiter vergrößert wiedergegeben ist. Bild (d) zeigt die Grenzfläche zwischen Film und Substrat in Hochoauflösung.

An dünneren Stellen des Präparats fallen wiederum die typischen hellen Einschlüsse auf, sie sind jedoch nicht so häufig wie in den Proben H05a und H05b. Abbildungen 6.24 b und 6.24 c zeigen einen länglichen hellen Einschluss zwischen zwei Körnern des Films. Die Aufnahme in 6.24 d bildet die Grenzfläche zwischen Film und Substrat von Probe H05c in Hochoauflösung ab. Auch hier ist das epitaktische Wachstum des BIG-Films offensichtlich. Die Grenzfläche zum Substrat ist glatt und klar definiert.

Die magnetooptische Charakterisierung der Filme H05a, H05b und H05c liefert den für BIG-Filme typischen spektralen Verlauf der Faradaydrehung und Transmission. An diesen Proben wurden zudem magnetooptisch die Magnetisierungskurven gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.25 dargestellt. Deutlich sind die erhaltenen Hysteresiskurven erkennbar. Für die präsentierte Messung wurde nacheinander bei einer Reihe von Flussdichten ein Faradayspektrum aufgenommen, beginnend bei $B = +0,1$ T in Schritten abfallend bis $B = -0,1$ T und wieder zurück zu $B = +0,1$ T. Die Schleifen sind nicht komplett geschlossen, da sich im Verlauf der Messung die Proben in der Magnetspule erwärmen. Die Erwärmung führt zu einem Rückgang der Sättigungsmagnetisierung und damit der Faradaydrehung. Abgesehen von den bereits aus Tabelle 6.6 bekannten unterschiedlichen Absolutwerten von θ_{\max} , zeigt sich ein Unterschied in der Form der Hysteresiskurven. Die auf GGG111 gewachsenen Probe H05b (Abb. 6.25 b) ist im Vergleich zu den beiden anderen durch ein magnetisch härteres Verhalten mit deutlich höherer Koerzitivfeldstärke gekennzeichnet. Für alle drei Proben wird bei $B = \pm 0,1$ T noch keine Sättigung erreicht. Für eine detailliertere Untersuchung der magnetischen Eigenschaften sind weitere Verbesserungen des apparativen Aufbaus notwendig, z. B. durch eine bessere Kühlung der Probe und Spule, oder eine gepulste Messung der Hysterese.

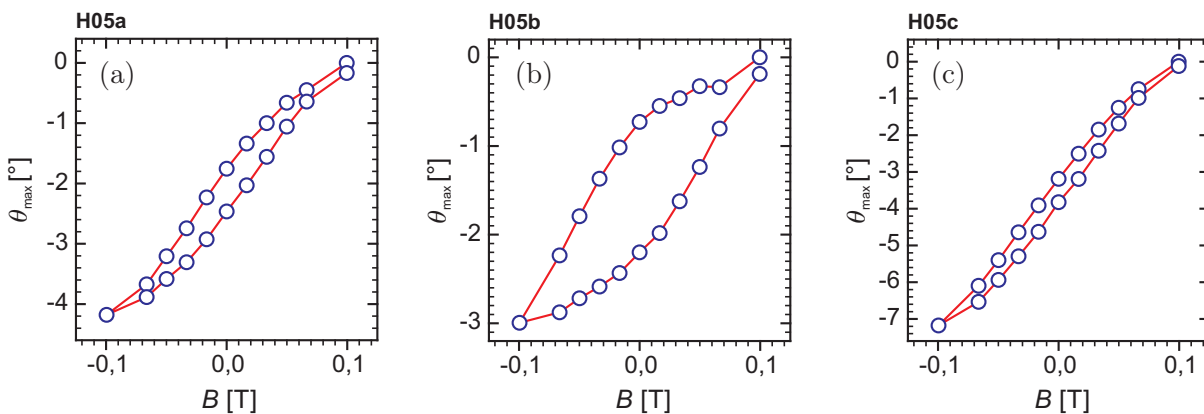


Abbildung 6.25: Darstellung der Magnetisierungskurven der Proben H05a (a), H05b (b) und H05c (c): Es ist die maximale Faradaydrehung θ_{\max} der Probe als Funktion der magnetischen Flussdichte B aufgetragen.

6.6 Schichtdickenreihen

Die Bildung von Ablationskegeln an den Oberflächen der PLD-Targets führt, wie in Abschnitt 6.3 gezeigt wurde, zu einem ungleichmäßigen Übertrag von Targetmaterial. Dies betrifft sowohl die Stöchiometrie als auch die Depositionsrate.

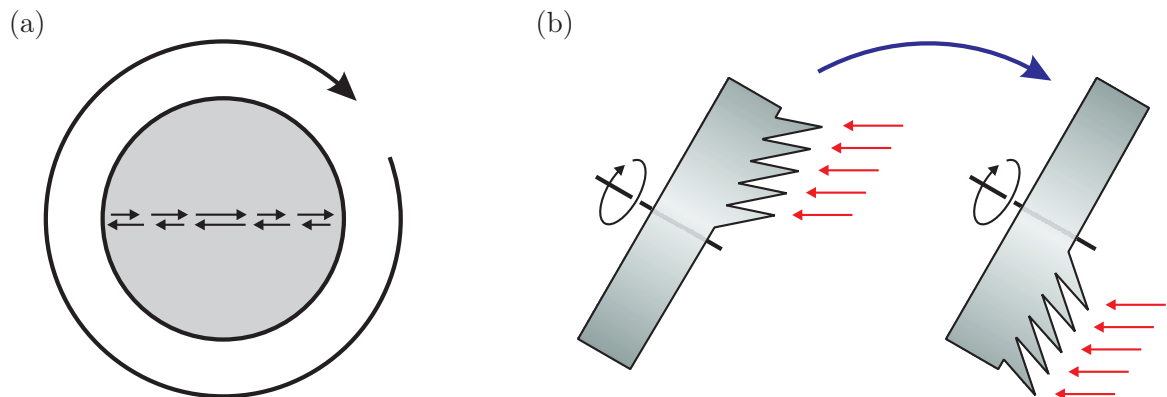


Abbildung 6.26: Illustration zur Unterdrückung der Kegelbildung bei Targethalterung 2: Die Zeichnung in (a) verdeutlicht den Rastervorgang. Das Target rotiert während es hin- und hergeschoben wird. Teilbild (b) skizziert den Mechanismus zur Verhinderung der Kegelbildung. Die Kegel, die bei der Ablation in der oberen Hälfte des Targets entstanden sind, werden in der unteren Hälfte von der Seite getroffen und dadurch abgetragen. (vgl. Abb. 4.3 b, S. 87)

Um diesem Problem zu begegnen, wurde eine alternative Targethalterung verwendet, die bereits in Abschnitt 4.2 als „Targethalter 2“ vorgestellt wurde. In dieser Halterung erfolgt die Ablation von der Stirnseite zylindrischer Tabletentargets. Der Ablauf des Rastervorgangs bei der Ablation ist in Abbildung 6.26 skizziert. Das Target rotiert mit gleichbleibender Geschwindigkeit um die Zylinderachse. Der Laserstrahl trifft entlang des Durchmessers der Stirnseite auf das Target, das zudem so hin- und hergeschoben wird, dass im Verlauf der Ablation die gesamte Stirnfläche vom Laser erfasst wird. Die Verschiebung erfolgt im Randbereich des Targets langsamer. Im Mittel wird die gesamte Fläche des Targets gleich intensiv ablatiert.

Durch diese Art der Rasterung und dadurch, dass der Laserstrahl nicht entlang der Oberflächennormalen, sondern schräg einfällt, wird jeder Punkt der Targetoberfläche im Verlauf der Ablation aus zwei unterschiedlichen Richtungen beschossen. Entstandene Kegelansätze werden gleichsam „von der Seite“ getroffen und dadurch zerstört. Der abschirmende Effekt der eisenreichen Phase, die sich an den Köpfen der Kegel bildet, wirkt dann nicht mehr. Die Bildung von Ablationskegeln wird hierdurch erfolgreich unterdrückt.

Die ESEM-Aufnahmen in Abbildung 6.27 zeigen das Ergebnis des alternativen Rasterverfahrens. Auch nach längerem Beschuss, hier mit 45 000 Laserpulsen, finden sich auf der Targetoberfläche keine Anzeichen von Ablationskegeln. Unter geringer Vergrößerung

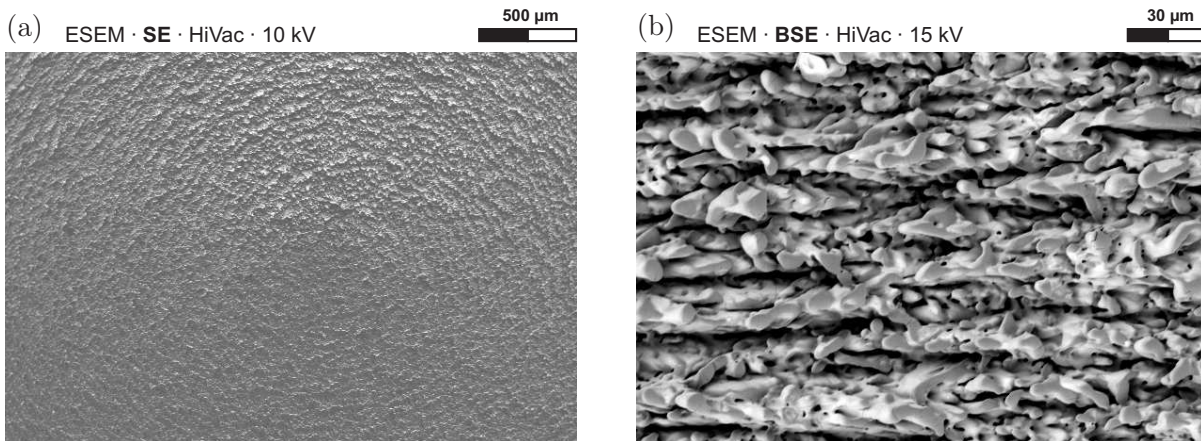


Abbildung 6.27: ESEM-Aufnahmen des in Targethalterung 2 mit 45 000 Pulsen beschossenen Targets TT1S: Bild (a) stellt den Bereich um die Mitte des Targets in geringer Vergrößerung dar. In Aufnahme (b) ist die Oberfläche stärker vergrößert und in BSE-Kontrast gezeigt. Trotz des intensiven Laserbeschusses sind keine Kegel entstanden.

ist in Abbildung 6.27 a im Zentralbereich der ablatierten Fläche eine kreisförmige Rillenstruktur erkennbar. Die BSE-Aufnahme in Abbildung 6.27 b ist stärker vergrößert. Auch sie offenbart keine ausgedehnten Ablationskegel mehr. Die entstandenen leichten Rillen sind zwar noch durch deutliche Unebenheiten gekennzeichnet, an denen sich hellere und dunklere Bereiche unterscheiden lassen, insgesamt scheint die Oberfläche aber wesentlich homogener zusammengesetzt, als bei Targets nach Ablation im „Targethalter 1“.

Durch den „Targethalter 2“ ergeben sich einige Veränderungen am PLD-Setup. So ist zunächst der Abstand zwischen Target und Substrat konstruktionsbedingt kürzer. Er reduziert sich von vorher 5 cm auf nun etwa 3 cm. Dadurch und durch die Verhinderung der Kegelbildung an den Targets konnte die Depositionsrate erheblich gesteigert werden. Zudem fällt sie nun auch nicht mehr so stark mit Fortschreiten der Ablation ab. Damit ist es möglich, „dicke“ Schichten, also Schichten mit Dicken deutlich über $1\ \mu\text{m}$, zu deponieren.

Tabelle 6.8 zeigt eine Zusammenstellung von BIG-Filmen, die auf GGG001-, GGG110- und S*G110-Substraten unter Verwendung der neuen Targethalterung gewachsen wurden.

Ziel dieser Schichtdickenreihen war es, den Einfluss der Schichtdicke auf die Eigenschaften eines BIG-Films zu untersuchen. Hier wird in Veröffentlichungen berichtet, dass BIG-Schichten auf GGG-Substraten ($a = 1,238\ \text{nm}$) ab Dicken von etwa $1\ \mu\text{m}$ aufreißen [3, 27, 45]. Hier ist von besonderem Interesse, ob sich die Rissbildung durch die Verwendung von dotierten S*G-Substraten ($a = 1,244\ \text{nm}$) mit geringerer Gitterfehlanspassung zum BIG verhindern lässt.

Bei der Herstellung der Schichten wurden folgende feste Ablationsparameter verwendet: $T_P = 550\ \text{°C}$, $p_O = 1,0 \cdot 10^{-2}\ \text{mbar}$, $E_P = 0,6\ \text{J}$ und $f = 12\ \text{Hz}$. Für jede Probe sind in der Tabelle die Depositionsrate in [nm/Puls] und in Klammern die Gesamtdauer der Deposition angegeben. Die auf den GGG001-Substraten abgeschiedenen Filme wurden

Probe	Substrat	Depositionsrates [nm/Puls]	Dicke d [μm]	$c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$	θ_{max} [$\frac{\circ}{\mu\text{m}}$]	λ_{max} [nm]	Risse ?
H30a	GGG001	$76 \cdot 10^{-3}$ (40 min)	2,2 [#] / 2,4 [†]	0,44	-7	561	ja
H31a	GGG001	$69 \cdot 10^{-3}$ (20 min)	1,0 [#] / 1,1 [†]	0,61	-10	539	ja
H32a	GGG001	$56 \cdot 10^{-3}$ (16 min)	0,65 [#] / 0,6 [†]	0,54	-4	559	nein
H33a	GGG001	$52 \cdot 10^{-3}$ (24 min)	0,89 [#] / 1,0 [†]	0,51	-14	535	wenig
H34a	GGG001	$53 \cdot 10^{-3}$ (32 min)	1,23 [#] / 1,2 [†]	0,51	-12	539	ja
H35a	GGG001	$44 \cdot 10^{-3}$ (42 min)	1,34 [#] / 1,1 [†]	0,43	-8	537	ja
H45g	GGG110	$25 \cdot 10^{-3}$ (30 min)	0,54 [#] / 0,7 [†]	0,44	-16	534	nein
H45h	S*G110	$31 \cdot 10^{-3}$ (30 min)	0,67 [#] / 0,5 [†]	0,51	-11	532	nein
H46g	GGG110	$22 \cdot 10^{-3}$ (60 min)	0,97 [#] / 1,0 [†]	0,34	-10	539	nein
H46h	S*G110	$22 \cdot 10^{-3}$ (60 min)	0,92 [#] / 0,9 [†]	0,40	-11	534	nein
H47g	GGG110	$30 \cdot 10^{-3}$ (90 min)	1,92 [#] / 2,2 [†]	0,44	-11	554	ja
H47h	S*G110	$25 \cdot 10^{-3}$ (90 min)	1,62 [#] / 1,6 [†]	0,52	-12	547	ja
H48g	GGG110	$22 \cdot 10^{-3}$ (75 min)	1,17 [#] / 1,3 [†]	0,38	-10	543	ja
H48h	S*G110	$16 \cdot 10^{-3}$ (75 min)	0,87 [#] / 0,9 [†]	0,48	-13	535	nein
H49g	GGG110	$19 \cdot 10^{-3}$ (90 min)	1,21 [#] / 1,2 [†]	0,48	-13	537	ja
H49h	S*G110	$18 \cdot 10^{-3}$ (90 min)	1,15 [#] / 1,1 [†]	0,55	-13	537	ja

Schichtdicke aus [#] Profilometermessung [†] RBS-Untersuchung

Tabelle 6.8: Herstellungsparameter und Analyseergebnisse für die BIG-Schichtdickenreihen: Feste Ablationsparameter waren $T_P = 550^\circ\text{C}$, $p_O = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mbar, $E_P = 0,6$ J und $f = 12$ Hz. Für jede Probe sind die Depositionsrates in [nm/Puls] und in Klammern die Gesamtdauer der Deposition angegeben. Proben auf GGG001-Substraten wurden mit Target TT1S hergestellt, die übrigen mit Target TT2S. θ_{max} gibt die maximale spezifische Faradaydrehung bei 0,12 T an. λ_{max} ist die Wellenlänge, bei der das Maximum auftritt. Ferner sind noch die Filmdicken und die aus RBS-Analysen bestimmten Verhältnisse $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ angegeben.

mit Target TT1S hergestellt, die übrigen mit Target TT2S. Die Targets wurden vor jeder Ablation abgeschliffen und vorablatiert, um vergleichbare Bedingungen zu erhalten. In der Tabelle sind ferner noch einige Analyseergebnisse aufgelistet. Die Charakterisierung der Filme erfolgte durch XRD und RBS, sowie im Faradaymessplatz und Lichtmikroskop.

Durch die neue Targethalterung werden wesentlich höhere und weniger volatile Depositionsraten erzielt. Allerdings erkennt man immer noch deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Ablationen, was auf eine noch nicht ausreichende Stabilität der Targets hindeutet. Es wurden Schichtdicken zwischen $0,5\ \mu\text{m}$ und $2,2\ \mu\text{m}$ erreicht.

Die Untersuchung der Filme im Lichtmikroskop lässt, unabhängig vom verwendeten Substrat, Risse ab etwa $1\ \mu\text{m}$ Schichtdicke erkennen. Dies ist exemplarisch für zwei Schichten eines jeden der drei verwendeten Substrattypen in Abbildung 6.28 gezeigt. Die Abbildung enthält lichtmikroskopische Hellfeldaufnahmen in Durchlicht, sie wurden kontrastverstärkt, um die Risse deutlicher zu zeigen. Deshalb erscheinen die BIG-Filme in verfälschter Farbe und nicht in ihrem typischen dunklen Orangerot. Auf den GGG001-Substraten setzt die Rissbildung bei etwa $0,9\ \mu\text{m}$ Schichtdicke ein. Dünnere Schichten sind frei von Rissen. Auf GGG110 liegt diese Grenze zwischen $1,0\ \mu\text{m}$ (Probe H46g) und $1,2\ \mu\text{m}$ (Probe H48g). Auf den dotierten S*G110-Substraten beginnt das Aufreißen der Filme bei Dicken zwischen $0,9\ \mu\text{m}$ (Probe H46h) und $1,1\ \mu\text{m}$ (Probe H49h). Die Risse haben einen Abstand von $20\ \mu\text{m}$ bis $30\ \mu\text{m}$ und gehen bevorzugt von strukturellen Schwachstellen bzw. Störungen in den Filmen aus. So laufen die Risse häufig durch große Droplets, die in den mikroskopischen Aufnahmen als schwarze Punkte erkennbar sind.

Aus diesen Untersuchungen wird klar, dass die Verwendung eines gitterangepassten Substrats das Problem der Rissbildung nicht löst. Die Ursache für das Aufreißen der Schichten liegt nicht in einer Verspannung durch die Gitterfehlانpassung, sondern vielmehr in einem Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von BIG und GGG. Vermutlich entstehen die Risse erst beim Abkühlen der Filme nach dem Depositionsprozess.

Röntgenuntersuchungen offenbaren bei allen Proben der Reihe ein epitaktisches Wachstum von BIG. In Abbildung 6.29 sind Röntgendiffraktogramme der beiden BIG-Filme H47g und H47h zusammengestellt. Es sind die Bereiche um den (440)- und (880)-Substratreflex wiedergegeben. Deutlich ist eine relative Verschiebung zwischen den Substratreflexen beider Proben zu erkennen. Die S*G-Reflexe des Substrats von Probe H47h liegen gegenüber den GGG-Reflexen von H47g zu kleineren Winkeln versetzt, näher am Reflex des BIG-Films. So verschiebt sich beispielsweise der (880)-Reflex von $2\theta = 89,5^\circ$ um $0,7^\circ$ nach $2\theta = 88,8^\circ$. Die Gitterfehlانpassung reduziert sich von $1,9\%$ auf $1,3\%$.

Die Filme der Schichtdickenreihen zeigen allesamt deutliche Faradaydrehungen. Durch die teilweise großen Dicken der Filme werden hohe absolute Werte erreicht. Die maximalen spezifischen Faradaydrehungen $\theta_{\text{max}} = \theta_{\text{F}}(\lambda_{\text{max}})$ liegen im für BIG typischen Bereich von $-14 \frac{^\circ}{\mu\text{m}} < \theta_{\text{max}} < -4 \frac{^\circ}{\mu\text{m}}$. In Abbildung 6.30 a ist θ_{max} in Abhängigkeit der Filmdicke d aufgetragen. Man erkennt eine starke Streuung der Messwerte. Betrachtet man ausschließlich die Ergebnisse der Filme auf GGG110- (blaue Quadrate) und S*G110-Substraten (schwarze Dreiecke), so offenbart sich ein Trend: Der Betrag der spezifischen

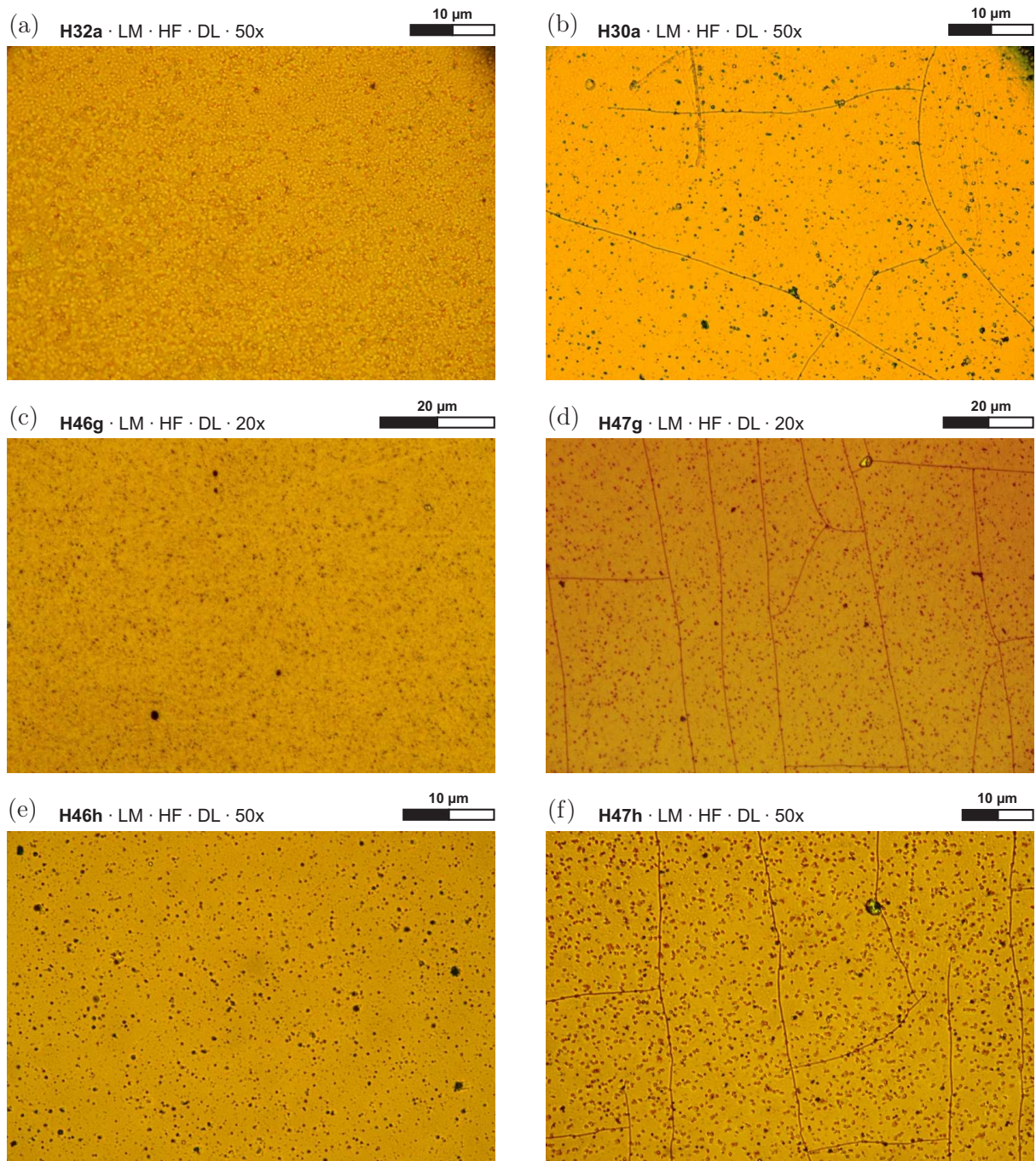


Abbildung 6.28: Lichtmikroskopische Hellfeld-Aufnahmen von Proben der Schichtdickenreihen in Durchlicht: Alle Aufnahmen sind kontrastverstärkt und in Falschfarben dargestellt. Die natürliche Farbe der Filme ist ein dunkles Orangerot. Es ist für die untersuchten Substrate GGG001, GGG110 und S*G110 jeweils ein Film ohne und mit deutlicher Rissbildung gezeigt. (a) Probe H32a ($d = 0,6 \mu\text{m}$, GGG001), (b) Probe H30a ($d = 2,2 \mu\text{m}$, GGG001); (c) Probe H46g ($d = 1,0 \mu\text{m}$, GGG110), (d) Probe H47g ($d = 1,9 \mu\text{m}$, GGG110); (e) Probe H46h ($d = 0,9 \mu\text{m}$, S*G110), (f) Probe H47h ($d = 1,6 \mu\text{m}$, S*G110).

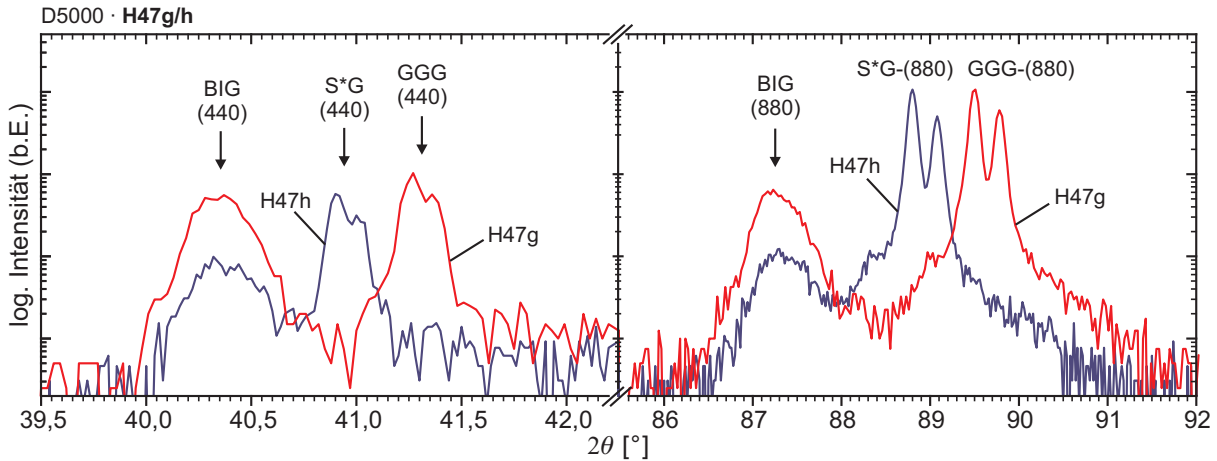


Abbildung 6.29: Röntgendiffraktogramme der beiden BIG-Filme H47g und H47h: Es sind die Bereiche um den (440)- und (880)-Substratreflex abgebildet. Man erkennt deutlich die relative Verschiebung der Substratreflexe zwischen den beiden Proben. Bei S*G (Probe H47h) liegen die Substratreflexe zu kleineren Winkeln verschoben.

Faradaydrehung sinkt mit zunehmender Schichtdicke. Die in Abbildung 6.30 b als Funktion von d dargestellte Wellenlänge λ_{\max} steigt annähernd linear mit d an. Diese beiden Beobachtungen werden auch von *Kahl et al.* [6] beschrieben und konnten somit bestätigt werden.

Abbildung 6.31 zeigt den für „dicke“ BIG-Filme typischen spektralen Verlauf der spezifischen Faradaydrehung $\theta_F(\lambda)$ und der Transmission $T(\lambda)$. Man erkennt besonders im Transmissionsspektrum in Abbildung 6.31 b deutliche Oszillationen, die durch Interferenz an den Grenzflächen des BIG-Films entstehen. Sie wirken sich auch auf die Faradaydrehung aus. Es kommt hier ebenfalls zu einer frequenzabhängigen Verstärkung der Drehung. An die Extrema im Verhalten der Transmission lassen sich einfache Modelle für den Brechungsindex und das Absorptionsverhalten des BIG anpassen. Diese Methode kann genutzt werden, um beispielsweise die Schichtdicke des Films zu bestimmen. Die Anzahl der lokalen Maxima nimmt mit der Schichtdicke zu. Der in das Diagramm eingezeichnete Fit des Transmissionsspektrums wurde nach der Beziehung in Gleichung 2.6 (Abschn. 2.4, S. 36) angepasst. Die Parameter entsprechen dabei denen, die auch *Kahl et al.* für BIG bestimmten [3, 7]. Im vorliegenden Fall ergibt die Anpassung eine Schichtdicke $d = 2,18 \mu\text{m}$, die sehr gut mit den Daten aus der profilometrischen Messung im Dektak übereinstimmt. Am langwelligen Ende des Spektrums weicht die angepasste Kurve in Abbildung 6.31 b vom gemessenen Spektrum ab, da das Modell die Absorptionskante des BIG im infraroten Spektralbereich nicht berücksichtigt.

Die Bestimmung der Schichtstöchiometrie mittels RBS ergibt eine relativ starke Streuung. Eine deutliche Stabilisierung und damit bessere Reproduzierbarkeit bei der Deposition konnte hier durch die neue Targethalterung nicht erreicht werden. In Abbildung 6.30 c sind die Elementverhältnisse $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ der Filme als Funktion der Schichtdicken d aufgetragen.

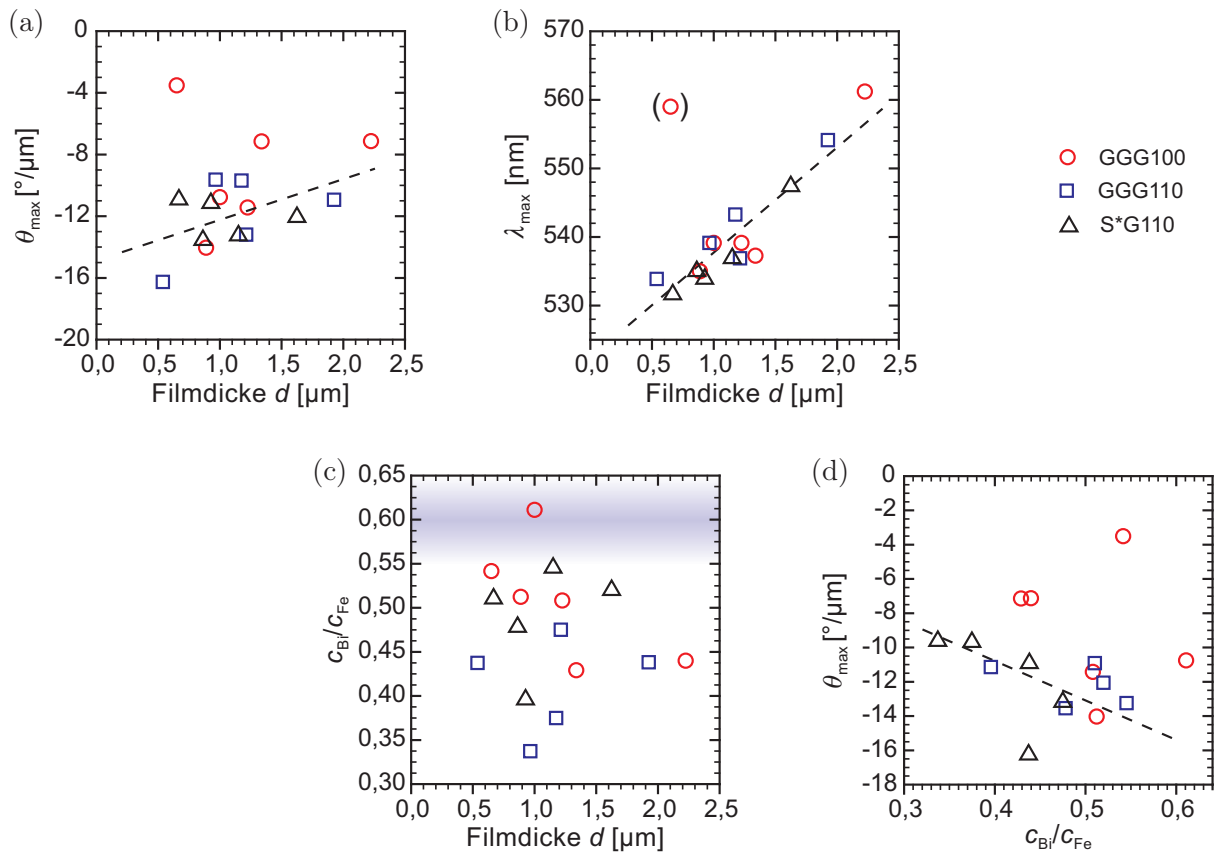


Abbildung 6.30: Analyseergebnisse der Filme der Schichtdickenreihen: (a) zeigt die spezifische Faradaydrehung $\theta_{\max} = \theta_{\text{F}}(\lambda_{\max})$ und (b) die Wellenlänge der maximalen Faradaydrehung λ_{\max} in Abhängigkeit der Filmdicke d . Im Diagramm in (c) ist $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ gegen die Schichtdicke d aufgetragen. (d) zeigt θ_{\max} als Funktion des Elementverhältnisses $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$. Die in den Diagrammen (a), (b) und (d) eingezeichneten Trendlinien gelten für die Messpunkte der GGG110- (blaue Quadrate) und S*G110-Reihen (schwarze Dreiecke).

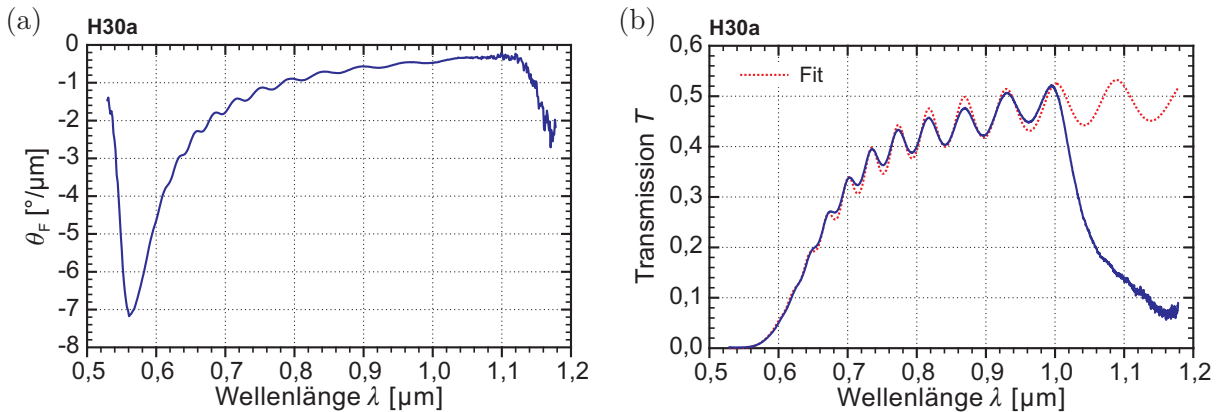


Abbildung 6.31: Transmissions- und Faradayspektrum eines „dicken“ BIG-Films am Beispiel der Probe H30a: Der an das Transmissionspektrum angepasste Verlauf (Fit) entspricht Gleichung 2.6 mit den Parametern: $A = 2,33$ / $B = 0,44 \mu\text{m}$ / $a = 1,41 \mu\text{m}$ / $b = 8,61$ / $d = 2,18 \mu\text{m}$ und $I_0 = 0,68$.

Bis auf einen Messpunkt sind alle BIG-Filme der Schichtdickenreihen bismutdefizitär. Eine systematische Abhängigkeit von d kann für $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ nicht erkannt werden.

Abbildung 6.30 d stellt schließlich die Abhängigkeit der spezifischen Faradaydrehung θ_{max} von $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ dar. Auch hier erkennt man bei der Reihe auf GGG001-Substraten (rote Kreise) eine starke Streuung. Die beiden Reihen auf (110)-orientierten Substraten zeigen jedoch den erwarteten Trend: Der Betrag der Faradaydrehung nimmt mit steigendem Bismutgehalt zu.

6.7 BIG/LBIG-Doppellagen

Als Substrat zur Abscheidung von epitaktischen BIG-Filmen eignen sich auch Pufferschichten, sofern sie in Granatstruktur vorliegen. Um die Möglichkeit der Herstellung von Multilagengestrukturen zu testen, wurden versuchsweise LBIG/BIG-Doppellagen hergestellt.

Als Basis dienten dabei ein GGG001- und ein GGG111-Substrat, die beide gleichzeitig, in gemeinsamen Ablationsprozessen beschichtet wurden. In einem ersten Schritt wurden die Substrate jeweils zur Hälfte abgedeckt und danach mit LBIG beschichtet. Im zweiten Depositionsschritt wurde auf die so hergestellten LBIG-Filme BIG abgeschieden. Auch dabei wurden sie halb abgedeckt, diesmal allerdings um 90° gedreht. Es entsteht auf diese Weise eine Probe mit vier verschiedenen Bereichen. In den einzelnen Quadranten erhält man: ein unbeschichtetes Substrat, einen LBIG-Film, einen BIG-Film und schließlich eine BIG/LBIG-Doppellage. Das beschriebene Prinzip ist in Abbildung 6.32 schematisch skizziert.

Die verschieden beschichteten Quadranten der Proben erlauben die einfache Durchführung von Vergleichsmessungen. Die Schichtdicken von LBIG- und BIG-Film können leicht

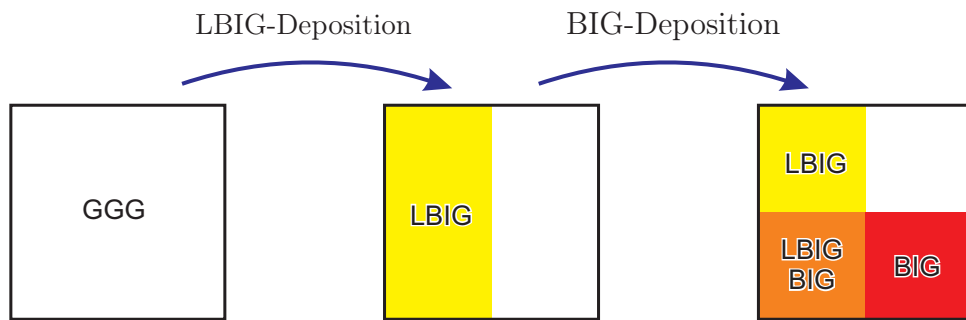


Abbildung 6.32: Schematische Darstellung zur Herstellung der BIG/LBIG-Doppellagen: Durch zweimaliges Beschichten der halben Probe entstehen vier verschiedene Quadranten.

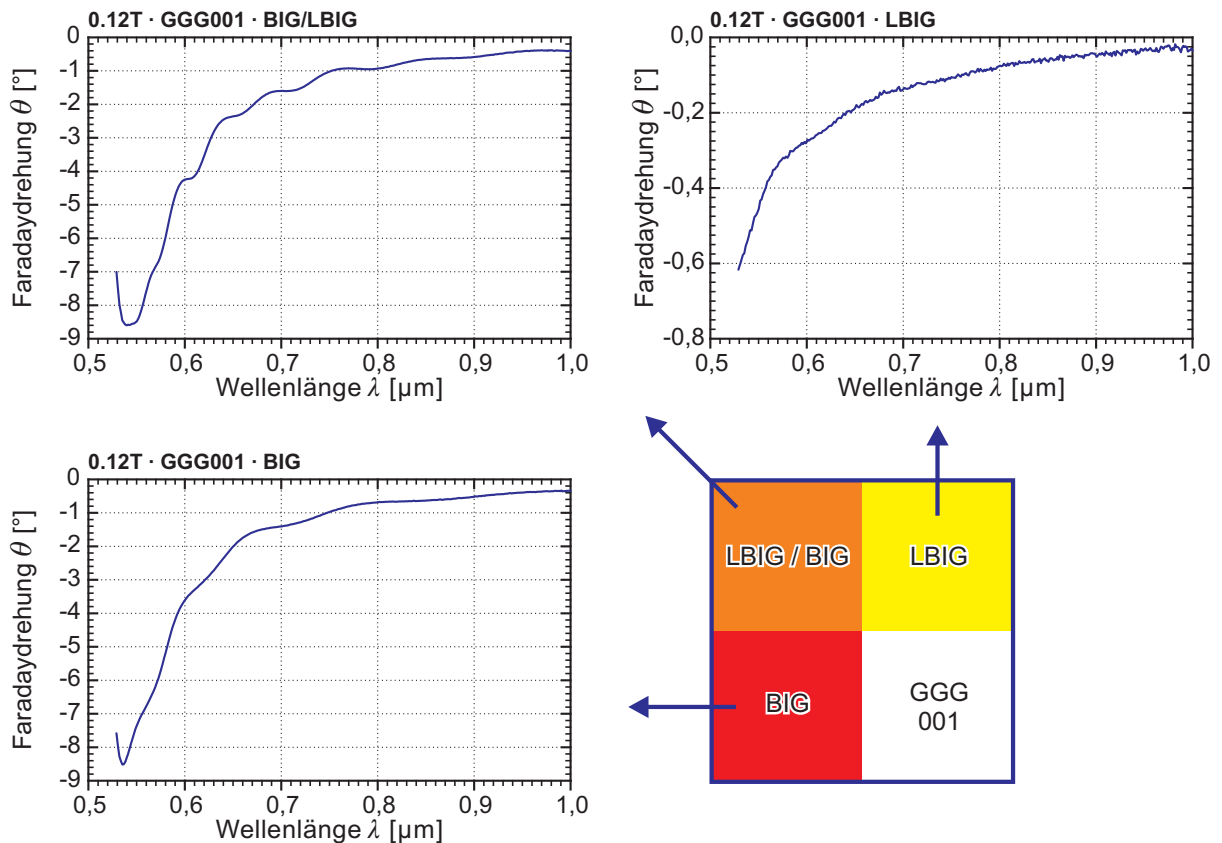


Abbildung 6.33: Faradaydrehung einer BIG/LBIG-Doppellage auf GGG001-Substrat bei 0,12 T: Es sind die Ergebnisse der Messung an den drei beschichteten Quadranten gezeigt. Die Schichtdicken betragen $0,69 \pm 0,05 \mu\text{m}$ für den LBIG-, und $0,68 \pm 0,03 \mu\text{m}$ für den BIG-Film.

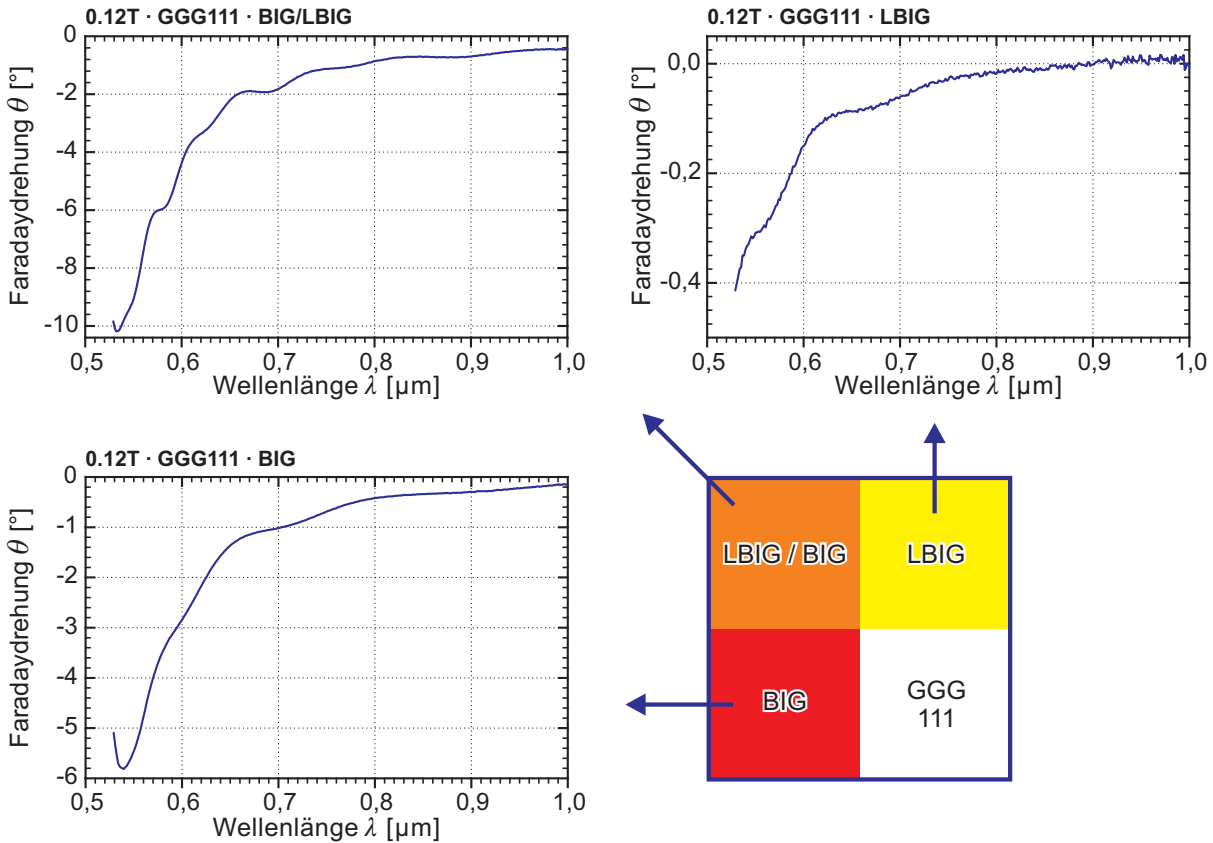


Abbildung 6.34: Faradaydrehung einer BIG/LBIG-Doppellage auf GGG111-Substrat bei 0,12 T: Es sind die Ergebnisse der Messung an den drei beschichteten Quadranten gezeigt. Die Schichtdicken betragen $0,63 \pm 0,03 \mu\text{m}$ für den LBIG-, und $0,60 \pm 0,02 \mu\text{m}$ für den BIG-Film.

profilometrisch gemessen werden. Wegen der kleinen Abmessungen der einzelnen Bereiche von nur etwas mehr als $2 \times 2 \text{ mm}^2$ wurden die Proben nur magnetooptisch charakterisiert.

Abbildung 6.33 enthält eine Zusammenstellung der Faradayspektren, die an den drei beschichteten Quadranten der Doppellagenprobe auf GGG001-Substrat gemessen wurden. In Abbildung 6.34 sind die Ergebnisse für die Probe auf GGG111-Substrat wiedergegeben. Alle Spektren zeigen jeweils die Gesamtdrehung der Probe an der entsprechenden Stelle, ohne Korrektur von Substrateffekten.

Auf beiden Substraten weist der LBIG-Film nur eine sehr geringe Faradaydrehung von unter $0,6^\circ$ auf. Der BIG-Film hingegen zeigt eine Faradaydrehung, die $\theta = 8,5^\circ$ auf dem GGG001-, und $\theta = 10^\circ$ auf dem GGG111-Substrat erreicht. Interessant ist nun das Ergebnis für die BIG/LBIG-Doppellagen. Hier erhält man auf GGG001 eine ebenso starke Faradaydrehung, wie bei der Messung der einfachen BIG-Schicht. Der zwischengeschobene LBIG-Film beeinflusst also das Wachstum des BIG-Films nicht negativ. Auf dem GGG111-Substrat beobachtet man mit $\theta > 10^\circ$ bei der Doppellage sogar eine Faradaydrehung, die die Summe der Drehungen der einzelnen Filme (BIG und LBIG) deutlich

übersteigt. Die BIG-Einzelschicht dreht hier im Maximum nur etwas weniger als 6° . Der spektrale Verlauf der Faradaydrehung entspricht bei den Doppellagen prinzipiell dem Verhalten eines reinen BIG-Films. Es fällt allerdings eine stärkere „Welligkeit“ der Spektralkurve auf. Sie entsteht als Folge von Interferenzen an den Grenzflächen in der Doppellage. Dieser Effekt kann durch eine geeignete Kombination von Schichten in Multilagen zu einer selektiven Verstärkung der Faradaydrehung führen, wie *Kahl et al.* in [3, 8] anhand von YIG/BIG-Multilagen, sog. magnetooptischen photonischen Kristallen, zeigen.

Die Präparation der BIG/LBIG-Doppellagen hat gezeigt, dass prinzipiell Granatpufferschichten für eine BIG-Deposition geeignet sind. Es wurde keine Verschlechterung der magnetooptischen Qualität durch die LBIG-Zwischenschicht beobachtet, teilweise sogar eine Verbesserung. An dieser Stelle sind zur Klärung der Mechanismen dieser Effekte noch weitere Untersuchungen, insbesondere TEM-Analysen, notwendig.

6.8 Ergebnisse und Zusammenfassung

In Kapitel 6 sind die Untersuchungen zur Herstellung von BIG-Filmen auf GGG-Substraten mittels PLD beschrieben.

Zunächst wurde die Herstellung der verwendeten oxidischen Sintertargets dargestellt. Sie sind die Quellen des abzuscheidenden Materials und ihre Eigenschaften sind für die Filmqualität von entscheidender Bedeutung. Es wurden Targets verschiedener Zusammensetzungen hergestellt. Der wesentliche Unterschied lag dabei im Verhältnis von Bismut zu Eisen $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}}$ in den fertigen Targets.

Durch den Einsatz von über-, unter- und exakt stöchiometrischen Targets wurde gezeigt, dass ein Überangebot von Bismut zur Bildung von bismutreichen Fremdphasen in den BIG-Schichten führt. Zudem erfolgt von einer frisch präparierten Targetoberfläche kein stöchiometrischer Übertrag von Targetmaterial. Zu Beginn der Ablation wird zunächst bevorzugt das Element Bismut abgetragen und deponiert, wie durch RBS-Analysen gezeigt wurde. Als Ursache hierfür konnte die Bildung von kegelförmigen Strukturen an den Oberflächen der Targets ausgemacht werden. Sie entstehen durch den Laserbeschuss und bewirken einen allmählichen Rückgang der Ablationsrate mit Fortschreiten der Ablation. Zur Vermeidung bzw. Lösung dieses Problems ist es notwendig, das Target vor jedem PLD-Prozess mit einigen tausend Laserpulsen „einzuschießen“. Es wurde ferner eine alternative Targethalterung zum Einsatz gebracht, bei der die Ablation nicht vom Mantel, sondern von der Stirnfläche des zylindrischen Targets erfolgt. Durch diese „Targethalterung 2“ konnten wesentlich höhere Ablationsraten erzielt werden, und die Bildung von Ablationskegeln wird effektiv unterbunden.

Die systematische Optimierung der Depositionsparameter ergab einen Sauerstoffgasdruck im Bereich von $p_{\text{O}} = 1\text{--}3 \cdot 10^{-2}$ mbar während der Ablation bei einer Substrattemperatur von $T_{\text{P}} = 550 \pm 50$ °C als optimale Parameter für die PLD-Abscheidung von BIG auf GGG-Substraten. Ein Sauerstoffdruck außerhalb des optimalen Bereichs führt zu einer

nicht idealen Filmstöchiometrie und reduziert die Depositionsrates. Der Bismutgehalt der Filme nimmt mit wachsender Substrattemperatur ab. Es wurde zwischen 40 Hz und 50 Hz eine Grenzfrequenz gefunden, ab der auch bei sonst optimalen Bedingungen kein BIG-Wachstum mehr erfolgt. Unterhalb dieser Frequenz ist die Schichtqualität frequenzunabhängig konstant. Auch eine Variation der Energiedichte im Bereich von 8–15 J/cm² zeigt keine Auswirkungen auf die Schichtgüte.

Das BIG-Wachstum wurde auf (001)-, (111)- und (110)-orientierten GGG-Substraten untersucht. Sofern BIG entstanden war, zeigten XRD-Polfigurmessungen immer ein epitaktisches Wachstum der Filme. TEM- und AFM-Analysen bestätigen dies. Sie zeigen ferner, dass sich die beste Schichtqualität auf den (110)-GGG-Substraten einstellt. Hier enthält der BIG-Film einen besonders geringen Anteil an Fremdphasen und ist zudem wesentlich glatter, als auf den (001)- und (111)-orientierten Substraten.

Durch die „Targethalterung 2“ wurde die Herstellung von BIG-Filmen mit Schichtdicken bis über 2 µm ermöglicht. Die hier präsentierten Schichtdickenreihen offenbarten eine deutliche Rissbildung in den Filmen, die ab etwa 1 µm Dicke einsetzt. Durch parallele Deposition von BIG auf ein S*G-Substrat mit geringerer Gitterfehlanpassung zum BIG konnte gezeigt werden, dass die Rissbildung nicht durch die Gitterfehlanpassung verursacht wird, sondern durch die stark unterschiedliche thermische Ausdehnung von BIG-Film und GGG-Substrat.

Die magnetooptischen Eigenschaften der erzeugten BIG-Filme schwanken stark. Dies liegt an einer nicht ausreichend stabilen und reproduzierbaren Deposition. Hier wirkt sich vor allem der stöchiometrisch variable Materialübertrag ungünstig aus. Es werden bei dünnen Filmen spezifische Faradaydrehungen von deutlich über $20 \frac{\circ}{\mu\text{m}}$ erreicht. Die maximale Drehung erhält man dabei bei Wellenlängen um 0,54 µm.

Die erfolgreiche Deposition von BIG/LBIG-Doppellagen zeigte schließlich, dass BIG auf Granatpufferschichten abgeschieden werden kann. Die magnetooptische Qualität der BIG-Filme auf dem LBIG-Puffer ist nicht geringer, als bei direkt auf GGG abgeschiedenen Schichten. Teilweise liegt sie sogar darüber.

Trotz deutlicher Verbesserungen durch die angepasste Targethalterung und die Methode des „Einschießens“ der Targets unterliegt der Wachstumsprozess weiterhin starken Schwankungen der Depositionsrates und Filmstöchiometrie. Für die Herstellung definierter Schichtdicken, auch im Hinblick auf Multilagen, sind hier noch weitere Verbesserungen nötig, z. B. durch eine weitere Optimierung der Targets. Ein alternatives Syntheseverfahren, wie z. B. die sol-gel-Methode, könnte hier zum Erfolg führen.

Kapitel 7

Untersuchungen zum Wachstum von BIG auf GGG

Neben der Bestimmung der optimalen Parameter für die PLD-gestützte Abscheidung von BIG-Filmen wurden auch Untersuchungen zur Klärung der Vorgänge beim Wachstum dieser Schichten angestellt. Dazu wurde zum einen die Anfangsphase der BIG-Abscheidung mittels RHEED während der Deposition analysiert. Zum anderen ermöglichten Experimente mit einem metallischen Ablationstarget und partieller Probenabschattung eine genaue Charakterisierung der Geometrie von BIG-Wachstumsstrukturen auf verschiedenen orientierten GGG-Substraten. Der Ablauf und die Ergebnisse der Wachstumsuntersuchungen sind Gegenstand dieses Kapitels.

7.1 In-situ RHEED

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden zunächst in-situ RHEED-Untersuchungen präsentiert. Aus der zeitlichen Entwicklung von RHEED-Beugungsbildern während der Deposition lassen sich Rückschlüsse auf den für BIG vorliegenden Wachstumsmechanismus ziehen.

Für die Analysen wurde ein Hochdruck-RHEED-Aufbau verwendet, der in eine Laserablationskammer integriert ist. Dieser, in Abschnitt 3.6.2 beschriebene Versuchsaufbau ermöglicht die Aufnahme von RHEED-Beugungsbildern während der PLD eines BIG-Films. Da sich die mit dem RHEED-System ausgerüstete PLD-Kammer von der Kammer, die zur Optimierung der Depositionsparameter verwendet wurde, unterscheidet, sind die dort gefundenen Depositionsparameter nicht direkt übertragbar. So muss beispielsweise wegen der zusätzlichen RHEED-Analytik ein größerer Abstand zwischen Target und Substrat und ein geringerer Sauerstoffgasdruck gewählt werden. Auch liegt das Substrat nach oben frei und wird nicht an den Heizer geklebt. Durch die so reduzierte Wärmean Kopplung

und die fehlenden Hitzeschilde werden höhere Heizertemperaturen nötig. Die Depositionsratesrate ist durch den vergrößerten Abstand zwischen Target und Substrat, und durch den geringeren Gasdruck reduziert.

Nach einigen Versuchen gelang es, geeignete Parameter zu finden, die das Wachstum von BIG ermöglichen. Sind die Parameter nicht geeignet, z. B. durch eine zu niedrige Substrattemperatur, so verschwindet das zu Beginn der Ablation sichtbare RHEED-Beugungsmuster des Substrats (vgl. Abschn. 4.4) gänzlich, und man beobachtet fortan lediglich eine diffuse Intensitätsverteilung auf dem RHEED-Schirm. Bei geeigneten Parametern erkennt man hingegen eine charakteristische Veränderung des RHEED-Beugungsmusters im Laufe der Filmdeposition.

Leider war es nicht möglich, LBIG-Filme unter RHEED-Beobachtung zu wachsen, da die notwendigen Substrattemperaturen, die für LBIG höher liegen als bei der BIG-Deposition (vgl. Kap. 5), in der RHEED-Kammer nicht erreicht werden konnten.

Im Folgenden werden einige der durchgeführten Versuche zum BIG-Wachstum unter in-situ RHEED-Analytik beschrieben und ihre Ergebnisse dargestellt.

7.1.1 BIG auf GGG(001) in [210]-Azimut

Ein GGG001-Substrat wurde in der RHEED-Kammer unter einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar aufgeheizt. Während des Versuchs betrug die Temperatur des Heizerblocks 750°C . Nach Erreichen einer konstanten Temperatur und Justage des RHEED-Systems erschien ein klares und symmetrisches Beugungsbild der Substratoberfläche. In der Folge wurde nun von einem rotierenden, stöchiometrischen, oxidischen BIG-Target ablatiert. Die Laserenergiedichte betrug etwa 4 J/cm^2 , und es wurden Pulsfolgen von 50 Pulsen bei jeweils $f = 10 \text{ Hz}$ Pulsfrequenz abgegeben. Nach jeder Pulsfolge wurde die Ablation pausiert, und eine RHEED-Bild aufgenommen. Nach den ersten 6 000 Pulsen wurden die Pulsfolgen auf jeweils 200 Pulse bei $f = 20 \text{ Hz}$ zwischen den Aufnahmen angepasst. Nach insgesamt $N = 12\,200$ Laserpulsen wurde die Ablation beendet. Ergebnis dieses Versuchs ist eine Serie von RHEED-Beugungsbildern, die die Veränderungen der Oberflächenstruktur der Probe dokumentiert.

Sechs ausgewählte RHEED-Aufnahmen dieser Serie sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Sie geben die Entwicklung des Beugungsbildes während der Ablation wieder. Vor Ablationsbeginn zeigt sich das RHEED-Muster einer sauberen GGG001-Substratoberfläche. Der Primärstrahl trifft hier in [210]-Richtung mit einer Energie von 35 keV auf die Probenoberfläche. Im Verlauf der nächsten 700 Pulse verliert das Beugungsbild schnell und stetig an Intensität. Die Lauekreise höherer Ordnung sind bald nicht mehr auszumachen und nurmehr der (00)-Streak mit seinen direkten Nachbarn bleibt erkennbar. Mit weiterem Fortschreiten der Ablation erhöht sich die Intensität wieder. Der (00)-Streak und seine Nachbarn verstärken sich, werden deutlich intensiver und verlängern sich. Nach $N = 2\,000$

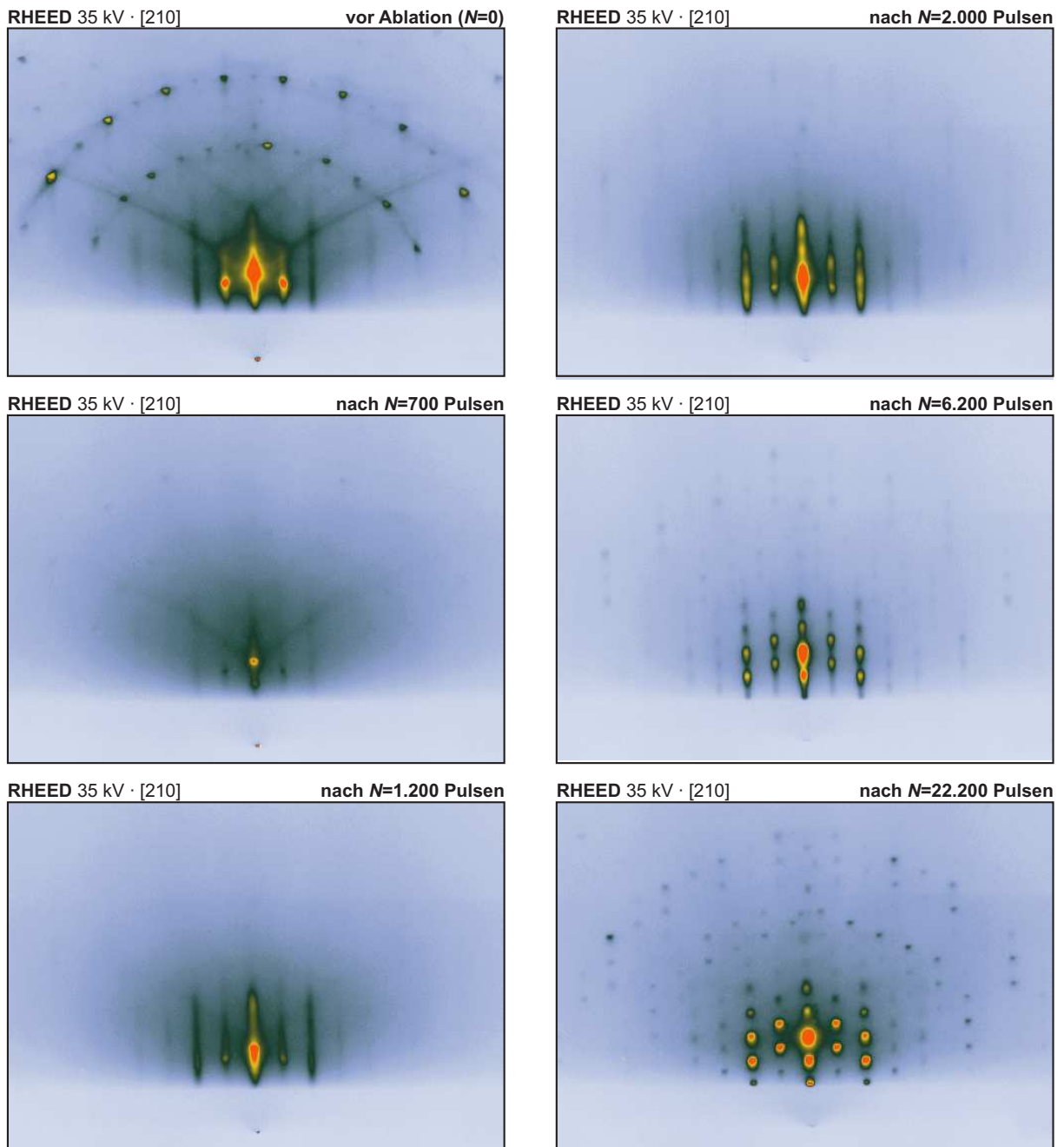


Abbildung 7.1: In-situ RHEED-Beugungsbilder eines wachsenden BIG-Films auf GGG001-Substrat: Es ist eine Folge von sechs Bildern dargestellt. Die Bilder wurden direkt vor Beginn der Ablation ($N = 0$) und nach $N = 700$, 1 200, 2 000, 6 200 und 22 200 Pulsen aufgenommen. Das Beugungsbild der blanken Substratoberfläche wird zunächst schwächer. Danach bilden sich stärkere Streaks aus, die sich im weiteren Verlauf der Ablation teilen, und sich schließlich zu „punktförmigen“ Reflexen entwickeln. Die Anordnung dieser Reflexe entspricht einem Beugungsbild, das durch Durchstrahlung eines kubischen Einkristalls in [210]-Richtung entsteht.

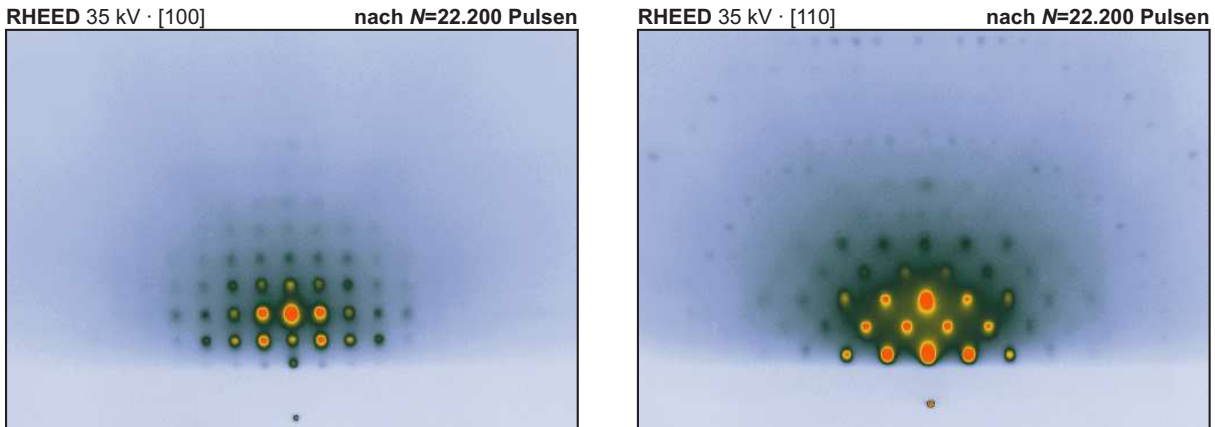


Abbildung 7.2: RHEED-Beugungsbilder eines dünnen BIG-Films auf GGG001-Substrat: Die beiden Aufnahmen zeigen Beugungsbilder des Films aus Abbildung 7.1, wobei jedoch die Probe azimuthal gedreht wurde, so dass die Durchstrahlung nun entlang der $[100]$ -Zonenachse (linkes Bild) bzw. der $[110]$ -Zonenachse (rechtes Bild) erfolgt.

Pulsen offenbart sich dann eine Struktur innerhalb der Streaks, die sich im weiteren Verlauf des Schichtwachstums deutlicher ausprägt, und schließlich dazu führt, dass sich die Streaks in einzelne Reflexe teilen. Nach $N = 6\,200$ Laserpulsen sind die Streaks in einzelne Reflexe zerfallen. Ein weiteres Erhöhen der Pulszahl lässt die Reflexe des Beugungsmusters immer schärfer werden. Es werden ferner noch weitere schwache Reflexe auf Ringen um den zentralen Bereich des RHEED-Bildes sichtbar. Die Ringe sind Lauezonen höherer Ordnung, die wegen der relativ großen Gitterkonstante des BIG sichtbar werden.

Das endgültige RHEED-Beugungsbild entsteht nicht mehr durch Beugung an der Substratoberfläche, sondern durch Beugung am Volumenkristall (vgl. Abb. 3.19, S. 69). Die Struktur des entstandenen Reflexmusters entspricht dem Beugungsmuster, das entsteht, wenn man einen kubischen Kristall in $[210]$ -Richtung durchstrahlt, wobei die $[001]$ -Achse parallel zur seitlichen Bildkante verläuft.

Nach der Ablation wurde die Probe noch azimuthal verdreht. Man erhält dann, je nach Winkel der Verdrehung, weitere symmetrische Beugungsmuster, von denen zwei in Abbildung 7.2 dargestellt sind. Hohe Symmetrien zeigen sich hier bei der Durchstrahlung in $[100]$ -Richtung und entlang der $[110]$ -Zonenachse.

7.1.2 BIG auf GGG(001) in $[100]$ -Azimut

Ein weiterer Versuch unter ähnlichen Bedingungen bestätigte das beschriebene Verhalten. Hier wurde das GGG001-Substrat während der Ablation in $[100]$ -Richtung zum Primärstrahl orientiert. Während der Ablation herrschte ein Sauerstoffdruck von $2 \cdot 10^{-3}$ mbar und es wurde eine Heizertemperatur von 735 °C gewählt. Zwischen den einzelnen RHEED-

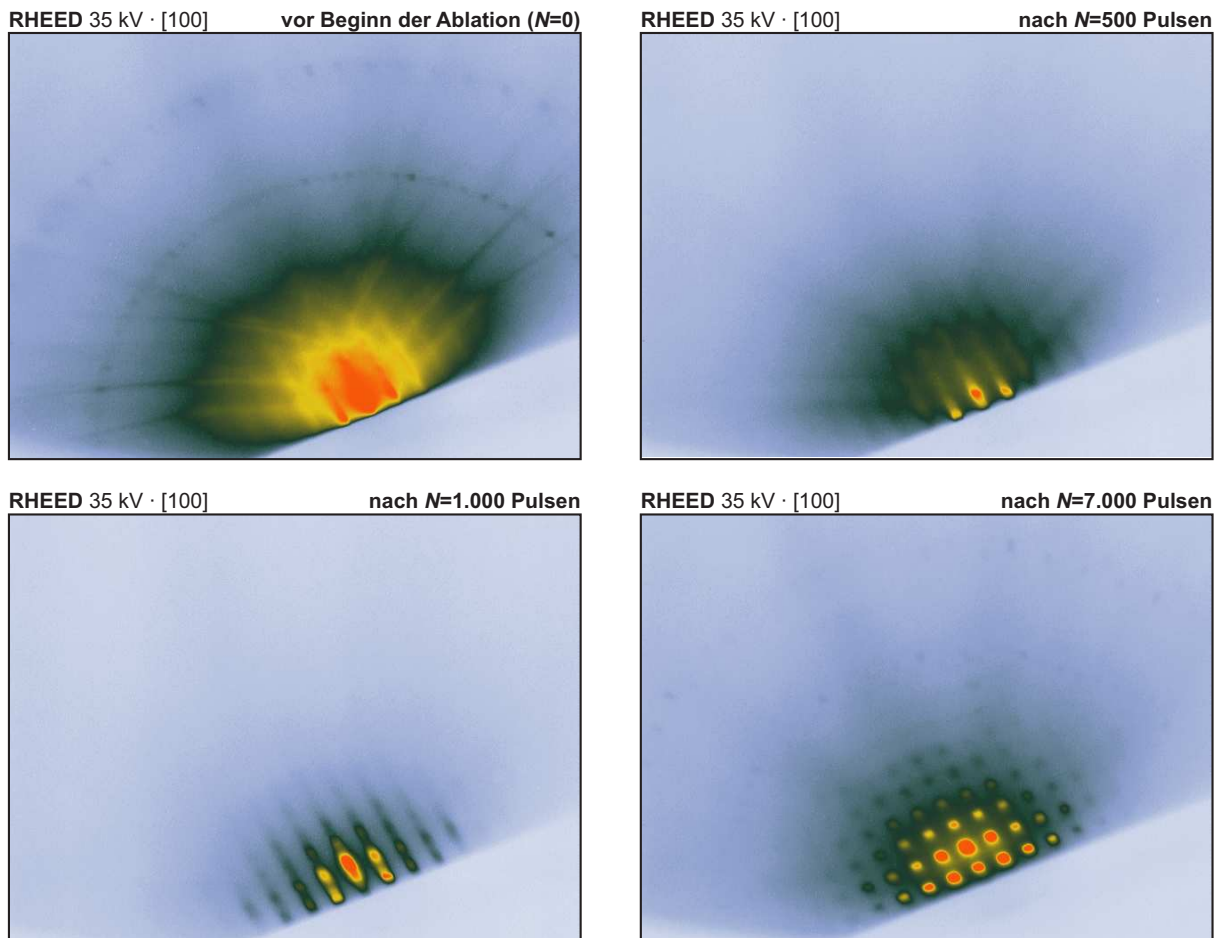


Abbildung 7.3: In-situ RHEED-Beugungsbilder eines wachsenden BIG-Films auf GGG001-Substrat: Es ist eine Folge von vier Aufnahmen gezeigt. Die Bilder wurden direkt vor dem Beginn der Ablation ($N = 0$), nach $N = 500$, 1 000 und 7 000 Pulsen aufgenommen. Die Durchstrahlung erfolgt hier in [100]-Richtung. Die zeitliche Entwicklung des Beugungsbildes entspricht qualitativ der in Abbildung 7.1.

Aufnahmen erfolgte die Ablation wieder in Pulsfolgen mit zwischenliegenden Pausen, zunächst mit zehn Folgen von 50 Pulsen bei $f = 5$ Hz Wiederholrate, danach mit Pulsfolgen von 500 Pulsen bei $f = 10$ Hz bis zu insgesamt $N = 3\,000$ Pulsen. Schließlich wurden Folgen von 1 000 Pulsen bei $f = 20$ Hz bis zu den finalen $N = 7\,000$ Ablationspulsen verwendet.

Auch hier ist die Entwicklung des Beugungsbildes anhand von vier RHEED-Aufnahmen in Abbildung 7.3 dokumentiert. Es sind Aufnahmen nach $N = 0$, 500, 1 000 und 7 000 Pulsen gezeigt. Man erkennt wiederum die typische Entwicklung von der zweidimensionalen Beugung an der Substratoberfläche hin zu einem Muster, das durch Beugung am dreidimensionalen Kristall entsteht.

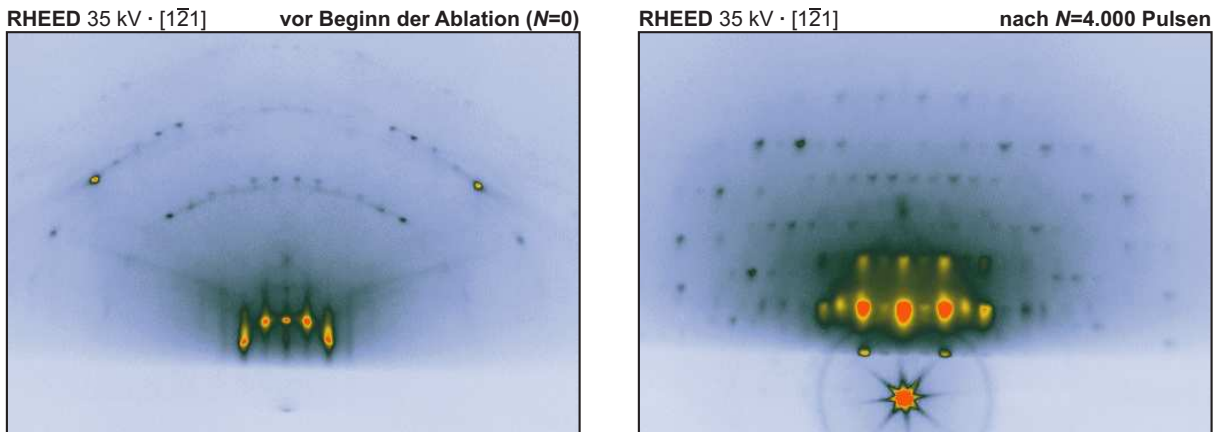


Abbildung 7.4: In-situ RHEED-Beugungsbilder eines BIG-Films auf GGG111-Substrat (Primärstrahlrichtung $[1\bar{2}1]$) vor der Ablation ($N = 0$) und nach $N = 4000$ Pulsen.

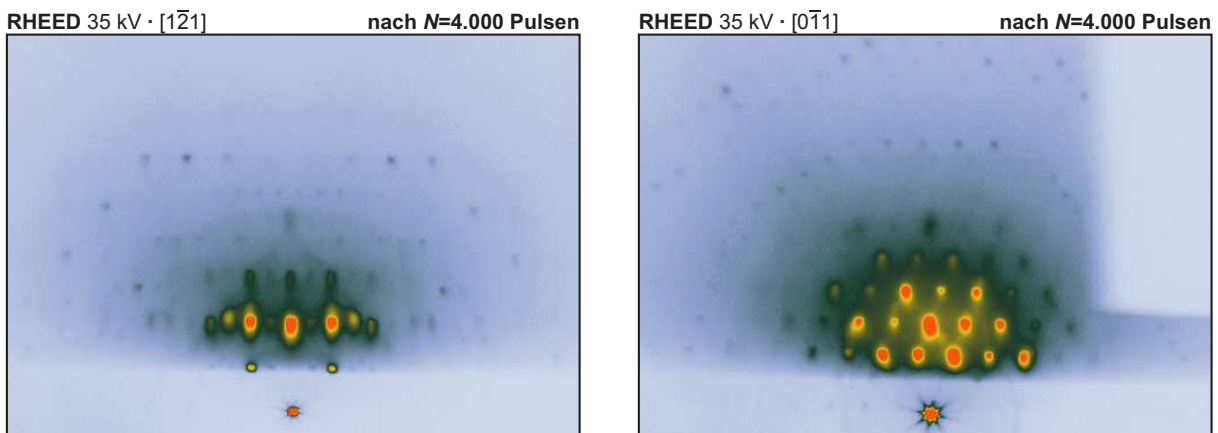


Abbildung 7.5: In-situ RHEED-Beugungsbilder des BIG-Films auf GGG111-Substrat aus Abbildung 7.4: Die Durchstrahlung erfolgt in $[1\bar{2}1]$ - (linkes Bild) bzw. $[0\bar{1}1]$ -Richtung (rechtes Bild).

7.1.3 BIG auf GGG(111)

Die beschriebene charakteristische Veränderung des Beugungsmusters wurde auch auf GGG111-Substraten beobachtet. Hier ergeben sich jedoch, aufgrund der im Vergleich zur (001)-Oberfläche deutlich komplizierteren Oberflächenstruktur, schwerer zu interpretierende Beugungsbilder. Abbildung 7.4 enthält beispielsweise je ein RHEED-Beugungsbild eines GGG111-Substrats vor der Ablation und nach einer BIG-Deposition von 4000 Pulsen. Die Richtung der Durchstrahlung ist in den gezeigten Aufnahmen $[1\bar{2}1]$.

Durch Drehen des Substrats findet man weitere Richtungen hoher Symmetrie, z. B. die $[0\bar{1}1]$ -Richtung, wie in Abbildung 7.5 dargestellt ist.

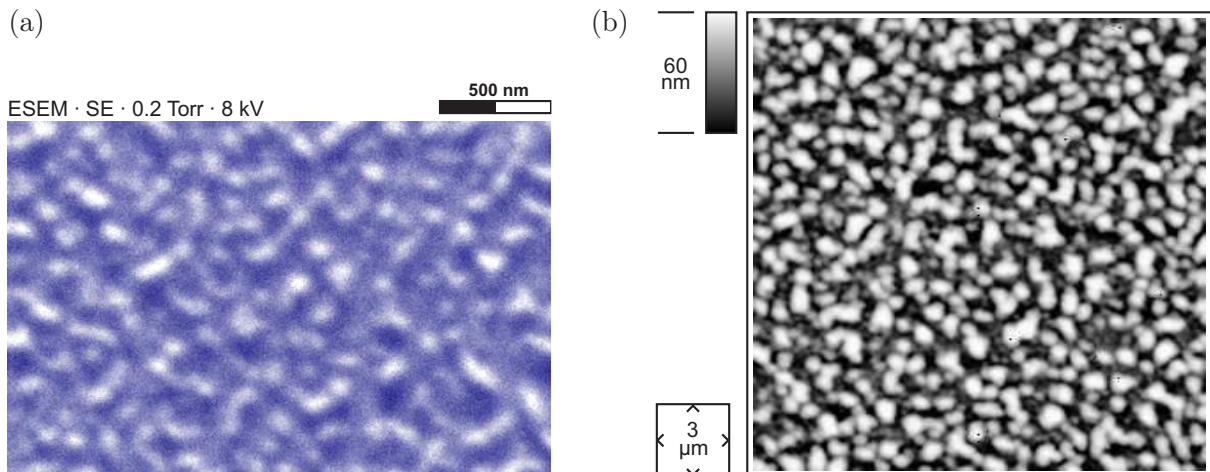


Abbildung 7.6: (a) ESEM-Aufnahme mit SE-Kontrast und (b) AFM-Abtastung des fertigen BIG-Films auf GGG001-Substrat aus Abbildung 7.1: Eine Vielzahl kleiner Erhebungen, jedoch ohne Details ist erkennbar.

7.1.4 Ergebnisse und Zusammenfassung

Die bei den in-situ RHEED-Untersuchungen beobachtete zeitliche Entwicklung der Beugungsmuster lässt zweifelsfrei den Schluss zu, dass BIG auf GGG-Substraten nach dem Mechanismus des Inselwachstums aufwächst. Bereits nach der Ablation von sehr wenig Material hat sich das RHEED-Bild deutlich gewandelt. Die zunächst glatte Oberfläche des Substrats entwickelt sich zu einer durch Wachstumsinseln aufgerauten Struktur. Die Inseln werden vom RHEED-Strahl direkt durchleuchtet, so dass man Volumenbeugungsbilder erhält. Dieses Verhalten wird sowohl auf GGG001- als auch auf GGG111-Substraten beobachtet. Hier unterscheiden sich BIG-Schichten deutlich von LBIG-Filmen, bei denen man selbst bei über 1 µm dicken Schichten noch substratähnliche RHEED-Muster beobachtet, die auf eine glatte Oberfläche schließen lassen (vgl. Abb. 5.13, S. 111).

ESEM- und AFM-Aufnahmen der bei den in-situ RHEED-Untersuchungen gewachsenen Schichten offenbaren ebenfalls eine deutlich aufgeraute Oberfläche mit inselförmigen Strukturen, wie Abbildung 7.6 zeigt. Die geringe Größe dieser Strukturen erlaubt jedoch keine detaillierte Untersuchung ihrer Geometrie. Diese wurde durch eine modifizierte Ablationsmethode möglich und ist Gegenstand des folgenden Abschnitts.

7.2 BIG-Wachstumsinseln

Wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben, deuten RHEED-Untersuchungen auf ein Inselwachstum der BIG-Filme auf GGG-Substraten hin. In diesem Abschnitt wird ein Verfahren vorgestellt, BIG-Wachstumsinseln in einer Größe zu erzeugen, in der sie sich hervorragend in ESEM-Aufnahmen auflösen und untersuchen lassen.

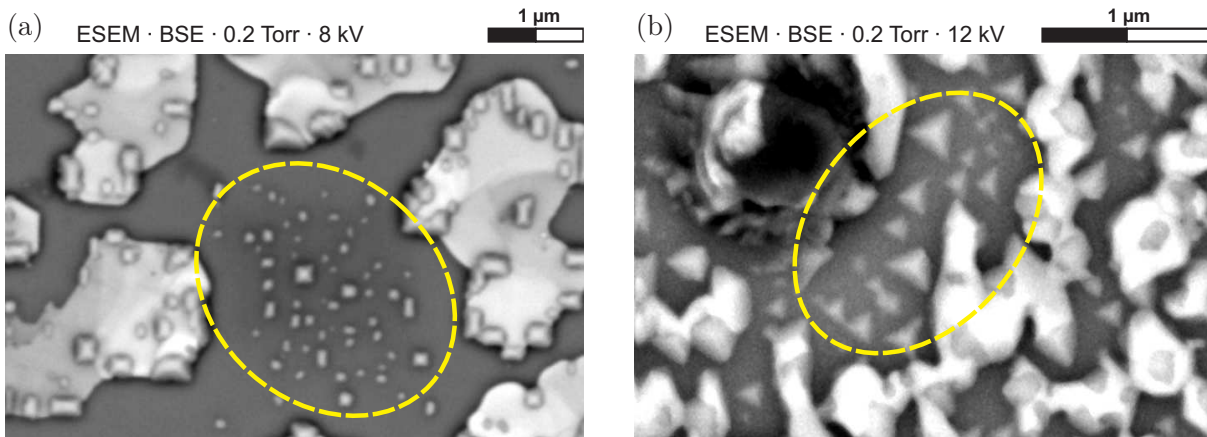


Abbildung 7.7: ESEM-Aufnahmen inselförmiger Strukturen auf den Proben R32a (a) und R32b (b): Die Aufnahmen erfolgten im ESEM-Modus bei 0,2 Torr H_2O -Hintergrunddruck. Die markierten Strukturen finden sich im Übergangsbereich zur Schattenzone bei teilweise abgedecktem Substrat. Auf dem GGG001-Substrat in (a) sind viereckige, auf dem GGG111-Substrat in (b) dreieckige Strukturen sichtbar.

7.2.1 Herstellung großer Wachstumsinseln

Bei einigen der durchgeführten Ablationen wurde ein Teil des Substrats abgedeckt, um eine profilometrische Schichtdickenbestimmung nach der Deposition zu ermöglichen. Ferner wurde untersucht, ob sich BIG-Schichten auch unter Verwendung von metallischen Targets herstellen lassen. Dabei wird der zur Bildung des BIG nötige Sauerstoff nicht aus dem Target, sondern komplett aus dem Hintergrundgas während der Ablation geliefert. Bei der Untersuchung solcher BIG-Filme im ESEM, fielen regelmäßige und ausgerichtete, kleine, inselförmige Strukturen auf der Oberfläche auf. Diese finden sich bevorzugt in einem Teilbereich der Probe, der an der Grenze zu dem bei der Ablation abgedeckten Areal liegt. Im unabgeschatteten Bereich konnten diese Strukturen nicht gefunden werden, denn bei der Verwendung von metallischen Targets wird eine extreme Anzahl von Droplets erzeugt, die ein ungestörtes Schichtwachstum verhindern.

Abbildung 7.7 zeigt zwei ESEM-Aufnahmen dieser inselförmigen Strukturen, die auf dem GGG001-Substrat von Probe R32a rechteckige, auf dem GGG111-Substrat von Probe R32b dreieckige Formen haben. Hier liegt die Vermutung nahe, dass es sich um BIG-Wachstumsinseln handelt. Die inselförmigen Gebilde sind deutlich größer, als die während der RHEED-Untersuchungen gewachsenen Strukturen aus Abbildung 7.6. Ihre Abmessungen liegen jedoch nur knapp über der Auflösungsgrenze des ESEM, so dass keine detailreichen Aufnahmen möglich sind.

Im Verlauf dieser Arbeit gelang es, die Bedingungen bei der Ablation so einzustellen, dass deutlich größere freistehende Inseln gebildet werden, deren Form damit gut untersucht werden kann. In Tabelle 7.1 sind die Proben zusammengestellt, die für diese Untersuchungen hergestellt wurden. Um optimale Vergleichbarkeit der Ergebnisse auf unterschiedli-

Name	Substrat	T_P	p_O [mbar]	E_P [J]	f [Hz]	N [10^3]
R32a	GGG001	550 °C	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,0	20	72
R32b	GGG111					
R32c	Si001					
M01a	GGG001	650 °C	$5,5 \cdot 10^{-2}$	0,9	15	13
M01b	GGG111					
M01c	SGG110					
M01d	Si001					
M02a	GGG111	580 °C	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,85	15	9
M02b	GGG110					
M02c	SGG110					
M02d	S*G110					

Tabelle 7.1: Herstellungsparameter der mit dem metallischen Target hergestellten BIG-Filme: Die in einem gemeinsamen Ablationsschritt hergestellten Proben stehen direkt untereinander. Es sind der Sauerstoffdruck p_O und die Probertemperatur T_P während der Deposition angegeben. N bezeichnet die Anzahl der Pulse, E_P die Energie je Puls und f gibt die Pulsfrequenz an.

chen Substraten zu gewährleisten, wurden auch hier bis zu vier Substrate gleichzeitig in einem PLD-Prozess beschichtet.

In Abbildung 7.8 ist das Verfahren zur Erzeugung von freistehenden Wachstumsinseln schematisch dargestellt. Das bei der Ablation verwendete metallische Target liefert ein extrem starkes Plasma und dadurch eine hohe Teilchendichte und Wachstumsrate. Das GGG-Substrat wird zum Teil mit einem dünnen Edelstahlblech abgedeckt. Der Rand des Blechs wird dabei leicht hochgebogen, so dass er nicht direkt auf der Probe aufliegt, sondern ca. 0,5 mm Abstand zur Probenoberfläche hat. Nun wird die Ablation durchgeführt. Man erhält ein partiell beschichtetes Substrat mit einem ungefähr 0,2 mm breiten Übergangsbereich. In diesem Übergangsbereich herrscht während der Ablation ein Gradient in der Depositionsrate. Ferner dringen keine Droplets in diesen Bereich ein. Die Bedingungen sind hier mit einer Ablation in off-axis-Geometrie vergleichbar, und es entstehen, wie sich gezeigt hat, in einem Teil des Übergangsbereichs besonders große und ungestörte Wachstumsinseln.

Um das Wachstum in Abhängigkeit vom Substrat und seiner Oberflächenorientierung zu untersuchen, wurden GGG001-, GGG111-, GGG110-, SGG110 und S*G110-Substrate beschichtet (vgl. Tab. 7.1). Aufgrund der identischen Prozessbedingungen sind Ergebnisse zwischen simultan gewachsenen Proben sehr gut vergleichbar. Die Proben wurden mittels optischer Mikroskopie, ESEM-Aufnahmen in BSE- und SE-Kontrast, EDX, AFM und XRD untersucht. Die Resultate werden im Folgenden detailliert vorgestellt.

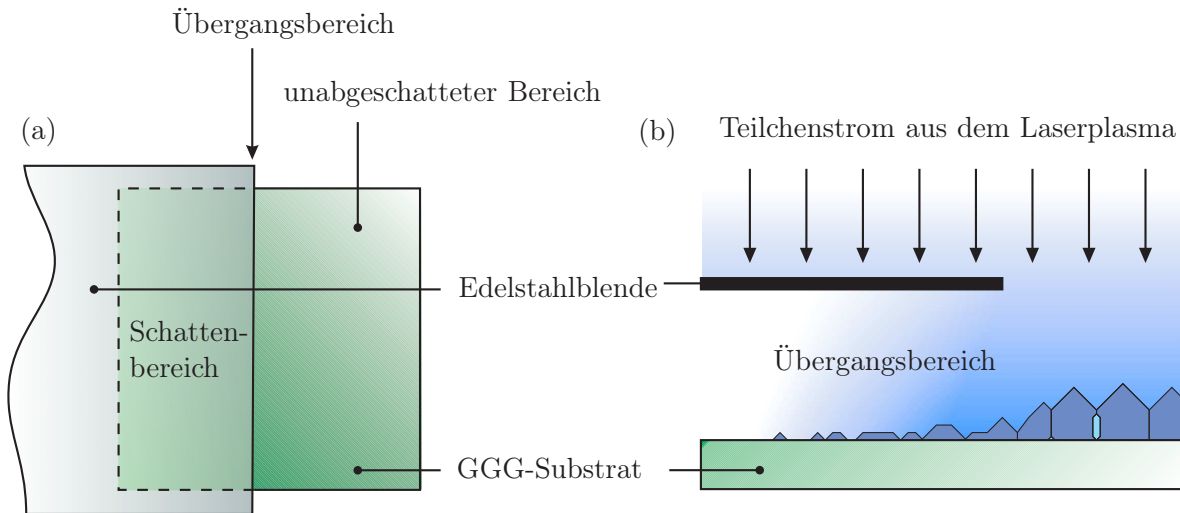


Abbildung 7.8: Erzeugung von freistehenden Wachstumsinseln durch Abschattung bei der Ablation: (a) zeigt eine schematische Darstellung der Abschattung in Aufsicht, (b) in Seitenansicht. Ein Teil des Substrats wird durch ein Edelstahlblech abgedeckt. Bei der Ablation treffen Teilchen aus dem Plasma auf die Probe. In den Bereich unter der Edelstahlblende dringen weniger Teilchen ein. Es entsteht ein kontinuierlicher Übergang.

7.2.2 Untersuchung mit ESEM, EDX und Lichtmikroskop

BIG-Wachstumsinseln auf GGG001-Substraten

In Abbildung 7.9 sind lichtmikroskopische Aufnahmen von Probe M01a dargestellt. Die Aufnahme 7.9 a zeigt die gesamte Probe unter Aufsicht in Differentialkontrast. Aufgrund der Substratabmessungen von 5×5 mm passt sie nicht komplett in das Sichtfeld des Mikroskops. Abbildung 7.9 a ist deshalb eine Fotomontage aus sechs Einzelaufnahmen. Der unbeschichtete Teil des Substrats erscheint im Vergleich zum beschichteten hell. Der „wolkenartige“ Kontrast innerhalb des unbeschichteten Areals rührt von Leitsilberresten her, die auf der Rückseite des transparenten Substrats anhaften. Sie befinden sich nicht im Fokus und erscheinen deshalb unscharf. Ein Ausschnitt des Übergangsbereichs zwischen unbeschichtetem und beschichtetem Probenbereich ist markiert und in Abbildung 7.9 b vergrößert dargestellt. Hier erkennt man den Übergang vom reinen Substrat (rechts) hin zur Beschichtung mit maximaler Dicke (links). Der Übergangsbereich hat eine Breite von ca. 0,2 mm und schillert wegen der variierenden Filmdicke bunt. Im nicht abgeschatteten Bereich fallen zudem nadelförmige dunkle Strukturen und viele Droplets auf. Die Schicht ist hier inhomogen und von schlechter Qualität. Bei den nadelförmigen Ausscheidungen handelt es sich um Fremdphasen, wie im weiteren Verlauf des Kapitels deutlich werden wird. Abbildung 7.9 c gibt einen Ausschnitt des Übergangsbereichs mit maximaler Vergrößerung des Lichtmikroskops wieder. Es handelt sich um eine kontrastverstärkte Hellfeldaufnahme, in der kleine, rechteckige und dunkle Strukturen auffallen.

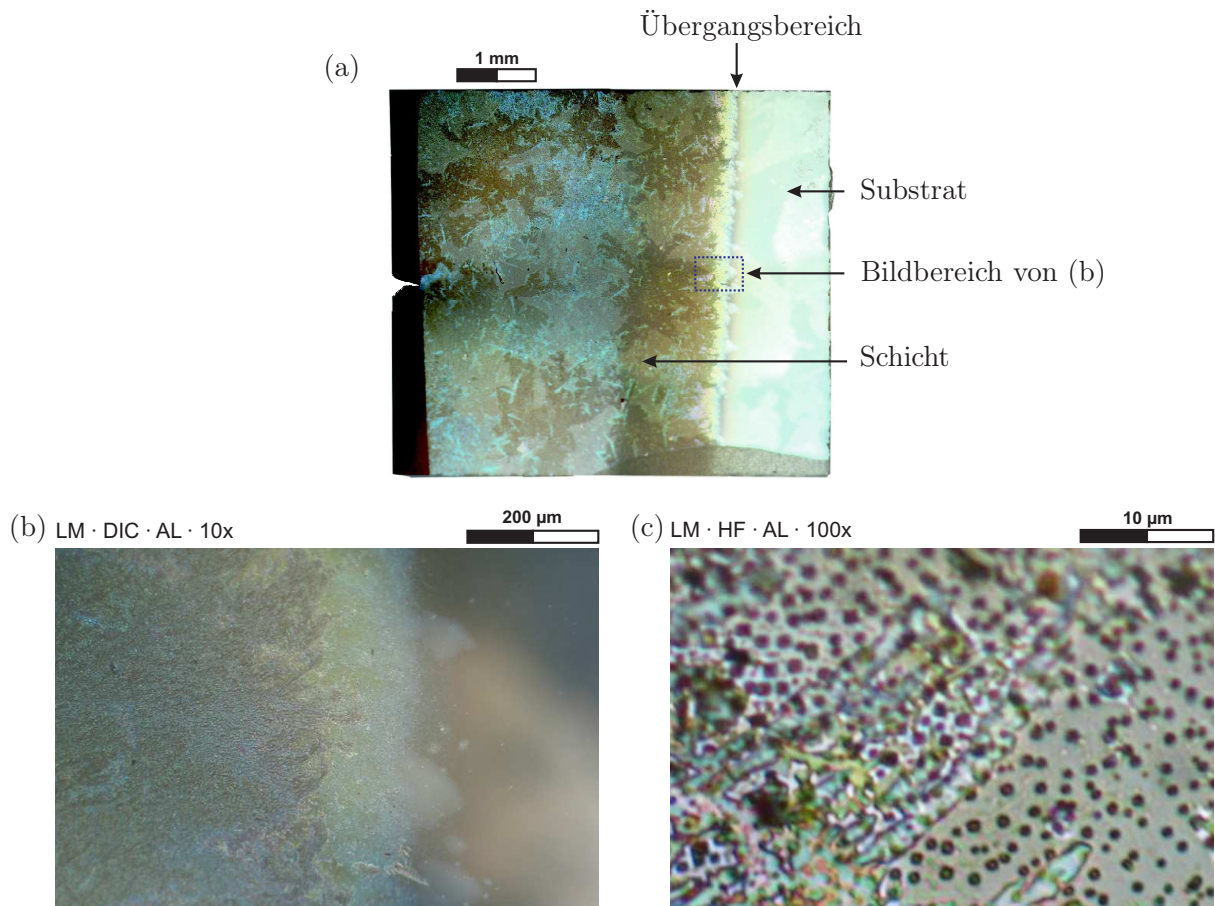


Abbildung 7.9: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Probe M01a unter Aufsicht: Die Fotomontage aus sechs Einzelaufnahmen in (a) zeigt die gesamte Probe in Differentialkontrast. Der rechte, unbeschichtete Teil des Substrats erscheint hell. Bei dem schwarzen Streifen links handelt es sich um die abgeschrägte Seitenkante des Substrats. Ein Teil des Übergangsbereichs zwischen unbeschichtetem und beschichtetem Areal (siehe Markierung) ist in der Aufnahme (b) vergrößert dargestellt. Unter maximaler Vergrößerung erkennt man in der kontrastverstärkten Aufnahme (c) dunkle rechteckige Strukturen, die sich deutlich vom hellen Untergrund abheben.

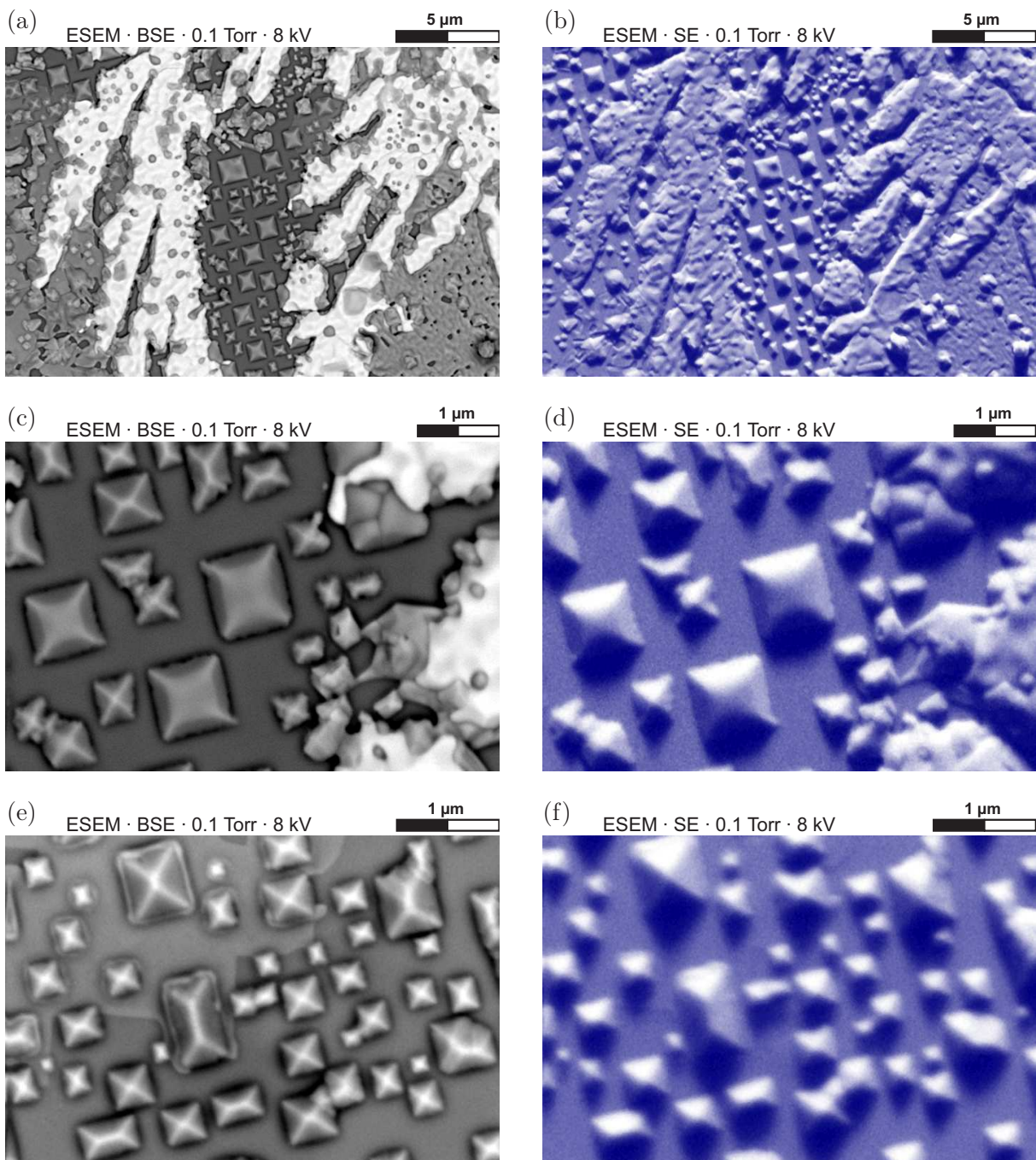


Abbildung 7.10: Durch Abschattung bei der Ablation erzeugte BIG-Wachstumsinseln auf dem GGG001-Substrat der Probe M01a: Es sind ESEM-Aufnahmen mit steigender Vergrößerung und unter Verwendung des BSE- und SE-Detektors abgebildet. Eine Vielzahl von regelmäßig orientierten Inseln verschiedener Größe ist erkennbar. Sie haben entweder die Form einer vierseitigen Pyramide, oder sehen hausdachförmig aus. Die Geometrie der Strukturen ist besonders gut aus den SE-Aufnahmen (rechts, blau) erkennbar. An einigen Stellen der Probe befindet sich eine in BSE-Aufnahmen besonders hell hervortretende Fremdphase.

Eine genauere Untersuchung ist hier durch ESEM-Aufnahmen möglich, die die im Lichtmikroskop noch undeutlichen Strukturen als BIG-Wachstumsinseln identifizieren. In Abbildung 7.10 sind ESEM-Aufnahmen des Übergangsbereichs auf Probe M01a wiedergegeben, die einen genaueren Blick auf diese Wachstumsinseln bieten. Die Bildpaare der Abbildungen 7.10 a und 7.10 b, Abbildungen 7.10 c und 7.10 d und Abbildungen 7.10 e und 7.10 f zeigen jeweils denselben Bildausschnitt. Die als Graustufenbild dargestellten Aufnahmen mit BSE-Detektor liefern hauptsächlich einen Elementkontrast, zudem treten Kanten verstärkt hervor. Die blau gedruckten Aufnahmen mit SE-Detektor zeigen vornehmlich Topographiekontrast, so dass die Form der untersuchten Oberfläche gut hervortritt.

Die Geometrie der BIG-Inseln ist aus den stark vergrößerten Abbildungen 7.10 c–f besonders gut ersichtlich. Ihre Grundflächen sind rechteckig und alle Inseln sind entlang derselben Richtung orientiert, eine Folge des epitaktischen Wachstums von BIG. Man erkennt hausdachförmige Inseln, manche bilden auch eine vierseitige Pyramide. Die Kanten und Ecken größerer Inseln erscheinen häufig abgerundet, bevorzugt im oberen Bereich der Insel. Abbildungen 7.10 a und 7.10 b zeigen einen besonders interessanten Ausschnitt der Probenoberfläche. Im Zentrum des Bildausschnitts erkennt man die typischen Inselstrukturen. Um den zentralen Bereich herum hat sich jedoch Material abgeschieden, das in der BSE-Aufnahme deutlich heller als seine Umgebung erscheint, in der SE-Aufnahme aber nicht besonders auffällt. Hier handelt es sich um eine bismutreiche oxidische Fremdphase, die sich bevorzugt um Droplets herum ausbildet und große Teile des unabgeschatteten Probenbereichs bedeckt.

Da die Helligkeitsunterschiede in den BSE-Aufnahmen auf verschiedene Elementzusammensetzungen der einzelnen Oberflächenstrukturen hinweisen, wurden EDX-Spektren an ausgewählten Stellen aufgenommen, um dies eingehender zu untersuchen.

Abbildung 7.11 zeigt EDX-Spektren von drei verschiedenen Stellen der Oberfläche von Probe M01a. Die gewählten Stellen sind eine BIG-Insel (A), ein freier Bereich direkt daneben (B) und eine Stelle inmitten der oxidischen Fremdphase (C). In Abbildung 7.11 sind die EDX-Spektren der Stellen (A) und (B) in einem gemeinsamen Diagramm zusammengefasst. Das Spektrum von (C) ist in einem separaten Diagramm dargestellt, in dem auch eine Bezeichnung der auftretenden charakteristischen Röntgenlinien gegeben ist. Es treten ausschließlich die erwarteten Linien der Elemente Gd, Ga, Fe, Bi und O auf. Aus den EDX-Spektren ist bereits deutlich erkennbar, dass die Bi- und Fe-Konzentration zwischen den drei untersuchten Bereichen stark variiert.

Eine quantitative Auswertung der gezeigten EDX-Spektren ergibt die in Tabelle 7.2 aufgelisteten Ergebnisse. Hier sind die Konzentrationen der enthaltenen Elemente für die drei untersuchten Stellen angegeben. Die absoluten Konzentrationen sind mit einem relativ starken Fehler behaftet, da die Sauerstoffkonzentration nur ungenau bestimmt werden kann. Aussagekräftiger sind die relativen Konzentrationen der schweren Elemente, die ebenfalls angegeben sind. Der Vergleich der Konzentrationen der schweren Elemente Gd und Ga im $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ -Substrat liefert hier $c_{\text{Gd}/\text{Ga}} = 0,62\text{--}0,67$. Damit liegt das Ergebnis

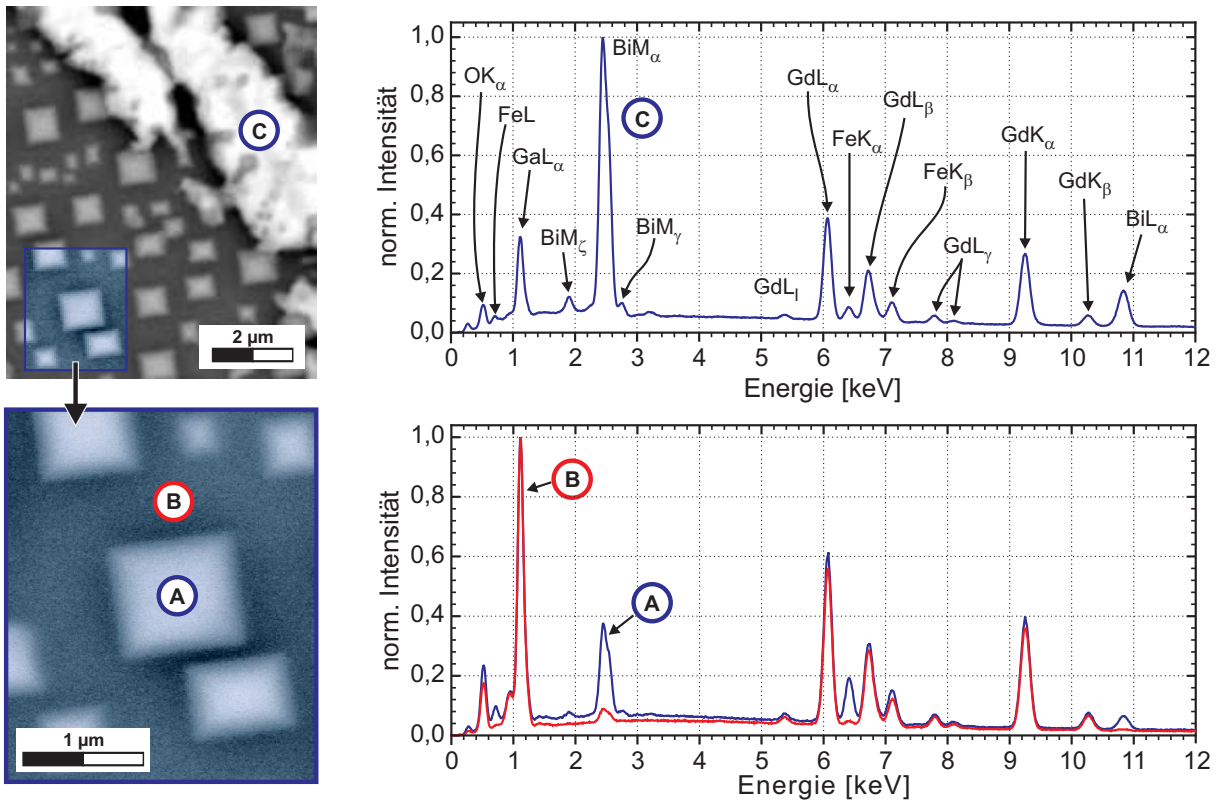


Abbildung 7.11: Darstellung dreier EDX-Spektren zur Bestimmung der Elementkonzentration an Wachstumsstrukturen der Probe M01a: Die EDX-Spektren wurden bei 25 kV an einer freistehenden Insel (A) und direkt neben dieser Insel (B), sowie im Gebiet einer Fremdphasenausscheidung (C) aufgenommen.

Element	Linie	Konzentration bei A		Konzentration bei B	
<i>Gallium</i>	Ga K	28,5 At-%	$c_{\text{Ga}/\text{Gd}} = 1,54$	35,7 At-%	$c_{\text{Ga}/\text{Gd}} = 1,62$
<i>Gadolinium</i>	Gd L	18,5 At-%	$c_{\text{Gd}/\text{Ga}} = 0,65$	22,0 At-%	$c_{\text{Gd}/\text{Ga}} = 0,62$
<i>Sauerstoff</i>	O K	42,5 At-%		40,9 At-%	
<i>Eisen</i>	Fe K	5,6 At-%	$c_{\text{Fe}/\text{Bi}} = 1,11$	0,7 At-%	
<i>Bismut</i>	Bi L	5,0 At-%	$c_{\text{Bi}/\text{Fe}} = 0,90$	0,7 At-%	

Element	Linie	Konzentration bei C	
<i>Gallium</i>	Ga K	28,9 At-%	$c_{\text{Ga}/\text{Gd}} = 1,51$
<i>Gadolinium</i>	Gd L	19,2 At-%	$c_{\text{Gd}/\text{Ga}} = 0,66$
<i>Sauerstoff</i>	O K	28,0 At-%	
<i>Eisen</i>	Fe K	2,8 At-%	$c_{\text{Fe}/\text{Bi}} = 0,13$
<i>Bismut</i>	Bi L	21,0 At-%	$c_{\text{Bi}/\text{Fe}} = 7,45$

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Elementanalyse der in Abbildung 7.11 gezeigten EDX-Spektren.

etwas über dem erwarteten Wert von $c_{\text{Gd}/\text{Ga}} = 0,60$. Die Abweichungen von teilweise mehr als 10 % zeigen, dass aus den EDX-Untersuchungen exakte Ergebnisse nicht zu erwarten sind. Tendenzielle Unterschiede können jedoch abgeleitet werden.

An der Messstelle (B) zeigt das EDX nennenswerte Konzentrationen nur für die Substratelemente. Das geringe Restsignal für Bismut und Eisen kann auch von gestreuten Elektronen außerhalb des untersuchten Bereichs herrühren. An Messstelle (A), direkt auf einer der Inselstrukturen, erhält man neben dem Substratsignal auch deutliche Intensitäten der Bi- und Fe-Linien. Eine Messung der relativen Konzentration ergibt $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}} = 0,9$. Sie ist damit größer als der für reines $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ erwartete Wert von $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}} = 0,6$. Im Bereich der Fremdphasenausscheidung an Messstelle (C) liefert die EDX-Analyse mit $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}} = 7,45$ eine erheblich höhere Bi-Konzentration. Dies bestätigt die Annahme, dass es sich bei den hellen Strukturen in den BSE-Aufnahmen um eine oder mehrere bismutreiche Fremdphasen handelt. Diese Phase wird in dieser Arbeit als *BFO-Phase* bezeichnet und im Rahmen der in Abschnitt 7.2.4 vorgestellten Röntgenanalysen genauer untersucht.

Handelt es sich bei den beobachteten Inseln um epitaktisch gewachsenen BIG, so könnten die Formen der Inseln dadurch erklärt werden, dass bevorzugt $\{110\}$ -Flächen ausgebildet werden. Um andere mögliche Oberflächenorientierungen, z. B. $\{111\}$ -Flächen, ausschließen zu können, muss die Form der Wachstumsinseln auf weiteren Substratorientierungen untersucht werden.

BIG-Wachstumsinseln auf GGG111-Substraten

Untersuchungen der auf einem GGG111-Substrat gewachsenen Probe M01b liefern ähnliche Ergebnisse wie bei Probe M01a. Abbildung 7.12 präsentiert licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen des Übergangsbereichs von Probe M01b. Die kontrastverstärkte optische Hellfeldaufnahme in Abbildung 7.12 a zeigt eine Vielzahl orientierter dunkler dreieckiger Strukturen. Es handelt sich wiederum um BIG-Wachstumsinseln, die auf GGG111-Substraten jedoch in Form dreiseitiger Pyramiden wachsen.

Die genaue Form der Wachstumsinseln wird aus den ESEM-Aufnahmen (Abbn. 7.12 b–f) sichtbar. Hier geben die Bildpaare 7.12 c,d und 7.12 e,f wiederum jeweils denselben Bildausschnitt unter Verwendung verschiedener Elektronendetektoren wieder. Die Erklärung der Kontrastentstehung ist analog zur zuvor gegebenen Beschreibung für Probe M01a. In der BSE-Aufnahme von Abbildung 7.12 b offenbaren sich ebenfalls deutliche Spuren einer BFO-Phase in Form von hellen Bereichen zwischen den Inseln. In Abbildung 7.12 c erkennt man, dass das Wachstum der Inseln um Partikel der BFO-Phase herum gestört ist (s. Markierung).

Auch auf M01b wurden drei ausgewählte Stellen mit EDX auf ihre Elementzusammensetzung untersucht. Bereich (A) befand sich im Zentrum einer der pyramidenförmigen Inseln, Bereich (B) genau zwischen mehreren Inseln. Für Bereich (C) wurde wiederum eine Stelle mit BFO-Phase gewählt. Diese befindet sich jedoch nicht im Übergangsbereich der Probe, sondern inmitten des unabgeschatteten Films.

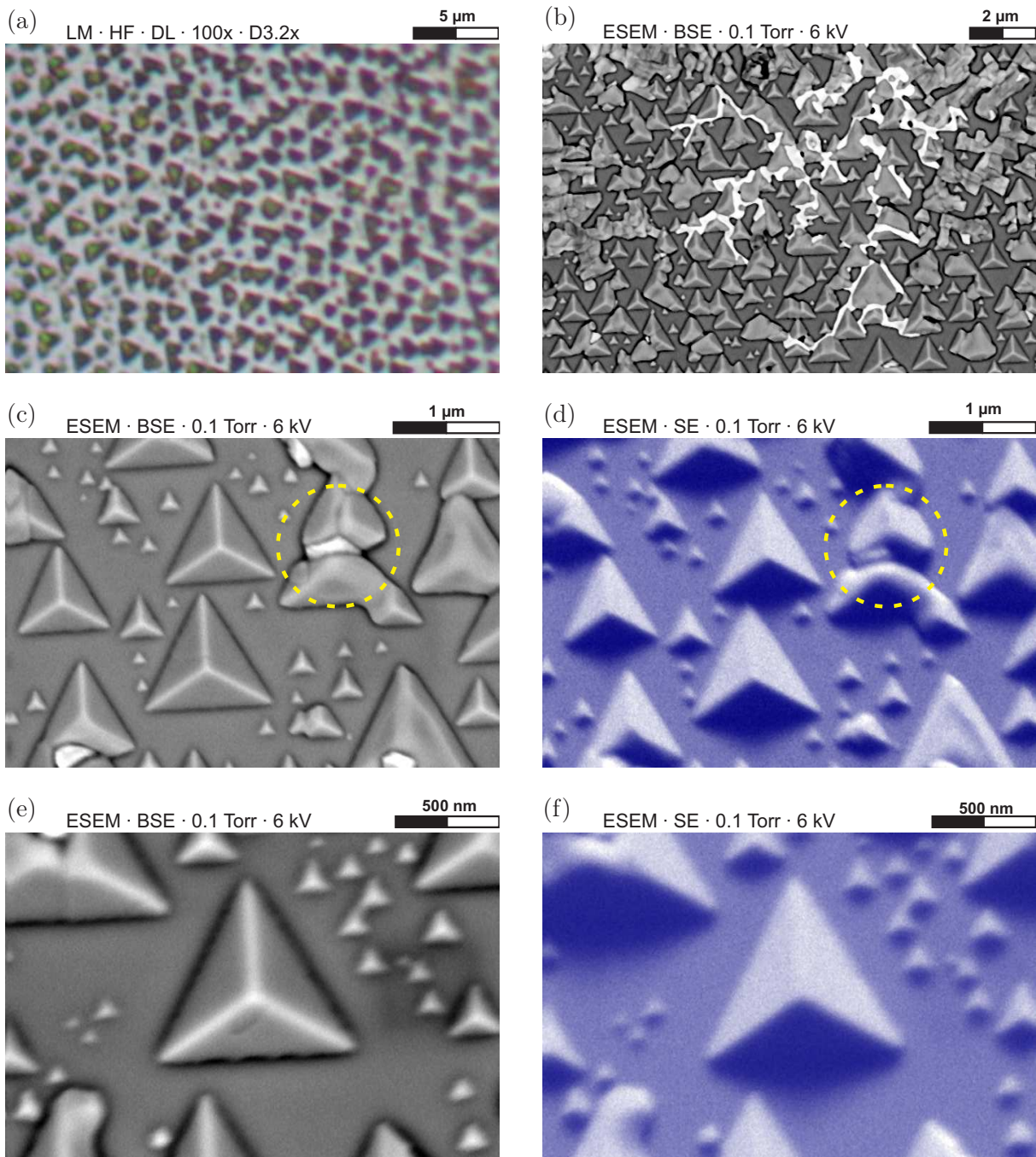


Abbildung 7.12: Durch Abschattung bei der Ablation erzeugte BIG-Wachstumsinseln auf dem GGG111-Substrat der Probe M01b: In (a) ist eine kontrastverstärkte Hellfeldaufnahme im Lichtmikroskop unter Durchlicht dargestellt. Die Inseln heben sich als dunkle Dreiecke vom hellen Untergrund ab. In (b–f) sind ESEM-Aufnahmen mit zunehmender Vergrößerung und unter Verwendung des BSE- und SE-Detektors abgebildet. Eine Vielzahl pyramidenförmiger Inseln ist erkennbar. Sie haben verschiedene Größen, sind jedoch identisch orientiert. Zwischen einigen Inseln befindet sich eine, in BSE-Aufnahmen hell erscheinende, Fremdphase.

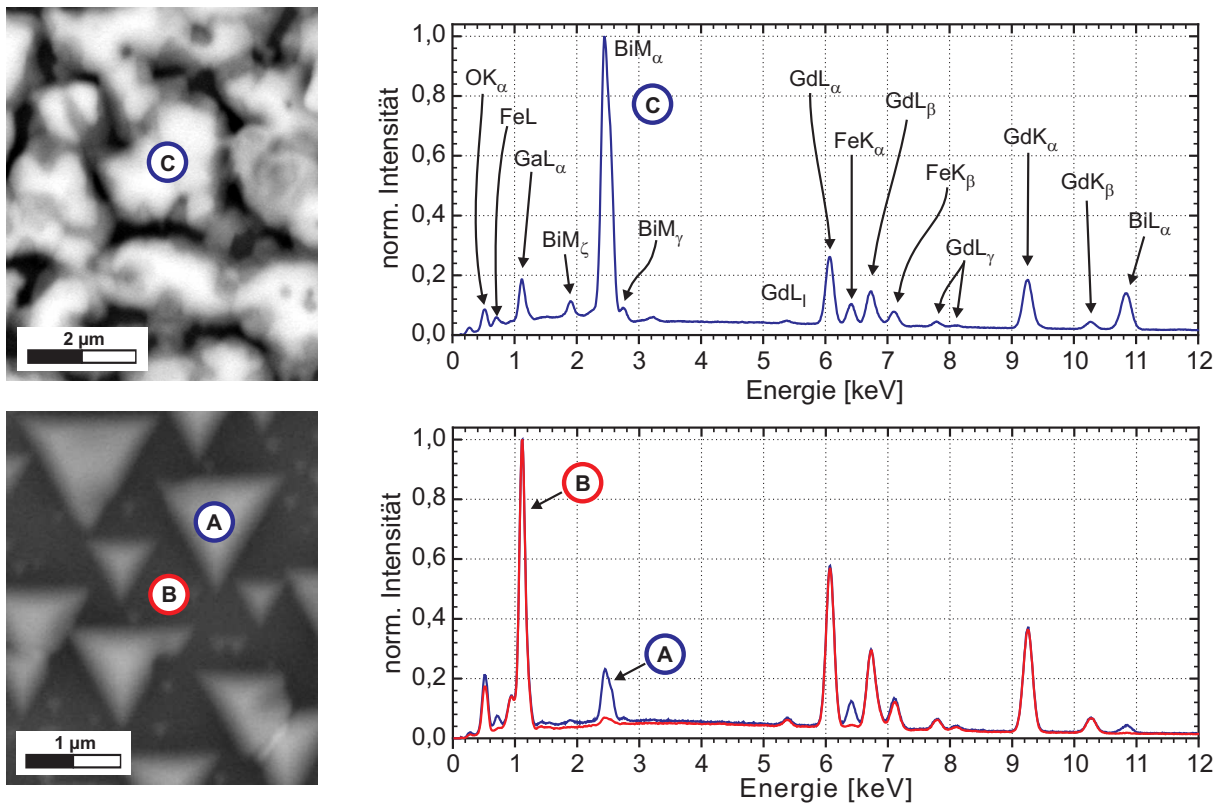


Abbildung 7.13: Darstellung dreier EDX-Spektren zur Bestimmung der Elementkonzentration an Wachstumsstrukturen der Probe M01b: Die EDX-Spektren wurden bei 25 kV an einer frei-stehenden Insel (A), direkt daneben (B), sowie im Gebiet einer Fremdphasenausscheidung (C) aufgenommen.

Element	Linie	Konzentration bei A		Konzentration bei B	
<i>Gallium</i>	Ga K	31,5 At-%	$c_{\text{Ga/Gd}} = 1,56$	36,8 At-%	$c_{\text{Ga/Gd}} = 1,61$
<i>Gadolinium</i>	Gd L	20,2 At-%	$c_{\text{Gd/Ga}} = 0,64$	22,9 At-%	$c_{\text{Gd/Ga}} = 0,62$
<i>Sauerstoff</i>	O K	41,5 At-%		39,4 At-%	
<i>Eisen</i>	Fe K	3,6 At-%	$c_{\text{Fe/Bi}} = 1,13$	0,6 At-%	
<i>Bismut</i>	Bi L	3,2 At-%	$c_{\text{Bi/Fe}} = 0,89$	0,2 At-%	

Element	Linie	Konzentration bei C	
<i>Gallium</i>	Ga K	22,8 At-%	$c_{\text{Ga/Gd}} = 1,50$
<i>Gadolinium</i>	Gd L	15,2 At-%	$c_{\text{Gd/Ga}} = 0,67$
<i>Sauerstoff</i>	O K	31,5 At-%	
<i>Eisen</i>	Fe K	5,2 At-%	$c_{\text{Fe/Bi}} = 0,21$
<i>Bismut</i>	Bi L	25,3 At-%	$c_{\text{Bi/Fe}} = 4,87$

Tabelle 7.3: Ergebnisse der Elementanalyse der in Abbildung 7.13 gezeigten EDX-Spektren.

Die EDX-Spektren und ESEM-Aufnahmen der Messbereiche sind in Abbildung 7.13 wiedergegeben. Die Ergebnisse der quantitativen EDX-Auswertung finden sich in Tabelle 7.3, sie sind mit denen der Probe M01a vergleichbar. Der einzig nennenswerte Unterschied betrifft das Verhältnis $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}} = 4,9$ im Bereich der BFO-Phase. Es ist deutlich kleiner als bei M01a. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die BFO-Phase im vorliegenden Fall nicht direkt auf dem Substrat aufliegt, sondern Material mit geringerer Bi-Konzentration überdeckt. Somit überlagern sich beide Signale und der gemessene Wert wird niedriger. Das ist plausibel, denn im Gegensatz zur Messung an Probe M01a wurde Messstelle C inmitten des unabgedeckten Films gewählt.

Die beobachteten pyramidenförmigen Inseln auf GGG111-Substraten sind auch mit der Annahme einer bevorzugten Bildung von $\{110\}$ -Flächen verträglich. Da sich die genaue Höhe und damit der Neigungswinkel der Pyramidenflächen aus den ESEM-Aufnahmen nicht bestimmen lässt, wurden diese Informationen aus rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen gewonnen, die später noch vorgestellt werden.

Eine bevorzugte Ausbildung von $\{110\}$ -Facetten beim Wachstum von BIG bedeutet, dass sich das Wachstum und damit die Qualität von BIG-Filmen durch die Verwendung von (110)-orientierten Substraten verbessern lässt. Deshalb wurde auch das Wachstum auf solchen Substraten untersucht. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

BIG-Wachstumsinseln auf SGG110-Substraten

Durch die Verfügbarkeit der verwendeten Granatsubstrate bedingt, wurde das BIG-Inselwachstum zunächst auf SGG110-Substraten untersucht. Abbildung 7.14 präsentiert lichtmikroskopische Aufnahmen der Probe M01c unter Auflicht. Abbildung 7.14 a zeigt die gesamte Probe als Montage aus sechs Einzelaufnahmen. Der Übergangsbereich zum beschichteten Substratteil ist in den Abbildungen 7.14 b–d in einer Bildfolge mit zunehmender Vergrößerung dargestellt. Die Breite des Übergangsbereichs ist ähnlich groß, wie auf den bisher betrachteten Proben. In Abbildung 7.14 d sind bereits deutlich einzelne Inseln erkennbar. Sie heben sich als helle, rautenförmige Strukturen unterschiedlicher Färbung vom dunkleren Untergrund ab. Die unterschiedliche Färbung entsteht durch Interferenz des Lichts an den verschieden hohen Inseln.

ESEM-Aufnahmen des Übergangsbereichs sind in Abbildung 7.15 zusammengestellt. Jedes der drei gezeigten Bildpaare zeigt denselben Bildausschnitt, sowohl in BSE- als auch in SE-Kontrast. In den Abbildungen 7.15 e und 7.15 f sind die rautenförmigen Inseln mit maximaler Vergrößerung wiedergegeben. Die Inseln erscheinen in identischer Orientierung und beginnen an einigen Stellen zu verwachsen (weiße Pfeile in Abb. 7.14 e).

EDX-Untersuchungen an den Inseln und ihrer direkten Umgebung sind in Abbildung 7.16 dargestellt. Die aus den Spektren bestimmten Konzentrationen finden sich in Tabelle 7.4. Im Vergleich zu den EDX-Ergebnissen der bisher betrachteten Proben, fällt zunächst das Vorkommen von Zirkonium und Kalzium auf. Diese Elemente befinden sich als Dotierstoffe im SGGG-Substrat und dienen dort zur Vergrößerung der Gitterkonstanten. Das

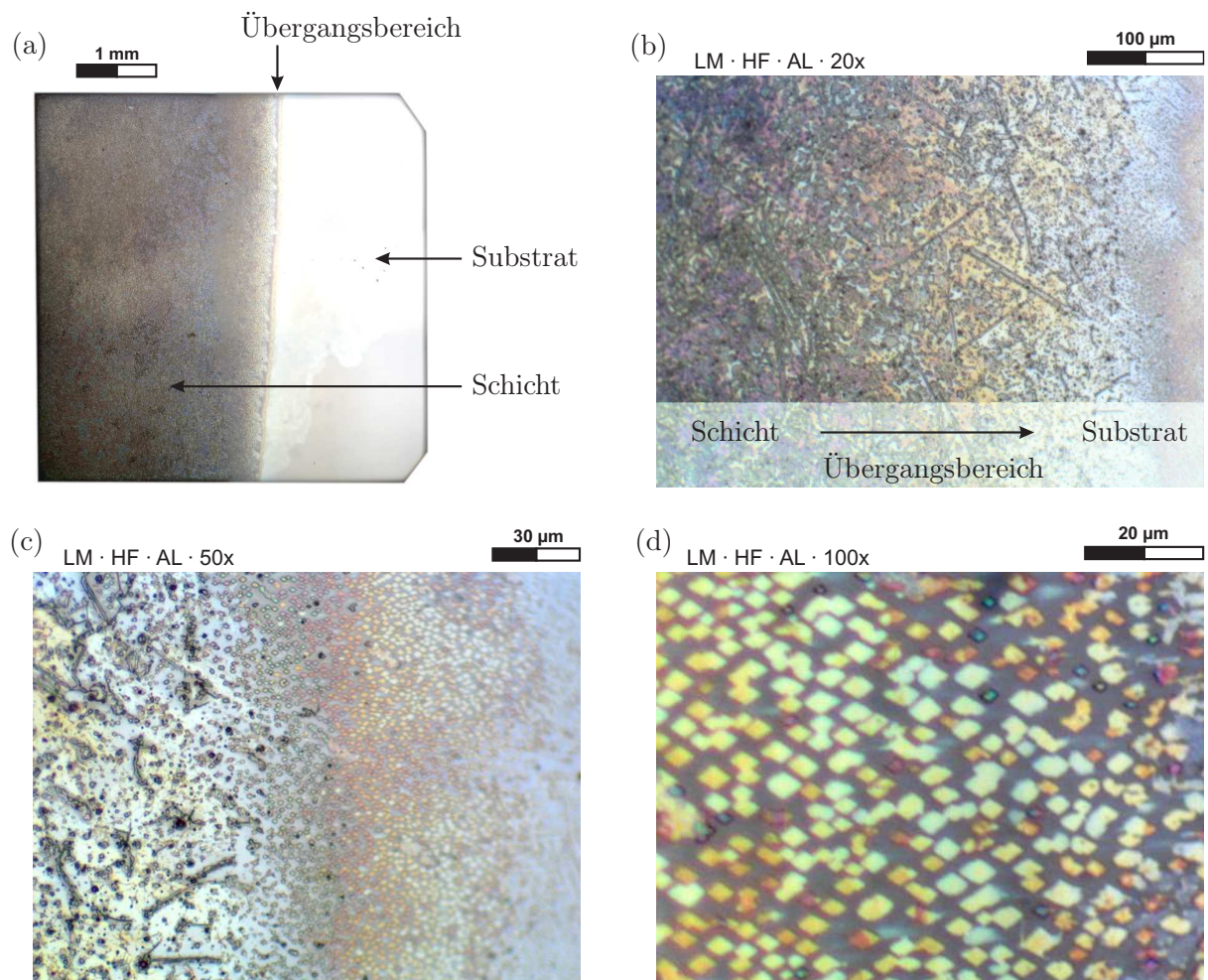


Abbildung 7.14: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Probe M01c unter Aufsicht: Die Fotomontage aus sechs Einzelaufnahmen in (a) zeigt die gesamte Probe in Differentialkontrast. Der unbeschichtete rechte Teil des Substrats erscheint hell. Der Übergangsbereich zwischen unbeschichtetem und beschichtetem Areal ist in den Hellfeldaufnahmen (b–d) mit jeweils steigender Vergrößerung dargestellt. Die Inseln erscheinen als helle rautenförmige Strukturen unterschiedlicher Farbe. Die Aufnahmen sind kontrastverstärkt.

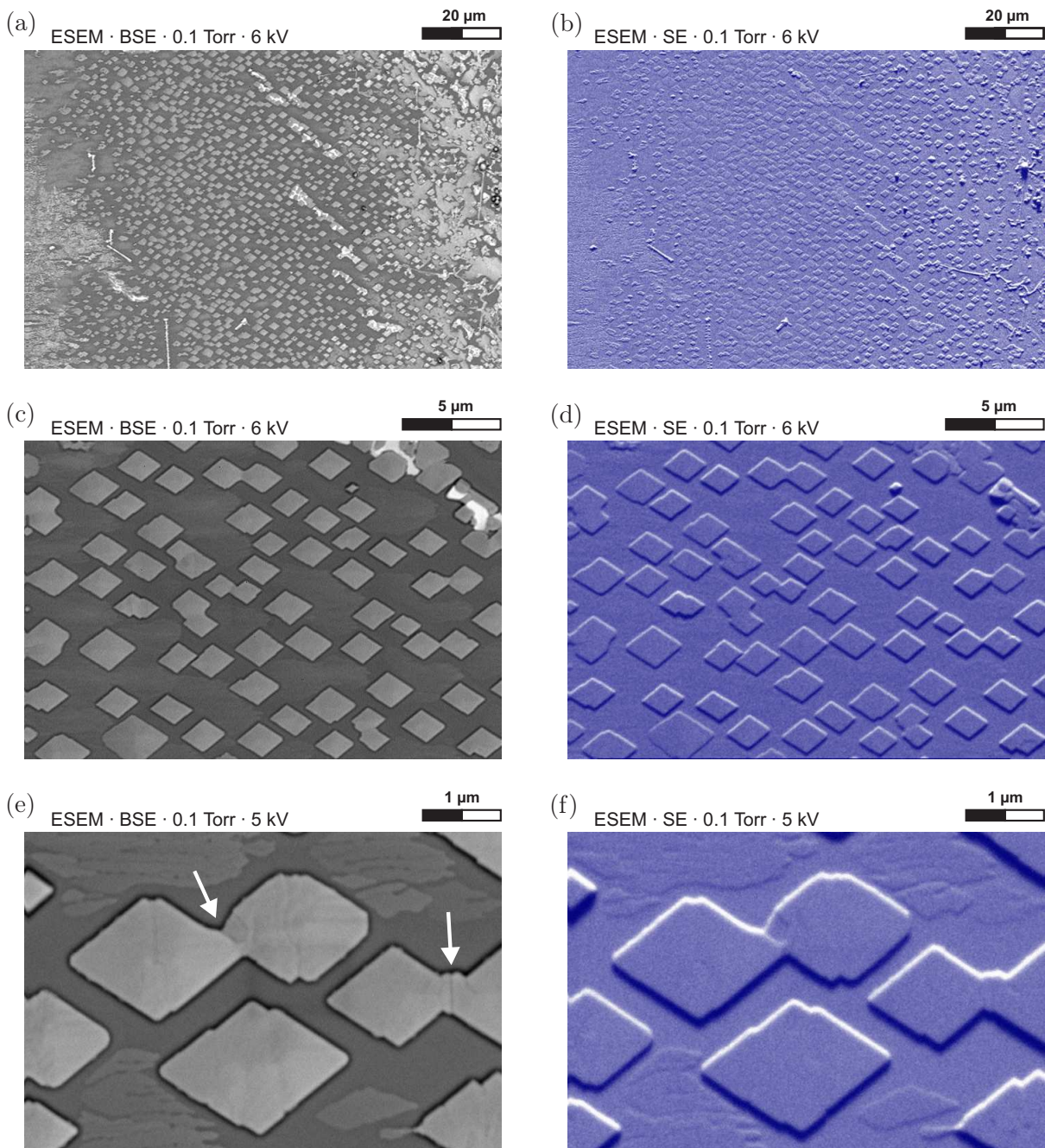


Abbildung 7.15: ESEM-Aufnahmen der Probe M01c: Es sind durch Abschattung bei der Ablation erzeugte BIG-Wachstumsinseln auf einem SGG110-Substrat zu sehen. Die Inseln erscheinen gleich orientiert und beginnen an einigen Stellen zu verwachsen (weiße Pfeile).

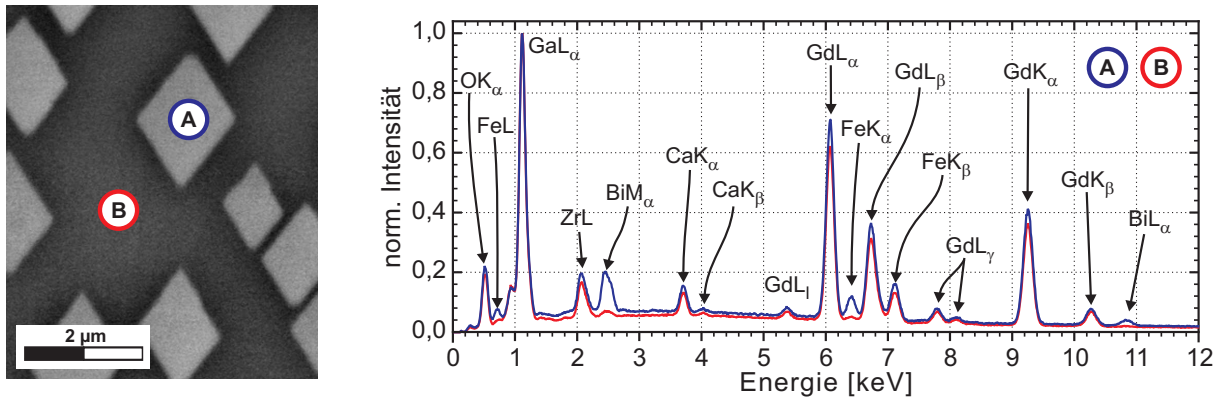


Abbildung 7.16: Darstellung zweier EDX-Spektren zur Bestimmung der Elementkonzentration der Wachstumsinseln auf Probe M01c: Die EDX-Spektren wurden bei 25 kV an einer freistehenden Insel (A) und direkt daneben (B) aufgenommen. Das Ergebnis der quantitativen Auswertung der Spektren ist in Tabelle 7.4 wiedergegeben.

Element	Linie	Konzentration bei A		Konzentration bei B	
<i>Gallium</i>	Ga K	28,3 At-%		29,5 At-%	
<i>Gadolinium</i>	Gd L	20,2 At-%		20,7 At-%	
<i>Zirkonium</i>	Zr L	5,3 At-%		5,5 At-%	
<i>Kalzium</i>	Ca K	2,4 At-%		2,5 At-%	
<i>Sauerstoff</i>	O K	39,3 At-%		40,6 At-%	
<i>Eisen</i>	Fe K	2,6 At-%	$c_{\text{Fe/Bi}} = 1,44$	0,6 At-%	
<i>Bismut</i>	Bi L	1,8 At-%	$c_{\text{Bi/Fe}} = 0,69$	0,3 At-%	

Tabelle 7.4: Ergebnisse der Elementanalyse der in Abbildung 7.16 gezeigten EDX-Spektren: Die Elemente Ca und Zr sind Beimischungen im SGGG-Substrat zur Anpassung der Gitterkonstanten. Bi und Fe finden sich in nennenswerten Konzentrationen nur im Bereich der Insel (A).

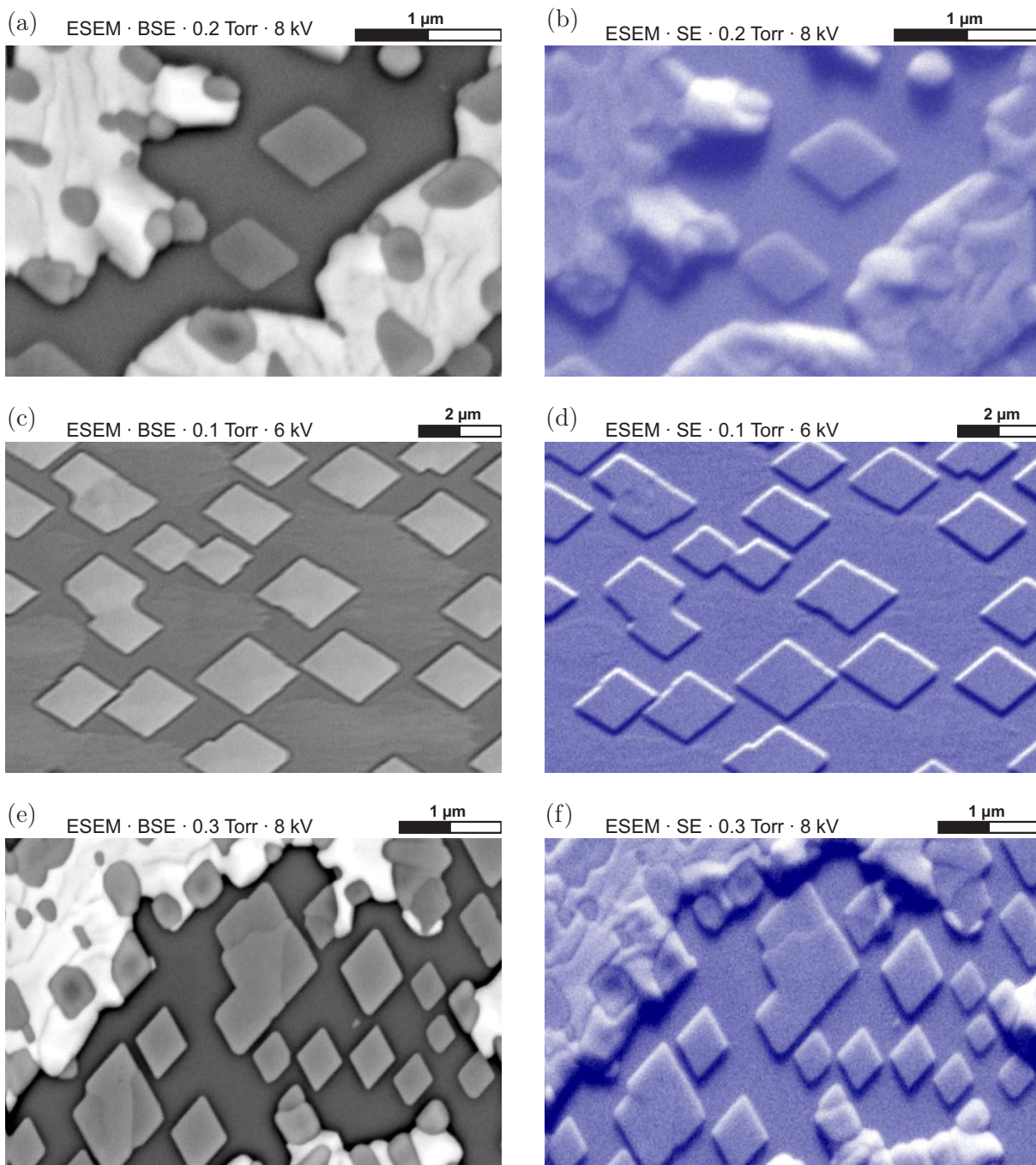


Abbildung 7.17: Vergleich der BIG-Wachstumsinseln auf (110)-GGG-Substraten mit unterschiedlicher Gitterfehlانpassung anhand von ESEM-Aufnahmen: Bilder (a) und (b) zeigen rautenförmige Inseln auf einem GGG110-Substrat der Probe M02b, (c) und (d) auf dem SGG110-Substrat der Probe M02c und (e) und (f) zeigen ebenfalls rautenförmige Inseln auf dem S*G110-Substrat der Probe M02d. Die Probe M02d ist bei der Aufnahme im Vergleich zu den beiden anderen um 90° gedreht eingebaut worden, deshalb die andere Lage der Inseln.

Verhältnis $c_{\text{Bi}}/c_{\text{Fe}} = 0,7$ der gemessenen Inseln fällt niedriger aus und liegt dichter an der erwarteten Konzentration. Als mögliche Ursache hierfür kommt die flache Form der Inseln in Frage. Die Inseln auf den bisher betrachteten (001)- und (111)-orientierten Substraten waren wesentlich höher.

Um zu untersuchen, wie sich das Inselwachstum des BIG auf (110)-orientierten Substraten für verschiedene Gitterfehlpassungen verhält, wurde ein Vergleich zwischen einem GGG110- (Probe M02b, $a = 1,238$ nm), einem SGG110- (Probe M02c, $a = 1,250$ nm) und einem S*G110-Substrat (Probe M02d, $a = 1,245$ nm) durchgeführt. Abbildung 7.17 zeigt ESEM-Aufnahmen dieser drei Proben im direkten Vergleich. Die typischen rautenförmigen flachen Inseln sind unabhängig vom verwendeten Substrat entstanden. Es scheint damit nicht möglich zu sein, durch Anpassung der Gitterkonstanten des Substrats an die des BIG, das Inselwachstum zu Gunsten eines Lagenwachstums zu unterdrücken.

7.2.3 AFM-Untersuchung

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen ESEM-Aufnahmen der Wachstumsstrukturen auf verschiedenen Substraten lassen klar erkennen, dass beim Inselwachstum des BIG auf Granatsubstraten bevorzugt $\{110\}$ -Facetten ausgebildet werden. Während im ESEM, mittels BSE-Detektor und EDX, Informationen über Elementverteilungen und -konzentrationen gewonnen werden, können exakte Messungen der Topographie der Oberfläche durch rasterkraftmikroskopische Abtastungen erhalten werden. In diesem Abschnitt werden solche AFM-Messungen an BIG-Wachstumsinseln vorgestellt, wiederum nach verschiedenen Orientierungen der Substratoberfläche gegliedert.

BIG-Wachstumsinseln auf GGG001-Substraten

In Abbildung 7.18 sind drei AFM-Abtastungen von BIG-Wachstumsinseln auf Probe M01a dargestellt. Die Messungen erfolgten im NC-Modus. Jede Abtastung ist zweimal abgedruckt, als Graustufenbild und als Reliefbild. In der Graustufendarstellung erscheint ein Bildpunkt umso heller, je höher die abgetastete Oberfläche an dieser Stelle ist. Im Reliefbild treten die geometrischen Formen der Inseln deutlicher hervor. Die Beleuchtung der einzelnen Reliefdarstellungen wurde für alle AFM-Aufnahmen dieser Arbeit identisch gewählt. Beim Vergleich der beiden Abtastungen aus den Abbildungen 7.18 b und 7.18 c, die im selben Maßstab dargestellt sind, fällt auf, dass sich die Inseln teilweise deutlich in ihrer Größe unterscheiden. Die besonders großen Inseln haben abgerundete Kanten und wirken wie abgeschliffen.

Der große Vorteil des Rasterkraftmikroskops gegenüber dem ESEM liegt in der Information über die Höhe der abgetasteten Strukturen. Es lassen sich aus den Aufnahmen Höhenprofile gewinnen.

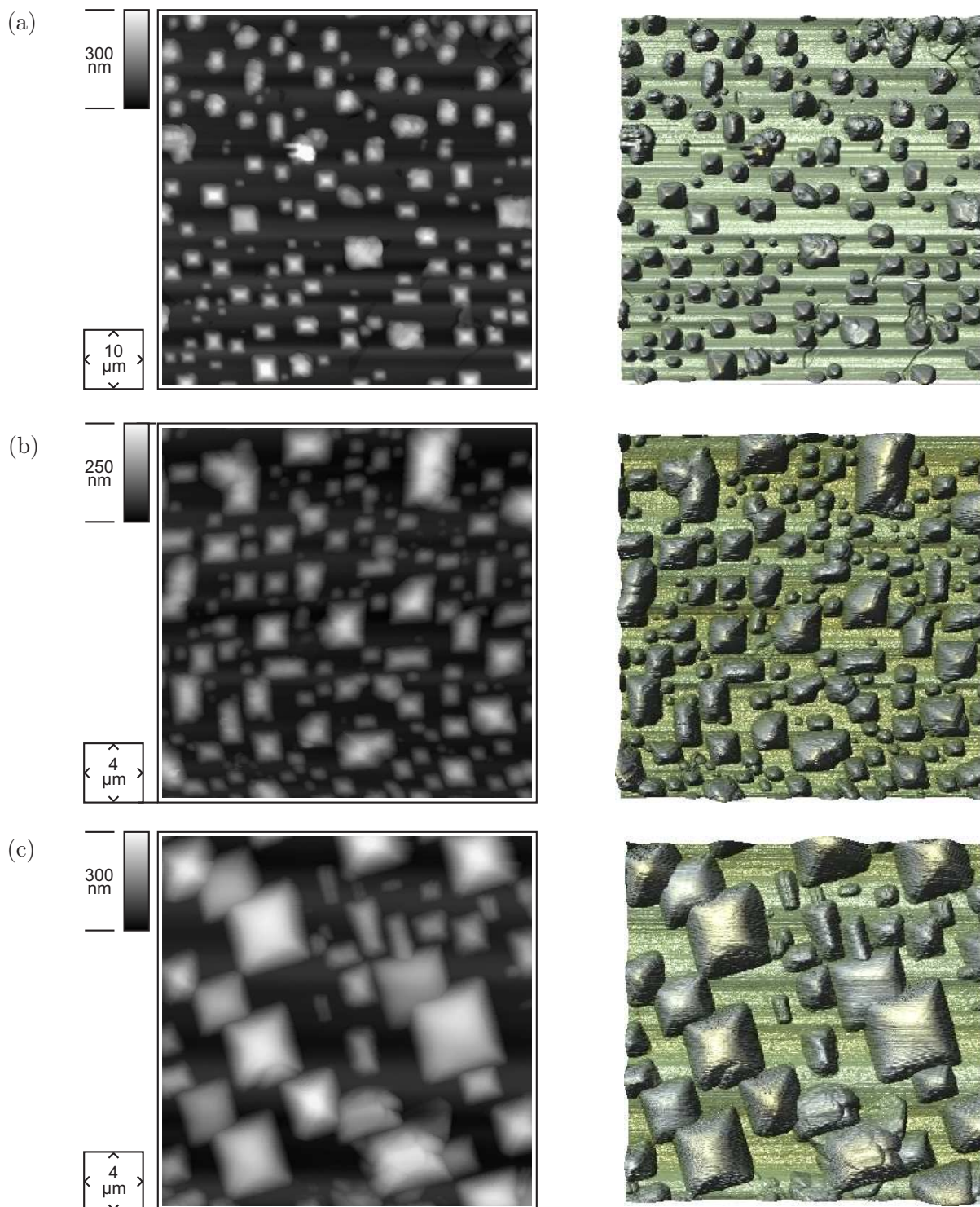


Abbildung 7.18: AFM-Abtastungen von BIG-Wachstumsinseln auf Probe M01a (GGG001): Die Aufnahmen zeigen pyramiden- und hausdachförmige Inseln unterschiedlicher Ausdehnung.

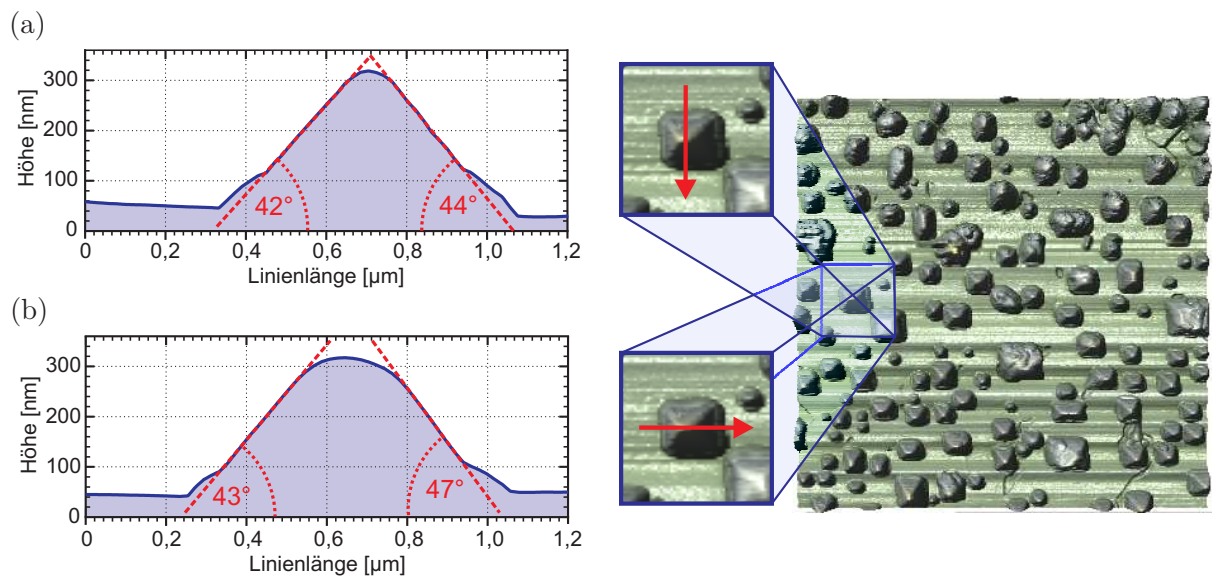


Abbildung 7.19: Darstellung zweier Höhenprofile über eine BIG-Wachstumsinsel auf dem GGG001-Substrat der Probe M01a: Die Scans liegen zueinander orthogonal, längs und quer zur rechteckigen Insel. Der Verlauf des jeweiligen Profilschnitts ist in der AFM-Abtastung durch einen roten Pfeil verdeutlicht.

Abbildung 7.19 zeigt beispielsweise die Höhenprofile über eine ausgewählte Insel aus Abbildung 7.18 a. Für das gezeigte Höhenprofil wurde eine kleinere Insel mit gut erhaltenen Kanten gewählt. Die beiden Profilschans liegen senkrecht zueinander, und führen längs und quer über die Insel mit rechteckiger Grundfläche. Deutlich ist zu sehen, dass die betrachtete Insel in Längsrichtung (Abb. 7.19 b) etwa $0,1\ \mu\text{m}$ länger ist als in Querrichtung (Abb. 7.19 a). Die Höhe der Insel beträgt knapp $0,3\ \mu\text{m}$. An die Messpunkte im Zentralbereich der ansteigenden und abfallenden Flanken des Profils wurden Geraden angepasst. In den Diagrammen sind die Winkel zwischen diesen Geraden und der Waagerechten angegeben. Die erhaltenen Werte liegen mit einer Abweichung von maximal 3° im Bereich um 45° , dem für $\{110\}$ -Facetten erwarteten Wert. $\{111\}$ -Facetten, die die im ESEM beobachteten Inseln ebenfalls erklären könnten, kommen damit nicht in Frage, denn diese würden ein Winkel von $54,7^\circ$ mit der Waagerechten einschließen.

BIG-Wachstumsinseln auf GGG111-Substraten

Auf GGG111-Substraten zeigen ESEM-Aufnahmen pyramidenförmige Inselstrukturen. Abbildung 7.20 enthält zwei AFM-Abtastungen (NC-Modus) solcher Inseln auf Probe M01b. Besonders in der größten Vergrößerung in Abbildung 7.20 b sind die charakteristischen Pyramiden gut zu erkennen. Ihre Größen variieren wiederum stark. Bei den größeren Inseln sind auch die abgerundeten Kanten bzw. fehlende Spitzen erkennbar, die bereits in den ESEM-Aufnahmen aufgefallen waren.

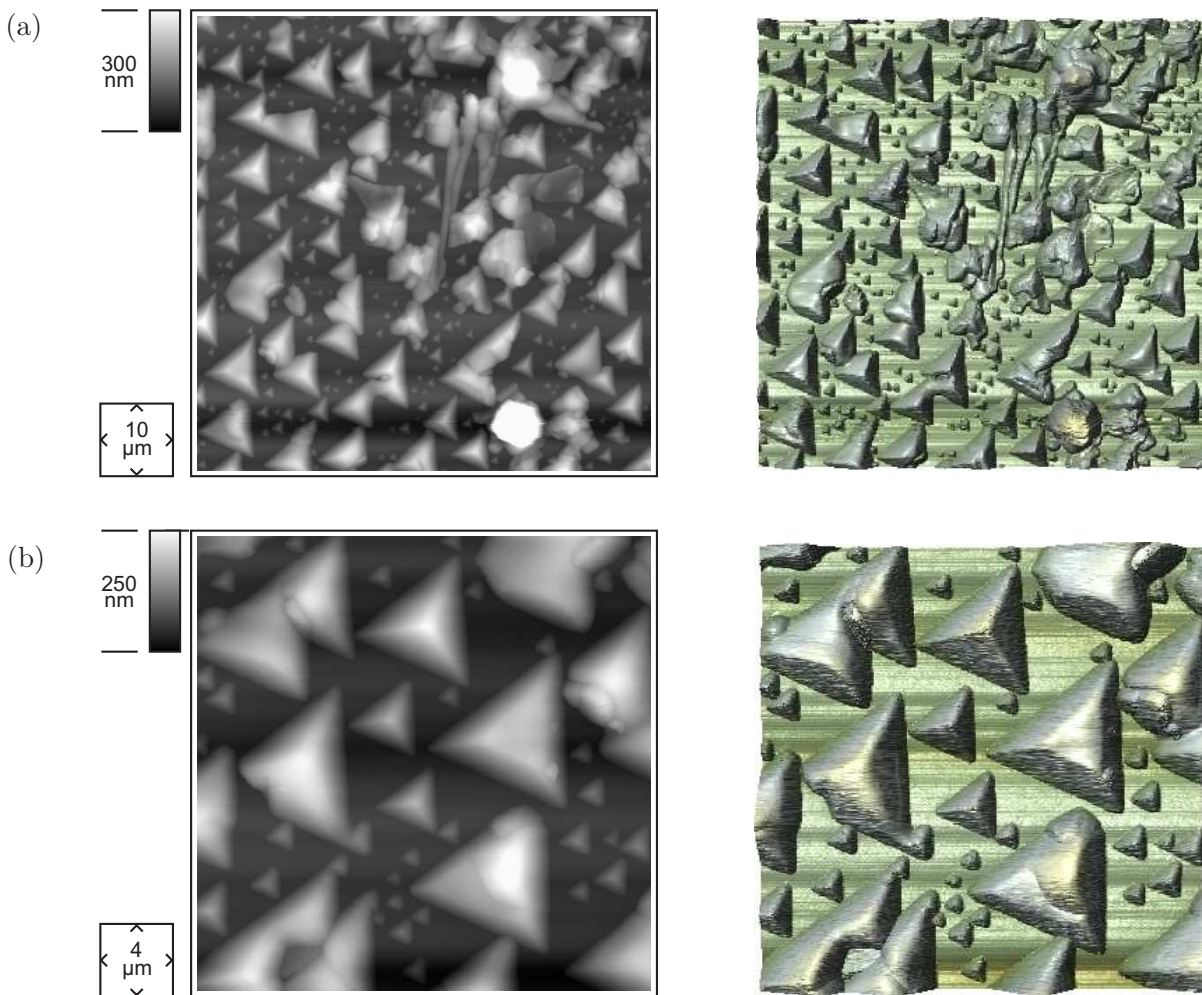


Abbildung 7.20: AFM-Aufnahmen von BIG-Wachstumsinseln auf Probe M01b (GGG111): Teilbild (a) zeigt eine $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ abdeckende Übersichtsaufnahme. (b) gibt einen kleineren Ausschnitt noch detaillierter wieder. Die Inseln sind, deutlich erkennbar, tetraederförmig und identisch orientiert.

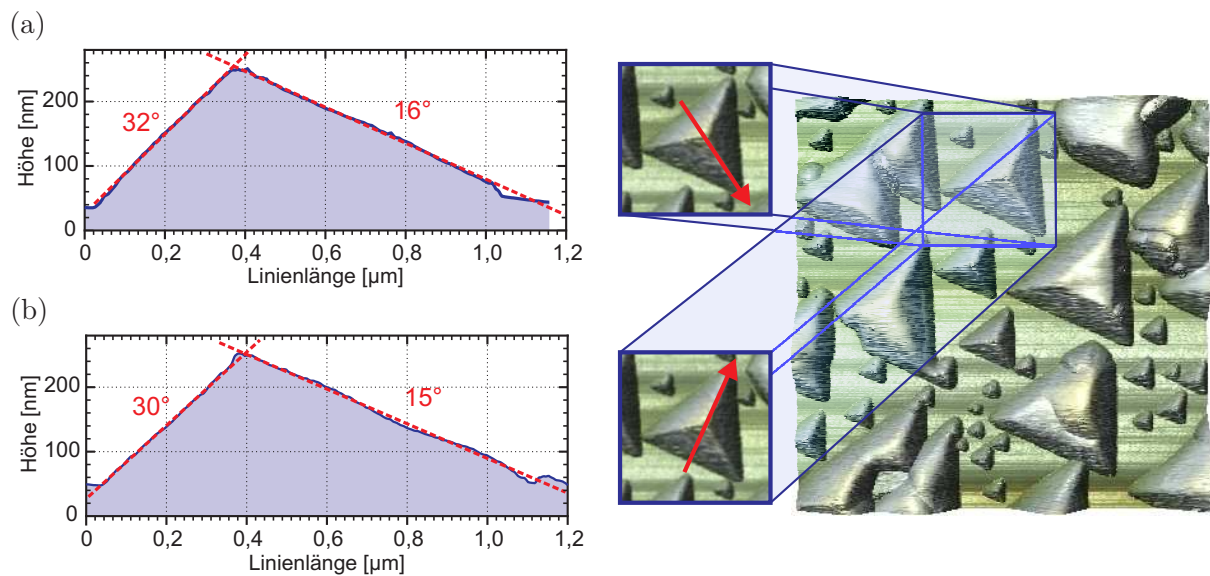


Abbildung 7.21: Bestimmung der Schiefe der Facetten von BIG-Wachstumsinseln auf dem GGG111-Substrat der Probe M01b: Die Diagramme (a) und (b) zeigen Höhenprofile einer pyramidenförmigen Wachstumsinsel aus Abbildung 7.20 b entlang zweier verschiedener Schnittrichtungen. Der Verlauf des jeweiligen Profilschnitts ist in der AFM-Abtastung durch einen roten Pfeil angegeben.

Abbildung 7.21 zeigt zwei Höhenprofile über eine der tetraederförmigen Inseln des AFM-Bilds aus Abbildung 7.20 b. Der Verlauf der beiden Profile ist als Pfeil angegeben. Er führt jeweils über eine Seitenfläche zur Pyramidenspitze, und von dort entlang einer Seitenkante herab zur Basis. Die beiden Profile schließen einen Winkel von 120° ein. Die Höhe der betrachteten Insel ist $0,2\ \mu\text{m}$. Analog zu den zuvor betrachteten Profilen, wurden Geraden an die auf- und absteigenden Flanken des Profils angepasst, deren Winkel zur Waagerechten bestimmt wurde. Für $\{110\}$ -Seitenflächen liegen die erwarteten Werte bei $35,3^\circ$ für die Seitenfläche und $19,5^\circ$ für die gegenüberliegende Kante, die entlang der Schnittgeraden der beiden anliegenden Seitenflächen liegt.

Die aus dem Profil ermittelten Werte liegen hier etwas unterhalb der Erwartung, wobei die Abweichung maximal 5° beträgt. Die Abweichung könnte durch einen systematischen Fehler in der Eichung der Höhenskala des AFM verursacht sein, oder der Verlauf des Profils liegt nicht exakt entlang der Richtung des steilsten Anstiegs. Trotz der etwas zu geringen Werte kann auch hier die Annahme von $\{110\}$ -Facetten als bestätigt angesehen werden, denn $\{111\}$ -Seitenflächen würden ein Winkel von $70,5^\circ$ mit der Waagerechten einschließen. Ein Wert der deutlich von den gemessenen Steigungswinkeln entfernt liegt.

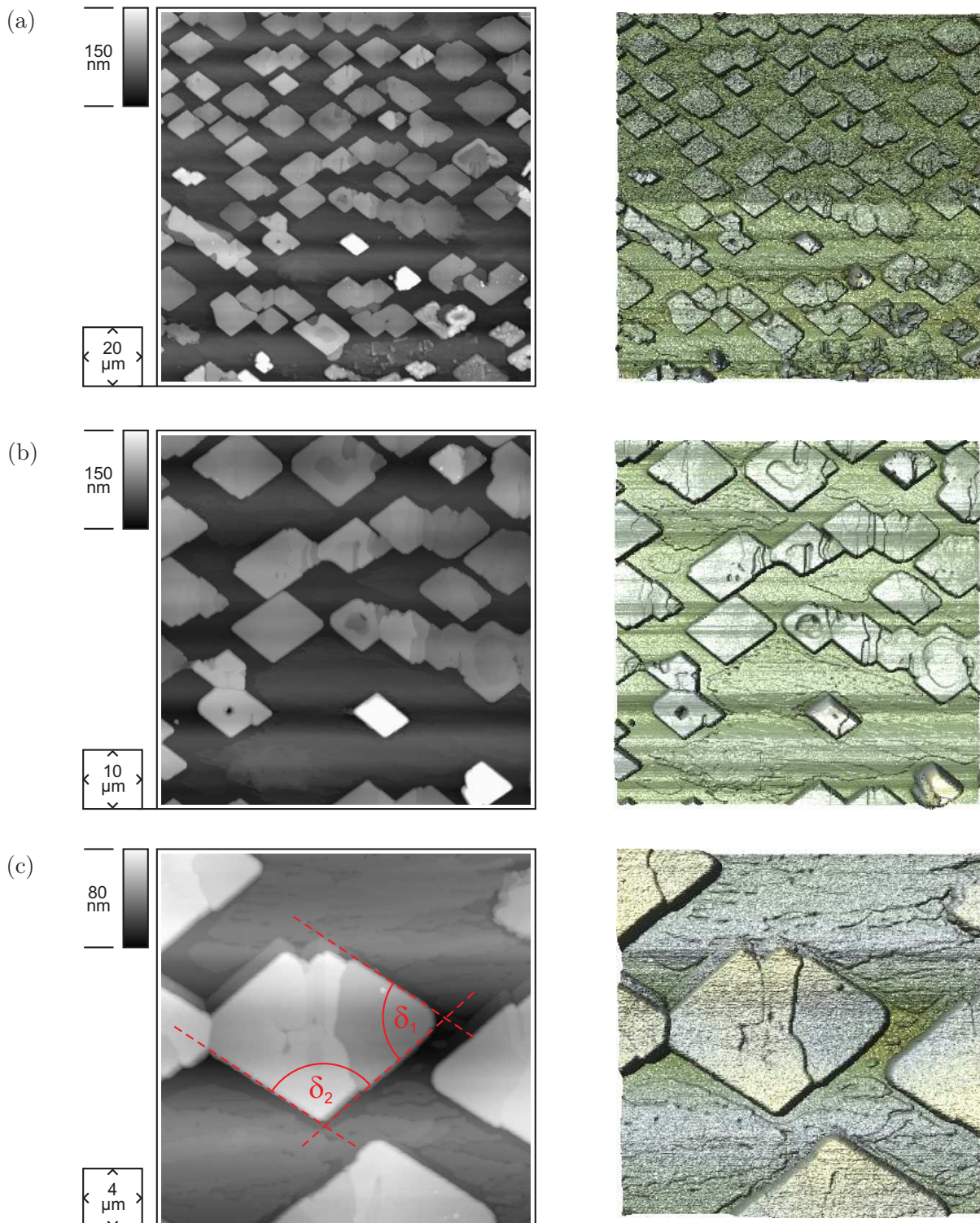


Abbildung 7.22: AFM-Abtastungen von BIG-Wachstumsinseln auf Probe M01c (SGG110): Man erkennt flache, rautenförmige Inseln. Die Oberfläche ähnelt einer Tafelberglandschaft.

BIG-Wachstumsinseln auf SGG110-Substraten

In Abbildung 7.22 sind AFM-Aufnahmen der Oberfläche von Probe M01c dargestellt. Die drei Abtastungen im NC-Modus zeigen die Oberfläche mit steigender Vergrößerung. Wie bereits zuvor dargelegt wurde, werden beim Wachstum von BIG bevorzugt $\{110\}$ -Oberflächen ausgebildet. Dementsprechend zeigen die AFM-Reliefs rautenförmige, flache Inselstrukturen. Die rautenförmige Grundfläche kann dadurch erklärt werden, dass auch die Seitenkanten der Inseln aus $\{110\}$ -Facetten aufgebaut werden. Die Schnittgeraden dieser Seitenflächen mit der Oberflächenebene schneiden sich unter den Winkeln $\delta_1 = 70,5^\circ$ oder $\delta_2 = 109,5^\circ$. Diese beiden Winkel finden wir in den Ecken der sichtbaren Wachstumsinseln (s. Abb. 7.22 c).

Damit ist nun abschließend gezeigt, dass die Geometrie der beobachteten Wachstumsinseln dadurch erklärt werden kann, dass eine bevorzugte Ausbildung von $\{110\}$ -Facetten erfolgt. Ein solches Verhalten wurde auch von *Aichele et al.* [131] für LPE-gewachsenen Bismut-dotierten YIG berichtet. Die identische Ausrichtung der Inseln ist das Ergebnis des epitaktischen Wachstums des BIG auf den untersuchten GGG-Substraten. Freistehende Inseln entstanden auf den mit dem metallischen Target hergestellten Proben jedoch nur in einem schmalen Übergangsbereich, der sich zwischen dem beschichteten Gebiet und einem abgedeckten Teil des Substrats befindet. Im voll beschichteten Teil der Proben, und auch noch bis in den Übergangsbereich hinein wurden bismutreiche Fremdphasen, teilweise als BFO-Phase bezeichnet, gefunden. Eine genauere Untersuchung dieser Fremdphasen und des epitaktischen Wachstums des BIG erfolgte durch intensive Röntgenanalysen, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

7.2.4 XRD-Untersuchung

Die Röntgenuntersuchungen an den Schichten, die mit metallischen Targets hergestellt wurden, dienen zum Nachweis des epitaktischen Wachstums des BIG und zur Identifikation der im ESEM gefundenen bismutreichen Fremdphase.

Hierzu wurden zunächst Diffraktogramme der Proben M01a (001), M01b (111) und M01c (110) aufgenommen, die in Abbildung 7.23 abgedruckt sind. Die Orientierung der Proben erfolgte für die präsentierten Spektren immer in Richtung ihrer Oberflächennormalen, es wurde also auf maximale Intensität der Oberflächenreflexe des Substrats justiert.

Abbildung 7.23 a zeigt das θ - 2θ -Spektrum der Probe M01a. Der Bereich zwischen $2\theta = 17^\circ$ und $2\theta = 40^\circ$ ist zudem in einem separaten Diagramm vergrößert wiedergegeben. Zur besseren Orientierung wurden alle vorkommenden Reflexe in den Diffraktogrammen beschriftet. Neben den (004)-, (008)- und (0,0,12)-Reflexen des GGG-Substrats zeigen sich, etwas zu kleineren Winkeln versetzt, die Reflexe des BIG. Diese sind jedoch in Relation zu den übrigen auftretenden Reflexen intensitätsschwach.

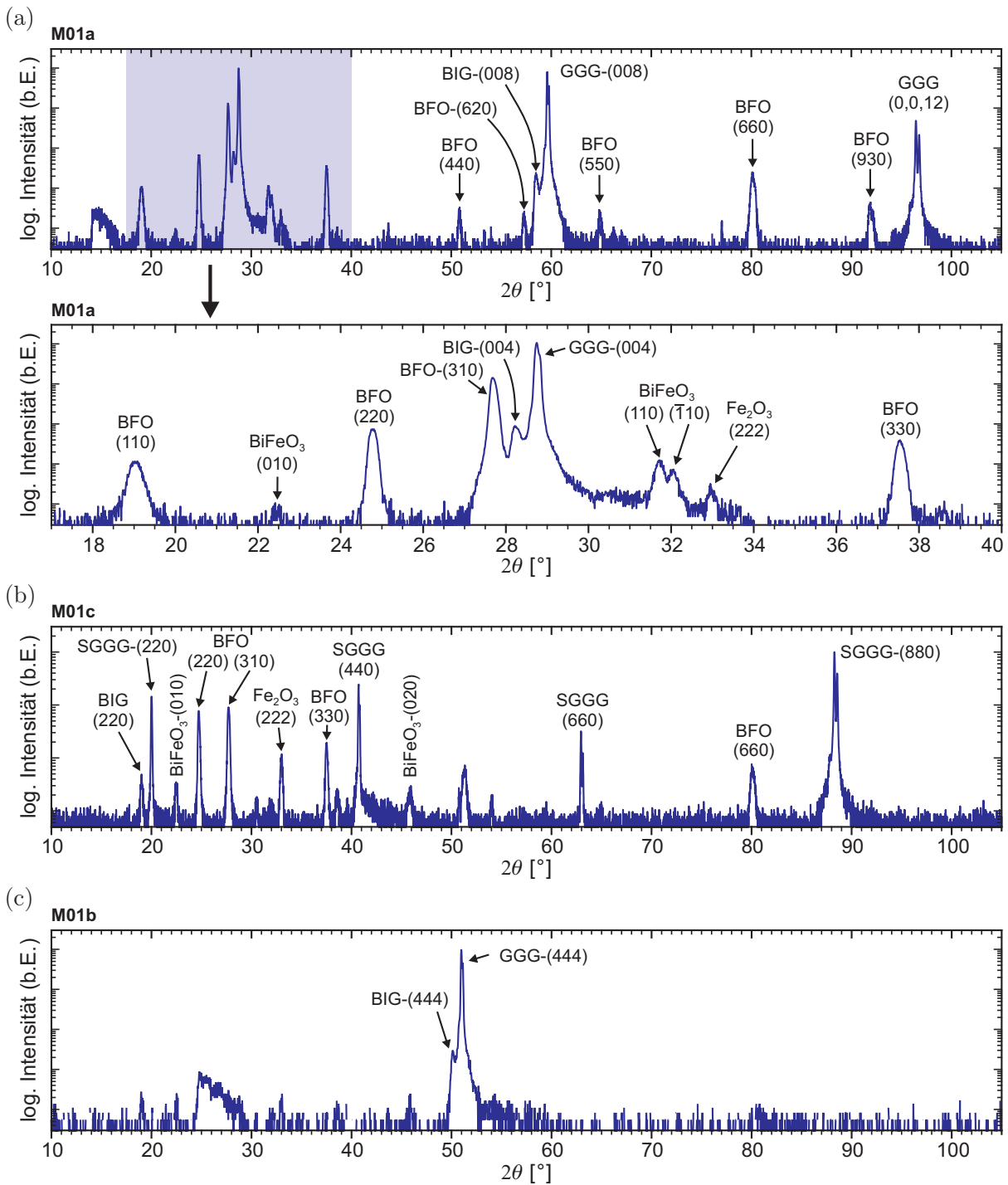


Abbildung 7.23: Darstellung von θ - 2θ -Diagrammen der Proben M01a (a), M01c (b) und M01b (c), jeweils entlang der Oberflächennormalen: Der Bereich zwischen $2\theta = 17^\circ$ und $2\theta = 40^\circ$ des Diffraktogramms von M01a ist zusätzlich vergrößert dargestellt. Auffällig ist, dass sich im θ - 2θ -Diagramm der Probe M01b in (c) keine deutlichen Reflexe der Fremdphasen zeigen, die auf M01a und M01c stark vertreten sind.

Als Ursache der darüber hinaus sichtbaren Reflexe konnten wenigstens drei Phasen identifiziert werden. Hierzu wurden tabellierte Glanzwinkel aus der PDF-Datenbank und Polfigurmessungen verwendet. Für die gefundenen Phasen sind in den Datenbanken eine Vielzahl von Einträgen gelistet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird hier stellvertretend immer nur eine Referenz aufgeführt.

Zum einen finden sich kubisches Fe_2O_3 [129] und trigonales BiFeO_3 [130], die nur sehr schwach zwischen $2\theta = 31,5^\circ$ und $2\theta = 33,5^\circ$, und nur mit ihren stärksten Reflexen auftreten. Diese beiden Phasen liegen in polykristalliner Form vor, denn ihre Reflexe treten auch noch bei Verkippung der Probe aus der Normalen heraus auf. Zum anderen können die verbleibenden, wesentlich stärkeren Reflexe auf die Phase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ [127] zurückgeführt werden, die in den Diagrammen kurz mit BFO bezeichnet wird. Der stärkste Reflex dieser Phase ist BFO-(310). Er liegt bei $2\theta = 27,7^\circ$. Erstaunlicherweise entsprechen die Intensitäten der BFO-Reflexe jedoch nicht denen, die für den polykristallinen Fall erwarteten würden. Auch sind nicht alle möglichen Reflexe vorhanden, und die sichtbaren verschwinden zusammen mit den Substratreflexen, wenn man die Probe aus der Normalen herauskippt, zumindest verlieren sie einen großen Teil ihrer Intensität.

Die BFO-Phase erscheint besonders intensiv, da sie nicht polykristallin, sondern „andersartig“ texturiert aufwächst. Dadurch erhält man in ausgezeichneten Richtungen ein besonders starkes Signal. Deutlich wird dieses Verhalten anhand einiger Poldichteverteilungen, die an Probe M01a gemessen wurden. Sie sind in Abbildung 7.24 im direkten Vergleich zu sehen.

Eine Erklärung der in den stereographisch dargestellten Polfiguren eingezeichneten Orientierungslinien ist in der Bildunterschrift gegeben. Betrachten wir zunächst die Polfigur in Abbildung 7.24 c. Sie enthält die Poldichteverteilung des BIG-(004)-Reflexes bei $2\theta = 28,2^\circ$. Es gibt nur einen Pol im Zentrum, da die BIG-Phase epitaktisch auf Probe M01a gewachsen ist. Ein völlig anderes Aussehen haben die Poldichteverteilungen der als BFO-(220) und BFO-(310) bezeichneten Reflexe. Die in Abbildung 7.24 a wiedergegebene BFO-(220)-Polfigur zeigt einen zentralen Pol, auf den der im θ - 2θ -Diagramm sichtbare Reflex zurückzuführen ist. Weiterhin sind intensitätsschwache konzentrische Ringe erkennbar, deren Radien einem bestimmten Winkelabstand zum zentralen Pol entsprechen. Man erhält alle auftretenden Radien als Winkel zwischen der Familie der $\langle 310 \rangle$ -Richtungen und $[110]$, oder als Winkel zwischen zwei Richtungen der $\langle 110 \rangle$ -Familie.

Eine ähnliche Struktur zeigt die BFO-(310)-Polfigur in Abbildung 7.24 b. Auch hier sind wieder Ringe um den zentralen Pol erkennbar, deren Radien sich als Winkel zwischen der Familie der $\langle 310 \rangle$ -Richtungen und $[110]$, oder als Winkel zwischen zwei Richtungen der $\langle 310 \rangle$ -Familie ergeben. Zusätzlich sind noch vier weitere Pole bei $\chi = 32^\circ$ sichtbar, für die keine Erklärung gefunden wurde. Als Ursache für die ringförmige Intensitätsverteilung wäre ein fasertexturiertes Wachstum der BFO-Phase möglich, wobei die Richtungsfamilien $\langle 110 \rangle$ und $\langle 310 \rangle$ eine besondere Rolle spielen.

Die Poldichteverteilungen der Fremdphasen unterscheiden sich auch je nach verwendeter Substratorientierung stark. Abbildung 7.23 b zeigt das θ - 2θ -Spektrum der Probe M01c,

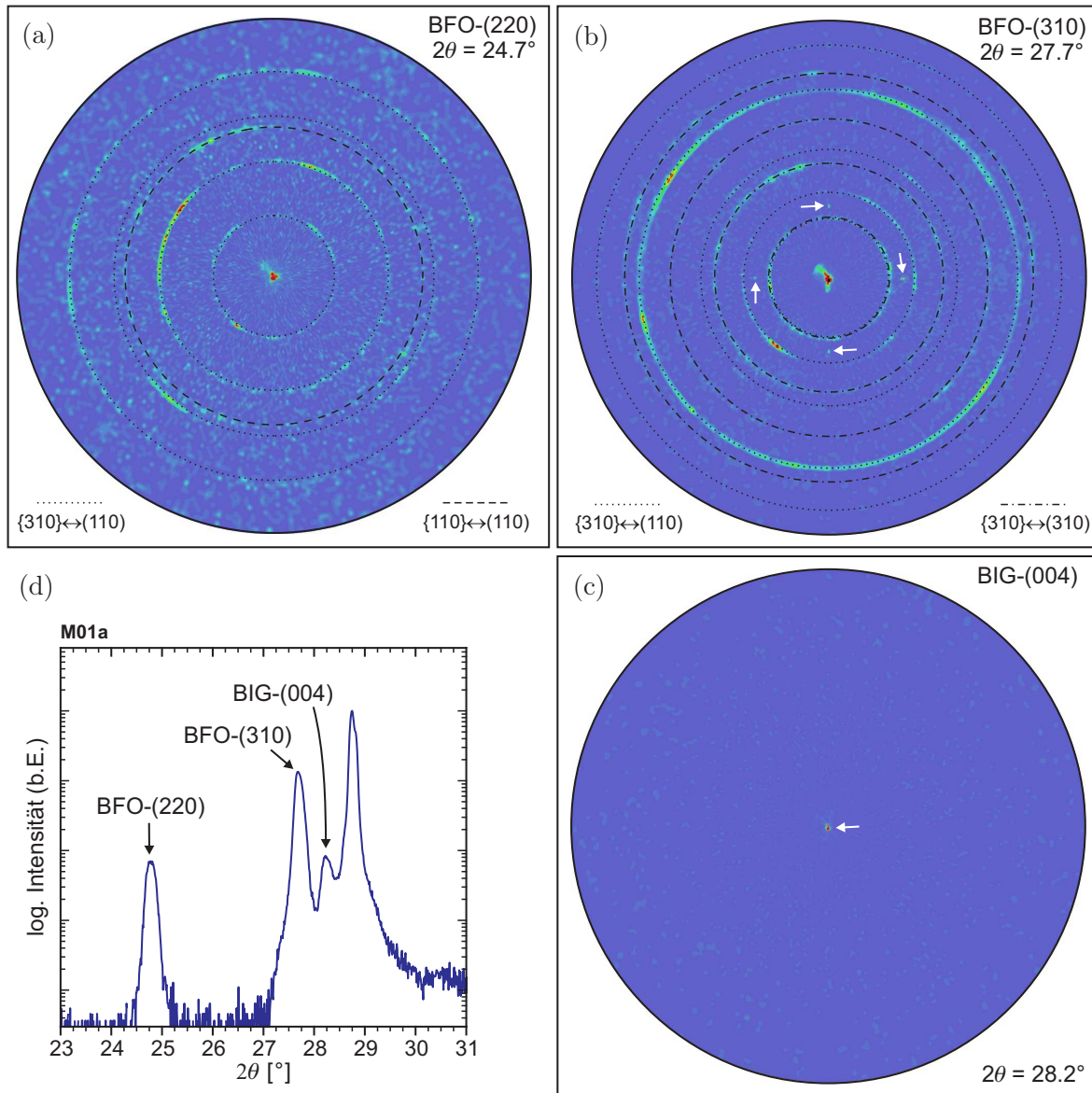


Abbildung 7.24: Darstellung der Poldichteverteilungen der BFO-(220)-, BFO-(310)- und BIG-(004)-Reflexe der Probe M01a in stereographischer Projektion: Der Ausschnitt des θ - 2θ -Spektrums in (d) verdeutlicht die für die Polfiguren gewählten Glanzwinkel. Die Farbskala der Polfigurdarstellungen verstärkt geringe Intensitäten extrem stark. Die Polfigur des BFO-(220)-Reflexes ist in (a) abgebildet. Es sind ein zentraler Pol und mindestens fünf konzentrische Ringe erkennbar. Die BFO-(310)-Polfigur in (b) offenbart neben dem zentralen Pol mindestens acht konzentrische Ringe. Zudem sind vier Pole (s. Pfeile) bei $\chi = 32^\circ$ im Abstand von $\Delta\phi = 90^\circ$ erkennbar. Die Radien der eingezeichneten Ringe entsprechen den möglichen Winkeln zwischen der $\{310\}$ -Form und dem (110) -Pol (gepunktet), zwischen zwei Flächen der $\{110\}$ -Form (gestrichelt), bzw. zwei Flächen der $\{310\}$ -Form (strichgepunktet). In (c) ist die Polfigur des BIG-(004)-Reflexes bei $2\theta = 28,2^\circ$ wiedergegeben. Hier ist nur der zentrale Pol erkennbar (s. Pfeil). Bei der Aufnahme aller drei gezeigten Polfiguren war die Probe identisch orientiert.

die auf einem (110)-orientierten Substrat basiert. Das Diffraktogramm ist auf maximale Intensität des SGGG-(440)-Substratreflexes justiert. Neben diesem und weiteren Reflexen anderer Ordnung des Substrats ist ein schwaches Signal des BIG in Form des BIG-(220)-Reflexes erkennbar. Wiederum treten die bereits von Probe M01a bekannten Fremdphasenreflexe auf: Die BFO-(220)- und BFO-(310)-Reflexe mit ihren höheren Ordnungen, sowie die Reflexe der Fe_2O_3 - und BiFeO_3 -Phase.

Bevor einige Reflexe dieses Spektrums anhand von Polfiguren genauer betrachtet werden, sei auf das θ - 2θ -Diagramm der Probe M01b in Abbildung 7.23 c hingewiesen. Auf diesem (111)-orientierten GGG-Substrat finden sich keine nennenswert starken Fremdphasenreflexe. Nur der BIG-(444) und GGG-(444)-Substratreflex sind sichtbar. Bei der schwachen Intensitätsverteilung um $2\theta = 26^\circ$ handelt es sich um Reste des eigentlich verbotenen (222)-Substratreflexes. Die in Abschnitt 7.2.2 präsentierte ESEM-Untersuchung zeigt aber deutlich das Vorhandensein der BFO-Fremdphase. Dieser scheinbare Widerspruch ist durch die Annahme auflösbar, dass, durch das „andersartige“ Wachstum dieser Fremdphase, kaum Intensität in Richtung der Oberflächennormalen gestreut wird. Aus dem Fehlen eines Fremdphasenreflexes im θ - 2θ -Spektrum kann also nicht auf das Fehlen der Fremdphase geschlossen werden.

In Abbildung 7.25 sind Polfiguren der Reflexe SGGG-(220), BFO-(220) und BFO-(310) von Probe M01c im direkten Vergleich zu sehen. Die in Abbildung 7.25 c dargestellte Polfigur enthält vier scharfe Pole um einen zentralen Pol. Das ist die erwartete Poldichteverteilung für die $\langle 110 \rangle$ -Pole des Substrats. Da alle drei Polfiguren identisch orientiert sind ist die Orientierung der Probe dadurch festgelegt. Eine für den BIG-(220)-Pol aufgenommene Polfigur hat ein identisches Aussehen und ist deshalb hier nicht wiedergegeben. Interessant sind die beiden Polfiguren in den Abbildungen 7.25 a und 7.25 b. Die Poldichteverteilung des BFO-(220)-Pols in Abbildung 7.25 a offenbart sechs definierte Pole im Abstand von $\chi = 60^\circ$ um einen zentralen Pol herum. Ein Vergleich mit der Polfigur des Substrats lässt eine Ähnlichkeit erkennen: Durch Drehen der Substratpolfigur um $\phi = \pm 35^\circ$ und Überlagerung dieser beiden verdrehten Verteilungen ergibt sich die beobachtete Polfigur. Völlig andersartig stellt sich die Poldichteverteilung des BFO-(310)-Pols in Abbildung 7.25 b dar. Hier ist neben dem zentralen Pol eine Vielzahl weiterer Pole erkennbar, die auf vier Großkreisen der stereographischen Projektion liegen. Zudem erkennt man einige schwache ringförmige Intensitätsverteilungen.

Die beschriebenen Röntgenuntersuchungen zusammenfassend kann festgehalten werden, dass, neben der epitaktisch aufwachsenden BIG-Phase, weitere oxidische Fremdphasen entstehen. Besonders stark tritt in den Röntgendiffraktogrammen die BFO-Phase in Erscheinung. Durch Aufnahme von Polfiguren der in θ - 2θ -Spektren erscheinenden Reflexe wurde festgestellt, dass die BFO-Phase weder streng epitaktisch, noch rein polykristallin aufwächst. Dadurch erscheinen ihre Reflexe je nach Substratorientierung und -schnitt unterschiedlich intensiv. Die Vielzahl der beobachteten Strukturen in den Poldichteverteilungen der BFO-Phase verhindert eine einfache und klare Deutung. Aus dem Fehlen von Fremdphasenreflexen im θ - 2θ -Spektrum darf jedenfalls nicht auf das Fehlen der Fremd-

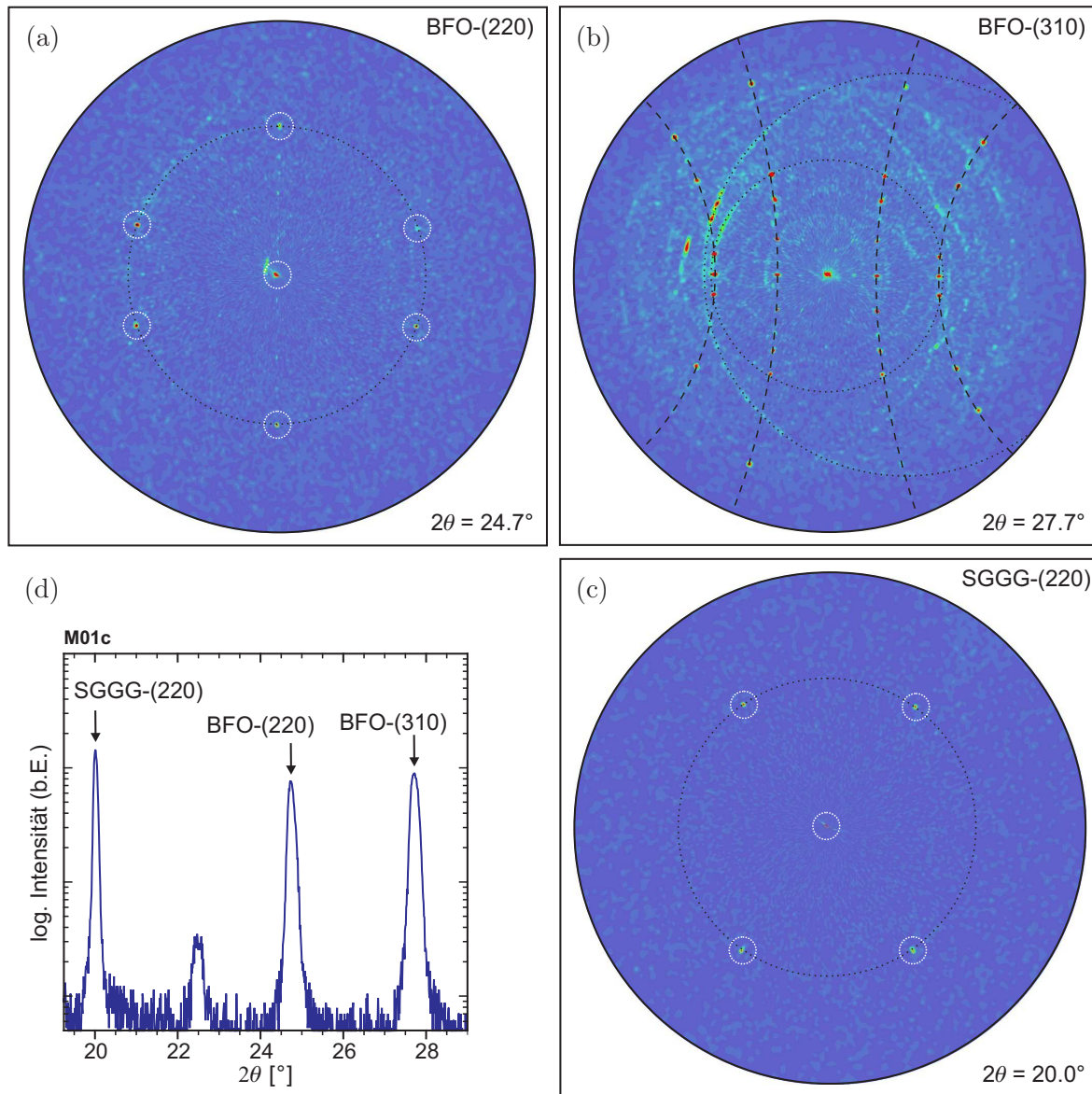


Abbildung 7.25: Darstellung der Poldichtevertellungen der BFO-(220)-, BFO-(310)- und SGGG-(220)-Reflexe der Probe M01c in stereographischer Projektion: Das in (d) dargestellte θ - 2θ -Spektrum entlang der (110)-Richtung des Substrats verdeutlicht die für die abgebildeten Polfiguren gewählten Glanzwinkel. (a) zeigt die Polfigur des BFO-(220)-Reflexes. Es sind ein zentraler und sechs weitere Pole im Abstand von 60° zum Zentrum erkennbar (s. Markierung). Die BFO-(310)-Polfigur in (b) offenbart mehrere Pole auf vier Großkreisen und zusätzliche ringförmige Strukturen. Die in (c) dargestellte Polfigur des SGGG-(220)-Substratreflexes bei $2\theta = 20,0^\circ$ lässt die für ein (110)-Substrat erwarteten Pole erkennen. Bei der Aufnahme aller drei gezeigten Polfiguren war die Probe identisch orientiert.

phase geschlossen werden. Bei den in den ESEM-Aufnahmen beobachteten Inselstrukturen kann es sich aber nur um BIG handeln, da diese Inseln allesamt gleich orientiert sind, und die Röntgenuntersuchungen alleinig BIG als perfekt epitaktisch aufwachsende Komponente identifizieren.

7.2.5 RHEED-Untersuchung

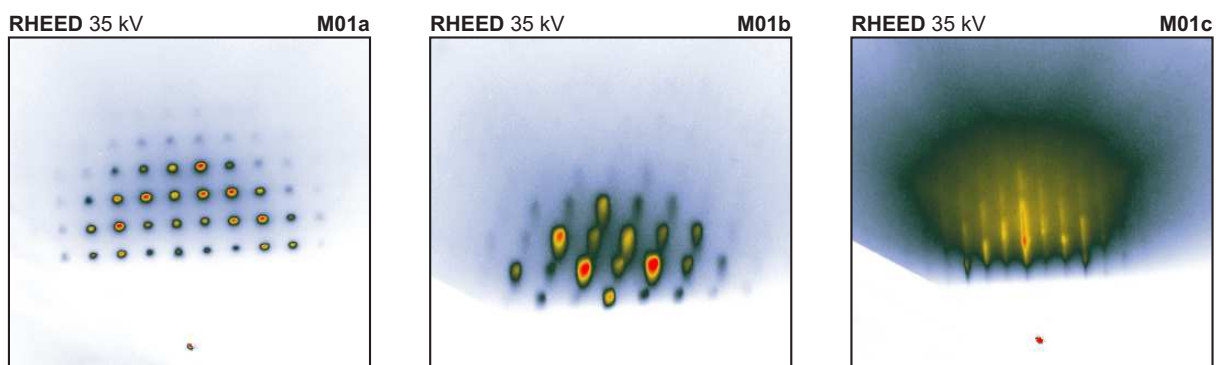


Abbildung 7.26: RHEED-Beugungsbilder des Übergangsbereichs der Proben M01a, M01b und M01c im Vergleich, aufgenommen bei 35 kV.

Abbildung 7.26 stellt RHEED-Beugungsbilder der drei in diesem Abschnitt untersuchten Proben M01a, M01b und M01c dar. Sie wurden aufgenommen, indem der RHEED-Strahl auf den Übergangsbereich der jeweiligen Probe gerichtet wurde. Bestrahlt man den nicht abgeschatteten Bereich, so erhält man kein klares Beugungsbild, sondern nur eine diffuse Helligkeitsverteilung, teilweise mit schwachen Ringen. Im komplett abgedeckten Areal entspricht das Beugungsbild dagegen dem eines unbeschichteten Substrats. Im Übergangsbereich entstehen Beugungsbilder, die qualitativ denen entsprechen, welche auch bei in-situ-RHEED Untersuchungen auftreten (s. Abbn. 7.26 a und 7.26 b). Sie sind erklärbar durch epitaktisch gewachsene Inseln, die vom Elektronenstrahl durchstrahlt werden. Das RHEED-Muster der Probe M01c in Abbildung 7.26 c zeigt jedoch keine ausgeprägte 3D-Beugungsstruktur. Hier sind noch deutlich Streaks erkennbar, die auf eine bevorzugte Beugung an Oberflächen hinweisen. Das ist auch verständlich, haben doch die flachen rautenförmigen Wachstumsinseln auf Probe M01c großflächige und zur Substratoberfläche parallele Oberseiten, die bei den Inseln der Proben M01a und M01b nicht vorhanden sind. Diese Beobachtung deckt sich mit den TEM-Untersuchungen aus Kapitel 6, bei denen an (110)-orientierten BIG-Filmen ebenfalls glatte Oberflächen gefunden wurden. Die hier beobachtete Struktur der RHEED-Aufnahmen bestätigt ebenfalls, dass es sich bei den beobachteten Inseln um BIG-Inseln handelt.

7.2.6 Ergebnisse und Zusammenfassung

Durch die Benutzung eines metallischen Ablationstargets in Kombination mit der Technik einer teilweisen Abdeckung des Substrats während der Ablation war es möglich, BIG-Wachstumsinseln in einer für detaillierte mikroskopische Untersuchungen ausreichenden Größe wachsen zu lassen.

Untersuchungen der Geometrie der Inselstrukturen im ESEM und mittels AFM offenbarten von der Orientierung des Granatsubstrats abhängige charakteristische Inselformen. Auf (001)-Oberflächen finden sich vierseitige Pyramiden und hausdachförmige Inseln. Auf (111)-orientierten Substraten wachsen hingegen Inseln in der Form von dreiseitigen Pyramiden. Die Inselformen lassen sich damit erklären, dass beim Inselwachstum des BIG bevorzugt $\{110\}$ -Facetten ausgebildet werden. Entsprechend beobachtet man auf (110)-orientierten GGG-Substraten rautenförmige flache Inseln.

Abbildung 7.27 zeigt eine Zusammenstellung der beobachteten Inselformen. Es ist jeweils eine ESEM-BSE-Aufnahme, eine schematische Zeichnung der Insel und ein Stereogramm abgebildet, das die Lage der $\langle 001 \rangle$ -, $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Pole in der Zeichnung angibt. In Abbildung 7.27 a ist zusätzlich eine TEM-Hellfeld-Aufnahme dargestellt, die den Querschnitt eines BIG-Korns wiedergibt.

Durch Untersuchungen der Schichten mit Röntgenbeugung und RHEED wurde nachgewiesen, dass es sich bei den beobachteten Inseln um BIG handelt. Ferner konnte neben weiteren oxidischen Fremdphasen eine bismutreiche BFO-Phase ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) gefunden werden, die weder polykristallin noch epitaktisch wächst, und einen Großteil der Reflexe im Röntgenspektrum verursacht. Untersuchungen der Elementzusammensetzungen der Inseln und einer in den ESEM-Aufnahmen sichtbaren bismutreichen Fremdphase durch EDX bestätigen diese Ergebnisse.

Zusammenfassung und Ausblick

Zum Abschluss dieser Arbeit werden im Folgenden der Inhalt und die wesentlichen Ergebnisse nochmals knapp zusammengefasst. Ausgehend von den dargestellten Resultaten wird ein Ausblick eröffnet, der zukünftige Zielpunkte in der erforschten Thematik absteckt.

Im ersten Kapitel wurde eine Darstellung der theoretischen Grundlagen des magnetooptischen Faradayeffekts gegeben. Im Einzelnen wird hierfür eine geeignete Beschreibung des Polarisationszustands von Licht benötigt. Hier bietet sich der Jones-Formalismus besonders an, in dem sich optische Komponenten, die die Polarisation beeinflussen, einfach als Matrizen beschreiben lassen, welche auf den durch einen komplexen Vektor repräsentierten Polarisationszustand wirken. Es wurde die Funktionsweise des optischen Isolators vorgestellt, einer der bedeutendsten Anwendungen des Faradayeffekts. Neben der ausführlich erörterten phänomenologischen Beschreibung des Faradayeffekts, die magnetooptische Effekte auf den Dielektrizitätstensor zurückführt, wurde kurz auf mikroskopische Erklärungen eingegangen. Sie leiten die Form des Dielektrizitätstensors aus ab-initio-Methoden ab, und lassen damit Rückschlüsse auf die dem Faradayeffekt zugrundeliegende Physik zu.

Kapitel 2 stellte die Materialklasse der magnetooptischen Seltenerdeisengranate vor, insbesondere anhand des Yttrium-Eisengranats. Es wurde auf magnetische, optische und strukturelle Eigenschaften dieses Materials eingegangen, wobei die vielfältigen Möglichkeiten zur Substitution bzw. Dotierung eine wesentliche Eigenschaft darstellen. Die Substitution von Yttrium durch Bismut führt zu einer erheblichen Steigerung des Faradayeffekts und weiteren Veränderungen der Materialeigenschaften. Die Auswirkungen und Effekte, die hierbei beobachtet werden, wurden anhand einer kurzen Zusammenstellung bisher veröffentlichter Untersuchungen zu diesem Thema beschrieben.

In Kapitel 3 wurde ein ausführlicher Überblick über die analytischen Verfahren gegeben, die für die Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet wurden. Das sind hauptsächlich: RBS, XRD, HR-XRD, SEM, ESEM, TEM, EFTEM (ESI), AFM, RHEED und die Profilometrie. Die für die Aufnahme von RHEED-Beugungsbildern verwendete Ablationskammer wurde besonders ausführlich beschrieben. Dies gilt ebenfalls für den „Faradaymessplatz“, den Aufbau zur Messung der Faradaydrehung und Transmission der deponierten

Granatfilme, der als wesentlicher Teil dieser Arbeit konzipiert und realisiert wurde. Neben detaillierten Ausführungen zum Aufbau, den verwendeten Komponenten und der Ansteuerung, wird das verwendete Messprinzip erklärt und basierend auf dem in Kapitel 1 vorgestellten Jones-Formalismus abgeleitet. Aus Leermessungen wurde die erreichte Messgenauigkeit abgeschätzt. Danach kann im Wellenlängenbereich zwischen $0,5\ \mu\text{m}$ und $1,0\ \mu\text{m}$ die Faradaydrehung mit einer Standardabweichung von unter $0,01^\circ$ gemessen werden.

Das vierte Kapitel begann mit einer kurzen Beschreibung zur Theorie und Methodik der zur Schichtdeposition verwendeten gepulsten Laserablation. Die Darstellung der aufgebauten Depositionskammer mit den zur Schichtabscheidung verwendeten Komponenten, und die Erläuterung der einzelnen Schritte zur Herstellung einer Schicht waren zentrale Punkte. Schließlich wurden die in dieser Arbeit verwendeten Substrate übersichtlich zusammengestellt. Eine detaillierte Präsentation und Erklärung von RHEED-Beugungsbildern an (001)-GGG-Substratoberflächen bildete den Abschluss des Kapitels.

Die ersten Schichten, die für diese Arbeit abgeschlossen wurden, waren LBIG-Filme. Sie wurden auf (001)-orientierten GGG-Substraten deponiert und mittels (HR-)XRD, RBS, TEM, RHEED und durch Messung der spezifischen Faradaydrehung charakterisiert. Bei der Optimierung der Depositionsparameter zeigte sich, dass die LBIG-Filme in einem Temperaturbereich von $680\text{--}800\ ^\circ\text{C}$ epitaktisch aufwachsen. Bei niedrigeren Temperaturen konnten keine Röntgenreflexe vom Film mehr beobachtet werden. Höhere Temperaturen waren aus technischen Gründen nicht erreichbar. Die Röntgenreflexe der LBIG-Filme wiesen teilweise sehr unterschiedliche Formen auf. Die Gitterkonstante der LBIG-Schichten steigt mit zunehmendem Bismutgehalt. Es zeigte sich, dass ein gleichmäßiger stöchiometrischer Übertrag von Targetmaterial auf den LBIG-Film nicht gegeben ist. Insbesondere die Bismutkonzentration unterliegt einer starken Schwankung. RHEED-Beugungsbilder von Oberflächen fertig gewachsener LBIG-Schichten deuten auf eine glatte Oberfläche hin, was durch TEM-Untersuchungen bestätigt wurde, hier zeigten die Aufnahmen einen nahezu fehlerfrei gewachsenen epitaktischen einkristallinen Film. Die spezifische Faradaydrehung θ_F der LBIG-Filme ist mit $|\theta_F| < 1\ \frac{\circ}{\mu\text{m}}$ gering. Es fiel auf, dass auch Filme den Faradayeffekt zeigten, die keine Schichtreflexe im Röntgenspektrum aufwiesen, eine Beobachtung, die noch weiterer Untersuchung bedarf.

Nach den Untersuchungen zur Deposition von LBIG-Schichten im fünften Kapitel war Kapitel 6 der Synthese und Charakterisierung von epitaktischen BIG-Filmen auf GGG-Substraten gewidmet.

Zunächst wurde die Herstellung der verwendeten oxidischen Sintertargets beschrieben. Durch den Einsatz von über-, unter- und exakt stöchiometrischen BIG-Targets wurde nachgewiesen, dass ein Überangebot von Bismut in den Targets zur Bildung von bismutreichen Fremdphasen in den Schichten führt. Zudem erfolgt von einer frisch präparierten Targetoberfläche kein stöchiometrischer Materialübertrag. Zu Beginn der Ablation wird zunächst bevorzugt das Element Bismut abgetragen und deponiert. Als Ursache hierfür

konnte die Bildung von kegelförmigen Strukturen an den Oberflächen der Targets ausgemacht werden. Sie entstehen durch den Laserbeschuss und bewirken einen allmählichen Rückgang der Ablationsrate mit Fortschreiten der Ablation. Zur Vermeidung bzw. Lösung dieses Problems wurden zwei Ansätze vorgestellt: Zum einen ein „Einschießen“ des Targets vor jedem PLD-Prozess, zum anderen eine alternative Targethalterung, durch die zudem wesentlich höhere Ablationsraten erzielt werden, und die Bildung von Ablationskegeln effektiv unterbunden wird.

Die systematische Optimierung der Depositionsparameter ergab einen Sauerstoffgasdruck im Bereich von $p_{\text{O}} = 1\text{--}3 \cdot 10^{-2}$ mbar bei einer Substrattemperatur von $T_{\text{P}} = 550 \pm 50$ °C als optimale Parameter für die PLD-Abscheidung von BIG auf GGG-Substraten. Ein Sauerstoffdruck außerhalb des optimalen Bereichs führt zu einer nicht idealen Filmstöchiometrie und reduziert die Depositionsrate. Der Bismutgehalt der Filme nimmt mit wachsender Substrattemperatur ab. Es wurde zwischen 40 Hz und 50 Hz eine Grenzfrequenz gefunden, ab der auch bei sonst optimalen Bedingungen kein BIG-Wachstum mehr erfolgt. Unterhalb dieser Frequenz ist die Schichtqualität frequenzunabhängig konstant. Auch eine Variation der Energiedichte im Bereich von 8–15 J/cm² zeigte keine Auswirkung auf die Schichtgüte.

Das BIG-Wachstum wurde auf (001)-, (111)- und (110)-orientierten GGG-Substraten untersucht. Auf allen Substratorientierungen zeigte sich ein epitaktisches Wachstum der Filme. Die beste Schichtqualität wurde auf den (110)-GGG-Substraten erzielt. Hier enthält der BIG-Film einen besonders geringen Anteil an Fremdphasen und ist zudem wesentlich glatter, als auf den (001)- und (111)-orientierten Oberflächen.

Die Herstellung von BIG-Filmen mit Schichtdicken bis über 2 µm offenbarte eine deutliche Rissbildung in den Filmen. Sie setzt ab etwa 1 µm Dicke ein. Durch parallele Deposition von BIG auf ein S*G-Substrat mit geringerer Gitterfehlpassung zum BIG konnte gezeigt werden, dass die Rissbildung nicht durch die Gitterfehlpassung verursacht wird, sondern durch die stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen von BIG-Film und GGG-Substrat.

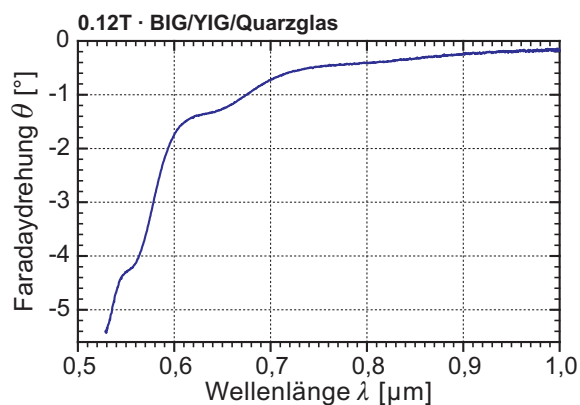
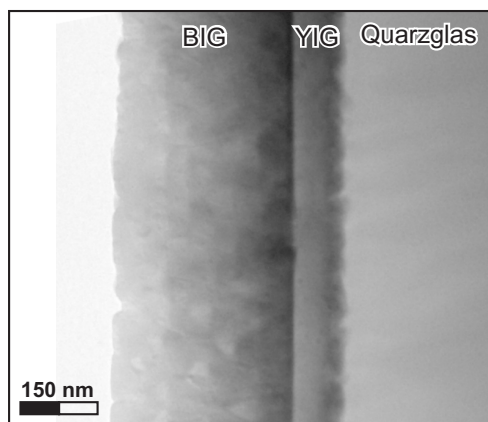
Die magnetooptischen Eigenschaften der erzeugten BIG-Filme schwanken wegen der nicht ausreichend stabilen und reproduzierbaren Deposition stark. Es werden bei dünnen Filmen spezifische Faradaydrehungen von deutlich über $20 \frac{\circ}{\mu\text{m}}$ erreicht. Die maximale Drehung erhält man dabei bei Wellenlängen um 0,54 µm.

Durch die erfolgreiche Deposition von BIG/LBIG-Doppellagen wurde schließlich gezeigt, dass BIG auf Granatpufferschichten abgeschieden werden kann. Die magnetooptische Qualität der BIG-Filme auf dem LBIG-Puffer ist nicht geringer, teilweise sogar höher, als bei direkt auf GGG deponierten Schichten.

Genaue Untersuchungen zum Wachstumsmechanismus des BIG wurden im siebten und letzten Kapitel vorgestellt. Das waren zum einen in-situ RHEED-Analysen des BIG-Filmwachstums während des PLD-Prozesses. Sie zeigen klar, dass BIG nach dem Mechanismus

des Inselwachstums auf GGG aufwächst. Zum anderen wurden unter Verwendung von metallischen Targets große BIG-Wachstumsinseln erzeugt, deren Geometrie in Abhängigkeit von verschiedenen Substratschnitten analysiert wurde. Die Formen der Inseln konnten mit der Annahme erklärt werden, dass ihre Seitenflächen aus $\{110\}$ -Facetten aufgebaut sind. Auf (001)-Oberflächen finden sich vierseitige Pyramiden und hausdachförmige Inseln. Auf (111)-orientierten Substraten wachsen hingegen Inseln in der Form von dreiseitigen Pyramiden. Auf (110)-orientierten GGG-Substraten werden rautenförmige flache Inseln gebildet. Durch Röntgenbeugung konnte neben weiteren oxidischen Fremdphasen eine bismutreiche BFO-Phase ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$) gefunden werden, die weder polykristallin noch epitaktisch wächst, und einen Großteil der Reflexe im Röntgenspektrum verursacht.

Auf den in dieser Arbeit erarbeiteten Grundlagen zur BIG-Deposition basiert die Integration von BIG auf Nichtgranatsubstraten. Die Doppellagen, BIG auf LBIG auf GGG, dieser Arbeit zeigten, dass BIG in hoher Qualität auf Granatpufferschichten abgeschieden werden kann. Ebenso kann hier auch YIG als Puffer aufgebracht werden. YIG bietet den Vorteil der thermodynamischen Stabilität, lässt sich also auch in thermischen Prozessen synthetisieren. Ein YIG-Puffer scheint damit für die beabsichtigte Integration geeignet. Untersuchungen hierzu wurden parallel zur vorliegenden Arbeit innerhalb der Arbeitsgruppe durchgeführt und lieferten bereits erste Ergebnisse.



Die vorstehende Abbildung zeigt beispielsweise die TEM-Aufnahme eines mittels YIG-Puffer auf amorphem SiO_2 (Quarzglas) abgeschiedenen BIG-Films. Daneben ist das Faradayspektrum der Probe dargestellt. In der TEM-Aufnahme erkennt man deutlich den $0,35 \mu\text{m}$ dicken BIG-Film. Zwischen BIG-Schicht und Quarzglassubstrat befindet sich die $0,1 \mu\text{m}$ dicke YIG-Pufferschicht. Die Grenzfläche zwischen YIG-Puffer und Substrat ist nicht so scharf definiert, wie zwischen BIG und YIG. Dies liegt daran, dass der YIG in einem 30 Minuten dauernden Temperschnitt bei 1050°C gebildet wird. Hier kommt es zur Interdiffusion zwischen YIG und Substrat. Die Deposition von BIG erfolgt anschließend mittels PLD bei deutlich geringeren Temperaturen, bei denen Diffusion keine Rolle spielt.

Sowohl YIG-Puffer, als auch der BIG-Film, der die Kristallorientierung vom YIG übernimmt, sind polykristallin. Trotzdem werden spezifische Faradaydrehungen erreicht, die denen epitaktischer BIG-Schichten auf GGG-Einkristallen nicht nachstehen.

Diese ersten erfolgreichen Versuche sind vielversprechend. Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse eröffnet sich die Möglichkeit, magnetooptische Sensorschichten großflächig auf preiswerten Substraten herzustellen. Durch die Deposition von Multilagengestrukturen mit definierten Schichtdicken können hier sehr selektive Detektoren hergestellt werden (eindimensionale photonische Kristalle, vgl. [3]). Hierzu sind jedoch noch weitere Verbesserungen im Depositionsprozess nötig, insbesondere zum Erreichen definierter und reproduzierbarer Depositionsraten und damit Schichtdicken. Eine weitere Optimierung der Targets ist dafür unbedingt erforderlich. Dies könnte durch ein alternatives Targetsyntheseverfahren, wie z. B. die sol-gel-Methode, geschehen.

Anhang A

Informationen zum Faradaymessplatz

Dieser Anhang enthält weiterführende Angaben und Informationen zum bereits in Abschnitt 3.7 beschriebenen Faradaymessplatz.

A.1 Feldspulen

Zur Erzeugung variabler Magnetfelder werden Feldspulen verwendet. Die magnetische Feldstärke im Zentrum der Spule hängt hier nur von ihrer Geometrie, der Windungszahl N und der Stromstärke J ab, und kann damit über Regelung von J eingestellt werden.

Abbildung A.1 zeigt Zeichnungen der für den Aufbau gebauten Kupferspulen. In der Abbildung ist zudem der Probenhaltereinsatz skizziert, der sich in die zylindrische Zentralbohrung der Spule passgenau einschieben lässt. Die Spulengeometrie wird durch den mittleren Spulenradius $r = 27$ mm, die Spulenlänge $l = 42$ mm und die Wicklungsdicke $w = 33$ mm festgelegt.

Nach [114] gilt für die Stärke des Magnetfeldes H im Zentrum einer Spule mit Radius r , Länge l , Windungszahl N , durch die ein Strom der Stärke J fließt, die Beziehung:

$$H = \frac{NJ}{l} \cdot \frac{l}{\sqrt{4r^2 + l^2}} = \frac{NJ}{l} \cdot S. \quad (\text{A.1})$$

Für den Fall $l \rightarrow \infty$ wird der zweite Faktor $S = 1$ und man erhält die bekannte Beziehung $H = NJ/l$ für lange Spulen. Da die verwendeten Spulen mehrlagig gewickelt sind, muss dies bei der Berechnung zusätzlich berücksichtigt werden. Es ist über den Bereich der Wicklungsdicke w um den mittleren Radius r der Spule zu integrieren. Diese Integration liefert für den Spulenfaktor S den Ausdruck:

$$S = \int_{r-w/2}^{r+w/2} \frac{l}{\sqrt{4x^2 + l^2}} \cdot \frac{1}{w} dx = \frac{l}{w} \left[\frac{1}{2} \ln \left(2x + \sqrt{4x^2 + l^2} \right) \right]_{r-w/2}^{r+w/2}. \quad (\text{A.2})$$

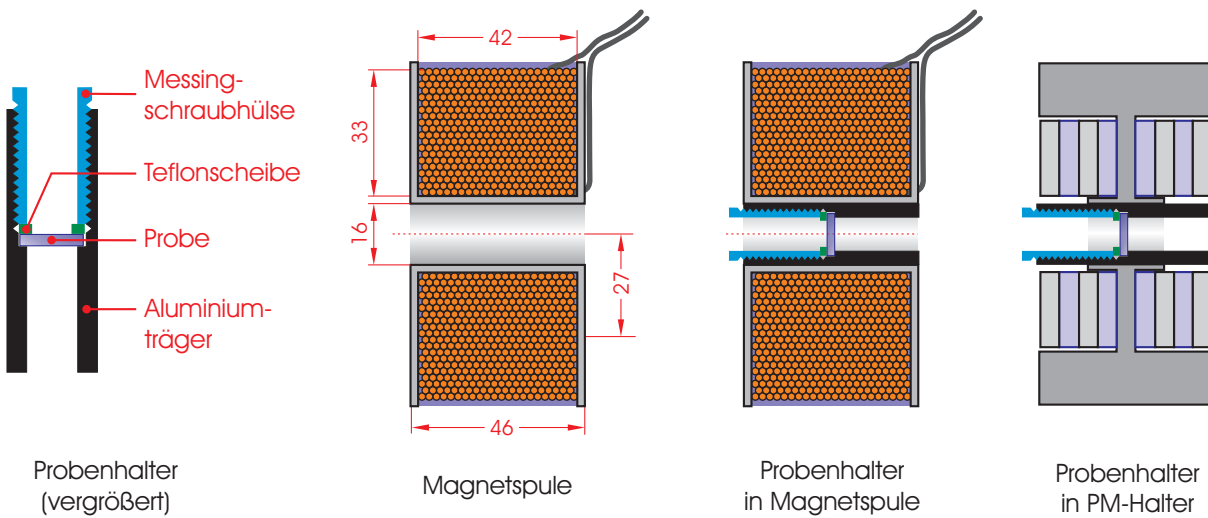


Abbildung A.1: Schematische Darstellung des Probenhalters und der Kupferfeldspule: Der Probenhalter wird passgenau in die Zentralbohrung der Spule eingebracht. Dadurch sitzt die Probe exakt im Zentrum der Spule. Der Permanentmagnethalter entspricht in seinen Abmessungen der Feldspule, so dass auch hier der selbe Probenhalter verwendet werden kann.

Spule	Spulengeometrie			elektrische Daten			b -Faktor
	l	r	w	I [mH]	Q	R [Ω]	b [T/A]
Spule 1	42 mm	27 mm	33 mm	1,38	2,24	0,27	$5,58 \cdot 10^{-3}$
Spule 2	42 mm	27 mm	33 mm	4,13	2,32	0,88	$9,92 \cdot 10^{-3}$

Tabelle A.1: Daten der im Faradaymessplatz verwendeten Feldspulen: Es wurden die Induktivität I , die Güte Q und der ohmsche Widerstand R bei Raumtemperatur bestimmt.

Durch Einsetzen der Spulenparameter in Gleichung A.2 erhält man schließlich den Faktor S für die jeweilige verwendete Spule. Für die Abmessungen unserer Feldspulen ergibt sich der Wert $S = 0,63$.

Leider ist bei der Herstellung der Spulen die Windungszahl nicht bestimmt worden, so dass ein wesentlicher Parameter zur exakten Berechnung der Feldstärke fehlt. Der Zusammenhang zwischen elektrischer Stromstärke und erzeugter Flussdichte im Zentrum der Spule wurde deshalb durch die Messung mit einer geeichten Hallsonde bestimmt. Es gilt dabei die Beziehung $B = b \cdot J$, in der B für die magnetische Flussdichte im Zentrum der Spule steht. Der Proportionalitätsfaktor b ist charakteristisch für die verwendete Spule. Abbildung A.2 zeigt das Ergebnis dieser Messung für die beiden Feldspulen Spule 1 und Spule 2.

Die aus diesen Messungen gewonnenen Werte für b sind zusammen mit weiteren Daten der beiden Spulen in Tabelle A.1 zusammengefasst. Mit den Kupferspulen lassen sich Flussdichten bis zu 0,1 T am Ort der Probe erzeugen. Höhere Flussdichten sind wegen der durch ohmsche Verluste bedingten zu starken Erwärmung der Spulen nicht möglich.

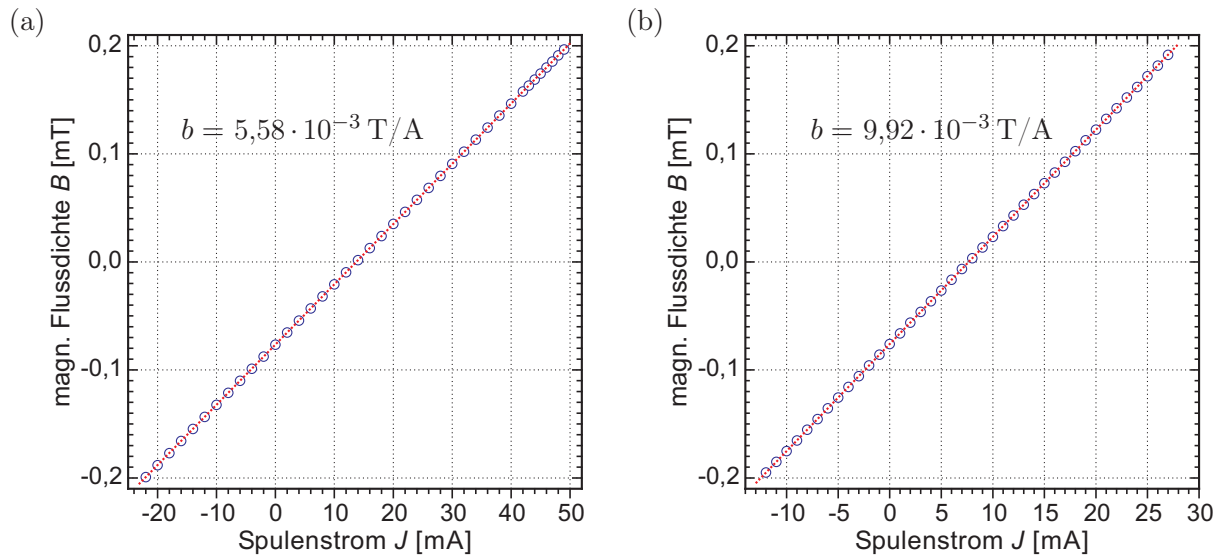


Abbildung A.2: Bestimmung von b für die Feldspule 1 (a) und Feldspule 2 (b).

A.2 Permanentmagnet

Um noch höhere magnetische Feldstärken im Faradaymessplatz nutzen zu können, wurde ein spezieller Permanentmagnethalter gebaut. Seine Abmessungen entsprechen bezüglich Umfang, Länge und Durchmesser der Zentralbohrung exakt den Feldspulen. Dadurch ist es möglich, ohne großen Aufwand Spule und Permanentmagnethalter gegeneinander zu tauschen.

Abbildung A.3 zeigt eine technische Zeichnung dieses Magnethalters. Er besteht aus einem Aluminiumträger, vier Aluminiumscheiben und vier Magnetscheiben. Bei den Magnetscheiben handelt es sich um NdFeB-Permanentmagnete vom Typ M1R17-046 der Firma *ChenYang Technologies GmbH & Co. KG*. Die Scheiben sind senkrecht zur Scheibenebene magnetisiert. Der Hersteller gibt für das Material eine Remanenz von mindestens 1,22 T und eine Koerzitivfeldstärke von mindestens $860 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$ an. Die vier Magnetscheiben sind im Magnethalter im Abstand von jeweils 5 mm angeordnet, wobei sich immer Nord- und Südpol gegenüberstehen. Als Abstandshalter dienen die Aluminiumscheiben, die die gleichen Abmessungen haben. Das Scheibenpaket wird durch die starke gegenseitige Anziehung der Magnete zusammengehalten. Diese Anordnung erzeugt ein homogenes Feld am Ort der Probe im Zentrum des Magnethalters. Die beiden äußersten Aluminiumscheiben erscheinen zunächst überflüssig. Ihre Aufgabe liegt darin, den Magnethalter auf die volle Länge „aufzufüllen“, und so das exakte Einsetzen des Probenhalters zu erleichtern.

Eine Berechnung der Flussdichte im Zentrum des Permanentmagnethalters nach der Finite-Elemente-Methode mit Hilfe der Software *QuickField* ermöglicht eine Abschätzung der Flussdichte. Das Ergebnis der Berechnung ist in Abbildung A.4 dargestellt. Die magnetische Flussdichte ist im Zentrum des Halters homogen und hat dort nach der Simulation

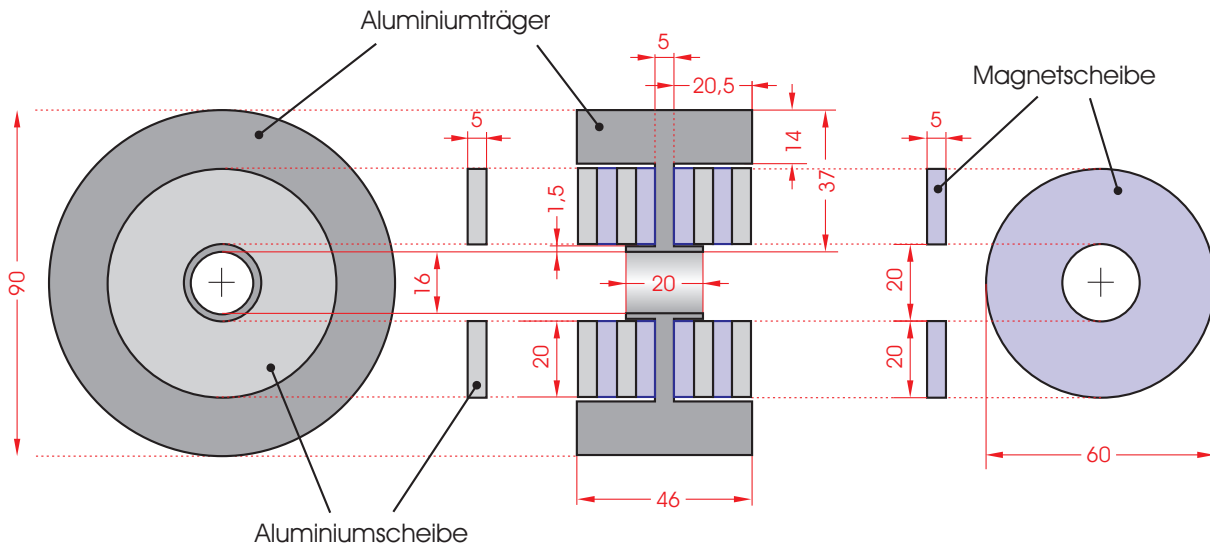


Abbildung A.3: Probenhalter für Messung mit Permanentmagnet.

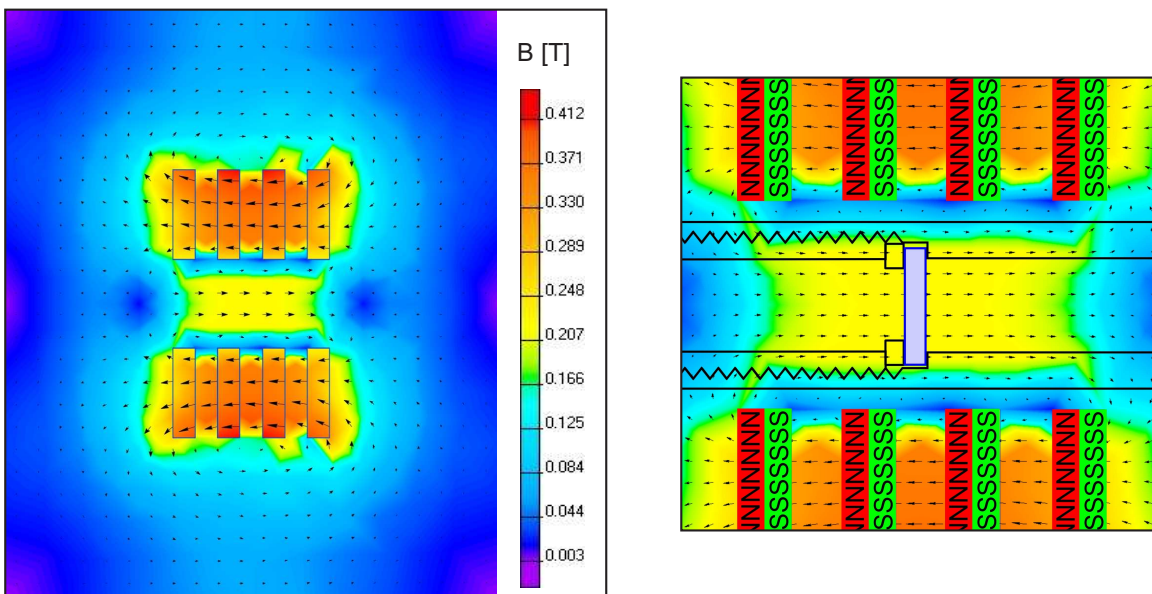


Abbildung A.4: Simulationsergebnis zur Berechnung der magnetischen Flussdichteverteilung im Permanentmagnethalter: Die Abbildung links zeigt den kompletten Bereich der Simulation. Im rechten Bild ist der Zentralbereich vergrößert dargestellt, und der Probenhalter im Umriss skizziert. Das Feld am Ort der Probe ist homogen.

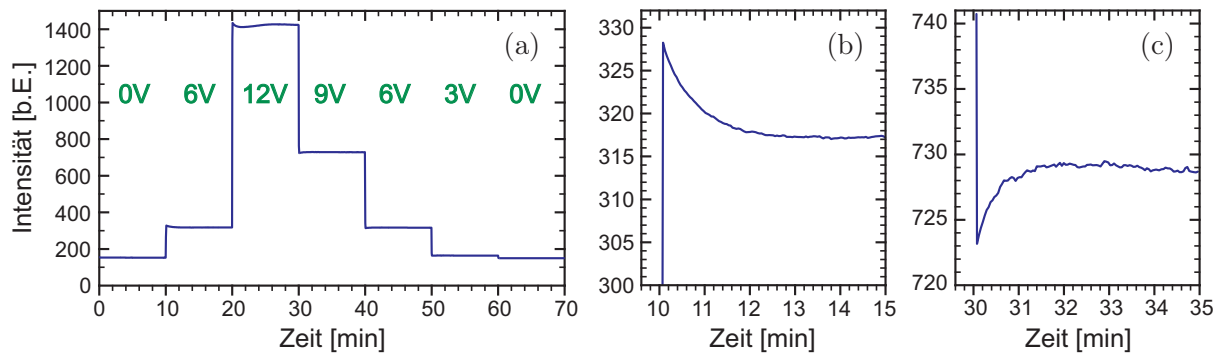


Abbildung A.5: Zeitlicher Verlauf der gemittelten spektralen Intensität der Halogenlampe bei schrittweiser Veränderung der Betriebsspannung: (a) zeigt den Verlauf während 70 min, wobei die Spannung alle 10 min in der Folge 0 V, 6 V, 12 V, 9 V, 6 V, 3 V, 0 V verändert wurde. (b) zeigt den Ausschnitt nach Erhöhung der Spannung von 0 V auf 6 V, (c) den Ausschnitt nach Verringerung der Spannung von 12 V auf 6 V vergrößert.

den Wert $B = 0,22$ T. Bei der Simulation wurden die Zylindersymmetrie der Anordnung berücksichtigt, und die Materialdaten des NdFeB-Magneten verwendet. Als Randbedingung am äußeren Rand des Simulationsraumes wurde ein verschwindendes Vektorpotential angenommen. Der Permanentmagnethalter ermöglicht damit eine Messung bei mehr als der doppelten Feldstärke im Vergleich zur Kupferspule.

A.3 Stabilität der Lichtquelle

Um eine optimale Ausnutzung der Dynamik des VIS-NIR-Spektrometers zu erreichen, ist es nötig, die Intensität der Lichtquelle so anzupassen, dass nach Transmission durch das gemessene Schichtsystem im Maximum des Spektrums die höchstmögliche Zählrate von 2048 nahezu erreicht, jedoch nicht überschritten wird. Die Intensität der Beleuchtung kann sehr einfach durch Variation der Versorgungsspannung U_L der Halogenlampe eingestellt werden. Hierfür ist in der Messsoftware eine Anpassungsfunktion integriert, die zu Beginn der Messung iterativ die optimale Spannung bestimmt.

Bei ersten Versuchen fiel jedoch auf, dass die abgestrahlte Lichtintensität der Halogenlampe nach einer Anpassung der Betriebsspannung für einige Minuten nicht konstant ist. Diese monoton verlaufene Veränderlichkeit bewirkt während der Messung der Faradaydrehung einen deutlichen Fehler im gemessenen Drehwinkel. In Abbildung A.5 ist der im Spektrometer gemessene zeitliche Verlauf der Lichtintensität bei stufenweiser Variation der Lampenspannung dargestellt.

Man erkennt deutlich, dass bei einer Erhöhung von U_L die Lichtemission zunächst stark ansteigt und dann im Verlauf einiger Minuten auf einen geringeren Wert zurückgeht. Bei einer Reduzierung der Versorgungsspannung erhält man ein umgekehrtes Verhalten. Ursache dafür ist wahrscheinlich ein Ungleichgewicht in der Betriebstemperatur der Lampe,

da auch ein Kühlen der Lampe durch einen Lüfter eine Erhöhung der Lichtemission bei gleicher Versorgungsspannung bewirkt.

Das Problem wird im Messaufbau effektiv dadurch vermieden, dass nach einer Anpassung von U_L die Lampenintensität überwacht wird, und erst nach erfolgter Stabilisierung der Emission mit der Messung begonnen wird.

Eine Alternative zu dem beschriebenen Ablauf wäre, die Regelung der Beleuchtungsstärke durch einen zusätzlichen drehbaren Polarisationsfilter zwischen Polarisator und Lampe zu realisieren. Dann könnte die Lampe mit konstanter Versorgungsspannung betrieben werden, und die Lichtintensität wird durch die relative Stellung der beiden Polarisatoren geregelt. Dieser Ansatz ermöglicht, wenn er auch höhere Kosten verursacht, dann auch die Verwendung von nicht regelbaren Lichtquellen, wie z. B. Hochdruckquecksilberdampflampen, die eine höhere Intensität im blauen Spektralbereich liefern.

A.4 Messablauf

In diesem Abschnitt wird beschrieben, nach welchem Schema die *LabView*-Messsoftware bei den magnetooptischen Messungen abläuft. Jeder Messablauf besteht aus einzelnen Modulen, die, sofern sie in dieser Beschreibung zum ersten Mal auftreten, im Einzelnen genauer beschrieben sind.

Messung der Transmission

Bei der Messung der wellenlängenabhängigen Transmission $T(\lambda)$ bzw. Absorption $A(\lambda) = 1 - T(\lambda)$ einer Probe wird die folgende Prozedur abgearbeitet:

1. **Probe entfernen**

Die Probe wird aus dem Aufbau entfernt oder ist noch nicht eingesetzt worden.

2. **optimale Ausleuchtung herstellen**

Der Shutter wird geöffnet und die Lampe auf mittlere Helligkeit gebracht. Danach wird der Polarisator in die Position gedreht, in der maximale Intensität im Spektrometer gemessen wird, also parallel zum Analysator gestellt.

3. **Lampenhelligkeit optimieren**

Die Lampenhelligkeit wird so eingestellt, dass das Spektrometer optimale Intensität erhält. Danach wird abgewartet bis die Lampe konstant brennt.

4. **Dunkelspektrum S_D messen**

Der Shutter wird geschlossen und das Dunkelspektrum $S_D(\lambda)$ wird aufgenommen. Bei der Aufnahme von Spektren werden zur Verringerung des Rauschens mehrere Spektren aufgenommen und die Resultate gemittelt.

5. Spektrum ohne Probe S_0 messen

Der Shutter wird geöffnet und das Referenzspektrum $S_0(\lambda)$ wird aufgenommen.

6. Probe einsetzen

Die Probe wird in den Aufbau eingesetzt.

7. Polarisator auf maximale Intensität justieren

Der Polarisator wird in die Position gedreht, in der maximale Intensität im Spektrometer gemessen wird. Dies ist nötig um eine eventuell vorhandene Drehung der Probe im feldfreien Zustand auszugleichen.

8. Spektrum mit Probe S_P messen

Das Spektrum $S_P(\lambda)$ wird aufgenommen.

Das Transmissionsspektrum $T(\lambda)$ ergibt sich dann aus den so gemessenen Spektren als:

$$T(\lambda) = \frac{S_0(\lambda) - S_D(\lambda)}{S_P(\lambda) - S_D(\lambda)}. \quad (\text{A.3})$$

Messung der Faradaydrehung

Bei der Messung der Faradaydrehung einer Probe wird folgende Prozedur abgearbeitet:

1. Probe einsetzen**2. optimale Ausleuchtung herstellen****3. Lampenhelligkeit optimieren****4. Dunkelspektrum S_D messen****5. magnetische Flussdichte B_i einstellen**

Es wird bei mehreren verschiedenen Flussdichten B_i gemessen, die nacheinander abgearbeitet werden. Die Flussdichte wird bei Verwendung der Spule über die Regulierung der Stromstärke und das Wechselrelais eingestellt. Bei Messung mit dem Permanentmagneten, wird der Nutzer aufgefordert, den Magneten in Nord- oder Südrichtung zu orientieren.

6. Polarisator-Stepscan durchführen / Bestimmung von $S_{P,i}$

Der Polarisator wird in äquidistanten Einzelschritten τ_i , typischerweise 5° , über einen bestimmten Winkelbereich, meist 180° , positioniert. An jeder Position τ_i wird ein Spektrum $S_{P,i}$ aufgenommen.

7. nächstes B_i einstellen und wieder zu Punkt 5

Wenn bei allen Flussdichten gemessen wurde, wird der Magnet abgeschaltet und die Messung beenden.

Von den mit diesem Ablauf gemessenen Spektren $S_{P,i}$ wird das Dunkelspektrum S_D abgezogen, und mittels der in Abschnitt 3.7.3 beschriebenen Methode für jede Flussdichte B_i ein $\theta_i(\lambda)$ bestimmt. Die Faradaydrehung $\theta_F(B_i, B_j, \lambda)$ erhält man dann einfach als

$$\theta_F(B_i, B_j, \lambda) = \theta_i(\lambda) - \theta_j(\lambda) . \quad (\text{A.4})$$

Dabei ist zu beachten, dass die Faradaydrehung immer relativ bestimmt wird, um den Einfluss einer eventuell vorhanden Remanenz in der Probe auszuschließen. Die zu messenden Flussdichten werden deshalb meist symmetrisch um Null gewählt.

Anhang B

Vorträge und Veröffentlichungen

Zusammenstellung aller Vorträge und Veröffentlichungen, die bis zur Drucklegung im Rahmen dieser Arbeit entstanden bzw. Ergebnisse dieser Arbeit vorstellen.

1. Artikel: A. Heinrich, S. Leitenmeier, S. Che'Rose, J. Schwartz, B. Stritzker, „*Deposition of Magneto-Optical Materials and Magneto-Optical Analysis of Superconductors*“, Moldavien Journal of Physical Sciences **3** (3–4), 340–343 (2004)
2. Vortrag: S. Leitenmeier, A. Heinrich, J.K.N. Lindner und B. Stritzker, „*Epitaktisches Wachstum von $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -Schichten auf $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ durch Gepulste Laserablation*“, 69. Jahrestagung der DPG, Berlin 2005
3. Poster: S. Leitenmeier, A. Heinrich, T. Körner, J.K.N. Lindner, B. Stritzker, „*Epitaxial bismuth and gallium substituted lutetium iron garnet films grown by PLD*“, IEFS 2005 – Workshop on Integrated Electroceramic Functional Structures, Berchtesgaden, 7. Juni 2005
4. Poster: T. Körner, A. Heinrich, S. Leitenmeier, S. Che'Rose, B. Stritzker, „*Integration of $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ on Si, SiO_2 and MgO by Laserablation*“, IEFS 2005 – Workshop on Integrated Electroceramic Functional Structures, Berchtesgaden, 7. Juni 2005
5. Vortrag: A. Heinrich, S. Leitenmeier, T. Körner, S. Che'Rose, B. Stritzker, „*Integrated Magneto-Optical Function Structure*“, IEFS 2005 – Workshop on Integrated Electroceramic Functional Structures, Berchtesgaden, 8. Juni 2005
6. Poster: S. Leitenmeier, T. Körner, R. Lux, M. Herbort, A. Heinrich, J.K.N. Lindner und B. Stritzker, „*Epitaxial bismuth and gallium substituted lutetium iron garnet films grown on gadolinium gallium garnet by pulsed laser deposition*“, MMM 2005, San Jose, USA, 2005

7. Vortrag: A. Heinrich, S. Leitenmeier, T. Körner, „*Pulsed Laser Deposition — principle mechanism and its application for magneto-optical active garnets*“, DFG-Schwerpunktprogramm 1157, 1. Arbeitskreistreffen „Deposition und Integration“, Garching, 13. Februar 2006
8. Vortrag: S. Leitenmeier, T. Körner, R. Lux, A. Heinrich, B. Stritzker, „*Magnetooptik: experimentelle Methoden und theoretische Möglichkeiten*“, DFG-Schwerpunktprogramm 1157, 1. Arbeitskreistreffen „Theorie und Modellierung“, Freiburg, 23. Februar 2006
9. Vortrag: S. Leitenmeier, „*RHEED-Wachstumsuntersuchungen an $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (BIG)-Filmen*“, Lehrstuhlseminar Lehrstuhl für Experimentalphysik IV der Universität Augsburg, Augsburg, 19. Juli 2005
10. Artikel: S. Leitenmeier, A. Heinrich, J.K.N. Lindner, B. Stritzker, „*Growth of epitaxial bismuth and gallium substituted lutetium iron garnet films by pulsed laser deposition*“, Journal of Applied Physics **99**, 08M704 (2006)
11. Artikel: A. Heinrich, S. Leitenmeier, R. Lux, T. Körner, M. Herbort, B. Stritzker, „*Pulsed Laser Deposition and Growth Studies of $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ on $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ and SiO_2* “, Journal of the Magnetics Society of Japan **30** (6–2), 584–587 (2006)
12. Artikel: R. Lux, A. Heinrich, S. Leitenmeier, T. Körner, M. Herbort, B. Stritzker, „*Pulsed-laser deposition and growth studies of $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ thin films*“, Journal of Applied Physics **100**, 113511 (2006)
13. Artikel: S. Leitenmeier, A. Heinrich, T. Körner, M. Herbort, B. Stritzker, „*Studies on the growth of epitaxial bismuth substituted iron garnet on gadolinium gallium garnet single crystals by pulsed laser deposition*“, eingereicht bei *Physical Review B*
14. Artikel: S. Leitenmeier, A. Heinrich, T. Körner, M. Herbort, B. Stritzker, „*Measurement of Faraday rotation spectra of thick BIG films prepared by pulsed laser deposition*“, eingereicht bei *Journal of Applied Physics*

Literaturverzeichnis

- [1] S. Huard. *Polarization of Light*. ISBN 0-471-96536-7, John Wiley and Sons, Chichester, U.K., 1997
- [2] R.C. Jones. *A new calculus for the treatment of optical systems. I. Description and discussion of the calculus*. Journal of the Optical Society of America **31**, 488–493 (1941)
- [3] S. Kahl. *Bismuth iron garnet films for magneto-optical photonic crystals*. Dissertation, Royal Institute of Technology, IMIT, Stockholm, 2004
- [4] S. Kahl, A.M. Grishin, S.I. Khartsev, K. Kawano, J.S. Abell. *Bi₃Fe₅O₁₂ Thin Film Visualizer*. IEEE Transactions on Magnetics **3** (1), 2457–2459 (2001)
- [5] S. Kahl, S.I. Khartsev, A.M. Grishin, K. Kawano, G. Kong, R.A. Chakalov, J.S. Abell. *Structure, microstructure, and magneto-optical properties of laser deposited Bi₃Fe₅O₁₂/Gd₃Ga₅O₁₂(111) films*. Journal of Applied Physics **91** (12), 9556–9560 (2002)
- [6] S. Kahl, A.M. Grishin. *Pulsed laser deposition of Y₃Fe₅O₁₂ and Bi₃Fe₅O₁₂ films on garnet substrates*. Journal of Applied Physics **93** (10), 6945–6947 (2003)
- [7] S. Kahl, V. Popov, A.M. Grishin. *Optical transmission and Faraday rotation spectra of a bismuth iron garnet film*. Journal of Applied Physics **94** (9), 5688–5694 (2003)
- [8] S. Kahl, A.M. Grishin. *Enhanced Faraday rotation in all-garnet magneto-optical photonic crystal*. Applied Physics Letters **84** (9), 1438–1440 (2004)
- [9] S. Kahl, A.M. Grishin. *Evolution of properties of epitaxial bismuth iron garnet films with increasing thickness*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **278**, 244–255 (2004)
- [10] K. Kawano, R.A. Chakalov, G. Kong, J.S. Abell, S. Kahl, A.M. Grishin. *BIG films fabricated by PLD for magnetic flux visualisation of YBCO*. Physica C **372–376**, 696–699 (2002)

- [11] U. Bolz. *Magnetooptische Untersuchungen der Flusssdynamik in $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ -Filmen auf ultrakurzen Zeitskalen*. Dissertation, Universität Konstanz, Konstanz, 2002
- [12] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 3 – Elektrodynamik*. ISBN 3-528-16933-8, 5. verbesserte Auflage, Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig, Wiesbaden, 1997
- [13] M.-A. Schroeder. *Magnetooptische Kerr-Effekte im VUV an Eisen und Eisensystemen*. Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, 2000
- [14] M. Faraday. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **136**, 1 (1846)
- [15] H. Dötsch, N. Bahlmann, O. Zhuromskyy, M. Hammer, L. Wilkens, R. Gerhardt, P. Hertel. *Applications of magneto-optical waveguides in integrated optics: review*. *Journal of the Optical Society of America B* **22** (1), 240–253 (2005)
- [16] H. Dötsch. *Magnetooptik – Vorlesungsskript*. Universität Osnabrück
- [17] A.K. Zvezdin, V.A. Kotov. *Modern Magnetooptics and Magneto-optical Materials*. ISBN 0-7503-0362-X, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1997
- [18] K. Shinagawa. *Faraday and Kerr Effects in Ferromagnets*, aus S. Sugano, N. Kojima (Eds.). *Magneto-Optics*. ISBN 3-540-65961-7, Springer, Berlin, 2000
- [19] A. Heinrich. *Magnetooptische Materialien und megnetooptische Untersuchungen an Supraleitern*. Habilitationsschrift, Universität Augsburg, 2006
- [20] J.F. Dillon jr. *Magneto-optical properties of magnetic garnets*, aus A. Paoletti (Ed.). *Physics of Magnetic Garnets*. ISBN 0-444-85200-X, Proceedings of the International School of Physics «Enrico Fermi», North Holland Publishing, Amsterdam, 1978
- [21] D.D. Hsu. *ChemiCool Periodic Table*. <http://www.chemicool.com>
- [22] G. Winkler. *Magnetic Garnets*. ISBN 3-528-08487-1, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1981
- [23] S. Geller, M.A. Gilleo. *The Crystal Structure And Ferrimagnetism Of Yttrium-Iron Garnet, $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$* . *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 30–36 (1957)
- [24] S. Geller, M.A. Gilleo. *The Effect Of Dispersion Corrections On The Refinement Of The Yttrium-Iron Garnet Structure*. *J. Phys. Chem. Solids* **9**, 235–237 (1959)
- [25] M.A. Gilleo, S. Geller. *Magnetic and Crystallographic Properties of Substituted Yttrium-Iron Garnet, $3Y_2O_3 \cdot xM_2O_3 \cdot (5-x)Fe_2O_3$* . *Phys. Rev.* **110** (1), 73–78 (1958)

- [26] C.F. Buhrer. *Faraday Rotation and Dichroism of Bismuth Calcium Vanadium Iron Garnet*. Journal of Applied Physics **40** (11), 4500–4502 (1969)
- [27] P. Hansen, K. Witter, W. Tolksdorf. *Magnetic and magneto-optic properties of lead- and bismuth-substituted yttrium iron garnet films*. Phys. Rev. B **27** (11), 6608–6625 (1983)
- [28] P. Hansen, J.-P. Krumme. *Magnetic and Magneto-optical Properties of Garnet Films*. Thin Solid Films **114**, 69–107 (1984)
- [29] P. Hansen, W. Tolksdorf, K. Witter. *Recent Advances of Bismuth Garnet Materials Research for Bubble and Magneto-optical Applications*. IEEE Transactions on Magnetics **MAG-20** (5), 1099–1104 (1984)
- [30] P. Hansen, C.-P. Klages, J. Schuldt, K. Witter. *Magnetic and magneto-optical properties of bismuth-substituted lutetium iron garnet films*. Phys. Rev. B **31** (9), 5858–5864 (1985)
- [31] G.B. Scott, D.E. Lacklison, H.I. Ralph, J.L. Page. *Magnetic circular dichroism and Faraday rotation spectra of $Y_3Fe_5O_{12}$* . Phys. Rev. B **12** (7), 2562–2571 (1975)
- [32] G.B. Scott, D.E. Lacklison. *Magneto-optic Properties and Applications of Bismuth Substituted Iron Garnets*. IEEE Transactions on Magnetics **12** (4), 292–311 (1976)
- [33] S. Wittekoek, T.J.A. Popma, J.M. Robertson, P.F. Bongers. *Magneto-optic spectra and the dielectric tensor elements of bismuth-substituted iron garnets at photon energies between 2.2–5.2 eV*. Phys. Rev. B **12** (7), 2777–2788 (1975)
- [34] G.F. Dionne, G.A. Allen. *Spectral origins of giant Faraday rotation and ellipticity in Bi-substituted magnetic garnets*. Journal of Applied Physics **73** (10), 6127–6129 (1993)
- [35] G.A. Allen, G.F. Dionne. *Application of permittivity tensor for accurate interpretation of magneto-optical spectra*. Journal of Applied Physics **73** (10), 6130–6132 (1993)
- [36] G.F. Dionne, G.A. Allen. *Molecular-orbital analysis of magneto-optical Bi–O–Fe hybrid excited states*. Journal of Applied Physics **75** (10), 6372–6374 (1994)
- [37] J. Wei, H. Hu, H. He. *Theoretical Calculation of Faraday Rotation Spectra of Bi-YIG*. physica status solidi (a) **168**, 501–504 (1998)
- [38] A.V. Zenkov, A.S. Moskvina. *Bismuth-induced increase of the magneto-optical effects in iron garnets: a theoretical analysis*. Journal of Physics: Condensed Matter **14**, 6957–6968 (2002)

- [39] R.D. Shannon. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Cryst. **A32**, 751–767 (1976)
- [40] D. Mateika, E. Völkel, J. Haisma. *Czochralski growth from multicomponent melts of homogeneous mixed-garnet crystals*. Journal of Crystal Growth **102**, 994–1013 (1990)
- [41] V.J. Fratello, S.J. Licht, C.D. Brandle, H.M. Obryan, F.A. Baiocchi. *Effect of bismuth doping on thermal expansion and misfit dislocations in epitaxial iron garnets*. Journal of Crystal Growth **142**, 93–102 (1994)
- [42] M.-Y. Chern, J.-S. Liaw. *Study of $Bi_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition*. Japanese Journal of Applied Physics **36**, 1049–1053 (1997)
- [43] M.-Y. Chern, F.-Y. Lo, Da-R. Liu, K. Yang, J.-S. Liaw. *Red Shift of Faraday Rotation in Thin Films of Completely Bismuth-Substituted Iron Garnet $Bi_3Fe_5O_{12}$* . Japanese Journal of Applied Physics **38**, 6687–6689 (1999)
- [44] T. Okuda, N. Koshizuka, K. Hayashi, H. Taniguchi, K. Satoh, H. Yamamoto. *Synthesis of New Magneto-optical Material, Bismut Iron Garnet*. IEEE Translation Journal on Magnetism in Japan **3** (6), 483–484 (1988)
- [45] T. Okuda, T. Katayama, H. Kobayashi, N. Kobayashi, K. Satoh, H. Yamamoto. *Magnetic properties of $Bi_3Fe_5O_{12}$ garnet*. Journal of Applied Physics **67** (9), 4944–4946 (1990)
- [46] M. Gomi, T. Tanida, M. Abe. *rf sputtering of highly Bi-substituted garnet films on glass substrates for magneto-optic memory*. Journal of Applied Physics **57** (1), 3888–3890 (1985)
- [47] M. Gomi, K. Satoh, M. Abe. *Improvement in optical and magnetic properties of Bi-substituted garnet sputtered films for magneto-optical recording*. Journal of Applied Physics **63** (8), 3642–3644 (1988)
- [48] A. Thavendrarajah, M. Pardavi-Horvath, P.E. Wigen. *Magnetic properties of sputtered $Bi_3Fe_5O_{12}$* . IEEE Transactions on Magnetism **25** (5), 4015–4017 (1989)
- [49] S. Mino, M. Matsuoka, A. Shibukawa, K. Ono. *Preparation of Bi Iron Garnet Film with a Two-Step Growth Technique*. Japanese Journal of Applied Physics **29** (10), L1823–L1825 (1990)
- [50] S. Mino, M. Matsuoka, A. Tate, A. Shibukawa, K. Ono. *Completely Bi-substituted Iron Garnet (BIG) Films Prepared by Electron Cyclotron Resonance (ECR) Sputtering*. Japanese Journal of Applied Physics **31**, 1786–1792 (1992)

- [51] M. Okada, S. Katayama, K. Tominaga. *Preparation and magneto-optic properties of Bi-substituted yttrium iron garnet thin films by metalorganic chemical vapor deposition*. Journal of Applied Physics **69** (6), 3566–3570 (1991)
- [52] N. Watanabe, N. Takahashi, K. Tsushima. *Non-equilibrium garnet films grown by pulsed laser deposition*. Materials Chemistry and Physics **54**, 173–176 (1998)
- [53] N. Adachi, V.P. Denysenkov, S.I. Khartsev, A.M. Grishin, T. Okuda. *Epitaxial $Bi_3Fe_5O_{12}(001)$ films grown by pulsed laser deposition and reactive ion beam sputtering techniques*. Journal of Applied Physics **88** (5), 2734–2739 (2000)
- [54] N. Adachi, T. Okuda, V.P. Denysenkov, S.I. Khartsev, A. Jalali-Roudsar, A.M. Grishin. *Magnetic properties of single crystal film $Bi_3Fe_5O_{12}$ prepared onto $Sm_3(Sc, Ga)_5O_{12}(111)$* . Journal of Magnetism and Magnetic Materials **242–245**, 775–777 (2002)
- [55] N. Adachi, K. Obata, T. Okuda, T. Machi, N. Koshizuka. *Synthesis of Bi-Lu-Substituted Iron Garnet Films for Visualization of Magnetic Flux in High-Tc Superconductors*. Japanese Journal of Applied Physics **41**, 5986–5990 (2002)
- [56] T. Tepper, C.A. Ross. *Pulsed laser deposition and refractive index measurement of fully substituted bismuth iron garnet films*. Journal of Crystal Growth **255**, 324–331 (2003)
- [57] M. Laulajainen, P. Paturi, J. Raittila, H. Huhtinen, A.B. Abrahamsen, N.H. Andersen, R. Laiho. *$Bi_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ thin films prepared by laser ablation for magneto-optical imaging of superconducting thin films*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **279**, 218–223 (2004)
- [58] H. Kidoh, H. Yashima, A. Morimoto, T. Shimizu. *Magneto-Optical Characteristics of Bi-Substituted Rare-Earth Iron Garnet Films Prepared by Laser Ablation*. Japanese Journal of Applied Physics **33**, 4094–4099 (1994)
- [59] T. Okuda, T. Katayama, k. Satoh, H. Yamamoto. *Preparation of polycrystalline $Bi_3Fe_5O_{12}$ garnet films*. Journal of Applied Physics **69** (8), 4580–4582 (1991)
- [60] H. Toraya, T. Okuda. *Crystal structure analysis of polycrystalline $Bi_3Fe_5O_{12}$ thin film by using asymmetric and symmetric diffraction techniques*. Journal of Physics and Chemistry of Solids **56** (10), 1317–1322 (1995)
- [61] S. Schreiber. *Untersuchungen zum epitaktischen Wachstum von 3C-SiC bei Verwendung einer C_{60} -Kohlenstoffquelle*. Dissertation, Universität Augsburg, 2006
- [62] S. Gsell. *Untersuchung der Keimbildungsmechanismen bei der chemischen Gasphasenabscheidung epitaktischer Diamantschichten auf Iridium-Pufferschichten*. Diplomarbeit, Universität Augsburg, 2003

- [63] B. Stritzker. *Materialanalyse mit Ionenstrahlen*, aus Dünne Schichten und Schichtsysteme. *Vorlesungsmanuskript des 17. IFF-Ferienkurses*. Kernforschungsanlage Jülich, Jülich, 1986
- [64] L.C. Feldman, J.W. Mayer. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. ISBN 0-444-00989-2, North-Holland, Elsevier, New York, 1986
- [65] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.-A. Nicolet. *Backscattering Spectrometry*. ISBN 0-12-173850-7, Academic Press, New York, 1978
- [66] J.R. Tesmer, M. Nastasi (Eds.). *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. J.A. Leavitt, L.C. McIntyre Jr., M.R. Weller, *Chapter 4: Backscattering Spectrometry*. ISBN 1-55899-254-5, Materials Research Society, Pittsburgh, 1995
- [67] J.R. Tesmer, M. Nastasi (Eds.). *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. F.A. Rickey, *Chapter 3: Nuclear Theory*. ISBN 1-55899-254-5, Materials Research Society, Pittsburgh, 1995
- [68] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. ISBN 0-08-021603-X, Pergamon Press, New York, 1985
- [69] H.-S. Cheng, H. Shen, F. Yang, J. Tang. *Cross sections for non-Rutherford backscattering of ^4He from five light elements*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **85** (1–4), 47–50 (1994)
- [70] J.A. Leavitt, L.C. McIntyre Jr., M.D. Ashbaugh, J.G. Oder, Z. Lin, B. Dezfouly-Arjomandy. *Cross sections for 170.5° backscattering of ^4He from oxygen for ^4He energies between 1.8 and 5.0 MeV*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **44** (3), 260–265 (1990)
- [71] M. Bozoian, K.M. Hubbard, M. Nastasi. *Deviations from Rutherford-scattering cross sections*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **51** (4), 311–319 (1990)
- [72] J.R. Cameron. *Elastic Scattering of Alpha-Particles by Oxygen*. Phys. Rev. **90** (5), 839–844 (1953)
- [73] L.R. Doolittle. *Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **9** (3), 344–351 (1985)
- [74] L.R. Doolittle. *A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **15** (1–6), 227–231 (1986)
- [75] M. Mayer. *SIMNRA User's Guide*. Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997
- [76] M. Mayer. *SIMNRA User's Guide 6.0*. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 2006

- [77] M. Mayer. *SIMNRA, a Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA*. Proceedings of the 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, J. L. Duggan and I. L. Morgan (eds.), American Institute of Physics Conference Proceedings 475, p. 541 (1999)
- [78] W. Eckstein, M. Mayer. *Rutherford backscattering from layered structures beyond the single scattering model*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **153** (1–4), 337–344 (1999)
- [79] M. Mayer. *Ion beam analysis of rough thin films*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **194** (2), 177–186 (2002)
- [80] M. Mayer, K. Arstila, K. Nordlund, E. Edelmann, J. Keinonen. *Multiple scattering of MeV ions: Comparison between the analytical theory and Monte-Carlo and molecular dynamics simulations*. Presented at IBA 17 and in print at Nucl. Instr. Meth.
- [81] C. Jeynes, N.P. Barradas, P.K. Marriott, G. Boudreault, M. Jenkin, E. Wendler, R.P. Webb. *Elemental thin film depth profiles by ion beam analysis using simulated annealing - a new tool*. Journal of Physics D: Applied Physics **36**, R97–R126 (2003)
- [82] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue. *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen*. Annalen der Physik **41**, 971–988 (1913)
- [83] K. Kopitzki. *Einführung in die Festkörperphysik*. 3. Auflage, ISBN 3-519-23083-6, Teubner-Studienbücher, Stuttgart, 1993
- [84] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 12. Auflage, ISBN 3-486-23843-4, R. Oldenbourg Verlag, München, 1999
- [85] W. H. Bragg, W. L. Bragg. *The reflection of X-rays by crystals*. Proc. Roy. Soc. London A **88**, 428–438 (1913)
- [86] H.P. Klug, L.E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd Edition, ISBN 0-471-49369-4, John Wiley & Sons, New York, 1974
- [87] B.D. Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. 2nd Edition, ISBN 0-201-01174-3, Addison-Wesley, London, Amsterdam, 1978
- [88] J.P. Eberhart. *Structural and Chemical Analysis of Materials*. ISBN 0-471-92977-8, John Wiley & Sons, Chichester, 1991
- [89] W.H. Bragg. *5. Application of the Ionisation Spectrometer to the Determination of the Structure of Minute Crystals* Proceedings of the Physical Society London **33**, 222–224 (1921)

- [90] J.C.M. Brentano. *An X-ray goniometer using beams of large aperture for photographically recording crystal-powder reflections*. Proceedings of the Physical Society London **49**, 61–77 (1937)
- [91] H. Seemann. *Eine fokussierende röntgenspektroskopische Anordnung für Kristallpulver*. Annalen der Physik **59**, 455–464 (1919)
- [92] H. Bohlin. *Eine neue Anordnung für röntgenkristallographische Untersuchungen von Kristallpulver*. Annalen der Physik **61**, 421–439 (1920)
- [93] D. Schweitzer. *Röntgenographische Untersuchungen zur Struktur von laserablattierten $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Schichten*. Diplomarbeit, Universität Augsburg, 1995
- [94] D.E. Savage, J. Kleiner, N. Schimke, Y.-H. Phang, T. Jankowski, J. Jacobs, R. Kariotis, M.G. Lagally. *Determination of roughness correlations in multilayer films for x-ray mirrors*. Journal of Applied Physics **69** (3), 1411–1424 (1991)
- [95] W. Kleber. *Einführung in die Kristallographie*. 14. Auflage, VEB Verlag Technik, Berlin, 1977
- [96] M. Schuster, H. Göbel. *Parallel-beam coupling into channel-cut monochromators using curved graded multilayers*. J. Phys. D **28**, A270–A275 (1995)
- [97] M.O. Möller. *Apparatus Function of a Five-Crystal X-Ray Diffractometer with a Four-Reflection Monochromator*. Journal of Applied Crystallography **27**, 369–378 (1994)
- [98] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy*. ISBN 3-540-13530-8, Springer-Verlag, Berlin, 1985
- [99] L. Reimer. *Transmission Electron Microscopy*. 4. Auflage, ISBN 3-540-62568-2, Springer-Verlag, Berlin, 1997
- [100] B. Fultz, J.M. Howe. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. ISBN 3-540-67841-7, Springer-Verlag, Berlin, 2001
- [101] H. Alexander. *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. ISBN 3-519-03221-X, Teubner Verlag, Stuttgart, 1997
- [102] M. Häberlen. *Bildung und Ausheilverhalten nanometrischer amorpher Einschlüsse in Kohlenstoff-implantiertem Silizium*. Diplomarbeit, Universität Augsburg, 2002
- [103] Firma Fei. *XL30 ESEM FEG Operating Instructions*. Bedienungsanleitung
- [104] G. Rijnders. *The Initial Growth of Complex Oxides: Study and Manipulation*. ISBN 3-540-13530-8, Proefschrift Universiteit Twente, Enschede, 2001

- [105] W. Braun. *Applied RHEED: reflection high-energy electron diffraction during crystal growth*. ISBN 3-540-65199-3, Springer tracts in modern physics; Vol. 154, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999
- [106] P.K. Larsen, P.J. Dobson (Eds.). *Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*. ISBN 0-306-43035-5, Plenum Press, New York, 1988
- [107] S. Ino. *Experimental Overview Of Surface Structure Determination*, aus P.K. Larsen, P.J. Dobson (Eds.). *Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces*. ISBN 0-306-43035-5, Plenum Press, New York, 1988
- [108] J.E. Mahan, K.M. Geib, G.Y. Robinson, R.G. Long. *A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces*. J. Vac. Sci. Technol. A **8** (5), 3692–3700 (1990)
- [109] B.A. Joyce, J.H. Neave, P.J. Dobson, P.K. Larsen. *Analysis of reflection high-energy electron-diffraction data from reconstructed semiconductor surfaces*. Phys. Rev. B **29** (2–15), 814–819 (1984)
- [110] T. Ichikawa, S. Ino. *Double Diffraction Spots in RHEED Patterns from Clean Ge(111) and Si(001) Surfaces*. Surface Science **85**, 221–243 (1979)
- [111] K. Levenberg. *A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares*. Quart. Appl. Math. **2**, 164–168 (1944)
- [112] D. Marquardt. *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters*. SIAM J. Appl. Math. **11**, 431–441 (1963)
- [113] W. Budde. *Photoelectric Analysis of Polarized Light*. Applied Optics **1** (3), 201–205 (1962)
- [114] H. Gobrecht. *Bergmann-Schaefer – Lehrbuch der Experimentalphysik, Band II: Elektrizität und Magnetismus*. 6. Auflage, ISBN 3-11-002090-0, Walter de Gruyter, Berlin, 1971
- [115] D. Basting (Ed.). *Excimer Laser Technology: laser sources, optics, systems and applications*. 1st Edition, ISBN 3-00-006395-1, Lambda Physik AG, Göttingen, 2001
- [116] A.V. Gusarov, I. Smurov. *Thermal model of nanosecond pulsed laser ablation: Analysis of energy and mass transfer*. Journal of Applied Physics **97**, 014307 (2005)
- [117] T. Venkatesan, S.M. Green. *Pulsed Laser Deposition: Thin Films in a Flash*. The Industrial Physicist **2** (3), 22–24 (1996)

- [118] D.B. Chrisey, G.K. Hubler. *Pulsed laser deposition of thin films*. ISBN 0-471-59218-8, John Wiley & Sons, New York, 1994
- [119] J. Goldfuß. *Herstellung und Modifizierung heteroepitaktischer Oxidschichten auf Si*. Dissertation, Universität Augsburg, 2005
- [120] W. Biegel, R. Klarmann, B. Stritzker, B. Schey, M. Kuhn. *Pulsed laser deposition and characterization of perovskite thin films on various substrates*. Applied Surface Science **168**, 227–233 (2000)
- [121] J.C. Miller. *Laser Ablation: Principles and Applications*. ISBN 3-540-57571-5, Springer-Verlag, Berlin, 1994
- [122] F. Davanloo, E.M. Juengerman, D.R. Jander, T.J. Lee, C.B. Collins, E. Matthias. *Mass Flow in Laser-Plasma Deposition of Carbon Under Oblique Angles of Incidence*. Appl. Phys. A **54**, 369–372 (1992)
- [123] R. Kelly, R.W. Dreyfus. *Reconsidering the mechanisms of laser sputtering with knudsen-layer formation taken into account*. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **32**, 341–348 (1988)
- [124] R. Kelly. *On the dual role of the Knudsen layer and unsteady, adiabatic expansion in pulse sputtering phenomena*. The Journal of Chemical Physics **92** (8), 5047–5056 (1990)
- [125] E. Sutcliffe, R. Srinivasan. *Dynamics of UV laser ablation of organic polymer surfaces*. Journal of Applied Physics **60** (9), 3315–3322 (1986)
- [126] M. Ohring. *The Materials Science of Thin Films*. ISBN 0-12-524990-X, Academic Press, San Diego, 1992
- [127] JCPDS-International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN V. 2.1, **46–0416**. S. Ivanov, V. Zhurov, Karpov Inst. of Physical Chemistry, Moskau, Russland, ICDD Grant-in-Aid (1994)
- [128] JCPDS-International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN V. 2.1, **74–1098**. N. Niizeki, M. Wachi, Z. Kristallogr. **127**, 173 (1968)
- [129] JCPDS-International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN V. 2.1, **39–238**. Y. Ikeda, M. Takana, Y. Bando, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **64**, 249 (1986)
- [130] JCPDS-International Centre for Diffraction Data. PCPDFWIN V. 2.1, **72–2112**. A.I. Zaslavsky, A.G. Tutov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **135**, 815 (1960)
- [131] T. Aichele, A. Lorenz, R. Hergt, P. Görnert. *Garnet layers prepared by liquid phase epitaxy for microwave and magneto-optical applications – a review*. Crystal Research and Technology **38** (7–8), 575–587 (2003)

-
- [132] R. Lux. *Laserablation von $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ als elektrokeramische Funktionsstruktur*. Masterarbeit, Universität Augsburg, 2005
- [133] S. Leitenmeier, A. Heinrich, J.K.N. Lindner, B. Stritzker. *Growth of epitaxial bismuth and gallium substituted lutetium iron garnet films by pulsed laser deposition*. Journal of Applied Physics **99**, 08M704 (2006)
- [134] R. Lux, A. Heinrich, S. Leitenmeier, T. Körner, M. Herbort, B. Stritzker. *Pulsed-laser deposition and growth studies of $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ thin films*. Journal of Applied Physics **100**, 113511 (2006)
- [135] A. Heinrich, S. Leitenmeier, R. Lux, T. Körner, M. Herbort, B. Stritzker. *Pulsed Laser Deposition and Growth Studies of $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ on $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ and SiO_2* . Journal of the Magnetics Society of Japan **30** (6–2), 584–587 (2006)
- [136] M. Herbort. *Bismut-Eisengranat $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: Herstellung mittels Laserablation und Charakterisierung*. Diplomarbeit, Universität Augsburg, 2007

Danksagung

Abschließend möchte ich mich an dieser Stelle noch gerne bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich:

Herrn Prof. Dr. Bernd Stritzker, für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Lehrstuhl anzufertigen, auch für die Finanzierung des „Tischfußballgerätes“, auch als Kicker bekannt, welches ich ganz gerne genutzt habe.

Herrn Prof. Dr. Armin Reller, für seine Bereitschaft, das Zweitgutachten zu dieser Arbeit zu erstellen.

Herrn Dr. Andreas Heinrich für die Aufnahme in die „Lasercrew“ und das in mich gesetzte Vertrauen, ferner für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Sein unermüdliches Engagement beim Schreiben von Anträgen auf Forschungsmittel und sein Organisationstalent, mit dem er es immer schafft, dass für unmöglich erachtete Dinge kurz vor Ablauf der Deadline doch noch klappen, waren eine unschätzbare Motivation. Zur Aufrechterhaltung der letzteren trugen auch die nicht vergessenen Baidlkirchner „Weißwurschtevents“ und Lasercrew-Grillparties bei.

Allen Mitgliedern der Lasercrew, für die gute Stimmung, Hilfsbereitschaft, und die Dinge, die mir gerade nicht einfallen. Zur Lasercrew zählen u. a. Timo Körner, Robert Lux, Michael Herbort, Dr. Johannes Goldfuß und Dr. Bernhard Wörz.

Dr. Bernhard Wörz, für die gegebene Einführung in die Geheimnisse der Röntgenanalyse.

Dr. Johannes Goldfuß, für die Erklärung der RHEED-Kammer, viele unterhaltsame und wertvolle Gespräche und gute Filmtipps.

Bei Timo Körner bedanke ich mich besonders für die freundschaftliche Zusammenarbeit, sein Organisationstalent und nicht zuletzt für den gemeinsamen Roadtrip durch den Wilden Westen. Auch für die kritische und kompetente Durchsicht dieser Arbeit sei an dieser Stelle gedankt.

Bei meinen Bürokollegen Dr. Sascha Schreiber, Thomas Bauer, Dr. Frank Hörmann und Rosaria Brescia bedanke ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre und die gelegentliche „seelsorgerische“ Tätigkeit, wenn im Labor mal wieder alles schief ging.

Bei Dr. Sascha Schreiber bedanke ich mich besonders für seine ausführliche Einführung in die Methode der RHEED-Analytik, viele aufheiternde Gespräche über Dinge außerhalb

der Physik und den sehr praktischen Wasserkocher, den er nach seiner Tätigkeit am Lehrstuhl zurückgelassen hat.

Thomas Bauer danke ich ferner für seine Erklärung des Hochauflösungsrontgendiffraktometers und seine Hilfestellungen bei dessen Bedienung. Nicht vergessen wurden auch viele unterhaltsame Minuten bei der gemeinsamen Nutzung des bereits erwähnten Kickers.

Stefan Gsell, für die Einführung in die Bedienung des Rasterkraftmikroskops und Hilfestellungen beim Umgang mit dem Hochauflösungsrontgendiffraktometer.

Cornelia Ludescher, für die Abwicklung der aufwendigen Verwaltungsangelegenheiten, ihre Nachsicht bei wiederholt falsch ausgefüllten Anträgen auf ungeeigneten Vordrucken und die Navigationshilfe durch die erstaunlichen Strukturen der Universitätsverwaltung.

Bei Wolfgang Reiber bedanke ich mich für die unkomplizierte Bereitstellung des Beschleunigers, die hervorragende Präparation meiner TEM-Proben und die Organisation mehrerer Seminare in Sion.

Dr. Jörg K.N. Lindner und Maik Häberlen danke ich für die angefertigten TEM-Aufnahmen und ihre Erklärungen und Hilfestellungen zur Methode der TEM und der Interpretation der Aufnahmen.

Herrn Prof. Dr. Werner Mader und Herrn Jürgen Simon von der Universität Bonn danke ich für ihre Kooperation bei der TEM-Analyse einiger meiner Proben. Jürgen Simon insbesondere für die Zeit, die er dafür geopfert hat, und dafür, dass ich auch selbst ans Mikroskop durfte.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, für den Rückhalt während des Studiums und in den vergangenen Jahren, insbesondere bei meinen Eltern, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht denkbar gewesen wäre.

Am Ende meiner Danksagung bitte ich alle um Verzeihung, deren Nennung ich vergessen haben sollte.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Stephan Leitenmeier
Geburtsdatum: 19. Mai 1976
Geburtsort: Augsburg

Akademischer Werdegang

seit 10/2002 Promotion an der Universität Augsburg
Lehrstuhl für Experimentalphysik IV
10/1996 – 09/2002 Studium an der Universität Augsburg
Fachrichtung: Physik, Nebenfach: Mathematik
Abschluss: 02.07.2002, Diplom
07/1995 – 04/1996 Grundwehrdienst

Schulischer Werdegang

09/1986 – 06/1995 Gymnasium bei St. Stephan in Augsburg
Abschluss: 30.06.1995, Abitur
09/1982 – 07/1986 Grundschule Augsburg – Bärenkeller

Augsburg, den 19. März 2007