

Untersuchung von feldinduzierten  
Verspannungen  
in magnetoelektrischen Kompositmaterialien  
mit Röntgenstremethoden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

vorgelegt von

Christian Torsten Koops

Kiel

2015





Erste/r Gutachter/in:

Prof. Dr. Olaf M. Magnussen

Zweite/ Gutachter/in:

Prof. Dr. Hermann Kohlstedt

Tag der mündlichen Prüfung:

30.04.2015

Zum Druck genehmigt:

Kiel, 30.04.2015

Der Dekan



---

## Kurzfassung

Die elastische Kopplung an den Grenzflächen in magnetoelektrischen Kompositmaterialien, bestehend aus einer magnetostriktiven und einer piezoelektrischen Komponente, ist von großer Bedeutung für die Optimierung des magnetoelektrischen Effektes in diesen Systemen. Ein sehr hoher magnetoelektrischer Koeffizient ist notwendig, um derartige Kompositmaterialien als passive Magnetfeldsensoren in medizinischen Anwendungen nutzen zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die elastische Kopplung an verschiedenen Kompositen mit Röntgenstreumethoden untersucht. Zinkoxid Einkristalle wurden mit einem Magnetron mit FeCoSiB (Metglas) beschichtet. Mit Grazing Incidence Diffraction (GID) kann die durch ein magnetisches Feld an der Grenzfläche induzierte Dehnung bestimmt werden. Auf Grund der geringen Eindringtiefe in GID-Geometrie wird die auf diese Weise gemessene Deformation kaum durch Relaxationen entlang der Grenzflächennormalen beeinflusst.

Die geringen Dehnungen der Magnetostriktion von Metglas können auch durch die Messung der Intensität verbotener Reflexe bestimmt werden. In diesem Fall sind die Anforderungen an die Grenz- und Oberflächenqualität deutlich niedriger. Es geht jedoch auch die hohe Tiefenauflösung verloren.

Zur Untersuchung von Wachstumseinflüssen auf die induzierte Dehnung in piezoelektrischen Substraten wurde eine *in Situ* Depositionskammer entwickelt und aufgebaut, die direkt am Synchrotronmessplatz verwendet werden kann. Zinkoxid und Indiumphosphid wurden mit Nickel beschichtet. Die durch ein Magnetfeld induzierte Deformation im Substrat wurde bei verschiedenen Schichtdicken mit GID bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der Schichtdicke über 80 nm hinaus die induzierte Dehnung nicht erhöht. Die Relaxation im Substrat ist zudem sehr langreichweitig. Die Variationsmöglichkeiten der Eindringtiefe in GID-Geometrie sind für ein vollständiges Tiefenprofil nicht ausreichend.

Epitaktische Komposite ermöglichen die Untersuchung beider Komponenten und damit eine direkte Bestimmung der elastischen Kopplung. Die Grenzflächenkopplung bei spannungsinduzierten Deformationen in PMN-PT/CFO-Kompositen hat sich dabei als unvollständig herausgestellt. Sie betrug lediglich  $86,5\% \pm 6,4\%$ . Die dünne CFO-Schicht besteht aus vielen kleinen Kristalliten, an deren Grenze ein Teil der Deformation relaxiert.

Das Piezoelektrikum könnte auch durch ein Material mit einem Metall-Isolator-Übergang, der durch die Deformation getrieben werden kann, ersetzt werden. VO<sub>2</sub> erfüllt dieses Kriterium. Die Untersuchung des Phasenübergangs in Abhängigkeit der Wachstumsrichtung zeigte einen großen Einfluss der Substratklemmung, die darauf schließen lässt, dass die Wachstumsrichtung die Sensitivität eines möglichen Sensors deutlich beeinflussen kann.



---

## Abstract

The elastic coupling at the interface of magnetoelectric composites, consisting of a magnetostrictive and a piezoelectric component, is of great interest for the optimization of the magnetoelectric effect in such systems. A very high magnetoelectric coefficient is necessary to achieve the high sensitivities needed for medical sensor applications.

Investigations of the elastic coupling in various composites with X-ray diffraction methods is presented in this work. In a first study FeCoSiB (Metglas) was deposited on top of Zinc Oxide single crystals by magnetron sputtering. The magnetic field induced strain was measured with Grazing Incidence Diffraction (GID). Because of the low penetration depth in this geometry, the scattering signal originates from a volume close to the interface. Hence, relaxations along the surface normal do not play a major role. The uniaxial deformation of a single crystalline substrate by a magnetostrictive layer can also be calculated from the increasing intensity of forbidden reflections. This experiment does not make the same great demands on interface and surface quality as GID. However, the depth resolution is strongly reduced.

An *in Situ* deposition chamber, which can be used directly at the synchrotron, was developed and built to investigate the influence of growth conditions on the induced strain in a piezoelectric substrate. Nickel was deposited on top of Zinc Oxide and Indium Phosphide single crystals. The magnetic field induced deformation in the substrate was measured for several layer thicknesses in GID geometry. The results show that increasing the layer thickness above 80 nm does not increase the induced deformation. Hence, very low layer thicknesses seem to be sufficient, whereas the depth relaxation occurs on a long range scale which cannot be reached in GID geometry.

In epitaxial composites it is possible to investigate the substrate and the layer in parallel. Thus, a direct determination of the elastic coupling is possible. The interface coupling for voltage induced deformations in PMN-PT/CFO composites was measured to be just 86,5%  $\pm$  6,4%. The thin CFO layer consists of small grains. A part of the strain can relax in the boundary between these individual crystallites.

It is also possible to replace the piezoelectric component by a material which exhibits a strain driven metal insulator transition. VO<sub>2</sub> is such a material. The investigation of the phase transition for different VO<sub>2</sub> growth directions revealed a large influence of substrate clamping, which clearly indicates the significance of the growth direction onto the sensitivity of future magnetic field sensors.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Magnetoelektrische Verbundwerkstoffe als Magnetfeldsensoren . . . . .	3
2.2	Magnetoelektrische Materialien . . . . .	5
2.2.1	Einphasige Multiferroika . . . . .	5
2.2.2	Magnetoelektrische Kompositmaterialien . . . . .	6
2.3	Der Metall-Isolator Übergang . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Theorie der Röntgenstreuung</b>	<b>13</b>
3.1	Das reziproke Gitter . . . . .	13
3.2	Streuung an kleinen Kristalliten . . . . .	15
3.3	Streuung an Oberflächen . . . . .	16
3.3.1	Röntgenreflektivität . . . . .	17
3.3.2	Streuung bei streifendem Einfall . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>25</b>
4.1	Messplätze . . . . .	25
4.1.1	Beamline P08 an PETRA III, DESY . . . . .	25
4.1.2	Kohzu 6-Kreis Messplatz . . . . .	26
4.1.3	Liquid Interfaces Scattering Apparatus (LISA) . . . . .	27
4.1.4	I16 an der Diamond Light Source . . . . .	29
4.1.5	BM28/XMaS an der European Synchrotron Radiation Facility . . . . .	29
4.1.6	Four circle high REsolution Diffractometer (FRED) . . . . .	30
4.2	Probenzellen . . . . .	31
4.2.1	<i>In Situ</i> Bedampfungskammer für magnetische Schichten . . . . .	31
4.2.2	Hochspannungszelle . . . . .	37
4.2.3	Temperaturregelung . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Direkte Messung der feldinduzierten Dehnung in magnetoelektrischen Grenzflächen mit GID</b>	<b>41</b>
<b>6</b>	<b>Bestimmung der feldinduzierten Dehnung in magnetoelektrischen Kompositmaterialien durch die Untersuchung verbotener Reflexe</b>	<b>49</b>
<b>7</b>	<b>Magnetostriktion von <i>in Situ</i> abgeschiedenen Nickelschichten</b>	<b>57</b>
7.1	Nickelabscheidung auf ZnO Substraten . . . . .	57
7.2	Nickelabscheidung auf InP Substraten . . . . .	63
7.2.1	Herstellung und Charakterisierung der Schichten . . . . .	63
7.2.2	GID Untersuchungen . . . . .	63
7.2.3	Zusammenfassung der Untersuchungen an InP/Ni . . . . .	67



<b>8</b>	<b>Elastische Kopplung in epitaktischen multiferroischen Kompositen</b>	<b>69</b>
<b>9</b>	<b>Metall-Isolator-Übergang in dünnen VO<sub>2</sub>-Schichten</b>	<b>83</b>
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>89</b>
<b>A</b>	<b>Parratt Algorithmus in MATLAB</b>	<b>91</b>
A.1	Reflektivitätsklasse . . . . .	91
A.2	Berechnung des Elektronendichteprofiles . . . . .	93
A.3	Die Fresnel Formeln . . . . .	95
A.4	Rekursiver Parratt Algorithmus . . . . .	96
<b>B</b>	<b>Berechnung der Eindringtiefe in GID Geometrie</b>	<b>99</b>
<b>C</b>	<b>Auswertungsskripte</b>	<b>100</b>
<b>D</b>	<b>Verwendete Daten</b>	<b>115</b>
<b>E</b>	<b>Literatur</b>	<b>117</b>

# 1 Einleitung

Hoch sensitive und sehr präzise Magnetfeldsensoren bieten vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Besonders nennenswert ist dabei die medizinische Diagnostik. Sie können dort im Bereich der Magnetokardiographie (MKG) oder -enzephalographie (MEG) eingesetzt werden [1]. Es existieren aber auch noch weitere technologische Anwendungen wie z. B. hoch effiziente Radarsysteme in denen sie eine wichtige Rolle spielen [2]. Durch die Entwicklung der Super Conducting Quantum Interference Devices (SQUIDs) [3, 4], die zur Zeit in allen medizinischen Anwendungen verwendet werden, wurden in diesem Feld in den letzten Jahren viele Fortschritte gemacht und die Leistungsfähigkeit dieser Diagnostik bestätigt [1].

SQUIDs erreichen zwar die notwendige Sensitivität, um auch EEG Signale im Bereich einiger 100  $fT$  zu detektieren [1], sind aber trotzdem in ihrem Einsatzgebiet stark eingeschränkt. Die supraleitenden Elemente müssen unterhalb ihrer Sprungtemperatur von wenigen Kelvin betrieben werden. Dafür werden aktuelle Systeme mit flüssigem Helium gekühlt. In mobilen technischen Anwendungen können sie deshalb nicht zum Einsatz kommen. Selbst in stationären klinischen Anwendungen können sie sich bisher aber auf Grund ihrer hohen Kosten kaum durchsetzen.

Der Bedarf nach einer kostengünstigen und kompakten Alternative mit vergleichbarer Sensitivität ist aus diesen Gründen sehr groß. Ein kompaktes System bietet neben der Portabilität noch weitere Vorteile: Die Sensoren können deutlich dichter an der Quelle platziert werden. Da die Felder in der Nähe ihrer Quelle sehr schnell stärker werden, verbessert sich das Messsignal dadurch deutlich. Außerdem könnte die Zahl der Sensoren signifikant erhöht werden. In der Folge verbessert sich auch die räumliche Auflösung.

In dieser Arbeit werden die Grundlagen von zwei alternativen Sensorkonzepten untersucht. Das erste Konzept basiert auf magnetoelektrischen Materialien, deren elektrische Polarisierung direkt von ihrer Magnetisierung abhängt. Einphasige magnetoelektrische Materialien sind sehr selten und weisen in der Regel nur sehr kleine magnetoelektrische Koeffizienten auf [5]. Aus diesem Grunde kommen sie für hoch sensitive Magnetfeldsensoren nicht in Frage. 1972 wurde erstmals das Konzept magnetoelektrischer Kompositmaterialien vorgestellt [6]. Der magnetoelektrische Effekt ist in diesem Fall das Produkt der Magnetostriktion der einen Komponente und der piezoelektrischen Eigenschaften einer zweiten Komponente. Durch die Übertragung der Deformation von einer Komponente in die andere an deren Grenzfläche werden beide Effekte miteinander verbunden [7–9]. Die gemessene Spannung am Piezoelektrikum ist damit ein Maß für das magnetische Feld.

Auf diese Weise lassen sich Materialien mit außerordentlich hoher Magnetostriktion wie  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCoSiB}$  (Metglas) oder  $\text{TbDyFe}$  (Terfenol-D) mit Materialien mit sehr hohem piezoelektrischem Koeffizienten wie PZT, PMN-PT oder AlN kombinieren [10–12]. Derartige Komposite erreichen, insbesondere wenn sie in mechanischer

Resonanz betrieben werden, besonders hohe magnetoelektrische Koeffizienten von bis zu  $20 \text{ kVcm}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ . [13, 14]

Da elektrische und magnetische Eigenschaften über die Deformation miteinander gekoppelt werden, spielt das Verständnis der mechanischen Eigenschaften und insbesondere der elastischen Kopplung an der Grenzfläche neben der Wahl geeigneter Materialien eine zentrale Rolle zum Verständnis und zur Optimierung dieser Systeme als technisch realisierbare Magnetfeldsensoren in medizinischen Anwendungen. Die Untersuchung der Deformation findet bisher aber hauptsächlich mit indirekten Methoden statt. In den meisten Fällen wird dazu die Auslenkung eines dünnen Biegebalkens bestimmt [15, 16]. Um diese Experimente auswerten zu können wird bereits vorab ein Modell der Verteilung der Deformation in der Probe benötigt.

Direkte intrinsische Effekte, die die Effizienz beeinflussen, können also nicht untersucht werden. Neben der elastischen Kopplung an der Grenzfläche magnetoelektrischer Komposite ist auch die tatsächliche Verteilung der Deformation entlang der Grenzflächennormalen weitestgehend unbekannt.

Das zweite in dieser Arbeit untersuchte Konzept basiert auf der Kombination eines magnetostriktiven Materials mit  $\text{VO}_2$ , das einen temperaturabhängigen Metall-Isolator-Übergang nahe Raumtemperatur aufweist. Die Temperatur, bei der der Phasenübergang auftritt, kann auch durch eine induzierte Deformation beeinflusst werden. Bei diesem Konzept ist der Widerstand einer  $\text{VO}_2$ -Schicht ein Maß für das angelegte Magnetfeld.

Die genauen Eigenschaften des Phasenüberganges können z.B. durch Dotierung des  $\text{VO}_2$  verändert werden [17]. In dünnen Schichten spielen auch die Wachstumsbedingungen eine zentrale Rolle und führen zu Phasenübergängen sehr unterschiedlicher Qualität [18–21]. Die genaue physikalische Ursache ist aber nicht bekannt.

Röntgenstreuung ist für die strukturelle Untersuchung dieser Materialien ideal geeignet. Sie bietet die Möglichkeit Deformationen einer Gitterstruktur mit sehr hoher Auflösung ( $1 \times 10^{-6}$ ) [22] auf der atomaren Skala zu bestimmen. Die Gitterkonstanten können direkt ohne weitere Annahmen, z.B. über die elastischen Eigenschaften der Materialien, bestimmt werden. Im Gegensatz zu mikroskopischen Methoden, bei der die Form der Proben oftmals sehr bestimmten Vorgaben entsprechen muss, sind Röntgenuntersuchungen sogar *in Operando* möglich. Ober- oder grenzflächensensitive Methoden ermöglichen zudem tiefenaufgelöste Untersuchungen an zweidimensionalen Systemen. Diese Methoden stellen allerdings besondere Anforderungen an die Qualität der verwendeten Strahlung. Es wird ein besonders hoher Photonenfluss auf einer sehr kleinen Fläche bei sehr kleiner Divergenz benötigt. Deshalb kommen nur die modernen Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation für diese Untersuchungen in Frage. In dieser Arbeit werden strukturelle Untersuchungen an beiden Sensorkonzepten vorgestellt. Im Zentrum steht dabei die mechanische Kopplung an derartigen funktionalen Grenzflächen und die klemmenden Eigenschaften der Substrate. Dazu werden auch *in Situ* Untersuchungen an wachsenden magnetostriktiven Schichten durchgeführt.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Magnetoelektrische Verbundwerkstoffe als Magnetfeldsensoren

Biomagnetische Signale stellen besondere Anforderungen an die Qualität eines Magnetfeldsensors, da sie sehr schwach sind und weit unterhalb üblicher zivilisatorischer Störfelder liegen. Typische Störfelder liegen im Bereich von  $10^{-8}$  bis  $10^{-6}$   $mT$ , das Erdmagnetfeld sogar bei  $10^{-4}$   $mT$ . Das Signal des menschlichen Herzens als stärkste Quelle des Biomagnetismus erzeugt lediglich Felder im Bereich von  $100$   $pT$ , das Gehirn sogar nur im Bereich von  $10$  bis  $100$   $fT$  (s. Abb. 1) [1].

Obwohl die Entstehung biomagnetischer Signale sehr eng mit der Entstehung elektrischer Signale verknüpft ist, hat die Messung der magnetischen Felder z.B. bei der Magnetokardiografie (MKG) oder der Magnetoenzephalografie (MEG) grundsätzliche diagnostische Vorteile. Die Platzierung hoch sensibler Elektroden ist zwar deutlich ein-

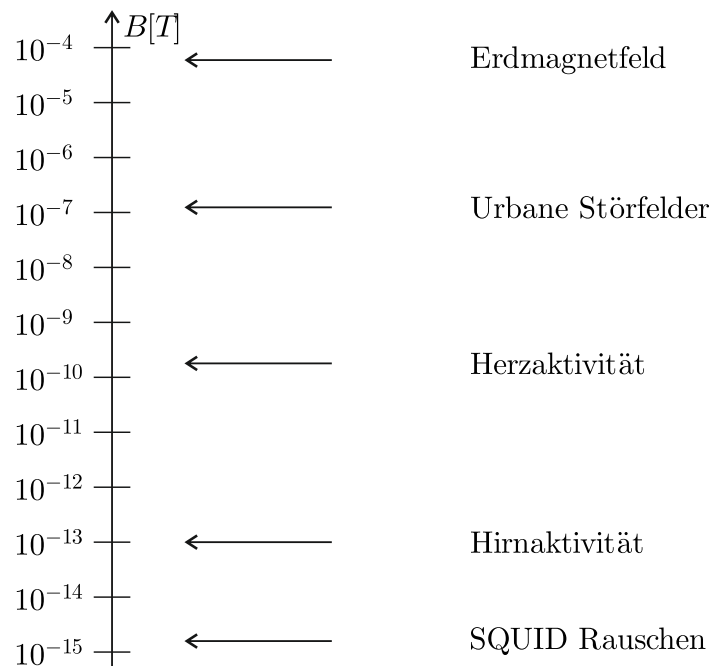


Abb. 1: Typische Größenordnungen für magnetische Flussdichten unterschiedlicher Quellen. Biomagnetische Signale sind viele Größenordnungen unterhalb normaler urbaner Störfelder [1].

facher und auch kostengünstiger als eine Magnetfeldmessung, das gemessene Signal hängt aber immer direkt von der Leitfähigkeit des Kontaktes und des Gewebes ab. Unter dieser grundsätzlichen Fehlerquelle leidet insbesondere die quantitative Analyse

der ursächlichen elektrischen Potentiale [23].

Die Messung magnetischer Felder hingegen ist kontaktlos. Da die Permeabilität des biologischen Gewebes zusätzlich als homogen angenommen werden kann, spielt die zuvor angesprochene Fehlerquelle bei einer Messung elektrischer Felder keine Rolle und führt zu den einmaligen Eigenschaften der SQUID Diagnostik [24]. Insbesondere ist dabei das fetale MKG zur Früherkennung von Herzfehlern zu nennen [25, 26]. Die sehr schwachen biomagnetischen Felder werden dabei mit SQUIDs gemessen [27]. Das Rauschen der SQUIDS ist zwar so niedrig, dass sogar MEG-Messungen möglich sind. Sie haben allerdings auch einige Nachteile. Um SQUIDS in ihrem supraleitenden Zustand zu halten, müssen sie dauerhaft mit flüssigem Helium gekühlt werden. Dies ist nicht nur technologisch und finanziell aufwändig, es führt auch zu einer entsprechend großen Bauform einzelner Sensoren.

Die Größe der Sensoren erhöht nicht nur den lateralen Abstand zwischen den einzelnen SQUIDS und begrenzt dadurch die Anzahl der Sensoren, die für eine Messung platziert werden können, sie erhöht auch den Abstand zum zu messenden Objekt. Dadurch verringern sich die messbaren Signale deutlich und die Auflösung wird reduziert. Ein kompakteres System könnte deshalb auch bei geringerer Sensitivität deutliche Vorteile aufweisen.

Kommerzielle SQUID Systeme sind normalerweise nicht in der Lage direkt ein Vektorfeld zu messen. Sie bestimmen nur den Betrag der aktuell an einem Ort gemessenen magnetischen Flussdichte. Dies schränkt die Möglichkeiten bei der Lösung des inversen Problems zur Ermittlung der magnetischen Quellen ein. Moderne Multipolentwicklungen sind für diese Analyse der Daten am besten geeignet berechnen allerdings das Vektorfeld [28].

Diese Gründe machen die Entwicklung eines neuen Sensortyps notwendig, der stark miniaturisierbar ist und bei Raumtemperatur eingesetzt werden kann. Der Sonderforschungsbereich 855, Magnetoelektrische Verbundwerkstoffe - biomagnetische Schnittstellen der Zukunft, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) verfolgt dieses Ziel in einem interdisziplinären Rahmen beginnend mit dem grundlegenden physikalischen Verständnis und endend mit der klinischen Erprobung. Diese Arbeit wurde im Rahmen des SFBs 855 angefertigt.

Das neue Konzept für hochsensitive Magnetfeldsensoren beruht dabei hauptsächlich auf multiferroischen Kompositmaterialien. Hierbei handelt es sich um einfache elektronische Bauteile, die das Magnetfeld bei Raumtemperatur in eine elektrische Spannung umwandeln. Da diese Umwandlung den Umweg über eine Verformung des Materials nimmt, lassen sich diese Effekte sogar resonant anregen. Die Sensitivität ist damit zwar immer noch kleiner als bei SQUIDS, erreicht allerdings bereits beachtliche Werte bis hin zu  $19 \text{ kV cm}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$  [14]

In einem weiteren Ansatz wird das piezoelektrische Material durch ein Material, das einen Metall-Isolator-Übergang aufweist ersetzt. In diesem Falle kann der elektrische Widerstand als Maß für das magnetische Feld verwendet werden.

## 2.2 Magnetoelektrische Materialien

Multiferroische Materialien vereinigen mindestens zwei von drei ferroischen Eigenschaften. Diese drei Eigenschaften sind der Ferromagnetismus, die Ferroelektrizität und die Ferroelastizität. Die zur Zeit interessanteste Kombination ist die der Ferroelektrizität und des Ferromagnetismus. Materialien, die diese beiden Eigenschaften vereinen, sind die magnetoelektrischen Ferroelektrika.

Der magnetoelektrische (ME) Effekt beschreibt dabei die Entstehung einer elektrischen Polarisation  $P$ , die als Ergebnis eines angelegten Magnetfeldes  $H$  auftritt:

$$\Delta P = \alpha \Delta H \quad (1)$$

$\alpha$  ist der ME Koeffizient. Auch der inverse ME Effekt, bei dem ein elektrisches Feld die Magnetisierung eines Materials ändert, kann beobachtet werden. Wenn es sich tatsächlich um multiferroische Materialien handelt, sollten die zugehörigen  $P$ - $H$ -Kurven immer eine Hysterese zeigen.

### 2.2.1 Einphasige Multiferroika

Die wohl größte Gruppe der bekannten Ferroelektrika sind die Perovskitmaterialien. Bei diesen wird das zentrale Kation aus der geometrisch zentralen Position herausbewegt. Dadurch verschiebt sich der Ladungsschwerpunkt und es bildet sich ein elektrisches Dipol (s. Abb. 2). Hierfür wird in der Regel ein leeres  $d$ -Orbital benötigt [5]. Im Gegensatz dazu entstehen magnetische Momente bei teilweise gefüllten  $d$ -Schalen. Dieser Widerspruch führt dazu, dass einphasige Multiferroika äußerst selten sind und die, die gefunden wurden, zeigen nur sehr kleine ME-Koeffizienten [5, 7, 8]. Darüber hinaus müssen Ferroelektrika Isolatoren sein, damit sich die Ladung nicht ausgleicht. Viele ferromagnetische Materialien sind allerdings Metalle.

Einphasige ME-Materialien müssen demnach eine dieser beiden Regeln umgehen. Magnetische Materialien mit einem leeren  $d$ -Orbital wurden bisher nicht gefunden. Bei  $\text{BiFeO}_3$  kann jedoch trotz teilweise gefüllter  $d$ -Schale ein ferroelektrisches Verhalten beobachtet werden [29]. Das Bismuthzentralatom ist hier auf Grund eines freien Elektronenpaares ferroelektrisch, während das Eisen seine teilweise gefüllte  $d$ -Schale behält und das magnetische Moment erzeugt [29].

Das antiferromagnetische  $\text{YMnO}_3$  ist auf Grund seiner Geometrie ferroelektrisch. Kristallisiert das Material in einer hexagonalen Struktur bei niedrigen Temperaturen, verliert es eine Spiegelebene senkrecht zur  $c$ -Achse [30, 31]. Die Herkunft der ferroelektrischen Eigenschaften ist hier lediglich in der geometrischen Veränderung begründet, die zu einer Verschiebung der Ladungsschwerpunkte führt.

Einphasige ME-Materialien existieren also, zeigen jedoch nur kleine ME-Koeffizienten und zeigen diese in der Regel auch nur bei sehr niedrigen Temperaturen. Es liegt also

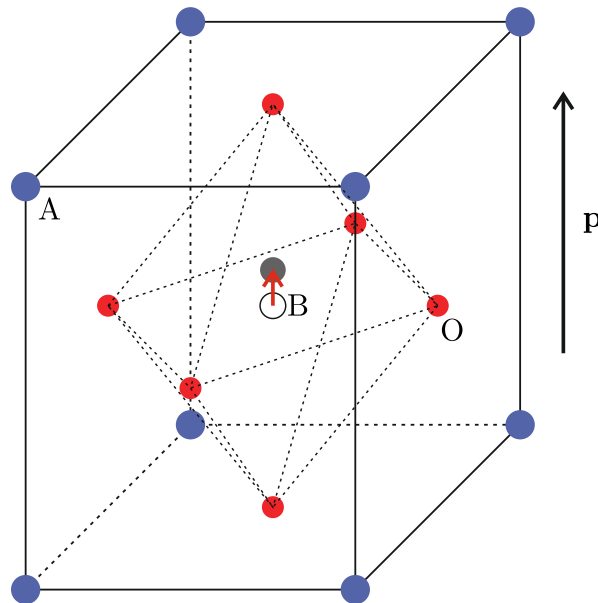


Abb. 2: Darstellung der  $ABO_3$  Perovskit Struktur. Die Verschiebung des Zentralatoms B im Zentrum des Oktaeders ist für die Polarisation  $\mathbf{p}$  verantwortlich.

nahe, anstatt eines einphasigen Materials zwei Materialien mit sehr großen Koeffizienten in ihrem entsprechenden Feld in Kompositen zu kombinieren um einen deutlich höheren ME-Effekt zu erhalten.

### 2.2.2 Magnetoelektrische Kompositmaterialien

In ME-Kompositmaterialien findet die Kopplung magnetischer und elektrischer Eigenschaften über die Deformation statt (s. Abb. 3). Es wird z.B. ein piezoelektrisches Substrat mit einer magnetostriktiven Schicht versehen. In einem externen, magnetischen Feld ( $\mathbf{H}$ ) wird die magnetostriktive Schicht magnetisiert ( $\mathbf{M}$ ) und es entsteht eine mechanische Spannung ( $\sigma$ ), die zu einer Deformation führt ( $\epsilon$ ). Diese Deformation wird an der Grenzfläche durch die elastische Kopplung in das piezoelektrische Substrat übertragen. Dieses antwortet auf die induzierte Spannung ( $\sigma$ ) mit einer Polarisation ( $\mathbf{P}$ ) und erzeugt ein messbares elektrisches Feld ( $\mathbf{E}$ ). Amorphe Nickelschichten sind so in der Lage eine elektrische Polarisation zu induzieren. Besonders viel Aufmerksamkeit erregen derartige Kompositmaterialien aber erst seit der Entdeckung der seltene Erden beinhaltenden, stark magnetostriktiven Legierungen [32].

Terfenol-D zeigt einen besonders starken magnetostriktiven Effekt. Zusammen mit Bleizirkonattitanat (PZT), einer stark piezoelektrischen Keramik, wurden hiermit die ersten sehr hohen ME-Koeffizienten gemessen [33], die diesem Gebiet in den letzten

Jahren eine besondere Aufmerksamkeit bescherten.

Obwohl Terfenol-D eine sehr hohe Sättigungsmagnetostriktion aufweist, ist es für Anwendungen mit kleinen Feldern wegen seiner hohen Permeabilität und des hohen Sättigungsfeldes nicht ideal geeignet. Formgedächtnislegierungen, wie Ni(Mn-Ga) oder

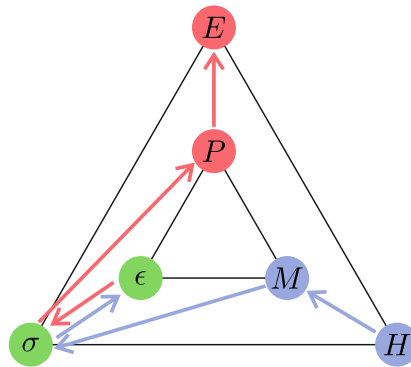


Abb. 3: ME-Kopplung im Komposit (nach [7]). Im magnetostriktiven Material (blau) erzeugt das Magnetfeld ( $\mathbf{H}$ ) ein magnetisches Moment ( $\mathbf{M}$ ). Dieses geht einher mit einer induzierten Spannung ( $\sigma$ ), die wiederum für eine Dehnung ( $\epsilon$ ) sorgt (Magnetostriktion). Die Dehnung wird an der Grenzfläche in das Piezoelektrikum übertragen, wodurch dieses wiederum verspannt wird ( $\sigma$ ). Das Ergebnis ist eine Polarisierung ( $\mathbf{P}$ ) des piezoelektrischen Materials und damit ein elektrisches Feld ( $\mathbf{E}$ ).

( $\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10}$ )<sub>78</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>10</sub> (Metglas) sind für diese Zwecke deutlich besser geeignet, da die Magnetostriktion ( $\lambda$ ) für sehr kleine Änderungen des magnetischen Feldes ( $\mathbf{H}$ ) sehr groß ist. Dies führt zu einer sehr großen Steigung in den  $\lambda - H$  Hysteresekurven.

In dieser Arbeit werden unterschiedliche magnetostriktive Materialien untersucht. Metglas ist ein wichtiger Kandidat für reale Sensoren und spielt deshalb auch im Folgenden eine wichtige Rolle. Um die Grenzflächenkopplung detailliert zu untersuchen bieten sich aber auch Materialien mit höherer Sättigungsmagnetostriktion wie FeCo an. Reine Nickelschichten lassen sich deutlich einfacher kontrolliert und sauber in *in Situ* Untersuchungen verwenden.

Ein weiteres interessantes Material ist  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO), da sich hiermit epitaktische Komposite auf ferroelektrischen Perovskitkristallen herstellen lassen. Trotz des hohen Sättigungsfeldes sind diese Systeme besonders interessant, da hier im Gegensatz zu den Kompositen mit amorphen magnetostriktiven Schichten beide Komponenten mit Röntgenstreuungsmethoden untersucht werden können. Außerdem ist auf Grund der epitaktischen Bedingungen eine besonders gute Grenzflächenkopplung zu erwarten. Komposite aus einkristallinen CFO Substraten ermöglichen durch die Gitterfehlpassung außerdem das Wachstum dünner, stark deformierter, ferroelektrischer Schichten. PZT Phasengrenzen könnten dadurch ausgenutzt werden um die Sensitivität eines realen Sensors um Größenordnungen zu verbessern [34].



Ein besonders gut geeignetes Piezoelektrikum ist das Relaxormaterial  $x(\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)-(1-x)(\text{PbTiO}_3)$  (PMN-PT). In der Nähe der morphotropischen Phasengrenze zwischen der rhomboedrischen und der tetragonalen Phase (s. Abb. 4) zeigt es einen besonders hohen piezoelektrischen Effekt ( $d_{31} = -1330 \text{ pm/V}$  [35–38]). Das einkristalline

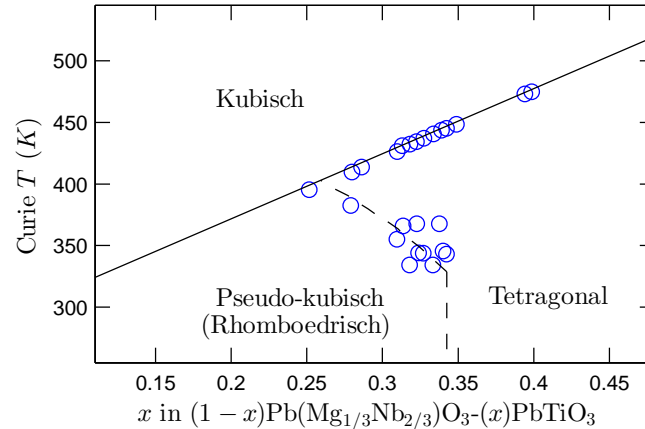


Abb. 4: PMN-PT Phasendiagramm zeigt die morphotropische Phasengrenze. (Nach [36]).

Wachstum bietet zudem beste Voraussetzungen für hoch aufgelöste Röntgenstreuntersuchungen. Die geringe Gitterfehlpassung zwischen CFO ( $a = 8,391 \text{ \AA}$  [39]) und PMN-PT ( $a = 4,02 \text{ \AA}$  [36]) erlaubt dabei das Wachstum voll epitaktischer Systeme. Komposite mit sehr hohem ME-Effekt sind streng genommen nicht zwangsläufig multiferroisch. Es gibt piezoelektrische Materialien, die nicht ferroelektrisch sind, wie z.B. AlN oder ZnO. Hier verschiebt sich der Ladungsschwerpunkt bei einer Deformation entlang der C-Achse wegen der fehlenden Spiegelsymmetrie (s. Abb. 5). Diese Positionen sind aber nicht stabil und es gibt dementsprechend auch keine spontane Polarisation wie in den Ferroelektrika. Kompositmaterialien, die aus ferromagnetischen, magnetostriktiven und klassischen nicht ferroelektrischen Piezoelektrika bestehen, können also durchaus große Effekte haben [12]. Sie stellen aber streng genommen keine Multiferroika dar.

Für die im Rahmen des SFB 855 angestrebten Magnetfeldsensoren spielt diese Tatsache keine Rolle. Wenn der ME-Effekt groß ist, handelt es sich um einen potentiell geeigneten Sensor. Wegen der fehlenden Hysterese der klassischen Piezoelektrika können sogar störende Einflüsse reduziert werden. Für mikroelektronische Bauteile z.B. in nicht flüchtigen Speicheranwendungen können sich die Anforderungen allerdings deutlich unterscheiden und die Hysterese kann zur notwendigen Eigenschaft werden.

Obwohl der piezoelektrische Effekt im ZnO ( $d_{33} = 9,93 \text{ pm/V}$  [40]) deutlich niedriger ist als im PMN-PT kann die niedrige Dielektrizitätskonstante deutliche Vorteile bei der Messung haben. Aus diesem Grunde wird ZnO in dieser Arbeit in verschiedenen Kompositen mit amorphen magnetostriktiven Schichten untersucht. Dabei liegt der Fo-

kus auf der Struktur in der (001) Ebene (s. Abb. 5 (b)). Auch InP ist eigentlich ein klassisches Piezoelektrikum. Durch die hohe Leitfähigkeit des Materials wird der Effekt

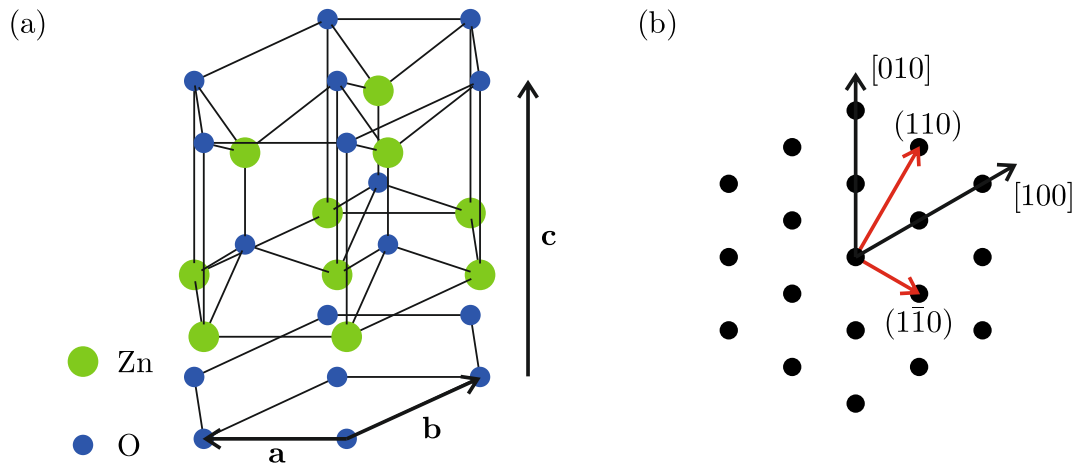


Abb. 5: (a) Hexagonale Zelle des ZnO. Durch die Asymmetrie entlang der C-Achse ist ZnO piezoelektrisch. Die Zn-terminierte Oberfläche ist unten, die O-terminierte oben. (b) Reziprokes hexagonales Gitter in der (001) Ebene und die in 5, 6 und 7.1 untersuchten Reflexe.

aber kompensiert. Erst die Dotierung mit Eisen senkt die Leitfähigkeit so weit herab, dass es sich als piezoelektrisches Material nutzen lässt [41].

Für Sensoren aus ME-Kompositmaterialien lässt sich der ME-Koeffizient für diese Strukturen als Produkt der einzelnen Eigenschaften darstellen. Es ergibt sich für die Änderung der Polarisierung als Funktion des magnetischen Feldes

$$\frac{\partial P}{\partial H} = k \frac{\partial P}{\partial \sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial H} \quad (2)$$

mit der induzierten Spannung  $\sigma$ , der Magnetostriktion  $\lambda$  und einer elastischen Kopplungskonstante  $k$ , die bisher noch weitestgehend unerforscht ist und deshalb im Fokus der strukturellen Untersuchungen dieser Arbeit steht.

Spezielle selbst verstärkende Strukturen oder auch resonante Anregungen in wechselnden Feldern können den ME-Effekt dabei noch deutlich über die aus dieser Gleichung und den Materialparametern abgeleiteten Werte ansteigen lassen [9, 14, 42].

## 2.3 Der Metall-Isolator Übergang

Wilson beschrieb bereits 1931 [43] den Einfluss der elektronischen Struktur insbesondere der Bandstruktur auf die Leitfähigkeit eines Materials. Ist das energetisch höchste Band nur teilweise gefüllt, so können sich die Elektronen frei durch das Material bewegen. Ist diese Schale vollständig gefüllt, so müssen die Elektronen erst die Bandlücke

zum nächst höheren Band überwinden, um sich durch das Material bewegen zu können. Das Material ist also ein Isolator. Bei einem Halbleiter ist die Bandlücke sehr klein und

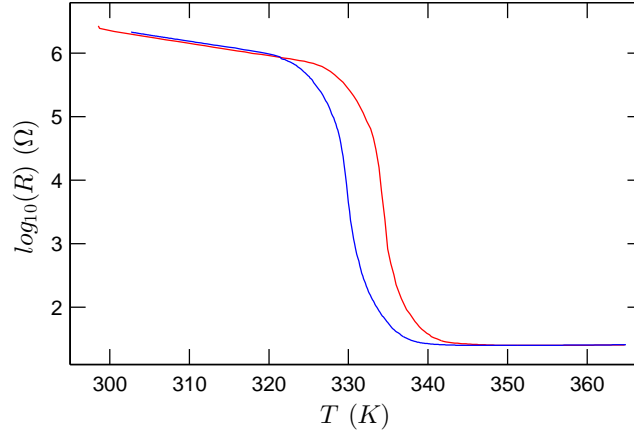


Abb. 6: Temperaturabhängiger Widerstand einer 100 nm dicken VO<sub>2</sub> Schicht.

kann durch thermische Anregung der Elektronen überwunden werden.

Nickeloxid verfügt z.B. über ein solches teilweise gefülltes Band und müsste der Ansicht von Wilson folgend ein leitendes Material sein. Genauso wie einige andere Oxide der Übergangsmetalle ist dies allerdings nicht der Fall [44].

Mott und Hubbard zeigten, dass in Materialien mit schmalen Leitungsbändern abhängig von der Gitterkonstante  $d$ , die Elektron-Elektron Wechselwirkung nicht vernachlässigt werden kann. Oberhalb einer kritischen Gitterkonstante  $d_0$  verhindert die Coulombabstoßung die freie Bewegung der Elektronen durch das Material [45–47]. Es handelt sich um einen Mott-Hubbard Isolator. Passiert ein entsprechendes Material diese Schwelle, sei es durch äußere Spannung oder durch thermische Ausdehnung, so findet ein Übergang von einer leitenden zu einer nicht leitenden Phase statt.

VO<sub>2</sub> zeigt ebenfalls einen temperaturabhängigen Metall-Isolator Übergang (s. Abb. 6). Allerdings geht dieser Phasenübergang erster Ordnung mit einer Änderung der Struktur einher. Die genaue Ursache der isolierenden Eigenschaften lässt sich daher nicht einfach im Mott-Hubbard Modell begründen [48].

Oberhalb einer kritischen Temperatur von ca. 340 K kristallisiert VO<sub>2</sub> in einer tetragonalen Struktur (P42/MNM,  $a_R = 4,5546 \text{ \AA}$ ,  $c_R = 2,8514 \text{ \AA}$  [49]), die im Folgenden als R-Struktur bezeichnet wird. Kühlt sich das Material unter den kritischen Punkt ab, so findet parallel zum Übergang vom Metall zum Isolator auch ein Übergang zu einer monoklinen Struktur statt (P21/C,  $a_{M1} = 5,743 \text{ \AA}$ ,  $b_{M1} = 4,517 \text{ \AA}$ ,  $c_{M1} = 5,375 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 122,61^\circ$  [50]). Da VO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Dotierung mit Fremdatomen noch zwei weitere monokline Strukturen aufweisen kann, wird die monokline Struktur ohne Dotierungen als M<sub>1</sub>-Struktur bezeichnet (s. Abb. 7) [17, 51].

In der tetragonalen Struktur ist jedes Vanadiumatom von einem Sauerstoffoktaeder umgeben. Beim Wechsel in die monokline Struktur verschieben sich die Vanadiumato-

me entlang der tetragonalen  $c$ -Achse abwechselnd in entgegengesetzte Richtungen (s. Abb. 8). Dadurch gibt es zwei unterschiedliche im Kristall alternierende V-V Bindungslängen. Dieser Vorgang kann auch als Entstehung einer Ladungsdichtewelle entlang der tetragonalen  $c$ -Achse verstanden werden [52].

Mit Hilfe des Kristallfeldmodells lässt sich daraus auch die Änderung der Bandstruktur erklären. Die Dimerisierung der Vanadiumatome führt zu einer energetischen Aufspal-

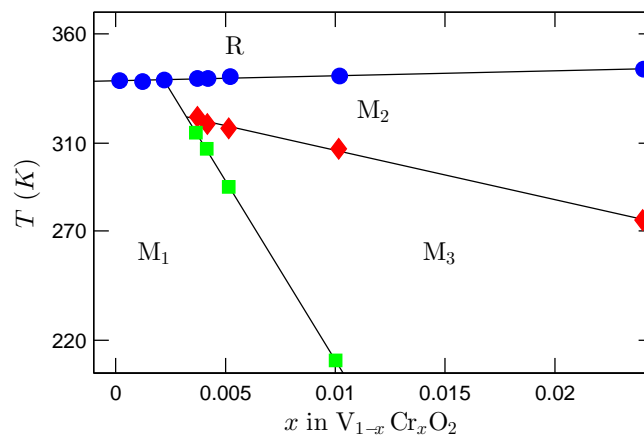


Abb. 7: Das VO<sub>2</sub> Phasendiagramm zeigt vier unterschiedliche Strukturen. Reines VO<sub>2</sub> wechselt in Abhängigkeit von der Temperatur von der M<sub>1</sub>- in die R-Phase. Nach [53]. Durch die Dotierung mit Chrom können zwei weitere monokline Phasen entstehen.

lung der teilweise gefüllten Bänder in ein bindendes niedriger Energie und ein anti-bindendes hoher Energie. Das Fermi-Niveau liegt in der Mitte der etwa 0.7 eV großen Bandlücke. Dadurch wird das Material zum Isolator [53–55].

Ähnlich zu den klassischen Mott-Hubbard Isolatoren lässt sich dieser Phasenübergang jedoch auch durch eine induzierte Dehnung auslösen [56]. Da die kritische Temperatur auch noch sehr dicht an der Raumtemperatur liegt, bietet sich die Möglichkeit eines weiteren Sensorkonzeptes neben den magnetoelektrischen Materialien.

Bringt man eine Schicht VO<sub>2</sub> auf ein magnetostriktives Substrat, so ist es möglich, die induzierte Dehnung und damit das angelegte magnetische Feld durch eine einfache Widerstandsmessung zu ermitteln. Dies ist zwar kein ME-Sensor im eigentlichen Sinne, es lässt sich aber trotzdem ein Maß für das magnetische Feld elektrisch auslesen.

Die elastische Kopplung an der Grenzfläche spielt auch bei diesem Konzept eine zentrale Rolle für die Effizienz eines Sensors. Es gibt jedoch auch noch weitere Gründe für die detaillierte strukturelle Untersuchung von Kompositen mit VO<sub>2</sub>-Schichten. Ab-

bildung 7 zeigt den Einfluss von Dotierungen auf die Struktur von  $\text{VO}_2$ . Allerdings kann auch eine mechanische Verspannung des Materials, entweder durch externe Kräfte oder durch die Gitterfehlانpassung im Komposit [57, 58], die unterschiedlichen Phasen und Phasenübergänge beeinflussen. In einem voll epitaktischen System sind dem-

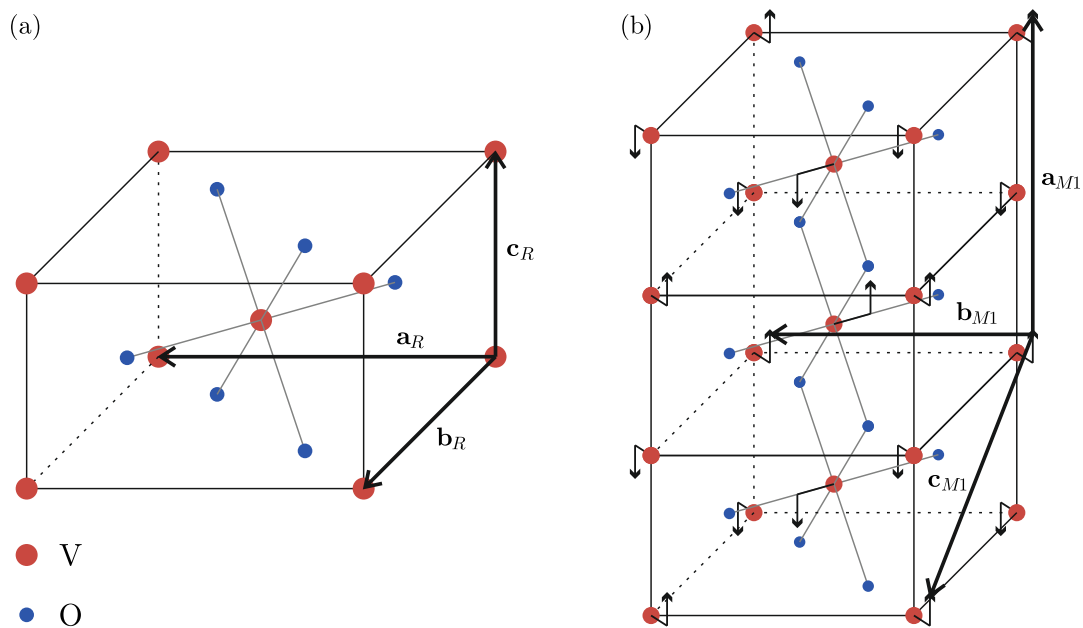


Abb. 8: Strukturänderung im  $\text{VO}_2$  beim Passieren des Metall-Isolator Überganges. Nach [53].

nach auch die Einflüsse der Wachstumsbedingungen zu berücksichtigen. Messungen des Metall-Isolator-Überganges an verschiedenen Kompositen zeigen deutlich unterschiedliche Verläufe des Widerstandes der Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur, die bisher nicht vollständig erklärt werden können [18–21].

### 3 Theorie der Röntgenstreuung

Max von Laue präsentierte 1913 die erste Kristallstrukturuntersuchung mit Röntgenstrahlung [59]. Seit dieser Zeit haben sich deutliche instrumentelle Fortschritte ergeben, durch die auch Oberflächen- oder grenzflächensensitive Röntgenstreuung bei streifendem Einfall möglich ist. Für diese Experimente ist ein monochromatischer Röntgenstrahl mit hohem Fluss, einem kleinen Querschnitt und einer geringen Divergenz notwendig. Nur so ist es möglich vergrabene Grenzflächen durch stark absorbierende Schichten hindurch zu untersuchen.

Die modernen Synchrotronstrahlungsquellen der 3. Generation sind wegen der hohen Brillianz der dort erzeugten Strahlung sehr gut für solche Anwendungen geeignet.

#### 3.1 Das reziproke Gitter

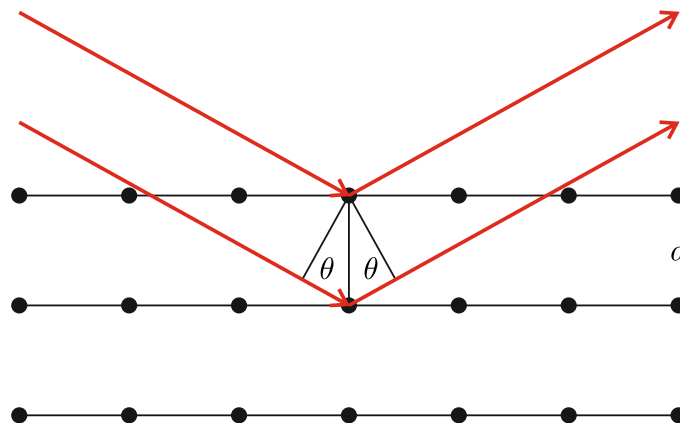


Abb. 9: Streuung an verschiedenen Netzebenen mit identischem Einfallswinkel  $\theta$ . Der Gangunterschied lässt sich direkt ablesen.

Ein Kristall besteht aus Atomen, die in einer regelmäßigen Gitterstruktur angeordnet sind. Ein solches dreidimensionales Gitter wird durch drei Basisvektoren  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  definiert. Alle äquivalenten Punkte dieses Gitters werden dann durch

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (3)$$

beschrieben, wobei es sich bei  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$  um ganze Zahlen handelt. An den äquivalenten Positionen des Gitters können sich einzelne Atome oder eine Basis mehrerer Atome befinden. Wenn ein derartiges Kristallgitter mit Röntgenstrahlung beleuchtet wird, dann wird diese an den Elektronen der Atome gestreut. Die ausfallenden Strahlen

überlagern sich in einem Interferenzmuster. Abb. 9 zeigt den Gangunterschied zweier gestreuter Röntgenstrahlen. Hieraus lässt sich direkt eine Bedingung für konstruktive

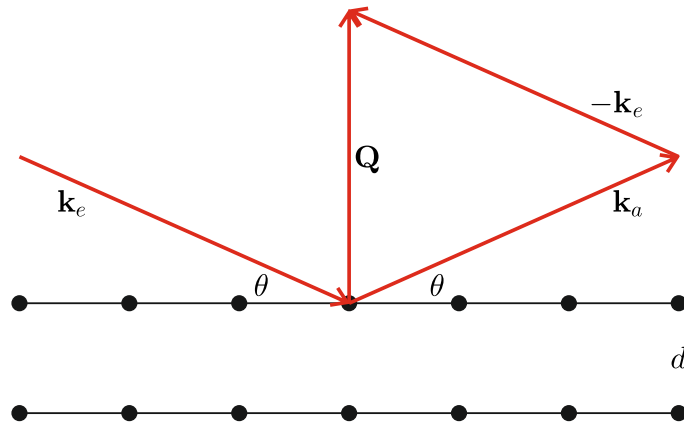


Abb. 10: Für konstruktive Interferenz muss der Streuvektor  $\mathbf{Q}$  einem reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  entsprechen.

Interferenz ableiten. Die Bragg-Gleichung [60]

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (4)$$

mit der Wellenlänge  $\lambda$ , dem Netzebenenabstand  $d$  und dem Ein- und Ausfallswinkel  $\theta$ . Max von Laue erweiterte diese Betrachtung: Der einfallende Röntgenstrahl kann als ebene Welle mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}$  beschrieben werden. Er zeigt in die Ausbreitungsrichtung der Welle. Sein Betrag ergibt sich mit der Wellenlänge  $\lambda$  zu  $|\mathbf{k}| = 2 * \pi / \lambda$ . Der einfallende Strahl wird durch  $\mathbf{k}_e$ , der austretende nach der Wechselwirkung mit den Elektronen durch  $\mathbf{k}_a$  beschrieben. Der Streuvektor oder auch der Wellenvektorübertrag wird dann zu  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_a - \mathbf{k}_e$  (s. Abb. 10). In dieser Arbeit werden ausschließlich elastische Wechselwirkungen untersucht. Damit gilt:  $|\mathbf{k}_a| = |\mathbf{k}_e|$

Die Streuvektoren bei denen konstruktive Interferenz vorliegt entsprechen den Gittervektoren  $\mathbf{G}$  des fouriertransformierten Gitters.

$$\mathbf{Q} = \mathbf{G} \quad (5)$$

Die Stärke der Reflexe an den einzelnen Positionen hängt von den streuenden Atomen und der Symmetrie der Kristallbasis ab.

$$I \propto |F|^2 = \sum_{\mathbf{r}_j} f_j(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (6)$$

$F$  ist der Strukturfaktor des Kristalls mit dem Atomformfaktor  $f_j$ , der die Streufähigkeit eines Basisatoms beschreibt und der entsprechenden Position  $\mathbf{r}_j$ . Abhängig von der

Symmetrie des Kristalls gibt es demnach auch Reflexe deren Intensität nahe 0 ist. Sie sind verboten. Abhängig von der Struktur der Basis werden Kristalle in unterschiedliche Raumgruppen eingeteilt.

### 3.2 Streuung an kleinen Kristalliten

Im Falle eines nicht perfekten Einkristalls streut der einfallende Röntgenstrahl nur mit einigen Kristallebenen, die noch perfekt zueinander ausgerichtet sind. Er streut also nur noch an den einzelnen Kristalliten. Paul Scherrer stellte als erster einen Zusammenhang zwischen der Linienbreite eines Röntgenreflexes und der Größe kleiner Kristallite her [61].

$$L = \frac{K\lambda}{FWHM \cos\theta} \quad (7)$$

Dabei ist  $L$  die Kristallgröße  $\theta$  der Einfallswinkel und  $FWHM$  die Halbwertsbreite entlang der entsprechenden kristallographischen Richtung im Bogenmaß. Scherrer ging

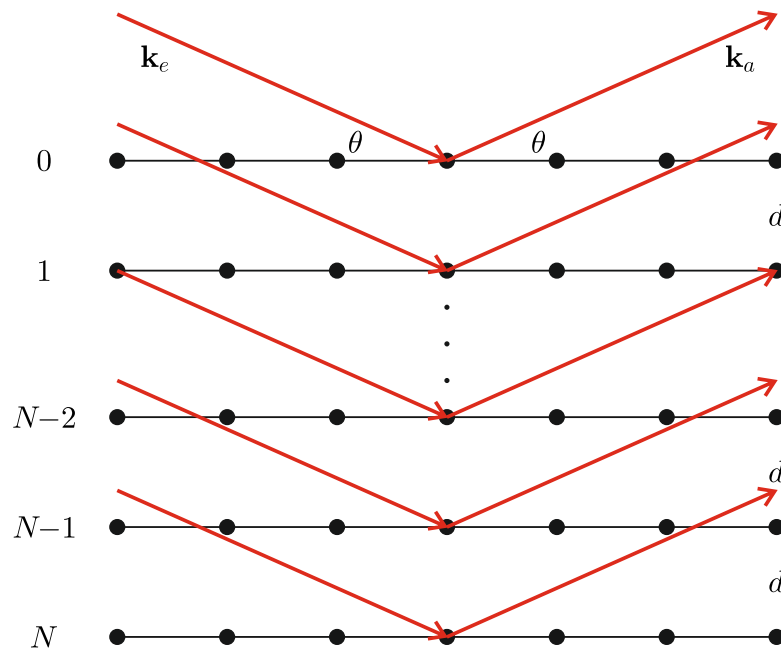


Abb. 11: Durch die geringe Größe einzelner Kristallite wird der Röntgenstrahl nur an  $N$  Netzebenen gestreut. Aus der Phasendifferenz lässt sich die Intensität ableiten.

bei seiner Berechnung von kleinen kubischen Kristalliten, einem Gaussprofil der Linien und einem vollständig kohärenten Röntgenstrahl aus. Der Parameter  $K$  war damit näherungsweise 0,94.



Bragg zeigte 1949 eine deutlich einfachere Herleitung [62], die lediglich auf optischen Prinzipien beruhte. Hierbei wurde an einem Kristall der Größe  $dN$  an  $N$  Ebenen im Abstand  $d$  gestreut (s. Abb. 11). Der Gangunterschied zwischen den einzelnen Strahlen bei konstruktiver Interferenz also bei maximaler reflektierter Intensität wird damit zu

$$\Delta l = 2d \sin \theta = n\lambda \quad (8)$$

Weicht man von dieser maximalen Intensität um einen sehr kleinen Winkel  $\theta'$  ab, so ergibt sich näherungsweise

$$\Delta l = 2d \sin(\theta + \theta') \approx n\lambda + 2\theta' d \cos \theta \quad (9)$$

Der Phasenunterschied zwischen den einzelnen Strahlen ist dann  $2\pi\Delta l/\lambda$ . Geht man von einer Amplitude  $a$  eines jeden Strahls aus, so lässt sich die reflektierte Amplitude  $A_a$  beschreiben als  $A_a = aN \times \sin(\phi/2)/(\phi/2)$  wobei  $\phi$  den Phasenunterschied zwischen dem ersten und dem  $N$ -ten Strahl darstellt [63]. Da die Intensität des reflektierten Strahls  $I_a = A_a^2$  ist, lässt sich hieraus direkt eine Bedingung für die Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Zahl der Gitterebenen  $N$  berechnen.

$$Nd = L = \frac{0.89\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (10)$$

Diese Gleichung ist mit der von Scherrer nahezu identisch. Lediglich der Parameter  $K$  unterscheidet sich. Diese Beschreibung ist allerdings unabhängig von der Form der einzelnen Kristallite. Sie wird deshalb auch bevorzugt gewählt, wenn die Form der Kristallite nicht bekannt ist oder nicht als einheitlich beschrieben werden kann [64,65]. Eine alternative Beschreibung des Zusammenhanges zwischen der Reflexbreite und der Kristallgröße ergibt sich direkt aus der Summe der an einem eindimensionalen Gitter gestreuten ebenen Wellen. Wenn der Streuvektor in die gleiche Richtung wie der Gittervektor zeigt und das Gitter aus  $N$  Gitterebenen besteht, entspricht das Interferenzbild der ausfallenden Strahlung dem Bild eines optischen Gitters mit  $N$  Spalten [66]. Damit ergibt sich für die Halbwertsbreite FWHM:

$$FWHM = \frac{q_{hkl}}{N} = \frac{2\pi}{Nd_{hkl}} = \frac{2\pi}{L_{hkl}} \quad (11)$$

$q_{hkl}$  ist dabei der Betrag des reziproken Gittervektors,  $N$  die Anzahl der Gitterebenen und  $d_{hkl}$  ist der Netzebenenabstand. Bei den in dieser Arbeit präsentierten Daten ist kein Unterschied zwischen beiden Berechnungsmethoden feststellbar. Im Folgenden wird deshalb immer das Ergebnis der Scherrer Gleichung verwendet.

### 3.3 Streuung an Oberflächen

Da es sich bei Röntgenstrahlung genauso wie bei sichtbarem Licht um eine elektromagnetische Welle handelt, sind neben der zuvor beschriebenen Streuung an Kristallen

auch Brechungseffekte an Oberflächen zu erwarten, da sich der Brechungsindex beim Übergang von einem zum anderen Medium ändert. Die einfallende Röntgenstrahlung wird im Folgenden wieder als ebene Welle des elektrischen Feldvektors

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (12)$$

beschrieben.

### 3.3.1 Röntgenreflektivität

Wenn ein homogenes Medium unter streifendem Einfall also bei sehr kleinen Einfallswinkeln mit Röntgenlicht beleuchtet wird, so wird der komplexe Brechungsindex  $n$  zu

$$n(\mathbf{r}) = 1 - \delta(\mathbf{r}) + i\beta(\mathbf{r}), \quad (13)$$

wobei  $\delta(\mathbf{r})$  die Dispersion beschreibt und  $\beta(\mathbf{r})$  die Absorption. Ist die Energie der einfallenden Strahlung nicht in der Nähe einer Absorptionskante, so ergibt sich für die optischen Konstanten

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho \quad (14)$$

und

$$\beta(\mathbf{r}) = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (15)$$

mit der Elektronendichte  $\rho$ , dem klassischen Elektronenradius  $r_e = e^2/(4\pi\epsilon_0 mc^2)$  und dem linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu$  [67]. Für Wellenlängen im Bereich der Röntgenstrahlung, z.B. die  $1,54 \text{ \AA}$  der  $CuK\alpha$  Emissionslinie, ergeben sich für  $\delta$  typischerweise Werte in der Größenordnung  $10^{-6}$ . Der Brechungsindex  $n$  ist damit kleiner als 1. Wenn  $\alpha_e$  der Einfallswinkel und  $\alpha_t$  der Winkel zwischen der Oberfläche des Mediums

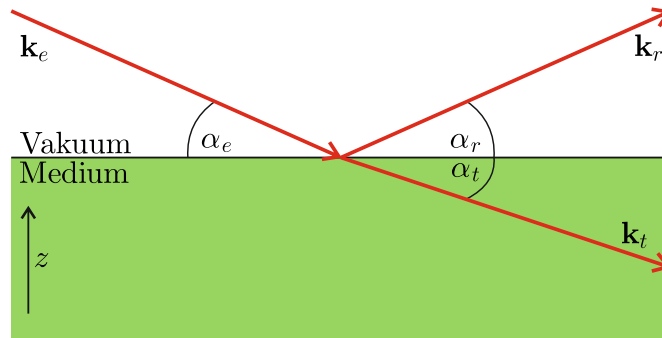


Abb. 12: Brechung an einer homogenen Grenzfläche zwischen dem Vakuum ( $N = 1$ ) und einem Medium ( $n = 1 - \delta + i\beta$ ). Die einfallende Welle  $\mathbf{k}_e$  wird an der Grenzfläche gebrochen und transmittiert ( $\mathbf{k}_t$ ) und reflektiert ( $\mathbf{k}_r$ ). Für Wellen im Bereich der Röntgenstrahlung wird die Welle zur Grenzfläche hin gebrochen ( $\alpha_t < \alpha_e = \alpha_r$ )

und der in das Medium transmittierten Welle ist (s. Abb. 12), so existiert wegen des Brechungsgesetzes

$$\cos(\alpha_e) = \cos(\alpha_t)(1 - \delta) \quad (16)$$

ein Winkel  $\alpha_c$ , bei dem der  $\alpha_t = 0$  ist. Dies ist der kritische Winkel totaler externer Reflexion. Da  $\delta$  sehr klein ist, ergibt sich für den kritischen Winkel [67]

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (17)$$

Die Amplitude des transmittierten und des reflektierten Strahles im Verhältnis zur Amplitude der einfallenden Welle lässt sich mit Hilfe der Fresnelformeln für senkrecht zur Streuebene linear polarisiertes Licht, das auf eine homogene Grenzfläche trifft, berechnen.

$$r = \frac{k_{e,z} - k_{t,z}}{k_{e,z} + k_{t,z}} \quad (18)$$

$$t = \frac{2k_{e,z}}{k_{e,z} + k_{t,z}} \quad (19)$$

$r$  ist dabei die Amplitude des reflektierten und  $t$  die des transmittierten Strahls. Da der

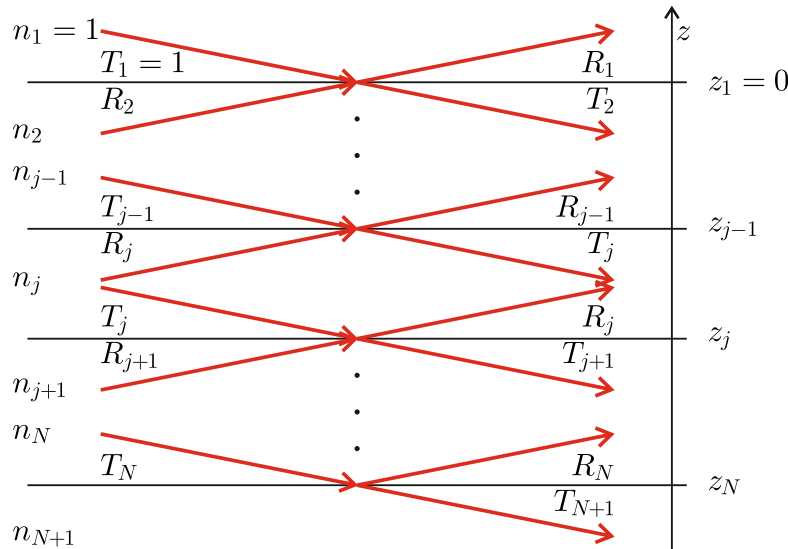


Abb. 13: Eine Welle mit der Amplitude  $T_1$  trifft auf ein Medium mit verschiedenen Brechungsindizes. An jeder virtuellen Grenzfläche findet eine Aufspaltung in den reflektierten ( $R_j$ ) und den transmittierten Teil ( $T_j$ ) statt. Die rekursive Ermittlung der Summe aller reflektierten Strahlen ergibt die Reflektierte Amplitude (nach [67]).

Brechungsindex  $n \approx 1$  gelten diese Gleichungen näherungsweise auch für parallel zur Streuebene polarisiertes Licht und damit auch für entsprechende Superpositionen [68]. Trifft eine elektromagnetische Welle auf ein Medium mit mehreren Grenzflächen, wie z. B. in Schichtsystemen, so findet diese Streuung an jeder Grenzfläche statt, die das Licht

erreicht. Die gesamte reflektierte Intensität lässt sich dann mit Hilfe eines rekursiven Parratt-Algorithmus ermitteln [69]. Fällt eine ebene Welle mit der Amplitude  $T_1$  unter dem Winkel  $\alpha_1$  auf eine Oberfläche, so wird sie mit der Amplitude  $R_1$  reflektiert und mit  $T_2$  transmittiert und trifft mit dem Winkel  $\alpha_2$  auf die nächste Grenzfläche, an der sich der Vorgang wiederholt, bis zur  $N$ -ten Grenzfläche (s. Abb. 13). Das Verhältnis

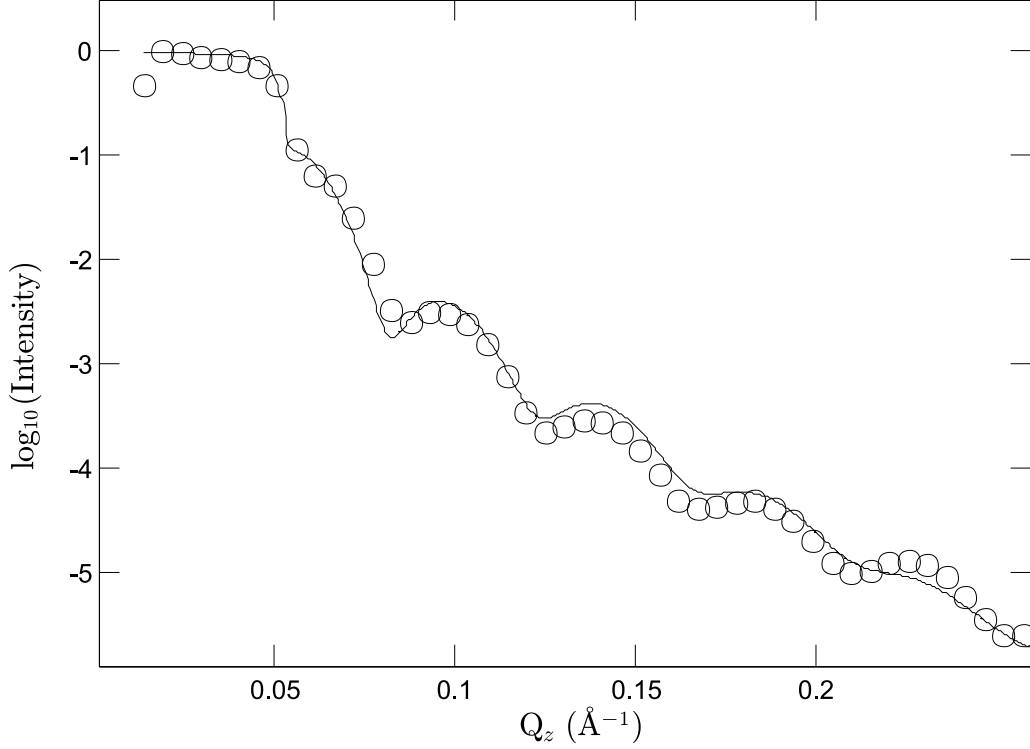


Abb. 14: Gemessene Reflektivität eines PMN-PT Substrats mit einer 14 nm CFO Schicht (Symbole) und die mit dem Parratt-Algorithmus angepasste Simulation (Linie).

der reflektierten zur transmittierten Amplitude in der Schicht  $j$  ( $X_j$ ) ergibt sich dann aus dem Verhältnis der Amplituden in der darunter liegenden Schicht  $j + 1$ .

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = e^{-2ik_{z,j}z_j} \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1}e^{2ik_{z,j+1}z_j}}{1 + r_{j,j+1}X_{j+1}e^{2ik_{z,j+1}z_j}} \quad (20)$$

mit der Fresnelformel [68]

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} \quad (21)$$

ergibt sich die reflektierte Intensität zu

$$R = |X_1|^2 \quad (22)$$

Abb. 14 zeigt die gemessene Reflektivität eines PMN-PT Substrats mit einer dünnen CFO Schicht und die angepasste Simulation der Daten, die mit Hilfe eines Matlab

Programms erzeugt wurde (s. Anh. A). Neben dem kritischen Winkel der Totalreflexion sieht man außerdem eine Oszillation, deren Oszillationslänge der Fouriertransformation der realen Schichtdicke entspricht. Die große Struktur im Realraum wird also auch bei Reflektivitätsmessungen in kleine Strukturen im reziproken Raum transformiert.

### 3.3.2 Streuung bei streifendem Einfall

Wenn ein Röntgenstrahl unter sehr kleinem Winkel auf eine Oberfläche trifft, so ist es möglich aus der Streuebene heraus Bragg Reflexe parallel zur Oberfläche zu vermessen, indem Probe und Detektor um die Winkel  $\theta$  bzw.  $2\theta$  um die Oberflächennormale rotiert werden (s. Abb. 15). Der resultierende Streuvektor ist dann nahezu parallel zur

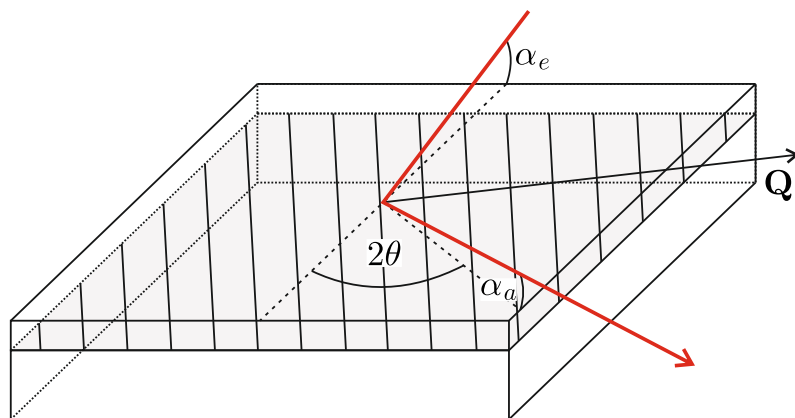


Abb. 15: Grazing Incidence Diffraction (GID) Geometrie. Ein Röntgenstrahl fällt streifend auf die zu untersuchende Ebene. Detektor und Probe werden um die Oberflächen normale gedreht, um Reflexe parallel zur Oberfläche zu vermessen.

Oberfläche. Durch Einstellen der Ein- und Austrittswinkel ( $\alpha$  und  $\beta$ ) lässt sich dabei auch die Eindringtiefe einstellen. Diese Messmethode wird Grazing Incidence Diffraction (GID) genannt.

Für die Beschreibung der reflektierten Intensität in GID Geometrie ist hauptsächlich die Brechung an Grenzflächen interessant, allerdings ändert sich auch die Absorption, wenn die ebene Welle des Röntgenlichts von einem Medium in ein anderes wechselt. Im Vakuum wird die Welle durch  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  beschrieben. Danach durch  $e^{in\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  mit dem komplexen Brechungsindex  $n$ . Setzt man diesen ein, so wird die Welle durch den folgenden Ausdruck beschrieben.

$$e^{i(1-\delta)\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-\beta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (23)$$

Der zweite Faktor beschreibt dabei den exponentiellen Abfall der Amplitude. Da die Intensität  $I = (e^{-\beta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}})^2$  ist, wird der Absorptionskoeffizient  $\mu$  zu

$$\mu = \frac{\beta\lambda}{4\pi}, \quad (24)$$

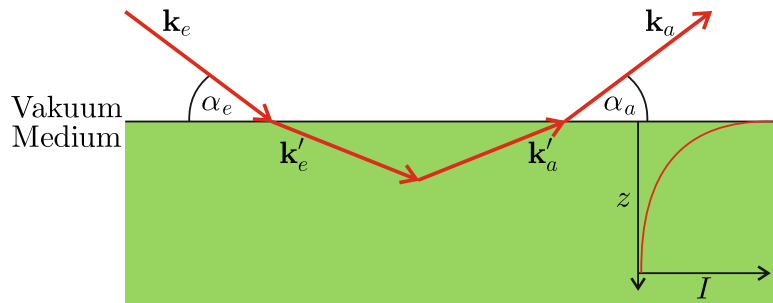


Abb. 16: Brechung an einer homogenen Grenzfläche. Die Intensität nimmt entlang der  $z$ -Achse exponentiell ab.

da  $k = 4\pi/\lambda$ . Die Eindringtiefe  $\Lambda$  in das Medium ist ähnlich wie der Absorptionskoeffizient definiert als der Abstand von der Oberfläche an dem die Intensität der Strahlung auf  $1/e$  abgefallen ist. Wichtig ist also lediglich die  $z$ -Komponente der eindringenden

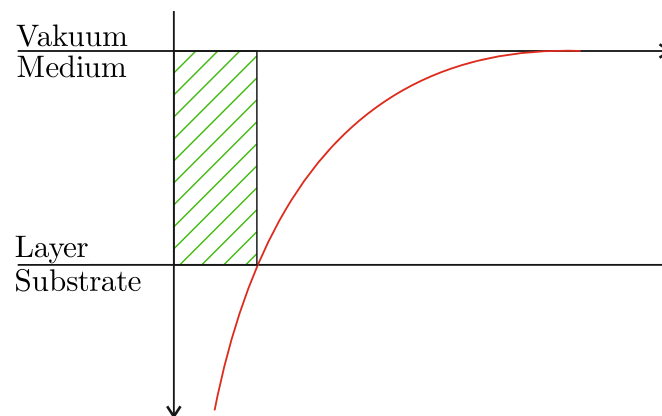


Abb. 17: Ein Teil der Intensität einer einfallenden Röntgenwelle kann eine dünne Schicht ohne Wechselwirkung passieren. Deshalb muss die Eindringtiefe bei dünnen Schichten entsprechend normiert werden.

Strahlung (s. Abb. 16).

Da lediglich die Strahlung detektiert werden kann, die auch wieder aus der Oberfläche austritt, ist für die experimentelle Beobachtung die  $z$ -Komponente des Wellenvektorübertrages entscheidend [70–72].

$$\Lambda = |\text{Im}Q'_z|^{-1} \quad (25)$$

mit

$$Q'_z = k'_{a,z} - k'_{e,z} = \frac{2\pi}{\lambda} \left( \sqrt{\sin^2\alpha_a - 2\delta + 2i\beta} + \sqrt{\sin^2\alpha_e - 2\delta + 2i\beta} \right) \quad (26)$$

Handelt es sich bei dem Medium nicht um ein Substrat mit halbunendlicher Ausdehnung sondern lediglich um eine dünne Schicht, so ist der vollständig transmittierte

Anteil für die Berechnung der Eindringtiefe uninteressant. Sie muss deshalb auf die Schichtdicke  $d$  normiert werden (s. Abb. 17). Berechnet man die integrierte Intensität des GID Reflexes mit Hilfe der Distorted Wave Born Approximation (DWBA), so lässt sich die richtige Normierung direkt ablesen [73–75]. Die Eindringtiefe in einer dünnen Schicht ist damit:

$$\Lambda_1 = \left(1 - e^{-d|ImQ'_z|}\right) |ImQ'_z|^{-1} \quad (27)$$

Im Falle einer dünnen Schicht auf einem Substrat, wie es in dieser Arbeit hauptsächlich diskutiert wird, kann die Welle die dünne Schicht durchdringen und das darunter liegende Substrat erreichen. In dem Fall ergibt sich die Eindringtiefe in der Schicht nach Gleichung 27. Die des Substrats wird wieder wie in Gleichung 25 beschrieben. Hier ist nur zu beachten, dass die Brechung von der Dispersion beider Materialien abhängt. Damit ist

$$Q''_z = k''_{a,z} - k''_{e,z} = \frac{2\pi(1 - \delta_1)}{\lambda} \left( \sqrt{\sin^2\alpha'_a - 2(\delta_2 - \delta_1) + 2i\beta_2} + \sqrt{\sin^2\alpha'_e - 2(\delta_2 - \delta_1) + 2i\beta_2} \right) \quad (28)$$

mit  $\alpha'_a = \arcsin(\sqrt{\sin^2\alpha_a - 2\delta_1})$  und  $\alpha'_e = \arcsin(\sqrt{\sin^2\alpha_e - 2\delta_1})$  (s. Abb. 18). Und die Eindringtiefe im Substrat ist

$$\Lambda_2 = |ImQ''_z|^{-1} \quad (29)$$

Die Eindringtiefe lässt sich demnach sowohl mit dem Einfallswinkel, als auch mit dem Austrittswinkel einstellen. Unterhalb des kritischen Winkels kann die Lichtwelle nicht mehr in das Medium eindringen. Trotzdem fällt die Amplitude der Welle innerhalb des Mediums sehr schnell exponentiell ab. Diesen Effekt nennt man verhinderte oder

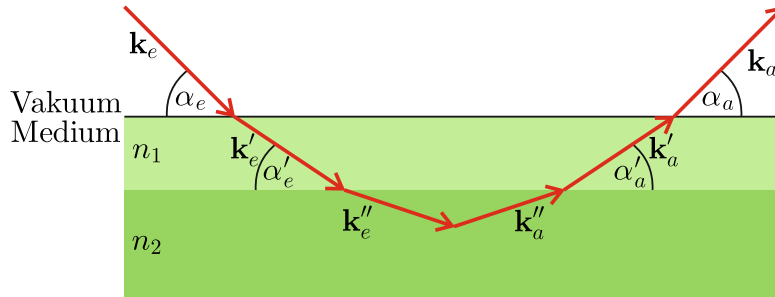


Abb. 18: Brechung an einer homogenen Grenzfläche. Die Intensität nimmt entlang der  $z$ -Achse exponentiell ab.

gestörte Totalreflexion [76] (evanescent wave). Auf diese Weise ist es möglich auch sehr kleine Eindringtiefen von wenigen  $\text{\AA}$  zu realisieren.

Wenn die Elektronendichte in der dünnen Schicht größer ist als in dem Substrat, so

lässt sich dies relativ einfach im Sinne transmittierter und gebrochener Wellen verstehen, da der kritische Winkel an der vergrabenen Grenzfläche erreicht wird, bevor der kritische Winkel der Oberfläche erreicht wird. Auf ME-Komposite aus klassischen Piezoelektrika wie ZnO und dünnen magnetischen Schichten aus Ni oder Metglas trifft dies aber nicht zu. Hier ist die Dichte der Schicht größer als die Dichte des Substrats. Es gibt demnach einen Winkelbereich unterhalb des kritischen Winkels der Oberfläche, bei dem trotzdem eine normale Welle in das Substrat transmittiert wird. Dieses Verhalten ist dem Tunneleffekt ähnlich. Die Welle trifft auf die Oberfläche, die der Potentialbarriere entspricht. Die Amplitude fällt entlang der  $z$ -Richtung exponentiell ab. Auf der Rückseite der dünnen Schicht breitet sich die Welle mit stark reduzierter Amplitude weiter aus. Sehr kleine Eindringtiefen im Substrat sind bei einer derartigen Probengeometrie deshalb nicht zu realisieren.

Es ist außerdem zu beachten, dass diese Methode nicht in der Lage ist Effekte in einer bestimmten Tiefe zu betrachten. Die austretenden Strahlen sind immer eine Integration über den beleuchteten Bereich des Mediums.

Möchte man die Gitterkonstante  $a(d)$  nur in einer bestimmten Tiefe  $d$  untersuchen, so ist dies nicht ohne weiteres möglich, da nur eine integrierte Gitterkonstante  $a_m(\Lambda)$  in Abhängigkeit von der Eindringtiefe  $\Lambda$  gemessen werden kann. Für  $a_m(\Lambda)$  ergibt sich

$$a_m(\Lambda) = \frac{\int_{\infty}^0 a(d) |e^{-\Lambda d}|^2 dd}{\int_{\infty}^0 |e^{-\Lambda d}|^2 dd} \quad (30)$$

Diese Gleichung lässt sich nicht direkt nach  $a(d)$  auflösen. Man benötigt ein Modell von  $a(d)$ , damit man entsprechende Parameter des Modells an die experimentell ermittelten Daten anpassen kann.





## 4 Experimenteller Aufbau

Da hier insbesondere feld- oder temperaturabhängige Effekte untersucht werden sollen, sind für diese speziellen Anordnungen fast immer speziell angefertigte Probenzellen notwendig, die an die entsprechenden Messplätze am Synchrotron, oder im Labor angepasst sind.

### 4.1 Messplätze

Für die meisten in dieser Arbeit gezeigten Experimente sind Messplätze mit Röntgenstrahlung einer besonders hohen Qualität und damit insbesondere einer hohen Brillanz nötig. Tiefenaufgelöste Messungen bei streifendem Einfall benötigen eine niedrige Divergenz und einen großen Fluss auf kleiner Fläche, da die projizierte Fläche der gemessenen Proben bei den niedrigen Winkeln sehr klein wird. Die generell niedrige Intensität der GID-Reflexe verschärft die Anforderungen an die Strahlgröße und die Intensität. Die niedrige Divergenz ist nötig um den Einfallswinkel mit entsprechend hoher Auflösung einzustellen. Auf Grund der großen Steigung der Eindringtiefe als Funktion des Einfallswinkels ist auch dies unerlässlich.

Diese hohe Qualität kann lediglich von modernen Synchrotronstrahlungsquellen der 3. Generation zur Verfügung gestellt werden. In diesem Fall wurden dafür PETRA III am DESY in Hamburg und die Diamond Light Source in Didcot, England genutzt.

#### 4.1.1 Beamline P08 an PETRA III, DESY

Die High-Resolution Diffraction Beamline P08 befindet sich am neuen Speicherring PETRA III am DESY in Hamburg. Mit seinem Umfang von über 2,3 km weist er

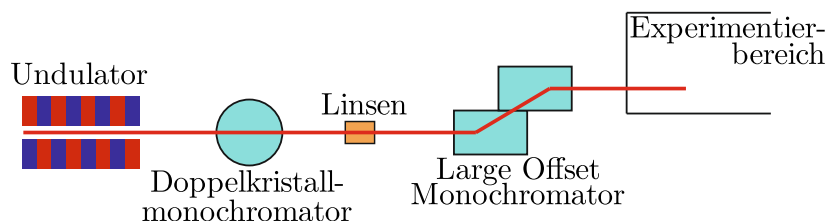


Abb. 19: Schematische Darstellung der Optik an P08, Petra III, DESY [22].

insbesondere horizontal eine extrem kleine Emittanz auf und setzt damit weltweite Maßstäbe in Bezug auf die Brillanz der dort erzeugten Strahlung. Dadurch sind hier sehr kleine Strahlgrößen zu erreichen, die trotzdem noch eine sehr kleine Divergenz aufweisen.

Die Strahlung wird durch einen 2 m langen Undulator erzeugt. In einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Doppelkristallmonochromator wird aus dem pinken Strahl eine bestimmte Energie ausgewählt. Die Breite des verwendeten Si(111) Reflexes bestimmt welche Wellenlängen den Monochromator passieren können. Einem fokussierenden Linsenwechselsystem folgt dann noch ein Large-Offset-Monochromator, der den Strahl um 1,25 m anhebt. Abhängig von der Energie geschieht dies mit Si(311) oder Si(511) Reflexen (s. Abb. 19). Diese hochindizierten Reflexe sind extrem schmal und sorgen dadurch für eine sehr hohe Energieauflösung. Die fokussierenden Linsen sind sehr weit vorn in der Beamline, wodurch sie auch bei starker Fokussierung keine hohe Divergenz erzeugen. Bei einer Energie von 8.4 keV ist die Divergenz im Fokussierenden Modus

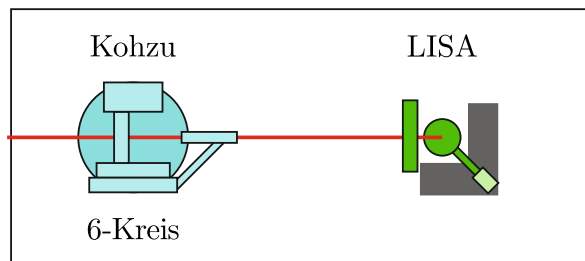


Abb. 20: Im Experimentierbereich stehen zwei Instrumente zur Verfügung. Ein konventionelles 6-Kreis Diffraktometer und der Liquid Scattering Apparatus (LISA).

lediglich  $20 \times 13 \mu\text{rad}^2$  (horizontal  $\times$  vertikal) bei einer Bandbreite der Energie von  $\Delta E/E = 2 \times 10^{-5}$  [22].

Es gibt kaum nennenswerte Unterschiede in den Strahlcharakteristika in vertikaler oder horizontaler Richtung. Dieses Verhalten ist für Synchrotronbeamlines sehr bemerkenswert und ermöglicht hochauflösende Messungen mit einer horizontalen Streugeometrie. Im Experimentierbereich stehen zwei Messplätze mit unterschiedlichen Diffraktometern zur Verfügung (s. Abb. 20).

#### 4.1.2 Kohzu 6-Kreis Messplatz

An dem ersten Messplatz bei P08 befindet sich ein konventionelles 6-Kreis Diffraktometer der Firma KOHZU. Hier können Festkörperproben auf hochpräzisen Segmenten befestigt und vermessen werden. Im wesentlichen können alle Positionen im reziproken Raum erreicht werden, so lange weder die Probe selbst, noch Teile des Diffraktometers den Röntgenstrahl blockieren. Die geschlossene Eulerwiege ist dabei als mögliches Hindernis zu nennen. Sie ermöglicht aber sehr präzise und stabile Probenbewegungen.

Die Auswahl der Röntgendetektoren ist sehr vielseitig. Von einem NaI-Szintillationsdetektor bis zur hochauflösenden CCD kann alles an dem sehr robusten Detektorarm befestigt

werden.

### 4.1.3 Liquid Interfaces Scattering Apparatus (LISA)

Die zweite Experimentierstation der Liquid Interface Scattering Apparatus (LISA) ist speziell auf flüssige Proben konzipiert, da diese ungewöhnliche Anforderungen an Röntgendiffraktometer stellen. Bei gewöhnlichen 2-, 4- oder 6-Kreis Diffraktometern ist der einfallende Strahl unbeweglich. Die Kreise bewegen lediglich die Probe und die Detektoren um den Strahl herum. Dies führt bei flüssigen Proben unweigerlich zu Problemen, da sie sich immer wieder nach dem Lot ausrichten. Eine Rotation, wie bei festen Proben ist nicht möglich.

LISA umgeht dieses Problem mit Hilfe des so genannten Strahlkipper (s. Abb. 21). Dieser besteht aus einem Si(111) und einem Si(220) Kristall. Der erste Kristall reflek-

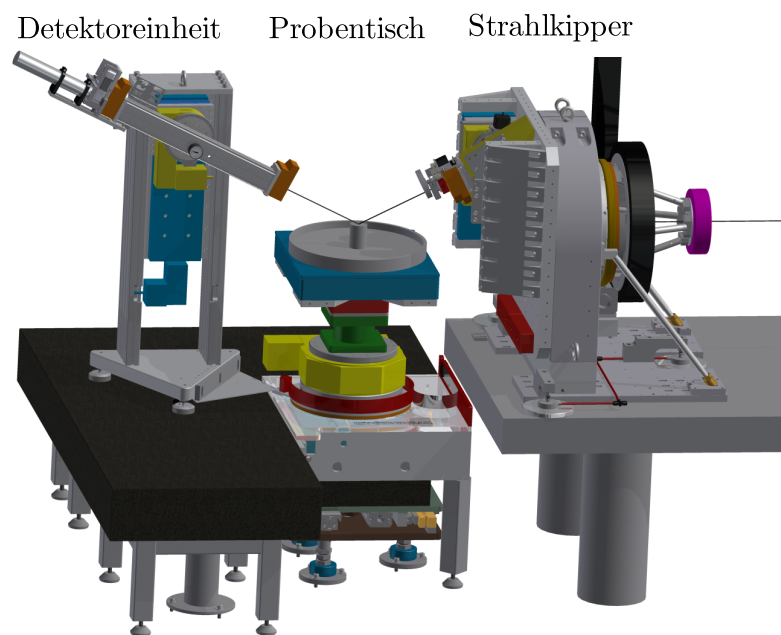


Abb. 21: Das LISA Diffraktometer besteht aus drei mechanisch entkoppelten Teilen, dem Strahlkipper, dem Probentisch und der Detektoreinheit.

tiert den Röntgenstrahl nach oben, der zweite wirft ihn wieder zurück. Da die Kristalle unterschiedlich indiziert sind und der Reflex des zweiten Kristalls einen größeren Bragg Winkel aufweist, wird der Strahl nicht nur parallel versetzt, sondern wird auf den projizierten Verlauf des Primärstrahls zurückgeworfen (s. Abb. 22). Platziert man an der Stelle an der sich die beiden Strahlen schneiden eine flüssige Probe, so erhält man einen Einfallswinkel, der größer als 0 ist [77, 78].

Dieses System aus zwei Kristallen ist auf einem hochpräzisen Luftlager befestigt, dass

um den Primärstrahl herum rotiert. Die Braggbedingung bleibt für die Kristalle also während der Rotation erhalten. Jedoch ändert sich der Einfallswinkel. Die Probe kann dabei vollständig still stehen.

LISA besteht neben dem Strahlkipper noch aus zwei weiteren Komponenten, dem Proben­tisch und dem Detektorarm (s. Abb. 21). Alle drei sind mechanisch entkoppelt, um die Übertragung von Schwingungen zu vermeiden. Der Proben­tisch kann wie der Detektorarm auch um die vertikale Achse rotieren. Der Detektorarm kann aber zusätzlich auch noch im Winkel zur Probe eingestellt werden, um bestimmte Ausfallswinkel zu bestimmen.

Diese Winkeleinstellung kann nur in Verbindung mit dem MYTHEN 1K Pixel Detektor verwendet werden. Es handelt sich dabei um einen sehr kompakten 1-dimensionalen Detektor, der auch einzelne Photonen zählen kann. 2-dimensionale Detektoren stehen in Form einer Roper Scientific CCD und einem einzelnen Photonen zählenden EIGER 1M zur Verfügung. Die mehrdimensionalen Detektoren wurden in den hier beschriebenen Experimenten nicht gekippt.

Obwohl im Rahmen dieser Arbeit keine flüssigen Proben untersucht wurden, ist die Geometrie des LISA Diffraktometers hervorragend für GID Untersuchungen mit großen und schweren Probenumgebungen geeignet. Da oberhalb des Proben­tisches keine wei-

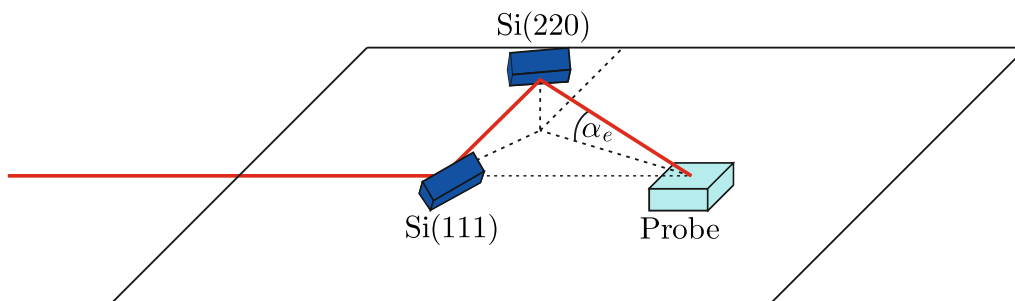


Abb. 22: Der Lisa Strahlkipper rotiert die beiden unterschiedlich indizierten Kristalle um den Röntgenstrahl. Der Strahl wird dabei auf die Probe mit verschiedenen Einfallswinkeln zurückgeworfen.

teren Bauteile sind, können große Lasten in das Diffraktometer gehängt werden, ohne die Funktionalität zu beeinträchtigen. Die horizontale Streugeometrie benötigt außerdem keine vertikalen Rotationen und damit auch keine Lastwechsel. Der Einfallswinkel lässt sich sehr präzise mit dem Strahlkipper einstellen und der Detektor rotiert mit konstantem Ausfallswinkel. Es sind demnach auch nur wenige Motoren nötig, um Oberflächenreflexe zu vermessen.

LISA ist also nicht nur ein Flüssigkeitsdiffraktometer. Es ist auch ein sehr gut geeignetes Schwerlastdiffraktometer für GID Untersuchungen. Da dies allerdings nur in der horizontalen Streugeometrie möglich ist, sind hier die besonderen Eigenschaften von

PETRA II und P08 sehr wichtig (s. 4.1.1).

#### 4.1.4 I16 an der Diamond Light Source

Die Röntgenquelle der Beamline I16 an der Diamond Light Source ist ebenfalls ein Undulator [79]. Darauf folgen ein Doppelkristallmonochromator und zwei fokussierende Spiegel (s. Abb. 23). I16 ist speziell für Materialwissenschaften und magnetische Streu-

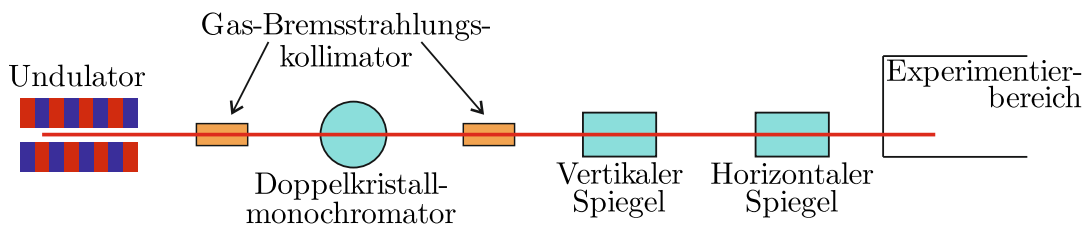


Abb. 23: Beamline-Lay-out von I16 an der Diamond Light Source. Ein Doppelkristall Monochromator und mehrere kollimierende Elemente liefern einen hoch brillanten Röntgenstrahl.

ung ausgelegt. Es stehen dementsprechend verschiedene Magneten zur Verfügung, um Proben in wechselnden magnetischen Feldern zu untersuchen.

Als Diffraktometer steht hier ein 6-Achsen Kappa Diffraktometer von Newport zur Verfügung [80]. Die Positionierungspräzision ist minimal schlechter als bei Diffraktometern mit einer geschlossenen Eulerwiege. Dafür ist der gesamte reziproke Raum erreichbar ohne, dass das Diffraktometer selbst einige Bereiche verdeckt. Auch weitere Peripherie, wie z.B. große Magnete, lässt sich deutlich einfacher in die Nähe der Probe bringen.

Um die Detektorauflösung zu maximieren, kann hier auch ein Si Channel Cut mit drei Reflexionen als Analysator verwendet werden.

#### 4.1.5 BM28/XMaS an der European Synchrotron Radiation Facility

An BM28 an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) wird die Röntgenstrahlung durch einen Ablenkmagneten erzeugt [81]. Dadurch ist die energetische Bandbreite und die Divergenz der Strahlung insbesondere in der horizontalen Ebene deutlich höher als an den Undulatorquellen. Mit einem Doppelkristallmonochromator und einem fokussierenden Spiegel kann eine bestimmte Energie gewählt und die Divergenz reduziert werden, sodass die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente durchgeführt werden konnten.

Da dieser Messplatz speziell für magnetische Streuung ausgelegt ist, stehen hier verschiedene Magnete für die Experimente zur Verfügung. Es können sogar Felder von

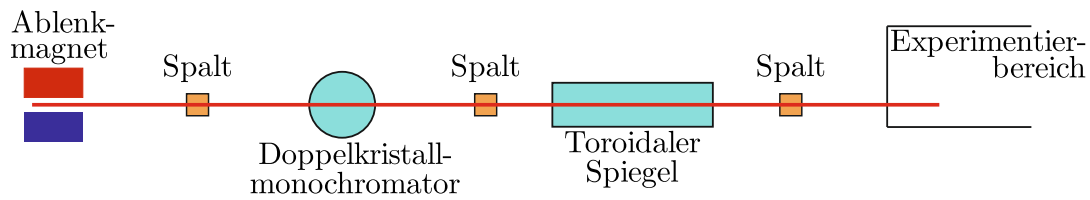


Abb. 24: Beamlinelayout von BM28 an der ESRF. Ein Doppelkristallmonochromator und ein fokussierender Spiegel liefern die Strahlung für das Experiment.

mehreren Tesla mit supraleitenden Magneten erzeugt werden. Dies ist insbesondere für die härteren magnetischen Materialien interessant.

Die zu untersuchende Probe wird an BM28 auf einem konventionellen 6-Kreis-Diffraktometer befestigt.

#### 4.1.6 Four circle high REsolution Diffractometer (FRED)

Das Four circle high REsolution Diffractometer (FRED) ist eine Laborquelle, die zusätzlich für nicht oberflächensensitive Messungen genutzt wurde. Es handelt sich dabei

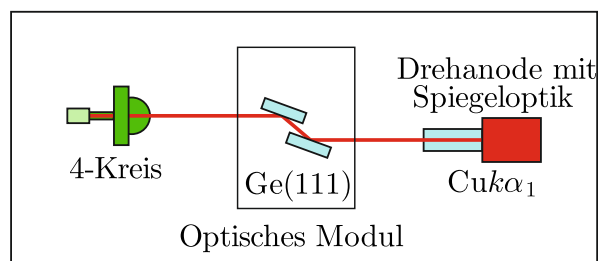


Abb. 25: Die Laborquelle FRED nutzt einen kollimierenden Multilagenspiegel und ein flexibles optisches Element um zwischen guter Auflösung und hohem Fluss wählen zu können.

um eine Mikrofokus-Drehanoden-Röntgenquelle der Firma Rigaku. Das Anodenmaterial ist Kupfer.

Die Röntgenstrahlung verlässt das Anodengehäuse noch mit einer sehr großen spektralen Breite. Bestehend aus dem Bremsstrahlungsspektrum und den im entsprechenden Bereich vorhandenen Emissionslinien. Das Röntgenlicht wird dann in einem Doppelspiegel in zwei Richtungen kollimiert und monochromatisiert. Die Mitte des Spektrums bildet dann die  $\text{Cu-}k\alpha$  Linie. Direkt hinter dem Spiegel ist das Spektrum aber noch relativ breit und enthält noch merkbare Anteile der  $k\beta$  Linie. Deshalb ist ein weiteres optisches Modul vorgesehen. Hier kann für sehr hochauflösende Messungen ein Modul

mit zwei Silizium Chanel Cuts in Bartels Anordnung eingesetzt werden [82]. In diesem Fall ist wirklich nur noch  $\text{Cu-}k\alpha_1$  zu sehen.

Ein Germanium Doppelkristall steht als Kompromiss zur Verfügung (s. Abb. 25).  $k\beta$  ist in diesem Fall zwar gut unterdrückt,  $K\alpha_2$  kann aber durchaus noch sichtbar sein. Dafür erhält man mit dieser Anordnung einen deutlich höheren Fluss. Dies ist notwendig, um auch sehr dünne Schichten von schlechterer Qualität messen zu können.

Die Proben werden auf einem konventionellen Huber 4-Kreis Diffraktometer befestigt. Als Detektor stehen Punktdetektoren mit einem Silizium Chanel Cut als Analysator und ein Mythen 1K 1-D Detektor zur Verfügung.

## 4.2 Probenzellen

### 4.2.1 *In Situ* Bedampfungskammer für magnetische Schichten

Für die Durchführung von *in situ* Streuexperimenten als Funktion der Dicke dünner Schichten wird eine Wachstumskammer benötigt, die direkt am Messplatz Material

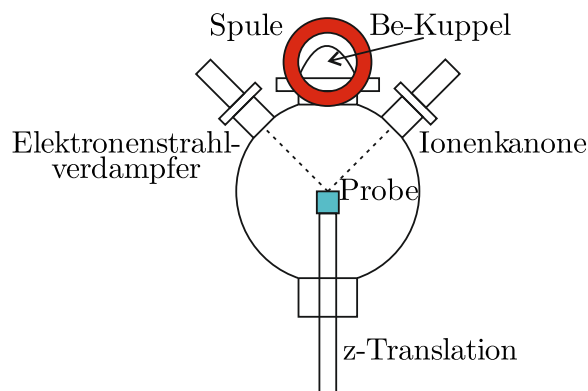


Abb. 26: Planungsentwurf für eine UHV Kammer für *in Situ* Abscheideexperimente. Die Probe wechselt zwischen der Bedampfungs- und Reinigungsposition im Zentrum der Kammer (entspricht der Darstellung) und der Messposition innerhalb der Be-Kuppel.

abscheiden kann. Diese wurde im Rahmen dieser Arbeit von mir entworfen und aufgebaut.

Die Abscheidung von magnetischen Metallen setzt dabei ein gutes Vakuum voraus. Die Beschichtung mit einem reinen Metall ist technisch auch mit sehr hoher Reinheit möglich, deshalb sollten Drücke im Bereich des Ultrahochvakuums ( $< 10^{-7}$  mBar) erreicht werden, da sonst Verschmutzungen auf Grund des Restgases zu erwarten sind. Diese Kammer sollte zwei Stationen beinhalten. Eine zur Säuberung und Beschichtung der



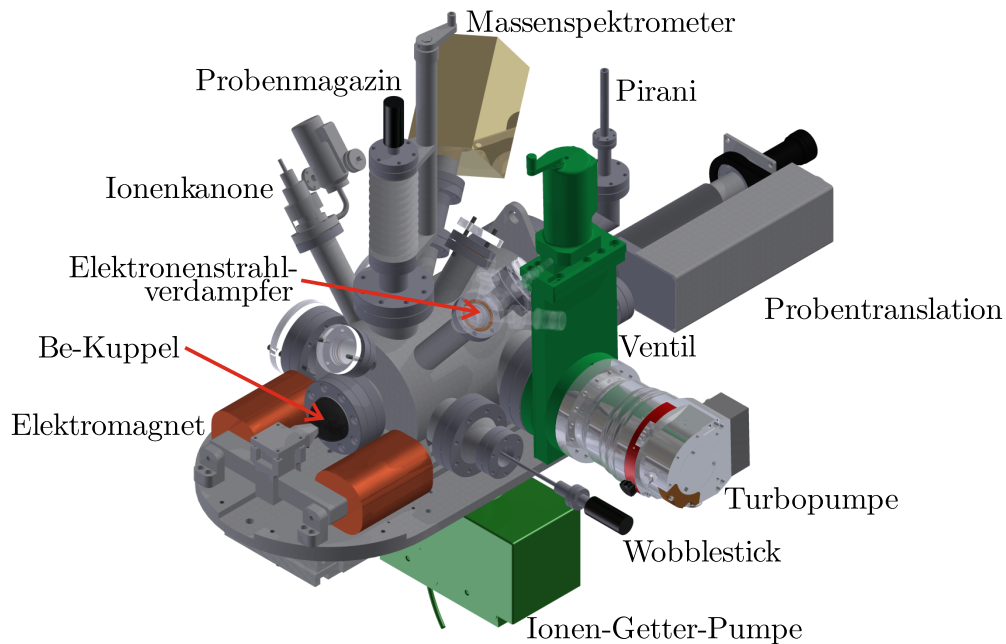


Abb. 27: UHV Kammer für *in Situ* Abscheideexperimente mit einem Elektronenstrahlverdampfer. Ein Probenmagazin steht zusätzlich zur Verfügung.

Proben und eine für die darauf folgenden Röntgenexperimente (s. Abb. 26). Da UHV Kammern aus Edelstahl bestehen, benötigt diese Kammer ein Fenster, durch das die Röntgenstrahlung in die Kammer eindringen und wieder austreten kann. Dies gewährleistet eine Berylliumkuppel, die an einer DN63CF-Flange befestigt ist.

Abbildung 27 zeigt einen CAD Entwurf dieser Kammer. Für die Erzeugung des Vakuums wird eine Turbomolekularpumpe verwendet. Da die gesamte Kammer während der Röntgenmessungen bewegt wird, muss die Turbopumpe wegen der großen Drehzahl von  $1000\text{ Hz}$  während der Messungen abgeschaltet werden. Deshalb lässt sie sich mit einem Ventil von der Kammer abkoppeln. Vorher wird die Aufrechterhaltung des Vakuums von einer Starcell Ionen Getter Pumpe übernommen.

Die Probe wird entlang der Hauptachse der Kammer von der Bedampfungsposition zur Messposition in die Be-Kuppel mit der Probentranslation gebracht. Zur Reinigung der Probenoberfläche steht eine Ionenkanone zur Verfügung. Hiermit können Ar-Ionen in Richtung der Oberfläche beschleunigt werden. Wenn sie auf der Oberfläche einschlagen, lösen sie Material ab. Da Starcell Ionenpumpen nur sehr begrenzt in der Lage sind Edelgase abzuführen, muss für den Reinigungsprozess immer die Turbopumpe eingekoppelt werden.

Zur Abscheidung sehr reiner Metalle steht ein Elektronenstrahlverdampfer zur Verfügung. Hier werden Elektronen auf die Spitze eines metallischen Stabes beschleunigt. Beim Auftreffen geben sie ihre Energie in Form von Wärme ab. Da die Wärme im UHV nicht ballistisch abgegeben werden kann, heizt sich der Stab immer weiter auf, bis das

Metall schließlich schmilzt. Es bildet sich ein Tropfen an der Spitze des Stabes, von dem das Metall abdampft, um beim Erreichen der Probenoberfläche dort zu kondensieren. Auf Grund eines wassergekühlten Kühlkörpers, der den metallischen Stab umgibt, sind diese Abscheideprozesse bei einem Druck im Bereich von  $10^{-9}$  *mBar* möglich. Der Probenhalter basiert auf einem bereits bewährten Keil/Schublade System (s. Abb. 28) [83]. Die Proben werden auf einem Keil montiert und in der Kammer eingebaut. Mit Hilfe eines Wobblesticks können die Keile dann im Vakuum transportiert und in

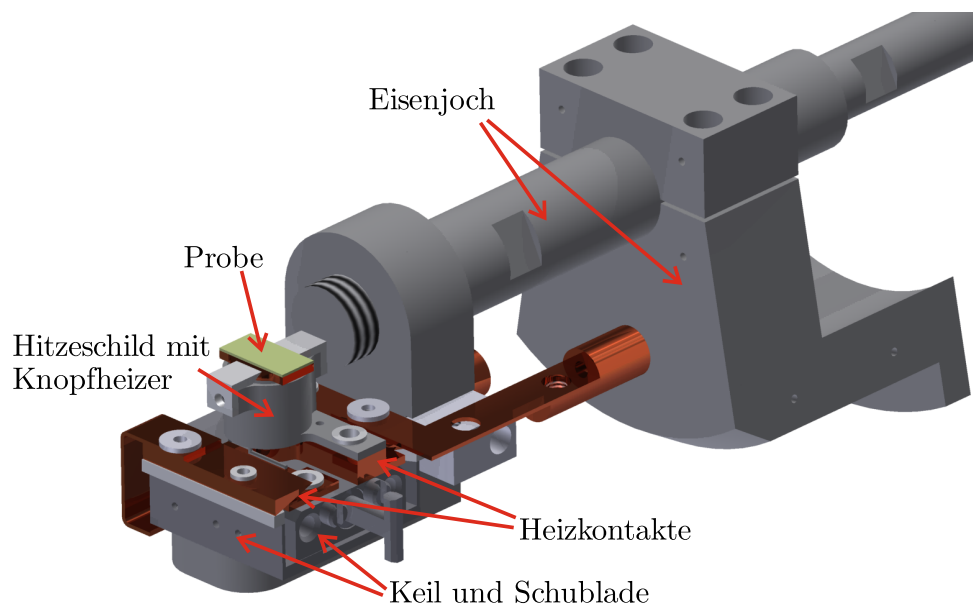


Abb. 28: In Vakuum Probenhaltersystem. Der Keil kann mit Hilfe des Wobblesticks aus der Schublade entfernt und als Ganzes transferiert werden. Der geschirmte Knopfheizer erreicht Temperaturen über  $500^{\circ}\text{C}$ . Das Eisenjoch leitet das von außen angelegte Magnetfeld durch die Kammer zur Probe.

unterschiedliche Schubladen geschraubt werden. Auf dem Keil in Abbildung 28 befindet sich zusätzlich noch ein Knopfheizer innerhalb eines Hitzeschildes aus Tantal, der über die Kupferkontakte kontaktiert werden kann. Auf diese Weise lassen sich Proben auf über  $500^{\circ}\text{C}$  heizen. Die Proben selbst werden dabei mit Indium auf eine dünne Kupferplatte gelötet, die auf den Knopfheizer geklemmt wird.

Um mehrere Proben, ohne Öffnung des Vakuums verwenden zu können, befindet sich ein Probenmagazin an der Kammer (s. Abb. 27). Diese Magazin beinhaltet eine Teleskopfunktionalität, um die Bauhöhe zu beschränken (s. Abb. 29). Die Schubladen für die unterschiedlichen Proben sind auf einer Edelstahlplatte befestigt. Diese wird von einer speziell angefertigten Kupferdichtung an einer Rotation gehindert. Bei Drehung der Rotationsdurchführung läuft die die Platte auf einer Welle in das Innere der Kammer. Sowie sie am Ende angekommen ist, kann man die z-Translation für weiter 10 *cm*

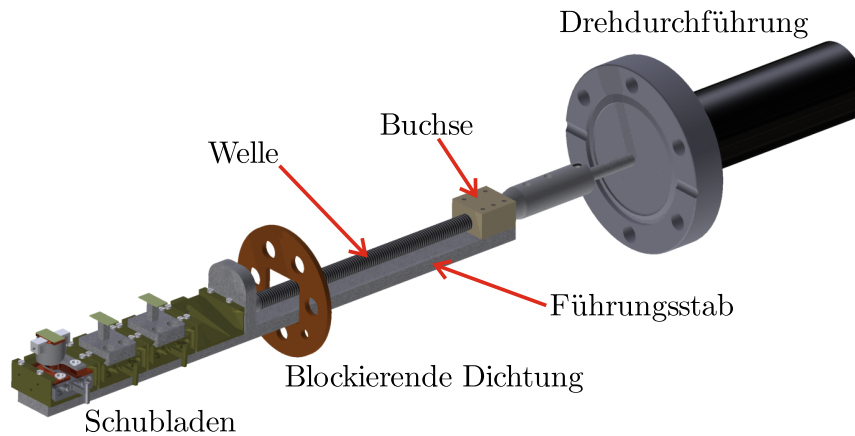


Abb. 29: Probenmagazin mit Teleskopfunktion. Die Dichtung hindert den Führungsstab daran der Rotation der Drehdurchführung zu folgen. In der Folge läuft die Buchse die Welle hinab bis zum Anschlag.

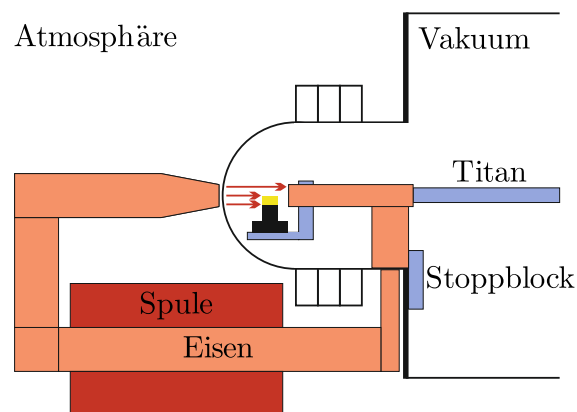


Abb. 30: Das Magnetfeld wird außerhalb der Kammer erzeugt und durch die Kammerwand hindurch zur Probe geführt. Weitere Bauteile in der Nähe sind aus Titan um eine Störung des Feldes zu vermeiden. Der Stoppblock ist am Eisenjoch befestigt und verhindert eine Beschädigung der Be-Kuppel durch den Probenhalter.

nutzen. Jetzt ist außerdem die Rotation nicht mehr blockiert und die Drehdurchführung kann die Platte im Zentrum der Kammer entsprechend rotieren.

Nachdem die Probe in die Be-Kuppel für die Röntgenmessung translatiert wurde, lässt sich außerdem ein Magnetfeld entlang der Kammerachse anlegen. Dafür muss das magnetische Feld durch die Kammerwand hindurch in die UHV-Kammer geführt werden (s. Abb. 30). Der vordere Teil der Kammer ist aus diesem Grund aus nicht magnetischem Edelstahl 1.4404 gefertigt, damit das Magnetfeld nicht von den umliegenden Materialien gestört wird. Die Anschlussflansch zwischen Be-Kuppel und Kammer und

die Drehflansch der Kuppel selbst sind aus 1.4429 Edelstahl gefertigt.

Mit diesem Aufbau lassen sich Felder von mehr als  $50\text{ mT}$  erreichen. Die volle Leistungsfähigkeit des Aufbaus hängt jedoch von der Qualität der verwendeten Spulen ab und konnte deshalb noch nicht vollständig ausgereizt werden.

Zur Überprüfung des Vakuums befindet sich außerdem eine Piranii Messröhre, eine Ionisationsröhre und ein Quadrupol-Massenspektrometer in der Kammer.

Die Kammer wiegt insgesamt ca.  $120\text{ kg}$ . Deshalb ist das LISA-Diffraktometer (s. 4.1.3) mit seinen Schwerlastfähigkeiten als Messplatz sehr gut geeignet. Hierfür wird die Kammer mit Federn an einem Deckenkran befestigt. Ein am Kran befestigter Aus-

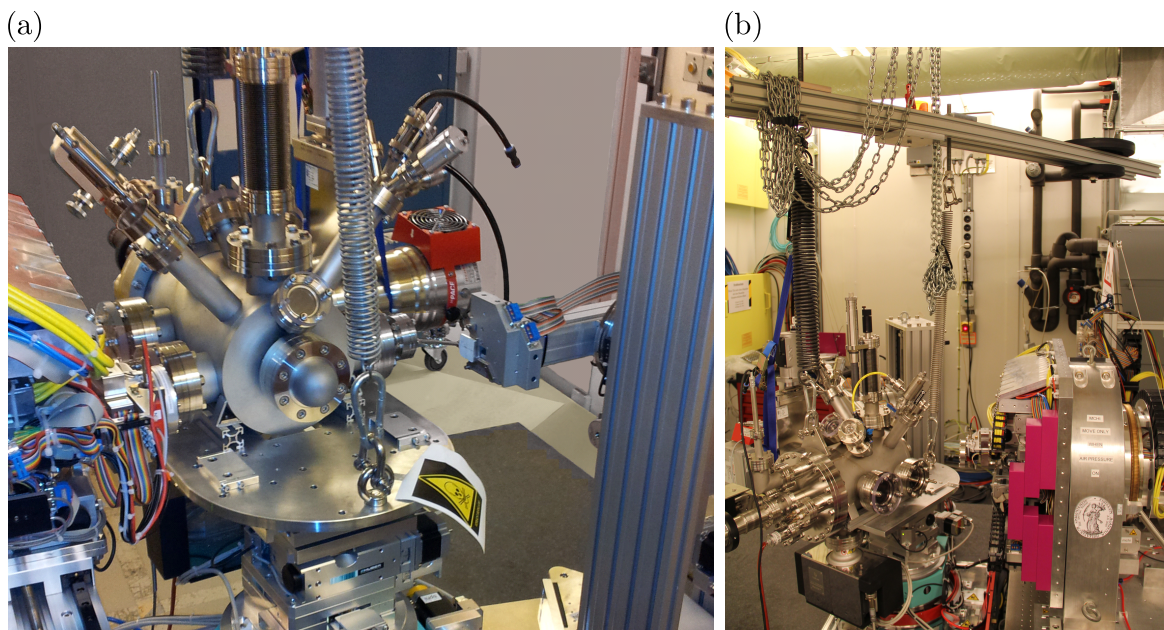


Abb. 31: (a) Die UHV-Kammer auf dem LISA-Probentisch mit dem Strahlkipper links und der Detektoreinheit rechts. (b) Ein Ausleger mit Gegengewicht wird an der Decke befestigt, um den Schwerpunkt des Aufbaus in der Rotationsachse des Probentisches zu zentrieren. Die Kammer selbst hängt an Federn um Bewegungen mit kleinen Kräften zu ermöglichen.

leger zentriert den Schwerpunkt mit Gegengewichten. Die Federn bleiben während der gesamten Messung auf Spannung (s. Abb. 31). Ein Huber Zweikreissegment mit einer maximalen zentralen Belastbarkeit von  $50\text{ kg}$  ist damit in der Lage die Kammer um wenige Grad zu rotieren, um die Oberflächennormale der Proben nach dem Lot auszurichten. Dies ist notwendig, damit sich der Einfallswinkel, der vom LISA-Strahlkipper eingestellt wird, bei der Rotation der Probe nicht ändert.

Die Kammer wurde nachträglich um ein UHV taugliches Magnetron erweitert. Hierfür musste das Probenmagazin weichen (s. Abb. 32). Das Magnetron ist notwendig, um Legierungen abzuscheiden, wodurch auch die Materialien mit besonders großer Ma-

gnetostriktion (z. B. Metglas oder Terfenol-D) verwendet werden können. Beim Elektronenstrahlverdampfen verdampft zuerst das Material mit dem niedrigsten Schmelzpunkt. Dadurch ist es nicht möglich die Stöchiometrie des abgeschiedenen Materials zu kontrollieren. Dies ist bei der Beschichtung mit dem Magnetron anders, da es sich um einen ballistischen Prozess handelt. Zwar entspricht die Zusammensetzung auf dem Substrat nach der Abscheidung wegen der unterschiedlichen Wahrscheinlichkeit unterschiedlicher Atome, auf der Oberfläche haften zu bleiben, nicht zwangsläufig der des Targets, aber die Zusammensetzung bleibt über den Prozess konstant und kann gegebenenfalls durch eine veränderte Zusammensetzung des Targets korrigiert werden. Der

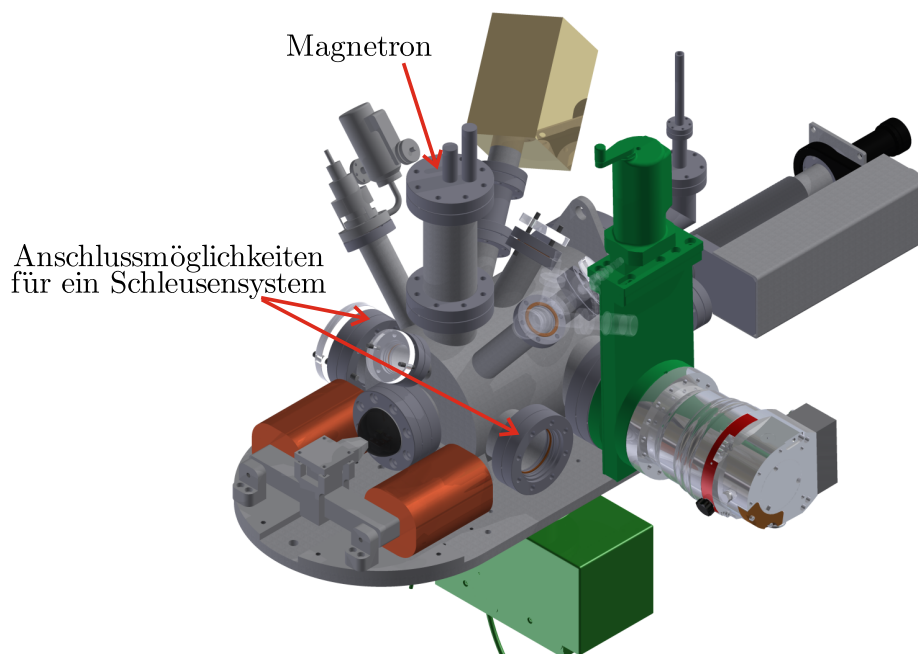


Abb. 32: UHV Depositionskammer ausgestattet mit einem Magnetron. Das Probenmagazin muss dafür weichen. Anschlüsse für ein Schleusensystem sind vorhanden

Elektronenstrahlverdampfer kann weiterhin einfache Metalle abscheiden und ermöglicht dadurch z. B. das Aufdampfen von Chromschuttschichten, um eine Oxidation bei nachfolgenden *ex Situ* Untersuchungen zu vermeiden.

Grundsätzlich erreicht die Kammer in der Version mit dem Magnetron den gleichen Basisdruck, Drücke unterhalb von  $10^{-8}$  mBar erhöhen allerdings kaum noch die Reinheit. Das Magnetron benötigt einen Argon Druck von ca.  $1 \times 10^{-8}$  mBar zur Zündung. Selbst bei gut gespülten Gaszuleitungssystemen und 6.0 Gasen liegen Partialdrücke der Verunreinigungen bei  $10^{-8}$  bis  $10^{-7}$  mBar.

Für den schnellen Wechsel der Proben lässt die Konstruktion der Kammer den Einsatz eines Schleusensystems zu (s. Abb. 32).



### 4.2.2 Hochspannungszelle

Neben dem Einfluss des magnetischen Feldes auf magnetische Schichten und in der Folge auf piezoelektrische Substrate soll hier auch der inverse Effekt untersucht werden. Dafür wurde von mir eine Zelle entwickelt, in der gefahrlos sehr hohe Spannungen

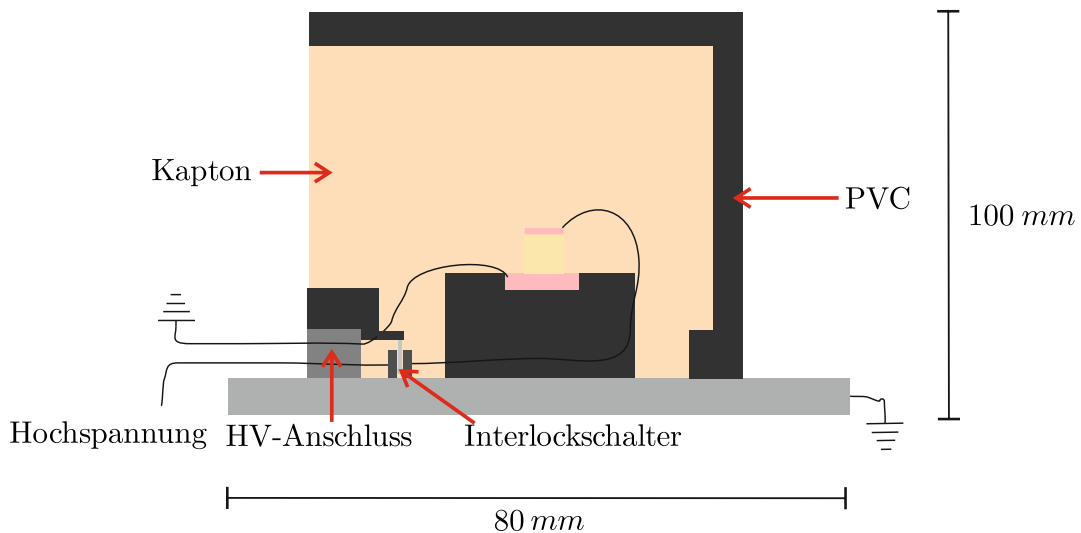


Abb. 33: Planungsentwurf für eine Hochspannungszelle, die gegen unbeabsichtigte Berührungen geschützt ist. Ein Interlockschalter schaltet die Hochspannung bei Entfernung des Berührungsschutzes ab.

an dünnen Substraten angelegt werden können. Für derartige Zellen müssen besondere Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden. Insbesondere muss der Bereich, in dem die Hochspannung anliegt, vor einer versehentlichen Berührung mit einer Kappe geschützt werden. Zusätzlich muss das Abnehmen der Kappe die Hochspannung automatisch abschalten, sodass auch bei Arbeiten an der Probe kein ungewollter Kontakt mit der Hochspannung auftritt (s. Abb. 33).

Die für das 6-Kreis Diffraktometer an P08 (s. 4.1.1) entworfene Hochspannungszelle besteht aus einer Aluminium Grundplatte und einer darauf befestigten PVC-Säule, in die ein Block aus Kupfer geklemmt wird. Dieser Block ist mit einer Gewindebohrung versehen und stellt den Hochspannungskontakt dar. Eine Probe kann darauf mit Silberleitkleber befestigt werden. Ein zweiter dünner isolierter Draht wird mit der Masse verbunden und oben auf die Probe geklebt. Der Anschluss an das Netzgerät findet mit einem Geschirmten SHV-Stecker und Kabel statt.

Über die Probensäule wird ein PVC-Gerüst geschraubt, das mit Kapton beklebt ist, um einen ungewollten Kontakt zu verhindern. An dieser Kappe befindet sich eine Schraube, die einen elektronischen Schalter auslöst, sowie sie fest auf der Grundplatte aufliegt (s. Abb. 34).

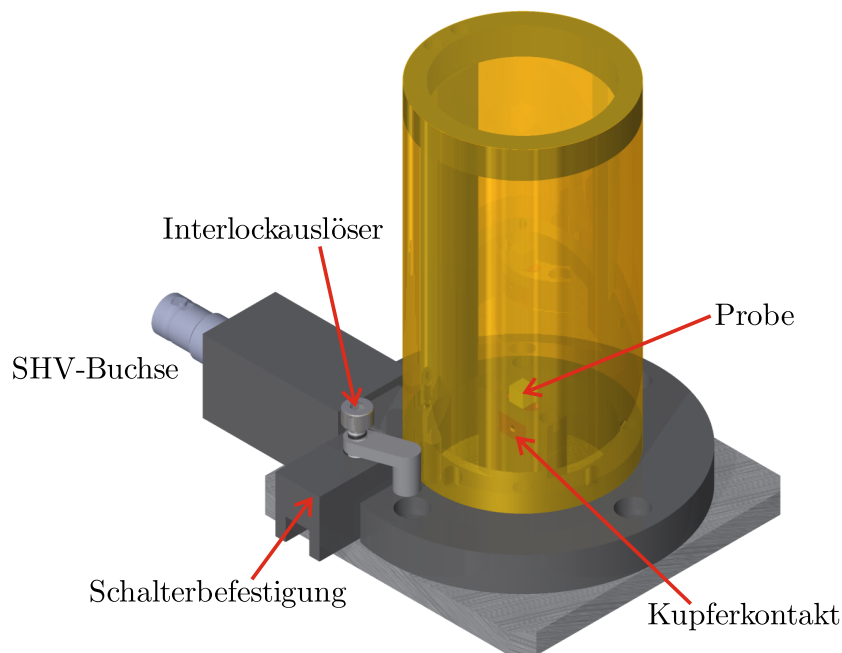


Abb. 34: Hochspannungszelle mit Abdeckung. Die Schraube löst einen Schalter in einem PVC Gehäuse aus. Dadurch wird die Hochspannung freigegeben.

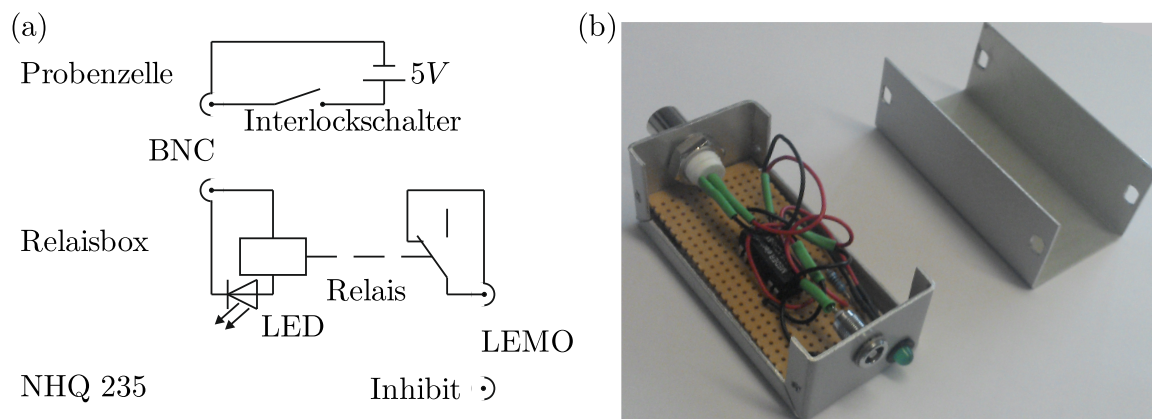


Abb. 35: (a) Schaltbild des Interlocks. Bei geschlossenem Interlockschalter (s. Abb. 34) wird das Relais geschaltet und öffnet den Stromkreis an der LEMO Buchse. Der Inhibit Anschluss des NHQ 235 gibt dann die Hochspannung frei. Die LED leuchtet bei freigegebener Hochspannung. (b) Foto der Relaisbox.

Um die Sicherheit der Zelle zu gewährleisten ist man auf ein entsprechend intelligentes Netzgerät angewiesen. Das Iseg NHQ-235 verfügt über einen Inhibit Eingang. Wenn dieser Eingang kurzgeschlossen wird, schaltet sich der Hochspannungsausgang ab. Dieses Verhalten ist eigentlich nicht ideal, da sich die Quelle im Zweifelsfall (z. B. bei

einem Kabelbruch) abschalten sollte. Deshalb wurde eine Box mit einem Relais entworfen (s. Abb. 35), welches normalerweise geschlossen ist. Verbindet man diese Box mit Hilfe eines sehr kurzen Kabels mit dem Inhibit Eingang des Netzgerätes, so ist der Spannungsausgang deaktiviert. Gleichzeitig ist die Fehleranfälligkeit eines sehr kurzen Kabels sehr gering.

Auf der anderen Seite der Box befindet sich ein BNC-Anschluss. Legt man hier 5 V an, so wird das Relais geöffnet. Diese 5 V Leitung durchläuft einen elektronischen Schalter, der von der Kappe geschlossen wird. Dadurch kann die Spannung nur bei geschlossener Kappe angelegt und Unfälle vermieden werden.

### 4.2.3 Temperaturregelung

Die verwendete Zelle zur präzisen Regelung der Proben temperatur für die Untersuchung temperaturgetriebener Metall-Isolator Übergänge ist von der Keil Konstruktion in 4.2.1 abgeleitet. Es wird der gleiche Knopfheizer (HeatWaveLabs, 101136  $\varnothing 0,32''$   $1200^{\circ}\text{C}$  UHV Button Heater) mit dem entsprechenden Hitzeschild, den Kupferklemmen und -kontakten verwendet. Allerdings ist der Kupferblock, auf den die Probe

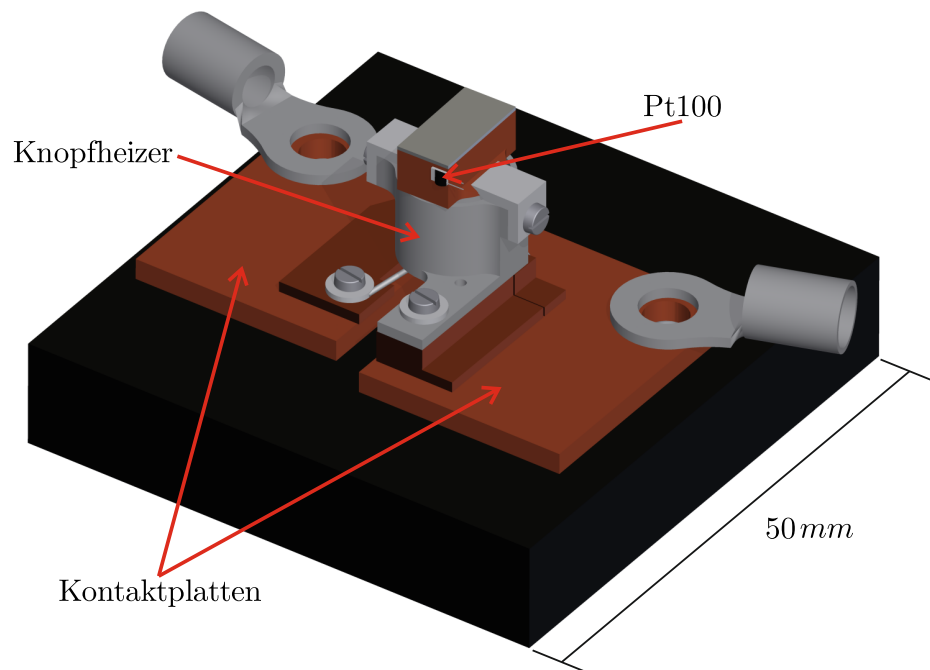


Abb. 36: Probenhalter zur präzisen Einstellung der Temperatur. Der Knopfheizer und die Befestigung des Heizers ist identisch mit der UHV Version (s. 4.2.1).

gelötet wird, deutlich dicker, um hier ein PT100 Thermoelement mit einem silberhaltigen Epoxidharz anzukleben.



Um den Probenhalter thermisch zu isolieren, wird er auf eine PVC-Grundplatte befestigt. Trotzdem sind die erreichbaren Temperaturen an Luft deutlich niedriger als im UHV. Der Heizer mit seinem Widerstand von  $1 \Omega$  erreicht bei maximal  $2 A$  lediglich  $75^\circ C$ .

Die Temperaturregelung findet dabei mit einem Lakeshore 340 Temperaturcontroller statt.

## 5 Direkte Messung der feldinduzierten Dehnung in magnetoelektrischen Grenzflächen mit GID

Die größten Sensitivitäten magnetoelektrischer Magnetfeldsensoren werden zur Zeit mit Kompositmaterialien aus einer magnetostriktiven und einer piezoelektrischen Komponente erreicht. Dabei können Felder im Pikoteslabereich detektiert werden [84, 85]. Für die Anwendung als Magnetfeldsensor ist dabei die starke Antwort des Materials auf eine kleine Änderung der Ausgangsbedingungen wichtig. Die Sättigungsmagnetostraktion spielt auf Grund der sehr kleinen biomagnetischen Felder für neuartige Sensoren keine Rolle.  $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$  (Metglas) ist ein magnetostriktives Material, dass diese Vorgaben sehr gut erfüllt. Die Sättigungsmagnetostraktion liegt lediglich bei  $\lambda \approx 6 \times 10^{-5}$  [12]. Auf Grund der sehr geringen Permeabilität und des sehr kleinen Sättigungsfeldes [9] ist die Steigung der Dehnung als Funktion des Feldes allerdings ausgesprochen hoch.

Die höchsten zur Zeit bekannten piezoelektrischen Koeffizienten weisen bleibasierte Keramiken auf z.B. PZT. Diese haben allerdings auch eine relativ hohe dielektrische Konstante. Wenn die Ausleselektronik eines Sensors die entstehende Spannung messen soll, ist dies aber nachteilig, da in diesem Fall hauptsächlich das Verhältnis  $d/\epsilon$  wichtig ist. Eine kleine Dielektrizitätskonstante ist deshalb genauso wichtig, wie eine hohe piezoelektrische Konstante.

ZnO und AlN sind auf Grund ihrer sehr kleinen Dielektrizitätskonstanten interessante Kandidaten als piezoelektrische Komponente. Komposite aus AlN und Metglas haben bereits gezeigt, dass sie einen außerordentlich hohen magnetoelektrischen Effekt aufweisen [12]. ZnO ist AlN sehr ähnlich und hat ebenfalls eine Wurtzitstruktur. Außerdem sind Einkristalle in sehr guter Qualität einfach zu erhalten.

Obwohl derartige Systeme in vielen aktuellen Publikationen untersucht werden [12–14, 16, 86], gibt es bisher keine direkten Untersuchungen der an der Grenzfläche transferierten Dehnung von der magnetostriktiven in die piezoelektrische Komponente. Es werden lediglich indirekte Messungen wie die Messung des ME Effektes oder die Messung der Auslenkung eines langen, einseitig beschichteten Biegebalkens durchgeführt. Hierbei kann die Größe der Auslenkung mit einem kapazitiven Messsystem oder mit Hilfe eines reflektierten Lasers bestimmt werden [15]. All diese Messmethoden setzen eine Modellierung des untersuchten Systems und die genau Kenntnis der elastischen Konstanten voraus. Grundlegende physikalische Effekte, die zu Änderungen dieser Voraussetzungen führen können, bleiben dadurch zwangsläufig verborgen.

Das folgende Manuskript, das in Applied Physics Letters publiziert wurde, zeigt die direkte Messung, der an einer ME-Grenzfläche im Piezoelektrikum induzierten Dehnung in einem ZnO/Metglas-Komposit in GID-Geometrie (s. 3.3.2). Dadurch kann die induzierte Dehnung direkt an der Grenzfläche mit kleiner Eindringtiefe bestimmt werden. Die Messungen wurden mit Hilfe der hoch brillanten Röntgenstrahlung von I16

an der Diamond Light Source möglich (s. 4.1.4). Die ZnO Einkristalle wurden vor dem Experiment mit Hilfe eines Magnetrons mit amorphem Metglas beschichtet (H. Greve in der Arbeitsgruppe von E. Quandt an der Technischen Fakultät).



## Direct measurements of field-induced strain at magnetolectric interfaces by grazing incidence x-ray diffraction

M. Abes,<sup>1</sup> C. T. Koops,<sup>1</sup> S. B. Hrkac,<sup>1</sup> H. Greve,<sup>2</sup> E. Quandt,<sup>2</sup> S. P. Collins,<sup>3</sup> B. M. Murphy,<sup>1</sup> and O. M. Magnussen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Experimental and Applied Physics, University of Kiel, 24098 Kiel, Germany

<sup>2</sup>Institute for Materials Science, University of Kiel, 24143 Kiel, Germany

<sup>3</sup>Diamond Light Source, Diamond House, Harwell Science and Innovation Campus, Didcot, Oxford OX11 0DE, United Kingdom

(Received 14 August 2012; accepted 6 December 2012; published online 8 January 2013)

The magnetic field induced strain at the interface of a magnetolectric composite, consisting of a ZnO(001) piezoelectric substrate and an amorphous  $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$  magnetostrictive layer, was directly determined by grazing incidence X-ray diffraction. Upon applying a magnetic field along the [110] direction, the ZnO single crystal is under tensile strain in [110] direction and compressive strain in [1-10] direction, in agreement with the magnetostriction in the  $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$  layer. At room temperature, the saturation strain along [1-10] of about  $3 \times 10^{-5}$  is close to the saturation magnetostriction of the film measured with the cantilever bending technique. © 2013 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4773358>]

For biomedical applications such as magnetoencephalography (MEG) and magnetocardiography (MCG), highly sensitive sensors are needed to detect the very weak magnetic field variations emitting from biological currents. Currently, superconducting quantum interference devices (SQUIDs) are used for such measurements, but the need for liquid helium cooling strongly limits their applicability.<sup>1</sup> Magnetolectric (ME) sensors are solid-state devices that are currently being investigated intensely as future alternatives.<sup>2</sup> ME sensors are passive, highly miniaturizable devices, operate at room temperature, and have shown high sensitivity down to the Picotesla range.<sup>2,3</sup> These devices are composites of magnetostrictive and piezoelectric materials, in which the mechanical deformation of the magnetostrictive component by an applied magnetic field is transferred to the piezoelectric component, inducing in the latter an electrical polarization which can be measured as a piezoelectric voltage. The ME composites transduce the magnetic field energy into electric field energy or vice versa via elastic coupling between the magnetostrictive and piezoelectric components.

The ME effect is a product property of the magnetostrictive properties, the piezoelectric properties, the geometry, the elastic properties, and the mechanical coupling at the interface. While the bulk properties and geometric effects are well understood,<sup>4-6</sup> information on the coupling on the atomic scale at the interface, i.e., on the transfer of strain from the magnetostrictive into the piezoelectric component, is still missing. In current studies, information on the magnetic field induced strain is usually obtained by indirect measurements such as macroscopic changes in the sample shape (e.g., the bending of cantilevers). This analysis requires detailed modeling of the entire ME system and relies heavily on various assumptions on the homogeneity of the geometric and material properties as well as the precise values of the magnetostrictive, piezoelectric, and elastic parameters. For the latter, bulk parameters are typically used in the model, which are not necessarily valid for thin films, multilayers, and nanocomposites. These problems may be

partially responsible for the wide range of coupling coefficients given in the literature. At present, direct measurements of the induced strain in magnetolectric composites under an applied magnetic field, which would provide a possible solution to these problems, have not been reported. This imposes serious limitations on our understanding of the ME effect and the optimization of these systems.

In this work, we demonstrate that the magnetic field induced strain at interfaces in ME composites can be directly measured on the atomic scale by grazing-incidence diffraction (GID),<sup>7,8</sup> using the high-resolution and high intensity X-ray beam provided by third-generation synchrotron sources. These studies were performed *in situ* in magnetic fields for composites consisting of a thin amorphous magnetostrictive  $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$  (Metglas) film deposited on a single crystal ZnO substrate. Although the magnetic field-induced deformation of the ZnO crystal lattice is very small (magnetostriction of Metglas  $\lambda \approx 6 \times 10^{-5}$ ),<sup>9</sup> it is shown to be measurable due to the very high quality of the ZnO single crystal and the high resolution X-ray source.  $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$  based composites have shown the highest ME coefficients for low field applications due to their high permeability and low saturation field.<sup>6</sup> In combination with wurtzite type piezoelectric materials, such as ZnO and AlN, highly sensitive ME sensors have been produced. For example, composites of AlN and  $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$  layers fabricated by magnetron sputtering on Si cantilevers exhibit the highest ME coefficients reported to date.<sup>9</sup> Hence, composites of these materials are particularly interesting systems for in depth studies.

ZnO single crystals (Crystec GmbH) of 0.2 mm thickness and  $5 \times 10 \text{ mm}^2$  lateral dimensions were used. On the mechanically polished ZnO(001)-Zn surface, which has a residual roughness of 0.5 nm according to X-ray reflectivity measurements,  $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$  thin films of 200 nm thickness were deposited by magnetron sputtering in a magnetic bias field of 10 mT. The bias field induces a magnetic easy axis along the ZnO [1-10] direction. After deposition,

the films were annealed for 20 min at 530 K in a magnetic field of 250 mT, applied along the ZnO [1-10] direction to enhance the magnetostriction and the magnetic anisotropy.

The magnetic properties of these samples were characterized by vibrating sample magnetometry (VSM). The magnetostriction was characterized using the cantilever bending technique, where the strain is determined from the bending of the sample in the magnetic field,<sup>10</sup> using a  $10 \times 2 \times 0.2 \text{ mm}^3$  ZnO cantilever covered with a  $1.5 \mu\text{m}$   $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$  film.

The GID experiments were carried out at the I16 undulator beamline of the Diamond Light Source at an energy of 7 keV using a 6-circle kappa diffractometer and an avalanche photodiode detector (APD). Using a Si (311) double crystal analyzer positioned between the detector and the sample, a very high  $q$ -resolution of about  $2 \times 10^{-5}$  was obtained. Crystallographic indexing was carried out with respect to the conventional hexagonal unit cell of the ZnO wurtzite structure with  $c = 5.205 \text{ \AA}$  and  $a = 3.250 \text{ \AA}$ .<sup>11</sup> GID studies of the ZnO crystal structure were performed employing the geometry illustrated in Figure 1(a). The incidence beam ( $k_o$  in Figure 1) impinges on the sample surface under an angle  $\alpha_i = 0.37^\circ$ , which corresponds to the critical angle of the Metglas-air interface at the used photon energy. The corresponding penetration depth of the X-ray beam into the ZnO substrate is 30 nm.<sup>12</sup> Hence, only the ZnO structure near the interface is probed. At this depth, the diffracted intensity of X-rays at the interface is calculated to be about 1% of the primary X-ray beam. Due to attenuation by the Metglas layer, the X-ray intensity is further reduced. After optimization of the resolution and the sample alignment, a flux of

about  $10^4$  photons/s at Bragg reflections could be obtained in the experiments, which is sufficient for collecting experimental data with good counting statistics.

In-plane ZnO Bragg reflections were measured at detector angles  $\alpha_f = \alpha_i = 0.37^\circ$  with respect to the sample surface, i.e., with the scattering vector  $q = k_f - k_o$  almost perfectly within the surface plane. The external magnetic field was applied along [110] direction. Consequently, measurements of the changes in the (hh0) and (h-h0) Bragg reflection positions in the presence of a magnetic field provide the induced strain parallel and perpendicular to the field direction, respectively (see Figures 1(b) and 1(c)).

Figure 2(a) shows the normalized magnetic hysteresis loops of the sample for the magnetic easy axis oriented along the [1-10] direction. The case where the magnetization is along the [110] direction is characteristic for a magnetic hard axis with a saturation magnetic field of 2 mT. The magnetoelastic coupling  $b$  of the film as a function of the magnetic field applied along the [110] direction (Figure 2(b)), estimated from measurements by the cantilever method, likewise saturates at 2 mT with a saturation value of  $b_s \approx 3 \text{ MPa}$ . In these experiments,  $b$  was calculated using Young's modulus and Poisson's ratio of a typical bulk ZnO crystal of  $E_s = 160 \text{ GPa}$  and  $\nu_s = 0.3$ , respectively.<sup>13</sup> Then the saturation magnetostriction along the [110] direction  $\lambda_{[110]}$ , which is inversely proportional to  $b$  via the Young's modulus ( $E_f$ ) and Poisson's ratio of the film ( $\nu_f$ ), is deduced assuming  $E_f = 105 \text{ GPa}$  (Ref. 14) and  $\nu_f = 0.33$  for the  $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$  film.<sup>15</sup> We noticed that the Young's modulus and Poisson's ratio cannot be reliably measured for thin films.  $\lambda_{[110]}$  is found to be about  $= 4 \times 10^{-5}$  along the [110] direction. When

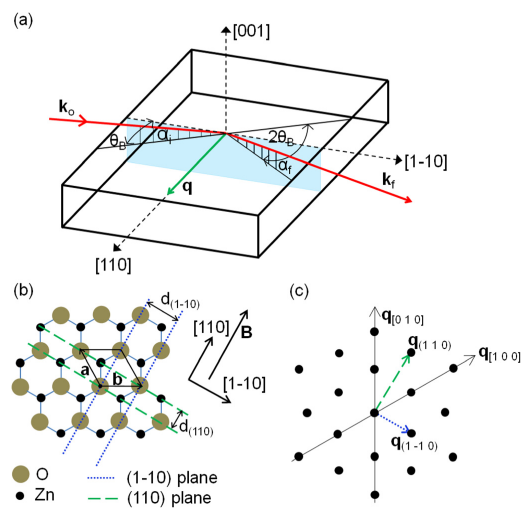


FIG. 1. (a) Schematic illustration of in-plane grazing incidence diffraction geometry with incident wave vector  $k_o$ , diffracted wave vector  $k_f$ , incident angle  $\alpha_i$ , outgoing angle  $\alpha_f$ , and Bragg diffraction angle  $\theta_B$ . (b) In-plane real space ZnO lattice geometry.  $a$  and  $b$  are the primitive vectors.  $d_{(110)}$  and  $d_{(1-10)}$  are the distances between the (110) and (1-10) planes, respectively. (c) Corresponding in-plane reciprocal space geometry, with the reciprocal vectors  $q_{(110)}$  and  $q_{(1-10)}$  corresponding to the (110) and (1-10) planes, respectively.

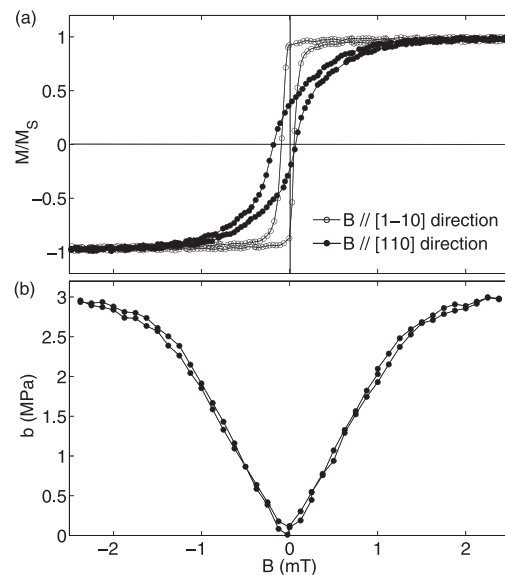


FIG. 2. (a) Normalized magnetization loops measured by VSM for the  $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}/\text{ZnO}$  ME composite. (b) Magnetoelastic coupling coefficient  $b$  obtained by the cantilever method. The in-plane magnetic field was either applied parallel along [110] direction or perpendicular along [1-10] direction to the direction of the cantilever.

the magnetic field is applied along the [110] direction, an anisotropic deformation of the film is produced at constant volume,<sup>16</sup> i.e.,  $\Delta V/V = \lambda_{[110]} + \lambda_{[1-10]} + \lambda_{[001]} = 0$  where  $\lambda_{[1-10]}$  and  $\lambda_{[001]}$  are the saturation magnetostriction constants along [1-10] and [001] directions, respectively.  $\lambda_{[001]} \approx 0$ , because the [001] direction is a very hard magnetization axis, with the demagnetizing field  $H_D$  being maximal in this direction ( $H_D = 4\pi M_S \approx 1.4$  T). We therefore have  $\lambda_{[1-10]} \approx -\lambda_{[110]} \approx -4 \times 10^{-5}$  for an applied magnetic field of 2 mT along the [110] direction.

Using the GID geometry indicated in Figure 1, a series of X-ray diffraction measurements on the  $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}/\text{ZnO}$  sample at the (2-20) and (110) ZnO Bragg reflections were performed as a function of the external magnetic field. Figure 3 shows Bragg scans through both reflections, with the curve in the center (black full symbols) representing the case without magnetic field. The full width at half maximum is about  $0.015^\circ$ , confirming the very high crystalline quality of the ZnO substrates. Clear shifts in the positions of the ZnO Bragg peaks with changing external magnetic field can be observed. The (2-20) ZnO Bragg reflection exhibits a shoulder on the main peak, indicating 2 different crystal domains at the surface of the ZnO substrate, as confirmed by rocking-curve measurements. The shoulder is less significant on the (110) ZnO reflection which could be explained by residual stress induced during the process of

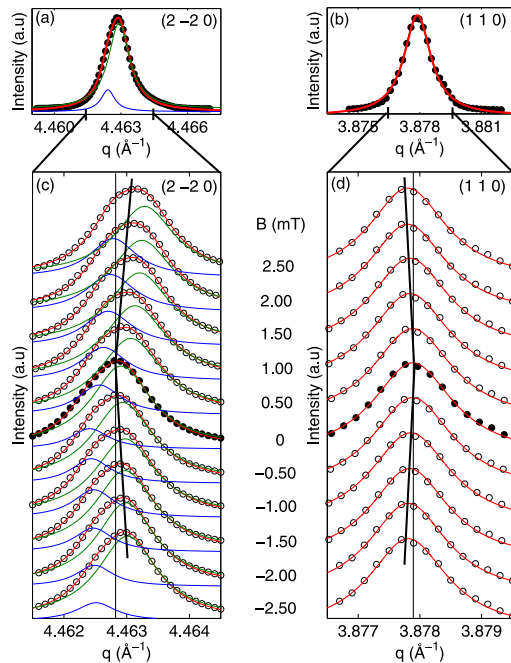


FIG. 3. Diffraction data for the  $\text{ZnO}/(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$  sample. (a) (2-20) and (b) (1 1 0) ZnO Bragg peaks, measured without external magnetic field B. (c) (2-20) and (d) (1 1 0) ZnO Bragg peaks (only centre region of the peaks are shown), measured at different amplitudes of B. The red solid lines are the fit results using two Lorentzian curves shown in red and blue colors.

the sample preparation which is expected to be weaker in the [110] direction.

To quantitatively determine the magnetic field induced strain profile the curves at (2-20) were fitted by a sum of two Lorentzian functions (blue and green colors in Figure 3), using the constraint that the peak positions of both crystallites shifted by the same amount due to the applied field. This assumption is valid as both domains vary only about  $0.01^\circ$  in orientation as determined from the rocking curves. The resulting line fit describes the experimental data very well (see red lines in Figure 3). The in-plane strain in the [110] and [1-10] directions is calculated from the obtained peak positions via

$$\varepsilon_{hko} = (d_{hko}/d_{hko}^0) - 1 = (q_{hko}^0/q_{hko}) - 1, \quad (1)$$

where  $q_{hko}^0$  and  $q_{hko}$  are the (hk0) Bragg peak positions in the absence and presence of the magnetic field, respectively.

The data reveal a magnetic field induced strain in the ZnO piezoelectric substrate as shown in Fig. 4. Along the [1-10] direction, i.e., perpendicular to the field direction, a strain compression is observed with increasing field amplitude. No change in FWHM is observed with the applied magnetic field.<sup>17</sup> An inverse behavior is found in [110] direction, parallel to the field, where the tensile strain grows with increasing field amplitude from a minimum at  $B = 0$ . In both cases, the strain approaches a nearly constant value at fields of 2 mT where the magnetostriction saturation of the  $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$  layer is reached according to the cantilever bending experiments (included for comparison in Fig. 4). According to these measurements, the field-induced strain in the ZnO substrate is tensile in the direction of the field and compressive in the perpendicular direction, which is in agreement with the sign of the magnetostriction in the  $(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$  layer. The factor 2 to 3 smaller strain values in [110] as compared to the [1-10] direction are

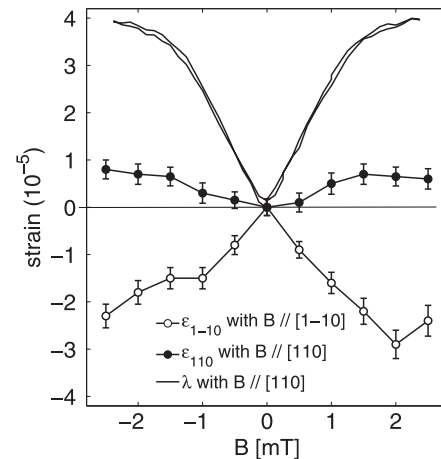


FIG. 4. Plot of field-induced strain along [110] ( $\varepsilon_{110}$ ) and [1-10] directions ( $\varepsilon_{1-10}$ ) as a function of the external magnetic field amplitude. ( $\varepsilon_{110}$ ) and ( $\varepsilon_{1-10}$ ) are calculated from Eq. (1). For comparison, the magnetostriction curve from Fig. 1(b), rescaled to the corresponding strain, is included.

probably related to mechanical clamping in this direction, caused by the sample mounting geometry as the sample of the  $10 \times 5 \text{ mm}^2$  surface was mounted and glued in the middle of a parallelepiped sample holder of the  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  surface so that the base of the substrate was almost completely fixed in the [110] direction. The strain values should be of identical magnitude in the two orthogonal directions as the ZnO elastic tensor components are identical in the [110] and [1-10] directions due to the symmetry considerations of the hexagonal structure.<sup>13</sup>

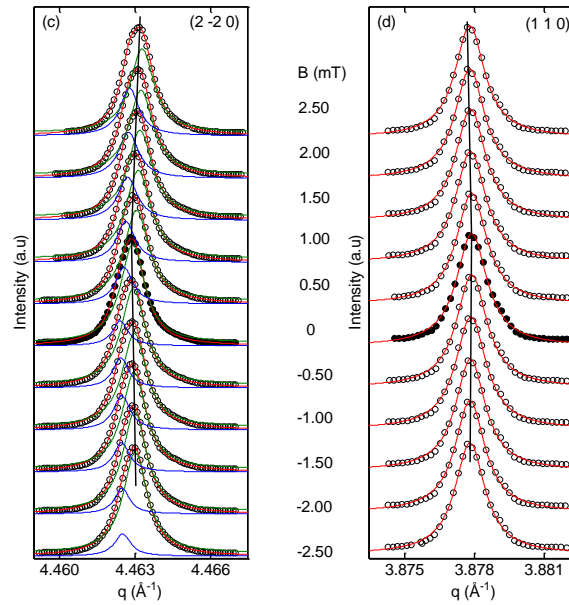
In theory,<sup>18</sup> the constitutive equation for describing coupling mechanical-electric-magnetic response in the ME composites is solved for the boundary conditions in strain and stress at the interface. An interface coupling parameter is introduced and defined as  $k = (\varepsilon - \varepsilon_0)/(\lambda - \lambda_0)$ , where  $\varepsilon_0$  is the strain tensor component with no friction between materials. Here,  $\varepsilon$  and  $\lambda$  are the strain tensors in piezoelectric and magnetostrictive materials, respectively. If we assume an ideal interface coupling  $k = 1$  between the Metglas magnetostrictive and ZnO piezoelectric materials therefore the strain in piezoelectric ( $\varepsilon$ ) and magnetostrictive ( $\lambda$ ) materials are identical at the interface. The value of the saturation field-induced strain along the [1-10] direction is found to be about  $3 \times 10^{-5}$  which is close to the saturation magnetostriction of the film ( $\lambda_S = 4 \times 10^{-5}$ ) estimated from the cantilever bending measurements of this sample indicating an excellent interface coupling. However, in contrast to the latter experiments, the GID measurements provide direct information on the atomic scale lattice expansion and contraction without requiring any assumption on the material properties. Furthermore, the magnetostriction obtained by the cantilever technique relies on the assumption of a homogeneous strain over the whole sample, the GID result corresponds to the true average value in the area where the beam impinges on the sample surface (i.e., a  $1 \times 5 \text{ mm}^2$  strip). Using the highly focused beams available at modern synchrotron sources, the field-induced magnetostriction could be determined on the micrometer scale, allowing local strain mapping.

These types of investigations hence will be particularly useful for investigating strain in micro- and nanocomposites with complex geometries and consequently will be a valuable tool for the design and optimization of composites for magnetoelectric sensor applications.

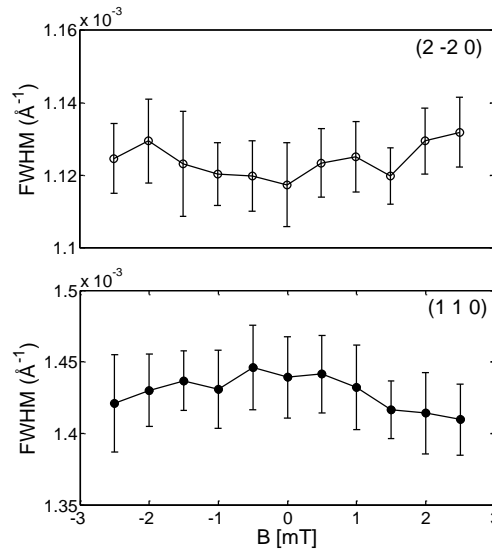
The authors thank the German Science Foundation (DFG) for financial support via the Collaborative Research Centre SFB 855 "Magnetoelectric Composite Materials-Biomagnetic Interfaces of the Future" and the staff of I16 Diamond beamline for technical assistance.

- <sup>1</sup>M. Hamalainen, R. Hari, R. J. Ilmoniemi, J. Knuutila, and O. V. Lounasmaa, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 413 (1993).
- <sup>2</sup>J. Y. Zhai, Z. P. Xing, S. X. Dong, J. F. Li, and D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 062510 (2006).
- <sup>3</sup>R. Jahns, H. Greve, E. Woltermann, E. Quandt, and R. H. Knochel, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **60**, 2995 (2011).
- <sup>4</sup>M. I. Bichurin, V. M. Petrov, S. V. Averkin, and E. Liverts, *J. Appl. Phys.* **107**, 053904 (2010).
- <sup>5</sup>C. W. Nan, G. Liu, Y. H. Lin, and H. D. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 197203 (2005).
- <sup>6</sup>J. Ma, J. M. Hu, Z. Li, and C. W. Nan, *Adv. Mater.* **23**, 1062 (2011).
- <sup>7</sup>W. C. Marra, P. Eisenberger, and A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.* **50**, 6927 (1979).
- <sup>8</sup>B. K. Tanner, P. J. Parbrook, C. R. Whitehouse, A. M. Keir, A. D. Johnson, J. Jones, D. Wallis, L. M. Smith, B. Lunn, and J. H. C. Hog, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2156 (2000).
- <sup>9</sup>H. Greve, E. Woltermann, H. J. Quenzer, B. Wagner, and E. Quandt, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 182501 (2010).
- <sup>10</sup>E. du Trémolet de Delachesserie and J. C. Peuzin, *J. Magn. Magn. Mater.* **136**, 189 (1994).
- <sup>11</sup>R. R. Reeber, *J. Appl. Phys.* **41**, 5063 (1970).
- <sup>12</sup>G. H. Vineyard, *Phys. Rev. B* **26**, 4146 (1982).
- <sup>13</sup>L. X. Zhang and H. C. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 183111 (2006).
- <sup>14</sup>Z. Fang, S. G. Lu, F. Li, S. Datta, Q. M. Zhang, and M. El Tahchi, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 112903 (2009).
- <sup>15</sup>C. P. Chou, L. A. Davis, and R. Hasegawa, *J. Appl. Phys.* **50**, 3334 (1979).
- <sup>16</sup>E. D. Delachesserie, *Magnétisme, Matériaux et Applications* (EDP Sciences, Grenoble, 1999), p. 347.
- <sup>17</sup>See supplemental material <http://dx.doi.org/10.1063/1.4773358> for information-details of our FWHM evolution with applied field.
- <sup>18</sup>M. I. Bichurin, V. M. Petrov, and G. Srinivasan, *Phys. Rev. B* **68**, 054402 (2003).

Direct Measurements of Field-induced Strain at Magnetoelectric Interfaces by Grazing Incidence X-ray Diffraction



Supplementary information for figure 3: Diffraction data for the  $\text{ZnO}/(\text{Fe}_{90}\text{Co}_{10})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$  sample. (c) (2 -2 0) and (d) (1 1 0) ZnO Bragg peaks (full range), measured at different amplitudes of B. The red solid lines are the fit results using two Lorentzian curves shown in red and blue colors.



Supplementary information for figure 3: FWHM evolution of (2 -2 0) and (1 1 0) ZnO Bragg peaks measured at different amplitudes of B.





## 6 Bestimmung der feldinduzierten Dehnung in magnetoelektrischen Kompositmaterialien durch die Untersuchung verbotener Reflexe

Die Bestimmung von Gitterdeformationen mit Röntgenstreumethoden hat gegenüber indirekten Methoden, wie z.B. der Bestimmung der Krümmung eines einseitig beschichteten Biegebalkens [15] große Vorteile. Sie bestimmt die Gitterdeformation direkt und ist nicht auf Erkenntnisse aus komplementären Messungen, z.B. über die elastischen Eigenschaften eines Materials, angewiesen.

Effekte, die die elastischen Eigenschaften beeinflussen, bleiben dadurch oftmals unentdeckt. Dies erklärt vermutlich auch, warum es keine Simulationen magnetoelektrischer Komposite gibt, mit deren Hilfe die magnetoelektrische Konstante direkt berechnet werden kann.

GID (s. 5) stellt eine Möglichkeit dar induzierte Dehnungen in planaren Schichtsystemen zu untersuchen. Die variable Eindringtiefe ermöglicht die Bestimmung der Dehnung direkt an der Grenzfläche und damit auch die Messung der mechanischen Kopplung. Zusätzlich ist die Erstellung eines Tiefenprofils möglich [70–72].

Diese Technik hat damit zwar ein sehr großes Potential, sie stellt aber auch besondere Anforderungen an Form und Qualität zu untersuchender Proben. Für GID-Untersuchungen benötigt man ein planares System mit sehr glatten Ober- und Grenzflächen. Sind diese Voraussetzungen nicht gegeben, so geht die Grenzflächensensitivität verloren und die zu untersuchenden Effekte in der Nähe der Grenzfläche sind nicht mehr von dem Verhalten in der Tiefe des Materials zu trennen.

Eine weitere Möglichkeit sehr kleine Verformungen zu untersuchen ist die Messung der integrierten Intensität von Reflexen, die auf Grund der Symmetrie des Gitters verboten sind. ZnO kristallisiert in einer Wurtzitstruktur. Der  $(3\bar{3}1)$  Reflex ist dabei auf Grund der Symmetrie verboten. Wird das Kristallgitter deformiert, so ändern sich die Symmetriebedingungen und die Intensität des Reflexes erhöht sich. Eine Grenzflächensensitivität ist dafür nicht notwendig, da der Reflex für einen eventuell nicht deformierten Teil des Kristalls in der Tiefe verboten ist. Das Streusignal rührt also ausschließlich von den deformierten Bereichen her. Auf Grund dieser Eigenschaften ist diese Methode auch zur Untersuchung von Micro- und Nanostrukturen geeignet.

Zur Demonstration der Fähigkeiten dieser Methode wurde ein planarer ZnO-Kristall mit  $\text{Fe}_{58}\text{Tb}_{42}$  beschichtet. Amorphes FeTb zeichnet sich dabei durch seine besonders hohe Magnetostriktion bei gleichzeitiger geringer Anisotropie aus [87]. Obwohl das Sättigungsfeld um ein vielfaches höher ist als bei Metglas (s. 5), ist die hohe Magnetostriktion für das Röntgenexperiment ein Vorteil, da die Anforderungen an die Auflösung gesenkt werden.

Die Ergebnisse aus der Messung der verbotenen Reflexe werden mit zusätzlichen Messungen des  $\text{ZnO}(1\bar{1}0)$ -Reflexes, der parallel zur Grenzfläche ausgerichtet ist, verglichen.

Dafür wird die Seite des Kristalls mit einem sehr klein fokussierten Strahl beleuchtet. Durch die Bewegung des Strahls entlang der Oberflächennormale lässt sich auch hier ein Tiefenprofil erstellen. Diese Methode erlaubt eine deutlich höhere maximale Tiefe bei deutlich reduzierter Tiefenaufösung im Vergleich zu den GID-Messungen. Das folgende Manuskript wurde im Journal of Applied Physics veröffentlicht.



## Direct measurements of field-induced strain in magnetolectric composites by X-ray diffraction studies of forbidden reflections

M. Abes,<sup>1</sup> C. T. Koops,<sup>1</sup> S. B. Hrkac,<sup>1</sup> E. Quandt,<sup>2</sup> L. Bouchenoire,<sup>3,4</sup> B. M. Murphy,<sup>1,5,a)</sup> and O. M. Magnussen<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>Institute for Experimental and Applied Physics, University of Kiel, Kiel 24098, Germany

<sup>2</sup>Institute for Materials Science, University of Kiel, Kiel 24143, Germany

<sup>3</sup>XMaS, ESRF, 6 rue Jules Horowitz, BP220, Grenoble F-38043, France

<sup>4</sup>Department of Physics, University of Liverpool, Liverpool L69 7ZE, United Kingdom

<sup>5</sup>Ruprecht Haensel Laboratory, University of Kiel, Kiel 24098, Germany

(Received 14 February 2013; accepted 11 March 2013; published online 27 March 2013)

Static and magnetic field induced strains at a magnetolectric (ME) buried interface, consisting of a ZnO(001) piezoelectric substrate and an amorphous Fe<sub>58</sub>Tb<sub>42</sub> magnetostrictive layer, were determined by measuring the intensity of the forbidden ZnO(3–31) Bragg reflection. The comparison with an uncoated ZnO substrate shows that a permanent strain is induced by the growth process. For FeTb coated ZnO, an additional static strain of  $(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-4}$  relative to the pure ZnO substrate is found near the interface, which is close to that determined from the peak position shift of the allowed ZnO(4–40) Bragg reflection. Upon applying a magnetic field along the [1–10] direction, the intensity of the ZnO(3–31) forbidden Bragg reflection increases with increasing field magnitude as predicted. The induced strain, transferred to the piezoelectric ZnO substrate due to the external magnetic field acting on the magnetostriction FeTb layer, approaches a saturation value of  $\epsilon_H = (3.7 \pm 0.2) \times 10^{-4}$  at  $B \geq 0.05$  T, in good agreement with the results from cantilever bending measurements. These results indicate an excellent coupling at this ME interface.

© 2013 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4797490>]

### I. INTRODUCTION

For biomedical applications, such as magnetoencephalography (MEG) and magnetocardiography (MCG), highly sensitive magnetic sensors are required to detect the very weak magnetic field variations of the order of pico Tesla emitted from biological currents. Currently, only superconducting quantum interference devices (SQUIDS) allow such measurements but the need for liquid helium cooling strongly limits their applications.<sup>1</sup> Magnetolectric (ME) sensors are solid-state devices that are currently being investigated intensely as future alternatives.<sup>2</sup> ME sensors are passive, highly miniaturizable, operate at room temperature, and have shown high sensitivity down to the pico Tesla range.<sup>2,3</sup> These devices are composites of magnetostrictive and piezoelectric materials. Applying a magnetic field creates a mechanical deformation in the magnetostrictive component which in turn induces an electrical polarization in the piezoelectric component that can be measured as a piezoelectric voltage or charge. ME composites transform the magnetic field energy into an electric field energy or vice versa via elastic coupling at the interface between the magnetostrictive and piezoelectric components. The ME effect is the product of the magnetostrictive properties, the piezoelectric properties, the geometry, the elastic properties, and the mechanical coupling at the interface. While the bulk properties and the geometrical effects are well understood,<sup>4–6</sup> information on the interfacial coupling at the atomic scale, i.e., on the

transfer of strain from the magnetostrictive into the piezoelectric component, is scarce. In current studies,<sup>7</sup> information on the magnetic field induced strain is usually obtained by indirect measurements such as macroscopic changes in the sample shape (e.g., the bending of cantilevers). This analysis requires detailed modeling of the entire measured system and relies heavily on various assumptions on the homogeneity of the geometrical and material properties as well as the precise values of the magnetostrictive, piezoelectric, and elastic parameters. For the latter, bulk parameters are typically used in such models but are not necessarily valid for thin films, multilayers, and nanocomposites. These problems, which may be partially responsible for the wide range of coupling coefficients given in the literature, may be avoided by direct measurements of the induced strain in ME composites under an applied magnetic field. Our group has recently reported first data of this type for Metglas/ZnO composites.<sup>8</sup> Using grazing incidence X-ray diffraction, we measured the relative shift in position of the diffraction peaks of the underlying piezoelectric ZnO substrate as a function of magnetic field and successfully related this shift to the strain induced by magnetolectric coupling. The corresponding penetration depth of the X-ray beam is only a few nanometers into the ZnO substrate allowing a direct probe of the ZnO lattice deformation near the interface. This method allows direct determination of the interfacial strain that is transferred between the two components of a magnetostrictive/piezoelectric heterostructure. However, it can only be applied to very high crystalline substrates. These constraints currently reduce the range of composites in which the magnitude of magnetolectric coupling can be investigated.

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: [murphy@physik.uni-kiel.de](mailto:murphy@physik.uni-kiel.de)

In this work, we report a new method for determining magnetic field induced strain in ME composites by means of X-ray diffraction, employing forbidden Bragg reflections, in which we take advantage of the high intensity X-ray beam provided by third-generation synchrotron sources. These studies were performed *in situ* in magnetic fields for composites consisting of a ZnO single crystal substrate coated with a Fe<sub>58</sub>Tb<sub>42</sub> magnetostrictive amorphous thin film. The magnetic field induced lattice deformation breaks the symmetry of the ZnO wurtzite structure resulting in the appearance of forbidden reflections. The choice of the amorphous magnetostrictive material is motivated by the high magnetostriction and the lower saturation fields as compared to crystalline materials leading to higher magnetostrictive coefficients, making them good candidates for magnetoelastic applications. Specifically, Fe<sub>58</sub>Tb<sub>42</sub> amorphous materials have shown a large magnetostriction with a relatively low anisotropy.<sup>6</sup>

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

The samples were 2 mm thick ZnO single crystals provided by Mateck GmbH with  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  lateral dimensions. The (1-10), (110), and (001) surface normal facets were used and polished to a roughness of less than 1 nm. A 70 nm thick Fe<sub>58</sub>Tb<sub>42</sub> thin film was deposited on a polished ZnO(001)-Zn surface by dc magnetron sputtering operating at a base pressure of  $2 \times 10^{-8}$  Torr and room temperature. According to X-ray reflectivity measurements, the residual roughness of the polished ZnO(001)-Zn surface was 5 Å. The samples were protected from oxidation by a 5 nm Cr capping layer. After deposition, the films were annealed for 20 min at 530 K in a magnetic field of 250 mT applied along the [110] direction to enhance the magnetostriction and to reduce the magnetic anisotropy.

The magnetic properties of the samples were characterized by vibrating sample magnetometry (VSM). The magnetostriction was characterized using the cantilever bending technique,<sup>7</sup> where the strain is determined from the degree of sample bending in the magnetic field using a  $20 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$  Si cantilever covered with a 2  $\mu\text{m}$  Fe<sub>58</sub>Tb<sub>42</sub> film.

The X-ray diffraction measurements took place at the bending magnet beamline XMaS UK CRG<sup>9</sup> at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). The energy of the monochromator was tuned to 15 keV. The indexation of the zinc oxide was carried out on a six-circle diffractometer using the conventional hexagonal unit cell of the ZnO wurtzite structure<sup>10</sup> with  $c = 5.205 \text{ \AA}$  and  $a = 3.250 \text{ \AA}$ . A Si(111) analyser was utilized to increase the  $q$  position resolution of the experiment for Bragg peak position analysis.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

The magnetic hysteresis loop of the FeTb/ZnO sample measured at room temperature along the [1-10] direction is illustrated in Fig. 1. The shape of the curve indicates a hard magnetic axis and that the magnetization process is dominated by domain rotation. The saturation of the magnetization of the FeTb layer is reached at 0.2 T (not shown here).

The magnetostriction  $\lambda$  of the film measured with the cantilever method as a function of the magnetic field applied

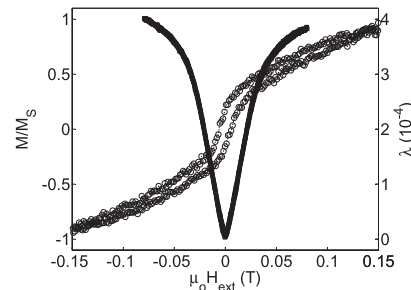


FIG. 1. Normalized magnetization loop measured by VSM for the Fe<sub>58</sub>Tb<sub>42</sub>/ZnO ME composite (circles). Magnetostriction  $\lambda$  obtained by the cantilever method (squares). The in-plane magnetic field was applied parallel to the direction of the cantilever.

along the [1-10] direction (square symbols in Fig. 1) approaches saturation at 0.08 T. In this experiment,  $\lambda$  was calculated using  $\lambda = -b(1 + \nu_f)/E_f$ , where  $E_f$  and  $\nu_f$  are the Young's modulus and the Poisson's ratio of the film, respectively. The magnetoelastic coupling  $b$  shown in the formula above is deduced directly from cantilever measurements. By assuming  $E_f = 65 \text{ GPa}$  and  $\nu_f = 0.33$  for the FeTb film,<sup>11</sup> the saturation magnetostriction  $\lambda_s$  is found to be about  $4 \times 10^{-4}$  which is close to that measured in the literature<sup>6</sup> (i.e.,  $\lambda_s = 4.5 \times 10^{-4}$ ).

The X-ray diffraction patterns of samples as deposited and annealed at 530 K show that annealing does not give rise to any observable crystallization in the FeTb film. Series of X-ray diffraction measurements on a pure ZnO substrate and a FeTb/ZnO sample were collected at the ZnO(4-40) and additionally at the ZnO(3-31) forbidden Bragg reflections at increasing distances  $d$  from the ZnO surface or the FeTb/ZnO interface shown in the inset of Fig. 2(c). In Figs. 2(a) and 2(b), we present ZnO(4-40) Bragg scans, obtained at different distances  $d$  from the ZnO surface. The scans were collected with a beam size of  $10 \mu\text{m}$  in the [001] direction for pure ZnO and FeTb/ZnO. The full width at half maximum (FWHM) is about  $\Delta q \sim 0.0025 \text{ \AA}^{-1}$  giving a crystal domain size of 473 nm, confirming very high crystalline ZnO substrate quality. The position of the ZnO Bragg peak clearly shifts towards smaller  $q$  values upon approaching the FeTb/ZnO interface (Fig. 2(b)) indicating a lattice deformation in the ZnO substrate induced by the FeTb layer. To quantitatively determine the post-deposition strain profile, the curves of the (4-40) peak were fitted with a Gaussian function (black line in Figs. 2(a) and 2(b)). The resulting fits are in excellent agreement with the experimental data. The strain induced by deposition in the [1-10] direction is then calculated from the ZnO(4-40) peak positions via,  $\varepsilon_{1-10} = (q_{4-40}^{1000}/q_{4-40}^d) - 1$ , where  $q_{4-40}^{1000}$  and  $q_{4-40}^d$  are the ZnO(4-40) Bragg peak positions for the beam at the center of the ZnO substrate ( $d = 1000 \mu\text{m}$ ) and for the beam at different distances  $d$  from the FeTb/ZnO interface, respectively. The results show that the ZnO substrate is under tensile strain, reaching a maximum value of  $\varepsilon_{1-10}^{\text{max}} = (1.1 \pm 0.2) \times 10^{-4}$  directly at the FeTb/ZnO interface (Fig. 2(c)). The strain decreases rapidly within the first  $15 \mu\text{m}$  from the

124303-3 Abes *et al.*

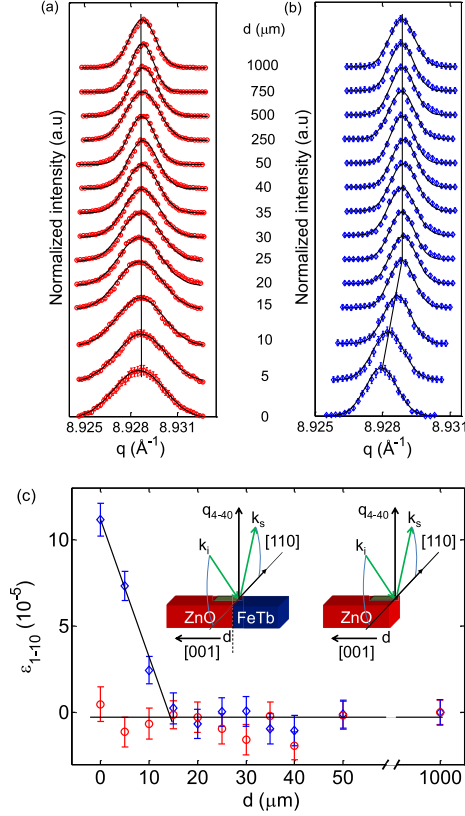
 J. Appl. Phys. **113**, 124303 (2013)


FIG. 2. Reciprocal space scans of the (4–40) ZnO Bragg reflection normalized to maximum peak intensity at different positions  $d$  of the beam on the pure ZnO (red circles) (a) and the FeTb/ZnO (blue diamonds) sample (b) with a  $10\ \mu\text{m}$  beam size in the [001] direction. All the scans have been offset vertically for clarity. Gaussian fits to the data are shown (black lines). (c) Strain profiles measured on the (4–40) Bragg reflections along the [1–10] direction for pure ZnO (red circles) and FeTb/ZnO (blue diamonds) samples as a function of distance  $d$  from the ZnO surface or FeTb/ZnO interface, respectively. The insets show the schematic of the X-ray diffraction geometry:  $\mathbf{k}_i$  and  $\mathbf{k}_s$  are the wave vectors of the incoming and outgoing X-rays, respectively;  $d$  is the distance from the FeTb/ZnO interface or ZnO surface where the beam impinges on the sample.

interface, beyond this value the substrate appears to be fully relaxed. The absence of strain in the bulk ZnO demonstrates a homogeneous single crystal of very high quality. The strain at the interface in FeTb/ZnO can be explained by the presence of residual stress induced during the process of the sample preparation. Specifically, we attribute this to the thermal strain at the ZnO-FeTb interface, resulting from the mismatch of the thermal expansion coefficients of FeTb and the ZnO substrate and caused by the sample cooling after the annealing treatment. The thermal strain can be calculated via,<sup>12</sup>  $\epsilon_T = -(\alpha_f - \alpha_s) \cdot \Delta T$ , where  $\alpha$  represents the linear thermal expansion coefficients of the film ( $\alpha_f$ ) and of the substrate ( $\alpha_s$ ).  $\Delta T$  is the difference between the room and annealing temperatures. The full (unrelaxed) thermal strain would be  $\epsilon_T = -1.15 \times 10^{-3}$  at the interface along both in-plane

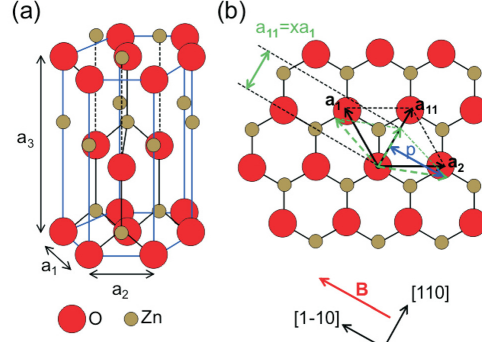


FIG. 3. (a) Crystal structure of ZnO. (b) In-plane real space ZnO lattice geometry.  $\mathbf{a}_1$  and  $\mathbf{a}_2$  are the primitive vectors, while  $\mathbf{a}_{11}$  is the sum of these vectors. The vectors in green dashed line show the new positions of atoms after a compression strain along [110] direction.

directions with  $\Delta T = 230\ \text{K}$ ,  $\alpha_s = 7 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$  (Refs. 13 and 14) and  $\alpha_f = 12 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$  taken from TbDyFe data<sup>15</sup> where the material properties are assumed to be very close to FeTb. The observed residual strain could be explained by this effect allowing stress relation during the growth.

Considering the positions of Zn and O atoms in the unit cell of the ZnO wurtzite structure (Fig. 3(a)) at Zn ( $1/3, 2/3, 0$ ), ( $2/3, 1/3, 1/2$ ), and O ( $1/3, 2/3, 0.38$ ), ( $2/3, 1/3, 0.88$ ), respectively, the structure factor  $F_{hkl}^B$  is given within the kinematic diffraction theory by

$$F_{hkl}^B = f_{\text{ZnO}} \times \left( e^{2\pi i \left( \frac{h}{3} + \frac{2k}{3} \right)} + e^{2\pi i \left( \frac{2h}{3} + \frac{k}{3} + \frac{l}{2} \right)} \right) \quad (1)$$

with  $f_{\text{ZnO}} = f_{\text{Zn}} + f_{\text{O}} \times e^{0.76\pi i l}$ , where  $f_{\text{Zn}}$  and  $f_{\text{O}}$  are the atomic scattering factors corresponding to the Zn and O atoms, respectively. For this structure, the reflections with  $l$  being odd and  $h = 3n + k$  (with  $n \in \mathbb{Z}$ ) are forbidden (i.e.,  $F_{hkl}^B = 0$ ). However, a lattice deformation within the basal plane removes this condition, because of the resulting lower symmetry, leading to a small, but non-zero structure factor. For a compression along [110] direction by a factor  $x$  defined by  $\mathbf{a}_{11} = x\mathbf{a}_1$  ( $0 < x \leq 1$ ), where  $\mathbf{a}_{11} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$  (see Fig. 3(b)), the Zn atoms in the basal plane are located at  $(1/2 - p, 1/2 + p, 0)$  and  $(1/2 + p, 1/2 - p, 1/2)$  positions with  $p = (1 - x^2)/(4 - x^2)$ . We assume that the compression along the [110] direction is accompanied by a relaxation along the [1–10] direction according to the Poisson's ratio. Here,  $p$  is defined as  $|\vec{p}| = |\vec{a}_2 - \vec{a}_1|/2$  (see Fig. 3(b)). Using the new coordinates, the structure factor is now given by

$$F_{hkl}^B = f_{\text{ZnO}} \times e^{2\pi i \left[ h \left( \frac{1}{2} - p \right) + k \left( \frac{1}{2} + p \right) \right]} \times \left( 1 + e^{2\pi i \left( 2hp - 2kp + \frac{l}{2} \right)} \right). \quad (2)$$

For a small strain  $\epsilon = 1 - x \ll 1$ , the structure factor for the forbidden Bragg reflection  $F_{hkl}^f$  (when  $h = 3n + k$  and  $l$  odd) is

$$F_{hkl}^f = 2f_{\text{ZnO}} \times \sin \left[ 2\pi \frac{1 - (1 - \epsilon)^2/2}{4 - (1 - \epsilon)^2} (k - h) \right]. \quad (3)$$

In contrast, the relative change in the structure factors of allowed reflections ( $F_{h'k'l'}^B$ ) is negligible for  $\varepsilon \ll 1$ . As the intensity of a diffraction peak is proportional to the squared modulus of the structure factor, the ratio of the forbidden Bragg reflection intensity ( $I_{hkl}^f$ ) to the allowed Bragg reflection intensity ( $I_{h'k'l'}^B$ ) is thus given by

$$\frac{I_{hkl}^f}{I_{h'k'l'}^B} = \frac{|F_{hkl}^f|^2}{|F_{h'k'l'}^B|^2}. \quad (4)$$

Finally, using Eqs. (3) and (4) the strain is giving by

$$\varepsilon = 1 - \sqrt{\frac{2\pi \times (k-h) - 4a \sin(\sqrt{X})}{\pi \times (k-h) - a \sin(\sqrt{X})}} \quad (5)$$

with  $X = (I_{hkl}^f \cdot |F_{h'k'l'}^B|^2) / (I_{h'k'l'}^B \cdot 4f_{\text{ZnO}}^2)$ . Employing Eq. (5) in our system, the scattered intensity at the positions of the symmetry-forbidden reflections can be used to determine the strain in the ZnO lattice.

Intensities observed at the forbidden Bragg peak reflection indicate a static strain induced at the interface by the growth of the FeTb film. In Figs. 4(a) and 4(b), the ZnO(3–31) forbidden Bragg reflection is shown for pure ZnO and FeTb/ZnO at different distances  $d$  relative to the interface, respectively. Here, the beam size probing the sample was increased to  $50 \mu\text{m}$  to compensate for the low-intensity of the ZnO(3–31) reflections. To determine the strain in the distorted ZnO structure quantitatively, we have calculated the strain in the pure ZnO and in the FeTb/ZnO composite using Eq. (5) from the measurements of the ZnO(3–31) forbidden and ZnO(4–40) allowed reflection spectra (Fig. 4(c)). The presence of the forbidden Bragg reflection in the pure ZnO may originate from relaxations near the ZnO surface as well as from the sample preparation (e.g., cutting, polishing). The integrated intensities<sup>16</sup> of both peaks ( $I_{3-31}^f$  and  $I_{4-40}^B$ ) have been obtained by integrating the peaks in the  $q$  scans, multiplying by the width of the rocking-curve and correcting for other terms;<sup>17</sup> such as the Lorentz-irradiated area-polarisation correction term ( $LP$ ), the Debye Waller term ( $D$ ), and the absorption correction ( $A$ ). The integrated intensity  $I_{4-40}^B$  is constant for all distances (not shown here). The results in the inset of Fig. 4(c) show that directly at the interface the integrated intensity data  $I_{3-31}^f$  deduced for FeTb/ZnO (diamond symbols) exceed that for the pure ZnO substrate (circle symbols) by a factor of 4 whereas they remain almost identical within the error bars for distances  $d \geq 50 \mu\text{m}$ . This confirms the presence of substantial strain near the interface, induced by the FeTb layer. From the integrated intensity values, the strain can be determined using Eq. (5). The obtained strain values are  $\varepsilon_0 = (1.6 \pm 0.1) \times 10^{-4}$  in the bulk and  $\varepsilon_d = (3.2 \pm 0.1) \times 10^{-4}$  at the interface. Clearly, the post-deposition induced strain ( $\varepsilon_f = \varepsilon_d - \varepsilon_0$ ) is  $(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ , which (within the error bars) is in agreement with that measured from the Bragg peak position shifts of the ZnO (4–40) fundamental Bragg reflection ( $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ ).

In a similar way, we investigated the magnetoelectric coupling at the FeTb/ZnO interface, which is the central aim

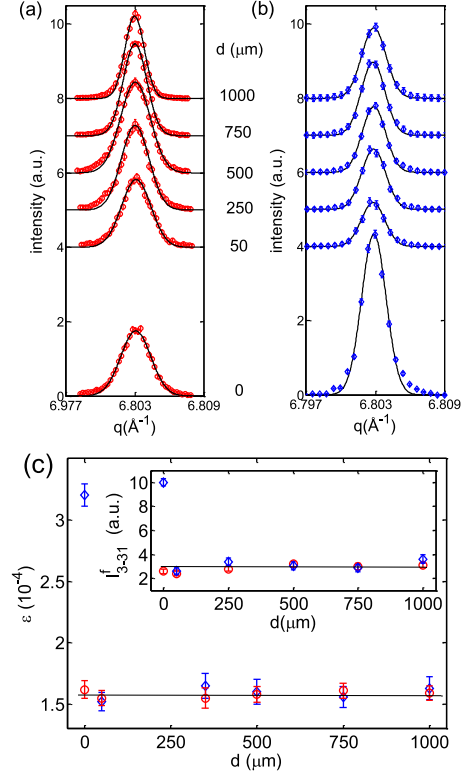


FIG. 4. Reciprocal space scans of the ZnO(3–31) forbidden Bragg reflection at different positions  $d$  of the beam on the pure ZnO (red circles) (a) and the FeTb/ZnO (blue diamonds) sample (b) with a beam size in [001] direction of  $50 \mu\text{m}$ . All the scans have been offset vertically for clarity. Gaussian fits to the data are shown (black lines). (c) Strain calculated using Eq. (5) as a function of distance  $d$  to the ZnO surface or ZnO/FeTb interface, respectively, on the pure ZnO (red circles) and the FeTb/ZnO (blue diamonds) sample. The inset shows the integrated intensities  $I_{3-31}^f$  deduced on pure ZnO (red circles) and FeTb/ZnO (blue diamonds) as a function of distance  $d$  to the ZnO surface or ZnO/FeTb interface, respectively.

of our studies. For this, we measured the ZnO(3–31) forbidden Bragg reflection at the interface in the presence of an external magnetic field. From 0 to 0.08 T, the magnetic field was applied parallel to the basal plane along the [1–10] direction as shown in Fig. 3(b), i.e., perpendicular to the compression direction. Bragg and rocking scans of allowed Bragg reflections showed no magnetic dependence. For the forbidden ZnO(3–31) Bragg reflection, the FWHMs and  $q$  positions were constants with changing magnetic field. However, we measured a change in intensity by a factor of 100% between  $B = 0$  and  $B = 0.05$  T as predicted by Eq. (5). The intensity measured in these experiments initially increases rapidly with increasing field and then saturates at a magnetic field strength  $B \geq 0.05$  T (Fig. 5(a)). This indicates a magnetic field induced strain at the FeTb/ZnO interface which grows with the magnitude of the increasing field, independent of the field polarity. The strain dependence on the magnetic field amplitude is in good agreement with the magnetostriction curve of the FeTb



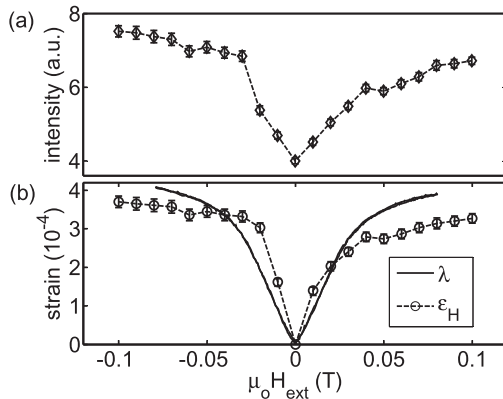
124303-5 Abes *et al.*J. Appl. Phys. **113**, 124303 (2013)

FIG. 5. (a) Intensity of the ZnO(3-31) forbidden Bragg reflection as a function of the magnetic field (diamonds). (b) Plot of magnetic field induced strain  $\epsilon_H$  along [1-10] as a function of magnetic field (circles). For comparison, the magnetostriction  $\lambda$  is shown in the same plot.

layer obtained in the well established cantilever bending experiments (shown for comparison in Fig. 5(b)). The value of the saturation field induced strain along the in-plane direction is  $\epsilon_H = (3.7 \pm 0.2) \times 10^{-4}$  which is very close to the maximum transfer strain ( $\lambda_S = 4 \times 10^{-4}$ ).

#### IV. CONCLUSIONS

By following intensity changes at a forbidden reflection, we determine the magnetic field induced strain in the ZnO piezoelectric substrate of our sample resulting from lattice expansion in the FeTb magnetostrictive component. In addition, we have shown that residual strain introduced at the ZnO/FeTb interface during the growth is non negligible. In this study, we have introduced a new method for direct studies of local lattice deformation in ME composites. This method for determining strain using the intensity of the forbidden reflection is found to be comparable in accuracy to our previous approach where the strain was determined from the Bragg peak position shift of an allowed reflection.

In theory,<sup>18</sup> the constitutive equation for describing the magnetoelectric coupling in ME composites is solved for the boundary conditions in strain and stress at the interface. An interface coupling parameter is introduced and defined as  $k = (\tilde{S}^p - \tilde{S}_o^p) / (\tilde{S}^m - \tilde{S}_o^p)$ , where  $\tilde{S}^p$  and  $\tilde{S}^m$  are the strain tensors for the piezoelectric and magnetostrictive materials, respectively, and  $\tilde{S}_o^p$  is the strain tensor component with no friction between the materials. The coupling factor  $k$  depends on the interface quality and is a measure of the differential deformation between the piezoelectric and magnetostrictive layers. The coupling factor  $k$  is 1 for an ideal interface coupling and zero for the case where no friction exists. Therefore, for an ideal interface coupling  $k = 1$  between the FeTb magnetostrictive and the ZnO piezoelectric materials, the strain in the piezoelectric ( $\epsilon_H$ ) and the magnetostrictive ( $\lambda$ ) materials should be identical at the interface. The strain induced along the [1-10] direction is similar to the value

estimated from the cantilever bending measurements of this sample indicating an excellent interface coupling.

In contrast to previous indirect experiments,<sup>7</sup> the X-ray diffraction measurements presented here provide direct information on the atomic scale lattice deformations without requiring assumptions on the material properties. Furthermore, while the magnetostriction obtained by the cantilever technique relies on a homogeneous strain over the whole sample, the X-ray diffraction result corresponds to the true average value in the area where the beam impinges on the sample surface. In our experiments, the local resolution ( $0.05 \times 1 \text{ mm}^2$ ) was limited by the relatively low brilliance of the XMaS bending magnet X-ray source. Using the highly focused beams available at insertion devices beamlines of modern synchrotron sources, the field-induced strain could be determined even on the micrometer scale, allowing local strain mapping. Moreover, unlike measurements based on the shift in the Bragg peak position<sup>8</sup> this method does not require very high crystal quality at the interface.

Hence, the use of forbidden reflection intensities for determining strain will be particularly useful for investigating strain in micro- and nano-composites with complex geometries of both ideal and non ideal crystals. Consequently, this method will be a valuable analytical tool for the design and optimization of composites for magnetoelectric sensor applications.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the German Science Foundation (DFG) for financial support via the Collaborative Research Centre SFB 855 "Magnetoelectric Composite Materials-Biomagnetic Interfaces of the Future." These experiments were performed on the BM28 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France. We are grateful to staff at XMaS for providing assistance. XMaS is a beamline funded by the British Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC) at the ESRF.

<sup>1</sup>M. Hamalainen, R. Hari, R. J. Ilmonemi, J. Knuutila, and O. V. Lounasmaa, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 413 (1993).

<sup>2</sup>J. Y. Zhai, Z. P. Xing, S. X. Dong, J. F. Li, and D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 062510 (2006).

<sup>3</sup>R. Jahns, H. Greve, E. Woltermann, E. Quandt, and R. H. Knochel, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **60**, 2995 (2011).

<sup>4</sup>M. I. Bichurin, V. M. Petrov, S. V. Averkin, and E. Liverts, *J. Appl. Phys.* **107**, 053904 (2010).

<sup>5</sup>C. W. Nan, G. Liu, Y. H. Lin, and H. D. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 197203 (2005).

<sup>6</sup>J. Huang, C. Prados, J. E. Evetts, and A. Hernando, *Phys. Rev. B.* **51**, 297 (1995).

<sup>7</sup>E. du Trémolet de LaChaussée and J. C. Peuzin, *J. Magn. Magn. Mater.* **136**, 189 (1994).

<sup>8</sup>M. Abes, C. T. Koops, S. B. Hrkac, H. Greve, E. Quandt, S. P. Collins, B. M. Murphy, and O. M. Magnussen, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 011601 (2013).

<sup>9</sup>S. D. Brown, L. Bouchenoire, D. Bowyer, J. Kervin, D. Laundry, M. J. Longfield, D. Mannix, D. F. Paul, A. Stunault, P. Thompson, M. J. Cooper, C. A. Lucas, and W. G. Stirling, *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 1172 (2001).

<sup>10</sup>R. R. Reeber, *J. Appl. Phys.* **41**, 5063 (1970).

<sup>11</sup>D. W. Forester, C. Vittoria, J. Sschelleng, and P. Lubitz, *Appl. Phys.* **49**, 1966 (1978); H. J. Kim, S. H. Oh, and H. M. Jang, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3195 (1999).

<sup>12</sup>A. S. Sidhu and R. A. Varin, *Polym. Compos.* **14**, 277 (1993).



- <sup>13</sup>M. A. Rolando and R. Malherbe, *The Physical Chemistry of Materials: Energy and Environmental Applications* (Taylor and Francis Group LLC, Boca Raton, 2009), p. 30.
- <sup>14</sup>V. V. Ratnikov, R. N. Kyutt, S. V. Ivanov, M. P. Scheglov, and A. Baar, *Semiconductors* **44**, 251 (2010).
- <sup>15</sup>A. E. Clark, *Ferromagnetic Materials* (E. Wohlfath, Amsterdam, 1980), p. 531.
- <sup>16</sup>M. Abes, O. Ersen, C. Meny, G. Schmerber, M. Acosta, J. Arabski, C. Ulhaq-Bouillet, A. Dinia, P. Pannisod, and V. Pierron-Bohnes, *J. Appl. Phys.* **101**, 063911 (2007).
- <sup>17</sup>E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstraeten, and Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* **45**, 9292 (1992).
- <sup>18</sup>M. I. Bichurin, V. M. Petrov, and G. Srinivasan, *Phys. Rev. B* **68**, 054402 (2003).

## 7 Magnetostriktion von *in Situ* abgeschiedenen Nickelschichten

Kapitel 5 und 6 haben die großen Möglichkeiten verschiedener Röntgenstreuungsmethoden zur Bestimmung der feldinduzierten Dehnung in magnetoelektrischen Kompositen gezeigt. Sie sind damit in der Lage eine wichtige methodische Lücke zu schließen und das mikroskopische Verständnis der mechanischen Kopplung in magnetoelektrischen Kompositen deutlich zu verbessern. Um die Ursache bestimmter Kopplungseffekte zu verstehen, müssen jedoch auch Probenparameter systematisch variiert werden.

Bei planaren Systemen sind die Grenzflächenrauigkeit und die Schichtdicke neben der Wahl der richtigen Materialien die wichtigsten Parameter. Allerdings können auch weitere Parameter des Abscheidungsprozesses (z. B. Temperatur, Druck und Wachstumsgeschwindigkeit) einen Einfluss auf die Eigenschaften eines ME-Komposites haben. Am besten geeignet für die Untersuchung dieser Parameter sind *in situ* Experimente. Hierbei können einzelne Parameter während der Messung verändert und der Einfluss auf die experimentellen Ergebnisse gemessen werden. In Kapitel 4.2.1 wurde eine UHV-Beschichtungsanlage vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde. Sie ermöglicht das kontrollierte Wachstum von magnetischen Schichten direkt am Synchrotronmessplatz. Die zu untersuchende Probe verbleibt dabei dauerhaft im UHV. Die Schichten können nach dem Wachstumsprozess in Bezug auf ihre Schichtdicke und ihre Oberflächenrauigkeit mit Hilfe von Röntgenreflektivität untersucht werden. GID-Untersuchungen ermitteln die induzierte Dehnung im Substrat.

Dieser Aufbau ermöglicht die systematische Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke auf die elastische Kopplung an der Grenzfläche und damit die Ermittlung einer kritischen Schichtdicke, ab der die induzierte Dehnung nur noch unwesentlich zunimmt. Diese Erkenntnisse könnten zum Verständnis der ungewöhnlich hohen magnetoelektrischen Konstanten in Mikro- und Nanostrukturen, aber auch zur Optimierung von Multilagensystemen einen wichtigen Beitrag leisten.

### 7.1 Nickelabscheidung auf ZnO Substraten

Zur Erzeugung besonders reiner Schichten steht ein Elektronenstrahlverdampfer in der UHV-Anlage zur Verfügung. Dieser vermag aber lediglich reine Metalle kontrolliert wachsen zu lassen. Die interessanten Legierungen, wie Metglas, FeTb oder Terfenol-D können nicht im richtigen stöchiometrischen Verhältnis abgeschieden werden.

Reine Metalle mit hoher Magnetostriktion sind selten. Nickel hat eine Sättigungsmagnetostriktion von  $-1 \times 10^{-5}$  bei einem Feld von ca.  $50 \text{ mT}$  und ist damit ein guter Kandidat für die Untersuchung des Einflusses der Schichtdicke. Trotzdem sind diese kleinen Deformationen auch für moderne Synchrotronstrahlungsquellen der 3. Generation eine Herausforderung. Für eine vollständige quantitative Untersuchung werden

besondere Anforderungen an Stabilität und Auflösung des Aufbaus gestellt.

Die Zn-terminierte Oberfläche der ZnO-Substrate ist für diese Untersuchungen auf Grund ihrer hohen Kristallqualität und der daraus folgenden sehr scharfen Braggreflexe sehr gut geeignet. Das folgende Manuskript ist zur Veröffentlichung vorgesehen, aber bisher noch nicht eingereicht. Die angegebenen Eindringtiefen wurden nach 3.3.2 berechnet (s. B).

## Strain Transfer in Magnetolectric Interfaces of In Situ Deposited Ni Layers on ZnO

C. T. Koops,<sup>1</sup> M. Abes,<sup>1</sup> S. B. Hrkac,<sup>1</sup> O. H. Seeck,<sup>2</sup> O. M. Magnussen,<sup>1</sup> and B. M. Murphy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Olshausenstr. 40, 24098 Kiel, Germany*

<sup>2</sup>*Hamburger Synchrotronstrahlungslabor am Deutschen Elektronen-Synchrotron, Notkestr. 85, 22607 Hamburg, Germany*

(Dated: 8 March 2015)

The elastic coupling at the interface of magnetolectric composites, consisting of a magnetostrictive and a piezoelectric component, is of great interest for the optimization of the magnetolectric effect. A 200 nm Ni layer was grown *in Situ* on top of a piezoelectric ZnO substrate to avoid oxidation of a clean Ni layer without cap. The magnetic field induced strain in the substrate was measured by grazing incidence diffraction. The magnetostriction of  $1 \times 10^{-5}$  is compressive along the magnetic field direction. Although the substrate clamps the layer, the depth profile proofs a long range decay of the Strain into the depth of the substrate. This demonstrates, that *in Situ* diffraction experiments can be used to characterize magnetolectric composites.

Magnetolectric (ME) materials are of great interest in several technological fields. There are potential applications in ferroelectric memory structures<sup>1</sup> or as compact and highly sensitive magnetic field sensors e. g. for medical diagnostics<sup>2</sup>. Up to now measuring the weak magnetic fields in the pico- or femtotesla regime, emitted by biological systems, requires the use of large squid sensors. Hence a sensor array of compact ME sensors may lead to a huge improvement in resolution.

Single-phase ME materials, with a strong ME effect at room temperature, that can be used in technological applications are still not known<sup>3</sup>. Thus multiferroic heterostructures are of great interest<sup>4</sup>. These ME composites consist of a magnetostrictive and a piezoelectric component. An applied magnetic field induces strain into the magnetostrictive component, the strain is then transferred via the mechanical coupling at the interface into the piezoelectric component, and induces an electrical polarization. Although the bulk ferroelastic constants of materials widely used are already well understood, the interfacial coupling and the behavior of thin layer composites still give a lot of rise to open questions.

The methods used to date (e. g. the cantilever bending method<sup>5</sup>) are not able to measure the transferred strain directly. A model of the strain profile is needed to interpret the results. Thus, investigations about the mechanical coupling and detailed descriptions of the strain profile along the interface normal are still very rare.

In earlier studies<sup>6</sup>, we have investigated ZnO single crystals with an amorphous magnetostrictive FeCoSiB thin film on top. ZnO is a classical piezoelectric material, that shows a rather low piezoelectric effect compared to ceramics like PZT. Nevertheless, they are of high potential for sensors, because of the low dielectric constant, which results in a large ratio of  $d/\epsilon$ .

It was demonstrated, that Grazing incidence X-ray diffraction (GID) is a suitable technique to investigate the change of the lattice parameter in a piezoelectric substrate, induced by a magnetic layer in various magnetic fields without any assumptions concerning the in-

terface structure and coupling. These first studies used ZnO/FeCoSiB composites, that were already prepared before the GID experiment. Thus, influences of the de-

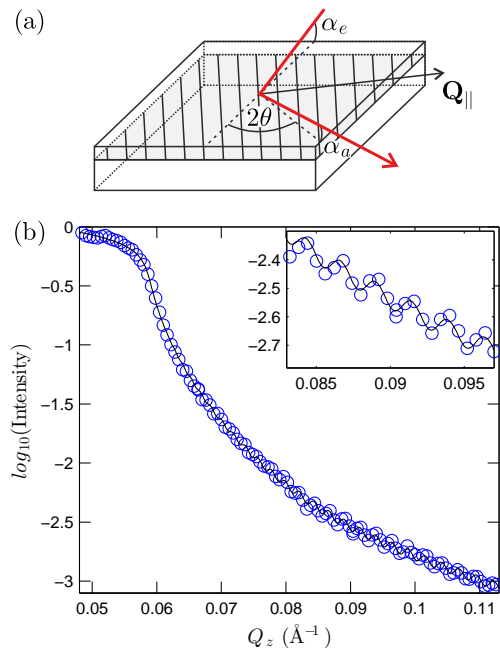


FIG. 1. (a) GID geometry (b) Reflectivity measurement of the deposited layer (symbols) and the corresponding fit (solid lines).

position procedure and the metallic layer thickness cannot be investigated in detail.

Here, we present direct *in Situ* GID measurements of the magnetically induced strain from magnetostrictive Ni layers in single crystalline ZnO substrates. The layers are

prepared *in Situ* with electron beam evaporation at the beamline under constant UHV conditions. In contrast to *ex Situ* experiments it is possible to investigate an oxygen free, high purity Ni layer without a cap.

The ZnO single crystals (CrysTec GmbH) have a rectangular shape, a thickness of 0.5 mm and lateral dimensions of  $10 \times 5 \text{ mm}^2$ . The crystal has a wurtzite structure with the lattice parameters  $a = 3.25 \text{ \AA}$  and  $c = 5.25 \text{ \AA}$ . The 10 mm edge is along the (110) crystal direction, the 5 mm edge along the ( $\bar{1}\bar{1}0$ ) and the surface normal is parallel to the (001) direction. The substrate is mounted horizon-

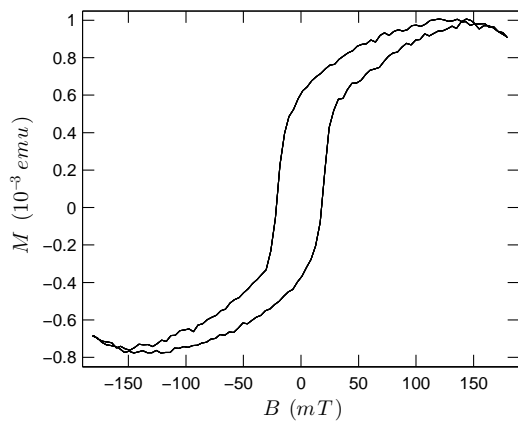


FIG. 2. Magnetic hysteresis of a 200 nm Ni layer measured by VSM after the *in Situ* experiment. The shape of the hysteresis fits very well to former investigations of the magnetization of Ni, indicating a high quality layer.

tally in our dedicated UHV chamber with the polished Zn-terminated (001) surface on top.

We use a high purity Ni rod (Goodfellow) as the target in a water cooled ebeam evaporator, that allows very low pressures in the range of  $10^{-9} \text{ mBar}$  even during the deposition process.

The GID investigations were carried out at the High Resolution Beamline P08 (PETRA III, DESY)<sup>7</sup> using the LISA diffractometer<sup>8,9</sup>. The high brilliance of the beamline and the low horizontal divergence allows high resolution diffraction experiments in the horizontal direction. Although, the LISA diffractometer is build for liquid samples it is also well suited for heavy load grazing incidence experiments. It is possible to achieve large scattering angles in the horizontal direction and the free space above the sample stage allows fixing heavy chambers to the roof of the hutch. In this geometry it is possible to rotate the sample even in a heavy deposition chamber around the vertical. As the detector rotates around the surface normal of the sample too, the angle of incidence ( $\alpha_1$ ) and the angle of the emerging beam ( $\alpha_2$ ) can be kept constant during  $\theta - 2\theta$  rotation without the movement of additional motors. Hence, it allows a very stable

and easy GID setup.

Figure 1 (a) shows the GID scattering geometry. The incidence angle can be set with LISA beamfilter, so that the surface normal of the sample stays parallel to the  $\theta$  rotation axis. We have used incidence angles of 1, 1.04, 1.07, 1.18 or 1.26 times the critical angle ( $\alpha_c = 0.1365^\circ$ ) of the Ni layer at 25 keV. Incidence angles above the crit-

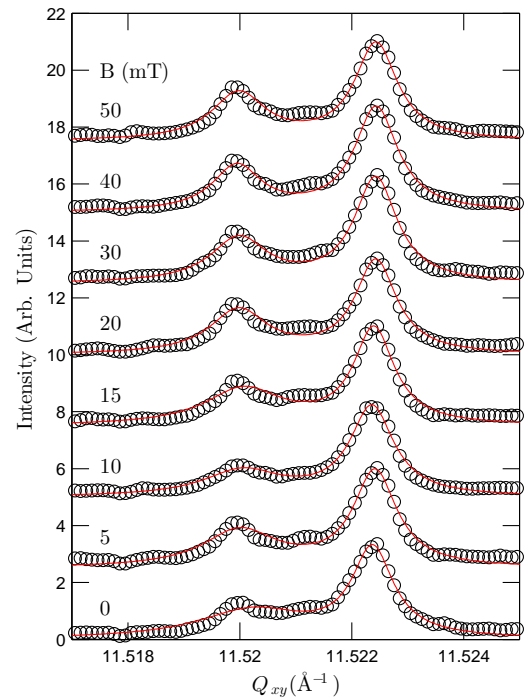


FIG. 3. ZnO(330) reflection as a function of the applied magnetic field. The low magnetostriction leads to very small movements of the reflections.

ical angle are necessary to penetrate the top layer and to allow scattering from the buried interface.

The GID reflections were recorded with a Roper Scientific Quad-RO high resolution CCD with a pixel size of  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$  at a distance of 783 mm. The 2D detector is able to record the change in the specular  $2\theta$  peak position for various exit angles  $\beta$  in one image. Hence, the detector can stay at a fixed position. By avoiding movement of the detector or the sample the stability of the setup enables us to detect smallest field induced strains in the substrate. The field from an electromagnet is parallel to the scattering vector.

The various incidence angles  $\alpha$  together with the  $\beta$  distribution in the detector picture can be related to the penetration depth as shown by Dosch<sup>10-12</sup>. This depth is defined as the length along the surface normal, on which the X-ray wave amplitude decays to  $1/e$ . In the experi-

ment demonstrated in this article, the penetration depth was varied from 1750 Å to 2550 Å in the ZnO Substrate. As the deposited Ni layer is amorphous it cannot be investigated for strain.

Unfortunately the combination of Ni on ZnO prevents this technique from being interface sensitive within a few nm or even Å. Because of the higher density of the Ni

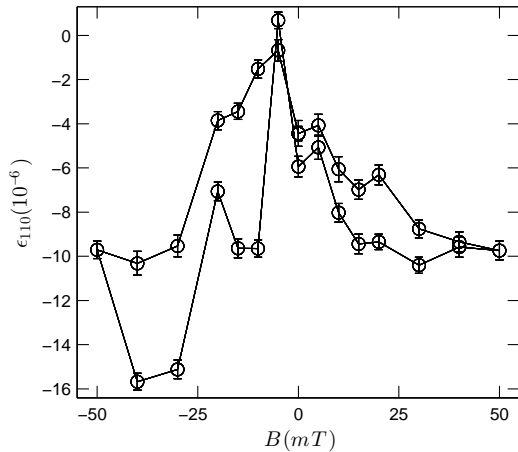


FIG. 4. Strain as a function of the magnetic field determined from the ZnO(330) reflection with a penetration depth of 2380 Å. The induced strain from the negative magnetostriction can be directly measured from *in Situ* deposited Ni layers (drift corrected).

layer compared to the ZnO substrate, there is no critical angle at the interface between the two materials. Consequently the beam is refracted into the substrate. This leads to a high penetration depth, even when the beam impinges onto the surface extremely close to the critical angle of Ni.

Additional reflectivity measurements can be done to characterize the deposited layers. The data can be fitted with a Parratt algorithm<sup>13</sup>, to deduce the layer thickness and the surface roughness. We investigated a Ni layer of 200 nm thickness, with a roughness of approximately 4 nm (see. fig. 1 (b)). The magnetization cannot be measured *in Situ*. However, in air VSM measurements were performed after the beamtime. The saturating and the coercive field are well in agreement with former results from the literature<sup>14,15</sup>, indicating a clean layer (see fig. 2).

For a direct investigation of the magnetic field induced deformations in the piezoelectric substrate, we investigated the ZnO(330) reflection which was parallel to the applied magnetic field. Because of the grazing incidence geometry the 50 μm high beam has large footprint as long as the whole sample. Hence, a 2D detector delivers a picture of several reflections originating from various faces on the surface.

To determine the induced deformation, we chose one very sharp reflection that can be fitted with one or two lorentzian functions (see fig. 3). Although, the obtainable resolution and stability in this setup is very high, horizontal beam drifts cannot be totally avoided even in modern synchrotron sources. In this particular setup

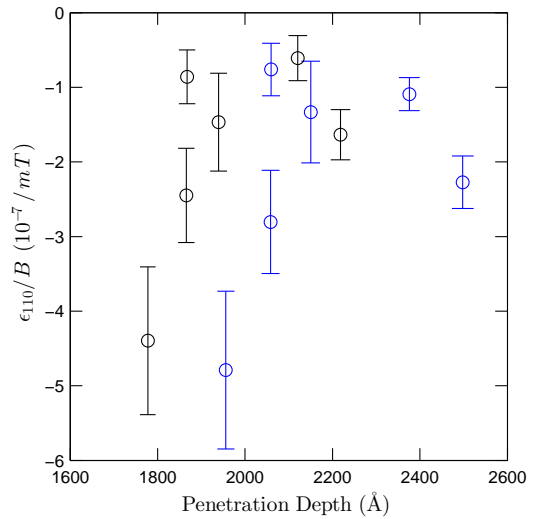


FIG. 5. Slope of the induced deformation for various penetration depth. The data shown in blue symbols was determined from larger exit angles. Thus, they show an increased penetration depth. Comparing points from the same measurement with the same incidence angle indicates a homogeneous deformation in this rather large depth.

such a drift also changes the illuminated area which can enhance instability effects. Consequently, a time dependent drift was measured. We assumed that this movement is almost linear, as the time needed for one hysteresis loop is just 45 minutes even with the extremely low intense reflections in GID geometry. As the first point should be equal to the final point, the determined  $d_{330}$  lattice spacing can be corrected with this model.

Figure 4 shows a measured hysteresis loop of the induced deformation in the ZnO substrate by an *in Situ* deposited Ni layer. The expected negative magnetostriction is clearly visible. The saturation magnetostriction is determined to be around  $1 \times 10^{-5}$  for this particular penetration depth of 2380 Å.

Measuring several magnetic field loops for various incidence angles can provide information about the strain decay along the surface normal, from the interface into the ZnO bulk. Determining a full quantitative analysis of the strain decay turned out to be complicated because of the stability issues, discussed above. However, the general shape of the strain distribution can be investigated. To compare the induced strain with different penetration

depth a line was fitted into the parts for positive magnetic fields of the magnetostriction loops, determined from two regions of interest on the detector, corresponding to two different exit angles. It is possible to extract a strain depth profile from the slope. The profile looks as if there is a decay along the surface normal. However, comparing the data from one measurement but with different exit angles reveals that the high effect for low penetration depth is related to this particular measurement. It can be seen, that varying the exit angle does not change the induced strain. Hence the deformation in this rather large depth of about 2000 Å is almost constant.

We have demonstrated that *in Situ* investigations of the induced deformation from deposited magnetostrictive layers can obtain direct information about the influence of layer thickness on the strain profile in a piezoelectric substrate. Even the low magnetostriction of thin pure Ni layers can be measured with modern high resolution setups. We saw that there is no measurable strain decay in a depth 1700 to 2700 Å. Together with the large value of the determined strain, this is indicating a smooth decay of the strain along the sample.

However, a strong strain gradient in the first nanometers cannot be excluded from this data, showing some limitations for GID investigations on buried interfaces. Real interface sensitivity within a few Å can only be obtained, when the electron density in the magnetostrictive layer is lower, than in the piezoelectric substrate. Hence, this method is in particular interesting for lead based piezoelectric or ferroelectric materials, like PZT or PMN-PT.

We thank the DFG for financial support via the collaborative research center SFB855 and the staff of P08 at DESY for the support during the experiment.

<sup>1</sup>Y. Zhang, Z. Li, C. Deng, J. Ma, Y. Lin, and C.-W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 152510 (2008).

<sup>2</sup>D. Cohen, E. A. Edelsack, and J. E. Zimmerman, *Appl. Phys. Lett.* **16**, 278 (1970).

<sup>3</sup>W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).

<sup>4</sup>W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott, and N. D. Mathur, *Nature Mater.* **6**, 348 (2007).

<sup>5</sup>E. Klokholm, *IEEE Trans. Magn.* **12**, 819 (1976).

<sup>6</sup>M. Abes, C. T. Koops, S. B. Hrkac, H. Greve, E. Quandt, S. P. Collins, B. M. Murphy, and O. M. Magnussen, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 011601 (2013).

<sup>7</sup>O. H. Seeck, C. Deiter, K. Pflaum, F. Bertram, A. Beerlink, H. Franz, J. Horbach, H. Schulte-Schrepping, B. M. Murphy, M. Greve, and O. Magnussen, *J. Synchrotron Rad.* **19**, 30 (2012).

<sup>8</sup>B. M. Murphy, M. Greve, B. Runge, C. T. Koops, A. Elsen, J. Stettner, O. H. Seeck, and O. M. Magnussen, *AIP Conf. Proc.* **1234**, 155 (2010).

<sup>9</sup>B. M. Murphy, M. Greve, B. Runge, C. T. Koops, A. Elsen, J. Stettner, O. H. Seeck, and O. M. Magnussen, *J. Synchrotron Rad.* **21**, 45 (2014).

<sup>10</sup>H. Dosch, B. W. Batterman, and D. C. Wack, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1144 (1986).

<sup>11</sup>H. Dosch, *Phys. Rev. B* **35**, 2137 (1987).

<sup>12</sup>H. Dosch, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces - Evanescent X-Ray and Neutron Scattering*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 126 (Springer, 1992).

<sup>13</sup>L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).

<sup>14</sup>F. Lichtenberger, *Z. Phys.* **77**, 395 (1932).

<sup>15</sup>D. E. Spiliotis, G. Bate, J. K. Alstad, and J. R. Morrison, *J. Appl. Phys.* **36**, 972 (1965).

## 7.2 Nickelabscheidung auf InP Substraten

InP ist nach seiner Kristallstruktur ein klassisches Piezoelektrikum. Auf Grund der hohen Leitfähigkeit des Materials ist dieser Effekt aber nicht messbar. Daher kommt es als piezoelektrische Komponente in einem ME Sensor nicht in Frage. Das Material schließt sich selbst kurz. Ätzt man aber sehr kleine Poren in InP, kann die Leitfähigkeit weit genug herabgesetzt werden, um einen Sensor zu realisieren [88].

Da für derartige mikrostrukturierte ME Komposite mit hohem Aspektverhältnis ein besonders hoher ME Koeffizient zu erwarten ist [32], ist InP trotz der hohen Leitfähigkeit ein interessanter Kandidat für die Anwendung in einem Magnetfeldsensor. Die Untersuchung *in Situ* gewachsener planarer Schichtsysteme könnte auch das Verständnis der mikrostrukturierten Komposite verbessern, da so gleichzeitig eine kritische Tiefe, in der die induzierte Deformation einer aufgedampften Schicht weitestgehend abgeklungen ist und eine kritische Schichtdicke, bei der eine weitere Erhöhung der Materialstärke keine Erhöhung der induzierten Deformation nach sich zieht, ermittelt werden kann.

InP könnte allerdings auch in zweidimensionalen Systemen als Piezoelektrikum in Frage kommen, wenn die Leitfähigkeit durch die Dotierung mit Eisen entsprechend stark abgesenkt wird [41]. In den folgenden Untersuchungen wird deshalb isolierendes, Fe-dotiertes InP verwendet.

### 7.2.1 Herstellung und Charakterisierung der Schichten

Die magnetischen Ni-Schichten wurden *in Situ* auf dem LISA-Diffraktometer an PETRA III (s. Kapitel 4.1.3) mit Hilfe der speziell dafür aufgebauten Depositionskammer hergestellt (s. Kapitel 4.2.1). Hierfür wurde ein Elektronenstrahlverdampfer bei einem Basisdruck von  $8 \times 10^{-9}$  mBar verwendet. Zur Kalibrierung der Depositionsparameter wurden Reflektivitätsmessungen durchgeführt. Aus der Länge der gemessenen Oszillationen lässt sich direkt die Schichtdicke ableiten. Die Stärke des Abfalls der Kurve ist zudem ein Maß für die Rauigkeit der Oberfläche (s. Kapitel 3.3.1).

Abbildung 37 zeigt die Reflektivität einer 80 nm Schicht. Die Oberflächenrauigkeit liegt bei ca. 2,5 nm und beweist die hohe Qualität der Schichten. GID-Untersuchungen wurden bei Schichtdicken von 80, 120 und 160 nm durchgeführt.

### 7.2.2 GID Untersuchungen

Die GID Untersuchungen wurden bei einer Photonenenergie von 8,3 keV durchgeführt. Ein 2-dimensionaler Eiger 1M Detektor (DECTRIS Ltd.) wurde für die Aufnahme der gestreuten Intensität verwendet. Zur Bestimmung der induzierten Dehnung in verschiedenen Tiefen wird der InP(0 $\bar{2}$ 2) Reflex bei bis zu sieben verschiedenen Einfallswinkeln untersucht. Alle Einfallswinkel sind oberhalb des kritischen Winkels des Nickels. Einen



kritischen Winkel an der Grenzfläche zwischen Substrat und dünner Schicht gibt es auf Grund der Elektronendichten beider Materialien nicht. Der 2-D Detektor bietet außerdem die Möglichkeit verschiedene Ausfallswinkel aus verschiedenen Detektorbereichen zu extrahieren. Auf Grund der geringen Magnetostriktion reinen Nickels wird

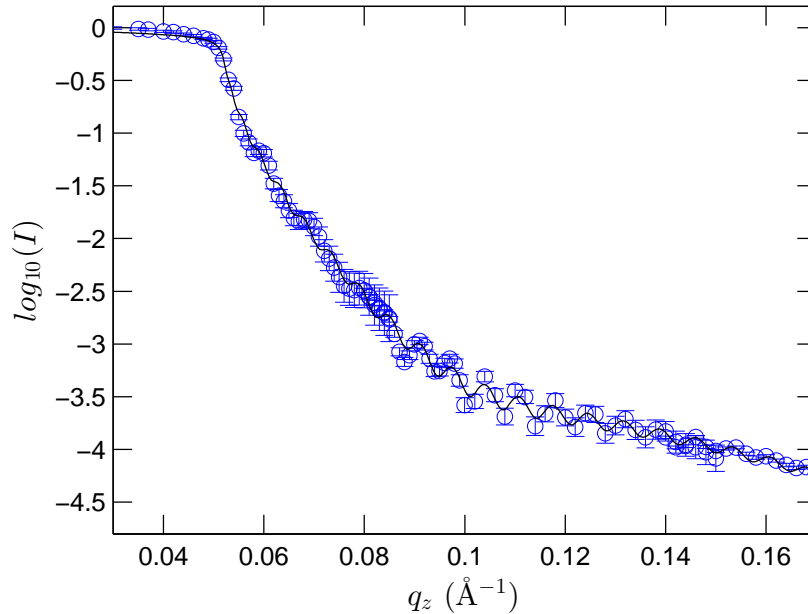


Abb. 37: Röntgenreflektivität (Symbole) und angepasstes Modell (Linie) eines InP Substrates mit einer 80 nm dicken Ni Schicht zu Charakterisierung *in Situ* gewachsener Schichten. Die Oszillationslänge hängt von der Schichtdicke ab.

die Probenrotation bei verschiedenen Magnetfeldern nicht korrigiert. Außer dem Feld wird bei der Messung des Magnetfeldeinflusses demnach nichts bewegt. Auf diese Weise wird eine besonders hohe Stabilität des Aufbaus erreicht.

Abbildung 38 (a) zeigt das 2-D-Bild des  $\text{InP}(0\bar{2}2)$  Reflexes projiziert auf die  $q_z/q_{xy}$  Ebene, wobei  $q_{xy}$  parallel zur  $\text{InP}[0\bar{1}1]$  Richtung verläuft. In der logarithmischen Darstellung ist ein sehr breiter Reflex zu sehen. Die gesamte Breite zwischen den beiden scharfen Kanten bei  $3.012 \text{ \AA}^{-1}$  und  $3.042 \text{ \AA}^{-1}$  resultiert aus der projizierten Probenlänge. Der größte Teil der reflektierten Intensität ist aber in einem deutlich kleineren Bereich in der Mitte lokalisiert. Trotzdem führt der große beleuchtete Bereich auf der Oberfläche der Probe im Vergleich zur konventionellen, spekulären Geometrie zu einem deutlich verbreiterten Reflex, der sich in Abhängigkeit der Probenbeschaffenheit in mehrere Peaks aufspaltet.

Die Pixel des Bildes werden für verschiedene Ausfallswinkel  $\beta$  über den entsprechenden  $q_z$  Bereich summiert. Daraus ergibt sich eine Serie von Kurven mit einer bestimmten Eindringtiefe (s. 3.3.2 und B), deren Position von der Gitterkonstante parallel zur Oberfläche abhängt. Die hier gemessenen Daten werden mit fünf Gaußkurven angepasst, um

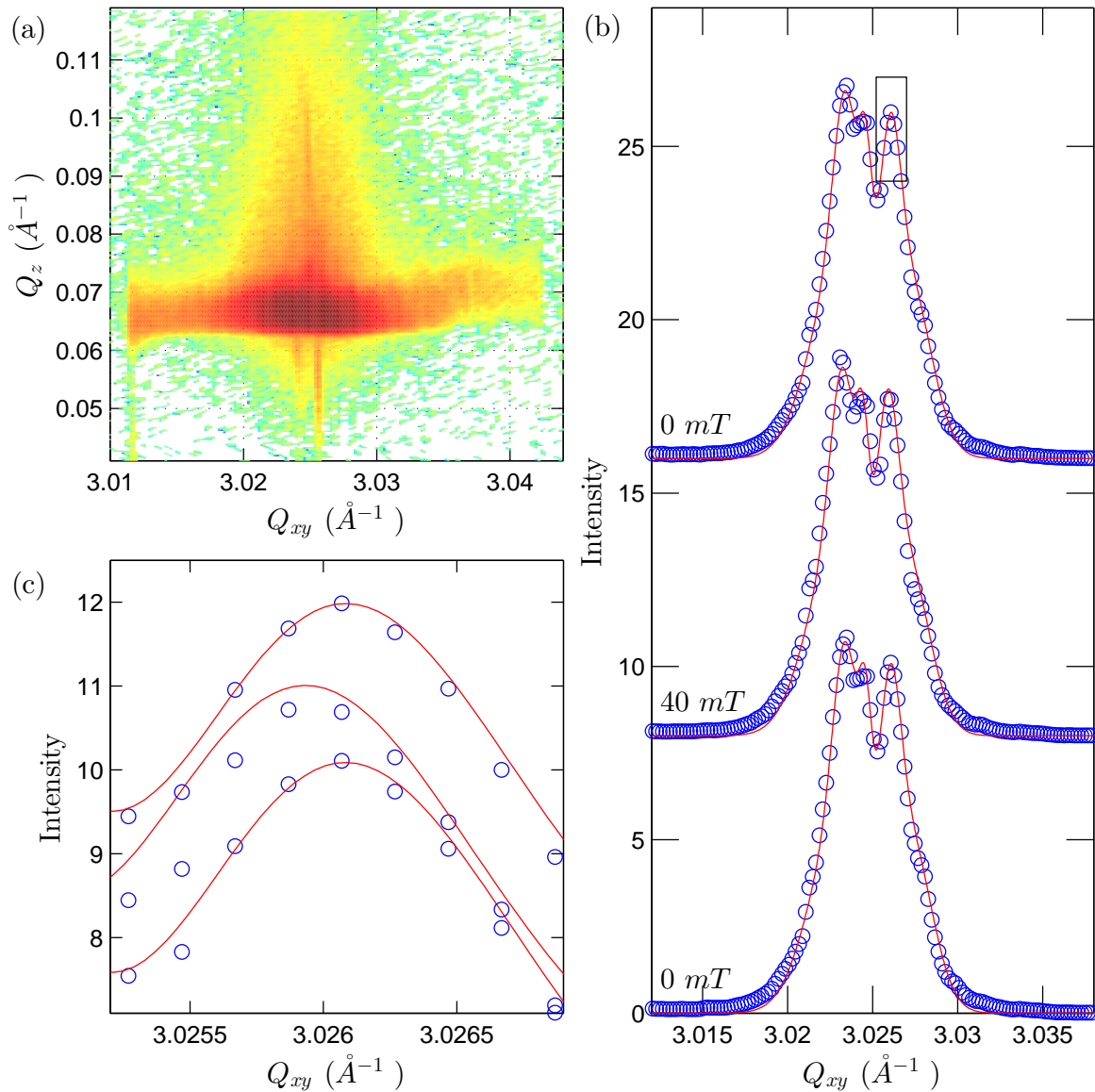


Abb. 38: (a) InP(022) Oberflächenreflex mit logarithmischer Farbskala gemessen mit einem Eiger 1M 2D-Detektor. (b) Die magnetfeldabhängige Verschiebung des InP Reflexes ist mit dem Auge kaum sichtbar. Auf einer scharfen Spitze des Reflexes sieht man die Verschiebung (schwarze Box). (c) Großaufnahme im Bereich der schwarzen Box aus (b). Die Peakverschiebung ist sichtbar.

das durch die Oberfläche hervorgerufene Profil darzustellen (s. Abb. 38 (b)). Da fünf Kurven zu einer Vielzahl anzupassender Parameter führen, die auf Grund der Nähe der Kurven zueinander sehr große Korrelationen haben, wurde für die Analyse der Magnetfelddaten nur der Ausgangsdatensatz bei 0 mT frei angepasst. Bei den darauf folgenden Anpassungsvorgängen für die weiteren magnetischen Felder lässt sich nur noch die gesamte Gruppe verschieben oder in der Intensität erhöhen. Bei einigen

Datensätzen sind auch die Amplituden der einzelnen Kurven frei.

Abbildung 38 (b) zeigt zwei Kurven ohne Magnetfeld und eine bei maximalem Magnetfeld (Symbole) mit den dazu gehörigen angepassten Kurven (Linien). Ein Einfluss des Magnetfeldes ist mit dem Auge kaum erkennbar. Wird ein sehr scharfer Bereich der Kurve aber vergrößert (s. Kasten in Abb. 38 (b) und Abb. 38 (c)), so ist die reproduzierbare Verschiebung des Reflexes sichtbar. Da die Magnetostriktion reinen Nickels sehr klein ist, bewegt man sich aber sehr dicht an der Auflösungsgrenze.

Aus der ermittelten Position der Reflexe lässt sich direkt die induzierte Deformation in dem InP-Substrat ermitteln. Bei einigen Datensätzen wird dabei eine mit der Zeit konstante Drift sichtbar. Diese wird dann mit einem konstanten Faktor korrigiert. Abb. 39

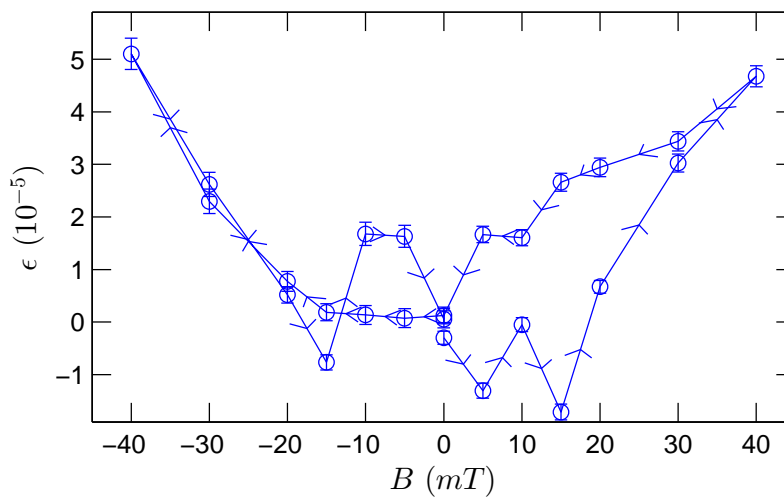


Abb. 39: Deformation des InP Kristalls in Abhängigkeit des angelegten magnetischen Feldes.

zeigt die zu erwartende symmetrische Deformation als Funktion des Feldes. Allerdings ist die Deformation entgegen der Erwartung positiv [89].

Aus dem eingestellten Einfallswinkel und dem  $\beta$ -Schwerpunkt in den summierten Bereichen lässt sich die Eindringtiefe im Substrat errechnen. Abb. 40 (a) zeigt die gemittelte maximale Deformation im InP in Abhängigkeit von der Eindringtiefe. Die Streuung der Werte ist sehr groß und verdeutlicht erneut, die besonderen Anforderungen an Stabilität und Auflösung für diese Messung. Der gemittelte Betrag der Deformation entspricht mit  $2,19 \times 10^{-5} \pm 0,94 \times 10^{-5}$  sehr genau dem erwarteten von  $2,4 \times 10^{-5}$  [89] für reines Nickel.

Die gleiche Mittelung kann für die weiteren Schichtdicken durchgeführt werden. Abb. 40 (b) zeigt, dass in dem Bereich zwischen 80 und 160 nm kein Einfluss der Schichtdicke festzustellen ist.

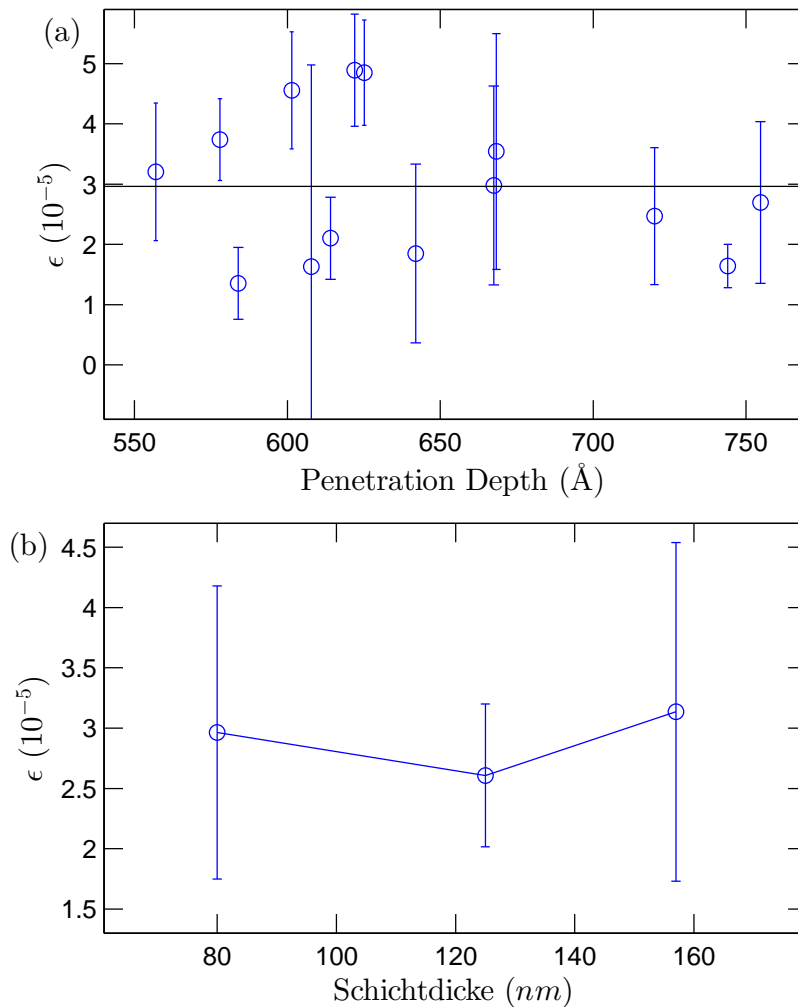


Abb. 40: (a) Maximale Deformation des InP Substrates für verschiedene Eindringtiefen. (b) Mittlere maximale Deformation für verschiedene Schichtdicken

### 7.2.3 Zusammenfassung der Untersuchungen an InP/Ni

Die induzierte Dehnung in einem PE-Substrat kann mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten *in Situ* Depositionskammer auch für schwach magnetostriktive Materialien bestimmt werden. Die Genauigkeit ist bei diesen sehr kleinen Effekten aber begrenzt. Die gemessene induzierte Dehnung des Nickels in dem InP-Substrat entspricht sehr gut zuvor gemessenen Werten an reinem Nickel. Dies spricht für eine sehr gute Kopplung an der Grenzfläche. Überraschend ist aber die positive Magnetostruktion im Ni, die bei der Beschichtung von ZnO nicht gemessen wurde. Eine mögliche Erklärung könnte die Bildung einer ausgeprägten Zwischenschicht zwischen beiden Materialien sein, in der sich Nickel, Indium und Phosphor vermischen. Eine solche Schicht wurde in früheren Untersuchungen bereits bestätigt [90] und könnte einen starken Einfluss auf die magnetostriktiven Eigenschaften haben [91–93]. Weitere TEM Untersuchungen könnten

die Existenz einer entsprechenden Schicht belegen. Sollte eine Durchmischung an der Grenzfläche nicht nachweisbar sein, so wäre das positive Vorzeichen der Magnetostraktion kaum zu erklären und eine Reproduktion des experimentellen Ergebnis notwendig um eventuelle systematische Fehler auszuschließen.

Auf Grund der hohen Elektronendichte des Nickels sind sehr kleine Eindringtiefen nicht realisierbar. Da die induzierte Dehnung auch bei der großen Eindringtiefe noch sehr stark ist und nah an der Magnetostraktion von reinem Nickel liegt, ist es anzunehmen, dass die Deformation in der Tiefe trotz der Klemmung des Substrates nur sehr langsam abnimmt.

## 8 Elastische Kopplung in epitaktischen multiferroischen Kompositen

Neben den zuvor untersuchten amorphen magnetostruktiven Metallen oder auch den komplizierten Legierungen wie Metglas existieren auch einkristalline magnetostruktive Materialien. Dadurch ist es möglich, auch vollständig epitaktische Komposite herzustellen, die aus einem einkristallinen Substrat und einer einkristallin gewachsenen Schicht bestehen.

Im Gegensatz zu den Kompositen mit amorphen magnetostruktiven Schichten, die bisher gezeigt wurden, können diese Systeme mit Hilfe der Röntgenstreuung deutlich detaillierter untersucht werden, da die Röntgenreflexe beider Komponenten des Komposits untersucht werden können. Dadurch ist eine direkte Bestimmung der elastischen Kopplung möglich. Während ein Feld an der Probe angelegt wird, können *in Situ* die Gitterparameter des Substrats und der Schicht verfolgt werden. Aus deren Verhältnis ist dann die Kopplung direkt abzulesen.

Da bei epitaktischen Systemen jedem Atom aus der ersten Atomlage der Schicht ein Atom aus dem Substrat zugeordnet ist, wird die Kopplung an diesen Grenzflächen als perfekt angenommen und deshalb auch nicht in entsprechenden Simulationen des magnetoelektrischen Effektes berücksichtigt [94, 95]. Es fällt allerdings direkt auf, dass diese Simulationen den magnetoelektrischen Effekt grundsätzlich überschätzen. Experimentelle Überprüfungen erreichen in der Regel nicht mehr als 70 bis 80% des simulierten Wertes. Es ist also anzunehmen, dass es weitere noch nicht bekannte Effekte gibt, die die Kopplung reduzieren.

Um die elastische Kopplung an der Grenzfläche frei von Annahmen bezüglich der elastischen Eigenschaften direkt zu bestimmen, müssen Reflexe parallel zur Grenzfläche betrachtet werden, da das Verhalten senkrecht zur Grenzfläche auch immer noch von den Elastizitätsmoduli der verwendeten Materialien abhängt.

Moderne Synchrotronstrahlungsquellen wie PETRA III am DESY oder die Diamond Light Source liefern eine ausreichend hohe Qualität der Röntgenstrahlung, um diese Experimente grenzflächensensitiv bei streifendem Einfall durchzuführen (s. 3.3.2). Es können dadurch also auch Relaxationen entlang der Grenzflächennormale sichtbar gemacht werden.

Ein Substrat aus dem Relaxormaterial  $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT) wurde mit Pulsed Laser Deposition (PLD) mit  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) beschichtet, um ein entsprechendes epitaktisches System herzustellen (A. Petraru in der Arbeitsgruppe Nanoelektronik von H. Kohlstedt an der Technischen Fakultät). Die Gitterfehlpassung ist mit 4,2% zwar relativ hoch, es ist aber trotzdem möglich Schichten hoher Qualität zu erhalten [96].

Das Relaxormaterial PMN-PT weist einen sehr hohen piezoelektrischen Koeffizienten auf [35–38, 97] und ist deshalb sehr gut für die mögliche Anwendung als Sensor geeignet.

Die magnetische CFO Schicht fällt hauptsächlich durch die sehr hohe Sättigungsmagnetostraktion auf [98, 99], wobei die Steigung der Dehnung als Funktion des Feldes deutlich kleiner als die der weichen amorphen Materialien wie z.B. Metglas ist.

Wegen des sehr großen piezoelektrischen Effektes des Substrats und um eine Klemmung der Schicht durch das Substrat zu verhindern wurde der inverse magnetoelektrische Effekt untersucht. Auf diese Weise können parasitäre Effekte zur Reduzierung der Kopplung ausgeschlossen werden. Eine mögliche reduzierte Kopplung kann lediglich in den Eigenschaften der dünnen Schicht selbst begründet sein. Die Experimente wurden am konventionellen 6-Kreis Diffractometer an P08 (s. 4.1.1) und an I16 an der Diamond Light Source (s. 4.1.4) mit Hilfe der speziell dafür entworfenen Hochspannungszelle (s. 4.2.2) durchgeführt.

Das elastische Verhalten konnte mit Hilfe zusätzlicher Messungen parallel zur Grenzflächennormale in allen Kristallrichtungen entschlüsselt werden. Die Tiefenauflösung belegt außerdem eine imperfekte Kopplung direkt an der Grenzfläche, die auf die körnige Struktur der CFO-Schicht zurückgeführt werden kann. Diese Struktur wurde mit Hilfe von HRTEM [100] Bildern bestätigt. Ein zuvor von Weißmüller et al. [101, 102] eingeführtes Modell kann diese Effekte durch Relaxation an Korngrenzen erklären und führt zu einer neuen Materialkonstante, die die Qualität heutiger Simulationen deutlich verbessern könnte.

Das folgende Manuskript wurde bei Nanoscale eingereicht und befindet sich zur Zeit in Revision zur Wiedereinreichung.

## Elastic Coupling at Epitaxial Multiferroic Interfaces: *in situ* X-ray Studies of Electric Field Induced Strain<sup>†</sup>

Christian T. Koops,<sup>a</sup> Madjid Abes,<sup>a</sup> Stjepan B. Hrkac,<sup>a</sup> Jochim Stettner,<sup>a</sup> Adrian Petraru,<sup>b</sup> Hermann Kohlstedt,<sup>b</sup> Viktor Hrkac,<sup>c</sup> Lorenz Kienle,<sup>c</sup> Oliver H. Seeck,<sup>d</sup> Gareth Nisbet,<sup>e</sup> Olaf M. Magnussen,<sup>a,f</sup> and Bridget M. Murphy<sup>\*,a,f</sup>

Received Xth XXXXXXXXXXXX 20XX, Accepted Xth XXXXXXXXXXXX 20XX

First published on the web Xth XXXXXXXXXXXX 200X

DOI: 10.1039/b000000x

**The elastic coupling in multiferroic materials, in particular magnetoelectric composites, plays an important role for the properties of these materials e.g. the magnetoelectric coupling. In this context, we have investigated the elastic coupling of *in situ* electrically induced strains in the epitaxial interface of a magnetoelectric composite, consisting of a 0.72Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.28PbTiO<sub>3</sub> substrate and a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> layer and obtained a coupling constant of 86.5% ± 6.4%. The non-perfect coupling in this epitaxial system can be explained by grain boundary relaxation.**

Multiferroic materials combine different interesting properties, such as magnetic or electric polarizations and elastic deformations<sup>1,2</sup>. In the majority of these materials the coupling between different physical properties is strain-mediated. Especially magnetoelectric (ME) materials are of great interest as they can be used as magnetic field sensors or in electrically switchable memory structures<sup>3-5</sup>. In this case, the elastic coupling is directly proportional to the ME coefficient<sup>6,7</sup>. Here we focus on composites because of their much higher coefficients compared to single-phase ME materials<sup>8,9</sup>, which makes them interesting candidates for technological applications. ME composites consist of a magnetostrictive (MS) and a piezoelectric (PE) component. An applied electric field induces strain in the PE phase, the strain is then transferred via the interface into the MS phase and changes the magnetization

or vice versa. Hence, the elastic coupling at the interface is of central importance. To date, detailed structural investigations of the field dependent strain near these interfaces are very rare and recent simulations of the ME coefficient result systematically in values that are too high<sup>10-12</sup>.

In this work we study ME interfacial coupling for the case of epitaxial ferroic oxides, which are of great current interest and particularly well suited for such investigations. As PE component lead based ferroelectric or relaxor materials with a perovskite structure were chosen because of their extremely high PE coefficient<sup>13</sup>. A solid solution of the relaxor material Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PMN) and ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> (PT) exhibits a morphotropic phase boundary between the rhombohedral and the tetragonal phase at 0.7PMN-0.3PT with very high piezo- and dielectric coefficients for fields applied along a high symmetry direction close to the boundary, normally referred as  $d_{31} = -1330 \text{ pm V}^{-1}$ <sup>14-17</sup>. As MS material CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CFO) is employed, which has been shown to grow epitaxially on PMN-PT substrates<sup>18</sup> and has a high saturation magnetostriction ( $-6 \times 10^{-4}$ )<sup>19,20</sup> along the [100] direction. Composites of such materials can provide large ME effects and have received great interest recently<sup>18,21-26</sup>.

Strain engineering in epitaxial films of ferroic oxides has been investigated intensively in the last years<sup>27-29</sup>. In these films misfit strains of several percent can be achieved, allowing to substantially enhance or even induce ferroic (e.g., ferroelectric or -magnetic) properties. Since these effects require fully commensurate, elastically strained lattices, the mechanisms of strain relaxation in the film have been studied in detail. It was shown that with increasing film thickness dislocations are introduced, leading to inhomogeneous strain distributions and the degradation of strain-induced properties.

In contrast to this plastic strain relaxation, we discuss here the reduction of epitaxial strain due to fully elastic effects and its influence on the interface coupling in ME composites. These elastic effects are of interest for studies of ferroic properties that employ PE substrates to reversibly vary the epitaxial strain in the deposited thin layer<sup>22-26</sup> as well as for sensor ap-

<sup>†</sup> Electronic Supplementary Information (ESI) available. See DOI: 10.1039/b000000x/

<sup>a</sup> Institute of Experimental and Applied Physics, Kiel University, Olshausenstr. 40, 24098 Kiel, Germany. Fax: +49 431 880 4884; Tel: +49 431 880 5558; E-mail: [murphy@physik.uni-kiel.de](mailto:murphy@physik.uni-kiel.de)

<sup>b</sup> Nanoelectronics, Technical Faculty, Kiel University, Kaiserstr. 2, 24143 Kiel, Germany.

<sup>c</sup> Institute of Material Sciences, Kiel University, Kaiserstr. 2, 24143 Kiel, Germany.

<sup>d</sup> Photon Science, DESY, Notkestr. 85, 22607 Hamburg, Germany.

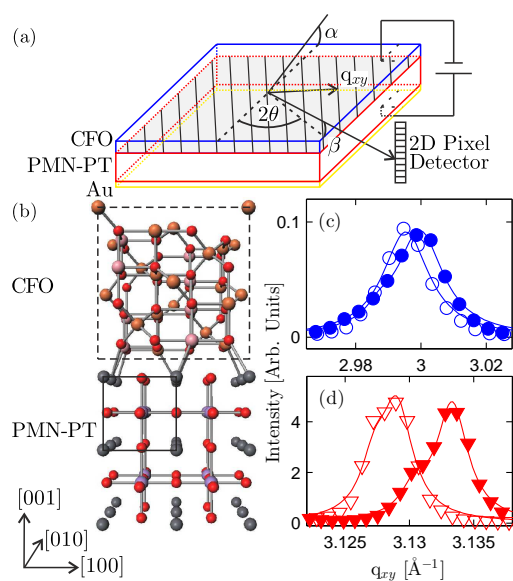
<sup>e</sup> Diamond Light Source, Diamond House, Harwell Science and Innovation Campus, Didcot, Oxford OX110DE, United Kingdom.

<sup>f</sup> Ruprecht Haensel Laboratory, Kiel University, Olshausenstr. 40, 24098 Kiel, Germany.



plications of such composites.

Using high resolution X-ray grazing incidence diffraction (GID), which allows strain detection of changes in ME composites as low as  $10^{-6}$ <sup>30</sup>, the electrically induced strain in a single crystalline PMN-PT substrate and its transfer to epitaxially grown CFO layers is studied. Previous studies of this system already noted imperfect coupling of the surface normal strain components, but did not investigate this behavior in detail<sup>18</sup>. In this work, the field induced in-plane and out-of-



**Fig. 1** (a) Scattering geometry. (b) Atomic interface structure. The lattice parameter of the spinel CFO unit cell (dashed box) is more than twice as large as the PMN-PT lattice parameter (solid box). Grazing incidence reflection at  $1.55 \times \alpha_c$  of (c) CFO(400) and (d) PMN-PT(200) for  $1.7 \text{ kV cm}^{-1}$  (open symbols) and  $16.7 \text{ kV cm}^{-1}$  (solid symbols). Note the different  $q_{xy}$  scale in (c) and (d)

plane strain were obtained for both the PMN-PT substrate and the CFO layer on top by monitoring the corresponding Bragg reflections. Thus, both the coupling at the interface and the piezoelectric and elastic properties can be directly calculated, providing insight into the origin of this effect.

Square  $0.72\text{PMN}-0.28\text{PT}$  single crystalline substrates with lateral dimensions of  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  were polished down to a thickness of  $0.3 \text{ mm}$ . The long edges are parallel to the [100] and [010] direction respectively. Afterwards, an epitaxial CFO layer of  $2000 \text{ \AA}$  thickness is grown on top of the polished (001) surface via pulsed laser deposition (Figure 1 (a)). This layer thickness allows GID investigations and it is comparable to

systems used in several investigations of the magnetoelectric coupling<sup>8,9</sup>. The corresponding interface structure is shown in Figure 1 (b). The lattice parameter of the cubic spinel structure of the CFO is  $8.391 \text{ \AA}$  and therefore 4.2% larger than twice the lattice parameter of the PMN-PT substrate ( $4.027 \text{ \AA}$ ), allowing epitaxial growth where the [100] directions of the two lattices are aligned to each other. A gold electrode is deposited on the back of the substrate allowing a uniform electric field up to  $17 \text{ kV cm}^{-1}$  to be applied along the [001] crystal direction.

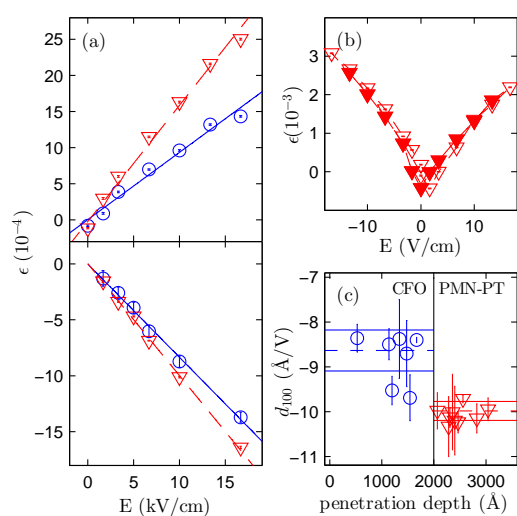
From various datasets from I16 at the Diamond Light Source and PETRA III, we show GID investigations carried out at the High Resolution Beamline P08 (PETRA III, DESY)<sup>31</sup> using a conventional 6-circle-diffractometer at a photon energy of  $25.06 \text{ keV}$  with the scattering geometry shown in Figure 1 (a). We have used incidence angles  $\alpha$  of 1.26, 1.55 or 2.42 times the critical angle ( $\alpha_c = 0.103^\circ$ ) of the CFO layer. The beam size was set to  $50 \times 100 \mu\text{m}^2$  (Hor. Vert.). The penetration depth can be calculated from the incidence angle  $\alpha$  and the angle  $\beta$  between the surface and the emerging beam as described by Dosch<sup>32</sup> and Findeisen<sup>33</sup>.

In addition, complementary measurements of the out-of-plane PMN-PT(002) and CFO(004) reflections were performed at a rotating anode lab-source with a photon energy of  $8.048 \text{ keV}$ . The strain dependence on the electrical field in the PMN-PT substrate is linear only for decreasing field due to the ferroelectric hysteresis. The possible switch of the polarization at the coercive field depending on the ferroelectric state prior to the application of the field results in a nonlinearity for increasing field. Hence, we will focus on the behavior for decreasing field, so that it can be described with a constant PE coefficient<sup>22</sup>.

Figure 1 shows the measured PMN-PT(200) (c) and CFO(400) (d) GID reflections for electric fields of  $16.7 \text{ kV cm}^{-1}$  and  $1.7 \text{ kV cm}^{-1}$ . The field dependent peak shift in both materials is clearly visible, although the peak width of the CFO layer is significantly larger than the width of the PMN-PT peak. Because of the large footprint in GID geometry, we present results that are averaged along the whole surface of the sample. Thus, the constant peak width for different electric fields proves the homogeneity of the electric field.

The lattice parameter can be calculated from the position of the peaks as a function of the electric field. The induced strain can be determined via  $\epsilon = a(E)/a(0) - 1$  where  $a(E)$  is the lattice parameter for every single field and  $a(0)$  is the lattice parameter without any applied field. The lower panel in Figure 2 (a) shows the strain in both materials in GID geometry as a function of the decreasing electric field, revealing a significantly lower strain in the CFO layer than in the substrate. Experiments in which the field was repetitively cycled revealed a fully reversible behavior (Figure 2 (b)), indicating that this effect is not caused by contributions of plastic deformations but is related to an elastic response of the film. A reversible

change of the defect density cannot explain this behavior either, as additional defects would reduce the effective crystallite size and increase the peak width. The presence of an amorphous interface layer, compositional changes along the growth direction can be excluded because of additional TEM results<sup>†</sup>. To investigate possible sources of relaxation, the linear behavior and the corresponding slope of the field dependent peak positions were evaluated for various penetration depths. The PE coefficient  $d_{100} = \Delta\epsilon/\Delta E$  was determined by linear fits of the data. Figure 2 (c) shows the piezoelectric coefficient as a function of the depth. Within the experimental errors no systematic relaxation of  $d_{100}$  with increasing depth is found, suggesting a homogeneous deformation of the film. However,



**Fig. 2** (a) Strain as a function of decreasing electric field in the PMN-PT substrate (triangles) and the CFO film (circles). The data corresponds to out-of-plane strain determined from the PMN-PT(002) and CFO(004) reflections (upper panel) and in-plane strain obtained from the PMN-PT(200) and the CFO(400) reflections (lower panel). The corresponding linear fits are shown as dashed or solid lines, respectively. (b) Induced strain as a function of the applied electric field from the PMN-PT(002) reflection. The reversibility proves the elastic behavior. Open symbols indicate increasing, solid symbols decreasing field. The displacement because of the ferroelectric hysteresis is visible. (c)  $d_{100}$  as a function of the penetration depth. The stepwise change at the interface indicates imperfect elastic coupling

at the interface the in-plane PE coefficient abruptly changes, indicating that the transfer of the strain at the interface is not perfect. This highly reproducible behavior was observed in several measurements at different beamlines underlining the

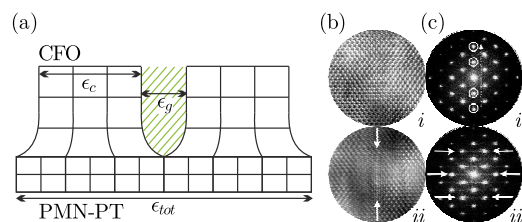
general importance of this effect. The resulting strain coupling at the interface is  $c_{100} = 86.5\% \pm 6.4\%$ .

A similar non-perfect coupling is observed for the out-of-plane strains (Figure 2 (a), upper panel), obtained from the PMN-PT(002) and CFO(004) reflections. These values can be directly compared to the data from the GID experiment, because of the homogeneous film deformation. The resulting piezoelectric constants are  $d_{001} = 1663 \pm 81 \text{ pm V}^{-1}$  for the PMN-PT and  $d_{001} = 1003 \pm 38 \text{ pm V}^{-1}$  for the CFO, respectively. The strain coupling between the out-of-plane coefficients  $d_{001}$  can be calculated as  $c_{001} = 60.3\% \pm 5.3\%$ , which is clearly lower than the in-plane coupling from the GID experiment. This result is expected, as  $c_{001}$  is a product property of the PE coefficients of PMN-PT, the Poisson ratio of the CFO layer and the in-plane coupling. The PE constants of the PMN-PT substrate determined here are slightly smaller than the values measured by Zhang et al.<sup>14</sup>, which probably originates from the slightly different compositions of the materials. Much more interesting is the behavior of the CFO layer. The Poisson ratio of the film can be directly calculated from the strains in both directions. Although polarization rotation from the [001] to the  $\langle 111 \rangle$  directions<sup>34</sup> and consequently a multidomain structure occurs, the averaged piezoelectric deformation is symmetric<sup>14,22,35</sup>. Even at the surface there is no evidence of non-equivalent  $\langle 111 \rangle$  directions. Hence, it can be assumed, that the strain in the [100] direction is equal to the strain in the [010] direction. The ratio of the strain measured in bulk and GID geometry  $v^* = d_{001}/d_{100} = -1.16 \pm 0.11$  can be used to calculate the Poisson ratio  $\nu = v^*/(v^* - 2) = 0.37 \pm 0.02$ . Former investigations of the elastic properties of CFO<sup>36,37</sup> have reported that the Poisson ratio calculated from epitaxial misfit strain in thin layers up to 1500 Å is significantly smaller than the bulk value, independent of the film thickness. On a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  substrate, which has a smaller lattice mismatch, the CFO has a Poisson ratio of 0.222, on  $\text{SrTiO}_3$   $\nu = 0.119$ . In contrast, our results show that the 2000 Å film under electrically induced strain behaves exactly like bulk CFO. These differences again underline that the reversible elastic deformations investigated in this work cannot be simply extrapolated from the misfit strains in the literature.

The surprising non-unity in-plane coupling  $c_{100}$  cannot be explained by models assuming homogeneous materials. Since inelastic effects can be excluded (see above), there has to be a second elastic component for the strain apart from the lattice deformation of the CFO crystallites, measured by X-ray diffraction.

We attribute this second elastic component to a granular structure clearly indicated by the large peak width of the CFO reflections. The presence of the grains in our system result from the two times larger CFO unit cell length as compared to PMN-PT, leading to anti-phase shifted epitaxial arrangements. The averaged CFO grain size can be calculated with

Scherrer's equation. The result indicates a columnar growth with an in-plane grain size of  $325 \pm 37 \text{ \AA}$  in the [100] direction and an out-of-plane grain size of  $581 \pm 15 \text{ \AA}$  in the (001) direction. Hence, the in-plane grain structure exhibits microscopic grain boundaries where the epitaxial constraints are not valid anymore. This morphology is also confirmed by TEM investigations showing CFO columnar grains which are separated by planar defects. These defects are propagating par-



**Fig. 3** (a) Multiferroic composite under tensile stress. The macroscopically induced strain  $\epsilon_{tot}$  is split into two components: The intragranular component  $\epsilon_c$  that can be measured via X-ray diffraction and the intergranular component  $\epsilon_g$ , that creates additional volume in between the grains. Columnar growth is indicated by the smaller peak width in the [001] compared to the [100] direction. (b) HRTEM micrograph from the CFO[110] zone axis (i) without and (ii) with the presence of planar defects. (c) Corresponding FFTs of the micrographs of (b). The solid arrows mark selected planar defects in the real and reciprocal space. The dashed arrow (c-i) marks the growing direction along [100] and the Bragg intensities marked with white circles (c-i) correlate with the (002) planes of CFO

allel to the [001] growth direction within the CFO layer and can be considered as grain boundaries separating the columnar grains. Further, the presence of defects is indicated by Fourier transformation of high resolution micrographs where diffuse intensity streaks are observable extended perpendicular to the growth direction (Figure 3 (b), (c) and ESI†). In this case the mechanical properties of the film contain contributions from intra- and intergranular strain. Weissmüller et al.<sup>38</sup> have developed a theoretical model that reveals a relation between stress and macroscopic strain in materials with a granulated structure. It considers not only the mechanical behavior of bulk single crystals, but also the elastic response of the grain boundaries. When stress is applied along one axis of the crystal, the macroscopic strain  $\epsilon_{tot}$  is the sum of the strain of every crystallite  $\epsilon_c$  and an additional displacement between the grains that acts like a second strain component  $\epsilon_g$  (Figure 3 (a)). Both contributions have their Young's modulus and they act in such a way as linearly connected springs.

These considerations result in an effective Young's modulus  $Y_{eff} = Y_c(1 - 6Y_g^{-1}Y_c/15L)$ , with the bulk modulus  $Y_c$ , the grain size  $L$  and an additional compliance parameter  $Y_g^{-1}$ <sup>38</sup>.

$Y_g^{-1}$  describes the statistical averaged displacement at the grain boundaries for a given tension. Thus, it is the inverse Young's modulus of the grain boundary. The validity of this model was shown for pure nanocrystalline palladium and  $Y_g^{-1}$  was determined to be  $18 \text{ pm GPa}^{-1}$ . In our case, the ratio of the effective and the bulk modulus is given by the ratio of the piezoelectric constant of PMN-PT ( $d_{100,PMN-PT}$ ) and the  $d_{100}$  coefficient of the CFO layer. The resulting relation for  $Y_g^{-1}$  is†:

$$Y_g^{-1} = \frac{15L}{6Y_c} \left( 1 - \frac{d_{100,CFO}}{d_{100,PMN-PT}} \right) = \frac{15L}{6Y_c} (1 - c_{100}) \quad (1)$$

With our measured coupling ratio, the Young's modulus of a bulk crystal of CFO of  $146.56 \text{ GPa}$ , calculated from experimentally determined elastic coefficients<sup>36</sup> and the in-plane grain size of  $325 \pm 37 \text{ \AA}$ , the inverse Young's modulus of the boundary  $Y_g^{-1}$  is  $72.5 \pm 44.16 \text{ pm GPa}^{-1}$  (The peak broadening due to the instrumental resolution is below  $0.0002^\circ$  and can be neglected for this calculation<sup>31</sup>). The measured  $Y_g^{-1}$  for CFO we obtained is approximately four times as large as the one of palladium. This may be attributed to the higher Young's modulus of CFO, which makes it more favorable for the material to relax the strain at the grain boundaries. Nevertheless, the value is still of the same order of magnitude, as for Pd and corresponds to a realistic root-mean-square displacement at the boundaries of just a few picometers.

In summary, our direct high resolution X-ray studies of field-induced strain demonstrate that even for structurally well-defined epitaxial systems the coupling at ME interfaces is not perfect. The homogeneous deformation occurs directly at the interface, which can be explained by the granulated structure of the CFO layer and an additional strain component within the grain boundary. These results indicate that the grain size has an important influence on the efficiency of the elastic coupling at multiferroic interfaces and hence, on the magnitude of multiferroic effects. This phenomenon will be especially relevant for the case of higher Young's moduli, where the efficiency is reduced twice: First, the higher modulus itself decreases the deformation. Second, the increasing compliance parameter leads to higher relaxation at the grain boundaries. Similar and even stronger intergranular relaxation is expected in composites for technological applications, which often are non-epitaxial and may even contain nanocrystalline contributions. Consequently, multiferroic effects may be significantly improved by controlled grain-engineering and simulations may reach a new level of accuracy contributing to future developments in magnetic sensor technologies.

We acknowledge the financial support provided via the collaborative research center SFB855 (Deutsche Forschungsgemeinschaft) and the ERA.Net RUS project NANO-C

(STProjects-133). We thank DESY and the Diamond Light Source for access and the staff of P08 and I16 for the support during the experiments.

## References

- 1 S.-W. Cheong and M. Mostovoy, *Nature Mater.*, 2007, **6**, 13.
- 2 W. Eerenstein, N. D. Mathur and J. F. Scott, *Nature*, 2006, **442**, 759.
- 3 R. Ramesh and N. A. Spaldin, *Nature Mater.*, 2007, **6**, 21.
- 4 M. Bibes and A. Barthélémy, *Nature Mater.*, 2008, **7**, 425.
- 5 Y. Zhang, Z. Li, C. Deng, J. Ma, Y. Lin and C.-W. Nan, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 152510.
- 6 G. Liu, C.-W. Nan, N. Cai and Y. Lin, *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**, 2660.
- 7 S. Sahoo, S. Polisetty, C.-G. Duan, S. S. Jaswal, E. Y. Tsymlal and C. Binek, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 092108.
- 8 J. Ma, J. Hu, Z. Li and C.-W. Nan, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 1062.
- 9 W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott and N. D. Mathur, *Nature Mater.*, 2007, **6**, 348.
- 10 J.-P. Zhou, H.-C. He, Z. Shi, G. Liu and C.-W. Nan, *J. Appl. Phys.*, 2006, **100**, 094106.
- 11 E. Liverts, A. Grosz, B. Zadov, M. I. Bichurin, Y. J. Pukinskiy, S. Priya, D. Viehland and E. Paperno, *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**, 07D703.
- 12 F. Fang, Y. T. Xu, W. P. Zhu and W. Yang, *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**, 084109.
- 13 L. Bellaiche and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**, 1347.
- 14 R. Zhang, B. Jiang and W. Cao, *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**, 3471.
- 15 T. R. ShROUT, Z. P. Chang, N. Kim and S. Markgraf, *Ferroelectrics Lett.*, 1990, **12**, 63.
- 16 O. Noblanc, P. Gaucher and G. Calvarin, *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**, 4291.
- 17 S. Zhang, S.-M. Lee, D.-H. Kim, H.-Y. Lee and T. R. ShROUT, *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**, 114103.
- 18 J.-Y. Kim, L. Yao and S. van Dijken, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2013, **25**, 082205.
- 19 D. Fritsch and C. Ederer, *Phys. Rev. B*, 2012, **86**, 014406.
- 20 R. M. Bozorth, E. F. Tilden and A. J. Williams, *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1788.
- 21 V. L. Mathe, A. D. Sheikh and G. Srinivasan, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2012, **324**, 695.
- 22 K. Dörr, O. Nilani-Zeneli, A. Herklotz, A. D. Rata, K. Boldyreva, J.-W. Kim, M. C. Dekker, K. Nenkov, L. Schultz and M. Reibold, *Eur. Phys. J. B*, 2009, **71**, 361.
- 23 A. Herklotz, J. D. Plumhof, A. Rastelli, O. G. Schmidt, L. Schultz and K. Dörr, *J. Appl. Phys.*, 2010, **108**, 094101.
- 24 M. D. Biegalski, K. Dörr, D. H. Kim and H. M. Christen, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**, 151905.
- 25 Z. Wang, Y. Yang, R. Viswan, J. Li and D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**, 043110.
- 26 M. C. Dekker, A. Herklotz, L. Schultz, M. Reibold, K. Vogel, M. D. Biegalski, H. M. Christen and K. Dörr, *Phys. Rev. B*, 2011, **84**, 054463.
- 27 L. W. Martin, Y.-H. Chu and R. Ramesh, *Mat. Sci. Eng. R*, 2010, **68**, 89.
- 28 K. J. Choi, M. Biegalski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D. G. Schlom and C. B. Eom, *Science*, 2004, **306**, 1005.
- 29 D. G. Schlom, L.-Q. Chen, C. J. Fennie, V. Gopalan, D. A. Muller, X. Pan, R. Ramesh and R. Uecker, *MRS Bull.*, 2014, **39**, 118.
- 30 M. Abes, C. T. Koops, S. B. Hrkac, H. Greve, E. Quandt, S. P. Collins, B. M. Murphy and O. M. Magnussen, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102**, 011601.
- 31 O. H. Seeck, C. Deiter, K. Pflaum, F. Bertram, A. Beerlink, H. Franz, J. Horbach, H. Schulte-Schrepping, B. M. Murphy, M. Greve and O. Magnussen, *J. Synchrotron Rad.*, 2012, **19**, 30.
- 32 H. Dosch, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces - Evanescent X-Ray and Neutron Scattering*, Springer, 1992, vol. 126.
- 33 E. Findeisen, L. Brugemann, J. Stettner and M. Tolan, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1993, **5**, 8149.
- 34 H. Fu and R. E. Cohen, *Nature*, 2000, **403**, 281.
- 35 T. Liu and C. S. Lynch, *Acta Mater.*, 2003, **51**, 407.
- 36 D. Fritsch and C. Ederer, *Phys. Rev. B*, 2010, **82**, 104117.
- 37 M. Foerster, M. Iliev, N. Dix, X. Marti, M. Barchuk, F. Sánchez and J. Fontcuberta, *Adv. Func. Mater.*, 2012, **22**, 4344.
- 38 J. Weissmüller, J. Markmann, M. Grewer and R. Birringer, *Acta Mater.*, 2011, **59**, 4366–4377.

## Elastic Coupling at Epitaxial Multiferroic Interfaces: *in situ* X-ray Studies of Electric Field Induced Strain - Electronic Supplementary Information -

Christian T. Koops, Madjid Abes, Stjepan B. Hrkac, Jochim Stettner, Adrian Petraru, Hermann Kohlstedt, Viktor Hrkac, Lorenz Kienle, Oliver H. Seeck, Gareth Nisbet, Olaf M. Magnussen, and Bridget M. Murphy\*

The CFO thin film was epitaxially deposited on PMN-PT single crystalline substrates using Pulsed Laser Deposition (PLD). The substrate was held at a temperature of  $670^\circ\text{C}$  and the oxygen pressure was maintained at  $8 \times 10^{-2}\text{ mbar}$  during CFO deposition. A stoichiometric ceramic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  target was ablated by a pulsed KrF excimer laser with a wavelength of  $248\text{ nm}$ , a pulse duration of  $20\text{ ns}$  and a fluence of  $4\text{ J cm}^{-2}$ .

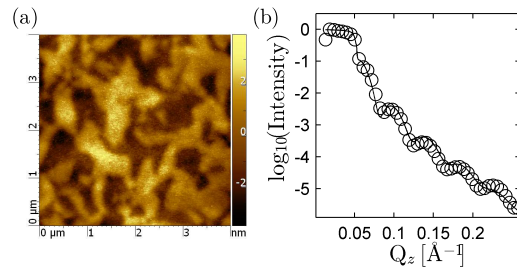
During the GID experiment, the scattered intensity was recorded with a one dimensional MYTHEN 1K pixel detector at a distance of  $1081\text{ mm}$  to the sample. Thus, various  $\beta$  angles could be recorded with different pixels. The pixel size along the active strip is  $50\text{ }\mu\text{m}$ . To record the intensity along the  $q_{xy}$  direction a  $\theta - 2\theta$  scan was done. Figure 4 shows the recorded PMN-PT(200) and the CFO(400) reflections for various electric fields. The peak width of the CFO reflection is larger, indicating smaller grain sizes. Both reflections show two components. The main component is used for the data evaluation. The side peak is not used. Both peaks are fitted separately, to avoid correlations. The main peak is fitted with an intensity dependent weighting, the side peak without.

The second diffraction experiment, that determined the behavior in the  $[001]$  direction was done at our rotating anode lab source. We used a Si analyzer crystal to measure the PMN-PT(002) reflection with high resolution as a function of the field. Because of the larger width of the CFO(400) reflection and the much lower intensity, this reflection was measured with a MYTHEN 1K detector with the active strip along the scattering direction. With this setup, we did not need to move the detector to determine the  $q_z$  position of the CFO(400) reflection. This explains the high point density in the data shown in Figure 5 (b), as every point corresponds to one channel of the detector.

The depth profile is of central importance for the explanation of the obtained data. The homogeneous deformation allows the description as a uniformly strained layer. We have used tables of the atomic scattering factor<sup>1</sup> and the densities of  $5.2\text{ g cm}^{-3}$  for CFO<sup>2</sup> and  $8.06\text{ g cm}^{-3}$  for PMN-PT<sup>3</sup> to determine the optical constants  $\delta$  and  $\beta$  for both materials.

These constants can be used to calculate the penetration depth as Dosch has shown.<sup>4-6</sup> Findeisen has shown the normalization for thin layers<sup>7</sup>.

AFM investigations of the CFO surface exhibit an RMS roughness of  $1.26\text{ nm}$  (Figure 1 (a)). X-ray reflectivity measurements on a similar sample with a lower CFO layer thickness of about  $14\text{ nm}$  confirm the roughness values of less than  $1.5\text{ nm}$  at the surface and at the interface (Figure 1 (b)) which is very small compared to the layer thickness. Hence, the



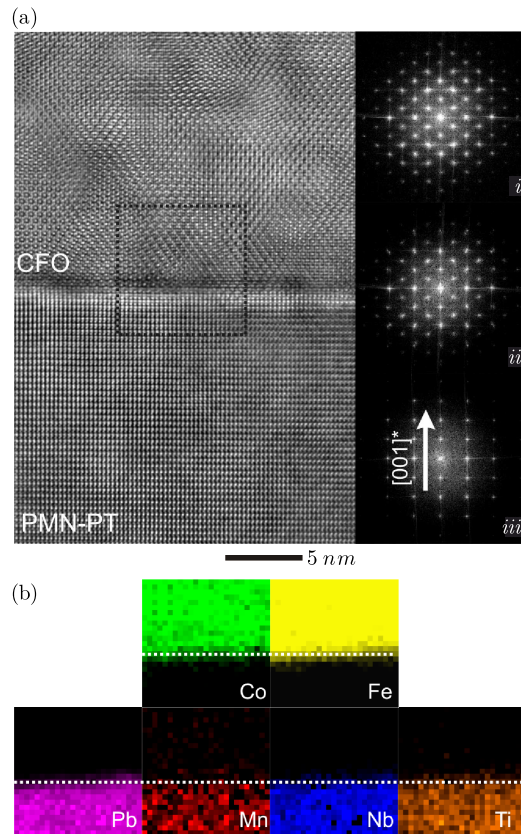
**Fig. 1** (a) AFM picture of the surface of a  $200\text{ nm}$  CFO layer deposited on PMN-PT. (b) X-ray reflectivity of a PMN-PT substrate with  $14\text{ nm}$  CFO and the corresponding fit (solid line). Interface and surface roughness is between  $1$  and  $1.5\text{ nm}$ .

roughness at the interface or at the surface is not taken into account for the explanation of the low strain coupling.

For real structure studies transmission electron microscopy (TEM) was applied using a FEI Tecnai F30 G<sup>2</sup> STwin which is operated at  $300\text{ kV}$  and applied with a field emission gun (FEG). The spherical aberration coefficient of the microscope is given by  $C_s = 1.2\text{ mm}$ . A specimen was prepared as cross-section thin lamellae via focused ion beam (FIB) milling using a lift-out method with a FEI Helios Nanolab system. High resolution (HR)TEM micrographs and its corresponding Fast Fourier Transforms (FFTs) were evaluated with the analysis software Digital Micrograph 3.6.1 (Gatan, Inc.) (DM) and CRISP (Calidris). For the contrast enhancement of HRTEM micrographs the HRTEM filter plug-in for DM was applied<sup>8</sup>.



An in-depth study of the real structure from the CFO/PMN-PT interface region is depicted in Figure 2. From the high

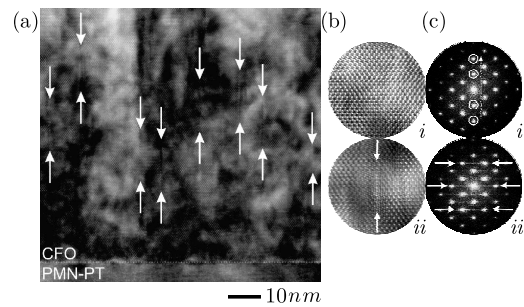


**Fig. 2** TEM study of the CFO/PMN-PT interface. (a) HRTEM micrograph with associated FFTs for (a)-i the CFO layer, (a)-ii the interface region and (a)-iii the PMN-PT layer. (b) STEM-EDX measurement of the chemical composition at the interface region. The elemental maps were recorded inside the squared region in (a).

resolution micrograph of Figure 2 (a), a clear and sharp separation between the two material layers can be detected. In fact, a strong distortion or an amorphous buffer in between these two components could not be identified, not even with a thickness below  $1 \text{ nm}$ . The Fourier transform (FFT) calculated from the interface region exhibits an intensity splitting which is not present for the FFTs of the pure CFO and PMN-PT, respectively (Figure 2 (a)-i to -iii). This finding expresses the slight mismatch between the two material layers. Chemical nanoprobe measurements carried out by STEM-EDX (Figure

2 (b)) confirmed the structural findings of a sharp interface, as any kind of interdiffusion between the material layers can be excluded.

The common interface between the PMN-PT and the CFO layers is depicted in the HRTEM micrographs of Figure 3. Within



**Fig. 3** (a) HRTEM micrograph from the interface of CFO and PMN-PT along the  $[110]$  zone axis. (b) Magnified view of two regions: (i) without and (ii) with the presence of planar defects. (c) Corresponding FFTs of the micrographs of (b). The solid arrows mark selected planar defects in the real and reciprocal space. The dashed arrow (c-i) marks the growing direction along  $[100]$  and the Bragg intensities marked with white circles (c-i) correlate with the  $(002)$  planes of CFO.

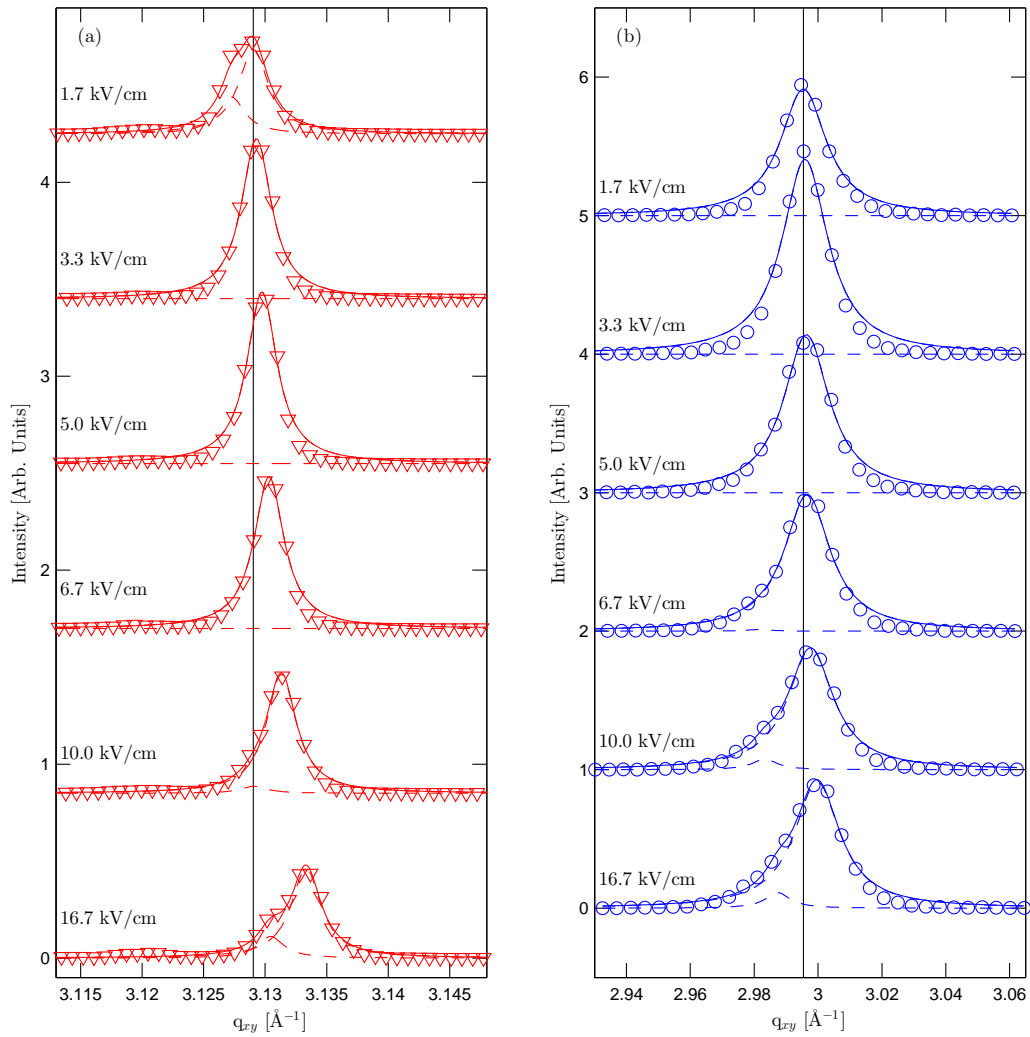
the CFO layers planar defects can be detected propagating parallel to the growth direction  $[001]$  as indicated by arrows in Figure 3 (a) and 3 (b). These defects can be considered as grain boundaries separating columnar grains of the CFO. As a further effect of the defects, diffuse intensity streaks are observable within the corresponding Fourier transform extended perpendicular to the growth direction, cf. Figure 3 (c). Additionally, an elongation of the Bragg intensities is found, compare Figure 3 (c-i) with 3 (c-ii). This broadening phenomenon can be related to the granular structure of the CFO which is in agreement with the results obtained by X-ray diffraction.

To investigate the influence of the grain structure we used an equation derived by Weissmüller et al.:  $Y_{eff} = Y_c(1 - 6Y_g^{-1}Y_0/15L)^9$ . This equation was derived for a bulk material and it connects the outer Young's modulus  $Y_{eff}$  that can be measured with an applied stress on a macroscopic crystal with the intrinsic Young's modulus  $Y_c$  of every perfect single crystalline grain.  $L$  is the grain size and  $Y_g^{-1}$  an experimentally determined compliance parameter that describes the displacement at the grain boundaries for a given stress and therefore the physical explanation for the influence of the grain structure.  $Y_g^{-1} = 15L/6Y_c(1 - Y_{eff}/Y_c)$  is the equation solved for  $Y_g^{-1}$ . In our experiment the macroscopic response of the CFO layer can be seen in the behavior of the PMN-PT substrate,  $Y_{eff} = \sigma/\epsilon_{100,PMN-PT}$ . As the sample

exhibits no cracks, delamination or other irreversible damages, the strain of the macroscopic layer has to be the same as the strain of the substrate. As the substrate is single crystalline, its macroscopic strain is the same as the microscopic strain, measured in the diffraction experiments. This is different in the case of the CFO layer. The diffraction experiment shows the behavior of every single crystallite,  $Y_c = \sigma/\varepsilon_{100.CFO}$ . Hence, we can describe the ratio of  $Y_{eff}$  and  $Y_c$  as  $Y_{eff}/Y_c = \varepsilon_{100.CFO}/\varepsilon_{100.PMN-PT} = d_{100.CFO}/d_{100.PMN-PT} = c_{100}$ . The equation for  $Y_g^{-1}$  is then

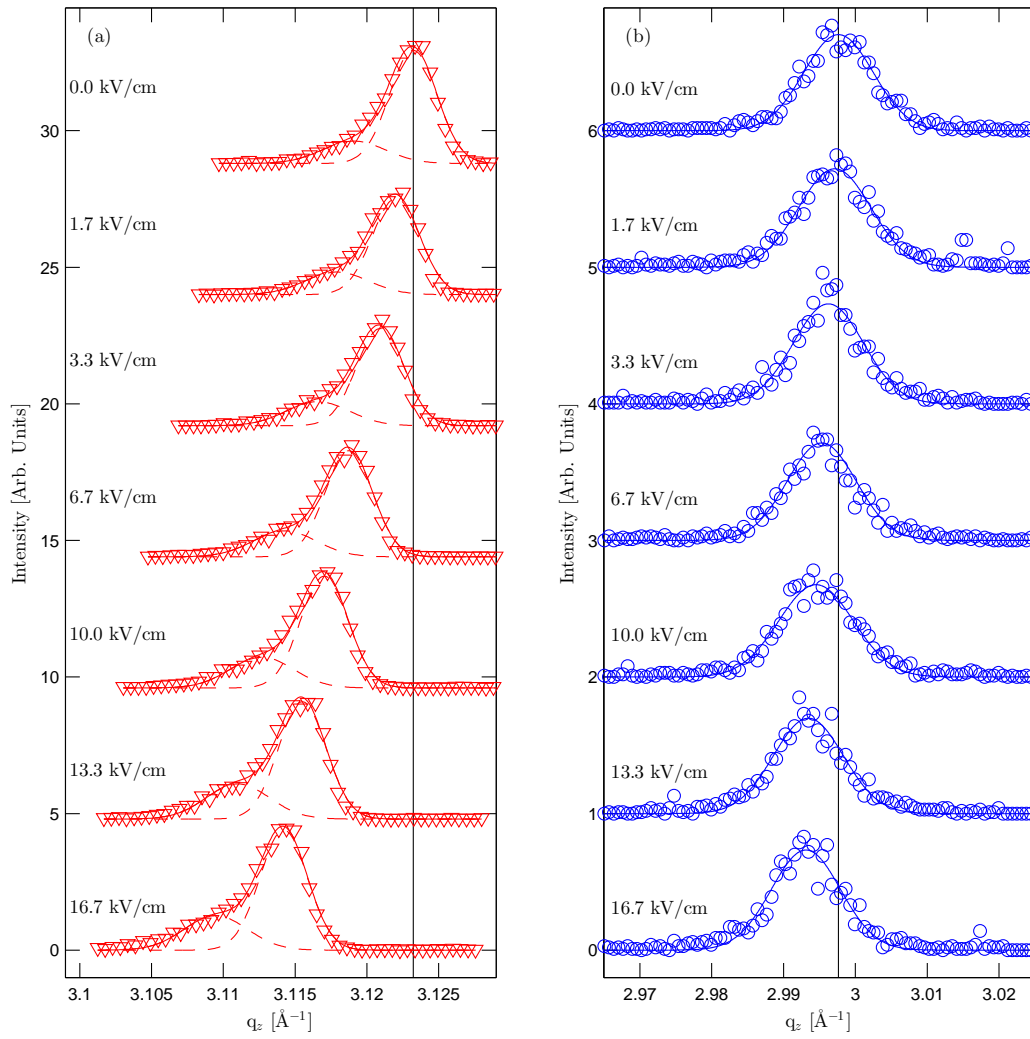
$$Y_g^{-1} = \frac{15L}{6Y_c} (1 - c_{100}) \quad (1)$$

as shown in the article.



**Fig. 4** Electric field induced peak shift (a) in the piezoelectric substrate from the PMN-PT(200) reflection and (b) the magnetostrictive top layer from the CFO(400) reflection. The significantly larger CFO peak width results from a grain size of  $325 \pm 37$   $\text{\AA}$ . The small side peak is fitted separately from the main peak with Lorentzian functions (solid lines).





**Fig. 5** Electric field induced peak shift (a) in the piezoelectric substrate from the PMN-PT(002) bulk reflection and (b) the magnetostrictive top layer from the CFO(004) bulk reflection. Small side peaks in the PMN-PT data are fitted separately from the main peak with gaussian functions (solid lines).

---

**References**

- 1 B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis, *At. Data Nucl. Data Tables*, 1993, **54**, 181.
- 2 C. Cannas, A. Ardu, A. Musinu, D. Peddis and G. Piccaluga, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 6364.
- 3 R. Zhang, B. Jiang and W. Cao, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**, 787.
- 4 H. Dosch, B. W. Batterman and D. C. Wack, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**, 1144.
- 5 H. Dosch, *Phys. Rev. B*, 1987, **35**, 2137.
- 6 H. Dosch, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces - Evanescent X-Ray and Neutron Scattering*, Springer, 1992, vol. 126.
- 7 E. Findeisen, L. Brugemann, J. Stettner and M. Tolan, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1993, **5**, 8149.
- 8 R. Kilaas, *J. Microscopy*, 1998, **190**, 45.
- 9 J. Weissmüller, J. Markmann, M. Grewer and R. Birringer, *Acta Mater.*, 2011, **59**, 4366–4377.



## 9 Metall-Isolator-Übergang in dünnen VO<sub>2</sub>-Schichten

Multiferroische Kompositmaterialien sind eine mögliche Grundlage für die Entwicklung eines neuartigen Magnetfeldsensors. Das Magnetfeld wird hier im magnetischen Material in eine elastische Dehnung gewandelt, die dann an einer Grenzfläche an ein piezoelektrisches Material gekoppelt wird. An diesem lässt sich dann die Spannung oder die Ladung als Maß für die Dehnung und damit für das magnetische Feld detektieren. Ähnlich einfach wie die Spannungsmessung ist allerdings auch die Messung eines elektrischen Widerstandes. Damit rücken auch ganz andere Materialien in den Fokus, die mit dem ursprünglichen Ansatz der multiferroischen Komposite nur bedingt zusammenhängen. Ein mögliches Material ist VO<sub>2</sub>. VO<sub>2</sub> ist bei Raumtemperatur streng genommen ein Halbleiter, allerdings ist die Bandlücke mit 0.7 eV relativ groß [53]. Morin beobachtete bereits 1959 einen Phasenübergang von der halbleitenden Phase zu einer metallischen Phase als Funktion der Temperatur [103]. Die kritische Temperatur für diesen Übergang liegt nur knapp oberhalb der Raumtemperatur bei ca 65°C [17, 104, 105].

Erklärt wird dieser Phasenübergang durch einen strukturellen Phasenübergang von einer monoklinen Einheitszelle bei niedrigen Temperaturen zu einer tetragonalen Einheitszelle oberhalb der kritischen Temperatur. Bei dem Übergang von der tetragonalen zur monoklinen Struktur verschieben sich die Vanadiumatome entlang der a-Achse und führen zu einer etwa doppelt so großen monoklinen Einheitszelle. Diese Reorientierung sorgt für eine Änderung der Bandstruktur, da sich sowohl die V-V als auch die V-O-Bindungslängen ändern. Beschrieben wurde dieser Effekt das erste mal bereits 1972 [53, 55].

Sollen diese Eigenschaften innerhalb neuartiger elektronischer Bauteile verwendet werden, so müssen sie mit anderen funktionalen Materialien in Dünnschichtsystemen kombiniert werden. Mit einem geeigneten Gate-Material kann VO<sub>2</sub> z. B. in Transistoren verwendet werden [106]. Da der Phasenübergang auch durch Deformation des VO<sub>2</sub> ausgelöst werden kann, ist ähnlich zu den in dieser Arbeit untersuchten multiferroischen Kompositen auch eine Kombination mit einem magnetostriktiven Material denkbar. Ein angelegtes Magnetfeld könnte dann durch die induzierte Dehnung den elektrischen Widerstand in einer dünnen VO<sub>2</sub> Schicht ändern. Eine einfache Widerstandsmessung ermöglicht so die Bestimmung des magnetischen Feldes.

Zur Optimierung dieser neuartigen Kompositmaterialien ist es notwendig die speziellen Eigenschaften des Phasenüberganges in epitaktischen Dünnschichten zu verstehen. Als Modellsystem wurde deshalb eine 90 nm dünne Schicht VO<sub>2</sub> auf der [10 $\bar{1}$ ] Oberfläche eines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrats und auf der [001] Oberfläche eines ZnO Substrats durch Pulsed Laser Deposition (PLD) abgeschieden (A. Petraru in der Arbeitsgruppe Nanoelektronik von H. Kohlstedt an der Technischen Fakultät). Beide Systeme zeichnen sich durch seine hohe epitaktische Qualität aus und können deshalb gut mit Röntgenstromethoden zu untersuchen.

Die hier gezeigten Experimente mit dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/VO<sub>2</sub>-Komposit wurden am FRED Dif-

fraktometer (s. 4.1.6) mit der extra dafür entwickelten Temperaturmesszelle (s. 4.2.3) aufgenommen. Das 4-Kreis Diffraktometer ermöglicht dabei auch die Untersuchung von asymmetrischen Reflexen und dadurch auch die Messung der Dehnung parallel zur Oberfläche, die für die mechanische Kopplung an der Grenzfläche entscheidend ist. Die Experimente mit den auf ZnO aufgetragenen Schichten wurden an BM28 durchgeführt (s. 4.1.5). Der Vergleich der Phasenübergänge zeigt dabei den großen Einfluss des Substrats und im Besonderen der epitaktischen Bedingungen auf die Eigenschaften der Schicht. Das folgende Manuskript ist zur Veröffentlichung vorgesehen, aber bisher noch nicht eingereicht.

## Influence of Substrate Clamping on the Structural Phase Transition in Thin VO<sub>2</sub> Layers

C. T. Koops,<sup>1</sup> D. Borissenko,<sup>1</sup> M. Abes,<sup>1</sup> S. B. Hrkac,<sup>1</sup> J. Stettner,<sup>1</sup> A. Petraru,<sup>2</sup> H. Kohlstedt,<sup>2</sup> O. Bikondoa,<sup>3</sup> O. M. Magnussen,<sup>1,4</sup> and B. M. Murphy<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Experimental and Applied Physics, Kiel University, Olshausenstr. 40, 24098 Kiel, Germany*

<sup>2</sup>*Nanoelectronics, Technical Faculty, Kiel University, Kaiserstr. 2, 24143 Kiel, Germany*

<sup>3</sup>*XMaS, ESRF, 6 rue Jules Horowitz, BP220, Grenoble 38043, France*

<sup>4</sup>*Ruprecht Haensel Laboratory, Kiel University, Olshausenstr. 40, 24098 Kiel, Germany*

(Dated: 9 March 2015)

Materials which exhibit a metal insulator transition like VO<sub>2</sub> can play a major role in future applications in sensors or electronic devices. We investigated by X-ray diffraction the structural changes in a thin VO<sub>2</sub> layer on top of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a ZnO substrate when passing the temperature driven phase transition. The difference between the out-of-plane and the in-plane switching reveals the strong influence of substrate clamping onto the MIT and demonstrates that the phase transition is quasi one dimensional along the VO<sub>2</sub> [20 $\bar{1}$ ]<sub>M1</sub>/[001]<sub>R</sub> direction.

Controlled switching of a material from an insulating to a conductive state is highly interesting for various technological applications, such as transistor electronics or in sensor applications, depending on the nature of the triggering signal<sup>1–5</sup>. VO<sub>2</sub> is a material, that exhibits a temperature driven metal insulator transition (MIT) at approximately 340 K<sup>6</sup>. This transition is accompanied by a change of the crystal structure from a metallic tetragonal phase at high temperature to an insulating monoclinic phase at low temperature. As a consequence a transition in the band structure near the Fermi level occurs, that is currently explained by a crystal field model<sup>7</sup>. In the tetragonal phase, the V atoms exhibit a  $d_{||}$  orbital along the tetragonal c-axis at the Fermi level. The structural change at the transition temperature leads to a dimerization of the V atoms, that splits that orbital into a bonding state below the Fermi level and an anti-bonding state far above the Fermi level<sup>7,8</sup>. Thus, the material becomes insulating.

This phase change can also depend upon the concentration of Cr, Fe or Al dopants in VO<sub>2</sub>. Marezio et al. identified four different crystal structures depending on the concentration of Cr and the temperature<sup>9</sup>. Cr free layers exhibit the monoclinic M1-phase (space group:  $P21/C$ ,  $a_{M1} = 5.743 \text{ \AA}$ ,  $b_{M1} = 4.517 \text{ \AA}$ ,  $C_{M1} = 5.375 \text{ \AA}$  and  $\beta_{M1} = 122.61^\circ$ )<sup>10</sup> and the tetragonal R-phase (space group:  $P42/MNM$ ,  $a_R = b_R = 4.5546 \text{ \AA}$  and  $c_R = 2.8514 \text{ \AA}$ )<sup>11</sup>.

As the structure is responsible for the change of the electronic properties, thin film or micro structured composites are strongly investigated in recent publications<sup>12–15</sup> showing metal insulator transitions of various qualities depending on the growth conditions. Contrary to single phase materials, where the transition can only be driven by a temperature change, composites allow coupling of ferroelastic or magnetoelastic properties to VO<sub>2</sub> and thus, to drive the MIT by the electric

or magnetic field via strain coupling at the interface<sup>16</sup>. This makes VO<sub>2</sub> an interesting candidate for field effect

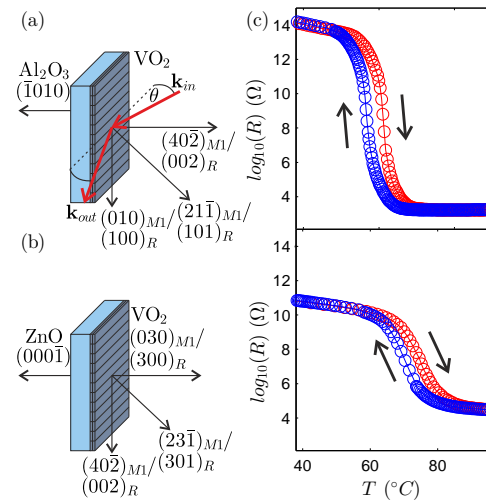


FIG. 1. (a) Diffraction geometry for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/VO<sub>2</sub>. The symmetric reflections were measured for the layer and the substrate. The asymmetric (21 $\bar{1}$ )<sub>M1</sub> and (101)<sub>R</sub> reflection was measured for the VO<sub>2</sub> layer. (b) Diffraction geometry ZnO/VO<sub>2</sub>. The asymmetric (23 $\bar{1}$ )<sub>M1</sub> and (301)<sub>R</sub> reflection was measured for the VO<sub>2</sub> layer. (c) Resistance measurement as a function of the temperature for the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/VO<sub>2</sub> (top) and the ZnO/VO<sub>2</sub> composite (bottom).

transistors or for magnetic field sensors. However, there are still open questions about the structural response of VO<sub>2</sub> to externally applied strain.

In this work, we investigate the temperature dependent

phase change in different crystallographic directions of a thin layer of 100 nm VO<sub>2</sub> epitaxially grown by pulsed laser deposition on top of a single crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10 $\bar{1}$ 0) and on a ZnO(0001) substrate. These com-

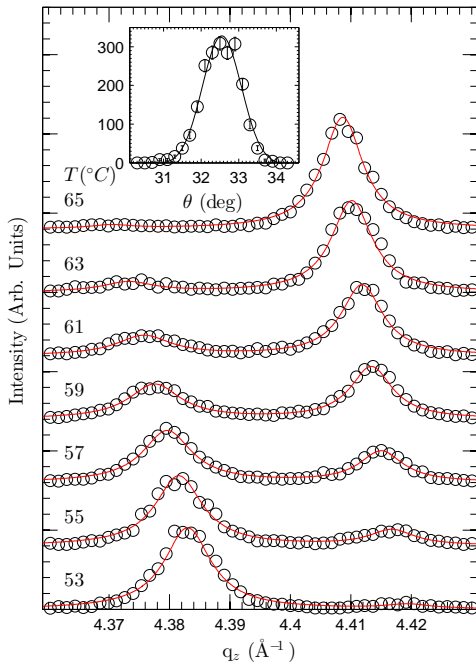


FIG. 2. Stack plot off the X-ray intensity  $I(q_z)$  near the  $(402)_{M1}/(002)_R$  Bragg reflection of a 100 nm VO<sub>2</sub> film on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, collected subsequently while the temperature was increased stepwise from 53 to 65 °C. The data reveal the phase change from the monoclinic phase (left peak) to the tetragonal phase (right peak) and were fitted with two lorentzian curves (solid line). Inset: Rocking curve of the  $(402)_{M1}$  reflection, obtained at room temperature. The large width allows keeping the position of the sample constant during the temperature measurement.

posites are already well known for very good epitaxial conditions<sup>17–20</sup>, but the influence of the growth direction on the structural phase change, especially parallel to the interface, has not been investigated in detail to date.

The surface normal of the VO<sub>2</sub> layer on top of the  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate is oriented along the crystallographic  $[20\bar{1}]_{M1}$  direction of the monoclinic or the  $[001]_R$  direction of the tetragonal phase, respectively (see fig. 1 (a)) whereas the layer on top of the  $8 \times 5 \text{ mm}^2$  ZnO substrate is rotated by 90° with the surface normal along the  $[010]_{M1}$  or the  $[100]_R$  direction (see fig. 1 (c)). Figures 1 (b) and (d) show the corresponding VO<sub>2</sub> resistance curves as a function of the temperature. Although the phase change is clearly visible in both composites, the change in the resistance takes place over

a larger temperature range and is 4 orders of magnitude smaller in the case of the ZnO substrate. This behavior indicates that passing the MIT is more difficult in the ZNO/VO<sub>2</sub> composite.

To investigate the structural origin of this effect we performed X-ray diffraction experiments on both materials. The ZnO/VO<sub>2</sub> composite was investigated at XMaS (BM28, ESRF) employing a photon energy of 15 keV. The scattered X-ray intensity was collected with a 2-dimensional Maxipix detector with a  $q$  resolution of  $2.4 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ , given by the pixel size of 55  $\mu\text{m}$ . Symmetric and asymmetric reflections of the second composite on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate were measured with a conventional 4-circle diffractometer attached to a rotating anode microfocus lab source. Here, a combination of a collimating multilayer mirror and a double crystal Ge(111) monochromator was employed to achieve a narrow energy bandwidth around the  $\text{Cu}K\alpha_1$  emission line at a wavelength of 1.54 Å. Using a 1-dimensional MYTHEN 1K detector (DECTRIS Ltd.) with a pixel size of 50  $\mu\text{m}$  resulted in a  $q$  resolution of approximately  $2.1 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ . The substrates were soldered with In on top of a Cu block which was clamped on a button heater. The temperature was measured with a Pt100 temperature sensor and controlled by a LakeShore temperature controller.

An example of the evolution of the scattered intensity  $I(q_z)$  during the structural phase transition is displayed in fig. 2 showing the transition from the the  $\text{VO}_2(402)_{M1}$  to the  $(002)_R$  Bragg reflection with increasing temperature. The peak shift of  $0.03 \text{ \AA}^{-1}$  corresponds to a  $2\theta$  shift of  $0.56^\circ$ . As the rocking curve of the  $(402)_{M1}$  reflection (Fig. 2, inset) has a full width half maximum of  $1.23^\circ$ , i.e. significantly larger than the expected peak shift due to the phase transition from the  $M_1$ - to the  $R$ -phase, the position of the sample can be kept constant during the temperature measurement. Furthermore, the 1 and 2-dimensional detectors record the full peak with one readout, the position of the detector can be kept constant, too.

To quantify the phase change from the monoclinic to the tetragonal phase the  $I(q_z)$  scans were fitted with two lorentzian curves. From the integrated area and the position of the peaks the center of mass was calculated, which provides a measure of the fraction of the layer, that has passed the phase transition. Hence, it can be used to extract a temperature dependent hysteresis loop (see fig. 3 and fig. 4).

In the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/VO<sub>2</sub> composite the dimerization occurs parallel to the surface normal, i.e. the  $\text{VO}_2[20\bar{1}]_{M1}$  direction. The determined transition is well in agreement with the literature values of single phase VO<sub>2</sub>. Only a small deviation in the  $M_1$ -Phase can be detected (see fig. 3 (a)). This explains the large change in the temperature dependent resistance. We investigated the asymmetric  $\text{VO}_2(21\bar{1})_{M1}/(101)_R$  reflection in order to extract additional information from the in-plane component. A comparable phase change was observed

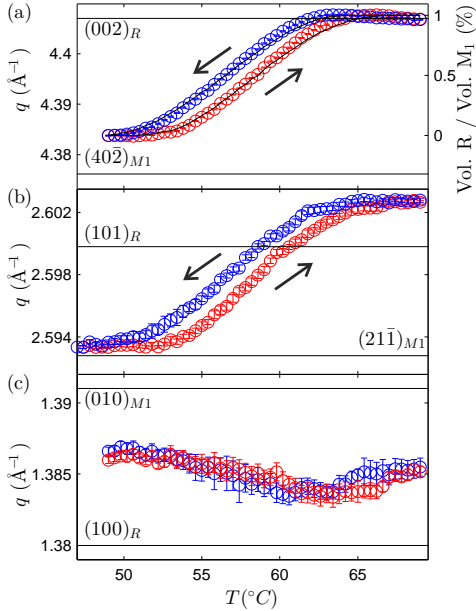


FIG. 3. Temperature dependent structural data of VO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (a) Hysteresis loop determined from the fit of the symmetric VO<sub>2</sub> (402)<sub>M1</sub>/(002)<sub>R</sub> reflection. (b) Temperature dependent hysteresis loop determined from the fit if the asymmetric VO<sub>2</sub> (211)<sub>M1</sub>/(101)<sub>R</sub> reflection. (c) Decomposition of the behavior of the VO<sub>2</sub> (010)<sub>M1</sub>/(100)<sub>R</sub> reflection. The lattice parameter is centered between the position of the (010)<sub>M1</sub> and the (100)<sub>R</sub> reflection of single phase VO<sub>2</sub> along the whole temperature range. Red symbols for heating, blue symbols for cooling

which results in a comparable hysteresis (see fig. 3 (b)). However, the change in  $q$  is significantly larger than expected. From simple vector calculations (see fig. 1 (a)), we are able to decompose the behavior of the VO<sub>2</sub> (010)<sub>M1</sub>/(100)<sub>R</sub> reflection, although we cannot measure them directly. Figure 3 (c) reveals the reason for the large  $\Delta q$  in the asymmetric geometry. The lattice parameter is located in the middle of the two states, expected by the literature for single phase materials, (indicated by horizontal lines) and is almost constant over the whole temperature range.

The latter indicates that the thin layer is clamped by the substrate. Hence, the behavior is significantly different from the behavior of single phase materials, in which the dimerization along the [001]<sub>R</sub> direction leads to a rearrangement in the perpendicular directions to keep the volume almost constant. In the investigated thin layer, the in-plane lattice parameter is fixed in the middle between the two positions by the epitaxial conditions. This result shows clearly that the substrate

cannot be influenced by the layer. This is also supported by investigations of the substrate reflections. A series of diffraction measurements of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3030) reflection reveals a slope of  $5.35 \times 10^{-6} K^{-1}$  which is extremely close to the literature value of  $5.2 \times 10^{-6} K^{-1}$  given for the thermal expansion<sup>21</sup>. Hence, no transferred strain into the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be detected.

This clamping effect influences the VO<sub>2</sub> over an unusual long range compared to relaxation lengths of residual stresses. As a result the VO<sub>2</sub> phase change is only one dimensional along the surface normal. For this particular

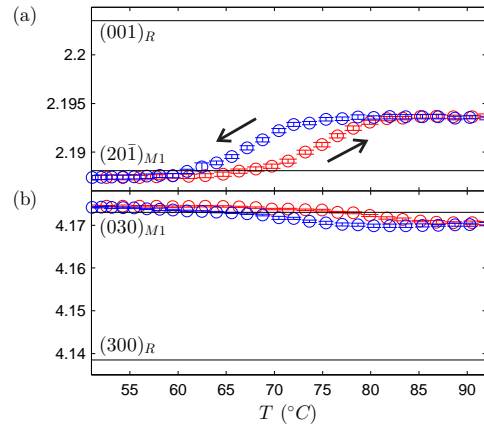


FIG. 4. (a) Temperature dependent hysteresis loop of the in-plane VO<sub>2</sub> (201)<sub>M1</sub>/(001)<sub>R</sub> reflection. (b) Temperature dependent hysteresis loop of the out-of-plane VO<sub>2</sub> (030)<sub>M1</sub>/(300)<sub>R</sub> reflection, red symbols are for heating, blue symbols for cooling.

composite, where the VO<sub>2</sub> (201)<sub>M1</sub> direction is parallel to surface normal, the MIT is almost not affected by the clamping effect, as the dimerization occurs along this direction. This is different for the ZnO/VO<sub>2</sub> composite, where the VO<sub>2</sub> (201)<sub>M1</sub> direction is perpendicular to the surface normal. In accordance with several other publications, where the VO<sub>2</sub> (201)<sub>M1</sub> had an in-plane component<sup>16,17,22-24</sup>, the resistance curves exhibit a very low change in the resistance (see fig. 1 (d)).

The transition of the VO<sub>2</sub> (201)<sub>M1</sub> and the (030)<sub>M1</sub> can be directly decomposed from 2D datasets, obtained at the (231)<sub>M1</sub> reflection. Figure 4 (a) shows that the structural transition along the (201)<sub>M1</sub> direction is hampered by substrate clamping. However, contrary to the first sample the in-plane phase change is still clearly visible. Although the out-of-plane (030)<sub>M1</sub> direction is now free to move it is not switching between the positions known from single phase VO<sub>2</sub>. This shows the importance of the VO<sub>2</sub> (201)<sub>M1</sub> direction for both the MIT and the corresponding structural change. The perpendicular directions just show a rearrangement which is energetically less important and can be easily



clamped by substrate effects even over the rather long range of 100 nm. This is not the case for the  $(20\bar{1})_{M1}$ . Although this direction is perpendicular to the surface normal in the ZnO/VO<sub>2</sub> composite it is able to overcome the clamping effects. However, the effect is significantly reduced when this particular direction has an in-plane component.

Our results show that the phase transition is quasi one-dimensional and that the substrate clamping strongly affects the MIT. The VO<sub>2</sub> orientation together with the substrate lattice parameters plays a special role for the efficiency in future applications. The strong influence of the substrate's lattice explains why strain, transferred at an interface e.g. by a piezoelectric substrate shifts the critical temperature<sup>16</sup>. The structure of the layer strongly depends on the structure of the substrate and not vice versa. The epitaxial conditions in these particular composites show that clamping the VO<sub>2</sub>  $(20\bar{1})_{M1}$  direction can shift the transition temperature to higher values, whereas the change in resistance is decreased.

Changing the epitaxial constraints and choosing the right growth direction may lead to a significant decrease of the critical temperature which moves the working point closer to room temperature and it may increase the influence of substrate induced strain to the change of the resistance. This will help to improve the performance of future sensors or transistors.

We acknowledge the financial support provided via the collaborative research center SFB855 (Deutsche Forschungsgemeinschaft) and the ERA.Net RUS project NANO-C (STProjects-133).

- <sup>1</sup>G. Neto, L. A. L. de Almeida, A. M. N. Lima, C. S. Moreira, and H. Neff, *Opt. Eng.* **47**, 073603 (2008).  
<sup>2</sup>S. Zhang, J. Y. Chou, and L. J. Lauhon, *Nano Lett.* **9**, 4527 (2009).  
<sup>3</sup>D. Ruzmetov, G. Gopalakrishnan, C. Ko, V. Narayanamurti, and S. Ramanathan, *J. Appl. Phys.* **107**, 114516 (2010).  
<sup>4</sup>J. Jeong, N. Aetukuri, T. Graf, T. D. Schladt, M. G. Samant, and S. S. P. Parkin, *Science* **339**, 1402 (2013).  
<sup>5</sup>B. W. Zhi, G. Y. Gao, H. R. Xu, F. Chen, X. L. Tan, P. F. Chen, L. F. Wang, and W. B. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 4603 (2014).  
<sup>6</sup>F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34 (1959).  
<sup>7</sup>J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **3**, 490 (1971).  
<sup>8</sup>N. B. Aetukuri, A. X. Gray, M. Drouard, M. Cossale, L. Gao, A. H. Reid, R. Kukreja, H. Ohldag, C. A. Jenkins, E. Arenholz, K. P. Roche, H. A. Dürr, M. G. Samant, and S. P. Parkin, *Nat. Phys.* **9**, 661 (2013).  
<sup>9</sup>M. Marezio, D. B. McWhan, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, *Phys. Rev. B* **5**, 2541 (1972).  
<sup>10</sup>G. Andersson, *Acta Chem. Scand.* **10**, 623 (1956).  
<sup>11</sup>D. B. McWhan, M. Marezio, J. P. Remeika, and P. D. Dernier, *Phys. Rev. B* **10**, 490 (1974).  
<sup>12</sup>F. Guinneton, L. Sauques, J. C. Valmalette, F. Cros, and J. R. Gavarrí, *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 1229 (2001).  
<sup>13</sup>R. Lopez, T. E. Haynes, L. A. Boatner, L. C. Feldman, and J. R. F. Haglund, *Phys. Rev. B* **65**, 224113 (2002).  
<sup>14</sup>R. Lopez, L. C. Feldman, and J. R. F. Haglund, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177403 (2004).  
<sup>15</sup>J. Y. Suh, R. Lopez, L. C. Feldman, and J. R. F. Haglund, *J. Appl. Phys.* **96**, 1209 (2004).

- <sup>16</sup>A. Petraru, R. Soni, and H. Kohlstedt, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 092902 (2014).  
<sup>17</sup>D. H. Kim and H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3188 (1994).  
<sup>18</sup>B.-G. Chae, H.-T. Kim, S.-J. Yun, B.-J. Kim, Y.-W. Lee, and K.-Y. Kang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 738 (2007).  
<sup>19</sup>T.-W. Chiu, K. Tonooka, and N. Kikuchi, *Thin Solid Films* **518**, 7441 (2010).  
<sup>20</sup>L. Kang, Y. Gao, H. Luo, J. Wang, B. Zhu, Z. Zhang, J. Du, M. Kanehira, and Y. Zhang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 3189 (2011).  
<sup>21</sup>J. B. Austin, *J. Am. Ceram. Soc.* **14**, 795 (1931).  
<sup>22</sup>Y. Cui and S. Ramanathan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **29**, 041502 (2011).  
<sup>23</sup>A. Gupta, R. Aggarwal, P. Gupta, T. Dutta, R. J. Narayan, and J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 111915 (2009).  
<sup>24</sup>Y. Muraoka and Z. Hiroi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 583 (2002).

## 10 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Strukturuntersuchungen an verschiedenen magnetoelektrischen Grenzflächen in Abhängigkeit der Wachstumsbedingungen dünner Schichten und extern angelegter elektrischer oder magnetischer Felder durchgeführt. Zusätzlich wurde der Metall-Isolator Übergang in dünnen VO<sub>2</sub> Schichten untersucht. Das Mittel zur zerstörungsfreien Untersuchung der atomaren Struktur mit sehr hoher Auflösung war die Röntgenstreuung.

Es wurden ausschließlich planare Kompositmaterialien untersucht. Streuung bei streifendem Einfall der Strahlung hat sich bei diesen geometrischen Bedingungen und auf Grund der sehr geringen Oberflächenrauigkeiten als sehr gute Methode zur Untersuchung von feldinduzierten Dehnungen und der mechanischen Kopplung an diesen Grenzflächen erwiesen. Da die Deformation senkrecht zur Grenzflächennormalen von einer Komponente des Materials auf die andere übertragen wird, lässt sich diese und auch die entsprechende mechanische Kopplung direkt bestimmen, ohne weitere Kenntnisse oder Annahmen über die elastischen Eigenschaften. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber makroskopischen Methoden, da die Ursache auftretender Kopplungsverluste direkt erkannt werden kann. Es ist zusätzlich möglich durch die variable Eindringtiefe ein Profil der Verformung entlang der Grenzflächennormalen zu ermitteln. Dadurch ist die vollständige dreidimensionale Messung der an einer Grenzfläche induzierten Dehnung möglich.

In magnetoelektrischen Kompositmaterialien aus einem ZnO Substrat und einer Metglas Schicht konnte zum ersten Mal die im Substrat induzierte, durch ein externes Magnetfeld hervorgerufene, Dehnung direkt bestimmt werden. Die gemessene Deformation entspricht dabei immer dem Mittel über den beleuchteten Bereich. Aus diesem Grunde ist die geringe Eindringtiefe besonders wichtig, damit das Abklingen der Verspannung entlang der Oberflächennormalen das Ergebnis der gemessenen Dehnung nicht vermindert.

Die Entwicklung einer UHV-Depositionskammer für Röntgenstreuexperimente am Synchrotron ermöglicht zusätzlich die *in Situ* Untersuchung des Einflusses verschiedener Wachstumsparameter und der Schichtdicke. Untersuchungen von dünnen Nickel Schichten auf ZnO und InP-Substraten zeigen deutlich die magnetfeldabhängige Verformung des Substrats, obwohl die Sättigungsmagnetostriktion von reinem Ni sehr klein ist. Allerdings erreichen die Streuexperimente in GID-Geometrie hier auch ihre Auflösungsgrenze und machen eine vollständige quantitative Analyse schwierig. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die induzierte Deformation trotz der Klemmung des Substrates langreichweitig ist und bereits bei dünnen Schichten unter 100 nm sehr große Deformationen übertragen werden.

Die Ergebnisse der Nickelabscheidung auf InP zeigen zusätzlich, dass die Erhöhung der Schichtdicke über 80 nm hinaus zu keiner Erhöhung der induzierten Dehnung führt. Damit ist diese Technik in der Lage ein weit besseres Verständnis für die Dehnungs-

verteilung zu erlangen als externe Methoden. Um die überraschende Streckung des Substrates entlang der Magnetfeldlinien erklären zu können, sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

Neben den Messungen in streifendem Einfall wurden an Kompositen aus einem ZnO-Substrat und amorphen magnetischen Schichten auch Messungen von aus Symmetriegründen verbotenen Reflexen durchgeführt. Dabei konnte deutlich die Änderung der Intensität der Reflexe und damit die Verformung des Substrates nachgewiesen werden. Diese Methode stellt deutlich geringere Anforderungen an die Qualität der Grenzflächen und hat dabei eine besonders hohe Auflösung. Es werden aber bestimmte Bedingungen an die Symmetrie des Kristalls gestellt. Tiefenabhängigkeiten sind ebenfalls nur schwer messbar.

Zur direkten Messung der Kopplungskonstante wurden epitaktische Systeme aus einem PMN-PT-Substrat und einer CFO-Schicht untersucht. Um einen größeren Effekt zu erreichen und Substratklemmung zu vermeiden, wurden hierbei die Gitterkonstanten beider Materialien in Abhängigkeit des elektrischen Feldes bestimmt. Durch variable Eindringtiefen konnte eine homogene Deformation beider Materialien bestätigt werden. Trotz der epitaktischen Bedingungen und der homogenen Verformung wurde ein deutlicher Kopplungsverlust von ca. 20% direkt an der Grenzfläche festgestellt. Die besten Simulationen magnetoelektrischer Effekte in vergleichbaren Systemen überschätzen den real gemessenen Wert normalerweise in einem ähnlichen Maß. Dieser bisher nicht bekannte Effekt an der Grenzfläche könnte demnach die Erklärung der überschätzten Simulationen sein. Defekte in der dünnen Schicht können dieses Verhalten erklären. Diese Defekte bilden Grenzen zwischen kleinen perfekten Kristalliten, haben andere elastische Eigenschaften und damit auch ein anderes Elastizitätsmodul als die Kristallite selbst. Die Spannung des Gitters kann an diesen Stellen relaxieren.

Der letzte Teil der Arbeit befasst sich mit einem Komposit mit einer epitaktischen VO<sub>2</sub>-Schicht. Der temperaturabhängige Phasenübergang wurde hier in verschiedenen kristallographischen Richtungen untersucht. Dabei wurde ein besonderer Einfluss des Substrates festgestellt. Die Klemmung ist so stark, dass Änderungen der Gitterkonstante des VO<sub>2</sub> parallel zur Grenzfläche nicht möglich sind. Dies erklärt direkt das unterschiedliche Verhalten dünner VO<sub>2</sub>-Schichten auf unterschiedlichen Substraten. Die Widerstandsänderung beim Passieren der kritischen Temperatur ist in bestimmten Fällen sehr gering. Entscheidend dafür ist die Wachstumsrichtung des VO<sub>2</sub> und die Natur des Phasenüberganges. Durch die Verschiebung der V-Atome entlang einer bestimmten Kristallrichtung verändert sich die elektronische Struktur deutlich. Ist diese Kristallrichtung parallel zur Grenzfläche, so wird die Verschiebung durch den starken Substrateinfluss behindert. Dies führt gleichzeitig zu einer starken Reduktion der Widerstandsänderung.

## A Parratt Algorithmus in MATLAB

Die in dieser Arbeit gezeigten Anpassungen an Reflektivitätsdaten wurden mit dem Parratt Formalismus ermittelt.

### A.1 Reflektivitätsklasse

Die folgende Matlabklasse wurde für die Anpassung verwendet.

```

1  classdef refl2L
2      properties
3          lambda
4          elecdens
5          refl
6          frefl
7          crefl
8          sigma
9          optconst
10         d1
11         d2
12         derr
13         fine
14         rtime
15     end
16     methods
17         function obj = refl2L(tth, Int, delS, betS, sigmaS, dell1, betL1,
↪      sigmaL1, d1, dell2, betL2, sigmaL2, d2, lambda)
18             % tth, Liste der 2θ Werte der gemessenen Reflektivität
19             % Int, Liste der gemessenen Intensitäten an jeder tth Position
20             % delS, δ des Substrates
21             % betS, β des Substrates
22             % sigmaS, Rauigkeit des Substrates
23             % dell1, δ der ersten Schicht
24             % betL1, β der ersten Schicht
25             % sigmaL1, Rauigkeit der ersten Schicht
26             % d1, Dicke der ersten Schicht
27             % dell2, δ der zweiten Schicht
28             % betL2, β der zweiten Schicht
29             % sigmaL2, Rauigkeit der zweiten Schicht
30             % d2, Dicke der zweiten Schicht
31             % lambda, Wellenlänge in Å
32             t = tic;
```

```

33     res = calcrefl2Layer(tth, delS, betS, sigmaS, dell1, betL1,
    ↪     sigmaL1, d1, dell2, betL2, sigmaL2, d2, lambda);
34     obj.lambda = lambda;
35     obj.elecdens.subs = [res.z; res.profrhoeS];
36     obj.elecdens.layer1 = [res.z; res.profrhoeL1];
37     obj.elecdens.layer2 = [res.z; res.profrhoeL2];
38     obj.elecdens.sum = [res.z; res.profrhoeS + res.profrhoeL1 +
    ↪     res.profrhoeL2];
39     obj.refl.qz = 4*pi/lambda*sind(tth/2);
40     obj.refl.tth = tth;
41     obj.refl.Int = Int;
42     obj.frefl.qz = 4*pi/lambda*sind(tth/2);
43     obj.frefl.tth = tth;
44     obj.frefl.Int = res.refldata;
45     obj.sigma.subs = sigmaS;
46     obj.sigma.layer1 = sigmaL1;
47     obj.sigma.layer2 = sigmaL2;
48     obj.d1 = d1;
49     obj.d2 = d2;
50     obj.optconst.delS = delS;
51     obj.optconst.betS = betS;
52     obj.optconst.dell1 = dell1;
53     obj.optconst.betL1 = betL1;
54     obj.optconst.dell2 = dell2;
55     obj.optconst.betL2 = betL2;
56     obj.fine = 0;
57     obj.rtime = toc(t);
58     end
59     function obj = finerefl2L( obj )
60         res = calcrefl2Layer(obj.refl.tth, obj.optconst.delS,
    ↪     obj.optconst.betS, obj.sigma.subs, obj.optconst.dell1,
    ↪     obj.optconst.betL1, obj.sigma.layer1, obj.d1, obj.optconst.dell2,
    ↪     obj.optconst.betL2, obj.sigma.layer2, obj.d2, obj.lambda, 'fine');
61         obj.crefl.qz = 4*pi/obj.lambda*sind(res.ctth/2);
62         obj.crefl.tth = res.ctth;
63         obj.crefl.Int = res.crefldata;
64         obj.fine = 1;
65     end
66     function plot(obj)
67         if obj.fine == 0
68             obj = finerefl2L(obj);

```

```

69     end
70     figure('Units', 'centimeters', 'position', [0 0 21 29.7])
71     axes('Position', [.08 .56 .9 .42])
72     semilogy(obj.refl.qz,obj.refl.Int,'ob',obj.crefl.qz,
73     ↪ obj.crefl.Int,'-r')
74     xlabel(['Q_z [' ,char(197),'^{-1}']], 'FontSize', 12)
75     ylabel('I', 'FontSize', 12)
76     axes('Position', [.08 .06 .9 .42])
77     plot(obj.elecdens.subs(1,:),obj.elecdens.subs(2:,:),'-r',
78     ↪ obj.elecdens.layer1(1,:),obj.elecdens.layer1(2,:),
79     ↪ '-g',obj.elecdens.layer2(1,:),obj.elecdens.layer2(2,:),
80     ↪ '-b',obj.elecdens.sum(1,:),obj.elecdens.sum(2:),'-k')
81     xlim([-2*obj.sigma.layer2 2*obj.d1+2*obj.d2+2*obj.sigma.subs])
82     xlabel(['z [' ,char(197),'']], 'FontSize', 12)
83     ylabel(['\rho [' ,char(197),'^{-3}']], 'FontSize', 12)
84     end
85     function obj = seterr(obj,dsS,dsL,dd,ddelS,ddelL,dbetS,dbetL)
86     obj.sigma.Serr = dsS;
87     obj.sigma.Lerr = dsL;
88     obj.derr = dd;
89     obj.optconst.delSerr = ddelS;
90     obj.optconst.betSerr = dbetS;
91     obj.optconst.delLerr = ddelL;
92     obj.optconst.betLerr = dbetL;
93     end
94     end
95     end

```

## A.2 Berechnung des Elektronendichteprofiles

Aus den vorgegebenen optischen Konstanten und der Probengeometrie wird schließlich ein Elektronendichteprofil generiert.

```

1 function res = calcrefl2Layer(tth, delS, betS, sigmaS, dell1, betL1,
2 ↪ sigmaL1, d1, dell2, betL2, sigmaL2, d2, lambda, varargin)
3     % rhoe, electron density. mu, absorption. sigma, roughness.
4     % d, layer thickness. lambda, wavelength, del, delta. bet,
5     % beta
6     % electron radius in Angstrom
7     if isempty(varargin);
8         fine = 0;

```

```

9  elseif length(varargin) == 1;
10     if strcmp(varargin{1}, 'fine')
11         fine = 1;
12     else
13         'option does not exist'
14         res = 0;
15         return
16     end
17 else
18     'wrong number of input arguments'
19     res = 0;
20     return
21 end
22
23 re = 2.81794E-5;
24
25 rhoeS = 2*pi*delS / lambda^2 / re;
26 rhoeL1 = 2*pi*delL1 / lambda^2 / re;
27 rhoeL2 = 2*pi*delL2 / lambda^2 / re;
28
29 muS = 4*pi*betS / lambda;
30 muL1 = 4*pi*betL1 / lambda;
31 muL2 = 4*pi*betL2 / lambda;
32
33 th = tth/2;
34 if fine == 1
35     res.ctth = (tth(1):(tth(length(tth))-tth(1))
36         ↪ / (3*length(tth):tth(length(tth)))');
37     cth = res.ctth/2;
38 end
39
40 res.z = (round(-10*sigmaL2):0.5:round(2*(d1+d2)+10*sigmaS));
41
42 res.profrhoeS = rhoeS * (erf((res.z-(d1+d2))/sigmaS)+1)/2;
43 res.profrhoeL1 = rhoeL1 * ((erf((res.z-d2)/sigmaL1) + 1)/2 -
44     ↪ (erf((res.z-(d1+d2))/sigmaS)+1)/2);
45 res.profrhoeL2 = rhoeL2 * ((erf(res.z/sigmaL2) + 1)/2 -
46     ↪ (erf((res.z-d2)/sigmaL1)+1)/2);
47 profrhoe = horzcat(0, res.profrhoeS + res.profrhoeL1 +
48     ↪ res.profrhoeL2);

```

```

46 profmuS = muS * (erf((res.z-(d1+d2))/sigmaS)+1)/2;
47 profmuL1 = muL1 * ((erf((res.z-d2)/sigmaL1) + 1)/2 -
   ↪ (erf((res.z-(d1+d2))/sigmaS)+1)/2);
48 profmuL2 = muL2 * ((erf(res.z/sigmaL2) + 1)/2 -
   ↪ (erf((res.z-d2)/sigmaL1)+1)/2);
49 profmu = horzcat(0,profmuS + profmuL1 + profmuL2);
50
51 delta = lambda^2/(2*pi)*re*profrhoe;
52 beta = lambda / (4*pi) * profmu;
53
54 n = complex(delta,beta);
55
56 if fine == 0
57     [res.refldata] = specular_reflection(th, res.z, n, lambda);
58 elseif fine == 1
59     [res.crefldata] = specular_reflection(cth, res.z, n, lambda);
60 end
61
62 end

```

### A.3 Die Fresnel Formeln

Die Fresnel Formeln werden an der Grenzfläche vieler Schichten gleicher Dicke berechnet.

```

1 function varargout = specular_reflection(a,z, n , lambda ,varargin)
2     %SPECULAR_REFLECTION derives specular relection for angles alpha
3     % of q_z alpha are the incidence angles for which the
4     % reflection and the transmission should be calculated
5     % z are the coordinates of the interfaces should start (z(1))
6     % from vacuum/vapour/liquid and end in the substrate (z(max))
7     % also it must be z(n)<z(n+1)
8     % n are the imaginary refractive indexis of the layers. The
9     % bottom of layer n(1) is z(1).
10    % it must be length(n)=length(z)+1
11    % n = delta -ibeta
12    N = length(z);
13    J = length(a);
14
15    n=n-(n(1));
16
17    if length(n)~=N+1

```



```

18     varargout{1}='z~=n';
19     return
20 end
21
22 k=2*pi/lambda;
23
24 kz=k*sqrt((1-repmat(n,J,1)).^2-(cosd(repmat(a,1,N+1))).^2);
25
26 r = (kz(:,1:N)-kz(:,2:N+1)) ./ (kz(:,1:N)+kz(:,2:N+1));
27 r_rev = (kz(:,2:N+1)-kz(:,1:N))./(kz(:,2:N+1)+kz(:,1:N));
28
29 X = calcx_c(kz,z,r);
30
31 varargout{1}=abs(X(:,1).*conj(X(:,1)));
32
33 end

```

## A.4 Rekursiver Parratt Algorithmus

Der eigentliche rekursive Parratt Algorithmus ist in C++ geschrieben und kann als Matlab MEX Funktion mit dem Gnu C Compiler kompiliert werden. Da rekursive Schleifen von Matlab nur sehr ineffizient interpretiert werden können, wird die Rechenzeit auf diese Weise massiv verkürzt.

```

1  #include <cmath>
2  #include <vector>
3  #include <complex>
4  #include "mex.h"
5
6  void mexFunction(int nlhs, mxArray *plhs[],      /* Output variables */
7                  int nrhs, const mxArray *prhs[]) /* Input variables */
8  {
9      double *kzr, *kzi, *z, *rr, *ri, *Xr, *Xi;
10     int m, n, i, j;
11     if(nrhs!=3){
12         mexErrMsgTxt("Wrong number of input Arguments!");
13         return;
14     }
15     kzr = mxGetPr(prhs[0]);
16     kzi = mxGetPi(prhs[0]);
17     z    = mxGetPr(prhs[1]);
18     rr   = mxGetPr(prhs[2]);

```

```

19  ri = mxGetPi(prhs[2]);
20  m = mxGetM(prhs[0]); // length of kz
21  n = mxGetN(prhs[0]); // length of kz
22  // mexPrintf("%d\n",m);
23  // mexPrintf("%d\n",n);
24  std::complex<double> ic (0,2);
25  std::complex<double> uc (1,0);
26
27  std::vector<std::complex<double>> kzc;
28  kzc.reserve(m*n);
29  for(i=0;i<(m*n);i++){
30      kzc.push_back(std::complex<double> (kzr[i],kzi[i]));
31  }
32
33  std::vector<std::complex<double>> rc;
34  rc.reserve(m*(n-1));
35  for(i=0;i<(m*(n-1));i++){
36      rc.push_back(std::complex<double> (rr[i],ri[i]));
37  }
38
39  std::vector<std::complex<double>> Xc;
40  Xc.reserve(m*n);
41  for(i=0;i<(m*n);i++){
42      Xc.push_back(std::complex<double> (0,0));
43  }
44
45  plhs[0] = mxCreateDoubleMatrix(m, n, mxCOMPLEX);
46  Xr = mxGetPr(plhs[0]);
47  Xi = mxGetPi(plhs[0]);
48
49  for (i = n-2; i >= 0; i--){
50      for (j = 0; j < m; j++){
51          Xc.at(i*m+j) = exp(-ic*kzc.at(i*m+j)*z[i]) *
          ↪ (rc.at(i*m+j)+Xc.at((i+1)*m+j)
          ↪ *exp(ic*kzc.at((i+1)*m+j)*z[i])) /
          ↪ (uc+rc.at(i*m+j)*Xc.at((i+1)*m+j)
          ↪ *exp(ic*kzc.at((i+1)*m+j)*z[i]));
52      }
53  }
54
55  for (i = 0; i < n; i++){

```

```
56     for (j = 0; j < m; j++){
57         Xr[i*m+j] = Xc.at(i*m+j).real();
58         Xi[i*m+j] = Xc.at(i*m+j).imag();
59     }
60 }
61
62 return;
63 }
```

## B Berechnung der Eindringtiefe in GID Geometrie

Berechnung der Eindringtiefe in GID Geometrie in einem Schichtsystem, bestehend aus einem halbusendlichen Substrat und einer dünnen Schicht, nach Kapitel 3.3.2.

```

1 function[L,l] = penetrationdepth(alphai1,alphao1,lambda1,delta1,beta1,
  ↪ delta2,beta2,d)
2   % Penetrationdepth for burried interface
3   % Sample consists of a Substrate and one Layer
4   % alphai1, Einfallswinkel auf der Oberfläche der Schicht
5   % alphao1, Ausfallswinkel auf der Oberfläche der Schicht
6   % lambda1, Wellenlänge in Å
7   % delta1, δ der Schicht
8   % beta1, β der Schicht
9   % delta2, δ des Substrats
10  % beta2, β des Substrats
11  % d, Dicke der Schicht in Å
12  % alpha berechnet aus  $\cos(\alpha) = n \cdot \cos(\alpha')$ 
13
14  qzstrich=2*pi/lambda1.*(sqrt(sind(alphao1).^2-2*delta1-2*1i*beta1)
  ↪ +sqrt(sind(alphai1).^2-2*delta1-2*1i*beta1));
15  L=(1-exp(d*imag(qzstrich)))/(-1*imag(qzstrich));
16  % normalized to the layer thickness
17
18  lambda2=lambda1/(1-delta1);
19  alphai2=asind(sqrt(sind(alphai1).^2-2*delta1));
20  alphao2=asind(sqrt(sind(alphao1).^2-2*delta1));
21  delta=delta2-delta1;
22
23  qzstrichstrich=2*pi/lambda2*(sqrt(sind(alphao2).^2 - 2*delta -
  ↪ 2*1i*beta2) + sqrt(sind(alphai2).^2 - 2*delta - 2*1i*beta2));
24  l=1./(-1*imag(qzstrichstrich))+d;
25  % the thickness of the top layer is added, to get the absolute depth
26
27  end

```

## C Auswertungsskripte

Die Auswertung der in dieser Arbeit gezeigten Daten wurde mit Matlab durchgeführt. Wesentliche Elemente der Auswertung sind im Folgenden zusammengestellt.

### Kapitel 7.1: Nickelabscheidung auf ZnO Substraten

Lesen der .tiff Daten, die mit der Roper Scientific CCD aufgenommen wurden.

```
1 function[roperdata]=ropertiffread(impath)
2   % impath, Pfad zum Roper tiff Bild
3   fid=fopen(impath);
4   a=fread(fid, 'int16');
5   roperdata.imheader=[a(1:4);a(16777221:16777289)];
6   rowimage = a(5:16777220);
7   image = reshape(rowimage,4096,4096);
8   fclose(fid);
9   roperdata.image = rot90(image,2);
10 end
```

Das gelesene Bild wird mit einem Dunkelfeld korrigiert.

```
1 function[roperimage]=cacim(impath, xrange, yrange, varargin)
2   % impath, Pfad zum Roper tiff Bild
3   % xrange, yrange, wählt Bereich aus dem Roperbild für geringeren
4   %   → Speicherbedarf
5   % varargin, hier kann der Pfad zum Darkfield und Flatfield Bild
6   %   → angegeben werden
7
8   tempimage = ropertiffread(impath);
9   mainimage = tempimage.image(xrange,yrange);
10  clear tempimage
11  if length(varargin) == 1
12      impath=varargin{1};
13      tempimage = ropertiffread(impath);
14      maindf = tempimage.image(xrange,yrange);
15      clear tempimage
16      roperimage=mainimage-maindf;
17  elseif length(varargin) == 2
18      impath=varargin{1};
19      tempimage = ropertiffread(impath);
20      maindf = tempimage.image(xrange,yrange);
21      clear tempimage
22      impath=varargin{2};
23      tempimage = ropertiffread(impath);
```

```

22     mainff = tempimage.image(xrange,yrange);
23     clear tempimage
24     roperimage=(mainimage-maindf).*ff;
25 else
26     roperimage=mainimage;
27 end

```

Die reziproken Koordinaten eines jeden Pixels können aus den Motorpositionen, den Pixelgrößen und dem Detektorabstand berechnet werden.

```

1 for anglei = (1:length(angles))
2     % angles, enthält strings der verwendeten Einfallswinkel
3     for scanno = (1:length(scannos.(['scanno',angles{anglei}])))
4         % scannos, Scannummern für die entsprechenden Winkel
5         scannr = scannos.(['scanno',num2str(angles{anglei})])(scanno);
6         calim = cacim(['E:\data\roperdata\2012_nov\znoni\zno_ni_scan',
            ↪ num2str(scannr),'_roperpoint_1.TIF'], (1500:2200), (1300:1900),
            ↪ 'E:\data\roperdata\2012_nov\znoni\
            ↪ zno_ni_scan549_roperpoint_1.TIF');
7         % spec_... , zuvor eingelesenes Spec File. Hier können alle
            ↪ Motorpositionen entnommen werden
8         data.(['angle',angles{anglei}]).stth(scanno) =
            ↪ spec_zno_ni_data_gv(scannr).M_positions(7);
9         data.(['angle',angles{anglei}]).trans2d(scanno) =
            ↪ spec_zno_ni_data_gv(scannr).M_positions(20);
10        save(['imdata/an',angles{anglei},
            ↪ '/scannr',num2str(scannr)], 'calim')
11    end
12    data.(['angle',angles{anglei}]).imstth = det.detstth(1500:2200,
            ↪ 1300:1900) + data.(['angle',angles{anglei}]).stth(1);
13    data.(['angle',angles{anglei}]).beamh = det.detbeamh(1500:2200,
            ↪ 1300:1900) + data.(['angle',angles{anglei}]).trans2d(1);
14    data.(['angle',angles{anglei}]).imbeta =
            ↪ atand(data.(['angle',angles{anglei}]).beamh/det.detdist);
15 end

```

## Kapitel 7.2: Nickelabscheidung auf InP Substraten

Kalibrierung der Detektorpixel des Eiger 1M zu einem zentralen Kanal und mit einer zuvor bestimmten Rotation. Die Rotation beschreibt den Winkel zwischen der stth Ebene und dem Pixelarray.

```
1  % Drei Bilder des Primärstrahls bei unterschiedlichen stth Position
   ↪ werden aufgenommen. Der stth offset beschreibt die stth differenz
   ↪ zwischen dem standardmäßig verwendeten Mythen 1K Detektor und dem
   ↪ 2D Detektor.
2  detdata.stthoffset = -13.092;
3  coordcen = cbfread('2013_10_31_InP_pure_01_scan008_eiger000000.cbf');
4  coord1 = cbfread('2013_10_31_InP_pure_01_scan011_eiger000000.cbf');
5  coord2 = cbfread('2013_10_31_InP_pure_01_scan012_eiger000000.cbf');
6  % coordcen, Bild bei stthoffset
7  % coord1, plus 2° in stth
8  % coord2, plus 4° in stth
9
10 horzcen = sum(coordcen.data,1);
11 horz1 = sum(coord1.data,1);
12 horz2 = sum(coord2.data,1);
13 vertcen = sum(coordcen.data,2);
14 vert1 = sum(coord1.data,2);
15 vert2 = sum(coord2.data,2);
16
17 % Anpassung der horizontalen und vertikalen Position des Primärstrahls
   ↪ auf dem 2D-Detektor
18 figure;plot((1025:1065),horzcen(1025:1065))
19 quickfit1G()
20 % Position 1044.01
21
22 figure;plot((515:555),vertcen(515:555))
23 quickfit1G()
24 % Position 532.94
25
26 detdata.pixcen = [532.94 1044.01];
27
28 figure;plot((660:700),horz1(660:700))
29 quickfit1G()
30 % Position 679.17
31
32 figure;plot((515:555),vert1(515:555))
33 quickfit1G()
34 % Position 535.04
35
36 pix1 = [535.04 679.17];
37
```

```

38 figure;plot((295:335),horz2(295:335))
39 quickfit1G()
40 % Position 313.75
41
42 figure;plot((515:555),vert2(515:555))
43 quickfit1G()
44 % Position 538.89
45
46 pix2 = [538.89 313.75];
47
48 pixdelta = [pix1-detdata.pixcen;pix2-detdata.pixcen];
49 detdata.detdist(1,:) = mean(sqrt(sum(pixdelta(1,:).^2)) .* 0.075 ./
   ↪ tand(2));
50 detdata.detdist(2,:) = mean(sqrt(sum(pixdelta(2,:).^2)) .* 0.075 ./
   ↪ tand(4));
51 detdata.detdisterr = std(detdata.detdist);
52 detdata.detdist = mean(detdata.detdist);
53
54 detdata.detrot = mean(atan(pixdelta(:,1) ./ pixdelta(:,2)));
55 detdata.detroterr = std(atan(pixdelta(:,1) ./ pixdelta(:,2)));
56
57 [horzpos vertpos] = meshgrid(1:1065,1:1030);
58 horzpos = (horzpos - detdata.pixcen(2)) * 0.075; % horz pos in mm
   ↪ referenz zu pixcen
59 vertpos = (vertpos - detdata.pixcen(1)) * 0.075; % vert pos in mm
   ↪ referenz zu pixcen
60
61 horzrotcorrpos = horzpos*cosd(detdata.detrot) +
   ↪ vertpos*sind(detdata.detrot); % rotation um detrot
62 vertrotcorrpos = -horzpos*sind(detdata.detrot) +
   ↪ vertpos*cosd(detdata.detrot); % rotation um detrot
63
64 detdata.detstth = atand(horzrotcorrpos ./ detdata.detdist) +
   ↪ detdata.stthoffset;
65 detdata.detbeta = atand(vertrotcorrpos ./ detdata.detdist);
66 detdata.detbeamh = vertrotcorrpos;

```

Nach dem Einlesen der Daten wird das Bild interpoliert um entlang der benötigten Richtungen im reziproken Raum (in diesem Fall senkrecht zur Oberfläche, in der stth Ebene) summieren zu können. So kann die Position des Reflexes parallel zur Oberfläche bestimmt werden.



```

1  testalpha = -spec.(['a_',datastructure,'_data'])(firstscan(iangle) +
  ↪ scanno-1,1).data(23); % Einfallswinkel  $\alpha$ 
2  teststth = detdata.detstth + spec.(['a_',datastructure,'_data'])
  ↪ (firstscan(iangle)+scanno-1,1).data(36); % Summe aus der stth
  ↪ Position eines jeden Detektorpixels für stth = 0 und der aktuellen
  ↪ stth Motorposition
3  testbeamh = detdata.detbeamh + spec.(['a_',datastructure,'_data'])
  ↪ (firstscan(iangle)+scanno-1,1).data(33); % Summe aus der Höhe eines
  ↪ jeden Detektorpixels für dh = 0 und der aktuellen dh Motorposition
4  testbeta = atand(testbeamh/detdata.detdist);
5  [testkoutx testkouty testkoutz] = sph2cart(teststth*pi/180,testbeta
  ↪ *pi/180,2*pi/lambda); % kout von polaren in kartesische Koordinaten
  ↪ x ist entlang der Primärstrahlrichtung
6  [testkinx testkiny testkinz] = sph2cart(0*pi/180,testalpha*pi/180,2*pi
  ↪ /lambda); % kin von polaren in kartesische Koordinaten x ist
  ↪ entlang der Primärstrahlrichtung
7  testqz = testkoutz-testkinz;
8  testqxy = sqrt((testkoutx-testkinx).^2+(testkouty-testkiny).^2);
9
10 clear testkoutx testkouty testkoutz testkinx testkiny testkinz teststth
  ↪ testbeamh testalpha testbeta
11
12 testdata = cbfread(['E:\data\eigerdata\13_10_28_dataclone\Eiger\
  ↪ run2013_10\'',datastructure,'\',datastructure,'_scan',
  ↪ num2str(firstscan(iangle)+scanno-1),'_eiger000000.cbf']);
13 testdata = testdata.data; % Einlesen eines Eiger Detektorbildes an der
  ↪ oben bestimmten Position
14
15 testqxyi = (testqxy(650,620): 0.0002 :testqxy(650,720));
16 testqxyil = length(testqxyi);
17 testqzi = (testqz(550,670): 0.0002 :testqz(750,670))';
18 testqzil = length(testqzi);
19 testqxyi = repmat(testqxyi,testqzil,1);
20 testqzi = repmat(testqzi,1,testqxyil);
21 testbetai = asind(lambda.*testqzi/(2*pi)-sind(angle_Ni03_num(iangle)));
22
23 testF = TriScatteredInterp([reshape(testqxy,1096950,1)
  ↪ reshape(testqz,1096950,1)], reshape(testdata,1096950,1)); %
  ↪ Erzeugung des Interpolationsobjektes
24
25 clear ans testdata testqz testqxy

```

```

26
27 testdatai = testF(reshape(testqxyi,testqxyil*testqzil,1),
    ↪ reshape(testqzi,testqxyil*testqzil,1)); % Erzeugung des
    ↪ interpolierten Bildes
28 testdatai = reshape(testdatai,testqzil,testqxyil);

```

Um die Position der Reflexe trotz der komplexen Form gut anpassen zu können, wird zu erst eine Kurve mit 5 Gaußkurven mit freien Parametern angepasst. Wenn diese Anpassung beim ersten Magnetfeld gute Ergebnisse liefert, lässt sich bei den Messungen mit den weiteren Feldern nur noch die Summe der 5 Kurven verschieben. In einigen Fällen ist es notwendig die Amplituden der einzelnen Kurven frei zu lassen. Im Folgenden sind die Amplituden jedoch fest.

```

1 [startvals testdata] = fit5Gfree(peaks.(datafile).(['peaks_',
    ↪ angle{iangle,1}))(1).qxy',peaks.(datafile).(['peaks_',
    ↪ angle{iangle,1}))(1).data',[35100 0.0007 3.0216 70500 0.0004 3.0232
    ↪ 95700 0.0007 3.0243 98700 0.0007 3.0262 40000 0.0007 3.028],
    ↪ peaks.(datafile).(['peaks_',angle{iangle,1}))(1).weight');
2 % fit5Gfree(qxy,data,const,weight)
3 % qxy, q Position des anzupassenden Datensatzes
4 % data, Intensität an den entsprechenden q Positionen des anzupassenden
    ↪ Datensatzes
5 % const, Startwerte
6 % weight, Gewichtungsvektor
7 % startvals enthält das Anpassungsergebnis in Startwerteform für die
    ↪ Magnetfeldabhängige Anpassung
8
9 for scanno=(1:26)
10 [peaks.(datafile).(['peaks_',angle{iangle,1}))(scanno).pos
    ↪ peaks.(datafile).(['peaks_',angle{iangle,1}))(scanno).poserr
    ↪ peaks.(datafile).(['peaks_',angle{iangle,1}))(scanno).fitdata] =
    ↪ fit5Gfixed(peaks.(datafile).(['peaks_',angle{iangle,1}])
    ↪ (scanno).qxy',peaks.(datafile).(['peaks_',angle{iangle,1}])
    ↪ (scanno).data',startvals,peaks.(datafile).(['peaks_',
    ↪ angle{iangle,1}))(scanno).weight');
11 end
12 % fit5Gfixed(qxy,data,startvals,weight)
13 % startvals enthält mehr Werte als freie Variablen in der Anpassung
    ↪ vorhanden sind, da bei fit5Gfixed nur die Gruppe der 5 Kurven
    ↪ gemeinsam verschoben werden kann

```

Die Funktion fit5Gfree ist dabei:

```

1 function[parameters data] = fit5Gfree(xval,yval,const,varargin)
2
3     gauss = 'p1.*exp(-0.5.*((x-p3).^2/(p2.^2))) +
4     ↪ p4.*exp(-0.5.*((x-p6).^2/(p5.^2))) +
5     ↪ p7.*exp(-0.5.*((x-p9).^2/(p8.^2))) +
6     ↪ p10.*exp(-0.5.*((x-p12).^2/(p11.^2))) +
7     ↪ p13.*exp(-0.5.*((x-p15).^2/(p14.^2)))';
8     ft = fittype(gauss, 'coeff', {'p1', 'p2', 'p3', 'p4', 'p5', 'p6',
9     ↪ 'p7', 'p8', 'p9', 'p10', 'p11', 'p12', 'p13', 'p14', 'p15'});
10
11 if length(varargin)==0;
12     options = fitoptions('method', 'NonLinearLeastSquares', 'TolX',
13     ↪ 1e-9, 'TolFun', 1e-20, 'DiffMinChange', 1e-14, 'StartPoint',
14     ↪ const, 'Lower', [0, 0, -20, 0, 0, -20, 0, 0, -20, 0, 0, -20, 0,
15     ↪ 0, -20]);
16     'fitted without weight'
17
18 elseif length(varargin)==1;
19     options = fitoptions('method', 'NonLinearLeastSquares', 'TolX',
20     ↪ 1e-9, 'TolFun', 1e-20, 'DiffMinChange', 1e-14, 'StartPoint',
21     ↪ const, 'Lower', [0, 0, -20, 0, 0, -20, 0, 0, -20, 0, 0, -20, 0,
22     ↪ 0, -20], 'weight', varargin{1,1});
23     'fitted with weight'
24
25 end
26 [p,G,0]=fit(xval,yval,ft,options);
27 parameters = coeffvalues(p);
28 errorint = confint(p,0.65);
29 errors=errorint-[parameters;parameters];
30
31 xvalues = (xval(1) : (xval(length(xval))-xval(1))/(5*length(xval)) :
32     ↪ xval(length(xval)));
33 yfit1 = parameters(1) .*
34     ↪ exp(-0.5.*((xvalues-parameters(3)).^2/(parameters(2).^2)));
35 yfit2 = parameters(4) .*
36     ↪ exp(-0.5.*((xvalues-parameters(6)).^2/(parameters(5).^2)));
37 yfit3 = parameters(7) .*
38     ↪ exp(-0.5.*((xvalues-parameters(9)).^2/(parameters(8).^2)));
39 yfit4 = parameters(10) .*
40     ↪ exp(-0.5.*((xvalues-parameters(12)).^2/(parameters(11).^2)));

```

```

25 yfit5 = parameters(13) .*
    ↪ exp(-0.5.*((xvalues-parameters(15)).^2/(parameters(14).^2)));
26 yfitsum = yfit1 + yfit2 + yfit3 + yfit4 + yfit5;
27 data = vertcat(xvalues,yfit1,yfit2,yfit3,yfit4,yfit5,yfitsum);
28 end

```

Die zweite Funktion fit5gfixed ist:

```

1 function [pos errors data] = fit5Gfixed(xval,yval,const,varargin)
2
3 parameters = const;
4 gauss = strcat('p2*(', num2str(parameters(1)) , '.*exp(-0.5.*((x-',
    ↪ num2str(parameters(3)) , '+p1).^2/(', num2str(parameters(2))
    ↪ ,'.^2))) + ', num2str(parameters(4)) , '.*exp(-0.5.*((x-',
    ↪ num2str(parameters(6)) , '+p1).^2/(', num2str(parameters(5))
    ↪ ,'.^2))) + ', num2str(parameters(7)) , '.*exp(-0.5.*((x-',
    ↪ num2str(parameters(9)) , '+p1).^2/(', num2str(parameters(8))
    ↪ ,'.^2))) + ', num2str(parameters(10)) , '.*exp(-0.5.*((x-',
    ↪ num2str(parameters(12)) , '+p1).^2/(', num2str(parameters(11))
    ↪ ,'.^2))) + ', num2str(parameters(13)) , '.*exp(-0.5.*((x-',
    ↪ num2str(parameters(15)) , '+p1).^2/(', num2str(parameters(14))
    ↪ ,'.^2))))');
5
6 ft = fittype(gauss, 'coeff', {'p1','p2'});
7 const = [0 1];
8 if length(varargin)==0;
9     options = fitoptions('method', 'NonLinearLeastSquares', 'TolX',
    ↪ 1e-9, 'TolFun', 1e-20, 'DiffMinChange', 1e-14, 'StartPoint',
    ↪ const);
10     'fitted without weight'
11 elseif length(varargin)==1;
12     options = fitoptions('method', 'NonLinearLeastSquares', 'TolX',
    ↪ 1e-9, 'TolFun', 1e-20, 'DiffMinChange', 1e-14, 'StartPoint',
    ↪ const, 'weight', varargin{1,1});
13     'fitted with weight'
14 end
15
16 [p,G,0]=fit(xval,yval,ft,options);
17 p1 = coeffvalues(p);
18 errorint = confint(p,0.65);
19 errors=errorint-[p1;p1];
20 parameters(3) = parameters(3) - p1(1);

```

```
21 parameters(6) = parameters(6) - p1(1);
22 parameters(9) = parameters(9) - p1(1);
23 parameters(12) = parameters(12) - p1(1);
24 parameters(15) = parameters(15) - p1(1);
25 pos = parameters(3);
26 errors = errors(:,1);
27
28 xvalues = (xval(1) : (xval(length(xval))-xval(1))/(5*length(xval)) :
    ↪ xval(length(xval)));
29 yfit1 = p1(2)*parameters(1) .*
    ↪ exp(-0.5.*((xvalues-parameters(3)).^2/(parameters(2).^2)));
30 yfit2 = p1(2)*parameters(4) .*
    ↪ exp(-0.5.*((xvalues-parameters(6)).^2/(parameters(5).^2)));
31 yfit3 = p1(2)*parameters(7) .*
    ↪ exp(-0.5.*((xvalues-parameters(9)).^2/(parameters(8).^2)));
32 yfit4 = p1(2)*parameters(10) .*
    ↪ exp(-0.5.*((xvalues-parameters(12)).^2/(parameters(11).^2)));
33 yfit5 = p1(2)*parameters(13) .*
    ↪ exp(-0.5.*((xvalues-parameters(15)).^2/(parameters(14).^2)));
34 yfitsum = (yfit1 + yfit2 + yfit3 + yfit4 + yfit5);
35 data = vertcat(xvalues,yfit1,yfit2,yfit3,yfit4,yfit5,yfitsum);
36 end
```

## Kapitel 8: Elastische Kopplung in epitaktischen multiferroischen Kompositen

In diesem Kapitel bestand der Reflex aus zwei Lorentzkurven. Die eine hatte dabei eine deutlich höhere Intensität als die andere. Um beide Kurven trotzdem möglichst genau von einander zu trennen und zu große Korrelationen zu vermeiden, wurden beide kurven abwechselnd angepasst. Bei der Kurve mit der größeren Amplitude wurde die Anpassung mit der Zählrate der Datenpunkte gewichtet. Dadurch wird hauptsächlich der intensive Teil angepasst, der nicht von dem kleineren Anteil gestört wird. Danach wird der Kleine Teil ohne Gewichtung angepasst. Der Vorgang wird wiederholt, bis das Anpassungsergebnis konvergiert.

```
1 for point=7:12
2   eval(strcat(' [cfo400_t2t.newfit.alpha_013.p_very_low_',
   ↪ num2str(point), 'cfo400_t2t.newfit.alpha_013.posofv1_cfo400_alpha_
   ↪ 013_very_low(point-6) cfo400_t2t.newfit.alpha_013.posofv1_cfo400_
   ↪ alpha_013_very_low_errors(:,point-6)
   ↪ cfo400_t2t.newfit.alpha_013.fwhmofv1_cfo400_alpha_013_very_low
   ↪ (point-6) cfo400_t2t.newfit.alpha_013.fwhmofv1_cfo400_alpha_013_
   ↪ very_low_errors(:,point-6)
   ↪ cfo400_t2t.newfit.alpha_013.posofv2_cfo400_alpha_013_very_low
   ↪ (point-6) cfo400_t2t.newfit.alpha_013.posofv2_cfo400_alpha_013_
   ↪ very_low_errors(:,point-6)
   ↪ cfo400_t2t.newfit.alpha_013.fwhmofv2_cfo400_alpha_013_very_low
   ↪ (point-6) cfo400_t2t.newfit.alpha_013.fwhmofv2_cfo400_alpha_013_
   ↪ very_low_errors(:,point-6)
   ↪ cfo400_t2t.newfit.alpha_013.p_very_low_', num2str(point), '_result]
   ↪ = fit2L_newfit_cfo_weight(cfo400_t2t.alpha_013.cfo400_t2t_hv_',
   ↪ num2str(point) ,'.qz,cfo400_t2t.alpha_013.cfo400_t2t_hv_',
   ↪ num2str(point) ,'.Inorm_very_low, [0.01; 0.0028; 2.99; 0; 0.0028;
   ↪ 2.97], [0.2;0.03;3;0.02;0.03;2.98], [9; 0.03; 3.1; 0.025; 0.03;
   ↪ 2.99], cfo400_t2t.alpha_013.cfo400_t2t_hv_', num2str(point)
   ↪ ,'.weighty_very_low')) % Bestimmung der Startwerte
3   % fit2L_newfit_cfo_weight(qz, Intensity, lower, start, upper, weight)
4   % qz, qz Werte für einzelne Punkte des Scans
5   % Intensity, zu qz zugehörige gemessene Intensität
6   % lower, untere Grenze für die Variierung der Anpassungsparameter
7   % const, Startwerte der Anpassungsparameter
8   % lower, obere Grenze für die Variierung der Anpassungsparameter
9
10  cfo400_t2t.newfit.alpha_013.amplofv1_cfo400_alpha_013_very_low
   ↪ (point-6)=0.2;
11  cfo400_t2t.newfit.alpha_013.amplofv2_cfo400_alpha_013_very_low
   ↪ (point-6)=0;
12  fixedpeak=[0 0]; % Im ersten Umlauf ist der kleine Anteil 0
13  for fitnr=(1:15)
```

```

14 [p cfo400_t2t.newfit.alpha_013.posofv1_cfo400_alpha_013_very_low
    → (point-6)
    → cfo400_t2t.newfit.alpha_013.posofv1_cfo400_alpha_013_very_low_
    → errors(:,point-6)
    → cfo400_t2t.newfit.alpha_013.amplofv1_cfo400_alpha_013_very_low
    → (point-6)
    → cfo400_t2t.newfit.alpha_013.amplofv1_cfo400_alpha_013_very_low_
    → errors(:,point-6)
    → cfo400_t2t.newfit.alpha_013.(['p_very_low_',num2str(point)
    → ,'_result']) ,fixedpeak] =
    → fit2L_newfit_weight_1peakandfwhmsconst(cfo400_t2t.alpha_013.(
    → ['cfo400_t2t_hv_',num2str(point)]).qz,cfo400_t2t.alpha_013.(
    → ['cfo400_t2t_hv_',num2str(point)]).Inorm_very_low,[0.02; 2.99],
    → [cfo400_t2t.newfit.alpha_013.amplofv1_cfo400_alpha_013_very_low
    → (point-6);cfo400_t2t.newfit.alpha_013.posofv1_cfo400_alpha_013_
    → very_low(point-6)], [9;3.1],cfo400_t2t.alpha_013.(
    → ['cfo400_t2t_hv_',num2str(point)]).weighty_very_low,
    → cfo400_t2t.newfit.fwhm1mean_cfo400,
    → cfo400_t2t.newfit.fwhm2mean_cfo400,fixedpeak); %
    → fit2L_newfit_weight_1peakandfwhmsconst, wie
    → fit2L_newfit_cfo_weight, allerdings wird eine der beiden
    → anzupassenden Lorentzkurven festgehalten

```

15

```

16 [p cfo400_t2t.newfit.alpha_013.posofv2_cfo400_alpha_013_very_low
    ↪ (point-6)
    ↪ cfo400_t2t.newfit.alpha_013.posofv2_cfo400_alpha_013_very_low_
    ↪ errors(:,point-6)
    ↪ cfo400_t2t.newfit.alpha_013.amplofv2_cfo400_alpha_013_very_low
    ↪ (point-6)
    ↪ cfo400_t2t.newfit.alpha_013.amplofv2_cfo400_alpha_013_very_low_
    ↪ errors(:,point-6)
    ↪ cfo400_t2t.newfit.alpha_013.(['p_very_low_',num2str(point)
    ↪ ,'_result']) ,fixedpeak] =
    ↪ fit2L_newfit_weight_1peakandfwhmsconst(cfo400_t2t.alpha_013.(
    ↪ ['cfo400_t2t_hv_',num2str(point)]).qz,cfo400_t2t.alpha_013.(
    ↪ ['cfo400_t2t_hv_',num2str(point)]).Inorm_very_low,[0; 2.97],
    ↪ [cfo400_t2t.newfit.alpha_013.amplofv2_cfo400_alpha_013_very_low
    ↪ (point-6);cfo400_t2t.newfit.alpha_013.posofv2_cfo400_alpha_013_
    ↪ very_low(point-6)], [0.1;2.9845],zeros(length(cfo400_t2t.alpha_
    ↪ 013.(['cfo400_t2t_hv_',num2str(point)]).qz),1)+1,
    ↪ cfo400_t2t.newfit.fwhm2mean_cfo400,
    ↪ cfo400_t2t.newfit.fwhm1mean_cfo400,fixedpeak); % Anpassung der
    ↪ zweiten, kleineren Lorentzkurve ohne Gewichtung.
17 end
18 clear p fixedpeak
19 end

```

Die erste Funktion fit2L\_newfit\_cfo\_weight ist:

```

1 function [p,position1,poserr1,fwhm1,fwhmerr1,position2,poserr2,fwhm2,
    ↪ fwhmerr2,result] =
    ↪ fit2L_newfit_cfo_weight(xval,yval,lower,const,upper,weightvector)
2 % xval, x-Werte des anzupassenden Datensatzes
3 % yval, y-Werte des anzupassenden Datensatzes
4 % lower, untere Grenze für die Variierung der Anpassungsparameter
5 % const, Startwerte der Anpassungsparameter
6 % upper, obere Grenze für die Variierung der Anpassungsparameter
7 % weightvector, Gewichtungsvektor
8
9 fitname = 'Lorentz_2';
10 lorentz = 'p1.*(p2/2).^2./((x-p3).^2+(p2/2).^2) +
    ↪ p4.*(p5/2).^2./((x-p6).^2+(p5/2).^2)';
11 ft = fittype(lorentz, 'coeff', {'p1', 'p2', 'p3', 'p4', 'p5', 'p6'});

```



```

12 options = fitoptions('method', 'NonLinearLeastSquares', 'TolX', 1e-9,
    ↪ 'TolFun', 1e-20, 'DiffMinChange', 1e-14, 'StartPoint', const,
    ↪ 'Lower', lower, 'Upper', upper, 'Weight', weightvector);
13 [p,G,0]=fit(xval,yval,ft,options);
14 parameters = coeffvalues(p);
15 errorint = confint(p,0.65);
16 xvalues=(xval(1):(xval(length(xval))-xval(1))/(5*length(xval))):
    ↪ xval(length(xval)));
17 y1fit=parameters(1).*(parameters(2)/2).^2./((xvalues-parameters(3)).^2
    ↪ +(parameters(2)/2).^2);
18 y2fit=parameters(4).*(parameters(5)/2).^2./((xvalues-parameters(6)).^2
    ↪ +(parameters(5)/2).^2);
19 yfit=parameters(1).*(parameters(2)/2).^2./((xvalues-parameters(3)).^2
    ↪ +(parameters(2)/2).^2)+parameters(4).*(parameters(5)/2).^2./
    ↪ ((xvalues-parameters(6)).^2+(parameters(5)/2).^2);
20 result=vertcat(xvalues,y1fit,y2fit,yfit);
21 errors=errorint-[parameters;parameters];
22
23 position1=parameters(3);
24 poserr1=errors(:,3);
25 fwhm1=parameters(2);
26 fwhmerr1=errors(:,2);
27
28 position2=parameters(6);
29 poserr2=errors(:,6);
30 fwhm2=parameters(5);
31 fwhmerr2=errors(:,5);
32
33 end

```

Die zweite Funktion `fit2L_newfit_weight_1peakandfwhmsconst` ist:

```

1 function [p,position1,poserr1,amplitude1,amplerr1,result,peak1] =
    ↪ fit2L_newfit_weight_1peakandfwhmsconst(xval,yval,lower,const,upper,
    ↪ weightvector,fwhm1,fwhm2,peak2)
2 % xval, x-Werte des anzupassenden Datensatzes
3 % yval, y-Werte des anzupassenden Datensatzes
4 % lower, untere Grenze für die Variierung der Anpassungsparameter
5 % const, Startwerte der Anpassungsparameter
6 % lower, obere Grenze für die Variierung der Anpassungsparameter
7 % weightvector, Gewichtsvektor
8 % fwhm1, Halbwertsbreite der ersten, anzupassenden Kurve

```

```
9 % fwhm2, Halbwertsbreite der zweiten, konstanten Kurve
10 % peak2, Amplitude der zweiten, konstanten Kurve
11
12 fitname = 'Lorentz_2';
13 lorentz = strcat('p1.*( ', num2str(fwhm1), '/2).^2./((x-p2).^2+( ',
    ↪ num2str(fwhm1), '/2).^2) + ', num2str(peak2(1)), '.*( ', num2str(fwhm2),
    ↪ '/2).^2./((x-', num2str(peak2(2)), ').^2+( ', num2str(fwhm2), '/2).^2)');
14 ft = fitype(lorentz, 'coeff', {'p1', 'p2'});
15 options = fitoptions('method', 'NonLinearLeastSquares', 'TolX', 1e-9,
    ↪ 'TolFun', 1e-20, 'DiffMinChange', 1e-14, 'StartPoint', const,
    ↪ 'Lower', lower, 'Upper', upper, 'Weight', weightvector);
16 [p,G,0]=fit(xval,yval,ft,options);
17 parameters = coeffvalues(p);
18 errorint = confint(p,0.65);
19 xvalues=(xval(1):(xval(length(xval))-xval(1))/(5*length(xval))):
    ↪ xval(length(xval)));
20 y1fit = parameters(1).*(fwhm1/2).^2./((xvalues-parameters(2)).^2
    ↪ +(fwhm1/2).^2);
21 y2fit = peak2(1).*(fwhm2/2).^2./((xvalues-peak2(2)).^2+(fwhm2/2).^2);
22 yfit = y1fit + y2fit;
23 result=vertcat(xvalues,y2fit,y1fit,yfit);
24 errors=errorint-[parameters;parameters];
25
26 peak1=parameters;
27 amplitude1=parameters(1);
28 amplerr1=errors(:,1);
29 position1=parameters(2);
30 poserr1=errors(:,2);
31
32 end
```



## D Verwendete Daten

Die in dieser Arbeit verwendeten Daten wurden in verschiedenen Messzeiten an verschiedenen Synchrotronmessplätzen aufgenommen und sind zur Zeit, ausgenommen von den PETRA III 2D Daten, in dem Ordner //solidxs/data/SFB855/data zu finden. Die PETRA III 2D Daten sind lokal abgelegt und auf dem PETRA III File Server gesichert. Die folgende Aufstellung ordnet den Ergebniskapiteln dieser Arbeit die entsprechenden Messzeiten zu.

Kapitel 5: I16, Diamond Light Source, April 2011.

Kapitel 6: BM28/XMaS, ESRF, November 2010.

Kapitel 7.1: P08, Hasylab, November 2012.

Kapitel 7.2: P08, Hasylab, Oktober 2013.

Kapitel 8: P08, Hasylab, November 2012 und FRED, August 2013.

Kapitel 9: FRED, April 2014 und BM28/XMaS, ESRF, Oktober 2014.



## E Literatur

- [1] LEITHÄUSER, B., F. JUNG und J. W. PARK: *Anwendung der Magnetokardiographie in der klinischen Kardiologie*. Der Kardiologe, 6(2):123, 2012.
- [2] JACKSON, C. M. und L. J. CANTAFIO: *High Temperature Superconductors for Radar Applications*. Proc. IEEE Nat. Radar Conf., Seite 122, 1991.
- [3] JAKLEVIC, R. C., J. LAMBE, A. H. SILVER und J. E. MERCEREAU: *Quantum Interference Effects in Josephson Tunneling*. Phys. Rev. Lett., 12(7):159, 1964.
- [4] CLARKE, J.: *Advances in SQUID Magnetometers*. IEEE Trans. Electron Devices, ED-27:1896, 1980.
- [5] HILL, N. A.: *Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?* J. Phys. Chem. B, 104:6694, 2000.
- [6] SUCHTELEN, J VAN: *Product Properties: a New Application of Composite Materials*. Philips Res. Rep., 27(1):28, 1972.
- [7] SPALDIN, N. A. und M. FIEBIG: *The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics*. Science, 309:391, 2005.
- [8] RAMESH, R. und N. A. SPALDIN: *Multiferroics: progress and prospects in thin films*. Nature Mater., 6:21, 2007.
- [9] MA, J., J. HU, Z. LI und C.-W. NAN: *Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films*. Adv. Mater., 23:1062, March 2011.
- [10] DONG, S., J.-F. LI und D. VIEHLAND: *A longitudinal-longitudinal mode TERFENOL - D / Pb ( Mg<sub>1/3</sub> Nb<sub>2/3</sub> ) O<sub>3</sub> - PbTiO<sub>3</sub> laminate composite*. Appl. Phys. Lett., 85:5305, 2004.
- [11] LIU, G., C.-W. NAN, N. CAI und Y. LIN: *Dependence of giant magnetoelectric effect on interfacial bonding for multiferroic laminated composites of rare-earth-iron alloys and lead-zirconate-titanate*. J. Appl. Phys., 95:2660, 2004.
- [12] GREVE, H., E. WOLTERMANN, H. J. QUENZER, B. WAGNER und E. QUANDT: *Giant magnetoelectric coefficients in (Fe<sub>90</sub>Co<sub>10</sub>)<sub>78</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>10</sub> - AlN thin film composites*. Appl. Phys. Lett., 96:182501, 2010.
- [13] KIRCHHOF, C., M. KRANTZ, I. TELIBAN, R. JAHNS, S. MARAUSKA, B. WAGNER, R. KNÖCHEL, M. GERKEN, D. MEYNER und E. QUANDT: *Giant magnetoelectric effect in vacuum*. Appl. Phys. Lett., 102:232905, 2013.

- [14] JAHNS, R., A. PIORRA, E. LAGE, C. KIRCHHOF, D. MEYNER, J. L. GUGAT, M. KRANTZ, M. GERKEN, R. KNÖCHEL und E. QUANDT: *Giant Magnetoelectric Effect in Thin-Film Composites*. J. Am. Ceram. Soc., 96:1673, 2013.
- [15] KLOKHOLM, E.: *Measurement of Magnetostriction in Ferromagnetic Thin-Films*. IEEE Trans. Magn., 12:819, 1976.
- [16] DELACHEISSERIE, E. DU TRÉMOLET DE und J. C. PEUZIN: *Magnetostriction and internal stresses in thin films: the cantilever method revisited*. J. Magn. Magn. Mater., 136:189, 1994.
- [17] MAREZIO, M., D. B. MCWHAN, J. P. REMEIKA und P. D. DERNIER: *Structural Aspects of the Metal-Insulator Transitions in Cr-Doped VO<sub>2</sub>*. Phys. Rev. B, 5:2541, 1972.
- [18] GUINNETON, F., L. SAUQUES, J. C. VALMALETTE, F. CROS und J. R. GAVARRI: *Comparative study between nanocrystalline powder and thin film of vanadium dioxide VO<sub>2</sub>: electrical and infrared properties*. J. Phys. Chem. Solids, 62:1229, 2001.
- [19] LOPEZ, R., T. E. HAYNES, L. A. BOATNER, L. C. FELDMAN und JR. R. F. HAGLUND: *Size effects in the structural phase transition of VO<sub>2</sub> nanoparticles*. Phys. Rev. B, 65:224113, 2002.
- [20] LOPEZ, R., L. C. FELDMAN und JR. R. F. HAGLUND: *Size-Dependent Optical Properties of VO<sub>2</sub> Nanoparticle Arrays*. Phys. Rev. Lett., 93:177403, 2004.
- [21] SUH, J. Y., R. LOPEZ, L. C. FELDMAN und JR. R. F. HAGLUND: *Semiconductor to metal phase transition in the nucleation and growth of VO<sub>2</sub> nanoparticles and thin films*. J. Appl. Phys., 96:1209, 2004.
- [22] SEECK, O. H., C. DEITER, K. PFLAUM, F. BERTRAM, A. BEERLINK, H. FRANZ, J. HORBACH, H. SCHULTE-SCHREPPING, B. M. MURPHY, M. GREVE und O. MAGNUSSEN: *The high-resolution diffraction beamline P08 at PETRA III*. J. Synchrotron Rad., 19:30, 2012.
- [23] HAUEISEN, J., D. S. TUCH, C. RAMON, P. H. SCHIMPF, V. J. WEDEEN, J. S. GEORGE und J. W. BELLIVEAU: *The Influence of Brain Tissue Anisotropy on Human EEG and MEG*. Neuro Image, 15:159, 2002.
- [24] STARZYŃSKI, J., B. SAWICKI, S. WINCENCIAK, A. KRAWCZYK und T. ZYSS: *Simulation of Magnetic Stimulation of the Brain*. IEEE Trans. Magn., 38(2):1237, 2002.

- 
- [25] HAMADA, H., H. HORIGOME, M. ASAKA, S. SHIGEMITSU, T. MITSU, T. KUBO, A. KANDORI und K. TSUKADA: *Prenatal Diagnosis of Long QT Syndrome Using Fetal Magnetocardiography*. *Prenat. Diagn.*, 19:677, 1999.
- [26] PETERS, M., J. CROWE, J.-F. PIÉRI, H. QUARTERO, B. HAYES-GILL, D. JAMES, J. STINSTRAS und S. SHAKESPEARE: *Monitoring the fetal heart non-invasively: a review of methods*. *J. Perinat. Med.*, 29:408, 2001.
- [27] COHEN, D., E. A. EDELSACK und J. E. ZIMMERMAN: *Magnetocardiograms taken inside a shielded room with a superconducting point-contact magnetometer*. *Appl. Phys. Lett.*, 16:278, 1970.
- [28] JERBI, K., S. BAILLET, J. C. MOSHER, G. NOLTE, L. GARNERO und R. M. LEAHY: *Localization of realistic cortical activity in MEG using current multipoles*. *Neuro Image*, 22:779, 2004.
- [29] WANG, J., J. B. NEATON, H. ZHENG, V. NAGARAJAN, S. B. OGALE, B. LIU, D. VIEHLAND, V. VAITHYANATHAN, D. G. SCHLOM, U. V. WAGHMARE, N. A. SPALDIN, K. M. RABE, M. WUTTIG und R. RAMESH: *Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures*. *Science*, 299:1719, 2003.
- [30] AKEN, B. B. VAN, T. T. M. PALSTRA, A. FILIPPETTI und N. A. SPALDIN: *The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO<sub>3</sub>*. *Nature Mater.*, 3:164, 2004.
- [31] FENNIE, C. J. und K. M. RABE: *Ferroelectric transition in YMnO<sub>3</sub> from first principles*. *Phys. Rev. B*, 72:100103, 2005.
- [32] NAN, C.-W., M. I. BICHURIN, S. DONG, D. VIEHLAND und G. SRINIVASAN: *Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions*. *J. Appl. Phys.*, 103:031101, 2008.
- [33] RYU, J., S. PRIYA, K. UCHINO und H.-E. KIM: *Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials*. *J. Electroceram.*, 8:107, 2002.
- [34] PERTSEV, N. A., H. KOHLSTEDT und B. DKHIL: *Strong enhancement of the direct magnetoelectric effect in strained ferroelectric-ferromagnetic thin-film heterostructures*. *Phys. Rev. B*, 80:054102, 2009.
- [35] ZHANG, R., B. JIANG und W. CAO: *Elastic, piezoelectric, and dielectric properties of multidomain 0.67Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> – 0.33PbTiO<sub>3</sub> single crystals*. *J. Appl. Phys.*, 90:3471, 2001.



- [36] SHROUT, T. R., Z. P. CHANG, N. KIM und S. MARKGRAF: *Dielectric behavior of single crystals near the  $(1 - X)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (x)\text{PbTiO}_3$  morphotropic phase boundary*. *Ferroelectrics Lett.*, 12:63, 1990.
- [37] NOBLANC, O., P. GAUCHER und G. CALVARIN: *Structural and dielectric studies of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  ferroelectric solid solutions around the morphotropic boundary*. *J. Appl. Phys.*, 79:4291, 1996.
- [38] ZHANG, S., S.-M. LEE, D.-H. KIM, H.-Y. LEE und T. R. SHROUT: *Temperature dependence of the dielectric, piezoelectric, and elastic constants for  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$  piezocrystals*. *J. Appl. Phys.*, 102:114103, 2007.
- [39] MUKHERJEE, D., T. DHAKAL, R. HYDE, P. MUKHERJEE, H. SRIKANTH und S. WITANACHCHI: *Role of epitaxy in controlling the magnetic and magnetostrictive properties of cobalt ferrite-PZT bilayers*. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43:485001, 2010.
- [40] BDIKIN, I. K., J. GRACIO, R. AYOUCI, R. SCHWARZ und A. L. KHOLKIN: *Local piezoelectric properties of ZnO thin films prepared by RF-plasma-assisted pulsed-laser deposition method*. *Nanotechnology*, 21:235703, 2010.
- [41] ROTTNER, K., R. HELBIG und G. MÜLLER: *Piezoelectric constant of InP*. *Appl. Phys. Lett.*, 62:352, 1993.
- [42] JIA, Y. M., H. S. LUO, X. Y. ZHAO und F. F. WANG: *Giant Magnetoelectric Response from a Piezoelectric/Magnetostrictive Laminated Composite Combined with a Piezoelectric Transformer*. *Acta Mater., Adv. Mater.*, 20:4776, 2008.
- [43] WILSON, A. H.: *The Theory of Electronic Semi-Conductors*. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 133:458, October 1931.
- [44] BOER, J. H. DE und E. J. W. VERWEY: *Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands*. *Proc. Phys. Soc.*, 49(4s):59, 1937.
- [45] MOTT, N. F.: *The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals*. *Proc. Phys. Soc. A*, 62:416, 1949.
- [46] HUBBARD, J.: *Electron Correlations in Narrow Energy Bands*. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 277(1369):237, January 1964.
- [47] MOTT, N. F.: *Metal-Insulator Transition*. *Rev. Mod. Phys.*, 40(4):677, 1968.
- [48] IMADA, M., A. FUJIMORI und Y. TOKURA: *Metal-insulator transitions*. *Rev. Mod. Phys.*, 70:1039, 1998.

- 
- [49] MCWHAN, D. B., M. MAREZIO, J. P. REMEIKA und P. D. DERNIER: *X-ray diffraction study of metallic VO<sub>2</sub>*. Phys. Rev. B, 10:490, 1974.
- [50] ANDERSSON, G.: *Studies on Vanadium Oxides*. Acta Chem. Scand., 10:623, 1956.
- [51] ZYLBERSZTEJN, A. und N. F. MOTT: *Metal-insulator transition in vanadium dioxide*. Phys. Rev. B, 11(11):4383, 1975.
- [52] MORRISON, V. R., R. P. CHATELAIN, K. L. TIWARI, A. HENDAOU, A. BRUHÁCS, M. CHAKER und B. J. SIWICK: *A photoinduced metal-like phase of monoclinic VO<sub>2</sub> revealed by ultrafast electron diffraction*. Science, 346:445, 2014.
- [53] AETUKURI, N. B., A. X. GRAY, M. DROUARD, M. COSSALE, L. GAO, A. H. REID, R. KUKREJA, H. OHL DAG, C. A. JENKINS, E. ARENHOLZ, K. P. ROCHE, H. A. DÜRR, M. G. SAMANT und S. P. PARKIN: *Control of the metal-insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy*. Nat. Phys., 9:661, September 2013.
- [54] EYERT, V.: *The metal-insulator transitions of VO<sub>2</sub>: A band theoretical approach*. Ann. Phys. (Leipzig), 11(9):650, 2002.
- [55] GOODENOUGH, J. B.: *The two components of the crystallographic transition in VO<sub>2</sub>*. J. Solid State Chem., 3:490, 1971.
- [56] PETRARU, A., R. SONI und H. KOHLSTEDT: *Voltage controlled biaxial strain in VO<sub>2</sub> films grown on 0.72Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)-0.28PbTiO<sub>3</sub> crystals and its effect on the transition temperature*. Appl. Phys. Lett., 105:092902, 2014.
- [57] CASE, F. CARDILLO: *Modifications in the phase transition properties of predeposited VO<sub>2</sub> films*. J. Vac. Sci. Technol. A, 2:1509, 1984.
- [58] SOHN, J. I., H. J. JOO, D. AHN, H. H. LEE, A. E. PORTER, K. KIM, D. J. KANG und M. E. WELLAND: *Surface-Stress-Induced Mott Transition and Nature of Associated Spatial Phase Transition in Single Crystalline VO<sub>2</sub> Nanowires*. Nano Lett., 9(10):3392, 2009.
- [59] FRIEDRICH, W., P. KNIPPING und M. LAUE: *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen*. Ann. Phys., 346:971, 1913.
- [60] BRAGG, W. L.: *The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal*. Proc. Camb. Phil. Soc., 17:43, 1913.
- [61] SCHERRER, P.: *Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*. Göttinger Nachrichten Math. Phys., 2:98, 1918.

- [62] BRAGG, W. L.: *The Crystalline State: A General Survey*, Band 1. G. Bell, London, 1949.
- [63] SCHUSTER, A. und J. W. NICHOLSON: *An Introduction to the Theory of Optics*. Edward Arnold, London, 3 Auflage, 1924.
- [64] KLUG, H. P. und L. E. ALEXANDER: *X-RAY DIFFRACTION PROCEDURES For Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, New York, 2 Auflage, 1974.
- [65] HOLZWARTH, U. und N. GIBSON: *The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'*. Nat. Nanotechnol., 6:534, 2011.
- [66] ROBINSON, I. K. und D. J. TWEET: *Surface X-ray diffraction*. Rep. Prog. Phys., 55:599, 1992.
- [67] TOLAN, M.: *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*. Springer, Berlin, 1999.
- [68] BORN, M. und E. WOLF: *Principles of optics*. Pergamon, Oxford, 1993.
- [69] PARRATT, L. G.: *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*. Phys. Rev., 95:359, 1954.
- [70] DOSCH, H., B. W. BATTERMAN und D. C. WACK: *Depth-Controlled Grazing-Incidence Diffraction of Synchrotron X Radiation*. Phys. Rev. Lett., 56:1144, 1986.
- [71] DOSCH, H.: *Evanescent absorption in kinematic surface Bragg diffraction*. Phys. Rev. B, 35:2137, 1987.
- [72] DOSCH, H.: *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces - Evanescent X-Ray and Neutron Scattering*, Band 126 der Reihe *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer, 1992.
- [73] FINDEISEN, E., L. BRUGEMANN, J. STETTNER und M. TOLAN: *X-ray grazing incidence diffraction from polycrystalline Sb films on single-crystal substrates*. J. Phys.: Condens. Matter, 5:8149, 1993.
- [74] WARREN, B. E.: *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, New York, 1990.
- [75] VINEYARD, G. H.: *Grazing-incidence diffraction and the distorted-wave approximation for the study of surfaces*. Phys. Rev. B, 26:4146, 1982.
- [76] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3*. Springer, Berlin, 2010.

- 
- [77] MURPHY, B. M., M. GREVE, B. RUNGE, C. T. KOOPS, A. ELSER, J. STETTNER, O. H. SEECK und O. M. MAGNUSSEN: *A new Diffractometer for Studies of Liquid-Liquid Interfaces*. AIP Conf. Proc., 1234:155, 2010.
- [78] MURPHY, B. M., M. GREVE, B. RUNGE, C. T. KOOPS, A. ELSER, J. STETTNER, O. H. SEECK und O. M. MAGNUSSEN: *A novel X-ray diffractometer for studies of liquid-liquid interfaces*. J. Synchrotron Rad., 21:45, January 2014.
- [79] COLLINS, S. P., A. BOMBARDI, A. R. MARSHALL, J. H. WILLIAMS, G. BARLOW, A. G. DAY, M. R. PEARSON, R. J. WOOLLISCROFT, R. D. WALTON, G. BEUTIER und G. NISBET: *Diamond Beamline I16 (Materials & Magnetism)*. AIP Conf. Proc., 1234:303, 2010.
- [80] THORKILDSEN, G., R. H. MATHIESEN und H. B. LARSEN: *Angle calculation for a six-circle  $\kappa$  diffractometer*. J. Appl. Cryst., 32:943, 1999.
- [81] BROWN, S. D., L. BOUCHENOIRE, D. BOWYER, J. KERVIN, D. LAUNDY, M. J. LONGFIELD, D. MANNIX, D. F. PAUL, A. STUNAU, P. THOMPSON, M. J. COOPER, C. A. LUCAS und W. G. STIRLING: *The XMaS beamline at ESRF: instrumental developments and high-resolution diffraction studies*. J. Synchrotron Rad., 8:1172, 2001.
- [82] BARTELS, W. J.: *Characterization of thin layers on perfect crystals with a multipurpose high resolution x-ray diffractometer*. J. Vac. Sci. Technol. B, 1:338, 1983.
- [83] KIPP, L.: *New developments in direct and inverse photoemission techniques and electronic structure of Ge(001) 2x1 and Si(001) 2x1 surfaces*. Doktorarbeit, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1992.
- [84] ZHAI, J. Y., Z. P. XING, S. X. DONG, F. J. LI und D. VIEHLAND: *Detection of pico-Tesla magnetic fields using magneto-electric sensors at room temperature*. Appl. Phys. Lett., 88:062510, 2006.
- [85] JAHNS, R., H. GREVE, E. WOLTERMANN, E. QUANDT und R. H. KNOCHEL: *Noise Performance of Magnetometers With Resonant Thin-Film Magnetolectric Sensors*. IEEE Trans. Instrum. Meas., 60:2995, 2011.
- [86] ZHAO, P., Z. ZHAO, D. HUNTER, R. SUCHOSKI, C. GAO, S. MATHEWS, M. WUTTIG und I. TAKEUCHI: *Fabrication and characterization of all-thin-film magnetolectric sensors*. Appl. Phys. Lett., 94:243507, 2009.
- [87] HUANG, J., C. PRADOS, J. E. EVETTS und A. HERNANDO: *Giant magnetostriction of amorphous  $Tb_xFe_{1-x}$  ( $0.10 < x < 0.45$ ) thin films and its correlation with perpendicular anisotropy*. Phys. Rev. B, 51(1):297, 1995.

- [88] GERNGROSS, M.-D., V. SPRINCEAN, M. LEISNER, J. CARSTENSEN, H. FÖLL und I. TIGINYANU: *Porous InP as Piezoelectric Component in Magneto-Electric Composite Sensors*. ECS Trans., 35(8):67, 2011.
- [89] MCCORKLE, P.: *Magnetostriction and Magnetoelectric Effects in Iron, Nickel and Cobalt*. Phys. Rev., 22:271, 1923.
- [90] IVEY, D. G., R. BRUCE und G. R. PIERCY: *Electron Microscopy Characterization of Au/Ni Contacts to p-Type InP*. J. Electron. Mater., 17(5):373, 1988.
- [91] BERGER, I.: *Magnetostriction in Nickel Alloys*. Phys. Rev., 138(4 A):1083, 1965.
- [92] MAEDA, H.: *Perpendicular Anisotropy of Electrodeposited Nickel and Nickel-Phosphorous Films*. J. Phys. Soc. Jpn., 29(2):311, 1970.
- [93] KORTEKAAS, T. F. M. und J. J. M. FRANSE: *Volume magnetostriction in Ni<sub>3</sub>Al and Ni-Pt alloys and its interpretation in the band model of magnetism*. J. Phys. F: Metal Phys., 6(6):1161, 1976.
- [94] LIVERTS, E., A. GROSZ, B. ZADOV, M. I. BICHURIN, Y. J. PUKINSKIY, S. PRIYA, D. VIEHLAND und E. PAPERNO: *Demagnetizing factors for two parallel ferromagnetic plates and their applications to magnetoelectric laminated sensors*. J. Appl. Phys., 109:07D703, 2011.
- [95] PAN, E. und R. WANG: *Effects of geometric size and mechanical boundary conditions on magnetoelectric coupling in multiferroic composites*. J. Phys. D: Appl. Phys., 42:245503, 2009.
- [96] KIM, J.-Y., L. YAO und S. VAN DIJKEN: *Coherent piezoelectric strain transfer to thick epitaxial ferromagnetic films with large lattice mismatch*. J. Phys.: Condens. Matter, 25:082205, 2013.
- [97] BELLAICHE, L. und D. VANDERBILT: *Intrinsic Piezoelectric Response in Perovskite Alloys: PMN-PT versus PZT*. Phys. Rev. Lett., 83:1347, 1999.
- [98] FRITSCH, D. und C. EDERER: *First-principles calculation of magnetoelastic coefficients and magnetostriction in the spinel ferrites CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. Phys. Rev. B, 86:014406, 2012.
- [99] BOZORTH, R. M., E. F. TILDEN und A. J. WILLIAMS: *Anisotropy and Magnetostriction of Some Ferrites*. Phys. Rev., 99:1788, 1955.
- [100] KILAAS, R.: *Optimal and near-optimal filters in high-resolution electron microscopy*. J. Microscopy, 190:45, 1998.

- 
- [101] LEMIER, C. und J. WEISSMÜLLER: *Grain boundary segregation, stress and stretch: Effects on hydrogen absorption in nanocrystalline palladium*. Acta Mater., 55:1241–1254, 2007.
- [102] WEISSMÜLLER, J., J. MARKMANN, M. GREWER und R. BIRRINGER: *Kinematics of polycrystal deformation by grain boundary sliding*. Acta Mater., 59:4366–4377, 2011.
- [103] MORIN, F J: *Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature*. Phys. Rev. Lett., 3:34, 1959.
- [104] PAUL, W.: *The present position of theory and experiment for VO<sub>2</sub>*. Mat. Res. Bull., 5:691, 1970.
- [105] HEARN, C. J.: *The Metal-Insulator Transition in VO<sub>2</sub>*. Phys. Lett., 38A(6):447, 1972.
- [106] JEONG, J., N. AETUKURI, T. GRAF, T. D. SCHLADT, M. G. SAMANT und S. S. P. PARKIN: *Suppression of Metal-Insulator Transition in VO<sub>2</sub> by Electric Field-Induced Oxygen Vacancy Formation*. Science, 339:1402, 2013.



## Danksagung

Für die Arbeit am Synchrotron benötigt man immer ein gut zusammenarbeitendes Team, um die kurze Zeit, die für die Experimente zur Verfügung steht, erfolgreich zu nutzen. Durch den SFB 855 und die sehr schöne Zusammenarbeit mit den anderen Projekten bin ich allerdings auch noch vielen weiteren Personen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben zu großem Dank verpflichtet.

Ich danke...

- Prof. Dr. Olaf Magnussen, für die Möglichkeit an diesem interessanten und vielseitigen Thema zu arbeiten, für seine Unterstützung und sehr hilfreiche Diskussionen.
- Dr. Bridget Murphy für die Betreuung, die gute Zusammenarbeit und ihre Hilfe in allen Bereichen meiner Arbeit, insbesondere für die Teilhabe an ihrer großen Erfahrung mit Röntgenstreuexperimenten.
- Prof. Dr. Hermann Kohlstedt und Dr. Adrian Petraru, dass sie mir für meine Untersuchungen immer wieder interessante und neuartige Systeme zur Verfügung stellen konnten und für die Mühe diese Proben für meine Experimente zu optimieren. Außerdem danke ich ihnen für ihre Unterstützung bei der Interpretation und Aufbereitung meiner Ergebnisse.
- Prof. Dr. Eckhard Quandt und seinen Mitarbeitern, für die Möglichkeit an den interessanten Themen des SFB 855 mitzuarbeiten und die Präparation und Charakterisierung verschiedener Proben.
- Prof. Dr. Lorenz Kienle und Dr. Viktor Hrkac für die Zusammenarbeit bei TEM-Untersuchungen.
- Dr. Madjid Abes, Stjepan Hrkac und Sven Festersen für ihre Unterstützung bei den Messzeiten, Stjepan auch noch für seine professionelle Unterstützung bei der Aufnahme von Fotos.
- Dr. Oliver Seeck von der Beamline P08 an PETRA III, Dr. Steve Collins und Dr. Gareth Nisbet von I16 an der Diamond Light Source und Dr. Laurence Bouchenoire und Dr. Oier Bikondoa von BM28 an der ESRF für ihre Unterstützung während der Messzeiten.
- Matthias Greve, Joost Jakobs, dem Werkstattpersonal und Arnd Seeger für ihre exzellente technische Unterstützung bei Entwicklung und Aufbau diverser Probenzellen, insbesondere der UHV-Kammer.
- Monika Seeger und Linda Sommer für ihre administrative und organisatorische Hilfe.



- Matthias Müller für die tolle Gesellschaft in meinem Büro.
- Dr. Sonja Lemke, Stjepan Hrkac und Sven Festersen für viele angenehme Mittagspausen.
- allen jetzigen und auch ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für ihre Offenheit und ihre Hilfsbereitschaft.
- der DFG für die finanzielle Förderung meines Projektes.
- besonders auch meiner Familie für ihre Unterstützung.

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorgelegte Dissertation, abgesehen von der Beratung durch meine Betreuer Prof. Dr. Olaf Magnussen und Dr. Bridget Murphy, nach Inhalt und Form meine eigene ist und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden. Die Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis entstanden. Teile der Arbeit sind bereits veröffentlicht oder als Manuskript zur Veröffentlichung eingereicht worden. Dies ist im Folgenden detaillierter aufgelistet.

**Kapitel 5, Direkte Messung der feldinduzierten Dehnung in magnetoelektrischen Grenzflächen mit GID:** Veröffentlicht in Applied Physics Letters (Appl. Phys. Lett., 102:011601, 2013).

**Kapitel 6, Bestimmung der feldinduzierten Dehnung in magnetoelektrischen Kompositmaterialien durch die Untersuchung verbotener Reflexe:** Veröffentlicht im Journal of Applied Physics (J. Appl. Phys., 113:124303, 2013).

**Kapitel 8, Elastische Kopplung in epitaktischen multiferroischen Kompositen:** Eingereicht bei Nanoscale, Royal Society of Chemistry. Befindet sich zur Zeit in Revision zur Wiedereinreichung. In Kiel an FRED gemessene Daten wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Niklas Friedrichsen aufgenommen.

**Kapitel 9, Metall-Isolator-Übergang in dünnen VO<sub>2</sub> Schichten:** In Kiel an FRED gemessene Daten wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Dennis Borissenko aufgenommen.

Ich versichere, dass ich keine früheren Promotionsversuche unternommen habe.

Kiel, den

.....

(Christian Koops)