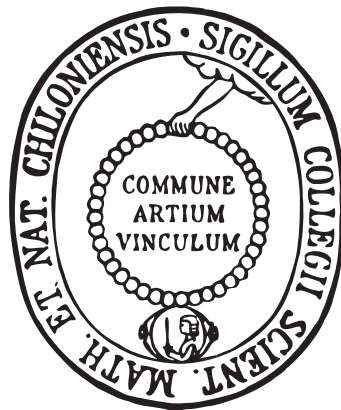


*In-operando*-Röntgenspektroskopie  
von oxidischen Materialien und Grenzflächen



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

ERIK JOHANN KRÖGER

Kiel, 2015

Erster Gutachter: Prof. Dr. Lutz Kipp  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Hermann Kohlstedt  
Tag der mündlichen Prüfung: Kiel, 10. Juni 2015  
Zum Druck genehmigt: Kiel, 10. Juni 2015

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl

Dekan

## Abstract

Complex transition metal oxides exhibiting phenomena with macroscopically tunable physical properties such as high-temperature superconductivity, colossal magnetoresistivity, ferromagnetism, or ferroelectricity offer new opportunities in the design of modern microelectronic devices. Due to prevalent strong interactions between the charge, lattice, spin and orbital degrees of freedom, the electronic and magnetic properties of this fascinating class of materials can be easily modified by forming interfaces to adjacent materials. Hence, studying material combinations based on complex transition metal oxides, especially in situations of technological relevance and under external influences such as electrical fields or induced lattice strain, is currently of growing interest in research and development.

Consequently, the aim of this work was to study *in operando* application-oriented thin-film model systems, composed of classical microelectronic materials in combination with various complex transition metal oxides. This goal was achieved by developing and applying spectroscopic methods based on X-rays, with a focus set on high probing depth in order to be able to directly investigate buried layers and interfaces.

For this purpose a modified X-ray absorption spectroscopy (XAS) method, based on the conventional total electron yield detection scheme, was developed to study layered metal-insulator-metal systems. The novel technique allowed to extend the information depth from previously less than 10 nm up to 185 nm by using two different electrodes for signal detection. Moreover, the metal-insulator-metal structure could be used for *in operando* depth-sensitive studies of internal currents and potentials by applying a variable external electric field during the measurements.

The influence of interface-induced lattice strain on the transition metal compound  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) has been studied employing photoelectron spectroscopy (PES) with hard X-rays as well as spin-resolved PES and XAS (including linear and circular magnetic dichroism). Different strain states were implemented by epitaxial deposition of LSMO on  $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , and  $\text{GdScO}_3$ . Thus, it was revealed that, at a temperature of 70 K, LSMO exhibits paramagnetic behavior under slight compressive strain, ferromagnetic-metallic behavior under slight tensile strain, and insulating behavior under strong tensile strain. In order to be able to apply variable lattice strain *in situ*, LSMO was deposited on  $\text{BaTiO}_3$ , which exhibits several temperature-dependent structural phase transitions. Upon entering the different temperature-dependent  $\text{BaTiO}_3$  phases, abrupt changes of the magnetic ordering and rearrangement in the orbital occupation in the LSMO film were observed.

Furthermore, hard X-ray PES was used in combination with external electric fields to study *in operando* the potential step at the interface between a metal and the ferroelectric material 72%  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  – 28%  $\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT). The height of the potential step and the underlying interface-specific effective screening length were determined in  $\text{Au}/\text{PMN-PT}$  and  $\text{SrRuO}_3/\text{PMN-PT}$ . In addition, a variation of the potential step was observed, that could be explained by electric field-induced lattice changes.

In conclusion, this thesis demonstrates how physical properties of complex transition metal oxides in technologically relevant layered structures can be studied under external effects such as electric fields or varying lattice strain. The results of these pioneering *in operando* studies provide strong support for the possible implementation of complex transition metal oxides in modern microelectronics.



## Kurzfassung

Komplexe Übergangsmetalloxide bieten die Möglichkeit, Phänomene mit makroskopisch kontrollierbaren physikalischen Eigenschaften, wie z. B. Hochtemperatur-Supraleitung, kolossalen Magnetowiderstand, Ferromagnetismus oder Ferroelektrizität in die moderne Mikroelektronik zu integrieren. Da in dieser Materialklasse oft starke Wechselwirkungen zwischen Ladung, Gitter, Spin- und orbitaler Ordnung auftreten, können ihre elektronischen und magnetischen Eigenschaften über die Grenzflächen zu benachbarten Materialien leicht beeinflusst werden. Somit ist es von großem Interesse, komplexe Übergangsmetalloxide in einer Zusammensetzung zu untersuchen, die technologisch relevante Materialkombinationen und Dimensionen aufweist.

Zielsetzung dieser Arbeit war es, Modellsysteme, die neben klassischen Materialien der Mikroelektronik auch komplexe Übergangsmetalloxide enthalten, *in operando*, also unter variablen äußeren Einflüssen wie elektrischen Feldern oder Gitterverformungen, zu untersuchen. Hierfür wurden röntgenspektroskopische Methoden mit hoher Informationstiefe entwickelt und angewandt, die Messungen von vergrabenen Schichten und Grenzflächen *in operando* ermöglichen.

Zur Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) von Metall-Isolator-Metall-Strukturen wurde eine neue Detektionsmethode, die auf der Detektion der Gesamtelektronenausbeute basiert und durch den Einsatz von zwei Messpunkten die Informationstiefe von unter 10 nm auf 185 nm erhöht, entwickelt. Um interne Ströme und Potentiale tiefenaufgelöst zu bestimmen, konnte der verwendete Metall-Isolator-Metall-Schichtaufbau für *In-operando*-XAS unter Einfluss von externen elektrischen Feldern ausgenutzt werden.

Mittels Photoelektronenspektroskopie (PES) mit harter Röntgenstrahlung, spinaufgelöster PES und XAS (inkl. linearem und zirkular-magnetischem Röntgendichroismus) wurde der Einfluss von Grenzflächen-induzierten Gitterverspannungen auf  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) untersucht. Die Gitterverspannungen wurden durch epitaktisches Wachstum dünner LSMO-Filme auf  $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{GdScO}_3$  realisiert. Bei einer Temperatur von 70 K zeigten die Filme unter leichter Stauchung ein paramagnetisches, unter leichter Zugdehnung ein ferromagnetisch-metallisches und unter starker Zugdehnung ein isolierendes Verhalten. Weiter wurden durch Kombination von LSMO mit  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) unter Ausnutzung der temperaturabhängigen BTO-Gitterstrukturen Verspannungen im LSMO *in situ* induziert. LSMO zeigte hierbei sprunghafte Änderung in der magnetischen Ordnung und eine Umordnung der orbitalen Besetzung für verschiedene BTO-Phasen.

Des Weiteren wurde zur *In-operando*-Studie von Metall-Ferroelektrikum-Grenzflächen und den an ihnen auftretenden elektrischen Potentialsprüngen PES mit harter Röntgenstrahlung unter Einwirkung eines externen elektrischen Feldes durchgeführt. Die Potentialstufenhöhe und die hierfür mitverantwortliche effektive Abschirmlänge wurden für die Grenzflächen zwischen Au bzw.  $\text{SrRuO}_3$  und dem Ferroelektrikum 72%  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  – 28%  $\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) bestimmt. Darüber hinaus wurden Potentialvariationen beobachtet, die mittels feldinduzierter Gitterverspannungen erklärt werden können.

Die Resultate dieser Arbeit zeigen, wie physikalische Eigenschaften von komplexen Übergangsmetalloxiden in technologisch relevanten Schichtsystemen unter äußeren Einflüssen wie elektrischen Feldern oder Gitterverspannungen untersucht werden können. Die Möglichkeit, komplexe Übergangsmetalloxide *in operando* zu untersuchen, unterstützt ihren Einzug in die moderne Mikroelektronik.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung</b>	<b>13</b>
2.1	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	14
2.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .	20
2.3	Experimentelle Realisierung . . . . .	30
2.3.1	Weichröntgen-Strahlrohr P04 bei PETRA III . . . . .	30
2.3.2	Experimentierstation ASPHERE III . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Materialien</b>	<b>47</b>
3.1	Dünnschichtdepositionsverfahren . . . . .	47
3.2	Dielektrische Filme und Substrate . . . . .	50
3.3	Ferroelektrische Oxide . . . . .	55
3.4	Magneto-resistives Lanthan-Strontium-Manganat . . . . .	61
3.5	Elektrodenmaterialien . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Zwei-Kanal-Röntgenabsorptionsspektroskopie</b>	<b>67</b>
4.1	Das Konzept der Zwei-Kanal-Gesamtelektronenausbeute . . . . .	68
4.2	Experimente mit Äquipotentialelektroden . . . . .	70
4.3	Einfluss eines variablen externen elektrischen Feldes . . . . .	78
4.4	Zusammenfassung . . . . .	82
<b>5</b>	<b>Spektroskopische Untersuchung von verspannten <math>\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3</math>-Filmen</b>	<b>83</b>
5.1	Einfluss von Gitterverspannungen auf die elektronische Struktur . . . . .	83
5.2	Beschreibung der Experimente . . . . .	86
5.3	Substratinduzierte Gitterverspannungen untersucht mittels HAXPES . . . . .	88
5.4	<i>In-situ</i> -Kontrolle der Gitterverspannungen in $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ . . . . .	92
5.5	Zusammenfassung . . . . .	102
<b>6</b>	<b><i>In-operando</i>-HAXPES von Metall-Ferroelektrikum-Grenzflächen</b>	<b>103</b>
6.1	Die Potentialstufe an der Metall-Ferroelektrikum-Grenzfläche . . . . .	103
6.2	Beschreibung des Experiments . . . . .	105
6.3	Feld- und temperaturinduzierte Potentialstufenvariation . . . . .	106
6.4	Strahlungseinfluss auf die Polarisationsumkehrung . . . . .	107
6.5	Einfluss der Elektrodenmaterialien Au und $\text{SrRuO}_3$ . . . . .	110
6.6	Variation der Potentialstufe durch Verspannung . . . . .	113
6.7	Zusammenfassung . . . . .	116
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>117</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>120</b>
	<b>Abkürzungen</b>	<b>133</b>
	<b>Publikationen und Präsentationen</b>	<b>135</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>139</b>





# 1 Einleitung

„Often, it may be said that the interface is the device.“ – Mit diesen berühmten Worten bezieht sich der Nobelpreisträger Herbert Kroemer [1] in seiner *Nobel Lecture* auf die fundamentale Rolle von funktionellen Grenzflächen in Halbleiterbauelementen. Ob beispielsweise in Transistoren, Solarzellen, Photodioden oder Halbleiterlasern – die Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Halbleitern bestimmen maßgeblich das Verhalten des elektronischen Bauteils. Auf diesen Grenzflächen basiert die vor über 50 Jahren begonnene Erfolgsgeschichte der halbleiterbasierten Mikroelektronik, die heute zu einer unfassbar großen Anzahl technologischer Errungenschaften geführt hat.

Entfernt man sich allerdings von der Grenzschicht, so erweisen sich Halbleiter als weniger spektakulär. Im Volumen bewegen sich die ungebundenen Valenzelektronen nahezu wie freie Teilchen und wechselwirken nur geringfügig miteinander. Anders verhält es sich jedoch in der Materialklasse der komplexen Übergangsmetalloxide. Diese weisen neben klassischem isolierenden, halbleitenden und metallischen Verhalten spektakuläre Eigenschaften mit großer technologischer Relevanz auf, wie beispielsweise Magnetismus, Hochtemperatur-Supraleitung, Ferroelektrizität oder kolossaler Magnetowiderstand (CMR<sup>1</sup>), wobei beim CMR-Effekt der elektrische Widerstand durch ein externes Magnetfeld um mehrere Größenordnungen geändert werden kann [2, 3]. Diese Phänomene basieren auf dem Zusammenspiel von ionischer Polarisierung, besonders bei den Übergangsmetall-Sauerstoffbindungen, und starken Wechselwirkungen der Elektronen untereinander. So sind in Übergangsmetalloxiden die Wechselwirkungen wie Coulomb-Abstoßung, Gitterverspannung oder Austauschenergie vergleichbar stark. Anders als in konventionellen Metallen oder Halbleitern, in denen meist eine dieser Wechselwirkungen dominiert und so die makroskopischen Eigenschaften hervorbringt, konkurrieren in Übergangsmetalloxiden mehrere Wechselwirkungen miteinander, wodurch eine starke Kopplung zwischen Ladungen, Spins, Kristallgittern und orbitaler Ordnung hervorgerufen wird [4]. Zum Beispiel konnte die Sprungtemperatur von supraleitendem  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  mittels Gitterverspannung verdoppelt werden [5] oder die Magnetisierung einer Heterostruktur bestehend aus dem Manganoxid  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  und dem Ferroelektrikum  $\text{BaTiO}_3$  um bis zu 65% durch ein elektrisches Feld reduziert werden [6]. Kombiniert man die klassische Halbleitertechnologie mit funktionellen Übergangsmetalloxiden, wird die nächste Generation mikroelektronischer Bauteile ermöglicht. Diese besitzen durch neuartige Kombination von verschiedenen physikalischen Eigenschaften das Potential zu einer weiteren technologischen Revolution [7, 8].

Auch wenn auf dem Gebiet der stark korrelierten Übergangsmetalloxide schon viele wissenschaftliche Fortschritte erzielt wurden, stellt deren Einsatz in der Mikroelektronik weiterhin eine große Herausforderung dar. So besteht beispielsweise die komplexe Aufgabe, qualitativ hochwertige Filme mit atomarer Präzision auf unterschiedlichen Substraten zu erzeugen. Außerdem ergeben sich bei der Kombination von Übergangsmetalloxiden

<sup>1</sup>Colossal magnetoresistance, kolossaler Magnetowiderstand

mit anderen Materialien oft veränderte oder neue physikalische Eigenschaften, die zwar schwer vorhersagbar sind, aber auch neue Funktionalität liefern können [9]. Beispielsweise sind  $\text{LaAlO}_3$  und  $\text{SrTiO}_3$  jeweils elektrisch isolierend, bilden aber in geeigneter Kombination eine hohe elektrische Leitfähigkeit innerhalb der gemeinsamen Grenzschicht aus [10]. Folglich ist es von großer Wichtigkeit, Übergangsmetalloxide in Form dünner Filme in Heterostrukturen experimentell zu studieren.

Zur quantitativen Erfassung der physikalischen Eigenschaften können makroskopische Größen wie Leitfähigkeit oder Magnetisierung gemessen werden. Um allerdings die ihnen zugrundeliegenden mikroskopischen Mechanismen zu verstehen, muss das kollektive Verhalten der Elektronen untersucht werden. Hierfür eignen sich hervorragend röntgenspektroskopische Untersuchungsmethoden, welche die Elektronen durch Absorption von Röntgenphotonen meist einzeln anregen und zur Detektion aus dem Festkörper herauslösen. Mithilfe der Photoelektronenspektroskopie lassen sich beispielsweise direkt Bindungsenergien, Spinpolarisation und Dispersionsverhalten der Elektronen eines Materials bestimmen und somit Wechselwirkungseffekte der Elektronen untereinander und mit dem Kristallgitter studieren. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie, die intraatomare elektronische Übergänge auflöst, ermöglicht Studien der lokalen geometrischen und elektronischen Struktur. Hierbei ergibt sich allerdings aufgrund der typischen mittleren freien Weglänge von angeregten Elektronen im Festkörper eine geringe Informationstiefe von oftmals weniger als 10 nm und somit eine Begrenzung auf die oberflächennahe Schichten.

Mikroelektronische Bauteile bestehen oft aus mehreren sich abwechselnden metallischen, halbleitenden und isolierenden Filmen, die Schichtdicken im Mikro- und Nanometerbereich aufweisen. Ihre volle Funktion entwickeln sie, sobald diese Strukturen externen elektrischen oder magnetischen Feldern ausgesetzt sind. Um die Funktionsweise und die grundlegenden Eigenschaften von mikroelektronischen Bauteilen im Detail zu verstehen, liegt der Ansatz nahe, diese *in operando*, also unter Einwirkung von externen Feldern oder anderen äußeren Einflüssen, mittels röntgenspektroskopischer Methoden zu studieren. Hierfür geeignete Methoden müssen zum einen eine hohe Informationstiefe aufweisen, um vergrabene Schichten und deren Grenzflächen untersuchen zu können, und zum anderen unempfindlich gegenüber externen Feldern sein.

Ziel dieser Arbeit ist es, spektroskopische Methoden zur *In-operando*-Untersuchung von Dünnschichtsystemen, wie sie für die Mikroelektronik von Relevanz sein können, zu entwickeln und sie zur Untersuchung von anwendungsnahen Modellsystemen einzusetzen. Die Schwerpunkte werden hierbei auf die Untersuchung der elektronischen und magnetischen Struktur unter variablen äußeren Einflüssen, wie elektrischen Feldern oder Gitterverspannungen, und auf hohe Informationstiefen gelegt, um vergrabene Strukturen zu untersuchen. Um das volle Potential der röntgenspektroskopischen Methoden nutzen zu können, wurde die variable, intensive und sehr definierte Röntgenstrahlung von verschiedenen Synchrotronstrahlungsquellen eingesetzt. Die verwendeten Modellsysteme bestehen aus klassischen Materialien der Mikroelektronik kombiniert mit komplexen Übergangsmetalloxiden, die einige der oben erwähnten Phänomene aufweisen und mögliche Kandidaten für technologische Neuerungen in der Mikroelektronik darstellen.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Nach dieser Einleitung folgt in Kapitel 2 eine grundlegende Beschreibung der Photoelektronen- (PES<sup>2</sup>) und Röntgenabsorptionsspektroskopie

---

<sup>2</sup>Photoelectron spectroscopy, Photoelektronenspektroskopie

(XAS<sup>3</sup>). In Kombination mit Synchrotronstrahlung bilden diese Methoden die Grundlage, auf der die experimentellen Entwicklungen und Ergebnisse dieser Arbeit aufbauen. Anschließend wird im Detail auf die im Rahmen dieser Arbeit mitentwickelte neue Experimentierstation ASPHERE III an der Röntgenstrahlungsquelle PETRA III (Hamburg) eingegangen. Es werden einige beispielhafte Experimentresultate hiermit möglicher spektroskopischer Methoden vorgestellt, die besonders zur Untersuchung von komplexen oxidischen Materialien und somit für diese Arbeit relevant sind.

Darauf folgend werden in Kapitel 3 die verschiedenen verwendeten Materialklassen vorgestellt und erläutert, wie aus diesen durch Dünnschichtdepositionsverfahren komplexe funktionelle Heterostrukturen erzeugt werden können. Dabei wird auf einige komplexe Übergangsmetalloxide mit besonderen physikalischen Eigenschaften wie Ferromagnetismus oder Ferroelektrizität detaillierter eingegangen.

In Kapitel 4 wird mit der Zwei-Kanal-Röntgenabsorptionsspektroskopie eine neue XAS-Methode demonstriert, mit der Metall-Isolator-Metall-Schichtsysteme *in operando*, element- und lagenspezifisch studiert werden können. Bei dieser Methode wird durch die parallele Messung des Absorptionssignals an zwei unterschiedlich tief vergrabenen Elektroden die Oberflächensensitivität (5 nm bis 10 nm [11]) des zu Grunde liegenden Detektionsprinzips der Gesamtelektronenausbeute überwunden und Informationstiefen von bis zu 185 nm erreicht. Gleichzeitig können mithilfe eines variablen externen elektrischen Feldes interne Ströme und Potentiale eines Schichtsystems tiefenaufgelöst untersucht werden.

Das darauf folgende Kapitel 5 beschreibt den Einfluss von Gitterverspannungen auf die magnetischen und elektronischen Eigenschaften dünner  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Filme auf unterschiedlichen Substraten und erläutert, wie dieser mittels verschiedener PES- und XAS-Methoden studiert werden kann. Hierbei wird gezeigt, dass an der Grenzfläche zum Substrat erzeugte und *in situ* variierte Gitterverspannungen sowohl magnetische als auch elektronische Modifikationen im  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  hervorrufen können. Auch hier wurde ein Fokus auf Methoden mit hohen Informationstiefen gelegt.

In Kapitel 6 wird PES mit harter Röntgenstrahlung von einer Metall-Ferroelektrikum-Grenzschicht beschrieben. Diese Grenzschicht, die auch in zukünftigen mikroelektronischen Bauteilen, wie ferroelektrischen Tunnelkontakten, eingesetzt werden könnte, wurde hierbei *in operando* unter Einfluss eines externen elektrischen Feldes untersucht. Der an der Grenzschicht beobachtete und für ferroelektrische Tunnelkontakte essenzielle elektrostatische Potentialsprung konnte hierbei durch Umpolarisieren des Ferroelektrikums maßgeblich beeinflusst werden. Darüber hinaus zeigte sich eine Variation des Potentialsprungs, die mittels feldinduzierten Gitterverspannungen erklärt werden kann.

Kapitel 7 rekapituliert die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit und gibt einen kurzen Ausblick.

Zusammengenommen zeigen die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse, wie mittels verschiedener moderner röntgenspektroskopischer Untersuchungsmethoden komplexe Schichtstrukturen, die funktionelle Oxide enthalten, *in operando* studiert werden können.

---

<sup>3</sup>X-ray absorption spectroscopy, Röntgen-Absorptionsspektroskopie



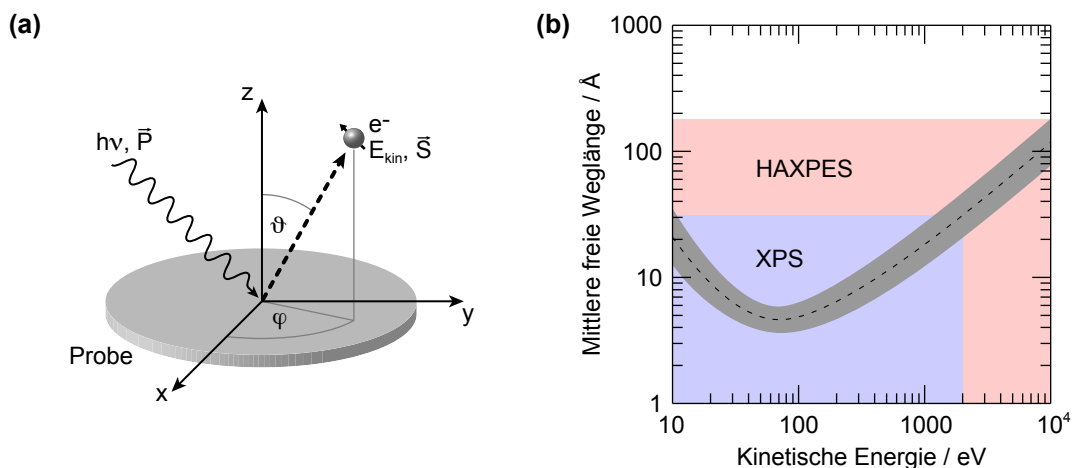
## 2 Spektroskopie mit Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung ist die elektromagnetische Strahlung, die entsteht, wenn geladene Teilchen mit relativistischer Geschwindigkeit beschleunigt werden. Früher noch parasitär bei Teilchenbeschleunigern genutzt, wird Synchrotronstrahlung seit dem Ende der 1980er Jahre in eigens dafür aufgebauten und optimierten Speicherringen und jüngst auch in so genannten Freie-Elektronen-Lasern erzeugt. Durch kontinuierliche Weiterentwicklung der Synchrotronstrahlungsquellen kann immer intensivere und besser definierte Strahlung in einem sehr weiten Spektralbereich vom Infraroten bis hin zu harter Röntgenstrahlung generiert werden. Hierdurch ist die Forschung mit Synchrotronstrahlung zu einem stark wachsenden Forschungsgebiet in den letzten Jahrzehnten geworden [12]. Synchrotronstrahlung mit Wellenlängen zwischen 5 mm und 0.1 pm ist in der Wissenschaft universell einsetzbar und es gibt eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden, die auf dieser Röntgenstrahlung basieren [12]. Zum Beispiel liefert die synchrotronbasierte Röntgenstrukturanalyse von Proteinen ein grundlegendes Funktionsverständnis von molekularbiologischen Systemen auf mikroskopischer Ebene. Durch die genau definierte, aber dennoch in Energie, Polarisation und weiteren Parametern variable Röntgenstrahlung der Synchrotronstrahlungsquellen lässt sich aber auch die elektronische Struktur von Materie besonders detailliert und systematisch untersuchen. Über die charakteristischen Bindungsenergien der inneren Elektronen einzelner Elemente lässt sich so Materie mit chemischem Kontrast abbilden. Die wichtigsten experimentellen Methoden zur Forschung mit Synchrotronstrahlung lassen sich nach [12] in folgende Bereiche einteilen: Röntgenabsorptionsspektroskopie, Photoelektronenspektroskopie, Röntgenstreuung und Röntgenbeugung.

Da diese Arbeit auf Methoden aus den ersten beiden Kategorien aufbaut, wird im Folgenden auf die hierfür relevanten Bereiche der Röntgenabsorptionsspektroskopie und Photoelektronenspektroskopie näher eingegangen. Darauf folgt eine Beschreibung der für diese spektroskopischen Methoden relevanten Apparaturen an einem Elektronenspeicherring. Das Kapitel schließt mit einer detaillierten Beschreibung der Experimentierstation ASPHERE<sup>1</sup> III, die im Rahmen dieser Arbeit mitentwickelt, an der Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III (DESY, Hamburg) aufgebaut und für diverse spektroskopische Messungen dieser Arbeit eingesetzt wurde.

---

<sup>1</sup>Angular spectrometer for photoelectrons with high energy resolution, winkelauflösendes Spektrometer für Photoelektronen mit hoher Energieauflösung



**Abbildung 2.1:** (a) Schematische Darstellung des photoelektrischen Effekts: Ein Photon der Energie  $h\nu$  und der Polarisation  $\vec{P}$  löst ein Elektron aus, welches die Probe mit einer kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  und Spinausrichtung  $\vec{S}$  unter den Winkeln  $\vartheta$  und  $\varphi$  verlässt. (b) Typische Verteilung der inelastischen mittleren freien Weglänge von Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie (nach [13]). Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Informationstiefen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie XPS und dessen Variante mit harter Röntgenstrahlung (HAXPES) sind die jeweiligen Bereiche eingefärbt.

## 2.1 Photoelektronenspektroskopie

Die physikalische Beschaffenheit von funktionellen Oxiden – hier seien z. B. elektrische Leitfähigkeit, Magnetismus oder Ferroelektrizität genannt – werden maßgeblich durch die Eigenschaften der Elektronen wie Bindungsenergie, orbitale Ausrichtung oder Spinpolarisation bestimmt. Zum Verständnis und zur Charakterisierung solcher Oxide ist somit eine detaillierte Untersuchung der elektronischen Struktur notwendig. Hierfür eignet sich die Methode der Photoelektronenspektroskopie (*photoelectron spectroscopy* – PES) hervorragend, da sie auf Basis des photoelektrischen Effekts unter anderem Bindungsenergien, Impulsverteilungen und Spinordnung von Elektronen in Materialien bestimmen kann. Der Ausgangspunkt für die Entwicklung der PES wurde von Heinrich Hertz 1887 durch die Entdeckung des photoelektrischen Effekts geschaffen [14], der theoretisch mittels der Quanteneigenschaften von Licht 1905 durch Albert Einstein erklärt werden konnte [15]. Wie in Abb. 2.1(a) skizziert, trifft bei der PES ein Photon auf eine Probe und wird dort komplett von einem der Elektronen absorbiert. Ist die Energie  $h\nu$  des Photons größer als die Summe aus Bindungsenergie  $E_{\text{B}}$  des Elektrons und Austrittsarbeit  $\phi$  der Probe, kann das Elektron die Probe mit einer kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  gemäß folgendem Zusammenhang verlassen:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - |E_{\text{B}}| - \phi. \quad (2.1)$$

Nun wird je nach Messmodus die Intensität der ausgelösten Photoelektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$ , der Austrittswinkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  in Kugelkoordinaten, der Photonenenergie  $h\nu$ , der Polarisation der anregenden Strahlung  $\vec{P}$  und der Spinorientierung  $\vec{S}$  mittels eines Analysators gemessen:

$$I = I(E_{\text{kin}}, \vartheta, \varphi, h\nu, \vec{P}, \vec{S}). \quad (2.2)$$

Nimmt die Impulsverteilung der Elektronen nur eine untergeordnete Rolle ein, wie bei der Messung von Rumpfniveauelektronen, so können die Intensitäten verschiedener Austrittswinkel zur Verbesserung der Statistik aufaddiert werden. Je nach verwendetem Spektralbereich der anregenden Strahlung unterteilt sich die winkelintegrierende PES in ultraviolette Photoelektronenspektroskopie (UPS<sup>2</sup>), die sich besonders zur Valenzbandanalyse eignet, und in Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS<sup>3</sup>) bzw. XPS mit harter Röntgenstrahlung (HAXPES<sup>4</sup>) zur chemischen Analyse mittels Rumpfniveauspektroskopie. Die Unterscheidung zwischen XPS und HAXPES ergibt sich durch unterschiedliche Informationstiefen, aus denen die Photoelektronen ausgelöst werden. Nach Formel 2.1 erhöht sich die kinetische Energie mit steigender Photonenenergie bei Anregung desselben Rumpfniveaus mit einer festen Bindungsenergie. Mit zunehmender kinetischer Energie erhöht sich auch die mittlere freie Weglänge, bevor ein angeregtes Elektron in der Probe inelastisch gestreut wird, wie in Abb. 2.1(b) dargestellt ist. Wenn man die Informationstiefe, aus der die Photoelektronen die Probe elastisch verlassen können, mit der inelastischen mittleren freien Weglänge gleichsetzt, ergibt sich für XPS mit Photonenenergien von 100 eV bis 2 keV eine Informationstiefe von 1 nm bis 3 nm, was der Oberflächenregion von Festkörpern entspricht. HAXPES hingegen mit Photonenenergien von 2 keV bis 10 keV weist Informationstiefen um 10 nm auf und kann somit die elektronische Struktur mit hoher Volumensensitivität bestimmen. Werden neben der kinetischen Energie noch weitere Parameter gemessen, ergeben sich zusätzlich folgende für diese Arbeit relevanten Messmodi: Die winkelauflösende Variante ARPES<sup>5</sup> ermöglicht durch Messung der Austrittswinkelverteilung die Bestimmung des lateralen Impulses der Photoelektronen und somit der elektronischen Bandstruktur in der x-y-Ebene  $E(k_x, k_y)$ . Kombiniert mit einer variablen Photonenenergie und Polarisation ermöglichen ARPES-Messungen die Bestimmung der kompletten besetzten Bandstruktur  $E(k_x, k_y, k_z)$ . Um zusätzlich die magnetischen Eigenschaften einer Probe zu studieren, kann ergänzend durch geeignete Analysatoren die Verteilung der räumlichen Spinausrichtung der Photoelektronen bestimmt werden, was bei der Bezeichnung der Messmethoden durch ein vorangestelltes „spinaufgelöst“ gekennzeichnet wird.

### Photoemission im Drei-Stufen-Modell

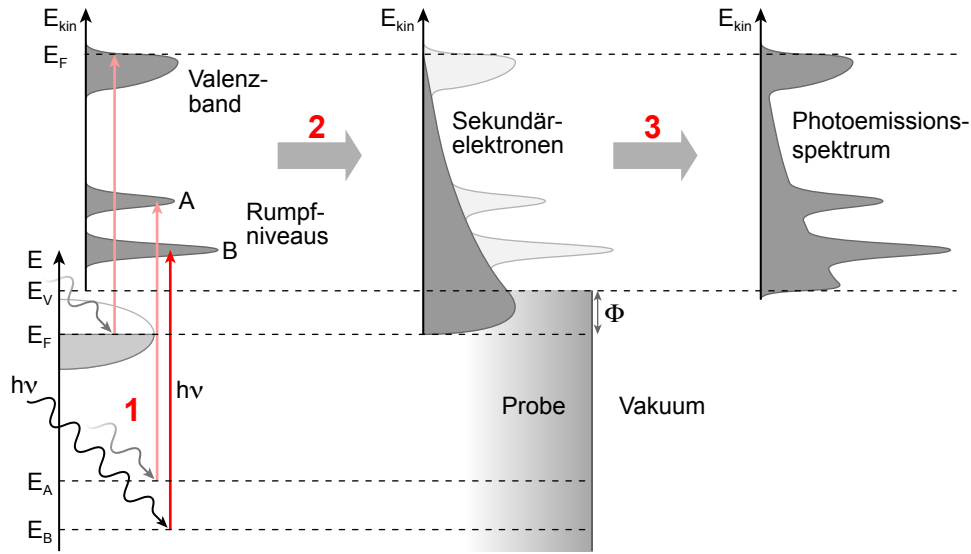
Der Photoemissionsprozess lässt sich mittels des von Spicer [17] vorgestellten Drei-Stufen-Modells beschreiben, wie es in Abb. 2.2 skizziert ist. Hierbei wird die Photoemission in drei unabhängige, aufeinander folgende Prozesse aufgeteilt: Der erste Schritt beinhaltet die Photoionisation, bei der lokal ein Elektron durch Absorption eines Photons angeregt wird. Diese Anregung kann nach [16] quantenmechanisch mittels Störungstheorie erster Ordnung behandelt werden. Hierbei wird die anregende Röntgenstrahlung durch das elektromagnetische Vektorpotential  $\vec{A}$  beschrieben, welche die Elektronen aus den Anfangszuständen  $i$  mit der Wellenfunktion  $\Psi_i$  in die Endzustände  $f$  mit der Wellenfunktion  $\Psi_f$  anregt. Wird nur eine kleine Störung  $H_{PE}$  angenommen, so kann die Übergangsrate  $P_{if}$  zwischen den Zuständen  $\Psi_i$  und  $\Psi_f$  mittels „Fermis Goldener Regel“ beschrieben

<sup>2</sup>Ultraviolet photoelectron spectroscopy, ultraviolette Photoelektronenspektroskopie

<sup>3</sup>X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

<sup>4</sup>Hard X-ray photoelectron spectroscopy, Photoelektronenspektroskopie mit harter Röntgenstrahlung

<sup>5</sup>Angle resolved photoelectron spectroscopy, winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie



**Abbildung 2.2:** Photoemission im Drei-Stufen-Modell: **1.** Elektronenanregung durch Absorption von Photonen der Energie  $h\nu$ , **2.** Bewegung der Photoelektronen innerhalb der Probe und Erzeugung von Sekundärelektronen, **3.** Oberflächendurchtritt und spektrale, im Vakuum messbare Verteilung der kinetischen Elektronenenergien. Die untere Ordinatenachse repräsentiert die Energieniveaus der Elektronen im Festkörper, die obere die kinetische Energie der angeregten Elektronen (nach [16]).

werden:

$$P_{if} \propto \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f | H_{\text{PE}} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu). \quad (2.3)$$

Hierbei beinhaltet das Matrixelement die Polarisation der einfallenden Strahlung sowie Informationen über die beteiligten Orbitale. Die Deltafunktion sichert die Energieerhaltung. Der im Experiment messbare Strom der Photoelektronen ergibt sich durch Summation über alle möglichen besetzten Anfangs- und unbesetzten Endzustände. Da an dieser Stelle Zwei-Photonen-Prozesse vernachlässigt werden und bei hinreichend kleiner Energie die Wellenlänge größer ist als die Atomabstände, kann  $\vec{A}$  als konstant angenommen werden. Somit kann der Störanteil des Hamiltonoperators im Rahmen der Einteilchen-Dipol-Näherung wie folgt beschrieben werden:

$$H_{\text{PE}} = -\frac{e_0}{m_e c} \vec{A} \cdot \vec{p}, \quad (2.4)$$

wobei das absorbierende Elektron durch dessen Masse  $m_e$ , die Elementarladung  $e_0$  und den Impulsoperator  $\vec{p}$  beschrieben wird und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit darstellt. In der hier beschriebenen Einteilchen-Näherung wird allerdings die Reaktion der verbliebenen Elektronen im System auf das zurückgelassene Loch vernachlässigt. So werden sich die  $(N-1)$  Elektronen nach Emission eines Elektrons zur Energieminimierung des Systems neu anordnen. Weiter kann es auch zu Zwei-Elektronen-Prozessen kommen, bei denen das angeregte Elektron ein weiteres anregt und dabei Energie verliert, wodurch zusätzliche so genannte Satelliten neben den Primärstrukturen im Spektrum entstehen.

Im zweiten Schritt bewegt sich das angeregte Elektron durch die Probe. Hierbei können Streuprozesse mit Elektronen benachbarter Atome, mit Phononen (Gitterschwingungen)



oder mit Plasmonen (Schwingungen der Ladungsträgerdichte) auftreten. Sind diese inelastisch, so gibt das Elektron beispielsweise durch Anregung weiterer Elektronen oder des Kristallgitters einen Teil seiner Energie ab. Diese inelastisch gestreuten Elektronen mit geringerer kinetischer Energie bilden die Sekundärelektronen und manifestieren sich im Spektrum als kontinuierlicher Untergrund, der zu geringeren kinetischen Energien hin stark zunimmt. Die primären Strukturen im Spektrum der elastisch oder ungestreuten Photoelektronen werden hierdurch nicht beeinflusst. Diese Streuprozesse sind die Grundlage für die geringe inelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen in Materie, welche die PES (HAXPES ausgenommen) zu einer oberflächensensitiven Untersuchungsmethode macht, wie oben bereits beschrieben.

Im letzten Schritt überwindet das Elektron bei hinreichender kinetischer Energie die Austrittsarbeit der Probe und geht ins Vakuum über. Der Impulsanteil des Photoelektrons parallel zur Oberfläche  $\vec{k}_{||}$  bleibt aufgrund der Translationssymmetrie erhalten und kann aus der im Experiment gemessenen kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  und den beiden Austrittswinkeln  $\vartheta$  und  $\varphi$  folgendermaßen bestimmt werden:

$$\vec{k}_{||} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{\text{kin}}} \sin \vartheta \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Die zur Oberfläche senkrechte Impulskomponente  $k_{\perp}$  verändert sich jedoch aufgrund des Symmetriebruchs zwischen Probe und Vakuum beim Oberflächendurchtritt. Unter der Annahme, dass Endzustände innerhalb der Probe als freie Elektronenparabeln existieren und lediglich um das empirische, materialspezifische innere Potential  $V_0$  gegen die Zustände außerhalb verschoben sind, kann diese Komponente durch

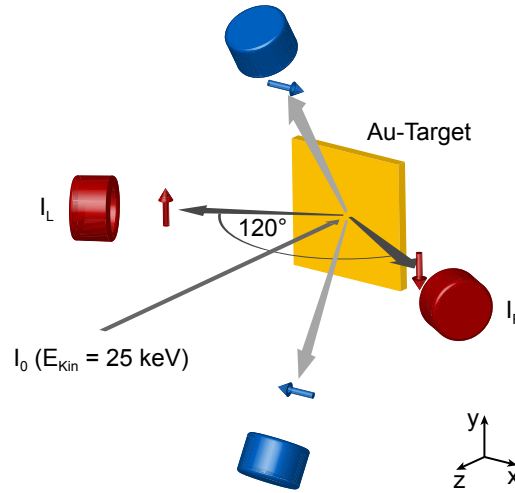
$$k_{\perp} \approx \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E_{\text{kin}} \cos^2 \vartheta + V_0)} \quad (2.6)$$

näherungsweise bestimmt werden. Um ein vollständiges Abbild der Impulsverteilung zu erhalten, muss also neben den beiden Austrittswinkeln auch die Photonenenergie variiert werden, um der Abhängigkeit von der kinetischen Energie genüge zu tun.

### Spinaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Die Magnetisierung eines Festkörpers wird maßgeblich durch das in zwei Komponenten mit entgegengesetztem Elektronenspin geteilte Valenzband geprägt. Hierbei sind die beiden Komponenten aufgrund der Austauschwechselwirkung und der Spin-Bahn-Kopplung energetisch gegeneinander verschoben, was bei Metallen zu einem Ungleichgewicht der Anzahl von Elektronen mit entgegengesetztem Spin führt und somit in einem magnetischen Moment des Festkörpers resultiert. Um solche Systeme zu untersuchen, eignet sich die spinaufgelöste PES, da sie sowohl die Spinausrichtung als auch die Bindungsenergie der Elektronen und somit die Valenzbandaufspaltung der Spinkomponenten messen kann [18]. Die Kombination mit ARPES ermöglicht weiter, die Impulsverteilung der Elektronen zu untersuchen und somit Studien der Spinstruktur im reziproken Raum durchzuführen.

In der spinaufgelösten PES werden die Photoelektronen zunächst durch einen Energieanalysator, der deren individuelle Spinorientierung nicht verändert, nach ihrer kinetischen



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der Mott-Streuung zur Messung des Elektronenspins: Ein Elektronenstrahl der Intensität  $I_0$  mit einer relativistischen Geschwindigkeit trifft auf eine Goldfolie und wird in Abhängigkeit der Spinpolarisation unterschiedlich stark unter einem Winkel von  $120^\circ$  in die vier Detektoren gestreut. Eine Polarisation in  $y$ -Richtung resultiert hierbei in einer Asymmetrie der Streuintensitäten  $I_L$  und  $I_R$  innerhalb der  $x$ - $z$ -Ebene.

Energie (und meistens auch nach beiden Austrittswinkeln) selektiert. Daraufhin wird z. B. mittels spinabhängiger relativistischer Rückstreuung, der so genannten Mott-Streuung, die Spinpolarisation bzw. die gemittelte individuelle Spinorientierung der Photoelektronen bezüglich der im Experiment vorgegebenen Geometrie bestimmt. Wie in Abb. 2.3 gezeigt, werden bei der in dieser Arbeit verwendeten Mott-Streuung die Photoelektronen stark beschleunigt (25 keV) und anschließend an einem Gold-Target rückgestreut. Die Mott-Streuung beinhaltet hierbei eine Asymmetrie in den rückgestreuten Intensitäten, die sich nach [19] folgendermaßen erklären lässt: Betrachtet wird der Streuprozess von einem hochenergetischen Elektron der Geschwindigkeit  $\vec{v}$  an einem Atomkern der Ladung  $Ze$ . Im Ruhesystem des Elektrons entsteht durch die Bewegung des Kerns mit dem elektrischen Feld  $\vec{E}$  das Magnetfeld

$$\vec{B} = -\frac{1}{c}\vec{v} \times \vec{E} = \frac{Ze}{cr^3}\vec{r} \times \vec{v}, \quad (2.7)$$

wobei  $\vec{r}$  der Abstand zwischen Kern und Elektron ist und  $\vec{E} = (Ze/r^3)\vec{r}$ . Mit dem Bahndrehimpuls des Elektrons  $\vec{L} = m_e\vec{r} \times \vec{v}$  lässt sich nun das induzierte Magnetfeld wie folgt beschreiben:

$$\vec{B} = \frac{Ze}{m_e cr^3}\vec{L}. \quad (2.8)$$

Die Wechselwirkung dieses Magnetfelds mit dem magnetischen Moment des Elektrons  $\vec{\mu}_s$  ergibt im Streupotential einen zusätzlichen Term  $V_{SO} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}$ . Da der Elektronenspin  $\vec{S}$  direkt mit dem magnetischen Moment  $\vec{\mu}_s = -(g_s e/2m_e c)\vec{S}$  verknüpft ist, ergibt sich mit dem Spin-g-Faktor  $g_s \approx 2$  für den zusätzlichen Term

$$V_{SO} = \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2 r^3}\vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (2.9)$$

Hierbei wurde ein zusätzlicher Korrekturfaktor von  $1/2$  für die Thomas-Präzession eingefügt, die einen relativistischen Effekt bei der Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt [20]. Durch den zusätzlichen Term  $V_{SO}$ , der von der relativen Ausrichtung zwischen Elektronenspin und Bahndrehimpuls abhängig ist, ergibt sich die Asymmetrie  $A$  der rückgestreuten Intensitäten  $I_L$  und  $I_R$ , die im Experiment wie folgt bestimmt wird:

$$A(E) = \frac{I_L(E) - I_R(E)}{I_L(E) + I_R(E)}, \quad (2.10)$$

wobei die Asymmetrie von der Polarisationskomponente senkrecht zur Streuebene abhängig ist (siehe Abb. 2.3). Um systematische Fehler durch Unterschiede in der Effizienz von zwei gegenüberliegenden Detektoren auszuschließen, kann die Symmetrie eines Experiments invertiert werden, beispielsweise durch Umkehrung der Magnetisierung oder durch den Wechsel zwischen links- und rechts-zirkular polarisiertem Licht. Die Asymmetrie ergibt sich dann durch die Mittelung der Streuintensitäten identischer Spinkomponenten:

$$A(E) = \frac{\sqrt{I_L^+(E)I_R^-(E)} - \sqrt{I_R^+(E)I_L^-(E)}}{\sqrt{I_L^+(E)I_R^-(E)} + \sqrt{I_R^+(E)I_L^-(E)}}, \quad (2.11)$$

mit „+“ und „-“ als Kennzeichnung für die Intensitäten der beiden gegeneinander invertierten Experimente. Da die Asymmetrie mitunter von der kinetischen Energie, dem Targetmaterial sowie den Streuwinkeln abhängt, wird die Polarisation mithilfe der detektorspezifischen effektiven Sherman-Funktion  $S_{\text{eff}}$ , welche die Asymmetrie eines 100% polarisierten Elektronenstrahls quantitativ beschreibt und typische Werte zwischen 0.07 und 0.27 annimmt (siehe Detektorübersicht in [21]), berechnet:

$$P(E) = \frac{1}{S_{\text{eff}}} A(E). \quad (2.12)$$

Aus der Polarisation und der gemittelten Intensität der rückgestreuten Intensitäten erhält man letztlich die nach Spinausrichtung separierten Photoemissionsspektren  $I_{\uparrow,\downarrow}(E)$  durch

$$I_{\uparrow}(E) = (1 + P) \frac{I_L(E) + I_R(E)}{2} \quad (2.13)$$

und

$$I_{\downarrow}(E) = (1 - P) \frac{I_L(E) + I_R(E)}{2}. \quad (2.14)$$

Die Leistungsfähigkeit eines Mott-Detektors wird über die Effizienz  $\epsilon := S^2 I / I_0$  bestimmt, in der neben der Sherman-Funktion auch die Intensität der rückgestreuten Elektronen  $I = I_L(E) + I_R(E)$  und die des einfallenden Elektronenstrahls  $I_0$  berücksichtigt werden. Typischerweise werden Effizienzen zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-3}$  erzielt, wie der Übersicht in [21] zu entnehmen ist. Dieser Wert wird zur Bestimmung des statistischen Fehlers der Polarisationsmessung verwendet:

$$\Delta P = \frac{1}{S\sqrt{I_L + I_R}} = 1/\sqrt{\epsilon I_0}. \quad (2.15)$$

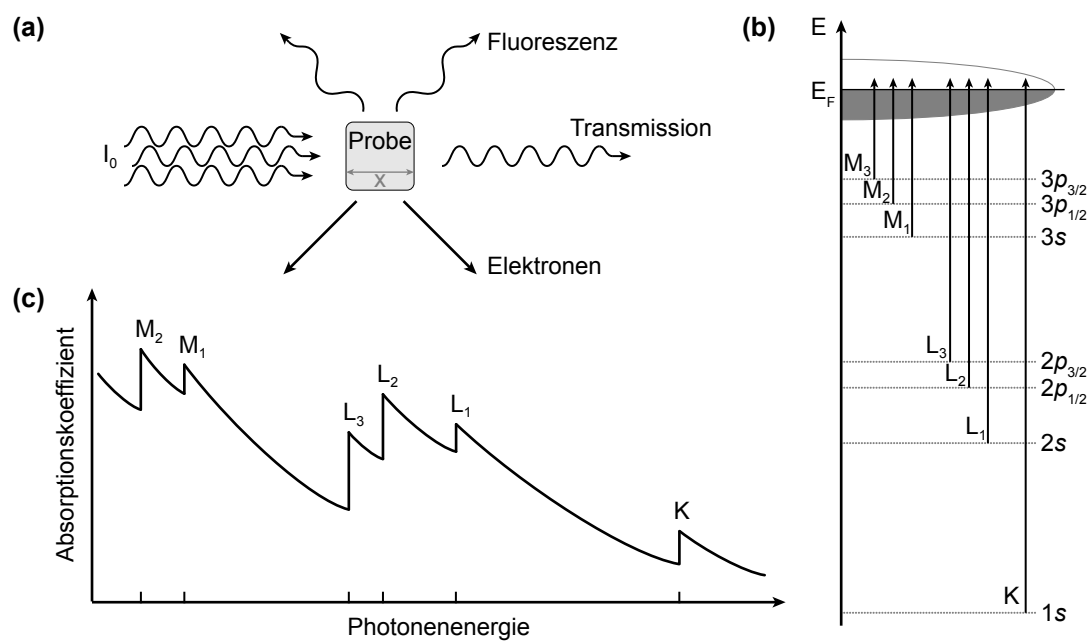
Zur spinaufgelösten Photoemission ist hier noch anzumerken, dass die gemessene Spinpolarisation quantitativ nicht mit der intrinsischen Polarisation des ungestörten Systems übereinstimmen muss [18]. Auch wenn beispielsweise der Drehimpuls des Photons bei der Anregung mit zirkular polarisierter Strahlung nicht direkt an den Elektronenspin koppelt, kann er diesen doch über die Spin-Bahn-Wechselwirkung beeinflussen (siehe: Zirkularer magnetischer Röntgendichroismus in Kap. 2.2). Darüber hinaus können Effekte wie spinabhängige Relaxationen des durch Photoemission erzeugten (N-1)-Elektronensystems, Photoelektronenstreuung und -beugung oder Interferenzen zwischen verschiedenen orientierten Spinzuständen die gemessene Polarisation beeinflussen.

## 2.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie (*x-ray absorption spectroscopy* – XAS) wird zur Bestimmung von Materialeigenschaften die Absorption von Röntgenstrahlung durch Materie untersucht. Messgröße hierbei ist der Röntgenabsorptionskoeffizient  $\mu(h\nu)$  als Funktion der Photonenenergie. Gemäß des Lambert-Beerschen Gesetzes gibt diese Größe die Abschwächung einfallender Röntgenstrahlung mit der Intensität  $I_0$  durch Materie an. Nach einer durchdrungenen Schichtdicke  $x$  weist die Strahlung folgende Intensität auf:

$$I(h\nu, x) = I_0(h\nu) e^{-\mu(h\nu)x}. \quad (2.16)$$

Im Experiment wird  $\mu(h\nu)$  durch Messung von  $I_0(h\nu)$  und  $I(h\nu, x)$  bei bekannter Proben- dicke  $x$  für verschiedene Photonenenergien  $h\nu$  bestimmt, wie in Abb. 2.4(a) skizziert. Neben dem Transmissionsexperiment kann der Röntgenabsorptionskoeffizient auch über Fluoreszenzdetektion oder durch Messungen der Anzahl ausgelöster Elektronen (Elektrone- nausbeute) bestimmt werden, wobei letztgenanntes in dieser Arbeit eingesetzt wurde und daher weiter unten detailliert beschrieben wird. Für die Absorption der Röntgen- strahlung ist bei den für XAS verwendeten Photonenenergien zum größten Teil der photoelektrische Effekt verantwortlich; die elastische Rayleigh- und die unelastische Compton-Streuung tragen nur kleine Beiträge zur Absorption bei [22]. Beim photoelektri- schen Effekt wird ein Röntgenphoton von einem Elektron absorbiert, wodurch dieses in einen unbesetzten Zustand oberhalb der Fermi-Energie angeregt wird oder bei hinreichend hoher Photonenenergie sogar den Festkörper verlässt. Wie in Abb. 2.4(b) schematisch ge- zeigt, hängt diese Anregung maßgeblich von der Photonenenergie ab: Mit anwach- sender Energie der Röntgenstrahlung können stärker gebundene Elektronen angeregt werden. Somit erhöht sich der Röntgenabsorptionskoeffizient  $\mu(h\nu)$  bei Erhöhung der Photonenenergie sprunghaft, sobald diese ausreicht, um ein stärker gebundenes Rumpf- elektron des Absorberatoms in einen unbesetzten Zustand anzuregen (siehe Abb. 2.4(c)). Die Bezeichnung dieser so genannten Absorptionskanten bezieht sich auf das Energie- niveau des absorbierenden Elektrons. So werden, wie in Abb. 2.4(b) verdeutlicht, z. B. Anregungen aus dem  $1s$ -Niveau als K-, aus dem  $2s$ -Niveau als  $L_1$ -, aus dem  $2p_{1/2}$ -Niveau als  $L_2$ - und aus dem  $2p_{3/2}$ -Niveau als  $L_3$ -Kante bezeichnet. Da die Bindungsenergien der Rumpfelektronen charakteristisch für die in der Probe vorkommenden Elemente sind und die Höhe der Intensität an den Absorptionskanten abhängig von der Menge der dazugehörigen Elemente ist, lässt sich mittels XAS die chemische Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe bestimmen.



**Abbildung 2.4:** (a) Schematische Darstellung des Röntgenabsorptionsexperiments mittels Fluoreszenzdetektion, Bestimmung der Transmission und der Elektronenausbeute. (b) Energetische Übergänge zwischen Rumpfniveaus und unbesetzter elektronischer Struktur als Ursache diskreter Absorptionskanten. An den Pfeilen befindet sich die jeweilige Bezeichnung der Absorptionskante (nach [22]). (c) Beispielhafte Darstellung des Röntgenabsorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Die Abnahme des Koeffizienten hin zu höheren Energien ist überlagert von abrupten Stufen, welche die Absorptionskanten darstellen.

Zur theoretischen Betrachtung des Röntgenabsorptionskoeffizienten nach [11] kann man näherungsweise wie bei der PES die Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{if}$ , die eine Anregung aus dem Anfangszustand  $|i\rangle$  in einen Endzustand  $|f\rangle$  durch eine harmonische zeitabhängige Störung  $V(t) = \bar{V}e^{-i\omega t}$  beschreibt, mittels „Fermis Goldener Regel“ berechnen:

$$P_{if} \propto \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \bar{V} | i \rangle \right|^2 \rho_f(E). \quad (2.17)$$

Im Gegensatz zu Formel 2.3 wurde hier eine Schreibweise gewählt, die explizit die Zustandsdichte der Endzustände  $\rho_f(E)$  anstelle der  $\delta$ -Funktion enthält. Der Röntgenabsorptionskoeffizient und die Übergangsrate stehen hierbei in einem linearen Zusammenhang, in den noch der Photonenfluss  $F_{\text{ph}}$  und die Dichte  $n$  des absorbierenden Materials eingehen:  $\mu(h\nu) = nP_{if}/F_{\text{ph}}$ .

Bei genauer Betrachtung des Absorptionskoeffizienten bei Photonenenergien der Absorptionskante und dem darüber gelegenen Bereich, der bis zu 3 keV oberhalb der Kante reicht, kann eine Feinstruktur beobachtet werden. Die Analyse dieser Feinstruktur wird als Röntgenabsorptions-Feinstruktur-Spektroskopie (XAFS<sup>6</sup> *spectroscopy*) bezeichnet und wird in NEXAFS<sup>7</sup> unterteilt, den Bereich der Absorptionskante und einige zehn eV darüber, und in EXAFS<sup>8</sup>, beginnend einige zehn eV hinter der Absorptionskante bis hin zu Photonenenergien, bei denen die Feinstruktur verschwindet. Im NEXAFS-Bereich wird der Röntgenabsorptionskoeffizient durch diskrete Anregungsresonanzen von kernnahen Elektronen in unbesetzte gebundene Zustände geprägt. Somit ermöglicht die NEXAFS-Analyse die elementspezifische Untersuchung der unbesetzten elektronischen Struktur, da die Energieverbreiterung der kernnahen Rumpfniveaus verhältnismäßig gering und dispersionslos ist. Daher wird die Form der Absorptionskante maßgeblich durch die unbesetzten Zustände bestimmt. Wird neben der Energie auch die Polarisation der Strahlung variiert, können zusätzlich Informationen über Orbitalformen bzw. Besetzung spezieller Orbitale und über magnetische Eigenschaften erlangt werden. Die Struktur im EXAFS-Bereich hingegen entsteht bei der Absorption von Photonen knapp oberhalb der Ionisationsschwelle. Dabei entstehen niederenergetische Photoelektronen, die an den benachbarten Atomen gestreut werden und dann miteinander interferieren, was sich als Interferenzmuster im Absorptionskoeffizienten niederschlägt. Die Analyse dieser Interferenzstruktur lässt Aufschluss über Art, Anzahl und Entfernung der nächsten Nachbarn zum Absorberatom zu und kann selbst in fast amorphen Festkörpern, die nur eine lokale Ordnung aufweisen, angewandt werden (nach [12]: Kap. 4.1: M. Richter und W. Welter).

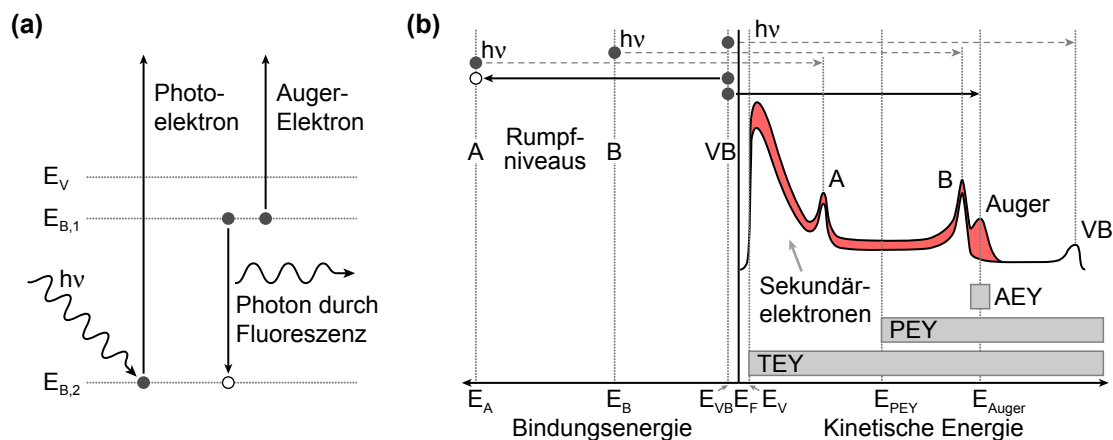
## Röntgenabsorptionsspektroskopie mittels Elektronenausbeute

Der grundlegende Messmodus für XAS ist, wie eingangs beschrieben wurde, die Messung der Intensität der transmittierten Röntgenstrahlung. Da die Proben hierbei im Experiment frei stehen und somit eine gewisse Stabilität aufweisen müssen, aber gleichzeitig nicht zu viel der Strahlung absorbieren und daher nicht zu dick sein dürfen, werden meist Probendicken von einigen  $\mu\text{m}$  verwendet. Bei der Untersuchung von Adsorbaten oder dünnen Filmen im nm-Bereich, die auf Trägersubstraten aufgebracht werden, ergeben sich hierbei

<sup>6</sup>X-ray absorption fine structure, Röntgenabsorptions-Feinstruktur

<sup>7</sup>Near-edge x-ray absorption fine structure, Nahkanten-Röntgenabsorptions-Feinstruktur

<sup>8</sup>Extended x-ray absorption fine structure, erweiterte Röntgenabsorptions-Feinstruktur



**Abbildung 2.5:** (a) Schematische Darstellung eines Röntgenabsorptionsprozesses, bei dem neben einem Photoelektron entweder ein Auger-Elektron oder ein Photon emittiert wird (nach [11]). (b) Energieniveaus (links) und schematisches Photoemissionsspektrum (rechts) zweier Rumpfniveaus A und B und dem Valenzband VB bei einer Photonenenergie  $h\nu$ . Gezeigt sind die scharfen Peaks der ungestreuten Photoelektronen und der zu niedrigeren Energien zunehmende Sekundärelektronenuntergrund. Überlagert wird das Photoemissionsspektrum durch Auger-Elektronen und den zugehörigen Sekundärelektronen (roter Bereich). Die verschiedenen Messbereiche bei der *Auger*-, *Partial*- und *Total-Electron-Yield*-Detektionsmethode sind grau gekennzeichnet (nach [11]).

allerdings einige Probleme: Zum einen beträgt das überlagernde Absorptionssignal des Substrats ein Vielfaches von dem der zu untersuchenden dünnen Probe, wodurch die Messung und Auswertung erheblich verkompliziert wird. Um hierbei noch ein hinreichend intensives Messsignal der dünnen Probe zu erhalten, wird neben einem Detektor mit hohem Dynamikumfang ein sehr hoher Photonenfluss benötigt, der nebenbei Strahlenschäden an Film und Substrat induzieren kann. Zum anderen wird die Verwendung von kleinen Photonenenergien ( $< 1$  keV), bei denen sich viele aufschlussreiche Absorptionskanten wie die L-Kanten von Mn, Fe, Co und Ni oder die K-Kanten von C, N und O befinden, durch einen sehr hohen Röntgenabsorptionskoeffizienten erschwert, der in Penetrationslängen der Strahlung im nm-Bereich resultiert. Um diese Einschränkungen von dünnen Proben und Adsorbaten zu umgehen, kann alternativ zur transmittierten Strahlung der von der Probe unter Röntgenabsorption emittierte Strom, die so genannte Elektronenausbeute, zur Bestimmung des Röntgenabsorptionskoeffizienten untersucht werden.

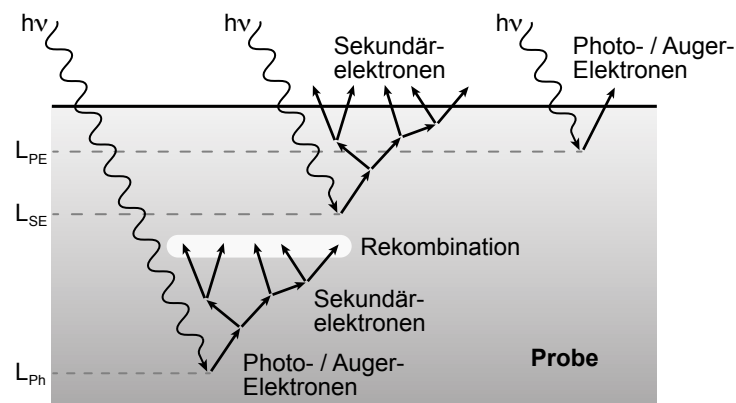
Zur Beschreibung der XAS mittels Elektronenausbeute nach Stöhr [11] ist in Abb. 2.5(a) ein Röntgenabsorptionsprozess schematisch dargestellt. Ein Elektron aus dem Rumpfniveau  $E_{B,2}$  wird durch Absorption eines Photons angeregt und verlässt direkt als Photoelektron den Festkörper. Alternativ könnte es auch, wenn die Energie nicht ausreicht, um die Austrittsarbeit zu überwinden, in ein unbesetztes gebundenes Niveau angeregt werden. Die Vernichtung des erzeugten Rumpfniveaulochs erfolgt durch Relaxation eines schwächer gebundenen Elektrons aus dem Energieniveau  $E_{B,1}$  unter Aussenden eines Photons (Fluoreszenz) oder in Verbindung mit Anregung eines weiteren gebundenen so genannten Auger-Elektrons. Die direkte Messung der Photoelektronen eignet sich nicht zur XAS,

da hierbei nicht ionisierende Anregungen in die unbesetzte Bandstruktur vernachlässigt werden und somit die Anzahl der Photoelektronen nicht proportional zur Anzahl der Rumpfniveaulöcher beziehungsweise zum Röntgenabsorptionskoeffizienten ist. Anders hingegen verhält es sich mit dem Auger-Prozess: Die Anzahl der absorbierten Photonen ist gleich der Anzahl der Rumpfniveaulöcher, egal ob das hieraus stammende Elektron den Festkörper verlässt oder nur in ein unbesetztes gebundenes Niveau angeregt wird. Die Anzahl der Rumpfniveaulöcher entspricht wiederum der Summe der generierten Auger-Elektronen und emittierten Photonen. Somit ist die Anzahl der Auger-Elektronen und die Fluoreszenzintensität proportional zum Röntgenabsorptionskoeffizienten. Ob Fluoreszenz oder die Generierung von Auger-Elektronen dominiert, ist stark von der Kernladungszahl  $Z$  und der untersuchten Absorptionskante abhängig. Für die in dieser Arbeit relevanten Elemente ( $Z < 90$ ) und untersuchten L-Absorptionskanten ist allerdings der Auger-Prozess der vorherrschende Zerfallskanal.

Die auf dem Auger-Prozess basierenden Messmodi können mittels eines Photoemissionsspektrums erklärt werden und sind in Abb. 2.5(b) zusammengefasst. In der Abbildung sind auf der linken Seite die Energieniveaus im Festkörper und auf der rechten Seite die Energieverteilung der emittierten Elektronen gezeigt. Die links befindlichen Rumpfniveaus A und B und das Valenzband VB führen hierbei durch Photoemission mit hinreichend hoher Photonenenergie zum rechts skizzierten Photoemissionsspektrum. Die kinetischen Energien dieser Linien hängen hierbei von der Photonenenergie ab, wodurch sich ihre energetische Position im Spektrum unter Variation der Photonenenergie verschiebt. Darüber hinaus befindet sich bei der charakteristischen kinetischen Energie  $E_{\text{Auger}}$  die Intensität von Auger-Elektronen, die hier beispielhaft durch den Übergang von Valenzbandelektronen in Rumpfniveaulöcher von A entstanden sind. Sowohl Photoelektronen als auch Auger-Elektronen können durch inelastische Streuung innerhalb der Probe Energie verlieren und so im Spektrum bei kleineren kinetischen Energien gemessen werden. Diese so genannten Sekundärelektronen bilden einen zu kleineren kinetischen Energien zunehmenden Untergrund. Da sowohl die Anzahl der Auger-Elektronen also auch die Anzahl der dazugehörigen Sekundärelektronen proportional zum Röntgenabsorptionskoeffizienten ist, wurde in der Abbildung die dazugehörige Intensität rot eingefärbt. Je nach detektiertem Energiefenster und verwendeter Apparatur wird zwischen drei Detektionsarten unterschieden, die im Folgenden erläutert werden.

Bei dem *Auger-electron-yield*-Detektionsmodus (AEY) wird die Anzahl der Auger-Elektronen und somit ein Maß für den Röntgenabsorptionskoeffizienten mittels eines Elektronenanalysators, der nur Elektronen eines Energiefensters um die kinetische Energie der Auger-Elektronen  $E_{\text{Auger}}$  misst, photonenenergieabhängig bestimmt. Hierbei können sich bei Variation der Photonenenergie Rumpfniveaulinien in das gewählte Messfenster schieben und so die Auswertung erschweren. Beim Detektionsmodus der partiellen Elektronenausbeute (*partial electron yield* - PEY) werden alle Elektronen in einem Energiefenster detektiert, das z. B. kinetische Energien größer als  $E_{\text{PEY}}$  beinhaltet. Dabei werden neben den Auger-Elektronen auch ein Teil der dazugehörigen Sekundärelektronen gezählt. Die Intensität von Photoelektronen innerhalb dieses Messbereichs trägt zur Erhöhung des Untergrunds bei und auch hier können weitere Photoemissionslinien bei Variation der Photonenenergie in den Messbereich schieben. Somit kann der PEY-Modus problematische Überlagerungen von Auger- und Photoemissionslinien beim AEY-Modus durch geeignete Wahl des Messbereichs umgehen. Allerdings liefert der PEY-Modus höhere Zählraten





**Abbildung 2.6:** Röntgenabsorption und Erzeugung von freien Elektronen innerhalb der Probe: Die Röntgenstrahlung dringt bis zu einer Tiefe  $L_{Ph}$  in die Probe ein und erzeugt bei Absorption Photoelektronen und ggf. Auger-Elektronen, die jeweils eine Sekundärelektronenkaskade generieren. Nach hinreichendem Energieverlust rekombinieren die Sekundärelektronen wieder mit Ionen der Probe. Bis zu einer Tiefe  $L_{SE}$  können Absorptionsprozesse zu Sekundärelektronen führen, welche die Probe verlassen.  $L_{PE}$  gibt die Tiefe an, bis zu welcher Photo- und Auger-Elektronen ohne Energieverlust emittiert werden können (nach [11]).

bei reduziertem Signal-zu-Untergrund-Verhältnis. Die dritte Detektionsmethode erfasst sämtliche emittierte Elektronen und wird daher als komplette Elektronenausbeute (*total electron yield* - TEY) bezeichnet. Den größten Anteil hierbei bilden die langsamen Sekundärelektronen. Da auch die elastischen und inelastischen Auger-Elektronen detektiert werden, erhält man so mit einer großen Zählrate das gewünschte Absorptionssignal. Die Intensität der Photoelektronen trägt auch hier zu einem erhöhten Untergrund bei. Vorteil der TEY-Detektion ist eine einfache experimentelle Realisierung, bei der lediglich der Probenstrom, der zum Ausgleichen der emittierten Ladungsträger zur Probe nachgeführt werden muss, mit einem Pikoamperemeter für verschiedene Photonenenergien gemessen werden muss. Hierdurch eignet sich darüber hinaus die TEY-Detektionsmethode zur Untersuchung von Proben in starken magnetischen Feldern.

Obwohl die drei Detektionsmodi auf dem Auger-Prozess basieren, weisen sie neben der Variation des Signal-zu-Rausch- und Signal-zu-Untergrund-Verhältnisses auch verschiedene Informationstiefen auf, wie in Abb. 2.6 skizziert ist. Die einfallende Röntgenstrahlung besitzt eine materialabhängige mittlere freie Weglänge, die gleich dem inversen Röntgenabsorptionskoeffizienten ist. Nach [23] beträgt sie bei einer Photonenenergie von 1 keV ungefähr 100 nm. Die beim Absorptionsprozess angeregten Elektronen weisen allerdings eine deutlich geringere mittlere freie Weglänge auf. So kommt es zu inelastischen Streuprozessen durch Elektron-Elektron-, Elektron-Plasmon- und Elektron-Phonon-Wechselwirkungen. Hierdurch verliert das Elektron auf dem Weg zur Oberfläche Energie und löst zum Teil weitere Elektronen aus. Es kommt zu einer Kaskade aus Sekundärelektronen mit deutlich geringeren kinetischen Energien. Da die Elektronen, welche die Probenoberfläche erreichen, noch genügend Energie zum Überwinden der Austrittsarbeit besitzen müssen, um anschließend detektiert zu werden, ergibt sich eine effektive Ausdringtiefe für inelastische Elektronen, die nach [11] je nach Material 5 nm bis 10 nm beträgt. So weisen Isolatoren meist eine höhere effektive Ausdringtiefe auf als Metalle und

Halbleiter, da die Streuung durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung hier geringer ist. Die Informationstiefe des TEY-Modus ist somit gleich der effektiven mittleren freien Weglänge der inelastischen Elektronen  $L_{SE}$ . Da beim PEY-Modus ein Teil der langsamsten Elektronen nicht gemessen wird, verringert sich hier im Gegensatz zum TEY-Modus die Informationstiefe. Am geringsten ist die Informationstiefe allerdings beim AEY-Detektionsmodus, da hier nur die elastischen Auger-Elektronen gemessen werden. Somit ist sie gleich der mittleren freien Weglänge ohne Energieverlust, die hier als  $L_{PE}$  bezeichnet ist.

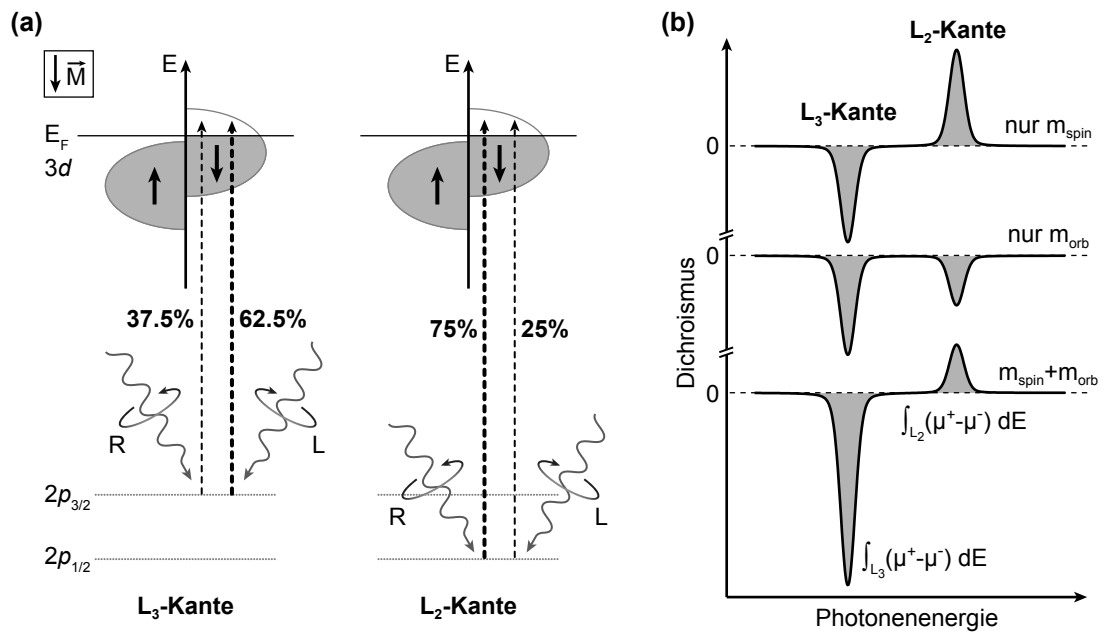
### Zirkularer magnetischer Röntgendichroismus

Die Untersuchung des zirkularen magnetischen Röntgendichroismus (*X-ray magnetic circular dichroism* – XMCD) bei XAS-Experimenten ermöglicht die elementspezifische Bestimmung des magnetischen Moments und dessen Komponenten von bis zu monolagendünnen magnetischen Proben und Adsorbaten. Dabei wird die Abhängigkeit des Röntgenabsorptionskoeffizienten vom magnetischen Moment der Probe und von der Polarisierung der Röntgenstrahlung ausgenutzt. Der XMCD-Kontrast ist hierbei definiert als die Differenz der beiden Absorptionskoeffizienten für rechts- ( $\mu^+$ ) und links- ( $\mu^-$ ) zirkular polarisiertes Licht:

$$\text{XMCD}(h\nu) = \mu^+(h\nu) - \mu^-(h\nu). \quad (2.18)$$

Das grundlegende Prinzip des XMCD kann mittels eines Zwei-Stufen-Modells beschrieben werden [24]. Im ersten Schritt regt ein rechts- (links-)zirkular polarisiertes Photon mit dem Drehimpuls  $\hbar$  ( $-\hbar$ ) ein Rumpfelektron an. Der Drehimpuls des Photons kann durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung an den Spin des Photoelektrons koppeln. Hierdurch wird eine Spinpolarisation der Photoelektronen hervorgerufen, die von der Helizität der Strahlung und der betrachteten Spin-Bahn-Komponente des Rumpfniveaus abhängt. Im zweiten Schritt werden die spinpolarisierten Photoelektronen durch den unbesetzten Teil des Valenzbandes aufgenommen. Ist das Material magnetisiert, so weist das Valenzband eine unterschiedliche Anzahl von Elektronen mit entgegengesetztem Spin (*Spin-up/Spin-down*) auf. Dieses Ungleichgewicht verleiht magnetischen Materialien ihr magnetisches Moment und basiert für die Spinkomponente  $m_{\text{spin}}$  auf der Austauschwechselwirkung und für die orbitale Komponente  $m_{\text{orb}}$  auf der Spin-Bahn-Wechselwirkung der Valenzbandelektronen. Da allerdings die spininduzierte Aufspaltung mit  $\approx 1$  eV deutlich größer ist als die orbitale Aufspaltung ( $\approx 50$  meV), dominiert im magnetischen Moment meistens die Spinkomponente [25]. Weil die nach Spin separierte Anzahl der unbesetzten Niveaus direkt mit der Anzahl der besetzten zusammenhängt, stehen für die spinpolarisierten Photoelektronen des ersten Schritts unterschiedlich viele unbesetzte Niveaus zur Verfügung. Es entsteht ein Ungleichgewicht im polarisationsabhängigen Absorptionskoeffizienten und somit der XMCD-Kontrast.

Zur Erläuterung der Spinkomponente des XMCD wird im Folgenden nach [26] von einem vereinfachten Modell bestehend aus  $2p$ - und  $3d$ -Niveaus ausgegangen, das den für  $3d$ -Übergangsmetalle wie Fe, Co und Ni typischen XMCD-Kontrast an den  $L_{3,2}$ -Absorptionskanten erklärt und in Abb. 2.7(a) skizziert ist. Die  $2p$ -Rumpfniveaus sind aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ( $j = l \pm s$ ) in  $2p_{3/2}$  ( $l + s$ ) und  $2p_{1/2}$  ( $l - s$ ) aufgespalten. Zur Vereinfachung wird von einer  $3d^9$ -Konfiguration ausgegangen, bei der die Spin-up-Komponente der  $3d$ -Zustände gänzlich gefüllt ist und in der Spin-down-Komponente



**Abbildung 2.7:** (a) Schematische Darstellung des XMCD: Durch Anregung der Spin-Bahn-aufgespaltenen  $2p$ -Niveaus mittels rechts- (R) oder links-zirkular (L) polarisierter Röntgenstrahlung entstehen spinpolarisierte Photoelektronen. Handelt es sich um ein Material mit der Magnetisierung  $\vec{M}$ , bei dem im Valenzband ein Ungleichgewicht der entgegengesetzten Spins herrscht, werden die Photoelektronen nach Spinorientierung unterschiedlich wahrscheinlich vom Valenzband aufgenommen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind für die Anregung ins  $3d$ -Niveau, bei dem alle Spin-up-Zustände besetzt sind, in Prozent angegeben (nach [26]). (b) Schematische Darstellung eines hypothetischen XMCD-Kontrasts für eine Probe, deren magnetisches Moment nur aus Spinanteil (oben), orbitalem Anteil (Mitte) oder aus beiden Anteilen besteht (unten).  $\mu^{+(-)}$  ist der Absorptionskoeffizient für positiv- (negativ-)zirkular polarisierte Strahlung (nach [27]).

lediglich ein Loch vorhanden ist. Weiter wird hier von einem Ein-Elektronen-Modell ausgegangen, das die Reaktion der restlichen Elektronen vernachlässigt, wie z. B. die Relaxation nach dem Entstehen eines Rumpfniveaulochs. Um nun den Dichroismus-Effekt zu bestimmen, müssen die Übergangswahrscheinlichkeiten von den  $2p_{3/2}$ - und  $2p_{1/2}$ - in die  $3d$ -Zustände bestimmt werden. Hierfür wird „Fermis Goldene Regel“ (vgl. Formel 2.17) angewandt, wobei die Anregung für rechts-zirkular polarisiertes Licht durch den Dipoloperator  $P_1^{(1)}$  und links-zirkular polarisiertes Licht durch  $P_{-1}^{(1)}$  dargestellt wird. Da nach den Auswahlregeln nur Übergänge mit  $\Delta m_l = \pm 1$  für zirkular polarisiertes Licht erlaubt sind, werden zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten die  $p$ -Zustände in der Basis  $|l, m_l, s, m_s\rangle$  ausgedrückt. Die zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten relevanten Wellenfunktionen sind in Tabelle 2.1 angegeben. Da die  $3d$ -Spin-up-Zustände gänzlich gefüllt sind, werden im Folgenden nur Anregungen mit Spin-down-Elektronen ( $\beta$ -Anteile der Wellenfunktionen) berücksichtigt. Die zur Anregung verwendeten Dipoloperatoren wirken nicht auf den Spin, wodurch Anfangs- und Endzustand jeweils die gleichen Werte für  $s$  und  $m_s$  aufweisen und daher in der folgenden Schreibweise weggelassen werden. Die relevanten Matrixelemente für Übergänge vom Drehimpuls  $l$  zu  $l + 1$  ( $p \rightarrow d$  Übergänge) können nach [28] für rechts-zirkular polarisiertes Licht ( $\Delta m_l = +1$ ) mittels

$$\langle l + 1, m_l + 1 | P_1^{(1)} | l, m_l \rangle = -\sqrt{\frac{(l + m_l + 2)(l + m_l + 1)}{2(2l + 3)(2l + 1)}} R \quad (2.19)$$

und für links-zirkular polarisiertes Licht ( $\Delta m_l = -1$ ) durch

$$\langle l + 1, m_l - 1 | P_{-1}^{(1)} | l, m_l \rangle = -\sqrt{\frac{(l - m_l + 2)(l - m_l + 1)}{2(2l + 3)(2l + 1)}} R \quad (2.20)$$

berechnet werden, wobei  $R$  den radialen Anteil der Wellenfunktion darstellt und als identisch für die Spin-Bahn-aufgespaltenen Niveaus angenommen wird. Aus den beiden Formeln ergibt sich direkt, dass es äquivalent ist, bei Messung des XMCD-Kontrasts die Helizität der Strahlung ( $P_1^{(1)} \rightarrow P_{-1}^{(1)}$ ) oder die Magnetisierungsrichtung ( $m_l \rightarrow -m_l$ ) zu invertieren. Die Anfangszustände werden mithilfe der Kugelflächenfunktionen  $Y_l^{m_l}$  durch die sechs  $p$ -Wellenfunktionen der Form

$$|i\rangle = a_{m_l} |l = 1, m_l, s = \frac{1}{2}, \beta\rangle = a_{m_l} Y_1^{m_l} \beta \quad (2.21)$$

gebildet, wobei die Koeffizienten  $a_{m_l}$  in Tabelle 2.1 angegeben sind und  $\beta$  den Spin-down-Anteil markiert. Die Endzustände werden durch die fünf Spin-down- $d$ -Funktionen in der Form

$$|f\rangle = |l = 2, m_l, s = \frac{1}{2}, \beta\rangle = Y_2^{m_l} \beta \quad (2.22)$$

mit  $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$  gebildet. Nun können die Übergangswahrscheinlichkeiten für die  $L_3$ - und  $L_2$ -Absorptionskanten bestimmt werden. Für rechts-zirkular polarisiertes Licht ergibt sich für die  $L_3$ -Kante, wobei  $s$  und  $\beta$  wegen der alleinigen Spin-down-Anregung

weggelassen werden:

$$\begin{aligned}
I_{L3}^+ &= \sum_{i,f} \left| \langle f | P_1^{(1)} | i \rangle \right|^2, \\
&= \frac{1}{3} \left| \langle l=2, m_l=2 | P_1^{(1)} | l=1, m_l=1 \rangle \right|^2 R^2 \\
&\quad + \left( \frac{2}{3} \left| \langle 2,1 | P_1^{(1)} | 1,0 \rangle \right|^2 + \left| \langle 2,0 | P_1^{(1)} | 1,-1 \rangle \right|^2 \right) R^2, \\
&= \frac{1}{3} R^2,
\end{aligned} \tag{2.23}$$

wobei die Matrixelemente mittels Formel 2.19 berechnet wurden. Auf gleichem Wege ergeben sich für die restlichen Übergangswahrscheinlichkeiten:  $I_{L3}^- = 5/9 R^2$ ,  $I_{L2}^+ = 1/3 R^2$  und  $I_{L2}^- = 1/9 R^2$ . Somit werden von den  $p \rightarrow d$  angeregten Spin-down-Elektronen an der  $L_3$ -Kante  $I_{L3}^+ / (I_{L3}^+ + I_{L3}^-) = 37.5\%$  mit rechts- und  $62.5\%$  mit links-zirkular polarisiertem Licht erzeugt. An der  $L_2$ -Kante dreht sich das Verhältnis um und es werden hier  $75\%$  durch rechts- und nur  $25\%$  durch links-zirkular polarisierte Strahlung erzeugt. Der daraus resultierende XMCD-Kontrast beträgt für die  $L_3$ -Kante  $I_{L3}^+ - I_{L3}^- = (1/3 - 5/9) R^2 = -2/9 R^2$  und für die  $L_2$ -Kante  $I_{L2}^+ - I_{L2}^- = (1/3 - 1/9) R^2 = 2/9 R^2$ . Das Verhältnis des XMCD-Kontrasts der  $L_3$ -Kante zum Kontrast der  $L_2$ -Kante ist also  $-1:1$ , wie es auch in Abb. 2.7(b) bei alleiniger Betrachtung der Spinkomponente skizziert ist.

Niveau	$ l, s, j, m_j\rangle$ Basis	$ l, m_l, s, m_s\rangle$ Basis
$l_j$	$m_j$	$Y_l^{m_l} \Phi_{m_s}^*$
$p_{1/2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(Y_1^0 \alpha - \sqrt{2} Y_1^1 \beta)$
	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(\sqrt{2} Y_1^{-1} \alpha - Y_1^0 \beta)$
$p_{3/2}$	$\frac{3}{2}$	$Y_1^1 \alpha$
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(\sqrt{2} Y_1^0 \alpha - Y_1^1 \beta)$
	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}(Y_1^{-1} \alpha - \sqrt{2} Y_1^0 \beta)$
	$-\frac{3}{2}$	$Y_1^{-1} \beta$

**Tabelle 2.1:** Wellenfunktionen der  $p$ -Niveaus im Ein-Elektronen-Modell, ausgedrückt durch Kugelflächenfunktionen  $Y_l^{m_l}$ . \*  $\Phi_{m_s=1/2} = \alpha$  (Spin up),  $\Phi_{m_s=-1/2} = \beta$  (Spin down).

### Summenregeln

Um aus einem XMCD-Spektrum die Spin- und orbitale Komponente des elementspezifischen magnetischen Moments zu bestimmen, können die von [29, 30] eingeführten Summenregeln verwendet werden. Die Summenregeln nutzen hierbei den unterschiedlichen Charakter des Dichroismus der beiden Komponenten aus. Wie in Abb. 2.7(b) skizziert

und für die Spinkomponenten im obigen Teil beispielhaft berechnet, ist der Dichroismus hervorgerufen durch die Spinkomponente an der  $L_3$ - und der  $L_2$ -Kante von gleicher Größe, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen. Der Dichroismus der orbitalen Komponente weist hingegen ein Verhältnis von 2:1 mit gleichem Vorzeichen auf [27]. Bestimmt man nun mittels Integration die Flächen unter dem XMCD-Spektrum der  $L_3$ - und  $L_2$ -Kante und die Summe der beiden Untergrund-korrigierten XAS-Spektren ( $\mu^+ + \mu^-$ ), so erhält man die Spinkomponente in Bohrschen Magnetonen  $\mu_B$  pro Atom durch

$$m_{\text{spin}} = -2 \frac{\int_{L_3} (\mu^+ - \mu^-) dE - 2 \int_{L_2} (\mu^+ - \mu^-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu^+ + \mu^-) dE} (10 - n_{3d}), \quad (2.24)$$

wobei  $n_{3d}$  die Besetzungszahl des  $3d$ -Niveaus ist. Zur Vereinfachung wurde der Term für den Erwartungswert des magnetischen Dipoloperators  $T_Z$  weggelassen, da er meist sehr klein ist (Fe, Co  $\approx 1\%$  im Volumen [31]). Die orbitale Komponente des magnetischen Moments lässt sich wie folgt berechnen:

$$m_{\text{orb}} = -\frac{4}{3} \frac{\int_{L_3+L_2} (\mu^+ - \mu^-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu^+ + \mu^-) dE} (10 - n_{3d}). \quad (2.25)$$

Die Summenregeln gehen hierbei von komplett zirkular polarisierter Strahlung und einem magnetischen Moment aus, das parallel zur Ausbreitungsrichtung der Strahlung ausgerichtet ist. Da dieses im Experiment oft nicht der Fall ist, müssen die berechneten Momente entsprechend angepasst werden.

## 2.3 Experimentelle Realisierung

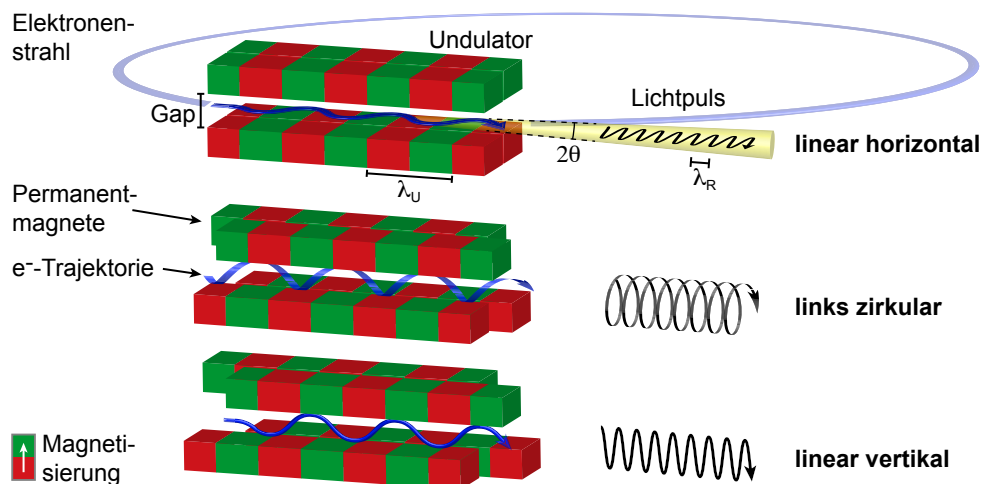
Um XAS-Experimente durchführen und das volle Potential der PES ausnutzen zu können, wird eine intensive Röntgenstrahlungsquelle mit variabler Photonenenergie im Bereich von einigen eV bis in den keV-Bereich hinein benötigt. Hierfür werden Speicherringe verwendet, die so genannten Synchrotronstrahlungsquellen, in denen sich Elektronen mit kinetischen Energien von einigen GeV auf einer Kreisbahn befinden und durch geeignete Magnetstrukturen Strahlung im Bereich vom Infraroten bis hin zur harten Röntgenstrahlung erzeugen. Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden an den Synchrotronstrahlungsquellen DORIS III (DESY, Hamburg), Elettra (Triest) und PETRA III (DESY, Hamburg) durchgeführt, wobei zum Teil verschiedene Messplätze der Einrichtungen genutzt wurden. Die Tabelle 2.2 fasst die wichtigsten Parameter der in dieser Arbeit verwendeten Synchrotronstrahlrohre zusammen. Neben den Messungen an externen Geräten wurde die Experimentierstation ASPHERE III am Strahlrohr P04 des PETRA-III-Speicherrings im Rahmen dieser Arbeit und in Kooperation mit der Universität Würzburg mit aufgebaut und weiterentwickelt. Im Folgenden wird daher exemplarisch für Synchrotronstrahlungsquellen kurz auf den PETRA-III-Speicherring und das Strahlrohr P04 eingegangen. Darauf folgt eine Beschreibung von XPS- und XAS-Experimenten, die mit der ASPHERE-III-Experimentierstation durchgeführt wurden.

### 2.3.1 Weichröntgen-Strahlrohr P04 bei PETRA III

Ursprünglich für die Teilchenphysik gebaut, wurde der PETRA-Speicherring zur Synchrotronstrahlungsquelle umgerüstet und modernisiert. Seit 2009 ist er als PETRA III

	P04	P09	BW3	BACH
Methoden	PES / XMCD	HAXPES	soft XAS	XMCD
Monochromator	1200 Lin./mm	Si(311)	1220 Lin./mm	SG3 (ID8.1)
Energiebereich	250 eV - 3 keV	5.2 keV - 15 keV	50 eV - 1.7 keV	491 eV - 1.6 keV
$\Delta E$ / meV	<10 bei 335 eV <100 bei 1 keV	150 bei 5.2 keV	50 bei 400 eV 270 bei 870 eV	
Auflösungsvermögen / $\frac{h\nu}{\Delta(h\nu)}$	10000 - 35000	35000	1000 - 9000	5000 - 15000
Maximaler Fluss auf Probe / $\frac{ph}{s}$	$5 \cdot 10^{12}$ (1 keV)	$2 \cdot 10^{13}$ (8 keV)	$10^{11} - 10^{13}$	$>10^{11}$
Fokus	$10 \times 10 \mu\text{m}^2$	$400 \times 200 \mu\text{m}^2$	$320 \times 100 \mu\text{m}^2$	$250 \times 20 \mu\text{m}^2$
Referenzen	[32,33]	[33–35]	[36–38]	[39]

**Tabelle 2.2:** Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Synchrotronstrahlrohre inklusive der wichtigsten Parameter an der Probe. Für P04 sind die Konstruktionsparameter gegeben, da sich das Strahlrohr im Aufbau befindet. P04 und P09: PETRA III, BW3: DORIS III (alle DESY, Hamburg), BACH: Elettra (Triest, Italien).



**Abbildung 2.8:** Darstellung eines Undulators mit variabler Polarisation. Neben dem vertikalen Abstand der Magnetstrukturen (*Gap*) können diese auch einzeln tangential zum Speicherring verschoben werden. Gezeigt sind drei Beispiele, bei denen der Elektronenstrahl horizontal, spiralförmig oder vertikal ausgelegt wird, was zu entsprechend polarisierter Strahlung führt.

die brillanteste<sup>9</sup> Synchrotronstrahlungsquelle weltweit [33]. Kernstück bildet eine 2.3 km lange ringförmige Vakuumröhre, in der Elektronen mit einer kinetischen Energie von 6 GeV zirkulieren. Dieser Elektronenstrahl ist in 40 Pakete aufgeteilt und bildet einen Strom von 100 mA. Da es durch Kollisionen zwischen den hochenergetischen Elektronen und den Restgasmolekülen der Vakuumapparatur zu Teilchenverlusten im Strahl kommt, wird PETRA III im so genannten *Top-up*-Modus betrieben, bei dem Teilchenverluste alle 60 s aufgefüllt werden. Somit variiert der Strahlstrom um weniger als 1%. Um den Strahl auf eine wohldefinierte Bahn mit möglichst kleinem Strahlquerschnitt zu bringen, werden eine Vielzahl von Di-, Quadru- und Sextupol-Elektromagneten eingesetzt. Die eigentliche Erzeugung der Synchrotronstrahlung findet in so genannten Undulatoren statt. Diese sind periodische Magnetstrukturen, wie in Abb. 2.8 schematisch gezeigt ist, die den Elektronenstrahl auf eine periodisch ausgelenkte Bahn zwingen. Durch die alternierende Beschleunigung senkrecht zur Bewegungsrichtung strahlen die Elektronen eine elektromagnetische Welle ab, die aufgrund der relativistischen Geschwindigkeit ( $v \approx c$ ) durch die Lorentz-Transformation stark nach vorne in Strahlrichtung gebündelt ist. Mittels des Lorentz-Faktors  $\gamma := 1/\sqrt{1-v^2/c^2}$  kann nach [40] der Abstrahlwinkel durch  $\theta \approx 1/2\gamma$  angenähert werden. Multipliziert man den Abstrahlwinkel mit der Querschnittsfläche des Teilchenstrahls, erhält man die Emittanz, die bei PETRA III in horizontaler Richtung 1 nmrad und in vertikaler 0.01 nmrad beträgt. Betrachtet man die Periodenlänge der Magnetfeldstruktur  $\lambda_U$  im mitbewegten System der Elektronen, erhält man als erste Näherung mithilfe der Lorentz-Kontraktion eine abgestrahlte Wellenlänge  $\lambda_R = \frac{\lambda_U}{\gamma}$ . Berücksichtigt man weiter den winkelabhängigen Doppler-Effekt und den Einfluss der Magnetfeldstärke  $B_0$  am Ort des Elektrons, ergibt sich nach [40] die abgestrahlte Wellenlänge wie folgt:

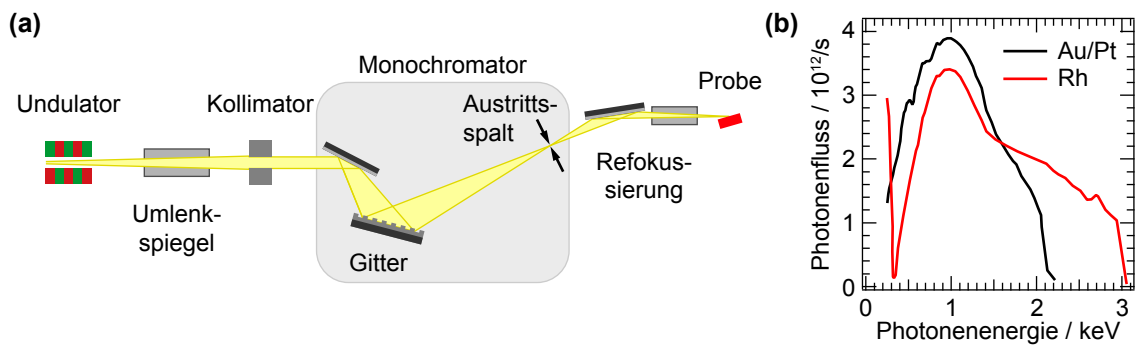
$$\lambda_R = \frac{\lambda_U}{2\gamma^2} \left( 1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \theta^2 \right), \quad (2.26)$$

wobei der Undulatorparameter  $K := eB_0\lambda_U/2\pi mc$  ein dimensionsloses Maß für die Auslenkung des Elektronenstrahls durch die periodische Magnetstruktur ist.  $B_0$  kann hierbei über den Abstand der oberen und unteren Magnetanordnung (das so genannte *Gap*) gesteuert werden. Der Winkelterm berücksichtigt hierbei die Abweichung der Wellenlänge unter dem Winkel  $\theta$ . PETRA III besitzt 14 Undulatoren, die eine Länge von 2 m oder 5 m aufweisen und die Synchrotronstrahlung für 30 Experimentierstationen bereitstellen.

Das Strahlrohr P04 des PETRA-III-Speicherrings ist eine Strahlungsquelle mit variabler Polarisation im Energiebereich der weichen Röntgenstrahlung [32, 33]. Kernstück ist ein 4.9 m langer Undulator mit Magnetstrukturen einer Periodenlänge  $\lambda_U = 65.5$  mm und eines minimalen *Gap* von 11 mm. Der Energiebereich der erzeugten Strahlung geht von 250 eV bis 3 keV. Eine Besonderheit des Undulators ist die Konstruktion vom Typ APPLE II [41], bei der, wie in Abb. 2.8 gezeigt ist, jeweils zwei planare, voneinander unabhängig bewegliche Permanentmagnetstrukturen ober- und unterhalb des Elektronenstrahls verlaufen. Diese Konstruktion ermöglicht es, die Elektronen des Speicherrings wahlweise in horizontaler oder vertikaler Richtung sinusförmig auszulenken oder auf eine Spiralbahn zu bringen und so Strahlung mit verschiedener Polarisation zu erzeugen. Für die PES sind hierbei beispielsweise horizontal- und vertikal-lineare und links- bzw. rechts-zirkulare Polarisationen relevant. Um eine energetisch und räumlich wohldefinierte

<sup>9</sup>Die Brillanz beschreibt die Bündelung der Röntgenstrahlung in Photonen/(s mm<sup>2</sup> mrad<sup>2</sup> 0.1% Bandbreite).





**Abbildung 2.9:** (a) Schematische Darstellung der optischen Komponenten des P04-Strahlrohrs am PETRA-III-Speicherring (nach [32]). (b) Photonenfluss des P04-Strahlrohrs an der Probe bei einem Auflösungsvermögen von  $h\nu/d(h\nu) = 10000$  unter Verwendung des 1200-Linien/mm-Gitters in Abhängigkeit der Photonenenergie für die zwei Beschichtungen Au/Pt und Rh der optischen Komponenten (nach [33]).

Strahlung zu erhalten, befinden sich zwischen Undulator und Experiment verschiedene optische Komponenten, deren Anordnung in Abb. 2.9(a) schematisch dargestellt ist. Nach Erzeugung der Strahlung im Undulator wird diese über einen Umlenkspiegel, der im weiteren Ausbau des Strahlrohrs die Strahlung zwischen zwei Messplätzen umschalten kann, und durch einen Kollimator auf den Monochromator gelenkt. Als erste optische Komponente trägt der Umlenkspiegel die größte Hitzelast (bis zu 1.5 kW) und muss daher durch flüssigen Stickstoff intern gekühlt werden. Der Monochromator besteht aus einem ebenen Spiegel und einem Gitter, das die Strahlung räumlich in seine Wellenlängen zerlegt. Das Gitter befindet sich auf einer linearen Verfahrereinheit, die bis zu vier weitere Gitter mit unterschiedlicher Liniendichte oder Beschichtung aufnehmen und so den Bedürfnissen angepasst werden kann. Der Monochromator bildet die Strahlung auf den Austrittsspalt ab, über dessen Breite (0 - 2000  $\mu\text{m}$ ) die Energieauflösung gesteuert werden kann. Hierbei soll eine maximale Auflösung von  $h\nu/d(h\nu) = 35000$  erreicht werden. Die Fokussierung bis auf wenige  $\mu\text{m}$  und die Positionierung des Strahls wird durch einen horizontalen und einen vertikalen elliptischen Spiegel, die den Austrittsspalt auf die Probe verkleinert abbilden, realisiert. Um den Photonenenergiebereich von P04 zu realisieren, sind die Optiken in zwei Hälften mit verschiedenen Beschichtungen und somit unterschiedlichem Absorptionsverhalten geteilt. Wie in Abb. 2.9(b) gezeigt, kann je nach Bedarf die Au/Pt- oder Rh-beschichtete Seite verwendet werden. Die wichtigsten Parameter von P04 sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

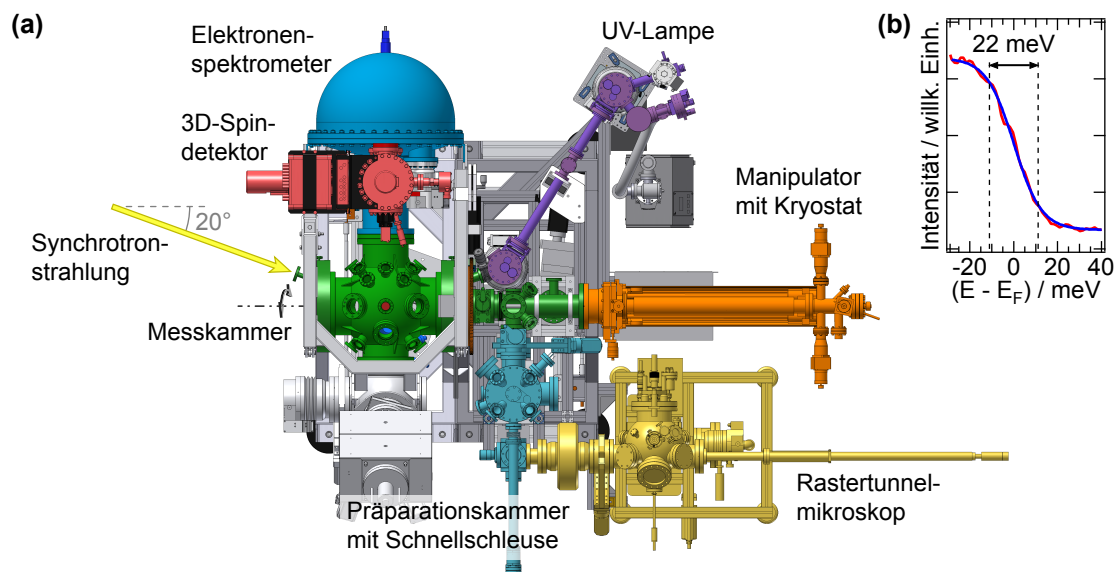
### 2.3.2 Experimentierstation ASPHERE III

Die Materialeigenschaften von beispielsweise komplexen oxidischen Materialien und deren Grenzflächen, wie sie in Kapitel 3 vorgestellt werden, lassen sich gut durch ihre elektronische Struktur studieren. Da verschiedene röntgenspektroskopische Untersuchungsmethoden unterschiedliche Erkenntnisse hervorbringen, profitieren Studien von der Kombination mehrerer Methoden in einem apparativen Aufbau. So können verschiedene Experimente nacheinander an derselben Probe durchgeführt werden, ohne dass störende Veränderungen durch erneute Präparation oder das Verlassen der UHV-Umgebung

entstehen. Beispielsweise kann es besonders bei ferromagnetischen Systemen essenziell sein, ein und denselben Zustand der magnetischen Ordnung mit den verschiedenen Methoden zu untersuchen. Hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit die Experimentierstation ASPHERE III der AG Reinert (Universität Würzburg) und der AG Kipp (Universität Kiel) an dem Strahlrohr P04 mit aufgebaut, optimiert und weiterentwickelt.

Kernkomponente von ASPHERE III ist ein winkelauflösendes Photoelektronenspektrometer, das kinetische Energien bis 3 keV detektieren kann und durch die daraus resultierende erhöhte Informationstiefe (siehe Kap. 2.1) (AR)PES-Messungen von vergrabenen Filmen und Grenzschichten ermöglicht. Selbst wenn die Probenoberfläche Rekonstruktionen oder Verunreinigungen aufweist, kann so die elektronische Struktur in Tiefen von 5 nm bis 10 nm studiert werden. Hierzu wird bei ASPHERE III die intensive Röntgenstrahlung des P04-Strahlrohrs am PETRA-III-Speicherring verwendet, die durch den sehr großen Photonenenergiebereich und frei wählbare Polarisierungen neben PES- auch XAS-Messungen mit XMCD-Kontrast von verschiedenen Elementen wie O, Mn oder Fe ermöglicht. Zur Untersuchung von magnetischer Ordnung wurde das Spektrometer um einen 3D-Spindetektor erweitert und so ein Messplatz geschaffen, der neben Messungen des XMCD-Kontrasts auch spinaufgelöste (AR)PES ermöglicht. Besonders interessant ist hierbei die Möglichkeit, ferromagnetische Proben mittels der Messung des XMCD-Kontrasts zu charakterisieren, bevor in identischer Messgeometrie ergänzende spinaufgelöste (AR)PES-Messungen durchgeführt werden, bei denen auch die impulsabhängige elektronische Struktur zugänglich ist.

Die ASPHERE-III-Experimentierstation besteht aus sechs wesentlichen Komponenten, die in Abb. 2.10(a) farblich hervorgehoben sind. Zusammen bilden diese Komponenten ein UHV-System, das Präparationen und Messungen von reinsten Oberflächen ermöglicht. Neue Proben können über eine separate Schnellschleuse (türkis) innerhalb von 30 Minuten in die Präparationskammer (türkis) gebracht werden, wo eine Oberflächenpräparation mittels Ionenbombardement („Sputtern“) und Hochtemperaturheizen bis 2300 K („Annealen“) möglich ist. Zur Oberflächencharakterisierung kann die Probe im gelb markierten Rastertunnelmikroskop untersucht werden. Für alle anderen Methoden wird die Probe auf den Manipulator (orange) transferiert, wo sie mittels eines Kryostaten für flüssiges Helium auf Temperaturen zwischen 25 K und 400 K gebracht werden kann. Der Manipulator fährt die Probe ins Zentrum der Messkammer (grün) und kann sie hier entlang sämtlicher Raumrichtungen ausrichten. Die Messkammer beinhaltet neben der Synchrotronstrahleinführung (gelber Pfeil) das Elektronenspektrometer (blau) inklusive des 3D-Spindetektors (rot) und ist drehbar um die horizontale Achse des Manipulators gelagert. Diese Drehung ermöglicht es, die Ausrichtung von Strahlung zur Probe während einer ARPES-Messung konstant zu halten und so die gesamte elektronische Struktur der dreidimensionalen Brillouin-Zone ohne Variationen der Polarisation der anregenden Strahlung zu untersuchen. Zusätzlich wird gerade bei kleinem Fokus der Strahlung immer dieselbe Probenstelle untersucht. Die Drehdurchführungen der Messkammer sind doppelt differenziell gepumpt, wodurch in der Messkammer ein Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar erreicht wird, der auch bei Proben mit reaktiven Oberflächen Messungen über einen größeren Zeitraum ohne störende Verunreinigungen ermöglicht. Des Weiteren sind in der Messkammer verschiedene Alkali- und Metallevaporatoren zur *In-situ*-Bedampfung untergebracht sowie eine Apparatur zur Beugung langsamer Elektronen („LEED“), die eine schnelle geometrische Charakterisierung von kristallinen Oberflächen ermöglicht. Steht keine Synchrotronstrah-



**Abbildung 2.10:** (a) Schematische Draufsicht der ASPHERE-III-Experimentierstation mit Bezeichnung der wichtigsten Komponenten [42]. Die Messkammer kann zusammen mit dem Elektronenspektrometer und dem Spindetektor um die Probe gedreht werden. (b) Au(111)-Fermi-Kante zur Bestimmung des Auflösungsvermögens ( $h\nu = 265$  eV,  $T = 25$  K,  $E_P = 10$  eV, P04-Austrittsspalt:  $50 \mu\text{m}$ , Analysatorspalt:  $0.3$  mm)

lung zur Verfügung, kann eine UV-Entladungslampe inklusive eines Monochromators (violett eingefärbt) unter Ausnutzung der He- ( $21.22$  eV /  $40.8$  eV) oder Xe-Gasentladung ( $8.44$  eV) verwendet werden. Zur Durchführung von (AR)PES-Messungen können mithilfe des hochauflösenden Elektronenspektrometers vom Typ R4000 der Firma VG Scienta die Emissionswinkel und die kinetische Energie der Photoelektronen gemessen werden. Neben dem herkömmlichen bildgebenden MCP/CCD-Detektor ( $\varnothing 25$  mm) wird ein Teil der energiegefilterten Elektronen in den Spindetektor abgelenkt, wo diese auf ihre räumliche Spinausrichtung hin analysiert werden (siehe Abb. 2.12).

Um Synchrotronstrahlzeiten effizient nützen zu können und das komplexe Zusammenspiel der Komponenten zu ermöglichen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein besonderes Augenmerk auf die Entwicklung der Steuer- und Überwachungssoftware der ASPHERE-III-Experimentierstation gelegt. Hierbei wurde eine Vernetzung zwischen den verschiedenen Komponenten untereinander und zum Strahlrohr P04 geschaffen. Neben der zentralen Überwachung ermöglicht diese Vernetzung, Messprogramme zu automatisieren: So können z. B. Winkel- oder Temperaturserien nach vorher definierten Parametern aufgenommen werden. Auch die Möglichkeit, XAS-Messungen durchführen zu können, die mögliche XMCD-Kontraste auflösen, basiert auf der Kommunikation zwischen ASPHERE III und dem Strahlrohr P04.

Nach dem Aufbau der Experimentierstation am Strahlrohr P04 wurde durch erste Messungen die Anlage optimiert und ihre Leistungsfähigkeit getestet. Zur Überprüfung der Energieauflösung des P04-Strahlrohrs wurde mit einer Photonenenergie von  $265$  eV die Fermi-Kante einer Au(111)-Probe mittels des Spektrometers gemessen, wie in Abb. 2.10(b) gezeigt ist, und ein Auflösungsvermögen von über  $h\nu / \Delta(h\nu) = 12000$  bestimmt. Um

spezielle Einsatzmöglichkeiten von ASPHERE III in Kombination mit P04 zu demonstrieren, wurden drei verschiedene Experimente durchgeführt, die besonders für komplexe oxidische Materialien relevant sein können und daher im Folgenden näher erläutert werden. Zunächst wurden ARPES-Messungen mit hohen kinetischen Energien durchgeführt, die neben dem Zugang zur impuls aufgelösten elektronischen Struktur eine erhöhte Informationstiefe gewähren. Weiter wurden mittels des Spindetektors XPS-Spektren von spinpolarisierten Rumpfniveaus aufgenommen. Bei der Beschreibung dieser Messungen wird auf die Charakterisierung des Spindetektors und auf die Auswertung von spininduzierten Asymmetrien in PES-Spektren eingegangen. Als drittes Experiment wurden XAS-Messungen, die XMCD-Kontrast aufweisen, eines dünnen ferromagnetischen Films durchgeführt. Anhand dieser Messungen wird exemplarisch die Auswertung und Interpretation von XMCD-Kontrast demonstriert. Im Hinblick auf zukünftige Messungen von komplexen Oxiden ist besonders das Heizen unter Sauerstoffatmosphäre zur Präparation von Relevanz. Vor allem für impuls aufgelöste Messungen der elektronischen Struktur werden geordnete und reine Proben benötigt. Als Referenzsystem für die Demonstrationsexperimente wurde ein Wolfram-Einkristall mit (110)-Orientierung ausgewählt, der sich auch zum Test der Reinigung mittels Hochtemperaturheizung unter Gasatmosphäre eignet. Der W(110)-Kristall wurde hierfür zuerst in der Präparationskammer unter Sauerstoffatmosphäre ( $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-7}$  mbar) auf 1600 K geheizt und anschließend unter UHV-Bedingungen bei 2300 K annealt. Durch wiederholtes Anwenden dieser Prozedur ergibt sich eine unrekonstruierte (110)-Oberfläche ohne Verunreinigungen wie beispielsweise durch Sauerstoff oder Kohlenstoff.

### Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie mit hohen kinetischen Energien

Möchte man die physikalischen Eigenschaften im Volumen mittels der impuls aufgelösten elektronischen Struktur studieren, so können ARPES-Messungen mit kleinen Photonenenergien (bis 150 eV) und somit mit geringer Ausdringtiefe der Photoelektronen in manchen Fällen zu sehr von der Überlagerung des Messsignals der Oberflächenelektronen beeinträchtigt werden. So unterscheidet sich die elektronische Struktur im Volumen von der an der Oberfläche, wenn beispielsweise die Oberfläche zur Rekonstruktion oder Relaxation neigt oder keine bzw. nur eine unzureichende Präparation der Oberfläche möglich ist. Um dennoch die impuls aufgelöste elektronische Struktur im Volumen zu studieren, kann ARPES mit hohen kinetischen Energien eingesetzt werden. Wie bereits in Kapitel 2.1 erläutert, erhöht sich mit der kinetischen Energie der Photoelektronen die Informationstiefe, so dass bei kinetischen Energien über 1 keV bereits Informationstiefen von einigen Nanometern erreicht werden und somit ein erhöhter Volumenanteil der elektronischen Struktur gemessen werden kann.

Bei ARPES mit hohen kinetischen Energien müssen nach [43, 44] folgende Effekte berücksichtigt werden: Zum einen kann durch vermehrte Erzeugung und Vernichtung von Phononen während des Photoemissionsprozesses eine Reduktion der impulserhaltenen direkten Übergänge auftreten, was zu einer Verschmierung der gemessenen Bandstruktur in Winkelrichtung bzw. Impulsrichtung im ARPES-Experiment führt. Die so genannte *k*-Verschmierung nimmt mit steigender Photonenenergie zu und ist materialabhängig. Entgegenwirken kann man diesem Effekt durch Reduktion der Phononen mittels Kühlung der Probe. Nach [44] sollten bei einer Proben temperatur von 20 K und einer

Photonenenergie bis zu 3 keV ausreichend direkte Übergänge stattfinden, um ARPES-Experimente mit Impulsauflösung durchführen zu können. Bei Raumtemperatur und hinreichend hoher Photonenenergie lässt sich die k-Verschmierung ausnutzen, um die Matrixelement-gewichtete Zustandsdichte zu bestimmen ohne den Winkel- und Energiebereich der gesamten Brillouin-Zone messen zu müssen. Zum anderen können neben der k-Verschmierung die Photoelektronen miteinander interferieren und so zu einer Multiplikation des impuls aufgelösten Spektrums mit einem Beugungsbild führen (*x-ray photoelectron diffraction* – XPD). Dieser bei Valenzbandmessungen eher störende Interferenzeffekt kann bei Messungen von lokalisierten Rumpfniveauelektronen, die homogene Impulsverteilung aufweisen, geometrische Informationen liefern.

Das P04-Strahlrohr wurde für Photonenenergien bis 3 keV entworfen. In Verbindung mit der ASPHERE-III-Experimentierstation, deren Elektronenanalysator Photoelektronen mit kinetischen Energien der gleichen Größe detektieren kann, ist es möglich, winkel aufgelöste Valenzbandspektroskopie mit hohen kinetischen Energien durchzuführen und so die elektronische Struktur mit hoher Volumensensitivität zu studieren. Da sich allerdings während dieser Arbeit das Strahlrohr noch in der Entwicklungsphase befand (keine Nutzung der Rh-Beschichtungen, fehlender zweiter Refokussierungsspiegel und provisorischer Umlenkspiegel), konnten nur Photonenenergien bis 2 keV bei etwa um eine Größenordnung reduzierten Photonfluss, zirkularer Polarisierung und einer Strahlfokussierung auf der Probe von  $1\text{ mm} \times 12\text{ }\mu\text{m}$  genutzt werden. Zur Demonstration von ARPES mit hohen kinetischen Energien und zur Erläuterung der hierbei zu berücksichtigenden Effekte wurde ein Wolfram-Einkristall mit (110)-Orientierung (Gitterkonstante  $a = 3.16\text{ }\text{Å}$ ) als Modellsystem für Übergangsmetalle gewählt und bei Photonenenergien von 265 eV, 1003 eV und 2010 eV mittels ARPES untersucht. Da in der ersten Einheitszelle von W(110) Gitter-Relaxationen auftreten [45], wird hier angenommen, dass die elektronische Struktur der Oberfläche in jene des Volumens nach einer Einheitszelle übergeht. Unter Verwendung der Photonenenergie-abhängigen mittleren freien Weglängen für Valenzbandelektronen [13] und des Lambert-Beerschen Gesetzes ergeben sich Anteile der elektronischen Struktur des Volumens in den Spektren von  $0.59 \pm 0.04$  (bei  $h\nu = 265\text{ eV}$ ),  $0.80 \pm 0.02$  (bei 1003 eV) und  $0.87 \pm 0.01$  (bei 2010 eV). Die Ungenauigkeit basiert hierbei auf dem Fehler der mittleren freien Weglänge.

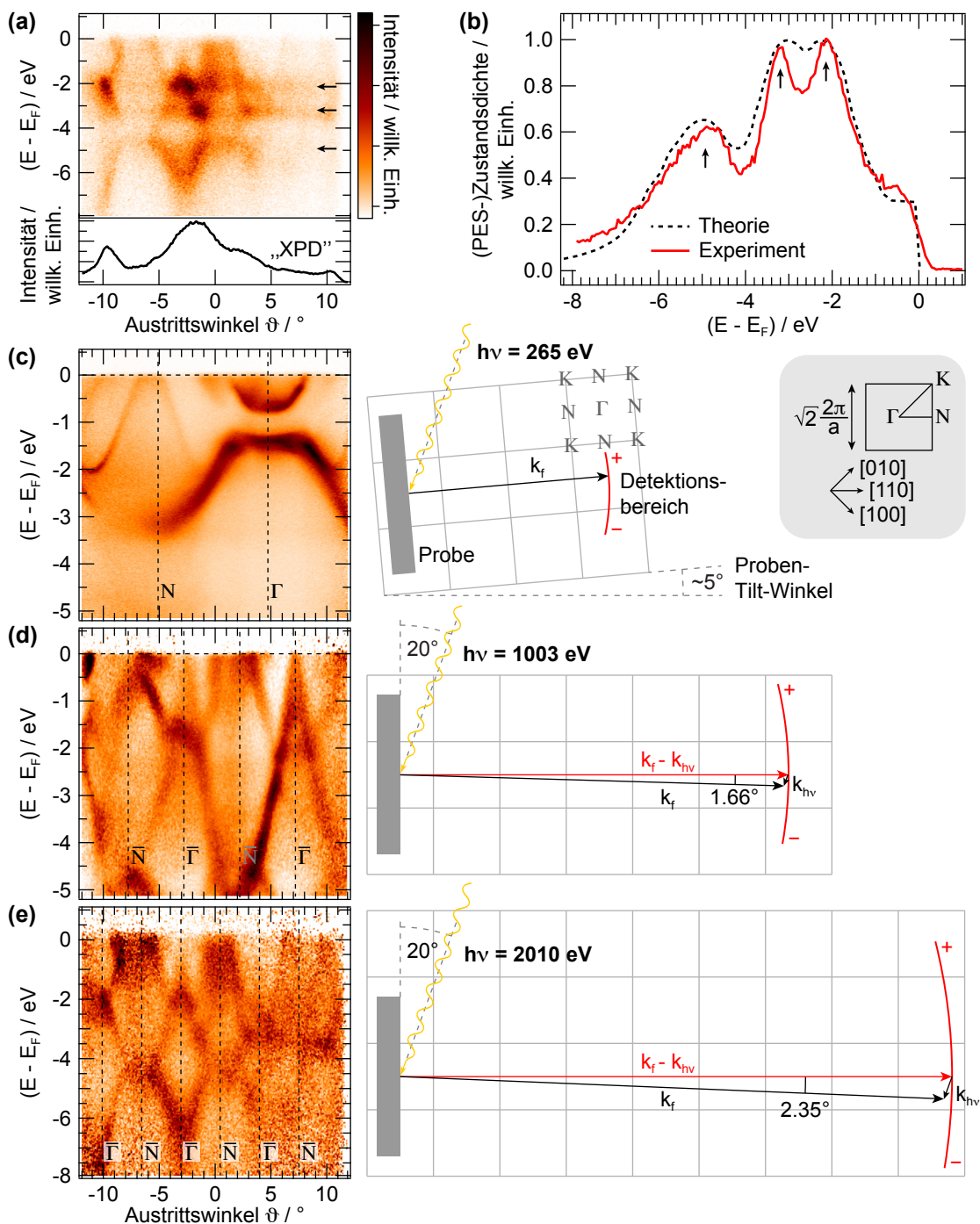
In dem in Abb. 2.11(a) dargestellten impuls aufgelösten Spektrum, das mit einer Photonenenergie von 2010 eV und bei einer Proben temperatur von 25 K gemessen wurde, deutet sich zum einen die Auswirkung der k-Verschmierung durch horizontale Streifen an, deren Maxima mit Pfeilen markiert sind. Zum anderen zeigt sich der XPD-Effekt durch eine winkelabhängige Intensitätsmodulation  $N(\vartheta)$ , die durch spaltenweise Integration unter dem ARPES-Messergebnis dargestellt und als „XPD“ gekennzeichnet ist. Um beide Effekte aus den Rohdaten zu entfernen und somit den Verlauf der Valenzbandstruktur besser sichtbar zu machen, werden folgende Normierungen der Rohdaten  $I_{\text{Exp}}(E, \vartheta)$  angewandt [46]:

$$N(\vartheta) = \int I_{\text{Exp}}(E, \vartheta) dE, \quad (2.27)$$

$$I(E, \vartheta) = I_{\text{Exp}}(E, \vartheta) / N(\vartheta), \quad (2.28)$$

$$N'(E) = \int I(E, \vartheta) d\vartheta, \quad (2.29)$$

$$I'(E, \vartheta) = I(E, \vartheta) / N'(E), \quad (2.30)$$



**Abbildung 2.11:** ARPES an der W(110)-Oberfläche mit drei verschiedenen Photonenenergien. (a) Messdaten bei einer Photonenenergie von 2010 eV, darunter die aufsummierte Intensität ( $T = 25$  K,  $\Delta E = 300$  meV). (b) Über einen Winkelbereich von  $\pm 7^\circ$  aufsummiertes Spektrum („PES-Zustandsdichte“) aus (a) verglichen mit einer theoretischen Zustandsdichte aus [44]. (c) ARPES-Messergebnis des  $\Gamma\bar{N}$ -Schnitts mit  $h\nu = 265$  eV ( $T = 30$  K,  $\Delta E = 100$  meV) und erweitertes Brillouin-Zonenschema zur Erläuterung der Experimentgeometrie. Der rote Kreisbogen ist der parallel gemessene Bereich bezogen auf die Anfangszustände, wobei sich „+“ und „-“ auf das Vorzeichen des Austrittswinkel beziehen. Die Probe wurde hierbei Richtung Lichtquelle gekippt. (d) Normiertes (siehe Text) impuls aufgelöstes Spektrum mit  $h\nu = 1003$  eV ( $T = 40$  K,  $\Delta E = 100$  meV). (e) Normiertes Spektrum aus (a).

wobei  $N'(E)$  die aus dem Spektrum ermittelte Matrixelement-gewichtete Zustandsdichte („PES-Zustandsdichte“) ist und  $I'(E, \vartheta)$  das normierte Spektrum darstellt. In Abb. 2.11(b) wird die über einen Winkelbereich von  $\pm 7^\circ$  (was bei einer Photonenenergie von 2010 eV dem Doppelten einer Brillouin-Zone entspricht) aufsummierte PES-Zustandsdichte (rote Kurve) inklusive der Pfeilmarkierungen aus (a) gezeigt und mit einer theoretischen Zustandsdichte aus [44] (schwarze Kurve) verglichen. Selbst bei einer Temperatur von 25 K führt die k-Verschmierung zu einer ausgeprägten Struktur in der PES-Zustandsdichte, die gut mit der theoretischen Zustandsdichte übereinstimmt.

In Abb. 2.11(c) ist ein impuls aufgelöstes Spektrum gezeigt, das bei einer Photonenenergie von 265 eV gemessen wurde. Da bei dieser relativ kleinen Photonenenergie die k-Verschmierung und die XPD-Effekte vernachlässigt werden können, wurde hier nur  $I(E, \vartheta)$  dargestellt. Rechts neben dem Spektrum ist die Messung im erweiterten Brillouin-Zonenschema gezeigt, wobei  $\vec{k}_f$  den Impuls des gemessenen Endzustands für Photoelektronen vom  $\Gamma$ -Punkt darstellt und der rote Kreisbogen die vom Detektor parallel erfassten Elektronen mit dem Anfangszustand  $\vec{k}_i$ . Die Probe wurde hierbei leicht zur einfallenden Strahlung hin gekippt, um die Hochsymmetriepunkte  $\Gamma$  und N auf einem Detektorbild erfassen zu können. Die Austrittswinkel der Elektronen vom  $\Gamma$ - und vom berechneten N-Punkt ( $\overline{\Gamma N} = \sqrt{2}\pi/a$ ) sind als gestrichelte Linien im Spektrum dargestellt.

Bei höheren kinetischen Energien ( $E_{\text{kin}} > 500$  eV) muss nach [43] der Photonenimpuls  $\vec{k}_{\text{ph}}$  mit  $|\vec{k}_{\text{ph}}| = 2\pi/\lambda = 0.000507 \cdot h\nu(\text{eV}) [\text{\AA}^{-1}]$  bei der Impulserhaltung des Wellenvektors berücksichtigt werden:

$$\vec{k}_i = (\vec{k}_f - \vec{k}_{\text{ph}}) - \vec{g}_{hkl}, \quad (2.31)$$

wobei  $\vec{k}_i$  der Wellenvektor des Anfangszustands und  $\vec{k}_f$  der des Endzustands ist und  $\vec{g}_{hkl}$  der zum Übergang gehörige reziproke Gittervektor. Die Abb. 2.11(d) und (e) zeigen die mittels Formel 2.30 normierten impuls aufgelösten Spektren für Photonenenergien von 1003 eV bzw. 2010 eV. Ergänzend sind die dazugehörigen Brillouin-Zonenschemata dargestellt. Die Rohdaten von Abb. 2.11(e) sind in Abb. 2.11(a) gezeigt. Durch den Photonenimpuls ändert sich der Austrittswinkel von Photoelektronen des  $\Gamma$ -Punkts der ersten Brillouin-Zone um  $-1.66^\circ$  bei einer Photonenenergie von 1003 eV ( $|\vec{k}_{\text{ph}}| = 0.51 \text{\AA}^{-1}$ ) und um  $-2.35^\circ$  bei einer Energie von 2010 eV ( $|\vec{k}_{\text{ph}}| = 1.02 \text{\AA}^{-1}$ ). Dass die so berechneten Austrittswinkel der Elektronen des  $\Gamma$ -Punkts leicht von den gemessenen und im Spektrum markierten  $\Gamma$ -Punkten abweichen, kann durch eine leichte Fehl Ausrichtung des Proben-Tilts (Drehung entlang des Austrittswinkels  $\vartheta$ ) begründet werden. Wie durch die roten Kreisbögen in den erweiterten Brillouin-Zonenschemata skizziert, erstrecken sich die gemessenen Spektren annähernd parallel zum  $\overline{\Gamma N}$ -Schnitt, wobei keiner der Hochsymmetriepunkte direkt berührt wird und somit die Symmetriemarkierungen in den Spektren mit  $\overline{\Gamma}$  und  $\overline{N}$  bezeichnet sind.

Die hier gezeigten ARPES-Messergebnisse weisen alle die ausgeprägte Bandstruktur von W(110) auf und zeigen zum einen, dass schon zum Zeitpunkt der Arbeit impuls aufgelöste Messungen mit kleinen kinetischen Energien der Photoelektronen und einer Energieauflösung besser als 100 meV durchgeführt werden konnten. Zum anderen waren auch deutlich tiefsensitivere ( $> 5$  nm) Messungen mit hohen kinetischen Energien bei einer Energieauflösung von 100 meV bis 300 meV möglich. Im Hinblick auf Fertigstellung des P04-Strahlrohrs wird sich besonders die Statistik der Spektren, aber auch die Energieauflösung deutlich verbessern lassen.

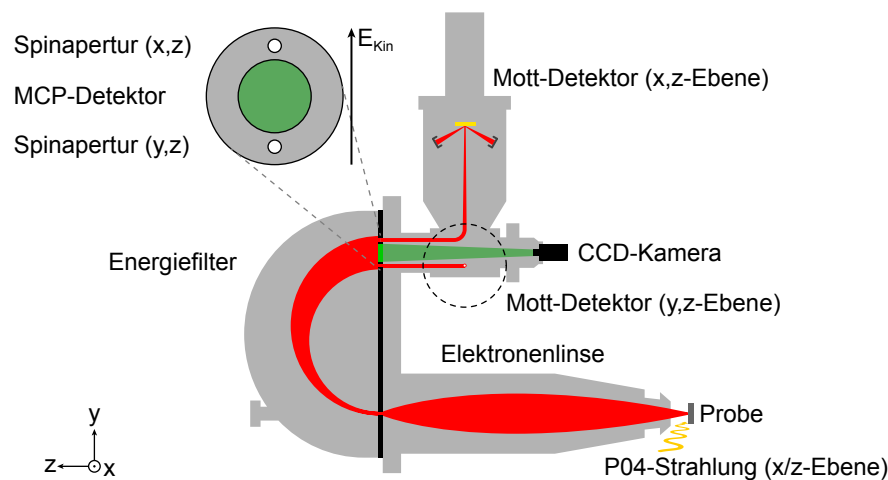
### Spinauflösende Messungen und Charakterisierung des Spindetektors

Die ASPHERE-III-Experimentierstation besitzt neben dem winkelauflösenden MPC/CCD-Detektor ein Spindetektionssystem bestehend aus zwei 2D-Spindetektoren zur Bestimmung der räumlichen Ausrichtung des Elektronenspins. Wie in Abb. 2.12 dargestellt, messen die drei Detektoren Elektronen mit verschiedenen kinetischen Energien und können daher parallel betrieben werden. So ist es möglich, Proben erst mittels XPS oder ARPES zu justieren und zu charakterisieren und anschließend direkt, ohne geometrische Änderungen am experimentellen Aufbau vornehmen zu müssen, detaillierte spinauflösende Messungen bei gleichzeitiger hochauflösender Messung mithilfe des MCP-Detektors durchzuführen. Um das Verhältnis von Energie- und Winkelauflösung zur Zählrate zu variieren, können verschiedene Spinaperturen (vergrößerter Ausschnitt in Abb. 2.12) gewählt werden. Der durch die Apertur selektierte Elektronenstrahl wird in der Spinttransferlinse auf eine kinetische Energie von 500 eV beschleunigt, dann um  $90^\circ$  abgelenkt und auf 3 keV weiter beschleunigt. Die eigentliche Spindetektion findet anschließend in einem Mott-Polarimeter statt, das auf dem „Rice-University“-Design von Dunning [47] basiert. Bei dem Mott-Streuprozess werden die Elektronen auf 25 keV beschleunigt, an einer Goldfolie in einer  $120^\circ$ -Geometrie gestreut und von vier Channeltrons detektiert, wie in Kap. 2.1 näher erläutert wurde. Um die Effizienz des Experiments zu erhöhen, wird an den Channeltrons eine zusätzliche Spannung  $U_{\text{Front}}$  angelegt, um neben den elastisch auch einige inelastisch gestreute Elektronen zu detektieren. Ein Nachteil hierbei ist allerdings, dass bei größerem inelastischen Energiefenster die effektive Sherman-Funktion und damit die Empfindlichkeit des Detektors abnimmt. Das Spindetektionssystem ist mit zwei Mott-Detektoren ausgestattet, die den Elektronenspin jeweils in zwei Raumrichtungen detektieren können. Die beiden Einheiten sind rechtwinklig zueinander angeordnet, so dass in Kombination Spinausrichtungen in allen drei Raumrichtungen gemessen werden können.

Ein wesentlicher Parameter des Spindetektionssystems ist seine effektive Sherman-Funktion  $S_{\text{eff}}$ , mit der aus einer gemessenen spininduzierten Asymmetrie der Channeltronintensitäten die eigentliche Polarisierung der Photoelektronen bestimmt werden kann. Zur Bestimmung von  $S_{\text{eff}}$  wurde die Asymmetriefunktion von Photoelektronen eines Referenzexperiments mit bekannter Polarisierung gemessen, welches im Folgenden beschrieben wird. Hierfür eignet sich die auf dem Fano-Effekt basierte Erzeugung von hochgradig spinpolarisierten Photoelektronen aus magnetisch unpolarisierten Atomen durch zirkular polarisierte Röntgenstrahlung [48]. Wie in Kap. 2.2 für den XMCD erläutert, wechselwirkt der Drehimpuls des Photons zwar nicht direkt mit dem Spin des Photoelektrons, kann diesen aber indirekt über die Spin-Bahn-Wechselwirkung beeinflussen. Als Elektronenquelle wurden die  $4f_{5/2}$ - und  $4f_{7/2}$ -Rumpfniveaus eines W(110)-Kristalls ausgewählt und mit einer Photonenenergie von 265 eV angeregt. Im Photoemissionsspektrum erhält man so zwei sehr intensive Emissionslinien, die gut voneinander getrennt sind und einen hohen entgegengesetzten Polarisationsgrad aufweisen. Nach [49] zeigt die  $4f_{5/2}$ -Linie des freien Wolframatoms bei Anregung durch zirkular polarisierte Strahlung von 265 eV eine theoretische Polarisierung von  $59 \pm 1\%$  parallel zur Strahlung. Das Polarisationsverhältnis zwischen  $f_{7/2}$  und  $f_{5/2}$  beträgt theoretisch -3:4 [50].

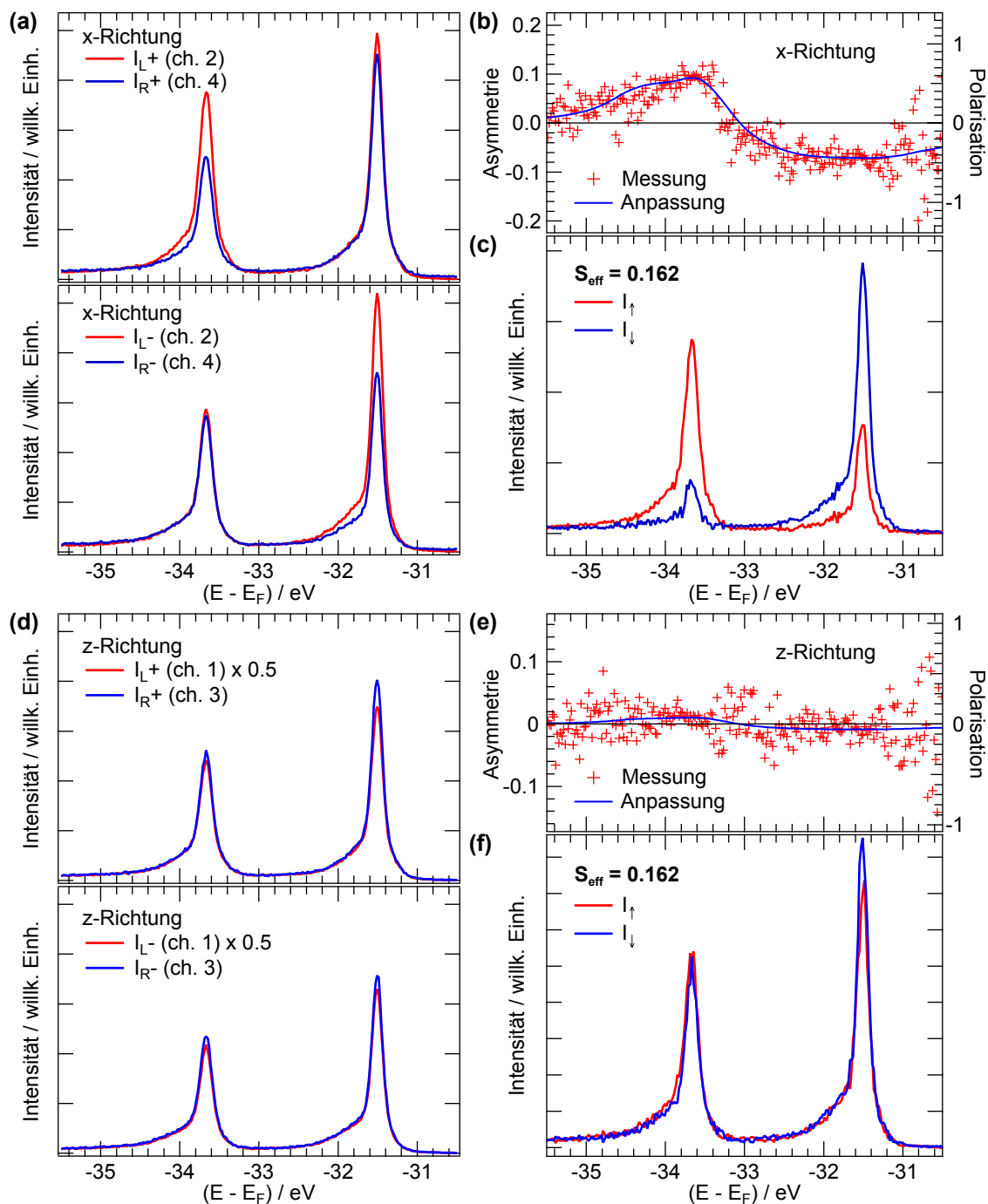
Zur Bestimmung der Asymmetriefunktion wurde der Ansatz von Formel 2.11 gewählt, um durch Geometrieumkehrung unterschiedliche Channeltroneffizienzen zu kompen-





**Abbildung 2.12:** Schematische Seitenansicht eines Photoelektronenstrahls im winkelauflösenden Halbkugelanalysator mit 3D-Spindetektor. Kleinere kinetische Energien werden auf die Apertur des y,z-Mott-Detektors, mittlere auf den bildgebenden MCP-Detektor und höhere auf die Apertur des x,z-Mott-Detektors abgebildet.

sieren. Das Experiment wurde daher jeweils mit links- und rechts-zirkular polarisierter Strahlung durchgeführt. Die Strahlung fiel hierbei in der x/z-Ebene des Spindetektors (siehe Koordinationssystem in Abb. 2.12) unter einem Winkel von  $20^\circ$  zur x-Achse auf die Probe. Da der Drehimpuls des Photons parallel bzw. antiparallel zur Ausbreitungsrichtung der Strahlung ausgerichtet ist und somit eine x- und eine z-Spinkomponente der Photoelektronen erwartet wird, wurde der x,z-Spindetektor verwendet. Die parallele Messung mittels des y,z-Spindetektors war aufgrund eines technischen Defekts nicht möglich. Die Rohdaten dieser Messung für links- bzw. rechts-zirkular polarisierte Strahlung sind in der Abb. 2.13(a) für die x-Komponente und in (d) für die z-Komponente gezeigt. Hierbei sind die Intensitäten  $I$  nach Detektoren, markiert durch die Streuung am Au-Target nach links „L“ bzw. rechts „R“ (vgl. Abb. 2.3), und nach Drehrichtung der Polarisierung der Strahlung (+/-) aufgeteilt. Da das Channeltron „ch. 1“ deutlich höhere Zählraten aufwies, wurde zur besseren Vergleichbarkeit dessen Intensität in der Abbildung halbiert. Um aus den Rohdaten die spinaufgelösten Spektren abzuleiten und die effektive Sherman-Funktion des Spindetektors zu bestimmen, wurden folgende Schritte durchgeführt: Mittels Formel 2.11 wurden aus den Rohdaten die Asymmetriefunktionen bestimmt und in Abb. 2.13(b) und (e) dargestellt. Um eine Anpassungskurve für diese experimentellen Asymmetriefunktionen zu erhalten, wurde zunächst die Gesamtintensität aus allen Spektren berechnet und beide  $4f$ -Niveaus mit jeweils zwei Gauß-verbreiterten Doniach-Šunjić-geformten Profilen angenähert. Aus den so erhaltenen  $f_{7/2}$ - und  $f_{5/2}$ -Kurven wurde unter Berücksichtigung des oben genannten Polarisationsverhältnisses von  $-3:4$  und dem  $f_{5/2}$ -Polarisationsgrad von  $59 \pm 1\%$  eine halbtheoretische Polarisationsfunktion erstellt. Unter Berücksichtigung der Projektion des Photoelektronenspins auf die x- und z-Achse wurde diese Polarisationsfunktion an die gemessenen Asymmetriefunktionen angepasst, wobei der Skalierungsfaktor zwischen Asymmetrie und Polarisierung die effektive Sherman-Funktion darstellt. Die Anpassung wurde hierbei jeweils mit der



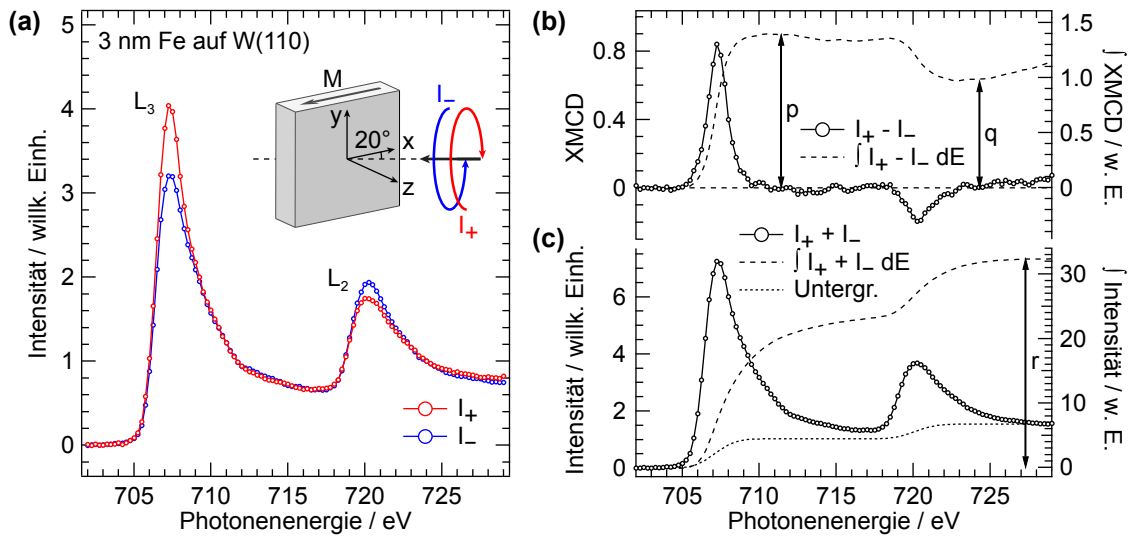
**Abbildung 2.13:** (a),(d) Rohdaten der spinaufgelösten W-4f-Rumpfniveauspektren angeregt mit rechts- bzw. links-zirkular polarisierter Strahlung. (b),(e) Die aus (a) und (d) resultierenden Asymmetriefunktionen. (c),(f) Abgeleitete spinaufgelöste Spektren resultierend aus den Messdaten aus (a) und (d) ( $T = 28 \text{ K}$ ,  $E_P = 20 \text{ eV}$ , Spinapertur II (2 mm in  $E_{\text{kin}}$ -Richtung),  $U_{\text{Front}} = 400 \text{ eV}$ , Analysatorspalt: 0.8 mm,  $\Delta E = 100 \text{ meV}$ , Aufnahmedauer (a) + (b): 3 Std.).

Gewichtung  $\sqrt{I_L + I_R}$  vorgenommen. Unter der Annahme, dass der Photoelektronenspin parallel zur Strahlung ausgerichtet ist, ergeben sich mit  $S_{\text{eff},x} = 0.172$  und  $S_{\text{eff},z} = 0.054$  stark unterschiedliche effektive Sherman-Funktionen. Aufgrund der Rotationssymmetrie des Mott-Detektors ist eine solche Abweichung nicht erklärbar. Nimmt man hingegen an, dass  $S_{\text{eff},x} = S_{\text{eff},z} = S_{\text{eff}}$  ist und lässt eine variable Ausrichtung des Photoelektronenspins bei der Anpassung zu, so ergibt sich  $S_{\text{eff}} = 0.162 \pm 0.010$ . Die Ungenauigkeit wurde hierbei mittels der Differenz zwischen  $S_{\text{eff},x}$  und  $S_{\text{eff}}$  abgeschätzt. Allerdings resultiert aus dieser Annahme eine Rotation des gemessenen Spins um  $13.4^\circ$  hin zur x-Achse. Solch eine räumliche Rotation des Spins aus der Richtung des einstrahlenden Photons hinaus wurde schon in anderen Experimenten mit mehrdimensionaler Spinauflösung beobachtet. Erklären lässt sich dieses Phänomen durch Interferenzeffekte zwischen energetisch überlappenden Spinzuständen verschiedener Orientierung [51, 52]. Die Bestimmung einer hieraus resultierenden möglichen y-Spinkomponente wäre daher von Interesse, konnte aber aufgrund des defekten y,z-Detektors nicht durchgeführt werden. Theoretisch nimmt die Sherman-Funktion bei  $120^\circ$ -Streuung und ausschließlicher Betrachtung der elastisch gestreuten Elektronen einen Wert von 0.312 an [53]. Zur Steigerung der Effizienz wurden hier allerdings auch inelastisch gestreute Elektronen mit Energieverlusten bis 400 eV detektiert, was zu einer Abnahme der Sherman-Funktion führt. Bei einem Mott-Detektor mit gleicher Geometrie, allerdings mit Th-Target, nimmt die Sherman-Funktion (theoretisches Maximum: 0.374) bei einer inelastischen Fensterbreite von 400 V um 39% ab [47]. Übertragen auf ein Au-Target ergibt sich so eine Sherman-Funktion von 0.190 und somit ein etwas höherer Wert als der hier gemessene.

Mittels der Gesamtintensität, der experimentellen Asymmetriefunktionen und der effektiven Sherman-Funktion  $S_{\text{eff}} = 0.162 \pm 0.010$  wurden mit Formel 2.13 und Formel 2.14 die nach Spinausrichtung separierten Photoemissionsspektren der  $W$ -4f-Niveaus berechnet und in Abb. 2.13(c) und (f) für die x- bzw. z-Komponente dargestellt. Hierbei zeigt sich die erwartete ausgeprägte Spinpolarisation der Photoelektronen in x-Richtung und eine deutlich schwächere in z-Richtung. Beide Komponenten der Spinpolarisation drehen sich, wie durch den Fano-Effekt vorhergesagt, zwischen den betrachteten 4f-Niveaus um.

### Messung der Röntgenabsorption und des zirkularen magnetischen Dichroismus

Um die magnetischen Eigenschaften von Materialien, wie beispielsweise dem ferromagnetischen Metall Fe oder dem komplexen Übergangsmetalloxid  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , zu untersuchen, eignen sich XAS-Messungen mit links- und rechts-zirkular polarisierter Strahlung. Die Analyse des dabei potentiell auftretenden XMCD-Kontrasts liefert Informationen über das elementspezifische magnetische Moment und dessen Komponenten (siehe Kap. 2.2). Um mittels der Kombination aus dem Strahlrohr P04 und der Experimentierstation ASPHERE III solche XAS-Messungen durchführen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Steuersoftware von ASPHERE III um ein Modul zur Überwachung des P04-Strahlrohrs und zur Steuerung von dessen Monochromator programmiert. Dieses Modul ermöglicht es, die Photonenenergie in verschiedenen Energiebereichen schrittweise zu variieren und somit mittels dem ASPHERE-III-Aufbau XAS-Spektren zu akquirieren. Darauf aufbauend ermöglicht die variable Polarisation des Strahlrohrs XAS-Messungen, die XMCD-Kontrast aufweisen und somit ergänzend oder vorbereitend für spinauflösende (AR)PES-Messungen durchgeführt werden können. So ist es z. B. möglich,



**Abbildung 2.14:** XAS und XMCD der  $L_{3,2}$ -Absorptionskanten von 3 nm Fe auf W(110) in magnetischer Remanenz. **(a)** XAS-Spektren gemessen im PEY-Modus mit rechts- bzw. linkszirkular polarisierter Röntgenstrahlung. Der Einsatz zeigt die Messgeometrie mit dem Elektronenanalysator in  $z$ -Richtung. **(b),(c)** XMCD-Kontrast und aufsummiertes Spektrum der Spektren aus (a) inklusive der jeweiligen Integration. Die gepunktete Linie in (c) stellt einen Zwei-Stufen-Untergrund dar, der vor dem Integrieren abgezogen wurde. (PEY:  $E_{\text{kin}} = 30$  eV,  $E_p = 50$  eV,  $\Delta E = 250$  meV,  $T = 30$  K, Magnetisierung bei  $T = 70 \pm 30$  K, Aufnahmedauer: 1 Std.)

die Magnetisierung einer Probe mittels der Bestimmung des XMCD-Kontrasts *in situ* zu überprüfen und anschließend ohne Veränderungen der Messgeometrie eine zeitintensive spinauflösende Messung durchzuführen. Der ASPHERE-III-Aufbau unterstützt bei XAS-Messungen sowohl den TEY- als auch parallel dazu den AEY- bzw. PEY-Detektionsmodus. Das TEY-Signal wird hierbei von einem Picoamperemeter (Keithley 6485) aufgenommen, das den zur Probe fließenden Kompensationsstrom der ausgelösten Elektronen misst. Das AEY- bzw. PEY-Signal kann zeitgleich vom Elektronenanalysator in einem maximalen Energiefenster von ca. 10 eV um eine vor der Messung festgelegte kinetische Energie detektiert werden.

Zur Demonstration von XAS-Messungen, die XMCD-Kontrast aufweisen, wurde die Magnetisierung eines dünnen Eisenfilms auf einem Wolframkristall untersucht. Mittels des in der Messkammer befindlichen Elektronenstrahlverdampfers wurde hierfür ein 3 nm dicker Eisenfilm auf der zuvor präparierten W(110)-Oberfläche deponiert und dann zur Rekonstruktion und Glättung des Films in der Präparationskammer auf ca. 500 °C erhitzt. Die Probe wurde dann auf 30 K abgekühlt und zur Magnetisierung durch einen Permanentmagneten (400 mT) entlang der in Abb. 2.14(a) definierten  $x$ -Achse in die Präparationskammer gebracht. Obwohl die hierfür verwendete Transferstange durch den Kryostaten vorgekühlt wurde, kann eine Probenerwärmung während des Magnetisierens nicht ausgeschlossen werden, weswegen eine Magnetisierungstemperatur von  $70 \pm 30$  K angenommen wird. Die XAS-Messungen wurden anschließend in magnetischer Remanenz bei einer Probentemperatur von 30 K in der in Abb. 2.14(a) gezeigten Geometrie durchgeführt. Die Aufnahmedauer betrug eine Stunde.

In Abb. 2.14(a) sind die XAS-Messergebnisse der Fe- $L_{3,2}$ -Kanten für rechts- bzw. links-

zirkular polarisierter Strahlung gezeigt. Zur Normierung beider Spektren wurden der Bereich vor der  $L_3$ -Kante auf Null und die Intensität zwischen den beiden Kanten auf ein gleiches Niveau gesetzt. Deutlich zu erkennen ist bei rechts-zirkular polarisierter Strahlung die erhöhte Intensität der  $L_3$ -Kante und die reduzierte Intensität der  $L_2$ -Kante. Da nach den Ausführungen in Kap. 2.2 die Intensität der Elektronenausbeute proportional zum Röntgenabsorptionskoeffizienten ist, kann mithilfe der Formel 2.18 der XMCD-Kontrast aus der Differenz beider Spektren bestimmt werden. Wie in Abb. 2.14(b) dargestellt ist, weist dieser die zwei dominanten Asymmetrien der  $L_{3,2}$ -Kanten auf. Bis auf einen leichten Anstieg bei höheren Photonenenergien ist darüber hinaus kein XMCD-Kontrast zu erkennen. Um im Folgenden die Summenregeln anzuwenden, ist zusätzlich der integrierte XMCD-Kontrast dargestellt und hierbei die Fläche unter der  $L_3$ - ( $L_2$ -)Kante durch „p“ („p“-„q“) markiert. Zur Bestimmung des Untergrund-korrigierten Gesamtspektrums wurde zunächst, wie in Abb. 2.14(c) gezeigt, die Summe beider Spektren gebildet. Hieran wurde eine Zwei-Stufen-Funktion angepasst, die den Anstieg des Absorptionskoeffizienten hinter den Absorptionskanten repräsentiert. Bei dieser Funktion befindet sich je eine Stufenfunktion bei den Photonenenergien der  $L_{3,2}$ -Maxima. Die Stufenhöhe bei der  $L_3$ - ( $L_2$ -)Kante wurde entsprechend der Entartung ( $2j + 1$ ) auf  $2/3$  ( $1/3$ ) des Intensitätswertes hinter der  $L_2$ -Kante gesetzt. Danach wurden beide Stufenkanten mit einer Gauss-Kurve mit der Breite der Energieauflösung  $\Delta E = 250$  meV gefaltet. Nach Abzug des so erhaltenen Zwei-Stufen-Untergrunds wurde das Integral der Gesamtintensität gebildet und bei Markierung „r“ abgelesen.

Mithilfe der Summenregeln und der Besetzungszahl der Fe-3d-Zustände  $n_{3d} = 6.61$  [54, 55] lassen sich nun die Komponenten des magnetischen Moments bestimmen, wobei die Projektion der Strahlung auf die zur Magnetisierung parallele x-Achse beachtet werden muss. Setzt man die Werte bei p, q und r in Formel 2.24 ein, so ergibt sich der Spinanteil des magnetischen Moments zu  $m_{\text{spin}} = 0.47 \pm 0.15 \mu_{\text{Bohr}}$  pro Atom. Der orbitale Anteil, berechnet nach Formel 2.25, beträgt  $m_{\text{orb}} = 0.14 \pm 0.08 \mu_{\text{Bohr}}$  pro Atom. Der Fehler ergibt sich hierbei durch die Abweichung der magnetischen Momente durch eine alternative Normierung, bei der die XAS-Intensitäten in Abb. 2.14(a) bei einer Photonenenergie von 728 eV aneinander angepasst wurden. Vergleicht man diese Werte mit einer XMCD-Studie [54] von 5 nm bis 7 nm dicken Fe-Filmen, bei denen die magnetischen Momente durch XAS-Messungen im Transmissionsmodus und in der Sättigungsmagnetisierung zu  $m_{\text{spin}} = 1.98 \mu_{\text{Bohr}}$  pro Atom und  $m_{\text{orb}} = 0.085 \mu_{\text{Bohr}}$  pro Atom bestimmt wurden, so fällt auf, dass die Spinkomponente der hier durchgeführten Messungen deutlich kleiner ausfällt. Die orbitale Komponente ist hingegen fast doppelt so groß, wobei der Vergleichswert im angegebenen Fehlerintervall liegt. Das im Vergleich zur Literatur kleinere Spinmoment kann auf die Reduktion des remanenten magnetischen Moments im Vergleich zur Sättigung im externen Magnetfeld zurückgeführt werden.

Die hier vorgestellten XAS-Messresultate mit XMCD-Kontrast zeigen, dass mittels der Experimentierstation ASPHERE III in Kombination mit dem Strahlrohr P04 binnen einer Stunde eine ferromagnetische Probe hinsichtlich ihrer Magnetisierung und des elementspezifischen magnetischen Moments inklusive dessen Komponenten charakterisiert werden kann. Nach solch einer erfolgreichen Untersuchung könnte nun z. B. eine sehr zeitintensive spinauflösende ARPES-Messung des Valenzbandes folgen.

## Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie mittels PES und XAS die elektronischen Struktur von beispielsweise komplexen Übergangsmetalloxiden, dünner metallischer Filme oder Volumenkristallen mit Modellcharakter untersucht werden kann. Hierbei wurde demonstriert, wie durch die Kombination von dem Strahlrohr P04 und der Experimentierstation ASPHERE III mehrere röntgenspektroskopische Untersuchungsmethoden, die unterschiedliche Informationen hervorbringen, kombiniert werden können. So kann z. B. die impuls aufgelöste elektronische Struktur mit hoher Volumensensitivität mittels ARPES mit hohen kinetischen Energien studiert werden. Zusätzlich kann durch den Einsatz eines Spindetektors am Elektronenspektrometer die Spinpolarisation der Photoelektronen und somit die spinaufgelöste elektronische Struktur von Proben gemessen werden. Weiter wurde gezeigt, wie mittels XAS und darin enthaltenem XMCD-Kontrast das elementspezifische magnetische Moment und dessen Spin- und orbitale Komponente bestimmt werden können. Durch die Vielseitigkeit von P04 und ASPHERE III eignet sich die Kombination von beidem hervorragend um Materialien zu studieren, in denen starke Wechselwirkungen zwischen den Elektronen untereinander, aber auch mit dem Gitter, der Spinorientierung oder der orbitalen Besetzung auftreten.

## 3 Materialien

Zur Fertigung von mikroelektronischen Bauteilen werden meist eine Vielzahl von Materialien mit verschiedenen elektronischen und magnetischen Eigenschaften eingesetzt. Da sich beim Zusammenfügen unterschiedlicher Materialien ihre physikalischen Eigenschaften verändern können, befasst sich diese Arbeit mit röntgenspektroskopischen Untersuchungsmethoden, mittels derer man technologisch relevante Kompositsysteme und deren Grenzflächen studieren kann. Hierfür wurden verschiedene Modellsysteme hergestellt, die neben einfach aufgebauten isolierenden Materialien und Metallen auch komplexe ferroelektrische oder magnetische Metalloxide enthalten. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Probengeometrien bestehen aus vertikalen Multi-Schichtsystemen, die auf unterschiedlichen Substraten aufgebracht sind. Hierbei variierten je nach Bedarf die Schichtdicken von mehreren  $100\ \mu\text{m}$  bis hin in den unteren nm-Bereich. Bei allen Proben wurde ein Fokus auf die Möglichkeit der *In-operando*-Modifikation während der Spektroskopie gelegt. So ermöglichen z. B. einige Proben, bestehend aus zwei durch einen Isolator voneinander getrennte Elektroden, Spektroskopie bei extern erzeugtem variablen elektrischen Feld durchzuführen.

Dieses Kapitel beginnt mit der Beschreibung der unterschiedlichen Dünnschichtdepositionsverfahren, die zur Erstellung der hier untersuchten Proben angewendet wurden. Darauf folgt eine Darstellung der verschiedenen eingesetzten Materialien: Hier wird zuerst auf Dielektrika eingegangen und auf ihr Verhalten im elektrischen Feld unter Strahlungseinfluss, wie er bei der Anwendung röntgenspektroskopischer Untersuchungsmethoden auftritt. Anschließend werden komplexere Ferroelektrika gefolgt von magnetischen Manganaten und den hierfür wichtigsten magnetischen Wechselwirkungen beschrieben. Das Kapitel schließt mit einer kurzen Beschreibung der verschiedenen eingesetzten Elektrodenmaterialien und den damit in Verbindung stehenden chemischen Markern. Auf die Erstellung der in dieser Arbeit verwendeten Proben wird in den folgenden, entsprechenden Kapiteln detailliert eingegangen.

### 3.1 Dünnschichtdepositionsverfahren

Da die elektronischen Eigenschaften von Grenzflächen maßgeblich die Funktionalität von Schichtsystemen, wie sie beispielsweise in der Mikroelektronik eingesetzt werden, beeinflussen, sind die Materialreinheit, gerade an der Grenzfläche, und die räumliche Ordnung bis auf atomare Ebene von entscheidender Bedeutung. Verunreinigungen oder Ablagerungen aus der Raumluft würden beim Depositionsprozess der einzelnen meist nur nm-dicken Schichten unweigerlich zu starker Beeinträchtigung bis hin zur Unbrauchbarkeit des Systems führen. Daher werden in der Dünnschichttechnologie verschiedene vakuumbasierte Beschichtungsverfahren verwendet. Im Folgenden werden zwei Depositionsverfahren vorgestellt, mittels derer die in dieser Arbeit verwendeten Schichtsysteme erstellt wurden. Es handelt sich hierbei um die Kathodenzerstäubung und die gepulste

Laserdeposition (PLD<sup>1</sup>). Beides sind Beschichtungsverfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung (*Physical vapour deposition*, PVD), bei der mittels physikalischer Prozesse der abzuscheidende Werkstoff in die Gasphase übergeht und anschließend auf dem zu beschichtenden Substrat abgelagert wird.

### Kathodenzerstäubung

Bei der Kathodenzerstäubung („Sputtern“) wird ein Festkörper, auch Target genannt, mit Ionen hoher kinetischer Energie beschossen, wodurch Atome der Targetoberfläche in die Gasphase übergehen und auf einem in der Nähe befindlichem Substrat kondensieren. Dabei muss der Gasdruck in der Prozesskammer möglichst gering sein, damit die herausgeschlagenen Targetatome ohne Stöße mit dem Restgas das Substrat erreichen können.

Der einfachste Aufbau einer Zerstäubungsanlage besteht aus einer Vakuumanlage, in der sich zwei planparallele Elektroden befinden, zwischen denen eine konstante elektrische Spannung von einigen hundert Volt anliegt und sich das Arbeitsgas befindet, das meist aus einem inerten Edelgas wie Argon besteht. Das Arbeitsgas wird teilweise durch die anliegende Spannung ionisiert und bildet ein Plasma. Aus diesem Plasma heraus trifft nun ein dauerhafter Strom von Gasionen auf das Target, welches die Kathode darstellt. Durch den Impulsübertrag der Gasionen auf die Targetoberfläche kommt es zu dessen Zerstäubung. Die ausgeschlagenen Targetatome durchwandern das Plasma und lagern sich als dünner Film auf der Substratelektrode bzw. Anode ab. Dieses Verfahren der Gleichstromkathodenzerstäubung (*directed current (DC) sputtering*) eignet sich allerdings nur für elektrisch leitfähige Targetmaterialien und Substrate wie z. B. Metalle. Bei der Verwendung von isolierenden Materialien häufen sich Ladungsträger an Target und Substrat an, was zur Verminderung des Ionenstroms und somit des Zerstäubungsprozesses führt und störende Blitzenladungen hervorrufen kann.

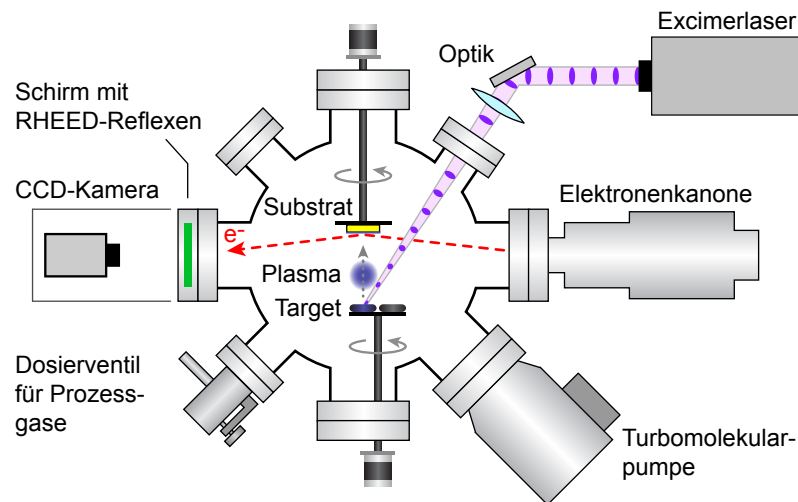
Um den oben beschriebenen Aufladungseffekten bei isolierenden Oberflächen entgegenzuwirken, verwendet man die Technik der Hochfrequenzkathodenzerstäubung (*radio frequency (RF) sputtering*). Hierbei wird ein hochfrequentes Wechselfeld im MHz-Bereich in der Vakuumanlage zur Erzeugung des Plasmas verwendet. Aufgrund ihres deutlich größeren Ladungs-zu-Masse-Verhältnisses können diesem nur die Elektronen des Arbeitsgases folgen. Dieses führt zu einer erhöhten Ionisationsrate des Arbeitsgases. Daher kann mit geringeren Drücken als bei der Gleichstromvariante dieselbe Depositionsrate erzielt werden. Zum anderen erzeugen die Elektronen bei geeigneter Geometrie am Target ein negatives Potential (*target self-bias voltage* [56]), welches wiederum die Arbeitsgasionen auf das Target beschleunigt und somit zur Kathodenzerstäubung führt. Dabei wirken die oszillierenden Elektronen den Aufladungseffekten am Target und Substrat entgegen, wodurch auch isolierendes Material auf das Substrat abgeschieden werden kann.

### Gepulste Laserdeposition

Die gepulste Laserdeposition ist ein thermisches Gasphasenabscheidungsverfahren, bei dem Material mithilfe eines intensiven Laserpulses von einem Targetmaterial auf ein Sub-

<sup>1</sup>*Pulsed laser deposition*, gepulste Laserdeposition





**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau einer Vakuumpumpe für gepulste Laserdeposition mit RHEED-System zur Analyse des Depositionsprozesses.

strat abgeschieden werden kann. Die PLD-Technik kann sich gegenüber anderen gängigen thermischen Evaporationsverfahren und der Kathodenzerstäubung durch den stöchiometrischen Materialtransfer abheben und ermöglicht Filmwachstum von komplexen Oxiden und anderen Multielementmaterialien [57]. Ein schematischer Aufbau einer PLD-Anlage ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Bei der gepulsten Laserdeposition wird ein UV-Laser mit Pulsdauern von wenigen Nanosekunden und einer Energiedichte von ungefähr  $1 \text{ J/cm}^2$  auf ein rotierendes Target fokussiert. Während des Auftreffens eines Laserpulses wird anfangs das Targetmaterial stark erhitzt, was zu einer überhitzten Schmelze der obersten Atomlagen führt. Durch den dabei entstehenden Druckgradienten wird Material vom Target weggeschleudert, welches dann unter anhaltendem Energieeintrag des Laserpulses ein Plasma bildet. Die restliche Energie des Laserpulses heizt die Plasmawolke weiter und beschleunigt diese vom Target weg. In diesem Plasma befinden sich neben neutralen auch ionisierte Atome und Moleküle, die untereinander und mit eingesetzten Prozessgasen wie z. B. Sauerstoff chemisch reagieren können. So entstehen Materialcluster, die schließlich auf dem Substrat zu einer dünnen Schicht kondensieren. Dabei können über die Substrattemperatur und dessen Oberflächenbeschaffenheit die Diffusionsprozesse innerhalb des kondensierten Films und des Substrats beeinflusst werden. Dadurch kann gezielt amorphes, polykristallines oder epitaktisch-monokristallines Schichtwachstum erzeugt werden oder sogar das Substrat mit Targetatomen dotiert werden. Das Schichtwachstum kann hierbei mittels Beugung hochenergetischer Elektronen (*Reflection high energy electron diffraction*, RHEED) direkt beobachtet und analysiert werden. Durch *in situ* wechselbare Targetmaterialien, angebracht auf einem rotierbaren Tisch, lassen sich auch komplexe Multilagensysteme erstellen, wobei die Schichtdicke der einzelnen Lagen mit atomarer Auflösung über die Anzahl der Pulse gesteuert wird.

## 3.2 Dielektrische Filme und Substrate

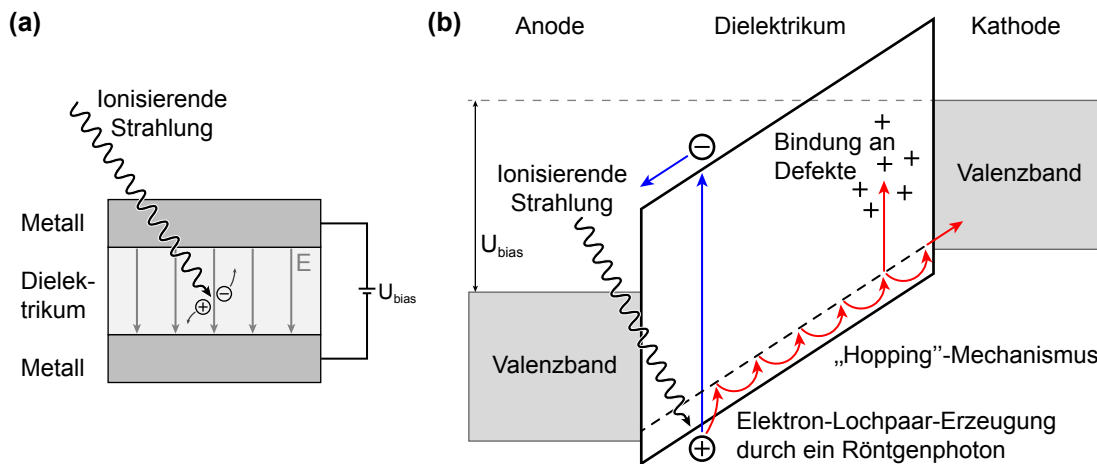
Dielektrika sind elektrisch nicht oder nur sehr schlecht leitende Materialien, die im elektrischen Feld polarisiert werden. Eines der bekanntesten Beispiele für den Einsatz dielektrischer Materialien stellt ein Kondensator dar, in den ein Dielektrikum eingebracht und so dessen Kapazität erhöht wird. Doch nicht nur hier, sondern in sämtlichen Bereichen der Elektronik wie Hochfrequenztechnik, Hochspannungstechnik oder Mikroelektronik spielen dielektrische Materialien eine wesentliche Rolle. So werden z. B. in Feldeffekttransistoren dielektrische Materialien wie  $\text{SiO}_2$  als Gate-Isolatoren eingesetzt.

Da ein Dielektrikum weder schwach gebundene noch freie Ladungsträger besitzt, die durch das Material driften könnten, werden unter Einwirkung eines elektrischen Feldes in ihm keine elektrischen Ladungen transportiert. Stattdessen kommt es zu einer elektrischen Polarisierung des Dielektrikums, wobei man hier zwischen unpolaren und polaren Dielektrika differenzieren kann. Unpolare Dielektrika weisen keine permanenten elektrischen Dipole auf und es kommt nur unter Einwirkung eines elektrischen Feldes zu einer (Verschiebungs-)Polarisierung des Materials. Hierbei verschieben sich im einfachsten Fall die Elektronen und Atomkerne gegeneinander und mit ihnen somit auch die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen. Auch bei Molekülen oder Materialien, die als Kristallgitter bestehend aus Ionen aufgebaut sind (Ionenkristalle), tritt eine solche Ladungsverschiebung auf. Polare Dielektrika beinhalten hingegen schon intrinsisch permanente Dipole, die aber meist aufgrund der thermischen Bewegung räumlich so verteilt sind, dass die Materialien nach außen hin elektrisch unpolarisiert sind. Die Subklasse der ferroelektrischen Materialien stellt hierbei eine Ausnahme dar und soll aufgrund ihrer für diese Arbeit besonderen Rolle später im Detail beschrieben werden. Werden polare Dielektrika in ein externes elektrisches Feld gebracht, so kommt es neben der Verschiebungspolarisierung zu einer Ausrichtung der intrinsischen Dipolmomente. Durch das Ausbilden der elektrischen Polarisierung vermindert sich das von außen angelegte Feld innerhalb des Dielektrikums.

In dieser Arbeit werden Dielektrika zum einen als monokristalline Substrate verwendet, die einen darauf aufgetragenen elektrisch isolierten Schichtsystemaufbau ermöglichen, und zum anderen in Form dünner Filme eingeschlossen von zwei metallischen Elektroden eingesetzt. Solch ein Schichtaufbau ermöglicht es, variable elektrische Felder *in operando* in dem Dielektrikum und an den Metall-Dielektrikum-Grenzflächen zu erzeugen, während zeitgleich röntgenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden. Je nach Art des Dielektrikums können durch das elektrische Feld dessen physikalische Eigenschaften maßgeblich verändert werden.

### Strahlungseinfluss auf Dielektrika im elektrischen Feld

In dieser Arbeit werden mittels Röntgenstrahlung dünne dielektrische Filme untersucht, die sich zwischen zwei metallischen Elektroden befinden (siehe Abb. 3.2(a)). Durch die Paarung von elektrischen Feldern und Röntgenstrahlung wird das Dielektrikum starker Belastung ausgesetzt, was im schlimmsten Fall zur Zerstörung der Struktur führen kann. Daher soll im Folgenden auf strahleninduzierte Schädigungen in Dielektrika und den dielektrischen Durchschlag eingegangen werden. Beim Durchtritt von Röntgenstrahlung durch Materie können durch Energieabgabe der Röntgenphotonen zwei grundlegende



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung von grundlegenden Strahlungseinflüssen im Metall-Dielektrikum-Metall-Schichtsystem mit externem elektrischen Potential  $U_{bias}$ . **(a)** Räumlicher Probenaufbau. **(b)** Darstellung im Bänderdiagramm nach [60].

Strahlenschäden auftreten: Gitterdefekte (*Displacement damage*) und Ionisationsschäden.

Gitterdefekte treten auf, wenn die abgegebene Energie ausreicht, um Bindungen im Gitter aufzubrechen und Atome von ihrem Gitterplatz fortzubewegen. So reicht beispielsweise in Si eine Energieabgabe von ungefähr 25 eV aus, um alle vier Bindungen eines Si-Ions aufzubrechen [58]. Wenn zeitgleich z. B. ein elektrisches Feld vorhanden ist, kann dieses Ion von seinem Gitterplatz entfernt werden. So entstehen als primäre Defekte Fehlstellen und Zwischengitteratome. Je nach Energie und Intensität der Röntgenstrahlung treten diese Schäden als einzelne Punkt-Defekte auf oder aber als Defekt-Cluster, in denen sich mehrere primäre Defekte nahe beieinander gebildet haben. Nach der Defekterzeugung können primäre Defekte durch das Material wandern, miteinander wechselwirken und so mitunter Fehlstellen-Paare oder komplexere Defekte bilden. Die so entstandenen Gitterdefekte können neue Energieniveaus in der Bandlücke des Dielektrikums erschaffen und dadurch dessen elektrische Eigenschaften je nach Konzentration verändern [59].

Ionisationsschäden können hingegen entstehen, wenn die Strahlung beim Durchtritt durch das dielektrische Medium Elektron-Loch-Paare erzeugt (siehe Abb. 3.2(a)). Hierfür müssen die Röntgenphotonen mehr Energie besitzen als die Bandlücke des Dielektrikums, um die Elektronen ins Leitungsband anzuheben, und mehr als die Ionisationsenergie, damit die Elektronen nach dem Anregen auch die im Gitter gebundenen Ionen verlassen können. So beträgt zum Beispiel in  $\text{SiO}_2$  die Bandlücke 8.1 eV bis 9.0 eV und die Ionisationsenergie etwa 18 eV [58, 60]. Beide genannten Energien werden beim Einsatz von Röntgenstrahlung weit überschritten. Die Anzahl der generierten Elektron-Loch-Paare ist hierbei proportional zur absorbierten Energie. Die so erzeugten freien Ladungsträger können nun von vorhandenen Defekten eingefangen werden, selbst Gitterdefekte oder Fehlstelle-Zwischengitteratom-Paare erzeugen und so die Defektdichte im Dielektrikum erhöhen. Bei Abwesenheit eines externen elektrischen Feldes rekombiniert ein Großteil der so generierten Ladungsträger direkt wieder miteinander. Befindet sich das Dielektrikum jedoch in einem elektrischen Feld, wie es in Abb. 3.2(b) skizziert ist, werden die ins Leitungsband angehobenen Elektronen innerhalb von einigen ps zur Anode getrieben

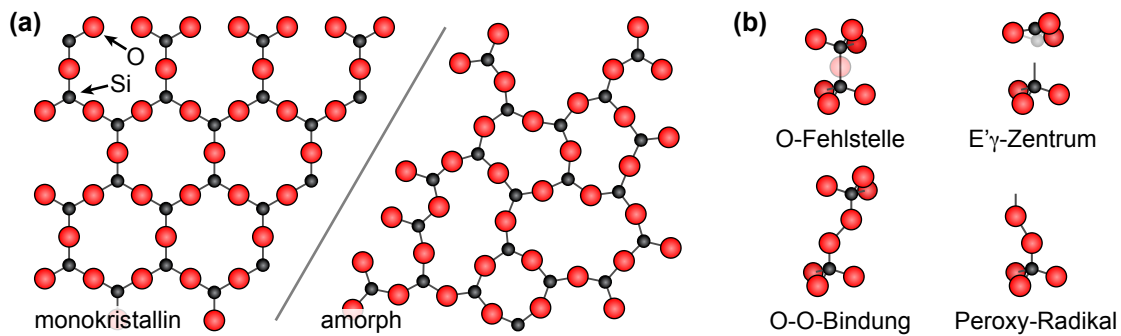
und können so das Dielektrikum verlassen. Deutlich langsamer hingegen wandern die generierten Löcher mittels eines „Hopping“-Mechanismus zwischen lokalisierten Defekten zur Kathode, wobei sie auf ihrem Weg von vorhandenen Defekten eingefangen werden und zur Erhöhung der Defektdichte beitragen können. Erreichen die Löcher die Elektrode, können sie das Dielektrikum verlassen und wie die Elektronen zum Stromfluss beitragen [60].

Neben den schon vorhandenen Defekten werden also durch die Wechselwirkung mit der Röntgenstrahlung weitere Defekte im Dielektrikum erzeugt, die dazu führen können, dass es zum dielektrischen Durchschlag kommt. Der dielektrische Durchschlag ist hierbei eine sprunghafte Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb des Dielektrikums, welcher meist eine irreversible Beeinträchtigung oder Zerstörung des Dielektrikums mit sich führt. Er kann hierbei instantan bei hinreichend großer Feldstärke zwischen den beiden Elektroden auftreten oder aber nach einer gewissen Zeit bei niedrigeren Feldstärken. Für den elektrischen Durchschlag werden im Dielektrikum freie Ladungsträger benötigt. Diese können entweder von einer der beiden Elektroden injiziert werden, z. B. mittels des Fowler-Nordheim-Tunneleffekts, bei dem die Potentialbarriere zwischen Elektrode und Dielektrikum durch das starke elektrische Feld verkippt ist und somit Ladungsträger in das Leitungsband des Dielektrikums tunneln können. Alternativ können sie, wie bereits beschrieben, durch röntgeninduzierte Photoionisation innerhalb des Dielektrikums erzeugt werden. Diese freien Ladungsträger (Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband) durchlaufen das Dielektrikum und gewinnen durch das elektrische Feld hinreichend viel Energie, um Bindungen aufzubrechen und so weitere Defekte („traps“) zu erzeugen. Durch Perkolation mehrerer solcher Defekte bilden sich Wege erhöhter Leitfähigkeit bzw. so genannte Filamente aus. Es kommt zu einer abrupten Entladung mit anschließender Schädigung der Kondensatorstruktur [61, 62].

Schädigungen durch Röntgenstrahlung und elektrische Feldeinwirkung an den in dieser Arbeit untersuchten Schichtstrukturen und insbesondere an den darin enthaltenen Dielektrika konnten durch folgende Maßnahmen reduziert werden: Zum einen wurden möglichst dicke dielektrische Filme mit wenig defektbezogenen Verunreinigungen eingesetzt, wobei je nach Fragestellung die Filmdicke oft durch die Informationstiefe der verwendeten Methode begrenzt war. Zum anderen wurden die verwendeten elektrischen Feldstärken so niedrig gewählt, dass die relevanten Effekte noch studiert werden konnten. Da die Wahrscheinlichkeit des dielektrischen Durchschlags mit der Fläche der Struktur zunimmt, wurde als weitere Maßnahme diese, beispielsweise durch strukturierte kleine Elektroden, reduziert.

## Siliziumdioxid

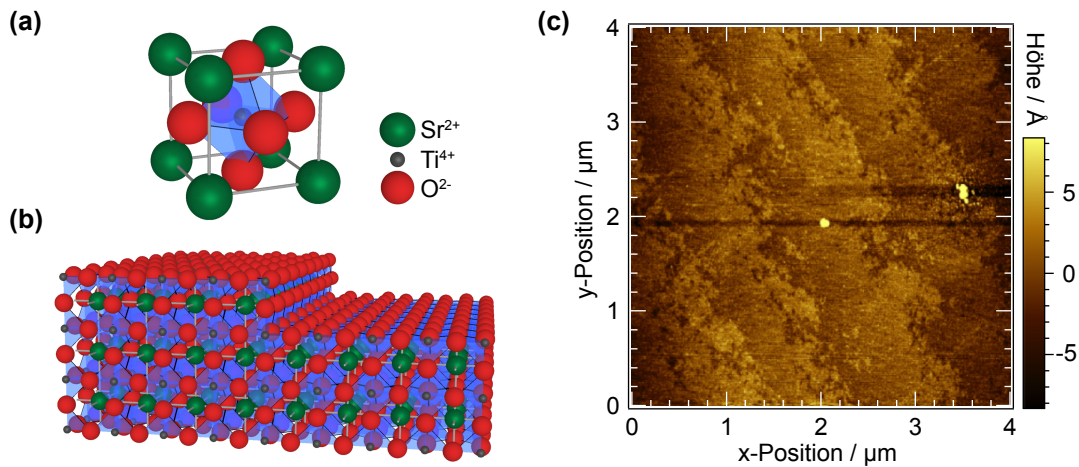
Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Dielektrikum in geschichteten, Kondensator-ähnlichen Nanostrukturen (Abb. 3.2(a)) Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) aufgrund von guten isolierenden Eigenschaften und hoher Durchschlagsfestigkeit eingesetzt.  $\text{SiO}_2$  ist in der Mikroelektronik und vor allem für integrierte Schaltungen eines der am meisten eingesetzten Dielektrika und wird erst in jüngster Zeit teilweise durch Materialien mit stärker spezialisierten Eigenschaften wie  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oder  $\text{TiO}_2$  ersetzt [63]. Auch wenn  $\text{SiO}_2$  in der Natur meist in kristalliner Form als Quarz vorkommt, wird es in der Mikroelektronik meist in seiner amorphen Form verwendet. Es kann relativ einfach direkt durch thermische Oxidati-



**Abbildung 3.3:** (a) Schematischer Vergleich zwischen kristallinem und amorphem  $\text{SiO}_2$ . Die eigentlich dreidimensionale Struktur mit vier Bindungen je Si-Atom wurde der Einfachheit halber zweidimensional mit drei Bindungen dargestellt. (b) Grundlegende intrinsische Defekte in  $\text{SiO}_2$ .

on von Si hergestellt werden oder auf einer Vielzahl von Substraten deponiert werden. Dabei haftet es gut auf Substraten, stellt eine Diffusionsbarriere für Dopanden und Verunreinigungen dar und lässt sich trotz seiner chemischen Inertheit hervorragend durch verschiedene Ätzverfahren strukturieren.  $\text{SiO}_2$  wird z. B. als Dielektrikum in Kondensatoren, als Gate-Dielektrikum in Metall-Oxid-Halbleiter-Strukturen, als Trägermaterial für photolithografische Masken, als Pufferschicht zur Reduzierung mechanischer Spannungen oder einfach zur Isolation eingesetzt.

Die Grundstruktur von  $\text{SiO}_2$  besteht aus einem Netzwerk aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, bei dem jedes  $\text{Si}^{4+}$ -Ion mit vier  $\text{O}^{2-}$ -Ionen verbunden ist und jedes dieser O-Ionen wiederum als Verbindung zwischen zwei Si-Ionen fungiert. Die atomare Nahordnung, also die Tetraederstruktur, gleicht sich hierbei für kristallines und amorphes  $\text{SiO}_2$ . Abweichungen ergeben sich erst, wenn man die Verkippung der Tetraeder zueinander mit einbezieht. So nehmen bei amorphem  $\text{SiO}_2$  die O-Bindungen verschiedene Drehwinkel ein und es ergeben sich, wie in Abb. 3.3(a) dargestellt, unterschiedlich große Ringstrukturen, wohingegen kristallines  $\text{SiO}_2$  eine Fernordnung aufweist. Abweichungen von dieser Grundstruktur stellen Defekte dar und können, wie weiter oben beschrieben, unter Einwirkung eines elektrischen Feldes zum dielektrischen Durchschlag führen. Die am häufigsten vorkommenden intrinsischen Defekte sind in Abb. 3.3(b) gezeigt. Bei einer Sauerstofffehlstelle fehlt ein O-Brücken-Ion und es sind zwei benachbarte Si-Ionen direkt miteinander verbunden. Ein  $E'_{\gamma}$ -Zentrum weist auch ein fehlendes O-Ion auf, wobei hier eines der beiden Si-Ionen durch das an ihn grenzende Sauerstoffdreieck wandert und somit das zweite Si-Ion mit einer offenen Bindung zurück lässt (*dangling bond*). Bei der O-O-Bindung, auch als Peroxy-Bindung bezeichnet, sind zwei Tetraeder über ein zusätzliches O-Ion miteinander verbunden. Beim Peroxy-Radikal ist ein O-Ion an einen Tetraeder mit offener Bindung angehängt. Neben diesen intrinsischen Defekten treten auch extrinsische Defekte in  $\text{SiO}_2$  auf, wie zum Beispiel Wasserstoffverunreinigungen. Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, können Defekte wie diese durch die Erzeugung von neuen Energieniveaus in der Bandlücke oder durch Bereitstellung von freien Ladungsträgern die dielektrischen Eigenschaften beeinträchtigen [58, 64].  $\text{SiO}_2$  besitzt je nach Struktur eine Bandlücke von 8.1 eV bis 9.0 eV [58], eine relative Permittivität von ungefähr 3.9 [63], eine sehr hohe Durchschlagsfestigkeit (Durchschlagsfeldstärke: 8 MV/cm bis 10 MV/cm [65]) und eignet



**Abbildung 3.4:** (a) Ionenpositionen innerhalb der SrTiO<sub>3</sub>-Einheitszelle. Das Ti-Ion befindet sich innerhalb des vom Sauerstoff gebildeten Oktaeders (blau). (b) Schematische Darstellung der TiO<sub>2</sub>-terminierten SrTiO<sub>3</sub>-Oberfläche mit einer Stufenkante in Einheitszellenhöhe. (c) Rasterkraftmikroskop-Aufnahme [66] eines SrTiO<sub>3</sub>-Substrats, wie es typischerweise in dieser Arbeit verwendet wurde.

sich daher hervorragend als Dünnschichtdielektrikum bei hohen elektrischen Feldern. Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten amorphen SiO<sub>2</sub>-Filme wurden mittels Hochfrequenzkathodenzerstäubung eines SiO<sub>2</sub>-Targets in Ar-Atmosphäre oder aber direkt auf Si-Substraten mittels thermischer Oxidation hergestellt.

### Strontiumtitanat

Künstliche kristalline Materialien, die mit voller Kontrolle der Komposition und Struktur auf atomarer Ebene monolagenweise epitaktisch hergestellt werden, ermöglichen die Kombination der physikalischen Eigenschaften verschiedener Ausgangsmaterialien und somit neue technologische Anwendungen. Als Ausgangspunkt für epitaktisches Kristallwachstum stellen atomar flache Substratoberflächen eine wesentliche Komponente zur Erstellung von qualitativ hochwertigen Dünnschichtheterostrukturen dar. Hierbei ist Strontiumtitanat (SrTiO<sub>3</sub>) eines der am meisten verwendeten Substrate für epitaktisches Wachstum von Oxiden mit Perowskit-Struktur, da dessen Gitterkonstante oft sehr gut mit jenen Oxiden kombiniert werden kann und SrTiO<sub>3</sub>-Oberflächen atomar eben präpariert werden können. Neben der Verwendung als Substrat kommt es auch in technologischen Bereichen wie der Mikroelektronik zur Anwendung dünner SrTiO<sub>3</sub>-Filme. Aufgrund seiner deutlich höheren Dielektrizitätskonstante von 200 und der Möglichkeit des epitaktischen Filmwachstums auf Si-Einkristallen kommt SrTiO<sub>3</sub> als Ersatz für SiO<sub>2</sub> in Keramikkondensatoren oder Transistoren von integrierten Schaltungen zum Einsatz [63].

SrTiO<sub>3</sub>, selbst ein komplexes Metalloxid mit Perowskit-Struktur, besteht aus sich in [001]-Richtung abwechselnden TiO<sub>2</sub>- und SrO-Lagen (siehe Abb. 3.4(a) und (b)) und weist eine kubische Gitterkonstante von 0.3905 nm auf [67]. Die kubische Perowskit-Struktur von SrTiO<sub>3</sub> ist über einen sehr großen Temperaturbereich von 105 K bis 2300 K stabil [67], was sich vorteilhaft für ein Kristallwachstum bei hohen Temperaturen auswirkt. Unterhalb von

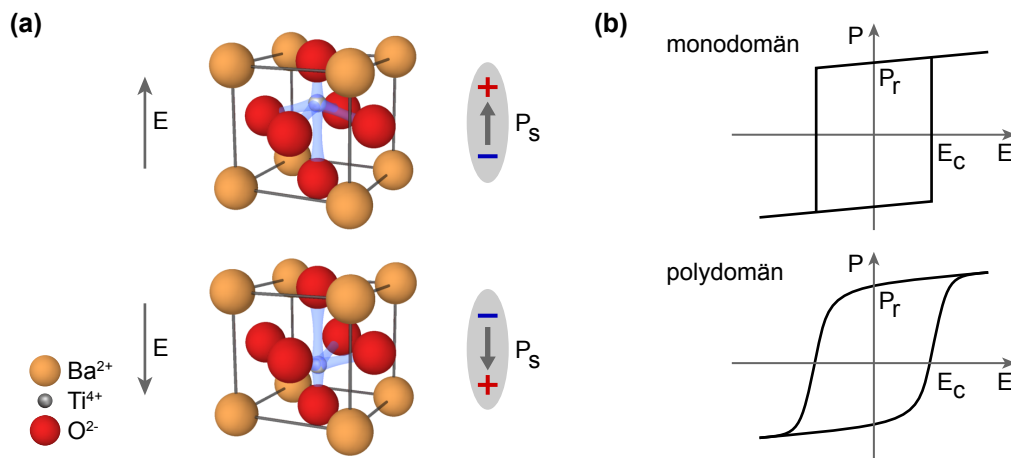
105 K geht  $\text{SrTiO}_3$  in eine antiferroverzerrende tetragonale Struktur über, bei der sich die Sauerstoffoktaeder leicht um die  $c$ -Achse drehen, wodurch diese länger und die  $a$ -Achse verkürzt wird [68]. Nach mechanischem Polieren weist die  $\text{SrTiO}_3$ -(001)-Oberfläche eine Mischung aus  $\text{SrO}$  und  $\text{TiO}_2$  auf. Um die epitaktischen Wachstumsbedingungen auf dieser Oberfläche zu verbessern, kann sie mittels thermischer und chemischer Behandlungen  $\text{SrO}$ - oder  $\text{TiO}_2$ -terminiert präpariert werden [69, 70]. In Abbildung 3.4(c) ist eine Rasterkraftmikroskopaufnahme der (001)-Oberfläche eines  $\text{SrTiO}_3$ -Substrats gezeigt, wie es für Probensysteme dieser Arbeit eingesetzt wurde. Neben zwei geringfügigen Verunreinigungen sind gleichmäßig atomarflache Terrassen mit Stufenhöhen der  $\text{SrTiO}_3$ -Einheitszelle zu erkennen. Mit dieser hohen Oberflächenqualität sind optimale Voraussetzungen für epitaktisches Wachstum geschaffen.

### 3.3 Ferroelektrische Oxide

Ferroelektrische Oxide weisen die funktionsgebende Eigenschaft auf, dass ihre spontane elektrische Polarisation mittels eines elektrischen Feldes zwischen zwei eindeutig definierten beständigen Zuständen hin- und hergeschaltet werden kann. Diese Eigenschaft kann beispielsweise in ferroelektrischen Tunnelkontakten genutzt werden. Diese sind Schichtstrukturen, bei denen ein wenige nm dicker ferroelektrischer Film von zwei verschiedenen metallischen Elektroden umschlossen ist. Ihr Widerstand hängt hierbei maßgeblich von der Polarisation des Ferroelektrikums ab und lässt sich somit durch ein elektrisches Feld schalten. Eine potentielle Anwendung von ferroelektrischen Tunnelkontakten stellen nichtflüchtige Speicherzellen dar. Da in dieser Arbeit mitunter die Metall-Ferroelektrikum-Grenzfläche im Hinblick auf ferroelektrische Tunnelkontakte mittels Photoemission studiert wird, soll in diesem Kapitel eine Übersicht über Ferroelektrizität gegeben werden. Darauf folgt eine Beschreibung der in dieser Arbeit eingesetzten Ferroelektrika.

#### Ferroelektrizität

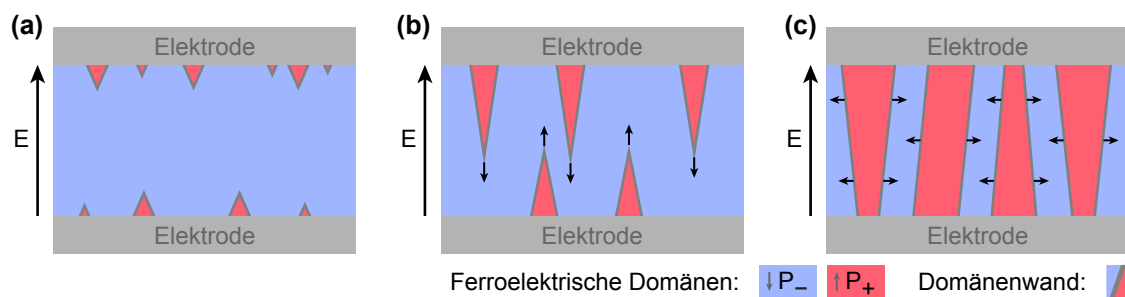
Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, können dielektrische Materialien im elektrischen Feld polarisiert werden. Ein dielektrisches Material, welches neben dem elektrischen Feld auch durch mechanische Verspannung polarisiert werden kann, wird als piezoelektrisch bezeichnet. Besitzt ein solches Material auch in Abwesenheit eines elektrischen Feldes zwei oder mehrere stabile Zustände, die eine von Null verschiedene spontane Polarisation  $P_s$  aufweisen, so ist es ein Ferroelektrikum. Dabei muss es möglich sein, mittels eines hinreichend starken elektrischen Feldes zwischen diesen Zuständen hin- und herzuschalten. Das Feld, welches hierfür benötigt wird, ist das Koerzitivfeld. Offenkundig muss dieses Feld kleiner sein als das des dielektrischen Durchschlags. Die meisten ferroelektrischen Materialien weisen einen strukturellen Phasenübergang von einer paraelektrischen Hochtemperatur-Phase in eine ferroelektrische Niedrig-Temperatur-Phase auf. Analog zum Ferromagnetismus wird die Temperatur des Phasenübergangs als Curie-Temperatur  $T_C$  bezeichnet. Die paraelektrische Phase kann hierbei piezoelektrisch sein und ist in den meisten Fällen nicht polarisiert. Die Symmetrie der ferroelektrischen Phase, beispielsweise in Form einer tetragonalen Struktur, ist hierbei immer niedriger als die der paraelektrischen Phase, die sich z. B. als einfache kubische Struktur ausbilden kann [71, 72].



**Abbildung 3.5:** (a) Ionenpositionen innerhalb der Einheitszelle eines typischen Ferroelektrikums der  $ABO_3$ -Perowskite (hier Bariumtitanat) für zwei entgegengesetzte spontane Polarisationszustände  $P_s$ . Die Auslenkung des Ti-Ions ist hierbei übertrieben dargestellt. Die zum Polarisieren äquivalente Richtung des elektrischen Feldes ist jeweils eingezeichnet. (b) Polarisationsverhalten einer monodomänen und einer polydomänen ferroelektrischen Probe in Abhängigkeit vom elektrischen Feld.

Die in dieser Arbeit verwendeten Ferroelektrika stammen aus der Gruppe der  $ABO_3$ -Perowskite. In Abb. 3.5(a) sind zwei entgegengesetzte Polarisationszustände einer typischen ferroelektrischen  $ABO_3$ -Perowskit-Struktur schematisch gezeigt. Hierbei werden je nach Feldrichtung des zuvor zum Polarisieren verwendeten elektrischen Feldes unterschiedliche Polarisationsvektoren angenommen. Aufgrund der Möglichkeit, zwischen den verschiedenen spontanen Polarisierungen mittels des Koerzitivfeldes hin- und herzuschalten, ergibt sich ein Hystereseverhalten zwischen elektrischem Feld und der Polarisation. In Abb. 3.5(b) ist dieses Hystereseverhalten für einen monodomänen und für einen polydomänen Kristall gezeigt. Die Polarisation ohne elektrisches Feld bezeichnet man als remanente Polarisation  $P_r$ , die in monodomänen Kristallen gleich der spontanen Polarisation ist. Zum Umkehren der Polarisation muss mindestens das Koerzitivfeld  $E_c$  an den Kristall angelegt werden. In polydomänen Proben führt dieses allerdings nur zum Auslösen der gesamten Polarisation, da hier lediglich die Hälfte der Domänen umgekehrt wird. Bei dem makroskopischen Umschaltvorgang von einer Polarisation in die entgegengesetzte ist es energetisch günstiger, nicht alle Domänen simultan zu schalten, sondern viel mehr die Domänenwände sukzessiv zu verschieben. Legt man an eine gänzlich polarisierte Probe ein hinreichend starkes entgegengesetztes Feld an, kommt es zur Bildung von Nukleationspunkten mit antiparalleler Polarisation an der Oberfläche, wie in Abb. 3.6(a) für einen ferroelektrischen Film zwischen zwei metallischen Elektroden schematisch dargestellt ist. Diese inhomogen verteilten Nukleationspunkte sind keinesfalls stabil. Daher bilden sich ständig neue Nukleationspunkte und alte können zurück in die vorherige Polarisierung schalten. Erreichen einige der Nukleationspunkte eine hinreichende Größe, die in oxidischen Ferroelektrika ungefähr 1 nm bis 10 nm beträgt, stabilisiert sich diese Domäne und wächst schnell strahlförmig und parallel zum elektrischen Feld (Abb. 3.6(b)). Hiernach breiten sich die Domänen mit deutlich langsamerer Geschwindigkeit seitwärts





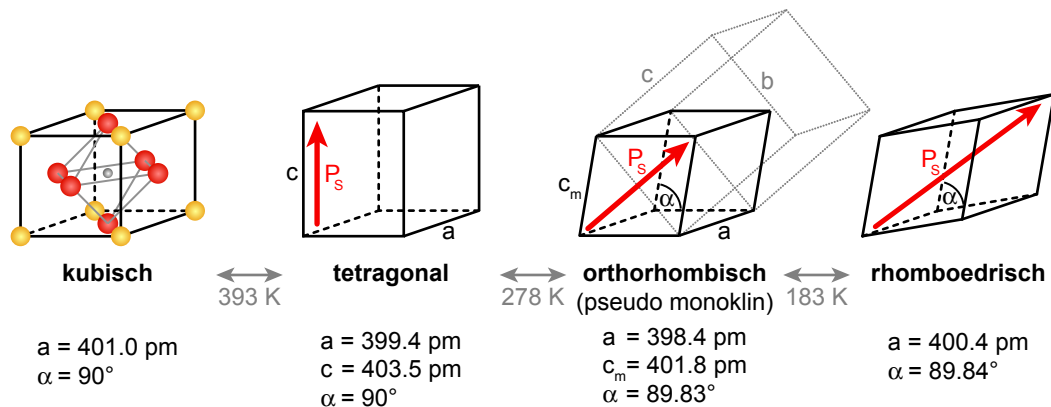
**Abbildung 3.6:** Schematische Polarisationsumkehrung eines ferroelektrischen Films zwischen zwei Elektroden mit von (a) bis (c) zunehmender elektrischer Feldstärke: (a) Inhomogene Nukleation von entgegengesetzten Domänen an der Oberfläche. (b) Vorwärts gerichtetes Domänenwachstum parallel zum elektrischen Feld. (c) Seitwärts gerichtetes Wachstum.

aus (Abb. 3.6(c)) und die gesamte Probe wird umgepolt [73].

### Bariumtitanat

Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ , kurz BTO) ist aufgrund seiner besonderen elektrophysikalischen Eigenschaften, wie Piezoelektrizität und Ferroelektrizität bei Raumtemperatur, eines der am meisten untersuchten Ferroelektrika. Neben der Verwendung als ferroelektrisches Modellsystem eignet sich BTO für technologische Anwendungen. So wird es beispielsweise in ferroelektrischen Tunnelkontakten oder Speicherzellen eingesetzt. BTO weist eine durchschnittliche spontane Polarisierung von  $26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  unterhalb einer Curie-Temperatur von 393 K auf und passt mit seinen Gitterkonstanten hervorragend zu anderen Oxiden in Perowskit-Struktur, wie zum Beispiel  $\text{SrTiO}_3$  [74]. Wie für oxidische Piezo- und Ferroelektrika üblich, ist BTO ein hervorragendes Dielektrikum mit einer Dielektrizitätskonstante der in dieser Arbeit verwendeten Substrate von 3700 [75]. In der elektronischen Struktur weist BTO bei Raumtemperatur eine Bandlücke von 3.3 eV auf [76].

Da die piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften von BTO maßgeblich durch die Kristallstruktur beeinflusst werden, soll auf diese im Folgenden eingegangen werden. Bei hohen Temperaturen weist BTO eine kubische zentralsymmetrische Perowskit-Struktur auf, bei der die  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen auf den Ecken der Einheitszelle sitzen und sich das  $\text{Ti}^{4+}$ -Ion, das von einem Oktaeder aus  $\text{O}^{2-}$ -Ionen umgeben ist, im Zentrum befindet. Aufgrund der hohen Symmetrie weist BTO in dieser Phase keine Polarisierung auf und ist somit paraelektrisch. Verringert man die Temperatur, so durchläuft BTO drei verschiedene, aufeinanderfolgende ferroelektrische Phasen. In Abb. 3.7 sind die Einheitszellen der kubisch paraelektrischen Phase und der drei ferroelektrischen Phasen zusammen mit den Gitterkonstanten und Winkeln gezeigt. Ab einer Temperatur von 393 K wird die Einheitszelle in [001]-Richtung um ungefähr 3 pm gestreckt, wodurch sie eine tetragonale Struktur annimmt. Hierbei verschieben sich in der Einheitszelle entlang der c-Achse die Kationen relativ zum Sauerstoffoktaeder. Es bildet sich eine spontane elektrische Polarisierung aus. In Abb. 3.5(a) ist die tetragonale BTO-Einheitszelle für zwei entgegengesetzte Polarisierungen skizziert. Zwischen 278 K und 183 K ist die kubische Einheitszelle entlang der [011]-Richtung gestreckt, was zu einer orthorhombischen Einheitszelle führt. Ähnlich wie in der tetragonalen Phase bildet sich auch in der orthorhombischen Phase eine Polarisierung



**Abbildung 3.7:** Schematische Übersicht der temperaturabhängigen BaTiO<sub>3</sub>-Phasen und die dazugehörigen Gitterparameter (gemittelt). Auf den Ecken der Einheitszelle befinden sich Ba-Atome (gelb) und im Zentrum ein Ti-Atom (grau), das von einem Sauerstoffoktaeder (rot) umgeben ist. Die Deformation der ferroelektrischen Phasen ist zur Verdeutlichung übertrieben dargestellt (nach [74,77]).

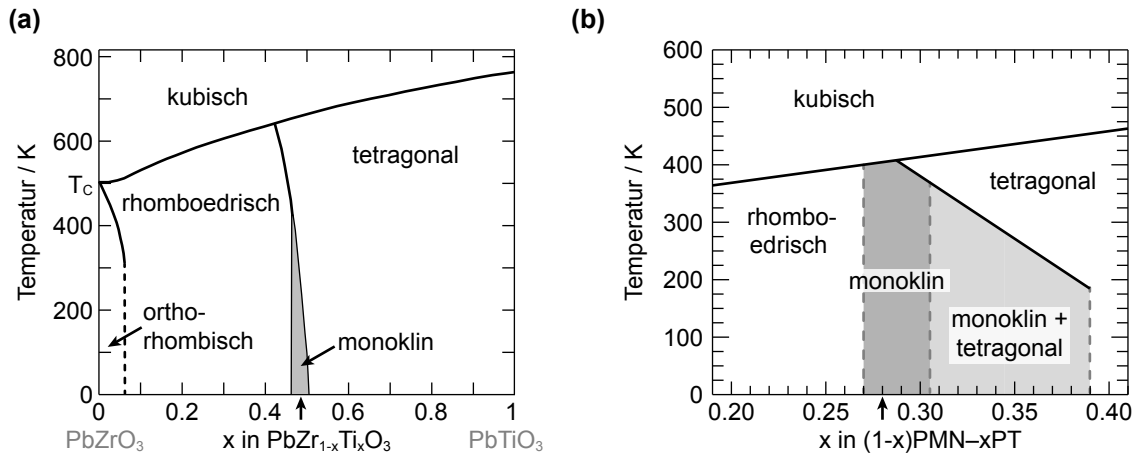
parallel zur gestreckten Richtung aus. Die dritte ferroelektrische Phase wird unterhalb einer Temperatur von 183 K erreicht und zeichnet sich durch eine Streckung entlang der [111]-Richtung und somit durch eine rhomboedrischen Einheitszelle aus [74]. Die drei ferroelektrischen Phasen differenzieren sich also durch Streckung der Einheitszelle entlang der [001]-, [011]- oder [111]-Richtung von der kubischen Phase.

Die temperaturabhängigen strukturellen BTO-Phasenübergänge wurden in dieser Arbeit (Kap. 5) verwendet, um unterschiedliche Gitterverspannungen in magnetostriktiven La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>-Filmen, die epitaktisch auf BTO-Substraten deponiert wurden, zu erzeugen und so dessen magnetische Eigenschaften zu modifizieren. Technologisch relevant ist ein solches System beispielsweise für hoch empfindliche Magnetfeldsensoren, bei denen ein Magnetfeld eine strukturelle Änderung in einem magnetostriktiven Material hervorruft, diese an ein angrenzendes Piezo- oder Ferroelektrikum weiter gibt, wodurch hier eine messbare elektrische Spannung erzeugt wird. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen des DFG Sonderforschungsbereichs 855 als Vorarbeiten für solch einen magneto-elektrischen Sensor durchgeführt.

### Blei-Zirkonat-Titanat

Blei-Zirkonat-Titanat (PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, kurz: PZT) ist ein Ferroelektrikum in Perowskit-Struktur, das aus den Komponenten PbZrO<sub>3</sub> und PbTiO<sub>3</sub> besteht. Es ist eines der am meisten verwendeten Ferroelektrika und wird beispielsweise in nicht flüchtigen Speicherzellen sowie als Piezoelektrikum in Sensoren oder Motoren eingesetzt [73].

In der PZT-Einheitszelle befinden sich Pb<sup>2+</sup>-Ionen auf den Ecken und im Zentrum, je nach Kompositionsverhältnis stochastisch verteilt, Zr<sup>4+</sup>- oder Ti<sup>4+</sup>-Ionen, die von einem Sauerstoffoktaeder bestehend aus O<sup>2-</sup>-Ionen umgeben sind. Die Form der Einheitszelle und die damit verknüpften elektrophysikalischen Eigenschaften hängen stark vom Kompositionsverhältnis  $x$  und der Temperatur ab, wie das Phasendiagramm nach Woodward *et al.* [78] in Abb. 3.8(a) zeigt. PbZrO<sub>3</sub> besitzt eine Curie-Temperatur von 503 K,



**Abbildung 3.8:** (a) Phasendiagramm der  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ -Kristallstruktur nach Woodward *et al.* [78]. (b)  $[1-x]\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $[x]\text{PbTiO}_3$ -Phasendiagramm nach Araújo [82] und dort enthaltene Referenzen. Die vertikalen Pfeile unter der x-Achse markieren die in dieser Arbeit verwendeten Kompositionsverhältnisse. Der graue Bereich kennzeichnet die monoklinen Phasen.

liegt oberhalb dieser in einer paraelektrischen Phase mit kubischer Einheitszelle vor und unterhalb in einer antiferroelektrischen Phase mit orthorhombischer Struktur. Dem gegenüber steht  $\text{PbTiO}_3$  mit einer deutlich höheren Curie-Temperatur von 763 K, bei der ein Phasenübergang erster Ordnung von einer kubischen paraelektrischen Phase zu einer tetragonalen ferroelektrischen Phase stattfindet. Unabhängig vom gegebenen Kompositionsverhältnis  $x$  befindet sich PZT oberhalb der Curie-Temperatur, wie in Abb. 3.8(a) dargestellt ist, in einer kubischen paraelektrischen Phase. Für sehr geringe Ti-Anteile liegt PZT unterhalb der Curie-Temperatur wie  $\text{PbZrO}_3$  in einer orthorhombischen antiferroelektrischen Phase vor. Das wohl technologisch wichtigste Kompositionsverhältnis mit hohen ferroelektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften befindet sich bei  $x \approx 0.47$ . Hier teilt eine so genannte morphotrope Phasengrenze (MPB<sup>2</sup>) das Phasendiagramm in zwei ferroelektrische Bereiche: in einen Zr-reichen rhomboedrischen Teil und einen Ti-reichen tetragonalen Teil. Ob die ungewöhnlich hohe piezo- und ferroelektrische Empfindlichkeit durch eine Koexistenz von rhomboedrischer und tetragonaler Phase herrührt oder, wie neuere Studien vermuten lassen, durch eine monokline Phase, die einen durchgängigen Übergang zwischen tetragonaler und rhomboedrischer ferroelektrischer Polarisation ermöglicht, ist noch nicht endgültig geklärt [78,79]. Da viele Parameter vom Kompositionsverhältnis abhängen, werden hier nur einige Parameter des in dieser Arbeit verwendeten PZT angegeben:  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  befindet sich bei Raumtemperatur in einer ferroelektrischen tetragonalen Phase mit den Gitterkonstanten  $a = 4.036 \text{ \AA}$  und  $c = 4.146 \text{ \AA}$  [80]. Die remanente Polarisierung liegt für dieses Kompositionsverhältnis bei  $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  und die Dielektrizitätskonstante bei 1300 [81]. In der elektronischen Struktur weist PZT eine direkte Bandlücke am X-Punkt der Brillouin-Zone von 3.4 eV auf [73,79].

<sup>2</sup>Morphotropic phase boundary, morphotrope Phasengrenze

## Relaxor-Ferroelektrikum PMN-PT

Als Alternative zu PZT bietet sich das Relaxor-Ferroelektrikum  $[1-x]\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ – $[x]\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) mit zum Teil deutlich überlegenen elektromechanischen Eigenschaften an [83, 84]. So eignen sich aufgrund der hohen Dielektrizitäts- und piezoelektrischen Konstanten sowie starker Elektrostriktion PMN-PT-Materialien besonders für Multilagen-Kondensatoren, ferroelektrische Speicherzellen, piezoelektrische Motoren und Sensoranwendungen. Anders als bei klassischen Ferroelektrika, bei denen sich der temperaturinduzierte Phasenübergang zwischen paraelektrischer und ferroelektrischer Phase als scharfes und frequenzunabhängiges Maximum in der Dielektrizitätskonstante (*dielectric permittivity*) deutlich macht, weisen Relaxor-Ferroelektrika, wie PMN-PT, einen diffusen Phasenübergang mit einem sehr breiten und frequenzabhängigen Maximum in der Dielektrizitätskonstante auf [85]. PMN-PT liegt ähnlich wie PZT in einer Perowskit-Kristallstruktur vor, bei der  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen auf den Ecken der Einheitszelle sitzen und sich stochastisch verteilt  $\text{Mg}^{2+}$ -,  $\text{Nb}^{5+}$ - oder  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen im Zentrum befinden. Wie beim PZT und BTO (siehe Abb. 3.5) umschließen die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen das zentrale Ion in Form eines Oktaeders [82]. Durch die Variation des Kompositionsverhältnisses  $x$  lassen sich die physikalischen Eigenschaften von PMN-PT stark beeinflussen: So ist bei  $x = 0$   $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) ein typischer Relaxor mit oben genannten Eigenschaften. Beim Abkühlen von PMN aus der paraelektrischen Phase bei hohen Temperaturen bilden sich unterhalb der materialspezifischen Burns-Temperatur ( $T_B = 670$  K) stochastisch verteilte polare Nanoregionen (PNR<sup>3</sup>) aus, deren Volumen („breathing“) und Polarisationsrichtung („flipping“) durch ein externes elektrisches Feld verändert werden können. Auch wenn die Ausbildung von PNRs nicht mit einem strukturellen Phasenübergang einhergeht, wird hierbei doch von einer neuen Phase mit den Relaxor-typischen Eigenschaften gesprochen. Weiteres Abkühlen behindert unterhalb der so genannten *Freezing*-Temperatur ( $T_f \approx 200$  K) das Umklappen der PNRs und der Kristall wird ferroelektrisch [85, 86]. Gegenüber von PMN steht im PMN-PT-Phasendiagramm mit  $x = 1$  das  $\text{PbTiO}_3$  (PT). PT weist bei einer Curie-Temperatur von 763 K einen Phasenübergang von paraelektrisch zu ferroelektrisch auf und ist ein typisches Ferroelektrikum mit einer langreichweitigen spontanen ferroelektrischen Ordnung unterhalb von  $T_C$  [87]. Die Kompositionen dazwischen ( $0 < x < 1$ ), bei denen die  $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ -Ionen des PMN durch  $\text{Ti}^{4+}$  ersetzt werden, vereinen – mitunter in Synergie – die Eigenschaften von dem Relaxor PMN und dem ferroelektrischen PT. So existiert, ähnlich wie in PZT, eine morphotrope Phasengrenze zwischen der rhomboedrischen und der tetragonalen PMN-PT-Phase, wie in Abb. 3.8(b) gezeigt ist. Nach Araújo [82] und dort enthaltenen Referenzen lässt sich das PMN-PT-Phasendiagramm in folgende Bereiche einteilen: PMN-PT ist für  $x < 0.27$  rhomboedrisch, zwischen  $x = 0.27$  und  $x = 0.30$  monoklin (Phasenkoexistenz zweier monokliner Phasen), zwischen  $x = 0.30$  und  $x = 0.39$  monoklin und tetragonal und für  $x > 0.39$  nur tetragonal. Wie Abb. 3.8(b) erahnen lässt, ist das  $x$ -T-Phasendiagramm sehr komplex und bis jetzt nur unvollständig verstanden. Gerade das Verständnis der Temperaturabhängigkeit stellt eine weitere Herausforderung dar. Durch das Auftreten der monoklinen Phasen, die wie im PZT einen gleichmäßigen Übergang zwischen tetragonaler [001]- und rhomboedrischer [111]-Polarisierung ermöglicht, wird in PMN-PT eine Instabilität gegenüber Polarisationsrotation induziert, die schon bei schwachen elektrischen Feldern starke Änderungen in

<sup>3</sup>Polar nano regions, polare Nanoregionen

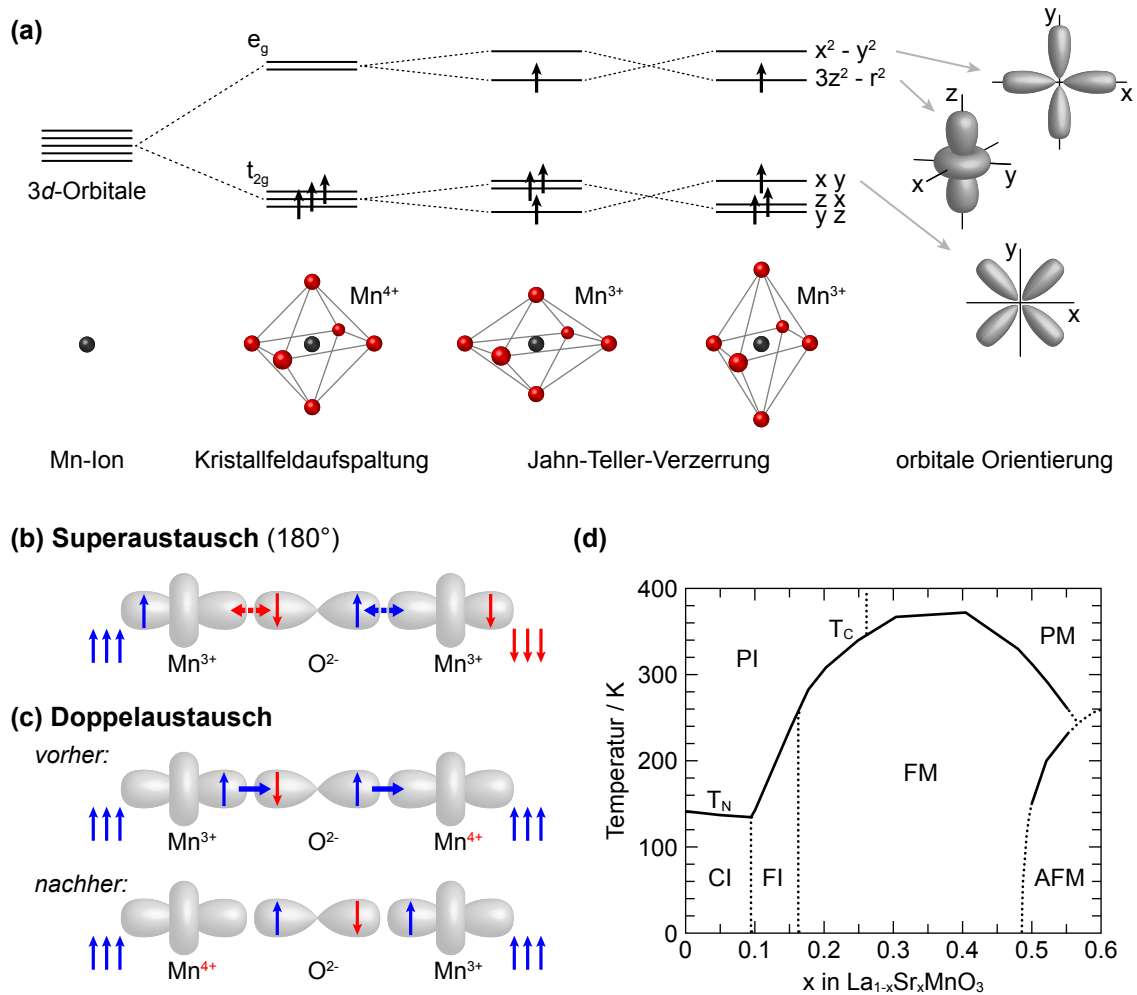
der Kristallstruktur hervorrufen kann und für Kompositionen nahe oder in der MPB ( $0.27 < x < 0.37$ ) zu außergewöhnlich hohen elektromechanischen Konstanten führt. So haben die in dieser Arbeit verwendeten kommerziell erworbenen Substrate ( $x = 0.28$ , in [001]-Richtung gepolt) eine Dielektrizitätskonstante von 6300 und einen piezoelektrischen Ladungskoeffizienten von  $d_{33} = 1050$  pC/N [88]. Als Vergleich sei hier kommerzielles PZT gegeben mit einer maximalen Dielektrizitätskonstante/Relative Permittivitätszahl von 4200 und einem piezoelektrischen Ladungskoeffizienten von  $d_{33} = 600$  pC/N [89].

### 3.4 Magneto-resistives Lanthan-Strontium-Manganat

Manganoxide in Perowskit-Struktur und in dieser Materialklasse besonders Lanthanmanganate mit der chemischen Formel  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , bei denen  $A$  ein divalentes Erdalkalimetall ist ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), besitzen ein großes Potential für Fortschritte in hochtechnologischen Anwendungen, wie etwa der Datenspeicherung oder der Sensorik. Ihre wohl bedeutendste Eigenschaft ist hierbei das Auftreten des kolossalen magneto-resistiven Effekts (CMR<sup>4</sup>-Effekt), bei dem sich durch Änderungen der spinabhängigen Zustandsdichte am Fermi-Niveau beim para-zu-ferromagnetischen Phasenübergang die elektrische Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen ändert [2, 3, 93]. Da die Leitfähigkeit stark von der magnetischen Ordnung abhängt, kann diese durch ein externes Magnetfeld dramatisch verändert werden. Mit einigen Kompositionen kann in der ferromagnetischen Phase eine Spin-Polarisierung am Fermi-Niveau von annähernd 100% erreicht werden [94], was zum Einsatz in ferromagnetischen Tunnelkontakten (*ferromagnetic tunnel junctions*, FTJ) führt. Die besonderen magnetischen und elektronischen Eigenschaften hängen hierbei stark vom Zusammenspiel zwischen Gitterstruktur, Ladung und Besetzung sowie Ausrichtung der Orbitale ab. So treten in diesen Manganaten abhängig von der Dotierung hohe magnetostriktive Koeffizienten auf. Magnetostraktion ist hierbei die Materialeigenschaft von magnetischen und insbesondere ferromagnetischen Stoffen, ihre Form oder Ausdehnung in Abhängigkeit der Magnetisierung zu ändern. Dieser Effekt kann auch invers angewendet werden, so dass eine Formvariation eine Änderung der Magnetisierung hervorruft. So können aus ihnen in Kombination mit Ferroelektrika magneto-elektrische Bauteile konstruiert werden [95, 96]. Hierbei ermöglicht eine häufig gut übereinstimmende Gitterstruktur von magnetostriktiven Manganoxiden mit ferroelektrischen Oxiden exzitaktisches Wachstum und eine daraus resultierende gute Kopplung der Gitterstrukturen zwischen den Materialien.

Zur Erklärung der magnetischen und elektronischen Eigenschaften soll im Folgenden kurz auf die elektronische Struktur und die magnetischen Ordnungsphänomene eingegangen werden, die in Lanthanmanganaten eine grundlegende Bedeutung einnehmen. Ein Fokus wird hierbei auf die magnetischen Austauschmechanismen des Super- und Doppelaustausches gelegt, mittels derer das magnetische Verhalten von dotierten Lanthanmanganaten erklärt werden kann. Auf diesen Austauschmechanismen aufbauend wird die Dotierung durch Sr und die in dieser Arbeit verwendeten Manganat-Verbindung  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) erläutert.

<sup>4</sup>Colossal magnetoresistance, kolossaler Magnetowiderstand



**Abbildung 3.9:** (a) Aufspaltung der fünffach entarteten  $3d$ -Niveaus des freien Mn-Ions im oktaedrischen Kristallfeld in drei  $t_{2g}$ - und zwei  $e_g$ -Niveaus. Bei Besetzung eines der  $e_g$ -Niveaus kommt es aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung zu weiteren Aufspaltungen und zur Energieabsenkung (nach [3, 90]). (b) Veranschaulichung der Austauschwechselwirkung mittels  $180^\circ$ -Superaustausch. Die Elektronen des  $O-p_z$ -Orbitals wechselwirken mit den  $Mn-d_{z^2}$ -Orbitalen und vermitteln so eine antiferromagnetische Ordnung. Die Dreiergruppen stellen die Rumpfspins der  $t_{2g}$ -Elektronen dar (nach [91]). (c) Beim Doppelaustausch aufgrund verschiedener Valenzen kann ein Elektron vom  $Mn^{3+}$  über ein  $O$ -Ion zum  $Mn^{4+}$  wandern und so eine ferromagnetische Ordnung herbeiführen (nach [91]). (d) LSMO-Phasendiagramm mit elektronischen und magnetischen Eigenschaften. PI: Paramagnetischer Isolator, PM: Paramagnetisches Metall, CI: Isolator mit verkanteten magnetischen Momenten, FI: Ferromagnetischer Isolator, FM: Ferromagnetisches Metall, AFM: Antiferromagnetisches Metall,  $T_C$ : Curie-Temperatur,  $T_N$ : Néel-Temperatur (nach [90, 92]).

### Elektronische Struktur

In Lanthanmanganaten besitzen die Mn-3d-Orbitale, die zusammen mit den O-2p-Orbitalen in nächster Nähe zur Fermi-Kante liegen, eine zentrale Rolle für die elektronischen und magnetischen Eigenschaften. Wie Abb. 3.9(a) gezeigt, spalten die fünffach entarteten 3d-Orbitale des isolierten Mn-Ions durch ein oktaedrisches Ligandenfeld, das im Zentrum eines Sauerstoffoktaeders entsteht, in drei  $t_{2g}$ -Energieniveaus ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) und zwei  $e_g$ -Niveaus ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{3z^2-r^2}$ ) auf. Das Mn-Ion liegt in undotiertem  $\text{LaMnO}_3$  als  $\text{Mn}^{3+}$  vor, wodurch die 3d-Orbitale mit 4 Elektronen besetzt sind, die durch eine starke Hundsche Kopplung parallel ausgerichtete Spins aufweisen ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ) und somit zu einem Gesamtspin von  $S = 2$  führen. Es ist folglich nur eines der beiden entarteten  $e_g$ -Niveaus besetzt. Durch eine Verzerrung des Sauerstoffoktaeders, bei der sich zwei O-Ionen vom zentralen Mn-Ion entfernen und sich vier O-Ionen annähern (oder andersherum), wird die Entartung des  $e_g$ -Niveaus aufgehoben. Das besetzte Niveau senkt sich energetisch etwas ab bei gleichzeitigem Anheben des unbesetzten Niveaus. Diese energetisch günstigere Gitterverzerrung des Kristalls wird als Jahn-Teller-Effekt bezeichnet. Auch die  $t_{2g}$ -Niveaus spalten sich auf, allerdings ohne weitere Folgen, da alle Niveaus einfach besetzt bleiben und den so genannten lokalen Rumpfs핀 mit  $S = 3/2$  bilden [3, 90].

### Superaustausch

Der Superaustausch ( $\text{SE}^5$ ) ist eine starke magnetische Kopplung, die auf realen oder virtuellen Hüpfprozessen beruht, bei denen ein Elektron und der damit verbundene Spin mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu einem benachbarten Ion hüpfen und so, gepaart mit einer starken Hundschen Kopplung, die restlichen ungepaarten Spins des Ziel-Ions ausrichtet und eine magnetische Ordnung vermittelt. Der Superaustausch kann quantenmechanisch durch die Störungstheorie 2. Ordnung beschrieben werden und senkt durch die Delokalisierung eines Elektrons die Gesamtenergie des Systems herab. Dem gegenüber steht die Coulomb-Energie, die aufgebracht werden muss, um ein weiteres Elektron im Ziel-Ion unterzubringen. Daher wandert das Elektron nach dem Hüpfprozess zurück zum Ursprungs-Ion.

Wie in Abb. 3.9(b) für  $\text{LaMnO}_3$  dargestellt, ist der Superaustausch eine indirekte magnetische Kopplung und wirkt nicht direkt zwischen den magnetischen Kationen, sondern wird über ein nicht magnetisches Anion wie  $\text{O}^{2-}$  vermittelt. Hierbei wirken sich die orbitale Besetzung und Geometrie auf die Art der Kopplung aus. Für grundlegende Fälle können die Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln angewandt werden [97]. Der wichtigste Fall hierbei ist der antiferromagnetische  $180^\circ$ -Austausch, der in Abb. 3.9(b) skizziert ist. Hierbei ist die Entartung der  $e_g$ -Niveaus durch die Jahn-Teller-Verzerrung aufgehoben und nur das  $d_{z^2}$ -Orbital des  $\text{Mn}^{3+}$  einfach besetzt. Dieses Orbital bildet mit dem  $p_z$ -Orbital des  $\text{O}^{2-}$  und einem weiteren Mn- $d_{z^2}$ -Orbital eine lineare Kette. Die Elektronen des O- $p_z$ -Orbitals können aufgrund des Pauli-Prinzips nur zu den Mn-Ionen hüpfen und so mittels Delokalisierung die Gesamtenergie verringern, wenn diese im  $d_{z^2}$ -Orbital ein Elektron mit antiparallelem Spin aufweisen. Die anderen ungepaarten Elektronen, welche die  $t_{2g}$ -Niveaus besetzen (farbige Dreiergruppe) und den Rumpfs핀 darstellen, richten sich durch die Hundsche Kopplung parallel zu dem Elektron im  $d_{z^2}$ -Orbital aus.

<sup>5</sup>Superexchange, Superaustausch

Es bildet sich eine antiferromagnetische Ordnung. Haben die Mn-Ionen allerdings entartete Energie-Niveaus oder die Kopplung erfolgt nicht entlang einer linearen Kette, so kann der Superaustausch auch zu einer ferromagnetischen Ordnung führen. Dadurch ergibt sich im  $\text{LaMnO}_3$  eine antiferromagnetische Kopplung von ferromagnetisch geordneten Ebenen. Da beim Superaustausch das Elektron zurück zum Ursprungs-Atom hüpft, wird keine elektrische Ladung transferiert. Lanthanmanganat ist ein so genannter antiferromagnetischer Typ-A-Isolator [98].

### Doppelaustausch

Der Doppelaustausch (DE<sup>6</sup>) ist ein magnetischer Austauschmechanismus, der eine magnetische Ordnung zwischen zwei Ionen mit unterschiedlicher Valenz erzeugen kann und mit dem der Transport von elektrischer Ladung einhergeht. Werden im  $\text{LaMnO}_3$   $\text{La}^{3+}$ - durch  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen ersetzt, so werden im gleichen Maß  $\text{Mn}^{3+}$ - durch  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen ersetzt. In Abb. 3.9(c) ist nun eine lineare Kette aus  $\text{Mn}^{3+}$ -,  $\text{O}^{2-}$ - und  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen gezeigt. In diesem Fall kann das Spin-up-Elektron des O- $p_z$ -Orbitals in das  $d_{z^2}$ -Orbital des  $\text{Mn}^{4+}$  wechseln, gefolgt von einem Übergang des  $\text{Mn}^{3+}$ - $d_{z^2}$ -Spin-up-Elektrons in das nun unbesetzte O- $p_z$ -Orbital. Dieser doppelte Austausch gleicht somit dem Transport eines Elektrons von einem  $\text{Mn}^{3+}$ - zu einem  $\text{Mn}^{4+}$ -Ion, bei dem die Spinorientierung erhalten bleibt. Im Gegensatz zum Superaustausch, bei dem keine elektrische Ladung transportiert wird, führt der Doppelaustausch durch den Elektronentransport zu einer stark erhöhten Leitfähigkeit unterhalb oder im externen Magnetfeld sogar nahe der Curie-Temperatur. Somit lässt sich der weiter oben erwähnte CMR-Effekt in dotierten Manganaten mittels des DE-Mechanismus erklären [98].

### Lanthan-Strontium-Manganat

Wie bereits erwähnt, lassen sich die physikalischen Eigenschaften von Lanthanmanganaten durch Dotierung mittels divalenten Erdalkalimetallen maßgeblich beeinflussen. Dabei hebt sich Lanthan-Strontium-Manganat mit der chemischen Formel  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  aufgrund eines sehr komplexen Phasendiagramms mit einer Vielzahl von magnetischen und elektronischen Variationen hervor, die mitunter eine hohe Curie-Temperatur und einen großen magnetostriktiven Koeffizienten aufweisen. In  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  wird hierbei gezielt über die Sr-Dotierung  $x$  das Verhältnis von  $\text{Mn}^{3+}$  zu  $\text{Mn}^{4+}$  gesteuert. Wie die Abschnitte zum Super- und Doppelaustausch vermuten lassen, wirkt sich die Dotierung sowohl auf die magnetische Ordnung als auch auf die elektrische Leitfähigkeit aus. Das experimentell bestimmte  $x$ -T-Phasendiagramm von  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ist in Abb. 3.9(d) gezeigt. Angefangen bei  $x = 0$  besitzt  $\text{LaMnO}_3$  ein Elektron im  $e_g$ -Niveau. Daher koppeln die ferromagnetisch geordneten  $x$ - $y$ -Ebenen in  $z$ -Richtung aufgrund des  $180^\circ$ -Superaustausches antiferromagnetisch (Typ A) mit einer Übergangstemperatur zur paramagnetischen Phase (Néel-Temperatur) von  $T_N \approx 140$  K ohne Ladungstransport. Da hierbei eine Verkantung der magnetischen Momente auftritt, wird diese Phase mit CI (*canted insulator*) bezeichnet. Ab einer Sr-Dotierung von  $x \approx 0.1$  dominiert die ferromagnetische Kopplung und  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  wird ein ferromagnetischer Isolator (FI). Mit zunehmender Dotierung steigt der  $\text{Mn}^{4+}$ -Anteil, das  $e_g$ -Niveau ist seltener besetzt und es kann zum Doppelaustausch

<sup>6</sup>Double exchange, Doppelaustausch



kommen. So ist  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ab  $x = 0.17$  ein ferromagnetisch geordnetes Metall (FM). Für Dotierungen  $x > 0.5$  dominiert wieder der Superaustausch und die magnetische Ordnung ändert sich zurück zu antiferromagnetischem Typ-A, wobei die metallischen Eigenschaften erhalten bleiben. Für Temperaturen oberhalb von  $T_C$  trennt die Dotierung  $x = 0.25$  einen isolierenden von einem metallischen Bereich. Auch wenn die Modelle vom Super- und Doppelaustausch das Phasendiagramm grundlegend erklären können, wurden weitere Modelle, die z. B. eine Phasenseparation oder Sauerstofffehlstellen beinhalten, postuliert und sind Gegenstand aktueller Forschung [99].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von substratinduzierten Verspannungen auf  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Filme mit einer Sr-Dotierung von  $x = 0.3$  untersucht.  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  weist eine für Manganate sehr hohe Curie-Temperatur von 360 K auf und besitzt folglich bei Raumtemperatur eine ferromagnetische Ordnung. Weit unterhalb von  $T_C$  bildet sich eine fast 100-prozentige Spinpolarisierung der Elektronen nahe des Fermi-Niveaus aus, wodurch  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  relevant für spinpolarisierte Elektronenquellen oder hocheffiziente Magnetfeldsensoren ist [94]. Zusätzlich weist dieses Lanthan-Strontium-Manganat außergewöhnlich hohe magnetostriktive Koeffizienten um  $\lambda \approx 10^{-4}$  auf [95].

### 3.5 Elektrodenmaterialien

Um in Ferroelektrika oder anderen dielektrischen Materialien elektrische Felder zu erzeugen, wurden verschiedene Elektroden eingesetzt. Hierbei wurden Dünnschichtdepositionsverfahren zur Erstellung von kondensatorähnlichen Schichtsystemen (siehe Abb. 3.2(a)) angewendet. Die Schichtdicke der hierbei deponierten Elektroden muss dabei hinreichend dünn sein, um Untersuchungsmethoden, die auf Röntgenstrahlung basieren, den Zugang zu unter den Elektroden vergrabenen Schichten zu ermöglichen. Da die in dieser Arbeit studierten Schichtsysteme meistens in verschiedenen Vakuumapparaturen hergestellt und untersucht wurden und somit ein Transport in sauerstoffreicher Umgebung oft unvermeidbar war, sind chemisch inerte Oberflächen von großem Vorteil. Als Elektrodenmaterialien bieten sich somit Edelmetalle wie Au und Pt an, da diese selbst als dünne Filme gute metallische Leitfähigkeit aufweisen und ihre chemische Inertheit sie vor chemischen Veränderungen außerhalb des Vakuums schützt.

Der Einsatz von zusätzlichen dünnen metallischen Schichten zwischen Elektrode und Dielektrikum ermöglicht es, wie in Kapitel 4 gezeigt, genaue Tiefeninformationen bei Messungen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie zu erhalten. Da hierfür ausgeprägte Absorptionskanten von Vorteil sind, wurden Metalle wie Fe, Co, Ni und Ti mit intensiven L-Absorptionskanten unter 1 keV ausgewählt. Da diese Schichten unter anderen Materialien vergraben sind, ist eine chemische Inertheit hierbei nicht notwendig.

Neben den reinen Metallen kommt auch Strontium-Ruthenat ( $\text{SrRuO}_3$ ) als Elektrodenmaterial zum Einsatz. Aufgrund seiner orthorhombischen Kristallstruktur mit einer pseudokubischen Gitterkonstante von  $a = 3.92 \text{ \AA}$  bei 300 K [100] kann  $\text{SrRuO}_3$  auf eine Vielzahl von  $\text{ABO}_3$ -Perowskiten epitaktisch aufgebracht werden. Gepaart mit einer guten elektrischen Leitfähigkeit ist  $\text{SrRuO}_3$  ein häufig verwendeter metallischer Film, der mit anderen funktionellen Oxiden in epitaktischen Heterostrukturen eingesetzt wird. Darüber

hinaus ist  $\text{SrRuO}_3$  aufgrund von mehreren korrelierten Eigenschaften wie Ferromagnetismus unterhalb von 160 K ein häufig studiertes Modellsystem. Für weitere Informationen sei auf Koster *et al.* verwiesen [101].

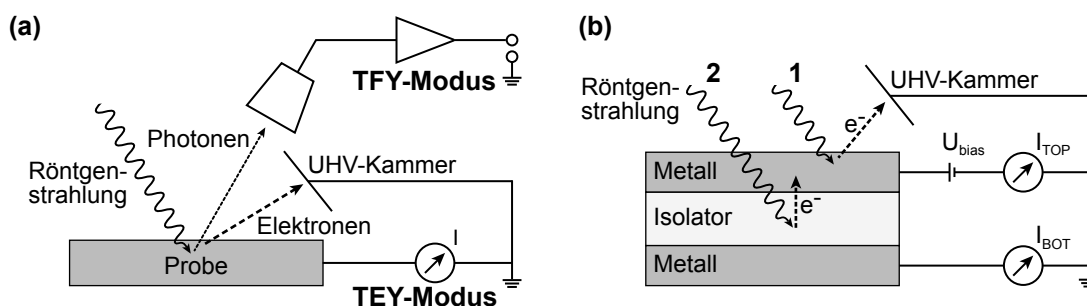
## 4 Zwei-Kanal-Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Eigenschaften von Grenzflächen sind in der modernen Mikroelektronik von herausragender Bedeutung. Laserdioden, magnetische Tunnelkontakte oder Feldeffekttransistoren sind nur einige Beispiele einer großen Anzahl an Bauteilen, deren Funktionalität maßgeblich durch Grenzflächen geprägt wird. Die elektronischen Eigenschaften der Bauteile ergeben sich maßgeblich durch die Kombination der verschiedenen elektronischen Strukturen ihrer Komponenten an den Grenzflächen. Durch Einwirkung eines externen elektrischen Feldes kann die elektronische Struktur der Grenzflächenregion verändert werden, worauf die Funktionalität vieler elektronischer Bauteile basiert. Um daher die grundlegenden Eigenschaften von elektronischen Bauteilen und ihre Funktionsweise im Betrieb zu verstehen, ist das Studium ihrer elektronischen Struktur *in operando* – also unter Einwirkung eines externen elektrischen Feldes – von großer Relevanz.

Zur Untersuchung der elektronischen Struktur eignet sich, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, die XAS mit weicher Röntgenstrahlung, da sie durch die Messung der elementspezifischen unbesetzten Energieniveaus beispielsweise Informationen über das Leitungs- und somit auch über das Valenzband oder auch Strukturinformationen liefern kann. Der Einsatz von variabel polarisierter Röntgenstrahlung in XAS-Experimenten ermöglicht darüber hinaus die Bestimmung von elementspezifischen magnetischen Momenten oder Orbitalbesetzungen. Motiviert durch die Tatsache, dass XAS mit weicher Röntgenstrahlung eine hervorragende Methode ist, um die elektronische Struktur von Metallen, Halbleitern und Isolatoren zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine XAS-Detektionsmethode entwickelt, um Metall-Isolator-Metall-Schichtsysteme, wie sie in elektronischen Bauteilen genutzt werden, unter elektrischer Feldeinwirkung zu studieren. Mithilfe des XAS-Detektionsmodus der Gesamtelektronenausbeute (TEY<sup>1</sup>) ermöglicht diese Detektionsmethode die Untersuchung der elementspezifischen elektronischen Struktur von Schichtsystemen und deren Grenzflächen. Hiermit konnte die herkömmliche Informationstiefe des TEY-Detektionsmodus von 5 nm bis 10 nm [11] auf mehr als 185 nm erhöht werden. Diese Methode, die auf Vorarbeiten von H. Kohlstedt (Technische Fakultät, Universität Kiel) aufbaut, nimmt das Absorptionssignal an zwei separaten Elektroden auf und wird daher als Zwei-Kanal-TEY-Methode bezeichnet. Durch simultanes Anlegen von elektrischen Feldern zwischen den Elektroden ermöglicht diese Methode, Metall-Isolator-Metall-Strukturen *in operando* zu untersuchen und die Verteilung interner Photoströme tiefenaufgelöst zu studieren.

In diesem Kapitel wird zuerst auf das Konzept der Zwei-Kanal-TEY-Methode eingegangen und dieses von der herkömmlichen TEY-Detektion und der Fluoreszenzdetektion abgegrenzt. Anschließend werden zwei Experimente an Metall-Isolator-Metall-Schichtsystemen zur Demonstration der Zwei-Kanal-TEY-Methode vorgestellt. Das Kapi-

<sup>1</sup>Total electron yield, Gesamtelektronenausbeute



**Abbildung 4.1:** (a) Schematische Darstellung des experimentellen Standardaufbaus für Röntgenabsorptionsspektroskopie mittels der Detektionsmodi für die Gesamtfluoreszenzausbeute (TFY) und der Gesamtelektronenausbeute (TEY). (b) Konzept des experimentellen Aufbaus der Zwei-Kanal-Gesamtelektronenausbeute: Die obere und untere Metallelektrode sind jeweils separat über ein Pikoamperemeter mit der Kammermasse verbunden. Für *In-operando*-Messungen kann hierbei an der oberen Elektrode eine Spannung  $U_{\text{bias}}$  angelegt werden. Die Beiträge zum gesamten Photostrom liefern „1“ der externe und „2“ der interne photoelektrische Effekt.

tel schließt mit der Beschreibung einer detaillierten Zwei-Kanal-TEY-Messung in Kombination mit einem variablen externen elektrischen Feld und der Diskussion der hierbei auftretenden Effekte.

## 4.1 Das Konzept der Zwei-Kanal-Gesamtelektronenausbeute

Bei der XAS wird mittels energievariabler hochintensiver Röntgenstrahlung ein Rumpfniveauelektron in die unbesetzte elektronische Struktur angeregt. Der daraus resultierende instabile angeregte elektronische Zustand zerfällt anschließend wieder. Die hierbei freigesetzte Energie wird entweder in ein Photon, das von der Probe emittiert werden kann, oder an ein nahegelegenes gebundenes Elektron abgegeben. Ist die übertragene Energie größer als die Austrittsarbeit und befindet sich dieses Elektron nahe an der Oberfläche, so kann es als Auger-Elektron die Probe verlassen. Im Bereich der XAS mit weicher Röntgenstrahlung haben sich zwei Detektionsmodi etabliert, deren experimentelle Anordnungen in Abb. 4.1(a) skizziert sind. Die Fluoreszenzausbeute misst hierbei den von der Probe emittierten Photonenfluss in Abhängigkeit der Energie der einfallenden Röntgenstrahlung. Analog misst der Modus der Elektronenausbeute den Strom der Auger-Elektronen und der durch diese erzeugten Sekundärelektronen. Beide Messmodi können je nachdem, ob nur ein ausgewähltes Energiefenster der emittierten Teilchen gemessen wird, als partielle oder bei Messung aller Teilchen als Gesamtausbeute angewendet werden. Dabei hat die Gesamtausbeute den Vorteil eines einfachen experimentellen Aufbaus, bei dem eine geeignete Photodiode zur Gesamtfluoreszenzausbeute (TFY<sup>2</sup>) und ein Pikoamperemeter zur Gesamtelektronenausbeute (TEY) verwendet werden können. Die TFY-Detektion ermöglicht hierbei aufgrund der hohen mittleren freien Weglänge der Photonen von ungefähr 100 nm (bei  $h\nu = 1 \text{ keV}$ ) [23] die Untersuchung von Volumeneigenschaften. TFY-Messungen eignen sich besonders für stark verdünnte Proben oder sehr dünne Filme, wohingegen dickere

<sup>2</sup>Total florescence yield, Gesamtfluoreszenzausbeute

oder konzentrierte Volumenproben aufgrund unerwünschter Selbstabsorptionsprozesse, bei denen das emittierte Photon wieder absorbiert wird, sich eher nicht eignen, da diese zu einem nicht proportionalen Verhalten zwischen TFY-Signal und Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit der Experimentgeometrie führen können [102, 103]. Die TEY-Methode hingegen misst den Kompensationsstrom, der zur Probe nachfließt, um die Ladung der emittierten Elektronen auszugleichen. Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der ausgelösten Elektronen ( $< 5$  nm) ist die TEY-Methode sehr oberflächensensitiv.

Im Rahmen einer Kollaboration mit der AG Kohlstedt (Universität Kiel) wurde ein neuer Detektionsmodus – die Zwei-Kanal-TEY-Methode – entwickelt, mit der die Oberflächenbegrenzung der TEY-Detektion aufgehoben werden kann und so, wie in diesem Kapitel demonstriert wird, tiefer als 185 nm vergrabene Schichten studiert werden können. Zur Erläuterung der Detektionsmethode werden zuerst die beiden Komponenten der röntgeninduzierten Photoströme einer Metall-Isolator-Metall-Schichtstruktur (Probe) betrachtet. Beim externen photoelektrischen Effekt (Abb. 4.1(b): „1“) überwinden die durch die Röntgenabsorption angeregten Photoelektronen die Austrittsarbeit der Probe und verlassen diese. Durch ihre kurze mittlere freie Weglänge tritt dieser Photostrom nur in den obersten Probenschichten ( $< 5$  nm) auf. Der interne photoelektrische Effekt hingegen, der Elektron-Loch-Paare oder angeregte Rumpfniveau-Elektronen erzeugt, kann bis zur Eindringtiefe der Röntgenstrahlung auftreten (Abb. 4.1(b): „2“); die hierbei entstehenden Photoelektronen verlassen die Probe aufgrund ihrer geringen mittleren freien Weglänge nicht. In der herkömmlichen TEY-Methode trägt nur der externe photoelektrische Effekt zum Messsignal bei. Um diese Oberflächenlimitierung zu überwinden und Informationen zu Photoströmen im Inneren der Probe zu erhalten, muss ein Zugang zu den internen Prozessen geschaffen werden. Dieser wird in der Zwei-Kanal-TEY-Methode mittels des in Abb. 4.1(b) skizzierten Aufbaus ermöglicht. Die Probe stellt hierbei im einfachsten Fall eine geschichtete Struktur dar, die aus zwei durch einen Isolator getrennte Metallelektroden besteht. Durch Hinzunahme eines weiteren Pikoamperemeters wird das TEY-Messsignal aufgespalten und kann an beiden Elektroden gemessen werden. Um nun Zugang zu den internen Photoströmen zu erhalten, muss ein Teil der dabei generierten Ladungsträger über die Isolatorbarriere fließen. Hierbei bedarf es zweier Faktoren: Erstens müssen freie Ladungsträger wie Elektronen im Leitungsband oder Löcher im Valenzband innerhalb des Isolators existieren. Diese können durch photoinduzierte Ladungsträgerinjektion an den Grenzflächen zwischen Elektroden und Isolator oder durch direkte Photoanregung innerhalb des Isolators erzeugt werden. Zweitens muss ein elektrisches Feld vorhanden sein, um die Ladungsträger zu einer der beiden Elektroden zu transportieren. Im einfachsten Fall kann dieses Feld durch die externe Spannungsquelle  $U_{\text{bias}}$  erzeugt werden. Aber auch der Einsatz von verschiedenen Elektrodenmaterialien und die daraus resultierende Bandverbiegung innerhalb der Probe kann zu hinreichendem Ladungsträgertransport führen. Als dritte Transportmethode kann auch Ladungsträgerdiffusion auftreten, die durch einen Ladungsträgergradienten hervorgerufen wird. Dieser Gradient wird durch unterschiedliche Absorptionskoeffizienten der Materialien und den damit verknüpften erzeugten freien Ladungsträger hervorgerufen.

Zur Demonstration der Zwei-Kanal-TEY-Methode wurden Experimente, die in den folgenden Abschnitten beschrieben sind, unter UHV-Bedingungen an dem Strahlrohr BW3 der Synchrotronstrahlungsquelle DORIS III (DESY, Hamburg) durchgeführt. Durch die Kombination aus Undulator als Strahlungsquelle und einem SX-700-Gittermonochromator

konnten die für die Messungen benötigten hohen Photonenflüsse von über  $10^{12}$  ph/s und eine maximale Energieauflösung von  $h\nu/\Delta(h\nu) = 9000$  erreicht werden [37]. Die absolute Energieachse der Photonenenergie des Strahlrohrs BW3 wurde vor den XAS-Messungen durch einen PES-Aufbau (ASPHERE III) kalibriert. Zur Messung der XAS-Signale wurde die Photonenenergie der einfallenden Strahlung über die Energiebereiche der zu betrachtenden Absorptionskanten schrittweise erhöht. Gleichzeitig wurden die Ströme in den Leitungen, die mit der oberen ( $I_{\text{TOP}}$ ) und unteren Elektrode ( $I_{\text{BOT}}$ ) verbunden sind, gemessen. Hierbei werden Elektronen, die zur Probe hinfließen, durch positive Signale repräsentiert. Die gemessenen Signale wurden anschließend auf den energieabhängigen Photonenfluss normiert, der durch ein Au-Netz am Ende des Strahlrohrs bestimmt wurde. Die Normierung wurde so skaliert, dass bei einer Photonenenergie von 455 eV der Normierungsfaktor gleich eins ist, wodurch die bei dieser Energie in der Probe tatsächlich gemessenen Ströme wiedergegeben werden. Sämtliche Proben der Zwei-Kanal-TEY-Experimente wurden von A. Petraru und R. Soni (AG Kohlstedt, Technische Fakultät, Universität Kiel) hergestellt. Näheres zur Erstellung der Proben wird in den jeweiligen Abschnitten erläutert.

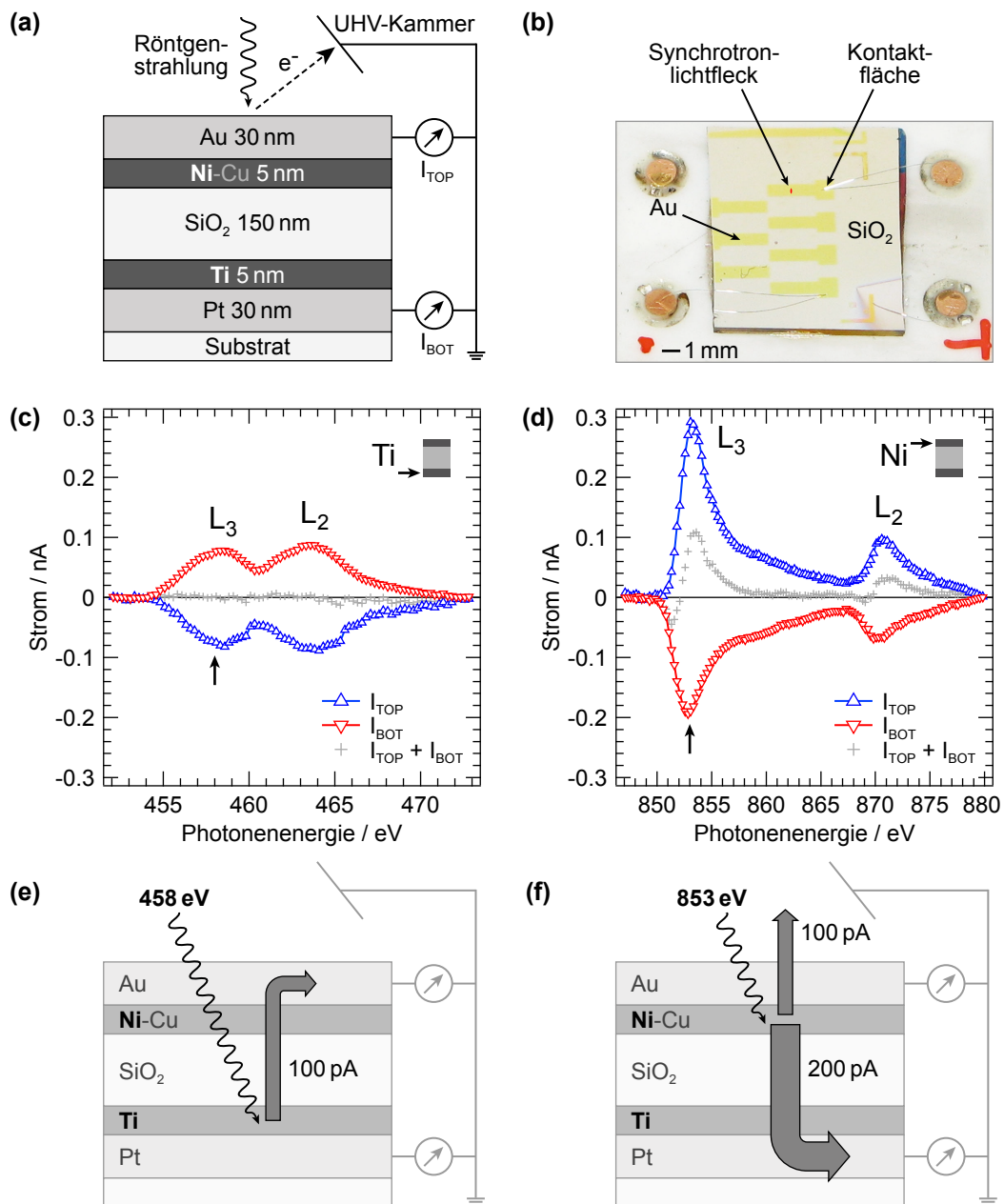
## 4.2 Experimente mit Äquipotentialelektroden

Zur Demonstration der Zwei-Kanal-TEY-Methode wurden Schichtsysteme bestehend aus zwei unterschiedlichen metallischen Elektroden und einem dazwischenliegenden Dielektrikum verwendet. Hierbei befanden sich jeweils eine dünne Schicht bestehend aus einem Metall mit ausgeprägten  $L_{3,2}$ -Absorptionskanten im Energiebereich unter 1 keV zwischen dem Dielektrikum und den beiden Elektroden. Durch die Verwendung von unterschiedlichen Elementen in den beiden Zwischenschichten konnte durch Messung der zugehörigen Absorptionskanten auf die Ursprungsschicht der generierten Photoströme geschlossen werden, weshalb diese Schichten als chemische Marker bezeichnet werden. Das erste untersuchte System beinhaltet als Dielektrikum eine 150 nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht und wird im Folgenden als „ $\text{SiO}_2$ -150“ bezeichnet. Das Schichtsystem, schematisch gezeigt in Abb. 4.2(a), ist von unten begonnen wie folgt aufgebaut: Si /  $\text{SiO}_2$  (Substrat) / 5 nm  $\text{TiO}_2$  / 30 nm Pt (untere Elektrode) / 5 nm Ti / 150 nm  $\text{SiO}_2$  / 5 nm Ni48-Cu52-Legierung / 30 nm Au (obere Elektrode). Der dünne Ti- bzw. Ni-Film stellt hierbei den chemischen Marker der unteren bzw. oberen Elektrode dar. Zur Herstellung der Proben wurden Si-(100)-Wafer mit einer 400 nm dicken Oxidschicht und einem 5 nm dicken, haftvermittelnden  $\text{TiO}_2$ -Film verwendet. Hierauf wurden zuerst die 30 nm dicke Pt-Elektrode und dann die 5 nm dicke Ti-Schicht mittels Gleichstromkathodenzerstäubung mit einer Wachstumsrate von 0.8 nm/s aufgebracht. Darauf wurde mittels Hochfrequenzkathodenzerstäubung eine 150 nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht mit einer Abscheiderate von 1 nm/s deponiert. Da im Dielektrikum die Anzahl von Defekten, die potentielle Wege erhöhter Leitfähigkeit darstellen und so beide Elektroden elektrisch kurzschließen können, proportional zur Fläche des Schichtsystems ist, wurden die obere Elektrode und die dazugehörige Markerschicht in Form von mehreren dünnen Elektroden inklusive Kontaktierungsmöglichkeiten auf dem Dielektrikum aufgebracht. Die Strukturierung, wie sie in Abb. 4.2(b) gezeigt ist, wurde mithilfe eines *Lift-off*-Verfahrens definiert. Die 5 nm dicke Ni-Cu-Schicht und die 30 nm dicke Au-Elektrode wurden wiederum mittels Kathodenzerstäubung deponiert, wobei Abscheideraten von 0.2 nm/s und 0.5 nm/s verwendet wurden. Abschließend wurde

der *Lift-off*-Prozess in Aceton durchgeführt und so eine Mikrostruktur aus sieben oberen Elektroden mit einer Fläche von jeweils  $3.125 \text{ mm}^2$  geschaffen.

Ergänzend zur oben beschriebenen  $\text{SiO}_2$ -150-Struktur wurden mittels der Zwei-Kanal-TEY-Methode auch Schichtsysteme mit Ferroelektrika untersucht, die zwischen den Elektroden eingeschlossen sind. Als Ferroelektrikum wurde in diesen Proben eine 80 nm dicke PZT-Schicht im Kompositionsverhältnis  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  eingesetzt. Im Folgenden wird dieses System daher als „PZT-80“ bezeichnet. Die Schichtstruktur dieser ferroelektrischen Kondensatorproben ist in Abb. 4.3(a) schematisch dargestellt und von unten an begonnen wie folgt aufgebaut:  $\text{SrTiO}_3$  (STO, Substrat) / 100 nm  $\text{SrRuO}_3$  (SRO, untere Elektrode) / 5 nm  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (CFO) / 80 nm PZT / 5 nm Ni48-Cu52-Legierung / 30 nm Au (obere Elektrode). Hierbei konnte mittels PLD die Schichtabfolge SRO/CFO/PZT epitaktisch auf dem STO-Einkristallsubstrat mit (110)-Orientierung bei einer Substrattemperatur von 873 K ( $600^\circ\text{C}$ ) und einem Sauerstoffpartialdruck von 0.14 mbar deponiert werden. Um der Erzeugung von Sauerstofffehlstellen während des Abkühlens der Probe auf Raumtemperatur entgegenzuwirken, wurde nach der Deposition der Sauerstoffpartialdruck auf 3 mbar erhöht. Analog zur  $\text{SiO}_2$ -150-Probe wurde *ex situ* die Oberflächenstruktur durch ein *Lift-off*-Verfahren definiert, mittels Gleichstromkathodenzerstäubung ein 5 nm dicker Ni-Cu-Film und eine 30 nm dicke Au-Schicht deponiert und durch Auswaschen in Aceton fertiggestellt.

An der  $\text{SiO}_2$ -150-Probe wurden XAS-Messungen in den Photonenenergiebereichen von 452 eV bis 473 eV und von 847 eV bis 880 eV durchgeführt, um sensitiv für das spezifische Absorptionssignal der Ti-Marker-Schicht in der unteren und des Ni-Markers in der oberen Elektrode zu sein. Die parallel von den beiden Pikoamperemetern gemessenen Signale wurden jeweils in zwei Hauptkomponenten aufgeteilt. Die erste, im Folgenden als Grundlinienstrom bezeichnet, stellt einen über den gesamten Spektralbereich der jeweiligen Absorptionskante konstanten Strom dar und wurde für den Ti-Spektralbereich kurz vor der  $\text{Ti-L}_{3,2}$ -Kante (*pre-edge*-Region) bei 453 eV und für den Ni-Bereich bei 848 eV bestimmt. Die so extrahierten Grundlinienströme des Ti-Spektralbereichs betragen von der unteren Elektrode 0.08 nA und von der oberen 5.13 nA. Im Ni-Spektralbereich betragen sie von der unteren Elektrode 0.40 nA und von der oberen 7.62 nA. Um nun eine Normierung der Spektren vorzunehmen, wurden die Grundlinienströme sowie ein zusätzlicher linearer Untergrund von den Messsignalen subtrahiert, um den Bereich hinter der Absorptionskante (*post-edge*-Region) an den Bereich vor der Kante anzugleichen. In Abb. 4.2(c) sind die normierten XAS-Spektren des Ti-Spektralbereichs dargestellt; es sind die  $\text{Ti-L}_{3,2}$ -Kanten bei 458.2 eV und 463.5 eV deutlich zu erkennen. Diese Messergebnisse demonstrieren, dass es mittels der Zwei-Kanal-TEY-Methode möglich ist, Absorptionsspektren von vergrabenen Schichten in einer Tiefe von 185 nm zu messen. Das Signal der unteren Elektrode  $I_{\text{BOT}}$  (rotes Spektrum) weist hierbei einen positiven zusätzlichen Strom an den Absorptionskanten auf. Es fließen also mehr Elektronen zur Elektrode hin, wohingegen ein negativer Strom an der oberen Elektrode  $I_{\text{TOP}}$  (blaues Spektrum) auftritt und somit Elektronen von der Elektrode zum Amperemeter fließen. Abgesehen vom Vorzeichen und leicht erhöhtem Rauschen im Signal der oberen Elektrode gleichen sich hierbei die beiden normierten Messsignale. Zur Verdeutlichung dieses Verhaltens wurde die Summe beider Spektren (graue Kreuze) in den Graphen eingetragen. Die normierten Spektren des Ni-Spektralbereichs sind in Abb. 4.2(d) dargestellt. Das Spektrum der oberen Elektrode (blau) zeigt deutlich die beiden  $\text{Ni-L}_{3,2}$ -Kanten bei 853.2 eV und 870.7 eV. Im Gegensatz dazu ist das an der



**Abbildung 4.2:** (a) Struktureller Aufbau mit elektrischem Schaltdiagramm der SiO<sub>2</sub>-150-Probe. Die fett gedruckten Elemente zeigen den Ursprung der untersuchten Absorptionskanten an. (b) Schematische Draufsicht und typisches Bild einer Probenmatrix mit gemeinsamer unterer Elektrode und sieben einzelnen oberen Elektroden. (c) Ti- und (d) Ni-L<sub>3,2</sub>-Röntgenabsorptionsspektren der SiO<sub>2</sub>-150-Probe gemessen mithilfe der beiden Amperemeter  $I_{TOP}$  und  $I_{BOT}$ . Grundlinienströme und lineare Untergründe wurden zur Normierung abgezogen. Die jeweilige Lage, in der sich das chemische Element befindet, ist in der dazugehörigen Abbildung durch einen Pfeil markiert. (e) Zusätzliche Photoströme der Ti-L<sub>3</sub>-Kante extrahiert bei der Markierung in (c). (f) Wie (e) nur für Ni-L<sub>3</sub>-Kante extrahiert aus (d).



unteren Elektrode gemessene Spektrum (rot) in der Intensität um 34% kleiner und weist negative Ströme auf. Darüber hinaus sind die an der unteren Elektrode gemessenen Absorptionskanten leicht zu kleineren Photonenenergien verschoben. Die unterschiedlichen Intensitäten und energetischen Positionen der Ni-Absorptionskanten, gemessen an oberer und unterer Elektrode, werden durch die Summe beider Signale (grau) verdeutlicht.

Die oben genannten Grundlinienströme sind allesamt positiv, auch wenn die Ströme der unteren Elektrode ein bis zwei Größenordnungen kleiner sind als die der oberen. Da positive Ströme Elektronen, die zur Probe hinfließen, repräsentieren, ist in beiden Elektroden ein Elektronendefizit vorhanden. Somit verlassen Elektronen sowohl die obere als auch die untere Elektrode. Hierbei generiert der externe photoelektrische Effekt, der zur Emission von Photoelektronen aus der Au-Schicht führt, den größten Anteil des Grundlinienstroms der oberen Elektrode. Aufgrund der kurzen mittleren freien Weglänge der mit weicher Röntgenstrahlung erzeugten Photoelektronen kann nur ein sehr geringer Teil der im Ni-Cu-Film generierten Photoelektronen die Probe durch die dicke Au-Schicht hindurch ins Vakuum verlassen und zum Grundlinienstrom der oberen Elektrode beitragen. Besonders bemerkenswert sind die Grundlinienströme der unteren Elektrode. Obwohl diese 185 nm tief vergraben ist, verlassen einige Elektronen die untere Elektrode und werden zur Ladungsneutralisation über das daran angeschlossene Amperemeter kompensiert. Diese Elektronen haben zwei mögliche Kanäle: Entweder fließen sie in die obere Elektrode und treten dort als negative Ströme auf oder aber sie durchdringen auch noch die obere Elektrode und verlassen die Probe ins Vakuum. Aufschluss über diese internen Ströme können die Signale der elementspezifischen Absorptionskanten geben. Das Spektrum des Ti-L<sub>3,2</sub>-Bereichs in Abb. 4.2(c) – Ti ist Teil der unteren Elektrode – weist Veränderungen der Absorption an den betrachteten Kanten auf. Bei Photonenenergien der Ti-L<sub>3,2</sub>-Kanten muss zur Kompensation ein zusätzlicher positiver Strom (100 pA an der L<sub>3</sub>-Kante) durch das Amperemeter  $I_{\text{BOT}}$  fließen. Es werden somit bei diesen Energien vermehrt angeregte Elektronen generiert, die den Ti-Film verlassen. Auf der anderen Seite misst das Amperemeter  $I_{\text{TOP}}$  einen reduzierten Strom, der irrtümlicherweise als eine reduzierte Absorption interpretiert werden könnte. Da allerdings die obere Elektrode mangels Ti-Anteil in diesem Energiebereich keine nennenswerte Veränderung in der Absorption aufweisen sollte und sich die beiden Signale bis auf das Vorzeichen gleichen, fließt offensichtlich der an der Ti-Absorptionskante generierte zusätzliche Strom der unteren Elektrode in die obere, wie es in Abb. 4.2(e) skizziert ist. Hier reduziert dieser interne Strom den Neutralisationsstrom, der das Ladungsungleichgewicht ausgleicht, das durch den externen Photoeffekt in der Au-Schicht hervorgerufen wird. Die Spektren der Ni-L<sub>3,2</sub>-Absorptionskanten (Abb. 4.2(d)) zeigen ein ähnliches Verhalten, wobei hier ein weiterer Effekt zu beobachten ist. Erhöhte Absorption bei Photonenenergien der Ni-L<sub>3,2</sub>-Kanten und somit ein positiver Strom (300 pA an der L<sub>3</sub>-Kante) wird nur in der oberen Elektrode gemessen. Wie in Abb. 4.2(f) schematisch gezeigt, durchqueren 66% (200 pA an der L<sub>3</sub>-Kante) der zusätzlich generierten, angeregten Elektronen die SiO<sub>2</sub>-Schicht und gelangen in die untere Elektrode, wo sie als reduziertes bzw. negatives Signal detektiert werden. Die restlichen 34% (100 pA an der L<sub>3</sub>-Kante) durchdringen die Au-Schicht und gehen ins Vakuum über.

Der Transportmechanismus für die hier beobachteten internen Ströme durch die 150 nm dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht kann durch Auswirkungen der internen Photoemission erklärt werden. Hierbei können die Elektronen der Markerschichten, wenn sie beim internen photoelektri-

Photonenenergie	Au	Ni (+ Cu)	SiO <sub>2</sub>	Ti
460 eV (Ti-L <sub>3</sub> -Kante)	60.3	8.1	1.6	11.9
860 eV (Ni-L <sub>3</sub> -Kante)	34.3	17.5	2.0	6.2

**Tabelle 4.1:** Berechnete elementspezifische Photonenabsorptionsdichten der SiO<sub>2</sub>-150-Probe in 10<sup>25</sup> ph/(s m<sup>3</sup>) bei zwei verschiedenen Photonenenergien. Die Abschwächung der einfallenden Strahlung beim Durchdringen der einzelnen Schichten wurde berücksichtigt.

schen Effekt durch Strahlung mit hinreichender Energie angeregt werden, die Potentialbarriere der SiO<sub>2</sub>-Schicht überwinden und in das SiO<sub>2</sub>-Leitungsband gelangen. In Kombination mit einem geeigneten Ladungsträgergradienten können, vergleichbar mit dem Kurzschlussstrom einer Photodiode, die angeregten Elektronen im SiO<sub>2</sub>-Leitungsband zur gegenüberliegenden Elektrode fließen. Um die Richtung eines photonenergieabhängigen Ladungsträgergradienten zu bestimmen, wurde die Anzahl der erzeugten Photoelektronen in den unterschiedlichen Lagen der Probenstruktur abgeschätzt. Hierfür wurde zunächst die Photonenabsorptionsdichte, das ist die Anzahl der absorbierten Photonen pro Zeit- und Volumeneinheit, für jede einzelne Schicht mithilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes,

$$I = I_0 \cdot e^{-\sigma\rho z} , \quad (4.1)$$

bestimmt. Hierbei ist  $\sigma$  der Photoionisationsquerschnitt der einzelnen Elemente [104],  $\rho$  die atomare Dichte und  $z$  die zurückgelegte Strecke der Strahlung innerhalb der Probe. Die elementspezifischen Photonenabsorptionsdichten der verschiedenen Schichten wurden für die Photonenenergie der Ti-L<sub>3</sub>-Kante (460 eV) und Ni-L<sub>3</sub>-Kante (860 eV) berechnet und in Tabelle 4.1 aufgelistet. Es sei darauf hingewiesen, dass der Wechsel zwischen den beiden Photonenenergien, wie in Abb. 4.2(c) und (d) gezeigt ist, die Richtung der an den Absorptionskanten zusätzlich generierten internen Ströme zwischen den Elektroden umkehrt. Die in der Au-Schicht absorbierten Photonen tragen lediglich zum externen photoelektrischen Effekt bei; die dazugehörigen Photonenabsorptionsdichten sind nur der Vollständigkeit halber mit aufgeführt. Vereinfacht wird nun davon ausgegangen, dass die photoelektrische Quantenausbeute 10% beträgt und dass ein 460 eV-Photon genug Energie liefert, um durch Streuung des angeregten Elektrons bis zu 10 Elektronen der Ti- oder Ni-Schicht über die Potentialbarriere von 4.5 eV ins SiO<sub>2</sub>-Leitungsband anzuregen. In diesem einfachen Modell können daher pro Photon 10 Elektronen ins SiO<sub>2</sub>-Leitungsband injiziert werden. Unter Berücksichtigung der Photonenabsorptionsdichten in Tabelle 4.1 weisen die so injizierten Ladungsträgerdichten für die Photonenenergie der Ti-L<sub>3</sub>-Kante einen Gradienten vom Ti zum Ni auf. Dieser Gradient, der zu Ladungsträgerdiffusion führen kann, ist eine mögliche Erklärung des an der Ti-Absorptionskante zusätzlich auftretenden internen Stroms in Richtung der oberen Elektrode. Wenn nur 1% der Differenz zwischen den erzeugten Photoelektronen in der Ti-Schicht und Ni-Cu-Schicht aus der unteren Elektrode über das SiO<sub>2</sub>-Leitungsband in die obere Elektrode fließt, würde das einen Strom von 100 pA bei der Energie der Ti-L<sub>3</sub>-Kante ergeben. Der so abgeschätzte Strom passt von Stärke und Richtung zu dem mittels Zwei-Kanal-TEY beobachteten internen Strom, der bei Energien der Ti-L<sub>3,2</sub>-Kanten zusätzlich zum Grundlinienstrom auftritt. Wird

	Ti	Co	Ni
Photonenenergie / eV	455.0	770.0	852.5
$I_{\text{TOP}}$ / nA	-26.23	-71.22	-80.15
$I_{\text{BOT}}$ / nA	32.13	80.43	89.75
$(I_{\text{TOP}} + I_{\text{BOT}})$ / nA	5.90	9.21	9.60

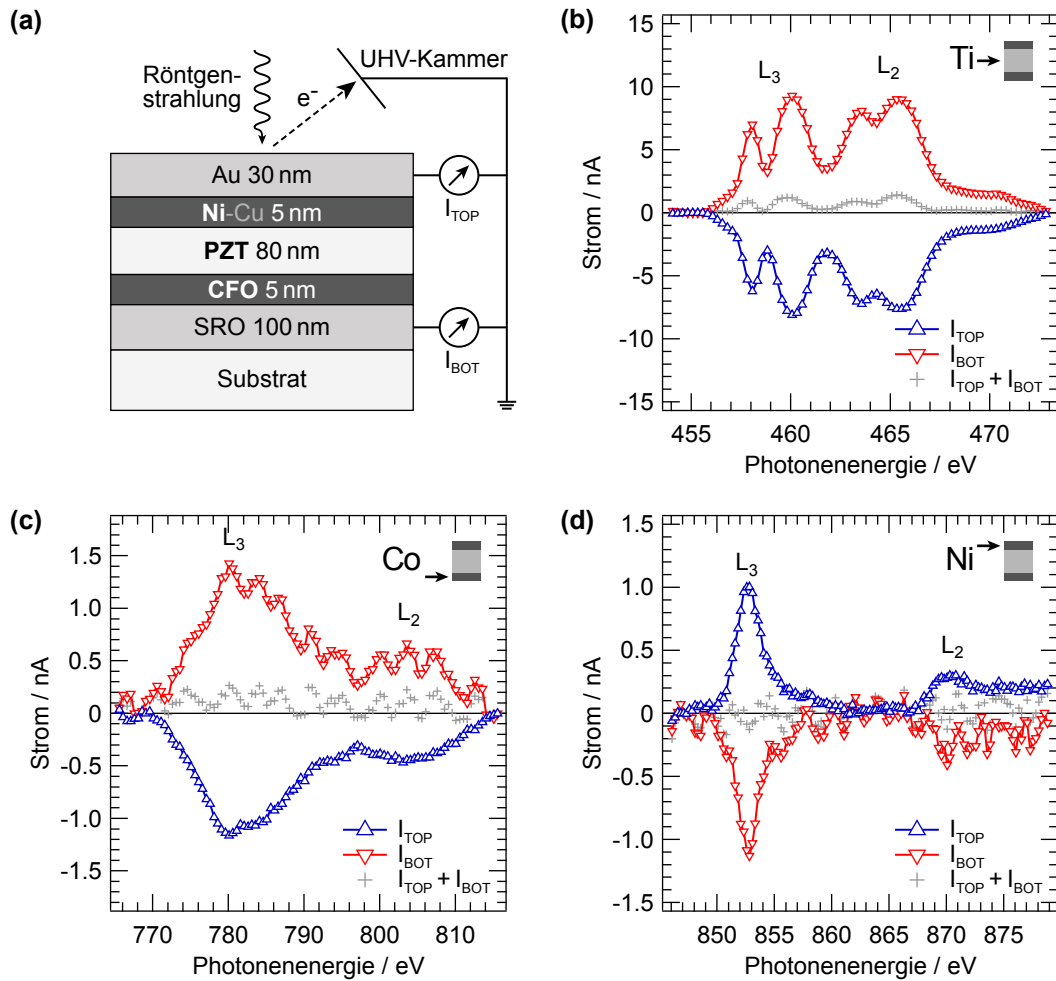
**Tabelle 4.2:** Grundlinienströme der PZT-80-Probe extrahiert bei einer Photonenenergie kurz vor der Ti-, Co- bzw. Ni- $L_{3,2}$ -Absorptionskante. Elektronen, die zur Probe hinfließen, werden durch positive Ströme repräsentiert.

mit Photonenenergien der Ni- $L_{3,2}$ -Kanten angeregt, so dreht sich das Bild um. Bei einer Energie von 860 eV ist die Photonenabsorptionsdichte im Ni-Cu-Film deutlich höher als in der Ti-Schicht. Die injizierte Ladungsträgerdichte, die bei dieser Photonenenergie dem 19-fachen der Photonenabsorptionsdichte entspricht, führt nun zu einem Gradienten, der abwärts vom Ni zum Ti zeigt. Es fließt der diffusionsinduzierte Strom von der oberen zur unteren Elektrode. In diesem Fall beträgt der mittels des einfachen Modells berechnete Strom 550 pA bei der Photonenenergie der Ni- $L_3$ -Kante und ist somit etwa doppelt so groß wie der beobachtete Strom.

Die vorgestellten Messergebnisse an der  $\text{SiO}_2$ -150-Probe demonstrieren, wie die Zwei-Kanal-TEY-Methode die Oberflächenlimitierung der herkömmlichen TEY-Detektion aufhebt und XAS-Messungen von vergrabenen Schichten in einer Tiefe von 185 nm ermöglicht. Hierbei konnten die bei den jeweiligen Absorptionskanten zusätzlich auftretenden internen Photoströme, welche das XAS-Signal beinhalten, mittels eines einfachen Modells beschrieben und quantitativ abgeschätzt werden.

An der PZT-80-Probe wurden drei XAS-Messungen durchgeführt, deren Photonenenergiebereiche die  $L_{3,2}$ -Absorptionskanten von Ti (454 eV bis 473 eV), Co (766 eV bis 815 eV) und Ni (846 eV bis 879 eV) beinhalteten. In der PZT-80-Probe wurde Co als chemischer Marker in der unteren und Ni als Marker in der oberen Elektrode eingesetzt. Ti hingegen befindet sich in dem isolierenden PZT-Film. Analog zu den Messungen an der  $\text{SiO}_2$ -150-Probe wurden zwei Pikoamperemeter an die obere und untere Elektrode angeschlossen und deren Ströme parallel in Abhängigkeit der Photonenenergie gemessen. Die Grundlinienströme, die direkt vor der jeweiligen  $L_3$ -Kante extrahiert wurden, sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die normierten Spektren der Ti-, Co- und Ni- $L_{3,2}$ -Kanten sind in Abb. 4.3(b), (c) und (d) gezeigt, wobei die Beschriftungen und farbliche Gestaltungen analog zur Auswertung der  $\text{SiO}_2$ -150-Probe verwendet wurden.

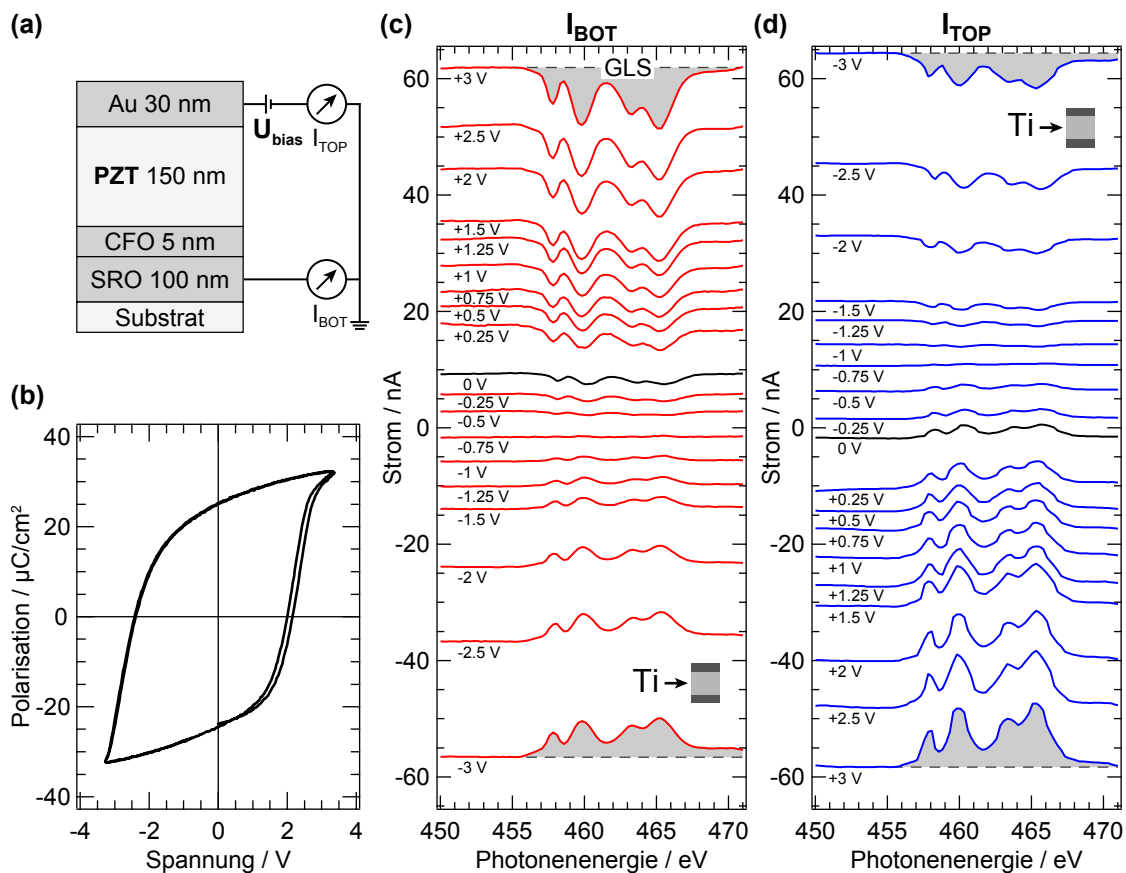
Die Grundlinienströme der PZT-80-Probe sind deutlich höher als die der  $\text{SiO}_2$ -150-Probe. Hierbei sollen nun die internen Ströme zwischen den beiden Elektroden von den externen Strömen, welche die Probe ins Vakuum verlassen, unterschieden werden. Die externen Ströme, die, um die Ladungsneutralität der Probe aufrechtzuerhalten, über die beiden Amperemeter kompensiert werden, können durch die Summe der Grundlinienströme beider Elektroden ( $I_{\text{TOP}} + I_{\text{BOT}}$ ) bestimmt werden. Die externe Komponente des Grundlinienstroms der Ti- $L_3$ -Kante beträgt 5.90 nA und ist damit ähnlich hoch wie die bei der Messung an der  $\text{SiO}_2$ -150-Probe von 5.21 nA. Auch für die Ni- $L_3$ -Kante ähneln sich die



**Abbildung 4.3:** (a) Struktureller Aufbau mit elektrischem Schaltdiagramm der PZT-80-Probe. Die fett gedruckten Elemente zeigen den Ursprung der untersuchten Absorptionskanten an. (b) Ti-, (c) Co- und (d) Ni- $L_{3,2}$ -Röntgenabsorptionsspektren der PZT-80-Probe gemessen mittels der beiden Amperemeter  $I_{TOP}$  und  $I_{BOT}$ . Grundlinienströme und lineare Untergründe wurden zur Normierung abgezogen. Die jeweilige Lage, in der sich das chemische Element befindet, ist in der dazugehörigen Abbildung durch einen Pfeil markiert.

externen Komponenten der PZT-80-Probe mit 9.60 nA und der SiO<sub>2</sub>-150-Probe mit 8.02 nA. Der große Unterschied zwischen der PZT-80- und der SiO<sub>2</sub>-150-Probe besteht bei den internen Grundlinienströmen, die gleich den Strömen in  $I_{\text{BOT}}$  sind. Jene sind mit bis zu 89.75 nA für Energien der Ni-L<sub>3</sub>-Kante in der PZT-80-Probe um zwei Größenordnungen höher als in der SiO<sub>2</sub>-150-Probe. Dieses kann zum einen durch das mit 80 nm PZT deutlich dünnere Dielektrikum im Vergleich zu der 150 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht erklärt werden. Zum anderen könnte eine erhöhte Leitfähigkeit durch vermehrte Photoabsorption und den damit generierten freien Ladungsträgern durch Elemente wie Pb oder Zr, die im Vergleich zu Si ein bis zwei Größenordnungen höhere Photoionisationsquerschnitte aufweisen, induziert worden sein.

Nach der Interpretation der Grundlinienströme werden nun die an den Absorptionskanten zusätzlich auftretenden Ströme betrachtet. Die durch Normierung erhaltenen zusätzlichen Ströme der Co-L<sub>3,2</sub>-Kanten in Abb. 4.3(c) zeigen in der unteren Elektrode (rot) ein positives Signal; es verlassen demnach Elektronen die CFO-Schicht, die über das Amperemeter  $I_{\text{BOT}}$  kompensiert werden. Das Signal der oberen Elektrode ist hingegen negativ und entspricht dem der unteren Elektrode bis auf ein geringeres Signalrauschen. Analog zur SiO<sub>2</sub>-150-Probe kann dieses mittels interner Photoemission innerhalb der chemischen Markerschicht und Elektroneninjektion in das PZT-Leitungsband erklärt werden. Es fließen die in der CFO-Schicht generierten, angeregten Elektronen über das Leitungsband der dielektrischen PZT-Barriere in die obere Elektrode, ohne dort die Probe ins Vakuum zu verlassen. Dieser Ladungstransport dreht sich für Photonenenergien der Ni-L<sub>3,2</sub>-Absorptionskanten um (siehe Abb. 4.3(d)). Hier ist der zusätzliche Strom der oberen Elektrode positiv und der Strom der unteren negativ, wobei sich auch hier beide Ströme im Betrag der Intensität gleichen. Es fließt daher der gesamte an den Ni-L<sub>3,2</sub>-Absorptionskanten zusätzlich generierte Strom von der oberen in die untere Elektrode. Somit zeigt sich ein sehr ähnliches Bild wie bei der SiO<sub>2</sub>-150-Probe, das erneut mittels Ladungsträgerdiffusion erklärt werden kann. Je nachdem wo die zusätzlichen freien Ladungsträger durch Röntgenabsorption generiert werden und somit eine erhöhte Ladungsträgerdichte auftritt, ändert sich der hierdurch generierte Stromfluss. Zusätzlich zu den Absorptionskanten von Elementen innerhalb der oberen und unteren Elektrode wurde auch der Spektralbereich der Ti-L<sub>3,2</sub>-Absorptionskanten als Komponente der isolierenden PZT-Schicht untersucht und in Abb. 4.3(b) dargestellt. Das positive Signal in  $I_{\text{BOT}}$  ist im Betrag der Intensität etwas größer als das negativ gemessene durch  $I_{\text{TOP}}$ . Da die PZT-Schicht die gesamte Substratoberfläche bedeckt (vgl. SiO<sub>2</sub>-Bedeckung in Abb. 4.2(b)), können im unmittelbaren Bereich neben der oberen Elektrode Elektronen direkt aus dem PZT-Film ausgelöst werden, die ins Vakuum übergehen und somit im Strom der oberen Elektrode fehlen. Die sich ansonsten bis auf das Vorzeichen gleichenden Signale können analog zur Messung der Co-Absorptionskante erklärt werden. Hier fließt bei Photonenenergien der Ti-L<sub>3,2</sub>-Kanten der Kompensationsstrom aus der unteren Elektrode in die obere. Da in diesem Fall eher ein Ladungsträgergradient von oben, wo die Strahlung am intensivsten ist, nach unten erwartet wird, muss hier ein anderer Transportmechanismus vorherrschen. Um einen Einblick in den Transportmechanismus für die Ti-L<sub>3,2</sub>-generierten Ladungsträger zu erhalten, wird im folgenden Abschnitt eine zur PZT-80 ähnliche Probe mittels der Zwei-Kanal-TEY-Methode in Kombination mit einem variablen externen elektrischen Feld untersucht.



**Abbildung 4.4:** (a) Struktureller Aufbau mit elektrischem Schaltdiagramm der PZT-150-Probe. (b) Hysteresekurve der Polarisation gegenüber dem elektrischen Feld der PZT-150-Probe. (c) und (d) Ti- $L_{3,2}$ -Röntgenabsorptionsspektren (Rohdaten) der Probe PZT-150 bei unterschiedlichen externen Spannungen  $U_{\text{bias}}$ , gemessen durch die Amperemeter verbunden mit der unteren ( $I_{\text{BOT}}$ ) und oberen ( $I_{\text{TOP}}$ ) Elektrode. Der Grundlinienstrom (GLS) wurde exemplarisch für  $\pm 3$  V durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die grauen Bereiche markieren exemplarisch die an den Absorptionskanten zusätzlich auftretenden Ströme.

### 4.3 Einfluss eines variablen externen elektrischen Feldes

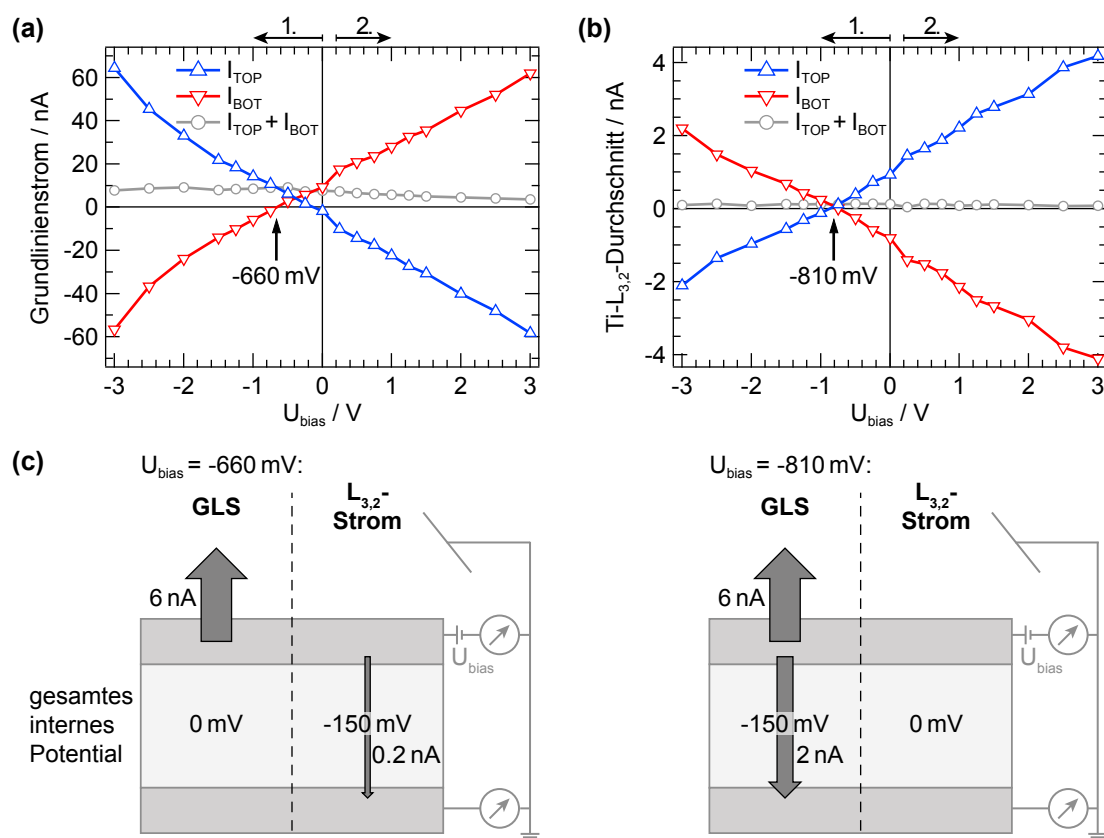
Zur *In-operando*-Studie ferroelektrischer Kondensatorstrukturen wurde die Zwei-Kanal-TEY-Methode in Kombination mit einer externen Spannungsquelle  $U_{\text{bias}}$  angewandt. Die hierfür verwendete Probenstruktur und das elektrische Schaltdiagramm sind in Abb. 4.4(a) dargestellt. Der Schichtaufbau ist dabei von unten begonnen bis zur PZT-Schicht identisch mit der PZT-80-Probe, deren Aufbau im vorherigen Abschnitt beschrieben ist. Aufgrund der zusätzlichen Belastung durch das externe elektrische Feld wurde hier allerdings eine PZT-Schichtdicke von 150 nm eingesetzt, die wesentlich robuster gegenüber Leckströmen und dielektrischen Durchschlägen ist. Als obere Elektrode wurde eine strukturierte 30 nm dicke Au-Schicht verwendet. Zur Überprüfung der ferroelektrischen Eigenschaften dieser Probe wurden Polarisations-Spannungs-Kurven bei Raumtemperatur mithilfe eines Analysators für Ferroelektrika der Firma Radiant Technologies erstellt. Dieser analysiert

zeitaufgelöste Strom-Spannungs-Verläufe und wurde mit einer Messfrequenz von 1 kHz und einem dreieckigen Anregungssignal eingesetzt. In Abb. 4.4(b) ist eine für die hier verwendeten Probensysteme repräsentative P-V-Kurve dargestellt.

Bei den Zwei-Kanal-TEY-Messungen an der PZT-150-Probe wurde der Spektralbereich der Ti-L<sub>3,2</sub>-Absorptionskanten untersucht, um das Verhalten der ferroelektrischen PZT-Schicht in Abhängigkeit von  $U_{\text{bias}}$  zu studieren. Da das extern angelegte Potential  $U_{\text{bias}}$  sowohl die normierten XAS-Signale als auch die Grundlinienströme beeinflusst, sind in Abb. 4.4(c) die an der unteren und in (d) die an der oberen Elektrode gemessenen Rohdaten bei unterschiedlichen Potentialen gezeigt. Exemplarisch sind für Potentiale von  $\pm 3$  V in den Spektren die Grundlinienströme (GLS) durch gestrichelte Linien und die durch die Ti-L<sub>3,2</sub>-Absorptionskanten zusätzlich hervorgerufenen Ströme mithilfe grauer Schattierungen verdeutlicht. Vor den eigentlichen Messungen wurde die Probe mit einer Spannung von -3.5 V polarisiert. Die XAS-Messungen wurden für verschiedene externe Potentiale durchgeführt, die schrittweise von 0 V bis -3 V geändert wurden. Diese Messreihe wurde im Anschluss durch schrittweise Potentialerhöhung um den Potentialbereich von 0.25 V bis 3 V ergänzt. Trotz der intensiven Röntgenstrahlung und der hohen elektrischen Felder wurde keine Schädigung der Probe beim wiederholten Messen der Absorptionskanten beobachtet.

In den Spektren der Abb. 4.4(c) und (d) sind die vier deutlich ausgeprägten Absorptionskanten des Ti<sup>4+</sup>-Ions im oktaedrischen Kristallfeld zu erkennen. Die beiden L<sub>3,2</sub>-Absorptionskanten sind hierbei aufgrund der Kristallfeldaufspaltung des Valenzbandes in t<sub>2g</sub>- und e<sub>g</sub>-Niveau in jeweils zwei Absorptionskanten aufgespalten [105]. In der Abbildung gehören die ersten beiden Kanten zur L<sub>3</sub>- und die dritte und vierte zur L<sub>2</sub>-Kante. Bei zunehmendem externen Potential nehmen sowohl die Grundlinienströme als auch die XAS-Signale der L<sub>3,2</sub>-Kanten zu, auch wenn die Vorzeichen bzw. die Richtungen dieser beiden Stromkomponenten entgegengesetzt sind. Um die Zusammenhänge zwischen  $U_{\text{bias}}$  und dem Grundlinienstrom vereinfacht darzustellen, wurden die jeweiligen Grundlinienströme bei 453 eV aus den Spektren (Abb. 4.4(c) und (d)) extrahiert und gegenüber  $U_{\text{bias}}$  in Abb. 4.5(a) aufgetragen. Hierbei wird ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen externem Potential und Grundlinienstrom deutlich: Bei negativem  $U_{\text{bias}}$  ist der Grundlinienstrom, gemessen in der oberen Elektrode (blau), maximal und nimmt mit steigendem  $U_{\text{bias}}$  linear ab. Der Grundlinienstrom der unteren Elektrode (rot) verhält sich hierzu gegenläufig. Dieses zeigt sich auch in der Summe beider Grundlinienströme (grau), die für negative externe Potentiale einen nahezu konstanten Wert von  $8.40 \pm 0.68$  nA aufweist und für positive bis auf 3.64 nA bei  $U_{\text{bias}} = 3$  V abnimmt. Da eine positiv geladene obere Elektrode einen Teil des externen Photostroms zurückhält, ist eine solche Reduktion zu erwarten. Der Durchschnitt der untergrundkorrigierten Ti-L<sub>3,2</sub>-Spektren in Abhängigkeit des externen Potentials, extrahiert aus Abb. 4.4(c) und (d), ist in Abb. 4.5(b) dargestellt. Auch hier lässt sich ein lineares Verhalten zwischen  $U_{\text{bias}}$  und dem Durchschnitt der Ti-Spektren erkennen. Hierbei treten in der oberen Elektrode (blau) bei negativem Potential negative Ströme auf, die dann mit steigendem Potential zunehmen und ab  $U_{\text{bias}} = -810$  mV positiv werden. Wie schon bei den Grundlinienströmen beobachtet, verhält sich der an der unteren Elektrode (rot) gemessene Strom entgegengesetzt. Die Summe der beiden Signale (grau) ist nahezu konstant null.

Bei den Messungen an der PZT-150-Probe wurde der Fokus auf die Einflussnahme des externen Potentials gelegt. Anders als bei den Messungen an den Proben SiO<sub>2</sub>-150 und



**Abbildung 4.5:** Aus Abb. 4.4(c) und (d) extrahiert: **(a)** Grundlinienströme bei einer Photonenenergie von 453 eV, **(b)** Durchschnitt der Ti- $L_{3,2}$ -Absorptionskante (siehe z. B. graue Bereiche in Abb. 4.4(c) und (d)). Die Pfeile über den Graphen repräsentieren die Messreihenfolge. **(c)** Pfade der Photoströme für eine angelegte Spannungen von  $U_{\text{bias}} = -660 \text{ mV}$  und **(d)** für  $U_{\text{bias}} = -810 \text{ mV}$ . Links ist jeweils der Grundlinienstrom (GLS) und rechts der Ti- $L_{3,2}$ -generierte Strom dargestellt.



PZT-80 wurden die XAS-Messungen hier nicht an den Elementen der Elektroden durchgeführt, sondern direkt am vergrabenen Dielektrikum. Wie aus Abb. 4.5(a) ersichtlich ist, liegt im Energiebereich der Ti-L<sub>3,2</sub>-Kanten ein Ungleichgewicht zwischen den Grundlinienströmen vor, die an der oberen und unteren Elektrode gemessen wurden. Dieses Ungleichgewicht von 7.59 nA bei  $U_{\text{bias}} = 0$  V kann dem externen Photostrom zugeordnet werden, der in der Au-Elektrode generiert wird, dann ins Vakuum emittiert und über das Pikoamperemeter der oberen Elektrode kompensiert wird. Dieser externe Photostrom stimmt in etwa mit den Strömen überein, die durch Addition beider Grundlinienströme bei den Ti-L<sub>3,2</sub>-Kanten der Proben PZT-80 (5.90 nA) und SiO<sub>2</sub>-150 (5.21 nA) bestimmt wurden. Die Grundlinienströme, gemessen an oberer und unterer Elektrode, weisen ein größtenteils lineares Strom-Spannungs-Verhältnis auf, das durch ein internes elektrisches Feld hin zu negativen  $U_{\text{bias}}$  verschoben ist. Wie anhand der Messergebnisse der SiO<sub>2</sub>-Probe gezeigt, kann solch ein internes Feld durch Bandverbiegungen innerhalb des Dielektrikums oder durch unterschiedliche Röntgenabsorptionsquerschnitte bei der Verwendung verschiedener Elektrodenmaterialien auftreten. Im Fall des PZT trägt wahrscheinlich auch dessen ferroelektrische Polarisierung eine Komponente zum internen Feld bei. Bei einem externen Potential von -660 mV wird das interne Feld kompensiert; es verlassen keine Elektronen die untere Elektrode ( $I_{\text{BOT}} = 0$ ) und das Amperemeter der oberen Elektrode misst lediglich den Kompensationsstrom des externen Photostroms. Wie in Abb. 4.5(c) dargestellt, fließt hierbei kein interner Strom über die dielektrische Barriere. In Abwesenheit des externen Potentials liegt daher in diesem Fall ein internes Potential von 660 mV vor. Bei höherem negativen externen Potential wird das interne Feld überkompensiert; es tritt ein Strom von der oberen Elektrode zur unteren ein. Ein kleineres oder positives externes Potential hingegen hebt das interne Feld nicht komplett auf oder verstärkt es sogar und es fließt ein Strom durch den PZT-Film in die entgegengesetzte Richtung. So reicht z. B. bei  $U_{\text{bias}} = 0$  V das interne Feld aus, um den Kompensationsstrom des externen Photostroms über die PZT-Schicht zu transportieren, so dass hier  $I_{\text{TOP}} \approx 0$  ist. In diesem speziellen Fall könnte die Zwei-Kanal-TEY-Methode sogar ohne den Kontakt an der oberen Elektrode und nur mit einem Amperemeter durchgeführt werden.

Die Abhängigkeit vom externen Potential der an den Ti-L<sub>3,2</sub>-Kanten zusätzlich erzeugten Ströme (Abb. 4.5(b)) zeigt ein zu den Grundlinienströmen gegenläufiges Verhalten, das auf eine Reduktion dieser zurückzuführen ist. Wie schon in den Rohdaten (Abb. 4.4(c) und (d)) zu sehen ist, verringern sich sämtliche Grundlinienströme bei Photonenenergien der Ti-L<sub>3,2</sub>-Kanten. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann durch die zusätzliche Anregung der Ti-2*p*-Rumpfelektronen in die unbesetzte Bandstruktur gegeben werden. Hierfür wird die Röntgenabsorption vor und auf der Kante betrachtet. Da vor der Kante die Energie der Strahlung nicht ausreicht, um die 2*p*-Rumpfelektronen anzuregen, werden hier größtenteils Elektron-Loch-Paare innerhalb des Valenz- und Leitungsbandes erzeugt. Die Photonenenergie beträgt ein Vielfaches der Bandlücke und es können pro Photon mehrere solcher Ladungsträgerpaare, die zum Stromtransport beitragen, erzeugt werden. Bei Photonenenergien der Absorptionskante hingegen können nun auch die 2*p*-Rumpfelektronen angeregt werden, wobei pro Photon lediglich ein Rumpfelektron in die unbesetzte Bandstruktur gehoben wird und so zum Ladungstransport beitragen kann. Bei Photonenenergien der Ti-L<sub>3,2</sub>-Absorptionskanten werden also deutlich weniger freie Ladungsträger generiert und der Ladungstransport über das PZT-Leitungsband wird reduziert. Die Summe (grau) der Ti-L<sub>3,2</sub>-induzierten Ströme in der unteren und oberen

Elektrode ist, wie erwartet, annähernd null, da der unter der oberen Elektrode vergrabene PZT-Film nicht direkt zum externen Photostrom beitragen kann. Durch die hohe Schichtdicke des PZT von 150 nm entsteht innerhalb des Films ein nicht zu vernachlässigender nach oben zeigender Gradient an angeregten und beweglichen Ladungsträgern. Wie am Beispiel der SiO<sub>2</sub>-150-Probe beschrieben, erzeugt ein solcher Ladungsträgergradient ein diffusionsinduziertes elektrisches Potential. Die Größe dieses Potentials kann aus der Differenz der inneren Potentiale, bestimmt aus den Grundlinienströmen (660 mV; siehe Abb. 4.5(a)) und dem Kreuzungspunkt der Ti-L<sub>3,2</sub>-generierten Ströme, berechnet werden. Bei einem externen Potential von  $U_{\text{bias}} = -810$  mV gleichen sich die Ti-L<sub>3,2</sub>-generierten Ströme; das zusätzliche Potential (810 mV) wird hier aufgehoben. Zieht man nun von diesem Potential das innere Potential bestimmt aus den Grundlinienströmen ab, so erhält man ein zusätzliches internes durch XAS an den Ti-L<sub>3,2</sub>-Kanten generiertes Potential von 150 mV. Die entsprechenden Ströme inklusive des gesamten internen Potentials sind in Abb. 4.5(c) für die beiden zur Bestimmung der internen Potentiale wichtigen externen Potentiale von -660 mV und -810 mV zusammengefasst, wobei pro Potential auf der linken Seite die Grundlinienströme und auf der rechten die separierten Ti-L<sub>3,2</sub>-induzierten Ströme dargestellt sind. Durch den Einsatz des variablen externen elektrischen Potentials konnten somit über die Bestimmung der feldabhängigen internen und externen Ströme die verschiedenen internen Potentiale der Metall-Isolator-Metall-Struktur bestimmt werden.

#### 4.4 Zusammenfassung

Im Rahmen der hier vorgestellten XAS-Messungen wurde gezeigt, wie durch Verwendung der Zwei-Kanal-TEY-Methode Metall-Isolator-Metall-Schichtsysteme und deren Grenzflächen studiert werden können. Mittels der SiO<sub>2</sub>-150- und der PZT-80-Probe wurde das grundlegende Prinzip der Methode erläutert und demonstriert, dass durch den Einsatz von zwei Messpunkten an in unterschiedlicher Tiefe vergrabenen Elektroden die Oberflächenlimitierung von XAS mittels TEY-Detektion aufgehoben wird. An der SiO<sub>2</sub>-150-Probe konnten so XAS-Messungen mit einer Informationstiefe von 185 nm durchgeführt werden. Der hierbei auftretende Ladungstransport über die dielektrische Barriere hinweg wurde mittels Drift- und Diffusionsströmen erklärt, die auf interner röntgeninduzierter Photoemission basieren. Darüber hinaus konnte mithilfe der PZT-150-Probe gezeigt werden, dass mittels der Zwei-Kanal-TEY-Methode und einem variablen externen Potential Metall-Isolator-Metall-Schichtstrukturen *in operando* studiert werden können und Informationen über die elektronische Struktur, tiefenaufgelöste interne Ströme und damit in Verbindung stehende interne elektrische Potentiale gewonnen werden können.

Die hier vorgestellte Zwei-Kanal-TEY-Methode ermöglicht eine Vielzahl aufbauender XAS-Experimente, die beispielsweise die physikalischen Eigenschaften von komplexen Übergangsmetalloxiden in viellagigen Schichtstrukturen, wie sie in der Mikroelektronik eingesetzt werden können, bei variablem elektrischen Feld untersuchen. In diesem Zusammenhang wäre es von Interesse, wie sich z. B. magnetische Ordnungsphänomene von vergrabenen Schichten mittels Zwei-Kanal-TEY-Messungen, die XMCD<sup>3</sup>-Kontrast aufweisen, untersuchen lassen und wie sich dieser beispielsweise in magnetoelektrischen Schichtsystemen mithilfe von externen elektrischen Feldern *in operando* beeinflussen lässt.

<sup>3</sup>X-ray magnetic circular dichroism, zirkularer magnetischer Röntgendichroismus

## 5 Spektroskopische Untersuchung von verspannten $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Filmen

Übergangsmetalloxide, in denen eine starke Kopplung zwischen Gitter, Ladung, Spinordnung und orbitaler Besetzung auftritt, können ihre elektronischen und magnetischen Eigenschaften ändern, wenn sie eine Grenzfläche mit anderen Materialien bilden [4]. Um sie in der modernen Mikroelektronik einsetzen zu können, ist daher das Studium dünner Übergangsmetalloxid-Filme in Heterostrukturen von großem Interesse. In diesem Kapitel wird mittels verschiedener röntgenspektroskopischer Untersuchungen gezeigt, wie Gitterverspannungen im ferromagnetisch-metallischen Manganoxid  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) das Ausbilden der ferromagnetischen Ordnung unterdrücken, eine elektrisch isolierende Phase erzeugen und die Besetzung der  $3d$ -Orbitale verändern können. Hierfür wurde die elektronische und magnetische Struktur von dünnen LSMO-Filmen in unterschiedlichen Verspannungszuständen mittels HAXPES-, spinaufgelösten XPS- und XAS-Messungen, die XMCD- und XLD-Kontrast aufweisen, untersucht und im Rahmen des Doppelaustausch-Mechanismus interpretiert. Die unterschiedlichen Verspannungsgrade, die von Zugspannung bis Stauchung reichen, wurden hierbei zum einen mittels epitaktischen Wachstums der Filme auf  $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  oder  $\text{GdScO}_3$  erzeugt. Zum anderen wurden Verspannungsänderungen durch den Einsatz von  $\text{BaTiO}_3$ -Substraten, welche bei Temperaturänderungen verschiedene Gitterstrukturen ausbilden, *in situ* im LSMO hervorgerufen.

### 5.1 Einfluss von Gitterverspannungen auf die elektronische Struktur

Deformationen des Kristallgitters durch Heteroepitaxie können in Übergangsmetalloxiden mit Perowskit-Struktur die physikalischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen. So konnte mittels Gitterverspannung z. B. die Sprungtemperatur von supraleitendem  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  verdoppelt [5] oder der DE<sup>1</sup>-Mechanismus in  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$  stabilisiert und somit die ferromagnetische Übergangstemperatur deutlich erhöht werden [106]. Beim Zusammenspiel von Gitterstruktur, magnetischen und elektronischen Eigenschaften weisen Manganoxide mit gemischten Valenzen ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ) viele technologisch relevante Eigenschaften auf: Eine der bedeutendsten ist hierbei der kolossale Magnetowiderstand (CMR<sup>2</sup>), bei dem der elektrische Widerstand durch ein externes Magnetfeld um mehrere Größenordnungen geändert werden kann [2, 3]. Ein weiteres Beispiel für den Einsatz von Manganoxiden sind magnetoelektrische Komposite, bestehend aus magnetischen Materialien und Ferroelektrika, wie sie beispielsweise für hoch empfindliche Magnetfeldsensoren

<sup>1</sup>Double exchange, Doppelaustausch

<sup>2</sup>Colossal magnetoresistance, kolossaler Magnetowiderstand

eingesetzt werden können oder in ferroelektrisch-magnetischen Speicherzellen, bei denen die Zustände elektrisch geschrieben, aber magnetisch ausgelesen werden. Beispielsweise konnten Eerenstein *et al.* [6] mittels des Manganoxids LSMO und des Ferroelektrikums  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) eine Heterostruktur erstellen, deren Magnetisierung um bis zu 65% durch ein elektrisches Feld geschaltet werden konnte. Ein Modell, wie sich epitaktische Verspannungen auf dotierte Manganate auswirken, wurde von Millis *et al.* [107] vorgestellt: Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften werden in Manganaten vom gegensätzlichen Verhalten des  $\text{Mn-e}_g$ -Elektrons geprägt, das entweder delokalisiert ist und so mittels des DE-Mechanismus die ferromagnetische Ordnung erzeugen kann oder durch starke Elektron-Gitter-Kopplung verknüpft mit Jahn-Teller-Verzerrungen lokalisiert ist und somit die metallischen und ferromagnetischen Eigenschaften vermindert. Durch Gitterverspannungen kann das Verhältnis der beiden Mechanismen variiert werden, wodurch die Möglichkeit entsteht, die magnetischen und elektronischen Eigenschaften zu beeinflussen.

Da in Manganoxiden viele technologisch relevante Effekte, wie beispielsweise der gerade erwähnte CMR-Effekt, erst durch das Zusammenspiel von magnetischen Ordnungsphänomenen, wie Para- oder Ferromagnetismus, und elektrischem Ladungstransport ermöglicht werden, ist ein Verständnis des Zusammenhangs zwischen elektronischer und magnetischer Struktur von großem Interesse. Ersteres lässt sich hervorragend mittels der PES untersuchen. Doch auch Aufschlüsse über die magnetischen Eigenschaften, beispielsweise durch Messungen der spinaufgelösten Bandstruktur oder von Bindungsenergieänderungen aufgrund von magnetischer Ordnung, kann die PES liefern. Mittels XPS konnte beispielsweise gezeigt werden, wie beim Phasenübergang von der ferromagnetischen zur paramagnetischen Phase in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,3, 0,4$ ) Elektronen an den Mn-Ionen lokalisiert werden und dabei das lokale magnetische Moment dort erhöhen [108,109]. Diese Studien stützten sich unter anderem auf die für Übergangsmetalle typische Multiplettaufspaltung des Mn-3s-Rumpfniveaus im Photoemissionsspektrum [110,111]. Wird ein 3s-Elektron emittiert, so ergeben sich für das Mn-Ion zwei Endzustände, die von der Kopplung des verbleibenden 3s-Elektrons mit den Elektronen der teilweise gefüllten 3d-Niveaus und damit mit dem Mn-3d-Gesamtspin abhängen. Die Energieaufspaltung  $\Delta E_{3s}$  zwischen den beiden Mn-3s-Zuständen im Photoemissionsspektrum hängt hierbei von dem lokalen Mn-3d-Gesamtspin  $S_{3d}$  ab und lässt sich mittels

$$\Delta E_{3s} = (2S_{3d} + 1) J_{3s-3d}^{\text{eff}} \quad (5.1)$$

berechnen, wobei  $J_{3s-3d}^{\text{eff}}$  das effektive Austauschintegral zwischen den 3s- und 3d-Niveaus unter Hinzunahme der Korrelationseffekte berücksichtigt und für Mn-Komposite zu  $1.07 \pm 0.05$  eV bestimmt wurde [108, 112]. Daher lässt sich durch Messung der Mn-3s-Aufspaltung der lokale Mn-3d-Gesamtspin  $S_{3d}$  bestimmen. Die Arbeiten von Mannella *et al.* [108, 109] zeigen, dass die Energieaufspaltung und somit der Mn-3d-Gesamtspin bzw. die Ladung am Mn-Ion mit steigender Temperatur in der paraelektrischen Phase zunimmt. Gestützt wird dieses Bild durch die Messung der Bindungsenergien mehrerer Rumpfniveaus, die ergeben haben, dass O, Sr und La Elektronen abgeben und Mn Elektronen aufnimmt. Hierbei wurde allerdings festgestellt, dass sich die elektronischen Eigenschaften im Bereich nahe der Oberfläche (bis ca. 40 Å) von LSMO anders verhalten als im Volumen. So wurde in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0 - 0,55$ ) mittels HAXPES mit einer Photonenenergie von 5,95 keV bzw. 7,7 keV im Mn- $2p_{3/2}$ -Spektralbereich bei Temperaturen unterhalb der Curie-

Temperatur eine Satellitenstruktur gemessen, die mit dem ferromagnetischen Verhalten von LSMO in Verbindung gebracht wird und bei deutlich oberflächensensitiveren XPS-Messungen mit einer Photonenenergie von 0.8 keV bzw. 1.09 keV nur sehr schwach im Spektrum auszumachen ist [113,114]. Diese Satellitenstruktur entsteht durch Abschirmung der im Emissionsprozess entstandenen  $2p$ -Rumpfniveaulöcher und der damit verbundenen Erhöhung der kinetischen Energie der zugehörigen Photoelektronen. Zur Erklärung dieser Abschirmung gibt es zwei theoretische Modelle, die hierfür übereinstimmend von delokalisierten Elektronen in der metallischen ferromagnetischen Phase ausgehen. Das eine Modell beinhaltet delokalisierte Zustände nahe des Fermi-Niveaus [113–116], das andere Modell mehrere benachbarte Metall-Ionen des emittierenden Atoms [117]. Wie weiter oben erwähnt, wird im Rahmen des DE-Modells angenommen, dass diese delokalisierten Ladungsträger für die ferromagnetische Austauschwechselwirkung in LSMO verantwortlich sind. Gestützt wird diese These durch einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem Quadrat der Magnetisierung und der Intensität des Satelliten [115].

Eine zweite Methode, um die magnetische Struktur von Manganoxiden zu studieren, stellt die XAS<sup>3</sup> dar, mit der z. B. durch die Messung des XMCD<sup>4</sup>-Kontrasts die element-spezifischen magnetischen Momente und deren Komponenten bestimmt werden können. Doch auch die elektronische Struktur kann mit XAS hervorragend untersucht werden. So haben vor kurzem Pesquera *et al.* [118] mittels XAS und der Bestimmung des XLD<sup>5</sup>-Kontrasts die orbitale Besetzung dünner  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ -Filme auf verschiedenen Substraten und somit in verschiedenen Verspannungszuständen untersucht. Hierbei konnte theoretisch und experimentell gezeigt werden, dass durch induzierte Gitterverspannung die Entartung des  $e_g$ -Niveaus aufgehoben wird (vgl. Kapitel 3.4) und je nach Art der Verspannung (Zugspannung oder Stauchung) entweder das in der Filmebene liegende  $x^2-y^2$ -Orbital oder das aus der Ebene herausragende  $3z^2-r^2$ -Orbital bevorzugt besetzt wird.

In diesem Kapitel wird zum einen mittels HAXPES der Einfluss von Gitterverspannungen auf LSMO untersucht. Hierbei wird ein Fokus auf spektrale Änderungen in der elektronischen Struktur zwischen paramagnetischer und ferromagnetischer Phase gesetzt. Durch epitaktisches Wachstum von dünnen LSMO-Filmen auf verschiedenen Substraten konnten unterschiedliche Gitterverspannungen in ihnen induziert werden. Als Substrate wurden hierfür die Oxide  $\text{NdGaO}_3$  (NGO),  $\text{SrTiO}_3$  (STO) und  $\text{GdScO}_3$  (GSO) eingesetzt, die sowohl Stauchung als auch Zugspannung in den LSMO-Filmen hervorrufen. Die Gitterparameter der verschiedenen Substrate sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Hierbei wurden zur besseren Vergleichbarkeit bei den orthorhombischen Gittern die pseudokubischen Gitterkonstanten  $a_{\text{pk}} = 0.5\sqrt{a_{\text{or}}^2 + b_{\text{or}}^2}$  und  $b_{\text{pk}} = c_{\text{or}}/2$  mit angegeben. Je nach Verspannung konnte hierbei eine ferromagnetisch-metallische Phase, eine paramagnetisch-metallische und eine isolierende Phase der LSMO-Filme beobachtet werden. Zum anderen wurde das bereits erwähnte LSMO/BTO-Komposit mittels HAXPES, spinaufgelöster XPS und XAS (inkl. XMCD- und XLD-Kontrast) untersucht. Hierbei wurde *in situ* mithilfe der temperaturabhängigen strukturellen BTO-Phasenübergänge die Verspannung im LSMO-Film modifiziert. Neben der Abnahme des lokalen magnetischen Moments der Mn-Ionen bei steigender Temperatur wurden Merkmale für eine Umordnung der bevorzugten Beset-

<sup>3</sup>X-ray absorption spectroscopy, Röntgen-Absorptionsspektroskopie

<sup>4</sup>X-ray magnetic circular dichroism, zirkularer magnetischer Röntgendifferenzismus

<sup>5</sup>X-ray linear dichroism, linearer Röntgendifferenzismus

Substrat	Struktur	$a$	$b$	$c$	$a_{\text{pk}}$	$b_{\text{pk}}$	Ref.
$\text{NdGaO}_3$	orthorhomb.	5.428	5.498	7.709	3.863	3.854	[119]
$\text{SrTiO}_3$	kubisch	3.905					[119]
$\text{GdScO}_3$	orthorhomb.	5.488	5.746	7.934	3.973	3.967	[120]
$\text{BaTiO}_3$	tetragonal	3.994		4.035			[74]

**Tabelle 5.1:** Gitterstrukturen und -konstanten in Å (inkl. pseudokubischer Konstanten  $a_{\text{pk}}$  und  $b_{\text{pk}}$ ) bei Raumtemperatur der für die  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Deposition verwendeten Substrate.

zung der  $e_g$ -Orbitale beim ferro-zu-paramagnetischen Phasenübergang der Heterostruktur von in der Filmebene zu aus der Ebene hinaus gefunden.

## 5.2 Beschreibung der Experimente

Die hier untersuchten Proben bestehen aus polierten monokristallinen NGO-, STO-, GSO- und BTO-Substraten, auf denen mittels PLD dünne LSMO-Filme deponiert wurden. Auf NGO und STO wurden epitaktisch 6 nm dicke LSMO-Filme bei einer Substrattemperatur von 953 K (680 °C) und auf NGO, STO und GSO 20 nm dicke LSMO-Filme bei einer Temperatur von 973 K (700 °C) deponiert, wobei jeweils ein Sauerstoffpartialdruck von 0.16 mbar vorherrschte. Um eine möglichst gute Vergleichbarkeit zu erhalten, wurden hierbei die zwei bzw. drei Substrate in einem PLD-Durchlauf bedampft. Für die 20 nm dicken LSMO-Filme auf BTO wurden eine Substrattemperatur von 1073 K (800 °C) und ebenfalls ein Sauerstoffpartialdruck von 0.16 mbar verwendet. Die hier studierten Proben wurden sämtlich von A. Petraru und R. Soni (AG Kohlstedt, Technische Fakultät, Universität Kiel) hergestellt. Um die substratinduzierte Verspannung innerhalb der LSMO-Filme zu bestimmen, wurden Röntgendiffraktionsmessungen durchgeführt und so die in Tabelle 5.2 aufgelisteten LSMO-Gitterkonstanten parallel zur Oberflächennormalen ( $c$ -Achse) bestimmt [121]. Zur Berechnung der Verspannung  $((a_{\text{Sub}} - a_{\text{LSMO}})/a_{\text{LSMO}})$  wurde die pseudokubische Volumengitterkonstante von LSMO (3.876 Å [122]) verwendet. Hierbei zeigte sich, dass der Film auf NGO entlang der  $c$ -Achse gedehnt wird und auf STO leicht bzw. auf GSO stärker gestaucht wird. Dieses passt gut zu den Gitterkonstanten, die in Tabelle 5.1 gezeigt sind, da eine Stauchung in  $a$ - und  $b$ -Richtung in einer Zugspannung in  $c$ -Richtung resultiert. Beziehen sich die Gitterverspannungen auf die  $a$ - $b$ -Ebene (*in-plane*), so wie es bei verspannten epitaktischen Filmen häufig definiert wird, befindet sich der LSMO-Film auf NGO in einer leichten Stauchung, auf STO in leichter und auf GSO in starker Zugspannung.

Zur Untersuchung der Verspannungsabhängigkeit der elektronischen und magnetischen Struktur von LSMO wurden verschiedene spektroskopische Methoden angewandt. Zum einen wurde HAXPES am Strahlrohr P09 des PETRA-III-Speicherrings (DESY, Hamburg) durchgeführt. Um zur Messung der elektronischen Struktur im Volumen des LSMO eine hohe Informationstiefe mit hinreichend hoher Zählrate zu erreichen, wurde eine Photonenenergie von 6 keV gewählt. Zur Detektion der Photoelektronen

La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> auf	$a_{pk}$	Verspannung
NdGaO <sub>3</sub>	3.904	+0.72
SrTiO <sub>3</sub>	3.860	-0.41
GdScO <sub>3</sub>	3.801	-1.93

**Tabelle 5.2:** Gitterkonstante in Å und Verspannung in % der La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>-Filme auf den verschiedenen Substraten parallel zur Probennormalen (*out-of-plane*), bestimmt mittels Röntgendiffraktionsmessungen [121]. Zur Berechnung der Verspannungen wurde die La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>-Gitterkonstante im Volumen von 3.876 Å verwendet [122].

kommt an diesem Messplatz ein SPECS-PHOIBOS-225HV-Halbkugelanalysator zum Einsatz, der rechtwinklig zur einfallenden Strahlung angeordnet ist. Die kombinierte Energieauflösung von Strahlrohr und Analysator wurde auf 300 meV eingestellt. Bei den hier verwendeten kinetischen Energien der Photoelektronen ( $\approx 5.5$  keV) ergibt sich nach [13] eine mittlere freie Weglänge von 7 nm und eine HAXPES-Informationstiefe von 16 nm, wenn man eine exponentielle Abnahme der Anzahl der die Oberfläche verlassenden Photoelektronen auf 10% zulässt.

Spinaufgelöste XPS wurde am Strahlrohr P04 (PETRA III) mit einer Photonenenergie von 1 keV unter Verwendung der in Kap. 2.3.2 beschriebenen ASPHERE-III-Experimentierstation durchgeführt. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wurde hierbei eine recht niedrige Energieauflösung des Experiments von 650 meV gewählt. Da linear polarisierte Strahlung während der Messungen an diesem Strahlrohr nicht zur Verfügung stand, wurden die Messungen mit links- und rechts-zirkular polarisierter Strahlung durchgeführt. Analog zur HAXPES-Informationstiefe ergibt sich hier mit kinetischen Energien um 350 eV eine XPS-Informationstiefe von 2.3 nm.

Die zur Bestimmung des XMCD- und XLD-Kontrasts nötigen XAS-Messungen wurden am BACH-Messplatz des Elettra-Synchrotrons (Triest, Italien) im TEY-Messmodus durchgeführt. Es wurde hierbei zur Messung des XMCD-Kontrasts zirkular (links und rechts) und des XLD-Kontrasts linear (vertikal und horizontal) polarisierte Röntgenstrahlung eingesetzt. Bei diesen XAS-Messungen wurde eine Energieauflösung der Strahlung von 100 meV gewählt. Da die Messungen im TEY-Modus durchgeführt wurden, ist die XAS-Informationstiefe gleich der effektiven Ausdringtiefe für inelastische Elektronen (vgl. Kap. 2.2) und beträgt 5 nm bis 10 nm [11]. Somit liegt sie zwischen der XPS- und HAXPES-Informationstiefe. Um systematische Fehler, wie sie z. B. durch Temperaturdriften der optischen Komponenten des Strahlrohrs hervorgerufen werden können, möglichst zu vermeiden, wurde jede Messung zur Bestimmung des XMCD-Kontrasts in zwei Messblöcke von jeweils vier Einzelmessungen mit wechselnder Polarisierung (+ – +) aufgeteilt. Die XAS-Messungen zur Ermittlung des deutlich geringeren XLD-Kontrasts wurden sogar in 16 Einzelmessungen unterteilt und zur Analyse entsprechend aufsummiert.

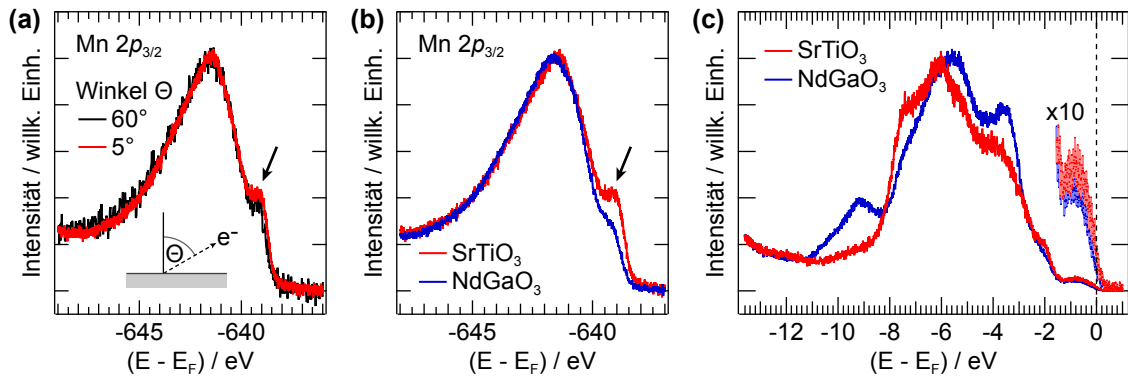
Zur Messung des XMCD-Kontrasts und für die spinaufgelösten XPS-Messungen, wurden die Proben vor der Spektroskopie magnetisiert. Hierfür wurden sie auf Temperaturen weit unterhalb der Curie-Temperatur abgekühlt und dann so mit einem Permanentmagneten mit 0.4 T (ASPHERE III) bzw. 0.6 T (BACH) in Kontakt gebracht, dass sich eine

Magnetisierung in der Filmebene ausbildet. Hierbei wurde darauf geachtet, dass sich der Permanentmagnet und der LSMO-Film direkt berühren. Danach wurde der Magnet von der Probe entfernt, so dass die jeweilige Spektroskopie in magnetischer Remanenz des LSMO-Films durchgeführt werden konnte.

### 5.3 Substratinduzierte Gitterverspannungen untersucht mittels HAXPES

Um den Verspannungseinfluss auf die elektronische Struktur und dessen Variation zwischen Oberfläche und Volumen zu demonstrieren, werden zunächst einige Messergebnisse von 6 nm dicken LSMO-Filmen auf NGO- und STO-Substraten vorgestellt. Diese gehen sowohl auf den charakteristischen Mn- $2p$ -Satelliten als auch auf das Valenzband in der Tieftemperaturphase ein. Zur Demonstration der Volumen- und Oberflächencharakteristik des Satelliten sind in Abbildung 5.1(a) zwei HAXPES-Spektren der Mn- $2p_{3/2}$ -Bindungsenergieregion bei 70 K von LSMO auf STO für unterschiedliche Austrittswinkel in Bezug auf die Probennormale dargestellt. Da bei größeren Winkeln die Photoelektronen bei konstanter Anregungstiefe einen weiteren Weg bis zur Probenoberfläche zurücklegen müssen, ergibt sich eine Variation der Informationstiefe. Hierbei stellt die rote Kurve das volumensensitivere Messergebnis mit der kompletten HAXPES-Informationstiefe dar und die schwarze Kurve ein Messergebnis mit halbiertes Informationstiefe. Es sei darauf hingewiesen, dass selbst die oberflächensensitivere Messung mit 8 nm eine deutlich höhere Informationstiefe als die XPS-Messungen mit 2.3 nm aufwies. Bei einer Bindungsenergie relativ zur Fermi-Kante von 639.25 eV ist der Satellit (schwarzer Pfeil) des Mn- $2p_{3/2}$ -Niveaus klar zu erkennen. Dessen Intensität ist im volumensensitiveren Spektrum jedoch leicht höher als im oberflächenempfindlicheren. Somit ist die Satellitenstruktur in Übereinstimmung mit den HAXPES-Messungen an unverspanntem LSMO [114] größtenteils dem Volumen zuzuordnen. Wie eingangs erläutert, wird die Satellitenstruktur mittels Abschirmung des im Emissionsprozess entstandenen Rumpfniveaulochs durch besetzte Zustände unmittelbar am Fermi-Niveau hervorgerufen, wobei die Intensität der Struktur mit Bevölkering dieser Zustände steigt. Dieses Zusammenspiel zwischen Mn- $2p_{3/2}$ -Niveau und den höchsten besetzten Zuständen des Valenzbandes wurde in den LSMO-Filmen auf STO und NGO und somit in zwei verschiedenen Verspannungszuständen untersucht. In Abb. 5.1(b) und (c) sind HAXPES-Spektren der Mn- $2p_{3/2}$ -Region und der Valenzbandregion der beiden Schichtsysteme dargestellt. Die beiden Spektren wurden jeweils auf die maximale Intensität normiert, wobei bei den Valenzbandspektren auf einen vergleichbaren Untergrund in dem Bindungsenergiebereich von 11 eV bis 13.5 eV geachtet wurde. Da die Zustände nahe der Fermi-Kante bei Bindungsenergien von 0 eV bis 1.5 eV durch das Mn- $3d$ -Niveau gebildet werden und daher für das magnetische und elektronische Verhalten von besonderer Bedeutung sind, wurde die Intensität in diesem Bereich zusätzlich 10-fach überhöht dargestellt. In Abb. 5.1(b) ist die Satellitenstruktur (schwarzer Pfeil) in beiden Mn- $2p_{3/2}$ -Spektren gut zu erkennen, wobei deren Intensität im Spektrum von LSMO auf NGO etwa ein Drittel kleiner ist als im Spektrum von LSMO auf STO. Die beiden Spektren der Valenzbandregion in Abb. 5.1(c) weisen hingegen deutliche Unterschiede auf. Die meisten dieser spektralen Differenzen sind hierbei auf die unterschiedlichen Substrate zurückzuführen, da die Informationstiefe die Dicke des LSMO-Films übersteigt.

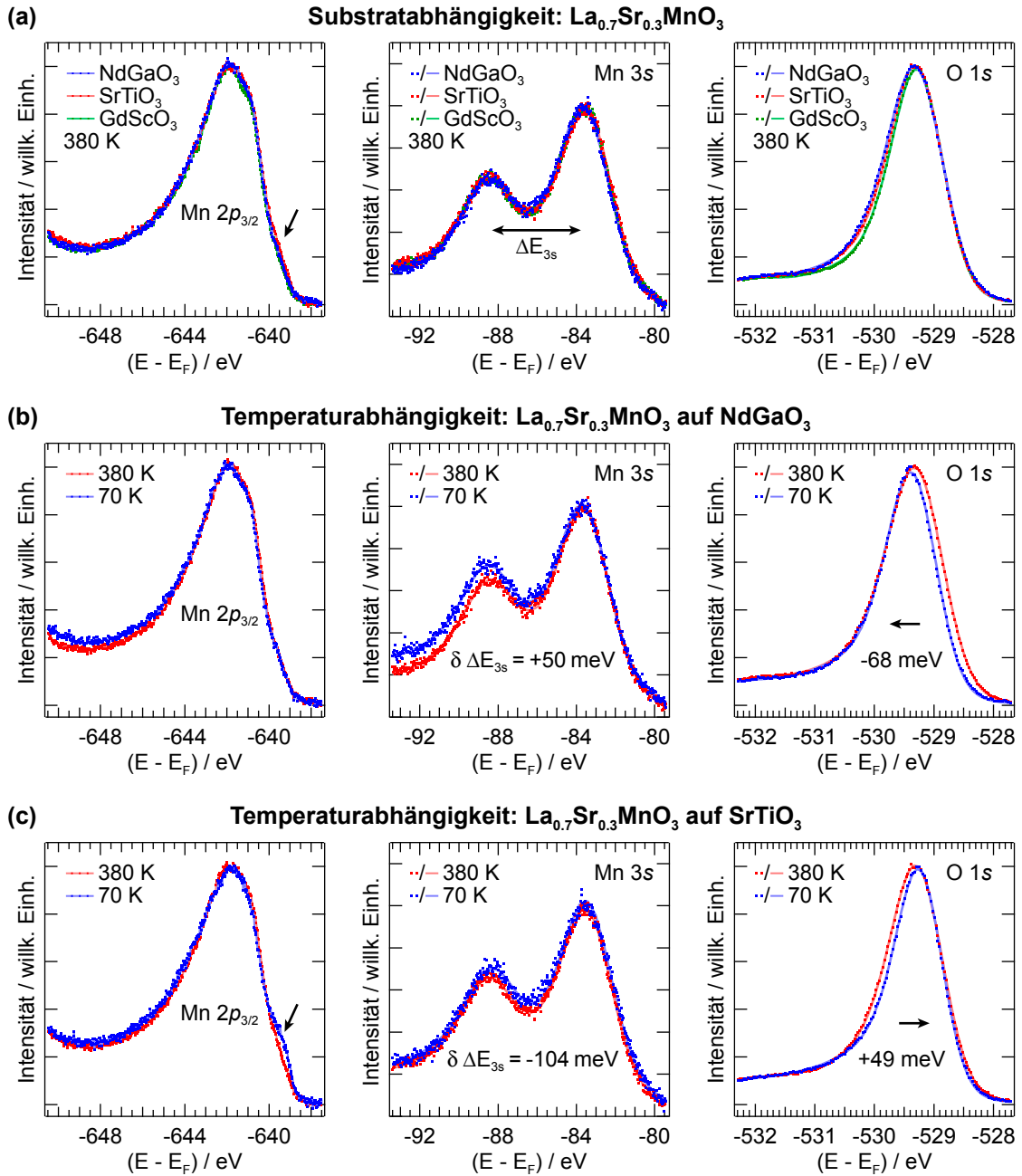




**Abbildung 5.1:** HAXPES von 6 nm dicken  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Filmen auf  $\text{SrTiO}_3$  (a – c) und  $\text{NdGaO}_3$  (b, c): (a)  $\text{Mn } 2p_{3/2}$ -Spektren für verschiedene Elektronenaustrittswinkel  $\Theta$  relativ zur Probennormalen und (b) für die verschiedenen Substrate bei  $\Theta = 5^\circ$ . (c) Spektren der Valenzbandregion für beide Substrate ( $T = 70 \text{ K}$ ,  $h\nu = 6 \text{ keV}$ ,  $\Delta E = 300 \text{ meV}$ ).

Ein Vergleich der beiden Spektren ist dennoch möglich, da beide Substrate Isolatoren sind und eine Bandlücke jeweils von 3.2 eV aufweisen [123, 124]. Im Bereich um 0.8 eV Bindungsenergie deutet sich an, dass der LSMO-Film auf STO eine etwas erhöhte Besetzung des Mn-3d-Niveaus aufweist. Die höhere Intensität sowohl des Mn- $2p_{3/2}$ -Satelliten als auch der Zustände nahe der Fermi-Kante in den Spektren des LSMO-Films auf STO passt in das anfangs beschriebene Modell, in dem die delokalisierten Ladungsträger nahe der Fermi-Kante mittels Abschirmung die  $2p_{3/2}$ -Satellitenstruktur im Spektrum hervorrufen. Auch wenn Zugspannung in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  für  $x = 0.25$  durch Verlängerung der Mn-O-Bindungslänge ein Absenken der Curie-Temperatur bewirkt [125, 126], zeigt sich hier, dass bei leichter Zugspannung durch das STO-Substrat im Vergleich zur Stauchung durch das NGO-Substrat die Satellitenstruktur stark ausgeprägt ist und somit, unter Annahme der Verknüpfung von Satellitenstruktur und Ferromagnetismus im Rahmen des DE-Modells, die leichte Zugspannung günstiger für die ferromagnetische Ordnung innerhalb des LSMO-Films ist als die leichte Stauchung.

Auf diesen Messungen aufbauend wurden an 20 nm dicke LSMO-Filme auf den drei Substraten NGO, STO und GSO HAXPES durchgeführt. Um bei allen Messungen möglichst dieselben Messparameter zu verwenden, wurden die drei Proben, nachdem sie in einem PLD-Prozess parallel hergestellt wurden, nebeneinander auf einen Probenhalter aufgeklebt und im HAXPES-Aufbau untersucht. Da so lediglich die Probenposition vertauscht werden musste, um zwischen den verschiedenen Proben zu wechseln, ist eine gute Vergleichbarkeit der Spektren besonders im Hinblick auf die Energieachse gegeben. In Abb. 5.2 ist jeweils die Mn- $2p_{3/2}$ -, die Mn-3s- und die O-1s-Spektralregion in (a) bei 380 K für alle drei Substrate, in (b) bei 380 K und 70 K für das NGO-Substrat und in (c) für das STO-Substrat gezeigt. Zur Bestimmung der Mn-3s-Aufspaltung  $\Delta E_{3s}$  wurden alle Mn-3s-Spektren mithilfe zweier Gauss-verbreiterten Doniach-Šunjić-Profilen mit bis auf die energetische Position identischen Parametern angenähert. Da in den Spektren der O-1s-Niveaus eine für O unübliche Asymmetrie vorhanden ist, wurden auch diese mittels Gauss-verbreiterten Doniach-Šunjić-Profilen angenähert, wobei die Gauss-Breite, der Asymmetrieparameter und die energetische Position variabel gehalten wurden. Die Genauigkeit der durch die Anpassung bestimmten Werte der Mn-3s-Aufspaltung beträgt



**Abbildung 5.2:** HAXPES-Spektren der Mn- $2p_{3/2}$ -, Mn- $3s$ - und O- $1s$ -Rumpfniveauregionen von 20 nm dicken  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Filmen: **(a)** auf unterschiedlichen Substraten bei einer Temperatur von 380 K. **(b)** auf  $\text{NdGaO}_3$  und **(c)** auf  $\text{SrTiO}_3$  bei einer Temperatur ober- und unterhalb der Curie-Temperatur.  $\delta \Delta E_{3s}$  gibt die Änderung der Mn- $3s$ -Aufspaltung  $\Delta E_{3s}$  an ( $h\nu = 6 \text{ keV}$ ,  $\Delta E = 300 \text{ meV}$ ).

14 meV und der O-1s-Bindungsenergie 2 meV. Die Messwerte sind als Punkte und die angepassten Kurven als durchgezogene Linien dargestellt.

Die Mn- $2p_{3/2}$ -Spektren der LSMO-Filme auf den verschiedenen Substraten bei 380 K in Abb. 5.2(a) gleichen sich bis auf eine schwache Andeutung der Satellitenstruktur beim STO-Substrat. Die fast gänzliche Abwesenheit des Satelliten deutet auf die paramagnetische Phase hin, die sich unabhängig von der Verspannung bei dieser Temperatur in LSMO bildet. Auch die Mn-3s-Spektren ähneln einander sehr und weisen eine gemittelte Aufspaltung von  $\Delta E_{3s} = 4.987 \pm 0.088$  eV auf, was nach Formel 5.1 und mit  $J_{3s-3d}^{\text{eff}} = 1.07 \pm 0.05$  eV [112] einem Mn-3d-Gesamtspin von  $1.83 \pm 0.15$  ( $= 3.66 \mu_B$ ) entspricht. Dieser Wert stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 1.85 für eine Linearkombination aus 30% Mn<sup>4+</sup> mit  $S_{3d} = 3/2$  und 70% Mn<sup>3+</sup> mit  $S_{3d} = 2$  überein. Die Spektren der O-1s-Energierregion zeigen neben dem jeweils deutlich ausgeprägten O-1s-Niveau bei 529.3 eV keine weiteren Linien, was auf eine gute Probenqualität hindeutet. Der Vergleich der Messergebnisse bei unterschiedlichen Substraten zeigt, dass die Asymmetrie, verursacht durch Elektron-Loch-Paaranregung an der Fermi-Kante, im Fall des STO- und NGO-Substrats stärker ausgeprägt ist als beim GSO-Substrat. Die geringere Asymmetrie beim GSO-Substrat deutet auf ein weniger metallisches Verhalten des LSMO-Films hin. Beim Abkühlen der Proben hat sich diese Beobachtung bestätigt. Bei einer Temperatur von 70 K konnte das LSMO auf GSO aufgrund von starken Aufladungseffekten nicht weiter mittels HAXPES untersucht werden.

Die beiden Mn- $2p_{3/2}$ -Spektren in Abb. 5.2(b) von LSMO auf NGO bei 380 K und 70 K gleichen sich bis auf einen erhöhten Untergrund bei höheren Bindungsenergien. Im betrachteten Temperaturbereich findet somit kein Phasenübergang statt, der die Satellitenstruktur erhöht, und es kann davon ausgegangen werden, dass der Film auch bei einer Temperatur von 70 K paramagnetisch ist. Die Mn-3s-Aufspaltung nimmt um 50 meV leicht zu, was auf eine leichte Erhöhung des Mn-3d-Gesamtspins hindeutet. Parallel nimmt ebenfalls die Bindungsenergie des O-1s-Niveaus bei gleichbleibender Asymmetrie um 68 meV zu. Diese Zunahme kann durch eine Verringerung der Ladung am O-Ion erklärt werden, wodurch dieses eine positivere Umgebung erhält und somit bei höheren Bindungsenergien im Photoemissionsspektrum gemessen wird. Einen qualitativ vergleichbaren Ladungstransfer vom O-Ion zum Mn-Ion wurde von Mannella *et al.* [108, 109] in unverspanntem LSMO für steigende Temperaturen bis 470 K mittels oberflächensensitivem XPS ( $h\nu = 212$  eV) beobachtet und, in Verbindung mit Jahn-Teller-Verzerrungen, mithilfe der Erzeugung von Polaronen erklärt. Der Ladungstransfer vom O- zum Mn-Ion mit gleichzeitiger Unterdrückung der Satellitenstruktur kann durch folgendes Bild erklärt werden: Das sonst delokalisierte  $e_g$ -Elektron, welches seine Ladung mit den O-Ionen teilt, wird stärker an das Mn-Ion gebunden, wodurch die magnetische Kopplung mittels Doppelaustausch geschwächt oder sogar unterdrückt werden kann.

Die elektronische Struktur des LSMO auf STO weist unter Abkühlung ein entgegengesetztes Verhalten auf, wie Abb. 5.2(c) zeigt. Bei einer Temperatur von 70 K ist im Mn- $2p_{3/2}$ -Spektrum der für die ferromagnetische Phase typische Satellit an der Mn- $2p_{3/2}$ -Schulter (schwarzer Pfeil) zu erkennen. Die Mn-3s-Aufspaltung nimmt im Gegensatz zum Spektrum gemessen bei 380 K um 104 meV ab, was durch eine Reduktion des Mn-3d-Gesamtspins erklärt werden kann. Passend hierzu nimmt die Bindungsenergie des O-1s-Zustands um 49 meV ab und das Linienprofil wird deutlich asymmetrischer. Entgegengesetzt zu den Beobachtungen im Fall des LSMO auf NGO kann dieses Verhalten

durch einen Ladungstransfer vom Mn- zum O-Ion erklärt werden. Im Rahmen des DE-Modells wird das vom Mn stammende  $e_g$ -Elektron stärker delokalisiert und der Überlapp zum benachbarten O-Ion nimmt zu. Durch diese Ladungsdelokalisation wird mithilfe des DE-Mechanismus die ferromagnetische Phase stabilisiert und gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit erhöht.

Verknüpft man die mittels HAXPES erhaltenen Informationen mit der Verspannung der LSMO-Filme deutet sich folgendes Bild an: Wird eine leichte Stauchung wie durch das NGO-Substrat im LSMO-Film erzeugt, so nimmt die Lokalisation des  $e_g$ -Elektrons zu und der para-zu-ferromagnetische Phasenübergang wird, wenn noch vorhanden, auf unter 70 K verschoben. Bei einer leichten Zugspannung, wie durch das STO-Substrat induziert, verhält es sich hingegen umgekehrt: Obwohl die Mn-O-Bindungslänge etwas gestreckt wird, findet beim Abkühlen der Probe ein Phasenübergang in die ferromagnetische Phase kombiniert mit der Delokalisation des  $e_g$ -Elektrons statt. Nimmt die Zugspannung allerdings stark zu, wie im LSMO auf dem GSO-Substrat, so wird die Mn-O-Bindung zu lang und es kommt zur Lokalisation des  $e_g$ -Elektrons. Hierdurch wird der Ladungstransport mittels Doppelaustausch unterbunden und der Film elektrisch isolierend. Eine theoretische und experimentelle Studie [127] bestätigt, dass eine Zugspannung die Mn-O-Bindungslänge verlängert, die Jahn-Teller-Aufspaltung verstärkt und somit zu einer Reduktion der Curie-Temperatur führt. Dass bei starker substratinduzierter Zugspannung bzw. Stauchung LSMO isolierende Eigenschaften aufweist, wurde auch bei anderen Substraten wie  $\text{DyScO}_3$  mit +1.9% Zugspannung und  $\text{LaAlO}_3$  mit -2.1% Stauchung mithilfe temperaturabhängiger Leitfähigkeitsmessungen festgestellt [128].

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, wie mittels epitaktischer Gitterverspannungen die physikalischen Eigenschaften von LSMO gezielt beeinflusst werden und wie dieses mittels Photoemission studiert werden kann. Insbesondere in der Tieftemperaturphase bei 70 K konnte mithilfe von Verspannungen wahlweise im Rahmen der DE-Interpretationen ein isolierendes, paramagnetisch-metallisches oder ferromagnetisch-metallisches Verhalten des LSMO-Films erzeugt werden.

#### 5.4 *In-situ*-Kontrolle der Gitterverspannungen in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$

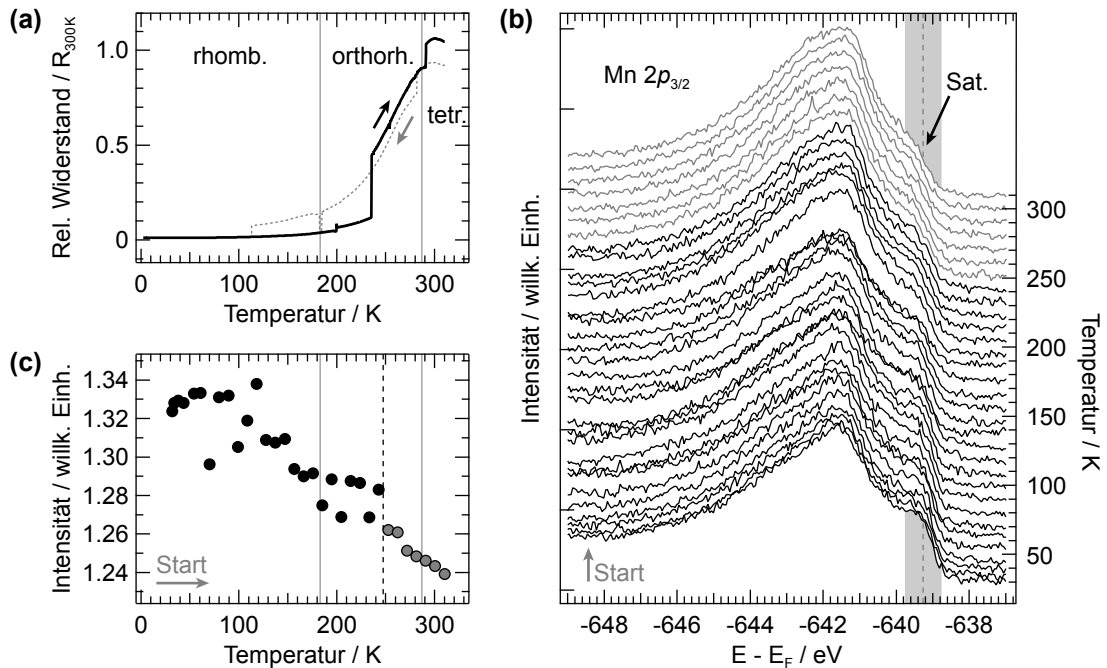
Nachdem im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, wie substratinduzierte Verspannungen die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von LSMO maßgeblich beeinflussen, wird hier nun ein Ansatz zur *In-situ*-Modifikation der elektronischen und magnetischen Struktur, wie er beispielsweise für magnetoelektrische Komposite verwendet werden könnte, vorgestellt. Um strukturelle Änderungen in einem dünnen LSMO-Film zu erzeugen, wurden die temperaturabhängigen BTO-Phasenübergänge verwendet, die in Kap. 3.3 beschrieben und hier insbesondere in Abb. 3.7 gezeigt sind. Die im Vergleich zum LSMO um 3.5% größere Gitterkonstante erlaubt es nach [6] LSMO-Filme auf BTO ohne Verspannung zu deponieren, wobei dennoch eine gute strukturelle Kopplung zwischen Substrat und Film erreicht werden soll. Die *In-situ*-Variationen der Gitterverspannungen ermöglichen es, denselben LSMO-Film in verschiedenen Verspannungszuständen zu untersuchen, wobei beachtet werden muss, dass mit steigender Temperatur die magnetische Ordnung abnimmt. Da, wie zuvor gezeigt, starke Wechselwirkungen zwischen den

Mn-2*p*-Rumpfniveaus und dem spinpolarisierten Valenzband im Photoemissionsprozess auftreten, wurde bei den Messungen ein Fokus auf die Anregung dieser Rumpfniveaus und den damit verknüpften Wechselwirkungen mit den Zuständen nahe der Fermi-Kante gelegt. Um ein detailliertes Bild der elektronischen und magnetischen Struktur zu erhalten, wurden HAXPES-, spinaufgelöste XPS- und XAS-Messungen, die XMCD- und XLD-Kontrast aufweisen, durchgeführt.

### Untersuchung der elektronischen Struktur mittels HAXPES

Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen anhand der substratinduzierten Verspannungen in LSMO wurden zur Untersuchung von *in situ* erzeugten Gitterverspannungen HAXPES-Messungen an der LSMO/BTO-Heterostruktur durchgeführt. Als Indikator für Ferromagnetismus wurde hierbei die Satellitenstruktur des Mn-2*p*<sub>3/2</sub>-Rumpfniveaus in Abhängigkeit der temperaturinduzierten BaTiO<sub>3</sub>-Phasenübergänge untersucht und, gestützt durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen, im Rahmen des DE-Modells interpretiert. Ein Fokus wurde dabei auf den strukturellen Phasenübergang bei 183 K von rhomboedrischer zu orthorhombischer BTO-Symmetrie gelegt, bei dem sich die Gitterkonstante der pseudokubischen Grundfläche um 0.5% verkleinert. Bei diesem Phasenübergang beobachteten Eerenstein *et al.* [6] eine sprunghafte Variation des magnetischen Moments von 0.45 μ<sub>B</sub>/Mn-Atom eines La<sub>0,67</sub>Sr<sub>0,33</sub>MnO<sub>3</sub>-Films auf BTO, der in Analogie zu einer früheren Studie von Lee *et al.* [129] auf die Gitterveränderungen des Substrats zurückgeführt wird.

Da ferromagnetische Ordnung und elektrische Leitfähigkeit in LSMO durch den DE-Mechanismus miteinander verknüpft sind, wurde die LSMO/BTO-Heterostruktur zuerst mittels temperaturabhängigen 4-Punkt-Leitfähigkeitsmessungen untersucht [130]. In Abb. 5.3(a) ist der relative elektrische Widerstand, normiert auf den Wert bei 300 K, gegenüber der Temperatur aufgetragen. Hierbei gehört die grau gestrichelte Linie zur Messung von 310 K bis 2 K. Die schwarze, durchgezogene Linie repräsentiert die Messung in umgekehrter Reihenfolge. Da die temperaturabhängige HAXPES-Messreihe (Abb. 5.3(b)) mit aufsteigender Temperatur durchgeführt wurde, ist zweitgenannte Kurve deutlich hervorgehoben. Der Temperaturbereich ist durch die Literaturwerte der strukturellen BTO-Phasenübergänge [74] aufgeteilt. Durch das lokale Maximum lässt sich eine Curie-Temperatur von 299.5±2.3 K bestimmen und beim Abkühlen der Probe zeigt der LSMO-Film durch einen sinkenden Widerstand ein metallisches Verhalten. Bei 282 K nimmt der Widerstand sprunghaft ab und weist bei einer Temperatur von 183 K einen Einbruch über 3 K auf. Weiteres Abkühlen der Probe ergibt eine letzte Stufe bei 113 K. Der Widerstand in dem Bereich unterhalb der Temperatur dieser Stufe ist annähernd konstant. Beim Aufwärmen der Probe zeigt sich eine Unstetigkeit bei 200 K, gefolgt von zwei sprunghaften Widerstandserhöhungen bei 236 K und 291 K. Betrachtet man die Symmetrie der gesamten Widerstandskurve, so zeigt sich, dass die beiden sprunghaften Widerstandsänderungen bei höheren Temperaturen (282 K und 291 K) dem tetragonal-zu-orthorhombischen Phasenübergang des Substrats zuzuordnen sind und eine Hysterese von 9 K aufweisen. Die beiden Sprünge bei 113 K und 236 K können mit dem orthorhombisch-zu-rhomboedrischen BTO-Phasenübergang verknüpft werden, wobei das Hystereseverhalten mit 123 K unerwartet ausgeprägt in Erscheinung tritt. Die beiden Unstetigkeiten in diesem Bereich deuten auf unterschiedliche BTO-Domänen hin, die durch einen domänenweisen Wechsel



**Abbildung 5.3:** (a) Temperaturabhängige Leitfähigkeit eines 20 nm dicken  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Films auf  $\text{BaTiO}_3$  [130]. (b) HAXPES-Spektren des Mn- $2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus der Probe aus (a) für verschiedene zunehmende Temperaturen ( $h\nu = 6$  keV,  $\Delta E = 300$  meV). (c) Aufsummierte Intensität des gekennzeichneten Bereichs in (b), wobei die grauen Punkte in (c) zu den grauen Spektren in (b) gehören.

zwischen den beiden strukturellen Phasen eine Ursache für die große Hysterese sein können. Der sprunghafte Anstieg bei 236 K während der Messung mit aufsteigenden Temperaturen, der mit dem rhomboedrisch-zu-orthorhombischen Phasenübergang und somit mit einer leichten Verkleinerung der pseudokubischen Gitterkonstante in der Ebene in Zusammenhang gebracht wird, ist hierbei mit einer Änderung von 33% besonders stark ausgeprägt.

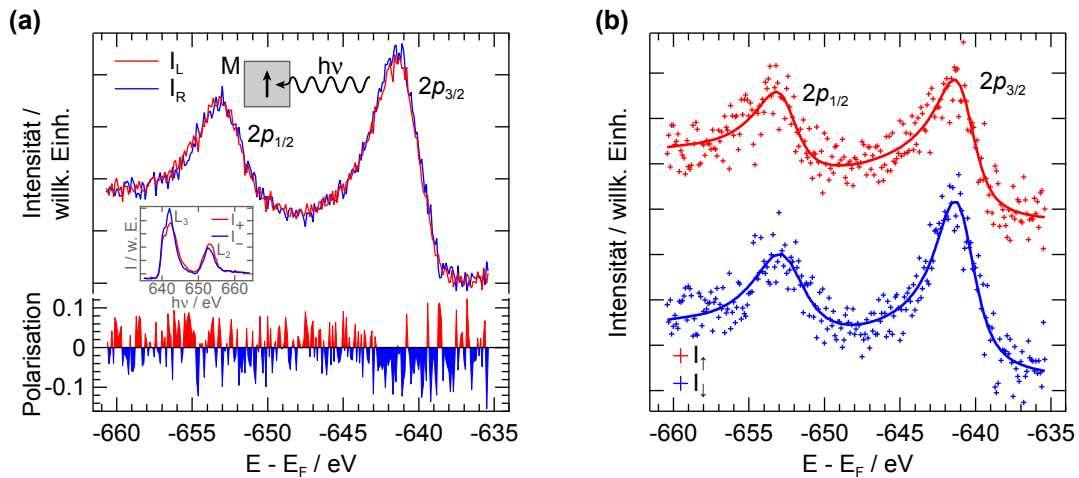
Um die Ursache für diese sprunghafte temperatur- und substratinduzierte Widerstandsänderung im LSMO-Film zu untersuchen, wurden HAXPES-Messungen an dessen elektronischen Struktur durchgeführt. Hierfür wurde eine Temperaturserie von 32 K bis 310 K der Spektralregion des Mn- $2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus erstellt und in Abb. 5.3(b) dargestellt. Die Spektren unterschiedlicher Temperatur wurden hierbei entlang der Intensitätsachse zur besseren Darstellung verschoben. Um die Spektren untereinander leichter vergleichen zu können, wurden sämtliche Spektren auf ihre aufsummierte Intensität normiert. Da die Temperaturmessung räumlich weit entfernt von der Probe stattfand und deren Temperatur mithilfe einer Kalibrierungskurve bestimmt werden musste, wird bei den hier angegebenen Temperaturen von einem Fehler von  $\pm 5$  K ausgegangen. Bei tiefen Temperaturen ist neben der Mn- $2p_{3/2}$ -Hauptlinie die ausgeprägte Satellitenstruktur bei niedrigeren Bindungsenergien zu erkennen. Vergleicht man die Spektren bei tiefen Temperaturen mit denen bei hohen, so zeigt sich eine Abnahme der Intensität des Satelliten. Um dessen Temperaturabhängigkeit zu verdeutlichen, wurde der Bindungsenergiebereich, in dem sich der Satellit befindet, von 638.76 eV bis 639.76 eV aufsummiert und in Abb. 5.3(c)

gegenüber der Temperatur aufgetragen. Angefangen bei 32 K nimmt die Intensität des Satelliten leicht zu, bis sie ungefähr bei 60 K ein Maximum erreicht. Mit weiter ansteigender Temperatur nimmt die Intensität des Satelliten ab und weist bei 248 K eine sprunghafte Abnahme von  $22 \pm 15\%$  der gesamten Intensitätsvariation auf (Mittelung über drei Werte vor und nach der Stufe). Die Temperatur dieser Stufe passt gut zu der bei den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen beobachteten sprunghaften Widerstandszunahme beim rhomboedrisch-zu-orthorhombischen BTO-Phasenübergang.

Sowohl die Leitfähigkeits- als auch die HAXPES-Messergebnisse können im Rahmen des DE-Mechanismus durch eine Reduktion der Zustandsdichte an der Fermi-Kante erklärt werden. Nimmt die Anzahl der delokalisierten Mn-3*d*-Elektronen am Fermi-Niveau ab, so erhöht sich der elektrische Widerstand. Zusätzlich reduziert sich die Abschirmung des im Photoemissionsprozess auftretenden Mn-2*p*-Rumpfniveaulochs durch diese Elektronen, wodurch die Intensität der Satellitenstruktur verringert wird. Im vorher betrachteten Fall der substratinduzierten Verspannungen deutete sich an, dass das delokalisierte Mn-Elektron im Fall von Stauchung (NGO-Substrat) lokalisiert wird und sich bis 70 K keine ferromagnetische Phase ausbildet. Hier zeigt sich nun beim rhomboedrisch-zu-orthorhombischen Phasenübergang des BTO-Substrats, bei dem sich wie anfangs erwähnt die pseudokubische Grundfläche verkleinert, ein ähnliches Verhalten. Der Phasenübergang ruft eine Stauchung des LSMO-Films hervor und die Intensität des Satelliten nimmt ab, woraus geschlossen werden kann, dass auch hier die ferromagnetische Ordnung durch Stauchung reduziert wird.

### **Wechselwirkungen zwischen spinpolarisiertem Valenzband und Rumpfniveaus untersucht mittels spinaufgelöster XPS**

Neben den spinintegrierten HAXPES-Messungen, bei denen eine Satellitenstruktur als Indikator für Ferromagnetismus dient, wurden zur Untersuchung der elektronischen und magnetischen Struktur der LSMO/BTO-Heterostruktur auch spinaufgelöste XPS-Messungen von Rumpfniveaus durchgeführt. Obgleich sich hierfür das Valenzband mit seiner Spinaufspaltung und der daraus resultierenden unterschiedlichen Anzahl von Majoritäts- und Minoritätsspins zur Untersuchung mittels spinaufgelöster Photoemission anbietet, zeigen auch die vollständig besetzten Rumpfniveaus aufschlussreiche spektroskopische spinpolarisierte Signaturen. Darüber hinaus bietet die Spektroskopie von Rumpfniveaus den Vorteil, dass sie im Vergleich zur Valenzbandspektroskopie deutlich höhere Zählraten aufweist, was besonders bei spinauflösenden Messungen mit einer um mehrere Größenordnungen geringeren Detektionseffizienz benötigt wird. Wie anhand von magnetischen Metallen in der Literatur (z. B. Fe [131, 132] oder Co [133]) gezeigt wurde, kann spinaufgelöstes XPS Aufschluss über die Wechselwirkungen zwischen dem im Photoemissionsprozess erzeugten ( $N-1$ )-Elektronensystem und dem zurückgelassenen Spin des Rumpfniveaulochs bringen. So weist beispielsweise die Minoritätsspinkomponente eines Rumpfniveaus meistens eine kleinere Bindungsenergie im Spektrum auf, da die Emission eines dazugehörigen Elektrons einen energetisch favorisierten Endzustand mit erhöhtem Spin erzeugt. Ein weiteres Beispiel ist die erhöhte Asymmetrie von Rumpfniveaulinien der Majoritätsspinkomponente, die auf Elektron-Loch-Paarbildung an der Fermi-Kante zurückzuführen ist und somit direkt mit der spinabhängigen Valenzbandaufspaltung in Zusammenhang steht. Im Folgenden wird nun das Ergebnis einer spinaufgelösten



**Abbildung 5.4:** Spin-aufgelöste XPS-Spektren des 20 nm dicken  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Films auf  $\text{BaTiO}_3$  in magnetischer Remanenz. **(a)** Messdaten und Polarisationsfunktion der Mn- $2p$ -Spektralregion. Der Zusatz zeigt XAS-Spektren der Mn-L<sub>3,2</sub>-Kanten, die mit links- und rechts-zirkular polarisierter Strahlung gemessen wurden. **(b)** Nach Majoritäts- ( $I_\uparrow$ ) und Minoritäts-spin ( $I_\downarrow$ ) separierte Spektren ( $T = 32 \text{ K}$ ,  $h\nu = 1 \text{ keV}$ ,  $\Delta E = 650 \text{ meV}$ ).

XPS-Messung der Mn- $2p$ -Rumpfniveaus vorgestellt und mittels Linienprofilanalyse ausgewertet. Trotz einer geringen Zählrate können hierbei markante spektrale Unterschiede zwischen Majoritäts- und Minoritätskomponenten aufgezeigt werden.

Für die spinaufgelösten XPS-Messungen wurde die LSMO/BTO-Heterostruktur, welche bereits mittels HAXPES untersucht wurde, aufgrund der geringen Verspannung des LSMO-Films ausgewählt. Nach der Magnetisierung des LSMO in der Filmebene bei ca. 30 K wurde zur Überprüfung der Magnetisierung unmittelbar vor den spinaufgelösten XPS-Messungen eine Bestimmung des XMCD-Kontrasts durchgeführt. Hierfür wurde je ein XAS-Spektrum mit positiv-  $I_+$  und negativ-zirkular polarisierter Strahlung  $I_-$  im TEY-Modus aufgenommen und als Zusatz in Abb. 5.4(a) dargestellt. Die unterschiedlichen Vorzeichen der Differenz ( $I_+ - I_-$ ) der Mn-L<sub>3</sub>- und Mn-L<sub>2</sub>-Kante zeigen, dass im LSMO-Film eine remanente Magnetisierung vorhanden ist. Im Anschluss daran wurde die Probe in die in der Abbildung skizzierte Geometrie gedreht. Mithilfe des Mott-Detektors wurden spinaufgelöste XPS-Spektren der Mn- $2p$ -Rumpfniveaus gemessen. Da das Strahlrohr zum Zeitpunkt der Messung nur zirkular polarisierte Strahlung erzeugen konnte, wurden je eine Messung mit links- und rechts-zirkular polarisierter Strahlung durchgeführt und die Spektren im Anschluss aufaddiert. Somit kann eine Spinpolarisation der Photoelektronen aufgrund des Fano-Effekts (siehe Kap. 2.3.2) ausgeschlossen werden. Darüber hinaus würde der Fano-Effekt in Ausbreitungsrichtung der Strahlung auftreten, wohingegen die Magnetisierung rechtwinklig dazu ausgerichtet wurde. In Abb. 5.4(a) sind die Intensitäten der beiden Spinkanäle dargestellt, die für die Spinpolarisation in der Probenebene parallel und antiparallel zum verwendeten Magnetfeld sensitiv sind. Die mäßige Intensität der Spektren, die im Mittel 8000 Zählimpulse pro Kanal beträgt, kann zum einen auf die sehr geringe Effizienz des Mott-Streuprozesses und zum anderen auf die noch ausstehenden horizontalen Fokussierungseinheiten des Strahlrohrs und somit auf einen verminderten Photonenfluss von ungefähr  $2 \cdot 10^{11} \text{ ph/s}$  zurückge-



	$(E_{B\uparrow} - E_{B\downarrow}) / \text{eV}$	$I_{0\uparrow}/I_{0\downarrow}$	$\Gamma_{\uparrow} / \text{eV}$	$\Gamma_{\downarrow} / \text{eV}$	$a_{\uparrow}$	$a_{\downarrow}$
$2p_{3/2}$	$-0.17 \pm 0.27$	$0.76 \pm 0.06$	$1.68 \pm 0.30$	$1.99 \pm 0.47$	$0.43 \pm 0.03$	$0.29 \pm 0.05$
$2p_{1/2}$	$0.08 \pm 0.27$	$0.90 \pm 0.11$	$1.85 \pm 0.30$	$3.03 \pm 0.47$		

**Tabelle 5.3:** Anpassungsparameter der spinaufgelösten Mn-2*p*-XPS-Spektren aus Abb. 5.4 von  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  auf  $\text{BaTiO}_3$  in magnetischer Remanenz bei 32 K.

führt werden. Nach Normierung der einzelnen Spektren auf ihre aufsummierte Intensität wurde die Asymmetriefunktion mittels Formel 2.10 erstellt. In Kombination mit der in Kapitel 2.3.2 ermittelten effektiven Sherman-Funktion von 0.162 wurde die Polarisation bestimmt und unter den beiden Spektren dargestellt. Trotz des geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses ist eine Polarisation des Mn- $2p_{3/2}$ -Niveaus bei Bindungsenergien um 640 eV zu erkennen, die bei Energien um 645 eV umkehrt ist. Ein ähnliches Verhalten der Polarisation lässt sich auch, allerdings schwächer, beim Mn- $2p_{1/2}$ -Niveau erkennen. Mittels der Polarisationsfunktion und den Formeln 2.13 und 2.14 wurden die spinaufgelösten Mn-2*p*-Spektren  $I_{\uparrow}$  und  $I_{\downarrow}$  bestimmt, dargestellt als Kreuze in Abb. 5.4(b). Zur genaueren Analyse der Linienprofile wurden die Spektren der beiden Spinkomponenten mithilfe zweier Doniach-Šunjić-Linienprofile angenähert, wobei die Anpassungskurven mit der Gauss-Verbreiterung des Experiments von 650 meV gefaltet wurden. Auf eine Hinzunahme eines zweiten Profils zur Modellierung der bei HAXPES-Messungen beobachteten Satellitenstruktur wurde verzichtet, da hier mit kinetischen Energien um 350 eV eine geringe Informationstiefe erzielt wurde und somit die elektronische Struktur der Oberfläche untersucht wurde, in der diese Satellitenstruktur nur sehr schwach ausgeprägt ist. Da der Asymmetriefaktor  $a$  des Doniach-Šunjić-Linienprofils von der Zustandsdichte an der Fermi-Kante abhängt, wurde für die  $2p_{3/2}$ - und  $2p_{1/2}$ -Niveaus, aber nicht für die unterschiedlichen Spinkomponenten, ein gemeinsamer Asymmetriefaktor verwendet. Zur Untergrundkorrektur wurde ein konstanter Untergrund und eine Gauss-Kurve einer Breite von 6 eV und einer Amplitude von ca. 10% der Intensität der Annäherungskurven bei einer Bindungsenergie von 660.5 eV abgezogen. Die Parameter der Anpassungskurven sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Anders als bei spinaufgelösten XPS-Messungen an den Fe-2*p*- [132] und Co-2*p*-Rumpfniveaus [133] ergibt sich in den Mn-2*p*-Niveaus im Rahmen der Messgenauigkeit keine energetische Verschiebung der  $I_{\downarrow}$ - gegenüber den  $I_{\uparrow}$ -Spektren hin zu kleineren Bindungsenergien. Obwohl die Emission von Elektronen mit Minoritätsspin energetisch von Vorteil wäre, zeigt das Mn- $2p_{3/2}$ -Niveau sogar eine leicht entgegengesetzte Verschiebung ( $E_{B\uparrow} - E_{B\downarrow}$ ) von -0.17 eV, die allerdings deutlich kleiner als deren Ungenauigkeit ist. Für das Mn- $2p_{1/2}$ -Niveau deutet die Verschiebung von 0.08 eV zwar in die erwartete Richtung, ist aber auch hier deutlich kleiner als die Ungenauigkeit. Im Amplitudenverhältnis  $I_{0\uparrow}/I_{0\downarrow}$  der beiden Niveaus zeigt sich, dass die Minoritätsspinkomponente besonders für das Mn- $2p_{3/2}$ -Niveau stärker ausgeprägt ist und die Lorentz-Breiten  $\Gamma$  weisen für beide Spinkomponenten übereinstimmend einen größeren Wert für das  $2p_{1/2}$ - als für das  $2p_{3/2}$ -Niveau auf, was auch für viele andere Metalle beobachtet wird. Grund hierfür sind zusätzliche Zerfallskanäle für das stärker gebundene  $2p_{1/2}$ -Niveau, die zu einer kürzeren

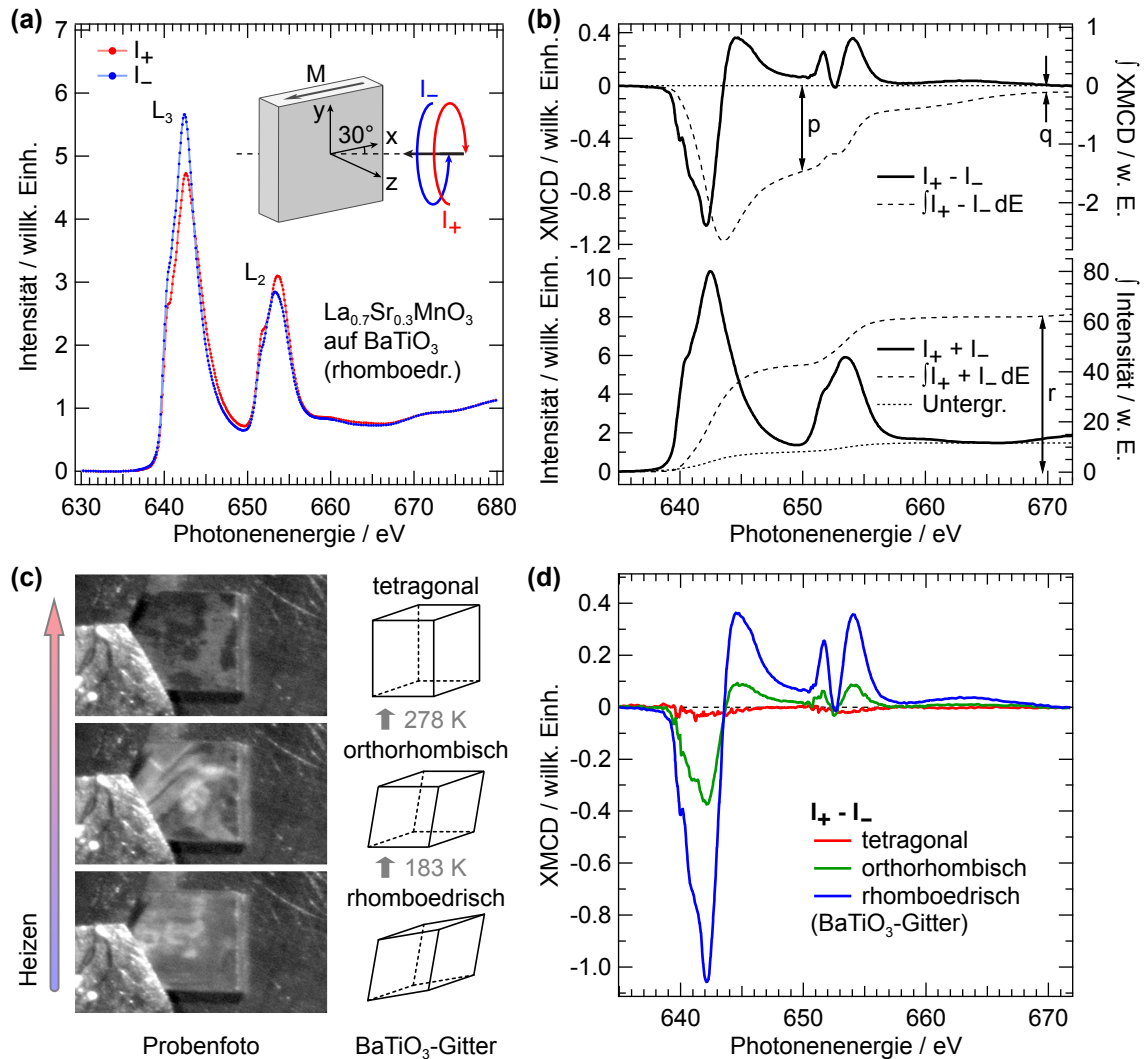
Lebensdauer des Rumpfniveaulochs und zu einer daraus resultierenden stärkeren Verbreiterung führen. Ein deutlicher Unterschied zwischen den spinaufgelösten Spektren besteht im Asymmetriefaktor. Hier weist die Majoritätsspinkomponente einen um etwa ein Drittel höheren Wert auf. Da die Asymmetrie des Linienprofils durch Elektron-Loch-Paarbildung an der Fermi-Kante entsteht, weist die erhöhte Asymmetrie der Mn- $2p$ -Rumpfniveaus auf eine deutliche Spinpolarisation der Zustände nahe des Fermi-Niveaus hin.

Diese oberflächensensitiven spinaufgelösten XPS-Messergebnisse zeigen, dass auch in der oberflächennahen elektronischen Struktur von LSMO eine ferromagnetische Ordnung erzeugt wird und wie sich diese auf die Rumpfniveauspektren auswirken kann. Um nun diese spektroskopischen Ergebnisse um eine quantitative Bestimmung des magnetischen Moments und der orbitalen Besetzung der Mn- $3d$ -Zustände zu ergänzen, wird im Folgenden das LSMO/BTO-System mittels XAS in Kombination mit variabel polarisierter Strahlung untersucht.

### **Einfluss der Gitterverspannungen auf die Besetzung der Mn- $3d$ -Orbitale untersucht mittels XMCD- und XLD-Kontrast**

Mit den bisher vorgestellten Messergebnissen wurde gezeigt, wie sich die elektronische Struktur der Rumpfniveaus durch Lokalisation oder Delokalisation des  $e_g$ -Elektrons am Mn-Ion von LSMO bei Gitterverspannungen verändert, und erläutert, wie sich dieses Verhalten auf die ferromagnetische Ordnung auswirkt. In diesem Abschnitt wird nun mittels XAS direkt der Einfluss der temperaturinduzierten Gitterverspannungen des BTO-Substrats auf die magnetischen Eigenschaften von LSMO untersucht. So wurden durch die Bestimmung des XMCD-Kontrasts das lokale magnetische Moment der Mn-Ionen und anhand des XLD-Kontrasts die Besetzung der zwei für die physikalischen Eigenschaften essenziellen  $e_g$ -Orbitale temperatur- und somit verspannungsabhängig studiert.

Vor den XAS-Messungen wurde die LSMO/BTO-Probe auf Flüssigstickstofftemperatur (ca. 70 K) abgekühlt und, wie anfänglich beschrieben, in der Filmebene magnetisiert. Bei dieser Temperatur befindet sich das BTO-Substrat in rhomboedrischer Struktur. Um das lokale magnetische Moment der Mn-Ionen zu bestimmen, wurden XAS-Messungen mit links- und rechts-zirkular polarisierter Strahlung der Mn- $L_{3,2}$ -Absorptionskanten durchgeführt und deren Resultate in Abb. 5.5(a) zusammen mit der Messgeometrie dargestellt. Zur Optimierung der Akquirierungszeit wurde der Bereich vor und hinter den Kanten mit einer Schrittweite von 300 meV und an den Kanten mit einer Schrittweite von 100 meV aufgenommen. Im Anschluss wurde von den Spektren ein Untergrund entsprechend des Werts bei 633 eV abgezogen und jedes Spektrum bei einer Photonenenergie von 676 eV auf eins normiert. Durch Subtraktion des mit links-zirkular polarisiertem Licht gemessenen Spektrums  $I_-$  von dem mit rechts-zirkular polarisiertem Licht gemessenen Spektrum  $I_+$  erhält man den in Abb. 5.5(b) gezeigten XMCD-Kontrast. Um die Komponenten des magnetischen Moments durch die Summenregeln zu berechnen, wurden zusätzlich die Summe der Spektren beider Helizitäten und jeweils die Integration des XMCD-Kontrasts und der Gesamtintensität ermittelt und dargestellt. Hierbei wurde vor der Integration der Gesamtintensität ein Untergrund bestehend aus einer Zwei-Stufen-Funktion mit den Stufen bei den Maxima der  $L_3$ - und  $L_2$ -Kante gefaltet mit einem Lorentz-Profil einer Breite von 0.5 eV und einem Gauss-Profil entsprechend der experimentellen Auflösung von 0.1 eV abgezogen. Da die  $L_3$ - und  $L_2$ -Kanten nicht klar voneinander getrennt werden können und

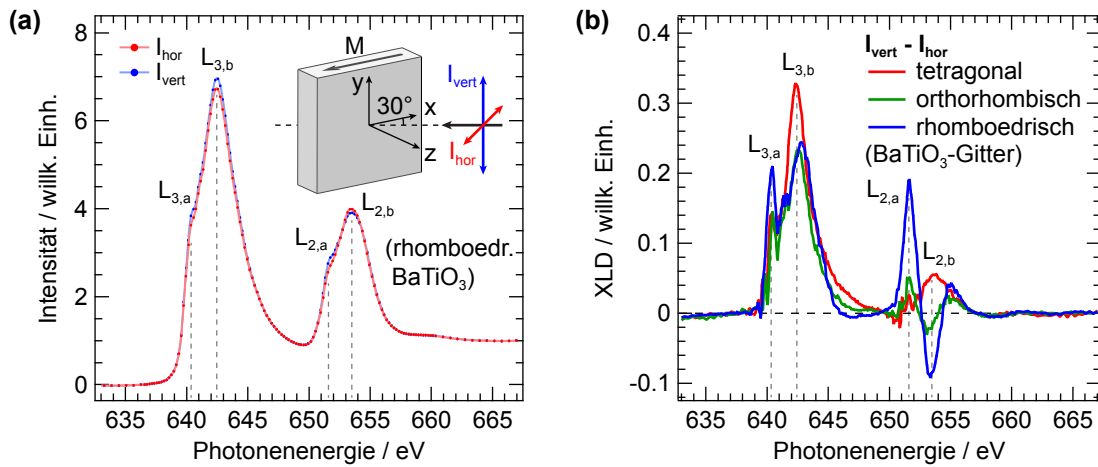


**Abbildung 5.5:** Polarisationsabhängige Mn- $L_{3,2}$ -XAS-Messergebnisse und XMCD-Kontraste eines sich in magnetischer Remanenz befindlichen 20 nm dicken  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Films auf einem  $\text{BaTiO}_3$ -Substrat, das temperaturabhängig in unterschiedlichen Gitterstrukturen vorliegt. (a) XAS-Spektren aufgenommen mit rechts ( $I_+$ ) und links ( $I_-$ ) zirkular polarisierter Strahlung bei rhomboedrischer  $\text{BaTiO}_3$ -Struktur. (b) XMCD-Kontrast ( $I_+ - I_-$ ) und Gesamtintensität ( $I_+ + I_-$ ) aus (a) inklusive der jeweiligen energetischen Integration. Die gepunktete Linie stellt einen Zwei-Stufen-Untergrund dar, der vor dem Integrieren der Gesamtintensität abgezogen wurde. (c) Probenfotos, aufgenommen während der Messungen für verschiedene  $\text{BaTiO}_3$ -Phasen und die jeweilige Skizze der Einheitszelle. (d) XMCD-Kontrast bei den unterschiedlichen  $\text{BaTiO}_3$ -Gitterstrukturen: Rhomboedrisch (blau), orthorhombisch (grün) und tetragonal (rot). ( $\Delta E = 100$  meV)

beide keinen reinen  $2p_{3/2}$ - bzw.  $2p_{1/2}$ -Charakter aufweisen, muss nach [134] ein Korrekturfaktor von 0.6306 für die Summenregel des Spinnmoments angewendet werden. Mit dieser Korrektur, den Summenregeln in Formel 2.24 und 2.25, den Werten bei p, q und r (siehe Abb. 5.5(b)), einer mittleren Lochanzahl von 3.9 pro Mn-Ion [134] und dem zu berücksichtigenden Winkel zwischen einfallender Strahlung und Magnetisierungsrichtung ergeben sich die Momente  $m_{\text{spin}} = 0.96 \pm 0.04 \mu_B$  pro Mn-Ion und  $m_{\text{orb}} = 0.01 \pm 0.04 \mu_B$  pro Mn-Ion. Die Fehler wurden hierbei durch einen Vergleich mit zwei alternativen Normierungen bei 683 eV und 690 eV abgeschätzt. In Übereinstimmung mit anderen Experimenten [134] ist die Spinkomponente fast ausschließlich für das magnetische Moment verantwortlich, wobei der hier bestimmte Wert in magnetischer Remanenz nur etwa die Hälfte des magnetischen Moments in Sättigung (0.7 T) und für Einkristalle aus [134] beträgt. Nachdem im vorherigen Abschnitt durch den Einsatz von HAXPES (vgl. Abb. 5.3) an denselben Proben deren ferromagnetisches Verhalten indirekt mithilfe der Satellitenstruktur des Mn- $2p_{3/2}$ -Niveaus gezeigt wurde, konnte dieses Verhalten hier durch XAS-Resultate und dem darin enthaltenen XMCD-Kontrast bestätigt und quantisiert werden.

Analog zu den HAXPES-Messungen mit steigender Temperatur wurde der XMCD-Kontrast in allen ferroelektrischen BTO-Phasen bestimmt. Wie in Abb. 5.5(c) skizziert ist, wurde hierfür der LSMO-Film auf rhomboedrischem BTO aufgeheizt und somit zuerst die orthorhombische BTO-Phase und anschließend die tetragonale BTO-Phase induziert. Da apparative Probleme eine Temperaturmessung verhinderten, wurden die BTO-Phasenübergänge, die als sichtbare Änderungen der Domänenstruktur mithilfe einer bildvergrößernden Kamera beobachtet werden konnten (siehe Abb. 5.5(c)), als Referenzpunkte verwendet. Jeweils ein XMCD-Kontrast des LSMO-Films für jede der drei BTO-Phasen ist in Abb. 5.5(d) dargestellt. In der orthorhombischen BTO-Phase zeigt sich, dass das Spinnmoment um 69% auf  $0.30 \pm 0.04 \mu_B$  pro Mn-Ion abgenommen hat. Dem entgegengesetzt zeigt sich, auch wenn die Ungenauigkeit recht groß ist, dass das orbitale Moment mit  $0.04 \pm 0.04 \mu_B$  pro Mn-Ion etwas größer ist. Nach dem Übergang in die tetragonale BTO-Phase, der sich, wie die Leitfähigkeitsmessresultate in Abb. 5.3(a) zeigen, nahe der Curie-Temperatur befindet, ist kein XMCD-Kontrast mehr zu erkennen. Der LSMO-Film befindet sich in der paramagnetischen Phase. Die Abnahme des magnetischen Moments mit der Temperatur ist natürlich zu erwarten und kann nicht direkt mit den Phasenübergängen des BTO in Zusammenhang gebracht werden. Da allerdings das orbitale magnetische Moment im Allgemeinen von der Gitterstruktur abhängt [135], kann dessen leichte Zunahme in der orthorhombischen Phase einen Einfluss der Gitterstrukturänderungen auf die magnetischen Eigenschaften bedeuten.

Um zu untersuchen, wie sich die Besetzung der Mn-3d-Orbitale für die verschiedenen BTO-Gitterstrukturen verhält, wurde parallel zu den oben gemessenen XMCD-Kontrasten der XLD-Kontrast bestimmt. Die zugehörigen Spektren der Mn- $L_{3,2}$ -Absorptionskanten sind in Abb. 5.6(a) dargestellt. Wie dort zusätzlich skizziert ist, wurde für die XAS-Messungen linear polarisierter Strahlung verwendet. Der Polarisationsvektor der Strahlung lag wahlweise in der Filmebene ( $I_{\text{vert}}$ ) oder zeigte aus der Filmebene heraus ( $I_{\text{hor}}$ ). Um die XLD-Kontraste aus den Absorptionsspektren zu extrahieren, wurde die Differenz  $I_{\text{vert}} - I_{\text{hor}}$  gebildet. Die XLD-Kontraste sind für verschiedene BTO-Phasen in Abb. 5.6(b) dargestellt, wobei zur Interpretation vier dominante spektrale Merkmale gekennzeichnet sind. Wie der Vergleich mit Abb. 5.6(a) zeigt, stammen die Merkmale  $L_{3,a}$  und  $L_{2,a}$  jeweils von der niederenergetischen Schulter der Mn- $L_{3,2}$ -Absorptionskanten.  $L_{3,b}$  und  $L_{2,b}$  ge-



**Abbildung 5.6:** Polarisationsabhängige Mn- $L_{3,2}$ -XAS-Messergebnisse und XLD-Kontraste eines sich in magnetischer Remanenz befindlichen 20 nm dicken  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Films auf einem  $\text{BaTiO}_3$ -Substrat, das temperaturabhängig in unterschiedlichen Gitterstrukturen vorliegt: **(a)** XAS-Spektren aufgenommen mit horizontal- ( $I_{\text{hor}}$ ) und vertikal-linear ( $I_{\text{vert}}$ ) polarisierter Strahlung bei rhomboedrischer  $\text{BaTiO}_3$ -Struktur. **(b)** XLD-Kontrast ( $I_{\text{vert}} - I_{\text{hor}}$ ) bei den unterschiedlichen  $\text{BaTiO}_3$ -Gitterstrukturen: rhomboedrisch (blau), orthorhombisch (grün) und tetragonal (rot) ( $\Delta E = 100 \text{ meV}$ ).

hören hingegen zu den Absorptionsmaxima der Kanten. Signaturen im XLD-Kontrast können durch bevorzugte Besetzung bestimmter Orbitale oder, unterhalb der magnetischen Übergangstemperatur, durch magnetische Ordnungsphänomene hervorgerufen werden. Da die Spektren von LSMO auf tetragonalem BTO keinen XMCD-Kontrast aufweisen und somit kein globales magnetisches Moment vorhanden ist, kann vom dazugehörigen XLD-Kontrast in dieser Phase geschlossen werden, dass die Merkmale  $L_{3,b}$  und  $L_{2,b}$  durch bevorzugte orbitale Besetzungen hervorgerufen werden. Die Merkmale  $L_{3,a}$  und besonders  $L_{2,a}$  sind hingegen nur in den ferromagnetischen Phasen der Heterostruktur ausgeprägt und können daher in Übereinstimmung mit [136] als ferromagnetischer Beitrag zum XLD-Kontrast interpretiert werden. Die hier gezeigten XLD-Kontraste können also als eine Zusammensetzung aus einem durch bevorzugte orbitale Besetzung hervorgerufenen Beitrag, gekennzeichnet durch die Merkmale  $L_{3,b}$  und  $L_{2,b}$ , und einem ferromagnetischen Beitrag mit den Merkmalen  $L_{3,a}$  und  $L_{2,a}$  beschrieben werden. Nach den XLD-Berechnungen von [118] ermöglicht das Vorzeichen des XLD-Kontrasts der Mn- $L_2$ -Kante Aufschluss darüber, ob eine bevorzugte Besetzung der Mn- $3d$ - $e_g$ -Orbitale innerhalb der Filmebene oder aus der Ebene heraus vorliegt. Ein positiver  $L_{2,b}$ -XLD-Kontrast deutet auf eine bevorzugte Besetzung der  $3z^2-r^2$ -Orbitale hin, die aus der Ebene herausragen, wohingegen ein negatives Signal auf eine  $x^2-y^2$ -Besetzung in der Filmebene schließen lässt. Das negative  $L_{2,b}$ -Merkmal des XLD-Kontrasts von LSMO auf rhomboedrischem BTO weist somit auf eine bevorzugte  $x^2-y^2$ -Besetzung der  $e_g$ -Orbitale hin, was eine ferromagnetische Kopplung in der Ebene mithilfe des DE-Mechanismus stärken könnte. In der orthorhombischen Phase nimmt das  $L_{2,b}$ -Merkmal deutlich an Intensität ab, woraus eine geringere bevorzugte Besetzung der in der Ebene liegenden Orbitale abgeleitet werden kann; einige der Mn- $3d$ -Elektronen gehen in die  $3z^2-r^2$ -Orbitale über. In der tetragonalen BTO-Phase dreht sich das Bild dann um: Der XLD-Kontrast des  $L_{2,b}$ -Merkmals ist hier

positiv und deutet daher auf eine bevorzugte Besetzung der aus der Ebene zeigenden  $3z^2-r^2$ -Orbitale hin.

Die kombinierte Auswertung des XMCD- und XLD-Kontrasts deuten darauf hin, dass die elektronische Konfiguration und hier im Detail die Besetzung der  $e_g$ -Orbitale des LSMO-Films aus einer bevorzugten Orientierung in der Ebene beim Durchlaufen der unterschiedlichen temperaturinduzierten BTO-Phasen in eine Orientierung aus der Ebene hinaus geändert wird. Diese bevorzugte Besetzung der  $3z^2-r^2$ -Orbitale in der tetragonalen BTO-Phase könnte das Ausbilden einer magnetischen Ordnung unterbinden und daher als Ursache der reduzierten Curie-Temperatur von 299.5 K von LSMO/BTO im Vergleich zu einkristallinem LSMO (369 K [92]) beitragen.

## 5.5 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente zeigen, wie mittels verschiedener spektroskopischer Methoden der Einfluss von Gitterverspannungen auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von LSMO untersucht werden kann. Die Gitterverspannungen wurden entweder mithilfe epitaktischen Wachstums von LSMO auf Substraten mit unterschiedlichen Gitterparametern (NGO, STO, GSO) oder durch temperaturinduzierte Phasenübergänge in der Gitterstruktur von BTO-Substraten erzeugt. Hierbei konnte mittels HAXPES gezeigt werden, dass prominente spektrale Merkmale, die zum Teil direkt mit dem ferromagnetischen Verhalten in Zusammenhang gebracht werden, mittels substratinduzierten Verspannungen maßgeblich beeinflusst werden. Eine Interpretation im Rahmen des DE-Mechanismus dieser Merkmale ergab ein substratabhängiges isolierendes, paramagnetisch-metallisches oder ferromagnetisch-metallisches Verhalten des LSMO-Films. Darauf aufbauend wurden die temperaturinduzierten strukturellen Phasenübergänge von BTO verwendet, um *in situ* die Gitterverspannung in LSMO zu variieren. Hierbei zeigte sich, dass ein struktureller Phasenübergang des Substrats sowohl markante Änderungen in der elektrischen Leitfähigkeit hervorrufen kann als auch eine sprunghafte Intensitätsvariation der mit Ferromagnetismus zusammenhängenden Satellitenstruktur in den Rumpfniveauspektren. Eine direkte Kopplung zwischen den Rumpfniveaus und dem in der ferromagnetischen Phase spinpolarisierten Valenzband konnte durch spinaufgelöste Rumpfniveauspektroskopie bestätigt werden. Mittels Messungen des XMCD-Kontrasts wurde in dieser Heterostruktur das temperatur- und BTO-Gitterstruktur-abhängige magnetische Moment der Mn-Ionen bestimmt. Die kombinierte Interpretation der XMCD- und XLD-Kontraste deutet auf eine Änderung der präferenziell besetzten  $e_g$ -Orbitale von in der Filmebene zu aus der Ebene hinaus beim Durchlaufen der BTO-Phasen mit steigender Temperatur hin.

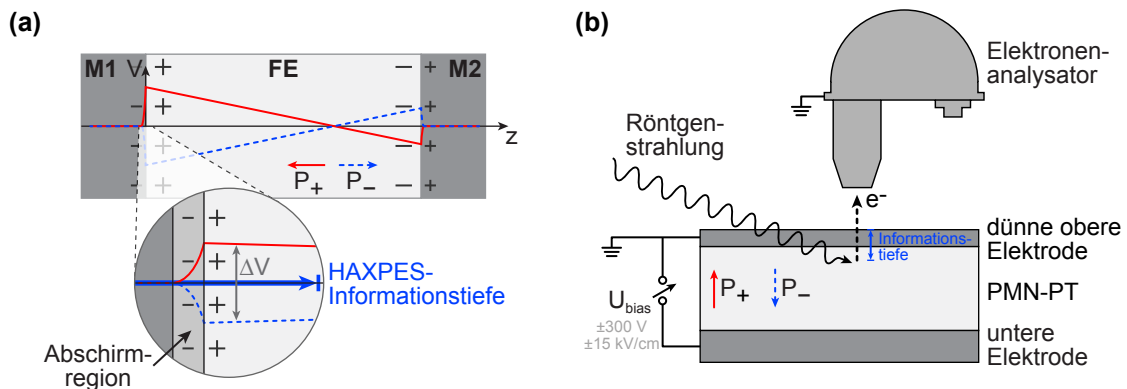
Aufbauend auf diesen Resultaten sind spinaufgelöste HAXPES-Messungen der niederenergetischen Satellitenstruktur innerhalb des Mn- $2p$ -Spektralbereichs von Interesse. Aufgrund der hypothetischen Verknüpfung zwischen ferromagnetischem LSMO und den damit verknüpften spinpolarisierten Zuständen nahe der Fermi-Kante könnte diese Satellitenstruktur einen hohen Polarisationsgrad aufweisen.

## 6 *In-operando*-HAXPES von Metall-Ferroelektrikum-Grenzflächen

In der Grenzschicht zwischen einem Metall und einem Ferroelektrikum tritt aufgrund einer unvollständigen Abschirmung der Polarisationsladungen durch das Metall ein elektrostatischer Potentialsprung auf. In diesem Kapitel wird demonstriert, wie mittels der Photoelektronenspektroskopie dieser Potentialsprung *in operando* studiert werden kann und welche Effekte hierbei auftreten. Zunächst wird die experimentelle Grundlage beschrieben und gezeigt, welchen Einfluss der ferro-zu-paraelektrische Phasenübergang des Ferroelektrikums auf das elektrostatische Potential an der Grenzfläche hat. Da bei den Experimenten intensive Röntgenstrahlung benötigt wird, folgt darauf eine detaillierte Beschreibung des Strahlungseinflusses auf das ferroelektrische Verhalten des Systems. Auf den Erkenntnissen aufbauend ist die Untersuchung von Systemen mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien Kernstück des Kapitels. Durch die Kombination von verschiedenen Materialien können aufgrund von variierenden Abschirmmäßen unterschiedlich hohe Potentialstufen, die für technologische Anwendungen von Bedeutung sind, erzeugt werden. Hierfür wurden Au und SrRuO<sub>3</sub> als Elektrodenmaterial auf ferroelektrischem 72% Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> – 28% PbTiO<sub>3</sub> untersucht. Das Kapitel schließt mit der Beschreibung einer möglichen Kopplung zwischen feldinduzierten Gitterverspannungen und Potentialstufenänderungen.

### 6.1 Die Potentialstufe an der Metall-Ferroelektrikum-Grenzfläche

Die grundlegende Eigenschaft von ferroelektrischen Materialien ist eine spontane elektrische Polarisation, welche mittels eines externen Potentials zwischen zwei eindeutig definierten Zuständen hin- und hergeschaltet werden kann (vgl. Kap. 3.3). Der jeweilige Polarisationszustand ist hierbei beständig, kann aber leicht mit geringem Energieaufwand in den entgegengesetzten Zustand überführt werden. In einem wenige nm dicken ferroelektrischen Film, der zwischen zwei Elektroden unterschiedlichen Materials eingeschlossen ist, kann dieser Effekt genutzt werden, um einen ferroelektrischen Tunnelkontakt zu realisieren. Dabei wird die Wahrscheinlichkeit der Elektronen, die ferroelektrische Barriere mittels des quantenmechanischen Tunneleffekts zu überwinden, durch die Polarisationszustände maßgeblich beeinflusst, wie theoretisch vorhergesagt wurde [137, 138] und experimentell bestätigt werden konnte [139, 140]. Ferroelektrische Tunnelkontakte weisen eine Widerstandsänderung in Abhängigkeit der ferroelektrischen Polarisation von bis zu 10<sup>4</sup> auf und könnten zukünftig in elektronischen Bauteilen wie Direktzugriffsspeichern (*Random-access memory*) eingesetzt werden. Diese haben die Vorteile eines nicht flüchtigen Zustands, der selbst beim Auslesen erhalten bleibt, einer geringeren Leistungsaufnahme



**Abbildung 6.1:** (a) Schematischer Verlauf des elektrostatischen Potentials in einer Metall-Ferroelektrikum-Metall-Heterostruktur in Abhängigkeit der Polarisierung des Ferroelektrikums „FE“. Unterschiedliche Abschirmrängen innerhalb der beiden Metalle „M1“ und „M2“ führen zu einer Asymmetrie des Potentialverlaufs. Die Vergrößerung zeigt die M1-FE-Grenzschicht im Detail. (b) Schematische Darstellung der Probenstruktur und des experimentellen Aufbaus, bei dem das variable externe Potential  $U_{\text{bias}}$  genutzt wird, um ein zusätzliches elektrisches Feld während HAXPES-Messungen im PMN-PT zu erzeugen. Die hohe Informationstiefe von HAXPES ermöglicht die Untersuchung der elektronischen Struktur des vergrabenen Ferroelektrikums.

und der Miniaturisierung bis hin in den nm-Bereich [141, 142].

Innerhalb einer typischen Metall-Ferroelektrikum-Metall-Heterostruktur heben sich alle Polarisationsladungen bis auf jene direkt an der Grenzschicht zwischen Metall und Ferroelektrikum auf. Diese Ladungen werden mittels der freien Ladungsträger innerhalb der Elektroden abgeschirmt. Wie es in Abb. 6.1(a) skizziert ist, findet die Abschirmung in einer begrenzten Schicht statt, die über die materialspezifische effektive Abschirmlänge definiert ist. Da die Polarisationsladungen nicht komplett kompensiert werden, bildet sich ein elektrostatisches Potential, das zum einen von der Polarisation des Ferroelektrikums und zum anderen von den Abschirmrängen der Elektrodenmaterialien abhängt. Hierbei führen Elektrodenmaterialien mit langen Abschirmrängen („M1“) zu hohen und mit kurzen Abschirmrängen („M2“) zu niedrigen Potentialsprüngen. Setzt man nun Elektroden mit unterschiedlichen Abschirmrängen ein, so entsteht ein asymmetrischer Potentialverlauf über die Metall-Ferroelektrikum-Metall-Heterostruktur, der über die Polarisation mithilfe eines externen Potentials modifiziert werden kann. Da der Tunnelstrom von dieser elektrostatischen Barriere abhängt, kann so der Widerstand des ferroelektrischen Tunnelkontakts variiert werden. Auch wenn ferroelektrische Tunnelkontakte seit ungefähr einem Jahrzehnt studiert werden, gibt es nur sehr wenige Arbeiten, die direkt die Potentialstufe am Metall-Ferroelektrikum-Übergang und dessen Polarisationsabhängigkeit untersucht haben [143, 144]. So wurde vor Kurzem von Chen und Klein [143] gezeigt, wie Änderungen an der Potentialstufe direkt mittels XPS studiert werden können; sie bestimmten die Potentialstufenänderung durch Polarisationsumkehr an den  $\text{RuO}_2/\text{BaTiO}_3$ - und  $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3$ -Grenzflächen zu 1.1 eV bzw. 0.65 eV.

In dieser Arbeit wurde der Potentialsprung am Metall-Ferroelektrikum-Übergang mittels HAXPES *in operando* untersucht. Hierbei ermöglicht HAXPES aufgrund der für Photoemission hohen Informationstiefe (vgl. Abb. 2.1), die Rumpfniveaus des vergrabenen



Ferroelektrikums und somit den internen Potentialverlauf direkt durch eine hinreichend dünne Elektrode hindurch zu messen. Schematisch ist der experimentelle Aufbau in Abb. 6.1(b) gezeigt. Als ferroelektrische Komponente wurde das oxidische Relaxormaterial  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT, vgl. Kap. 3.3) aufgrund von guten ferroelektrischen Polarisierungseigenschaften und außergewöhnlich hohen piezoelektrischen Koeffizienten [145] ausgewählt. Als Elektrodenmaterialien wurden zum einen Au als Metall mit kurzer Abschirmlänge und zum anderen das metallische Perovskitoxid  $\text{SrRuO}_3$  mit einer eher längeren Abschirmlänge eingesetzt. Erfahrungsgemäß können Isolatoren und speziell Oxide unter Einwirkung von Röntgenstrahlung in Kombination mit hohen elektrischen Feldern ihre physikalischen und vor allem elektrischen Eigenschaften beispielsweise durch Generation von Sauerstofffehlstellen und bzw. oder durch defektbasierte Filamentierung verändern. Daher wurden beide Einflüsse auf das Polarisationsverhalten an der  $\text{SrRuO}_3/\text{PMN-PT}$ -Probe vor den eigentlichen Messungen untersucht. Hierbei zeigte sich, dass insbesondere die Röntgenstrahlung während des Polarisationswechsels reversible Änderungen im Potentialverlauf innerhalb der Heterostruktur erzeugt. Der Fokus bei diesen Messungen wurde allerdings auf die Potentialstufe zwischen den beiden unterschiedlichen Elektrodenmaterialien und dem ferroelektrischen PMN-PT gesetzt. Hierfür wurden Rumpfniveaus aller Elemente, aus denen PMN-PT besteht, mittels HAXPES in den beiden remanenten Polarisationszuständen und unter Einwirkung des extern erzeugten elektrischen Feldes untersucht. Neben der erwarteten Potentialänderung bei Polarisationsumkehr wurde eine vom Betrag des elektrischen Feldes abhängige zusätzlich auftretende Potentialänderung beobachtet. Diese ist unabhängig von der Ausrichtung des elektrischen Feldes und wird auf piezoelektrische Verspannungen des PMN-PT-Kristalls zurückgeführt.

## 6.2 Beschreibung des Experiments

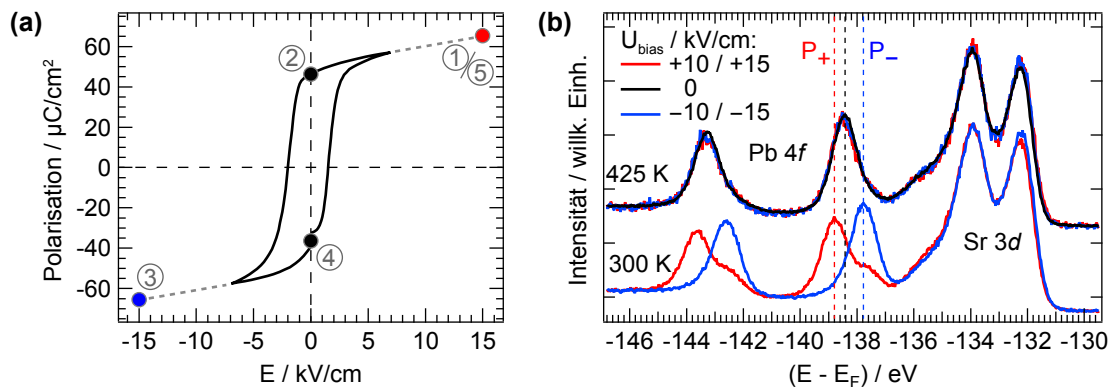
Die hier untersuchten Proben bestehen aus beidseitig polierten  $200\ \mu\text{m}$  dicken (001)-orientierten  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ -Einkristallen der Komposition  $x = 0.28$ . Die Ober- und Unterseite dieser Kristalle ist jeweils mit einer metallischen Elektrode bedeckt, wie Abb. 6.1(b) zeigt. Die Polarisierungseigenschaften (siehe Abb. 6.2(a)) wurden mithilfe eines Analysators für Ferroelektrika der Firma Radiant Technologies bestimmt, der zeitaufgelöste Strom-Spannungs-Verläufe misst, und weisen eine starke remanente Polarisierung von  $P_r = 43.5 \pm 3.5\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  bei einer niedrigen Koerzitivfeldstärke von  $E_c = 1.75 \pm 0.25\ \text{kV}/\text{cm}$  auf [121]. Die dünne obere Elektrode besteht wahlweise aus einem  $6\ \text{nm}$  dicken, epitaktisch mittels PLD aufgetragenen  $\text{SrRuO}_3$ -Film oder einem  $3\ \text{nm}$  dicken Au-Film, der mittels Kathodenzerstäubung deponiert wurde. Erstgenannter Film stellt hierbei ein Metall mit einer eher längeren Abschirmlänge und zweitgenannter einen mit einer kurzen metallischen Abschirmlänge dar. Die Schichtdicken wurden einerseits hinreichend dick gewählt, um geschlossene Elektroden zu erhalten, die für homogene elektrische Felder über die gesamte Kondensatorstruktur benötigt werden. Andererseits wurden die Elektroden aber auch dünn genug gewählt, so dass ein hinreichend großer Teil der Photoelektronen des Ferroelektrikums während der HAXPES-Messungen die Elektrode ohne Energieverlust durchqueren kann. Dieses ist gegeben, wenn die Schichtdicke der Elektroden gleich oder kleiner der inelastischen mittleren freien Weglänge

der Photoelektronen ist.  $\text{SrRuO}_3$  erwies sich jedoch als recht durchlässig für Elektronen mit kinetischen Energien im hier verwendeten Bereich, wodurch diese Elektrode etwas dicker gewählt werden konnte. Um die Beeinflussung der Photoelektronentrajektorien durch elektrische Felder zu reduzieren, wurden die obere Elektrode, der Elektronenanalysator und die UHV-Kammer zur Potentialangleichung elektrisch kurzgeschlossen. Die untere Elektrode, die auf Potentiale von bis zu  $\pm 300$  V gelegt wurde, besteht aus einem 50 nm dicken Au-Film, der durch Gleichstromkathodenzerstäubung auf der Unterseite des PMN-PT-Kristalls deponiert wurde. Sämtliche in diesem Kapitel verwendeten Proben wurden von A. Petraru und R. Soni (AG Kohlstedt, Technische Fakultät, Universität Kiel) hergestellt.

Um die elektronische Struktur des PMN-PT und die Potentialstufe in der Abschirmregion der oberen Elektrode in Abhängigkeit des induzierten elektrischen Feldes zu untersuchen, wurde HAXPES an den undulatorbasierten Strahlrohren P04 und P09 des PETRA-III-Speicherrings (DESY, Hamburg) mit Photonenenergien von 1.6 keV bzw. 6 keV durchgeführt. An dem Strahlrohr P04 wurde die in dieser Arbeit mitentwickelte Experimentierstation ASPHERE III eingesetzt, deren Elektronenanalysator (Scienta R4000) für Photoelektronen mit kinetischen Energien bis 3 keV ausgelegt ist und mit der einfallenden Strahlung einen Winkel von  $70^\circ$  aufspannt. Die Messapparatur am Strahlrohr P09 ist hingegen mit einem SPECS PHOIBOS 225 HV Halbkugelanalysator ausgestattet, der Elektronen mit kinetischen Energien bis zu 15 keV detektieren kann und rechtwinklig zur Strahlung angeordnet ist. Hierbei werden die Photoelektronen, außer bei winkelvariierenden Messungen, in normaler Emission detektiert. So beleuchtet die Röntgenstrahlung die Probe an beiden Messplätzen unter streifendem Einfall. Die durch Elektronenanalysator und Strahlrohr bestimmte Energieauflösung wurde auf 300 meV eingestellt. Die Informationstiefe der HAXPES-Messungen wurde auf 5 nm und 16 nm für kinetische Energien abgeschätzt, wie sie am Strahlrohr P04 bzw. am Strahlrohr P09 genutzt wurden. Diese Tiefe wurde mittels der inelastischen mittleren freien Weglänge für Elektronen [13] berechnet. Hierbei wurde eine exponentielle Abnahme der Anzahl der Photoelektronen, welche die Probenoberfläche ohne unelastische Streuung verlassen können, auf 10% zugelassen.

### 6.3 Feld- und temperaturinduzierte Potentialstufenvariation

Um den Einfluss der ferroelektrischen Polarisation auf die Photoemissionsspektren zu untersuchen, wurde HAXPES an der  $\text{SrRuO}_3/\text{PMN-PT}$ -Probe bei entgegengesetzten Polarisationen, z. B. an den Punkten ① bzw. ③ in Abb. 6.2(a), durchgeführt. Feldabhängige Spektren der Pb-4*f*- und Sr-3*d*-Rumpfniveaus sind in Abb. 6.2(b) gezeigt, wobei die Pb-Niveaus das Ferroelektrikum und die Sr-Niveaus die obere Elektrode repräsentieren. Die Messungen wurden sowohl in der ferroelektrischen PMN-PT-Phase (300 K) als auch in der paraelektrischen bzw. kubischen Phase (425 K) durchgeführt. In der Abbildung wurden die Spektren bei 425 K zur deutlicheren Darstellung entlang der *y*-Achse nach oben verschoben. Wie erwartet werden die Sr-3*d*-Rumpfniveaus der oberen Elektrode, die sich mit dem Spektrometer auf demselben Potential befindet, nicht durch das elektrische Feld beeinflusst. Die Pb-4*f*-Niveaus des Ferroelektrikums hingegen ändern bei 300 K ihre Energie in Abhängigkeit der angelegten Spannung  $U_{\text{bias}}$ . Wie weiter oben bereits beschrieben ist, wird diese Energieverschiebung durch das zusätzliche elektrostatische Potential

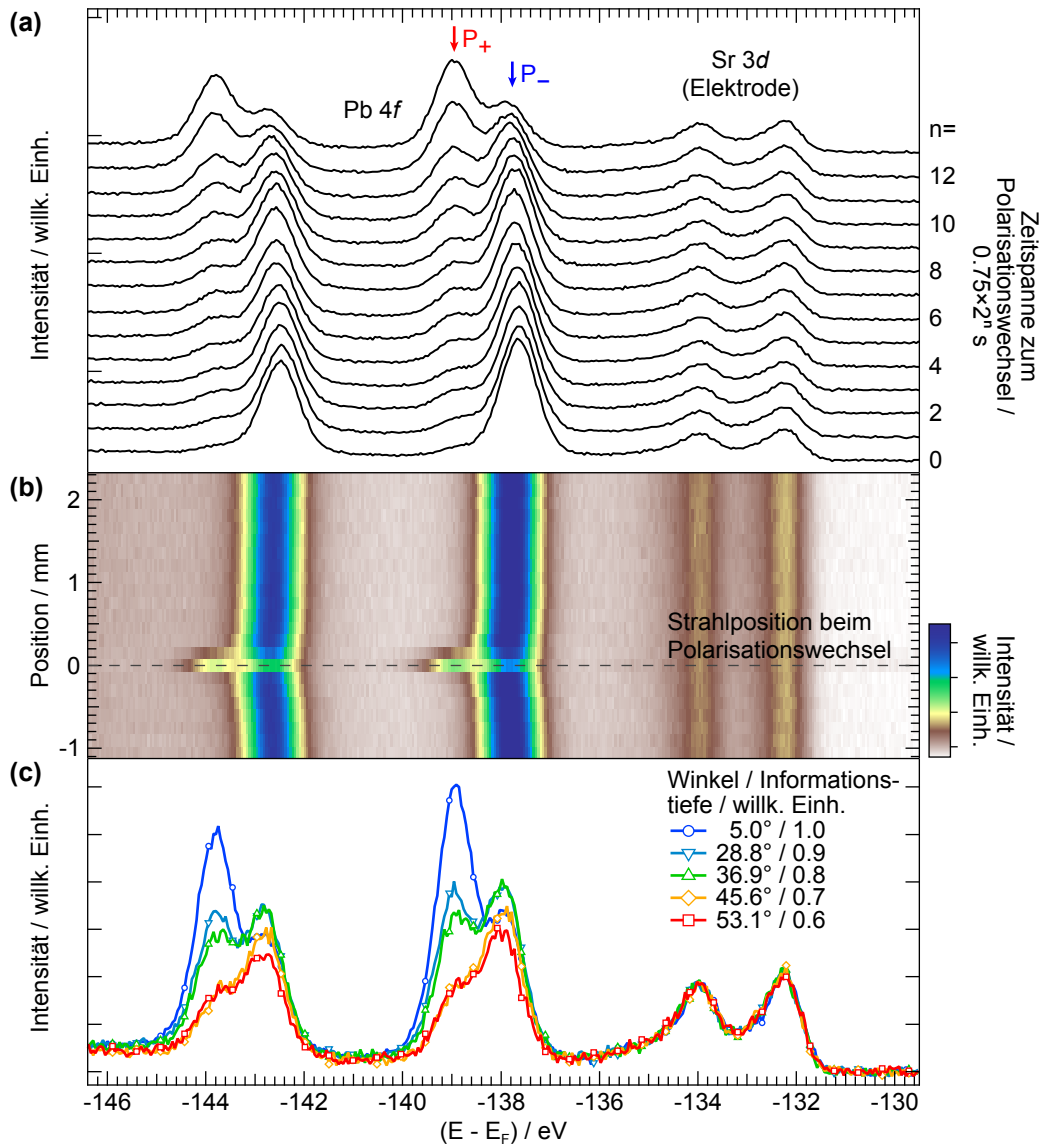


**Abbildung 6.2:** (a) Hysteresekurve eines  $100\ \mu\text{m}$  dicken PMN-PT-Substrats, bei der die Polarisation gegenüber dem elektrischen Feld aufgetragen ist [121]. Die Punkte stellen die Messreihenfolge der Spektren aus Abb. 6.4 dar (Messperiode: 100 ms). (b) Pb-4f- und Sr-3d-Rumpfniveauspektren der SrRuO<sub>3</sub>/PMN-PT-Probe gemessen bei verschiedenen externen Potentialen und Temperaturen (425 K:  $\pm 10\ \text{kV/cm}$ , 300 K:  $\pm 15\ \text{kV/cm}$ ,  $h\nu = 1.6\ \text{keV}$ ).

hervorgerufen, welches durch die Polarisationsladungen an der Metall-Ferroelektrikum-Grenzschicht erzeugt wird. Entsprechend sind die energetischen Positionen mit  $P_+$  (rot) für nach oben gerichtete Polarisation und  $P_-$  (blau) für nach unten gerichtete Polarisation gekennzeichnet. Diese Erklärung wird durch die Messergebnisse bei einer Temperatur von 425 K unterstützt: In der kubischen PMN-PT-Phase tritt keine Polarisation auf, die Pb-4f-Niveaus werden nicht durch das elektrische Feld beeinflusst und befinden sich daher zwischen den polarisationsbeeinflussten energetischen Positionen. Der Phasenübergang zwischen ferroelektrischer und paraelektrischer Phase wurde bei einer Temperatur von  $401 \pm 3\ \text{K}$  beobachtet, die gut mit der Curie-Temperatur in dem Phasendiagramm nach Araújo [82] in Abb. 3.8(b) übereinstimmt. Bei genauerer Betrachtung des Spektrums bei 300 K und positivem externen Potential (rote Kurve) fällt auf, dass nicht die gesamte Intensität des Pb-4f-Niveaus in den  $P_+$ -Zustand übergeht. Warum ein Teil der Intensität im  $P_-$ -Zustand verbleibt und wie dieser Anteil beeinflusst werden kann, wird im nächsten Abschnitt erläutert.

## 6.4 Strahlungseinfluss auf die Polarisationsumkehrung

HAXPES ermöglicht, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, die Potentialstufe an dem Metall-Ferroelektrikum-Übergang direkt zu messen. Da hierfür Röntgenstrahlung mit hohen Photonenenergien und Intensitäten verwendet wird, muss der Einfluss der Strahlung, beispielsweise in Form von chemischen Modifikationen, auf das ferroelektrische Material untersucht werden. Besonders bei elektrischen Feldstärken nahe der Koerzitivfeldstärke, bei denen die ferroelektrische Polarisierung eine Instabilität aufweist und zwischen  $P_+$  und  $P_-$  hin- und herwechselt, kann die einfallende Röntgenstrahlung das Umschaltverhalten maßgeblich beeinflussen, wie in Abb. 6.3 für die SrRuO<sub>3</sub>/PMN-PT-Probe gezeigt ist. Vor den zu Abb. 6.3(a) zugehörigen Messungen wurde die Probe mittels eines Feldes von  $+15\ \text{kV/cm}$  in den nach oben gerichteten Zustand  $P_+$  (vgl. Abb. 6.1(b)) polarisiert. Um nun den Strahlungseinfluss zu untersuchen, wurde der PMN-PT-Kristall unter Beleuchtung



**Abbildung 6.3:** (a) Pb-4*f*- und Sr-3*d*-HAXPES-Spektren gemessen bei einem externen elektrischen Feld von -15 kV/cm in Abhängigkeit der Zeitspanne zum Polarisationswechsel, welche die Zeitspanne nach Polarisierung des PMN-PT-Kristalls bei +15 kV/cm ist, um das Feld von 0 kV/cm bis -2.5 kV/cm zu erhöhen und somit den Polarisationswechsel von  $P_+$  zu  $P_-$  zu bewirken. (b) Spektren des gleichen Energiebereichs wie in (a) für verschiedene Messpositionen auf der Probe. (c) Spektren des gleichen Energiebereichs wie in (a) in Abhängigkeit des Elektronenaustrittswinkels bezüglich der Probennormalen und der Informationstiefe im Anschluss an die Messung  $n = 13$  von (a) und an der gestrichelten Linie in (b). Wie in (a) wurden die Spektren in (b) und (c) bei einem Feld von -15 kV/cm gemessen ( $T = 294 \text{ K}$ ,  $h\nu = 6 \text{ keV}$ ).

durch Röntgenstrahlung in den Zustand  $P_-$  umgeschaltet. Hierfür wurde das elektrische Feld von  $0 \text{ kV/cm}$  auf  $-2.5 \text{ kV/cm}$  schrittweise erhöht in der Zeit, wie sie an der rechten Achse angegeben ist („Zeitspanne zum Polarisationswechsel“). Die in der Abbildung dargestellten Spektren des Spektralbereichs der  $\text{Pb-4f}$ - und  $\text{Sr-3d}$ -Niveaus wurden jeweils daran unmittelbar anschließend bei einer Feldstärke von  $-15 \text{ kV/cm}$  aufgenommen. Zur besseren Darstellung wurden die Spektren unterschiedlicher Zeiten entlang der  $y$ -Achse verschoben. Bei einer Feldstärke von  $-15 \text{ kV/cm}$  würde man erwarten, dass der gesamte Kristall in die Polarisation  $P_-$  umgeschaltet wurde. Es zeigt sich aber, dass sich unter Einfluss der Röntgenstrahlung beim langsameren Polarisationswechsel von  $P_+$  zu  $P_-$  eine zunehmend intensivere Restkomponente des  $P_+$ -Zustands im Spektrum der  $\text{Pb-4f}$ -Niveaus manifestiert. Hierbei ist dieser Effekt der nicht umschaltbaren  $P_+$ -Komponente reversibel: Durch erneutes Polarisieren mittels positiven Feldes und anschließendem schnellen Umpolarisieren durch ein negatives lässt sich der beleuchtete Bereich komplett in den  $P_-$ -Zustand überführen. Um das Verhalten der Intensitäten der nicht und umschaltbaren Komponenten quantitativ zu erfassen, wurden sämtliche Spektren mittels Voigt-Profil angenähert, wobei die Gauß- und Lorentz-Breite für beide Komponenten identisch gewählt wurden. Hierbei ergibt sich für die Intensität  $I_{P_+}$  der nicht umschaltbaren  $P_+$ -Komponente eine exponentielle Abhängigkeit von der Zeitspanne zum Polarisationswechsel  $\Delta t_{\text{pol}}$ :

$$I_{P_+} = I_0 \left( (0.32 \pm 0.06) + (0.52 \pm 0.06) e^{-(4.8 \pm 1.3) \cdot 10^{-4} \text{ Hz } \Delta t_{\text{pol}}} \right), \quad (6.1)$$

mit  $I_0 = I_{P_+} + I_{P_-}$ . Die Intensität der umschaltbaren Komponente  $P_-$  ergibt sich direkt aus  $I_{P_-} = I_0 - I_{P_+}$ .

Zur Verifikation, dass die Strahlung eine nicht umschaltbare Komponente erzeugt und der Rest der Probe ungehindert schaltet, wurde nach dem Polarisationswechsel unter Strahlung auch auf unbeleuchteten Probenbereichen gemessen und hierfür die Strahl- und Messposition variiert. In Abb. 6.3(b) ist das Ergebnis einer solchen Messung nach dem langsamen Polarisationswechsel von  $P_+$  zu  $P_-$  gezeigt. Hierbei entspricht jede horizontale Linie einem farbkodierten Spektrum des  $\text{Pb-4f}$ - und  $\text{Sr-3d}$ -Energiebereichs. Nur dort, wo während der Polarisationsumkehrung die Strahlung die Probe getroffen hat, ist im  $\text{Pb-4f}$ -Spektralbereich ein nicht umschaltbarer Anteil der Polarisation  $P_+$  zu erkennen. Der restliche untersuchte Bereich der Probe befindet sich gänzlich im  $P_-$ -Zustand. Es lässt sich somit mittels Röntgenstrahlung ein Teil der Anfangspolarisation bei Polarisationsumkehr festsetzen.

Durch die Variation des Austrittswinkels der Photoelektronen kann die Informationstiefe von HAXPES variiert werden, da bei größeren Winkeln in Bezug auf die Probenormale die Elektronen bei gleicher Anregungstiefe einen weiteren Weg bis zur Probenoberfläche zurücklegen müssen. Um ein tiefenabhängiges Profil der nicht schaltbaren  $P_+$ - und umpolarisierten  $P_-$ -Zustände zu erhalten, wurde eine solche winkelvariierende Messung der  $\text{Pb-4f}$ - und  $\text{Sr-3d}$ -Region in direktem Anschluss an eine Messung mit langsamem Polarisationswechsel ( $n = 13$  aus Abb. 6.3(a)) durchgeführt und deren Resultat in Abb. 6.3(c) gezeigt. Hierbei hat das blaue Spektrum den höchsten Volumenanteil und das rote Spektrum den geringsten. Da mit größerem Winkel die Photoemissionseffizienz aufgrund des längeren Wegs zur Oberfläche abnimmt und daher die Spektren bei höheren Emissionswinkeln eine geringere Intensität aufweisen, wurden die Messdaten auf die Fläche unter

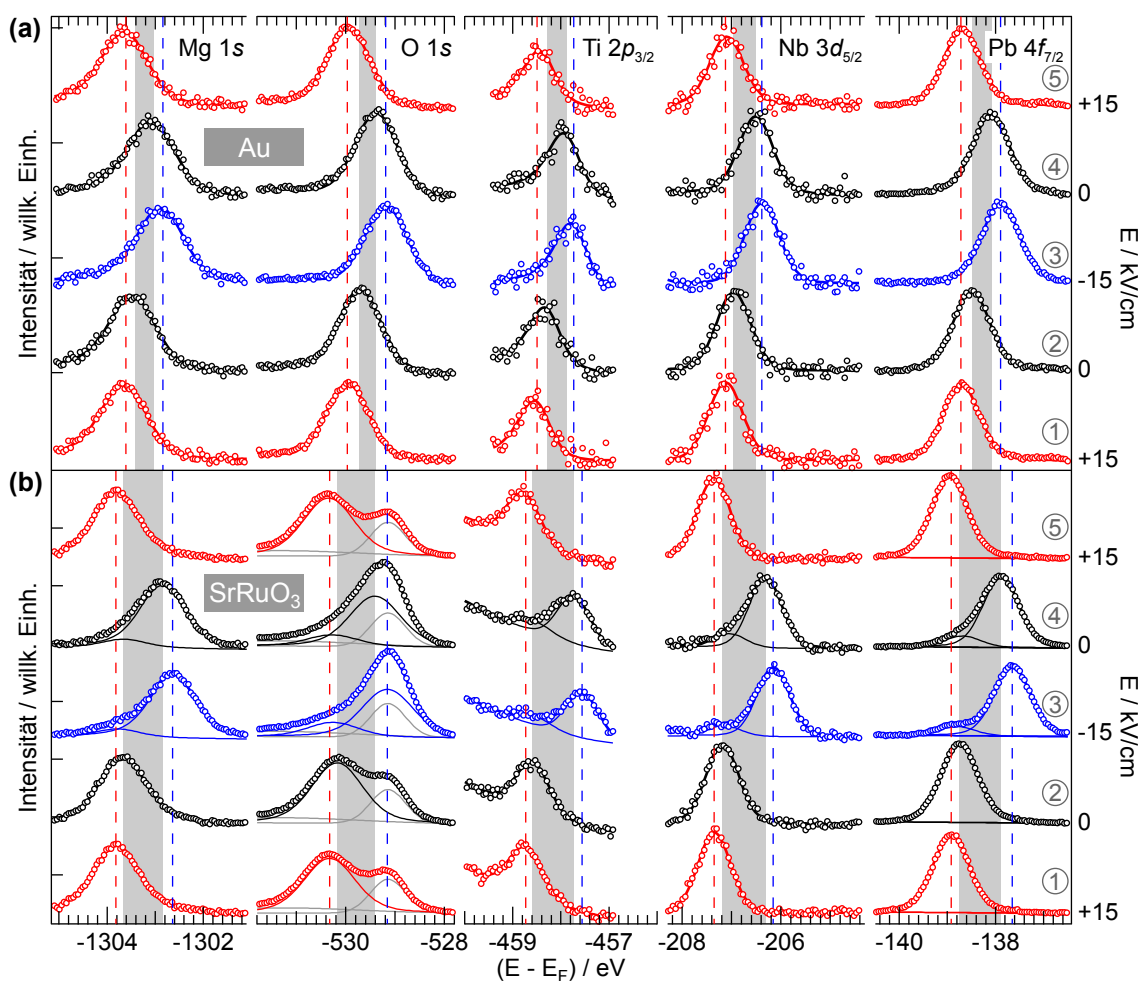
den Sr-3d-Rumpfniveaus normiert. Die Messergebnisse zeigen, dass sich die Intensität des  $P_+$ -Anteils reduziert, wenn die Informationstiefe abnimmt. Daher kann die nicht umschaltbare Komponente dem Volumen bzw. tiefer gelegenen Schichten zugeordnet werden. Die grenzflächennahen PMN-PT-Schichten zeigen somit auch unter Beleuchtung ein normales Umschaltverhalten, wohingegen im Volumen, soweit es mittels HAXPES erreichbar ist, eine nicht umschaltbare Komponente entsteht, die sich mit zunehmender Zeitspanne des Polarisationswechsels vergrößert.

Erklären lässt sich die Umschaltunterdrückung durch das Polarisationswechselverhalten von Ferroelektrika, wie es in Kapitel 3.3 beschrieben ist. Hierbei bilden sich ab einer entgegengesetzten Feldstärke, die für monodomäne Kristalle gleich der Koerzitivfeldstärke und für polydomäne Kristalle deutlich kleiner als diese ist, an der Oberfläche des Ferroelektrikums Nukleationspunkte umgekehrter Polarisation (vgl. Abb. 3.6). Die Nukleationspunkte können mit der Zeitspanne wachsen und so den Polarisationswechsel in Form von Domänen ins Volumen transportieren. Parallel zum Domänenwachstum kann eine röntgeninduzierte Erhöhung der Leitfähigkeit auftreten, die z. B. durch Strahlendefekte wie Sauerstofffehlstellen hervorgerufen wird. Je nach Polarität können diese Defekte aufgrund des starken extern erzeugten elektrischen Feldes ihren Ursprungsort verlassen und weiter ins Volumen wandern, wodurch die Rekombinationswahrscheinlichkeit stark abnimmt. Hierdurch vermindert sich lokal auf den beleuchteten Bereich begrenzt das elektrische Feld und somit auch das Domänenwachstum bzw. der Umschaltvorgang. Bei langsamem Polarisationswechsel unter Strahlungseinfluss schaltet also zuerst die Oberfläche, worauf die Leitfähigkeit strahleninduziert erhöht werden kann und somit das beleuchtete Volumen im folgenden Verlauf nicht mit umschaltet. Je langsamer also der Umschaltvorgang durchgeführt wird, desto mehr Kristallfehler können entstehen und so kann das Umpolarisieren in der Wachstumsphase der entgegengesetzten Domänen oder sogar schon in der Nukleationsphase an der Oberfläche „eingefroren“ werden. Die Reversibilität könnte hierbei durch ein erneutes Auffüllen der Defekte bzw. Fehlstellen mit Ionen aus dem Volumen bei Feldumkehrung erklärt werden.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, wie Röntgenstrahlung das Umschaltverhalten von Ferroelektrika beeinflussen und hemmen kann. Sollen die hier erläuterten strahleninduzierten Effekte möglichst vermindert werden, so muss der Gradient des extern erzeugten elektrischen Feldes möglichst groß sein bzw. die Umpolarisierung hinreichend schnell ( $< 1$  s) durchgeführt werden.

## 6.5 Einfluss der Elektrodenmaterialien Au und $\text{SrRuO}_3$

Nachdem im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, welchen Einfluss Röntgenstrahlung auf PMN-PT haben kann und wie man diesen während des Polarisationswechsels vermeidet, wird nun auf die Potentialstufe zwischen den beiden Elektrodenmaterialien Au und  $\text{SrRuO}_3$  und dem Ferroelektrikum PMN-PT eingegangen. Hierfür wurde die elektronische Struktur der Rumpfniveaus mittels HAXPES in Abhängigkeit des extern erzeugten elektrischen Feldes untersucht. Um hierbei die Änderungen der Bindungsenergien in einer kompletten Hysteresekurve zu untersuchen, wurde folgende Messreihenfolge mit variierendem externen elektrischen Feld gewählt: ① +15 kV/cm, ② 0 kV/cm, ③ -15 kV/cm, ④ 0 kV/cm und abschließend ⑤ +15 kV/cm. Zum Vergleich sind diese Messpunkte in



**Abbildung 6.4:** HAXPES-Rumpfniveauspektren von PMN-PT bei unterschiedlichen elektrischen Feldern und für zwei verschiedene Materialien der oberen Elektrode: **(a)** 3 nm Au und **(b)** 6 nm SrRuO<sub>3</sub>. Die vertikalen gestrichelten Linien markieren die energetische Position des jeweiligen Rumpfniveaus für +15 kV/cm (rot) und -15 kV/cm (blau). Der grau schattierte Bereich markiert die energetische Differenz  $\Delta V_r$  zwischen den beiden entgegengesetzten remanenten Zuständen  $P_+$  und  $P_-$  in Abwesenheit eines extern erzeugten elektrischen Feldes. Die Messreihenfolge ist von unten nach oben, wie auch in Abb. 6.2(b) verdeutlicht ( $T = 294$  K,  $h\nu = 6$  keV).

	$\Delta V_r$	Mg 1s	O 1s	Ti 2p	Nb 3d	Pb 4f
Au/PMN-PT	396	-7	-64	2	53	14
SrRuO <sub>3</sub> /PMN-PT	836	-13	-71	18	36	30

**Tabelle 6.1:** Mittelwerte von  $\Delta V_r$  und rumpfniveauspezifische Abweichungen in meV für die verschiedenen Elektroden extrahiert aus Abb. 6.4(a) und (b). Die Genauigkeit beträgt 10 meV.

die Hysteresekurve in Abb. 6.2(a) eingezeichnet. Die Feldstärken von  $\pm 15$  kV/cm sind hierbei einerseits hoch genug gewählt, so dass sich die Polarisation in der Sättigung befindet, aber andererseits noch niedrig genug, so dass kein dielektrischer Durchschlag (vgl. Kap. 3.2) droht. Zur Durchschlagsfestigkeit sei angemerkt, dass einige Proben Feldstärken bis 30 kV/cm standhielten, andere Proben hingegen schon ab 15 kV/cm eine leicht erhöhte Leitfähigkeit als Vorstufe des Durchschlags aufwiesen. Die Messungen bei 0 kV/cm repräsentieren die beiden remanenten Zustände, je nach vorheriger Polarisierung. Die Feldänderungen wurden bei diesen Messungen zur Minimierung der Strahleneinflüsse möglichst schnell ( $< 5$  kV/cm/s) durchgeführt. In Abb. 6.4(a) sind die Messergebnisse für die Au-Elektrode und in Abb. 6.4(b) für die SrRuO<sub>3</sub>-Elektrode gezeigt. Hierbei wurde zu jedem im PMN-PT enthaltenen Element ein Rumpfniveauspektrum (Mg 1s, O 1s, Ti 2p<sub>3/2</sub>, Nb 3d<sub>5/2</sub>, Pb 4f<sub>7/2</sub>) aufgenommen, das jeweils durch Kreise in der Abbildung dargestellt ist. Zur genaueren Analyse der energetischen Positionen wurde jedes Spektrum mithilfe einer Kurve (durchgezogene Linie) bestehend aus einem Lorentz-Profil gefaltet mit einem Gauss-Profil (O, Nb, Pb) oder bestehend aus einem Doniach-Šunjić-Profil gefaltet mit einem Gauss-Profil (Mg und Ti) angenähert. Hierbei wurden die Parameter der Annäherungskurven bis auf Intensität und Energieposition für alle Feldstärken identisch gewählt. In den Spektren der SrRuO<sub>3</sub>/PMN-PT-Probe musste bei negativem Feld (blau) und in dem jeweiligen folgenden Spektrum ohne Feld (schwarz) eine schwache P<sub>+</sub>-Komponente hinzugefügt werden, die wahrscheinlich strahlungsinduziert ist. Zwei weitere Profile (graue Linien) wurden bei dieser Probe bei Energien von 529.15 eV und 531.28 eV im Sauerstoffspektralbereich für den Sauerstoffanteil der SrRuO<sub>3</sub>-Elektrode und ggf. Kontaminationen hinzugefügt. Durch die Übereinstimmung der Spektren am Anfang und am Ende der Hystereseschleife (①/⑤) wird die Reversibilität dieses Experiments verdeutlicht.

Um nun die Änderungen des Potentialsprungs zwischen Elektrode und Ferroelektrikum zu bestimmen, muss die Differenz der energetischen Positionen der Rumpfniveaus beider remanenter Zustände (②/④) bestimmt werden. Zur Übersicht ist der jeweilige Bereich zwischen den beiden remanenten Zuständen in der Abbildung grau schattiert, so dass eine größere Verschiebung beim Umpolarisieren durch einen breiteren grauen Bereich gekennzeichnet ist. Gemittelt über alle gemessenen Rumpfniveaus ergibt dieses für die Au-Elektrode eine Potentialsprungsänderung  $\Delta V_r$  von  $0.396 \pm 0.042$  eV und für die SrRuO<sub>3</sub>-Elektrode eine Änderung von  $0.836 \pm 0.044$  eV. Die rumpfniveauspezifischen Abweichungen von dem jeweiligen  $\Delta V_r$  sind in Tabelle 6.1 aufgelistet und zeigen, dass für Pb und besonders für Nb eine stärkere energetische Verschiebung auftritt und für O eine deutlich verringerte. Da die Potentialstufe zwischen Elektrode und Ferroelektrikum für alle Elemente dieselbe ist, zeigen diese Abweichungen, dass noch weitere Effekte die Rumpfniveaupositionen beeinflussen. Eine Erklärung für die unterschiedlichen Verschiebungen könnte ein dynamischer Ladungstransfer unterhalb der unterschiedlichen Ionen sein, der vom Polarisationszustand abhängt. Bei den Spektren mit Feldern von  $\pm 15$  kV/cm tritt relativ zu den remanenten energetischen Positionen eine zusätzliche Verschiebung der Bindungsenergien um  $0.185 \pm 0.037$  eV unabhängig vom verwendeten Elektrodenmaterial auf (gestrichelte Linien). Hierbei ist das Vorzeichen der Verschiebung entgegengesetzt zum Vorzeichen des elektrischen Feldes.

Unter Verwendung des von Stengel *et al.* vorgestellten Modells für unvollständige Abschirmung der Polarisationsladungen [146] kann die effektive Abschirmlänge  $\lambda_{\text{eff}}$  mithilfe der remanenten Polarisation  $P_r$  und dem von der Elektrode abhängigen  $\Delta V_r$



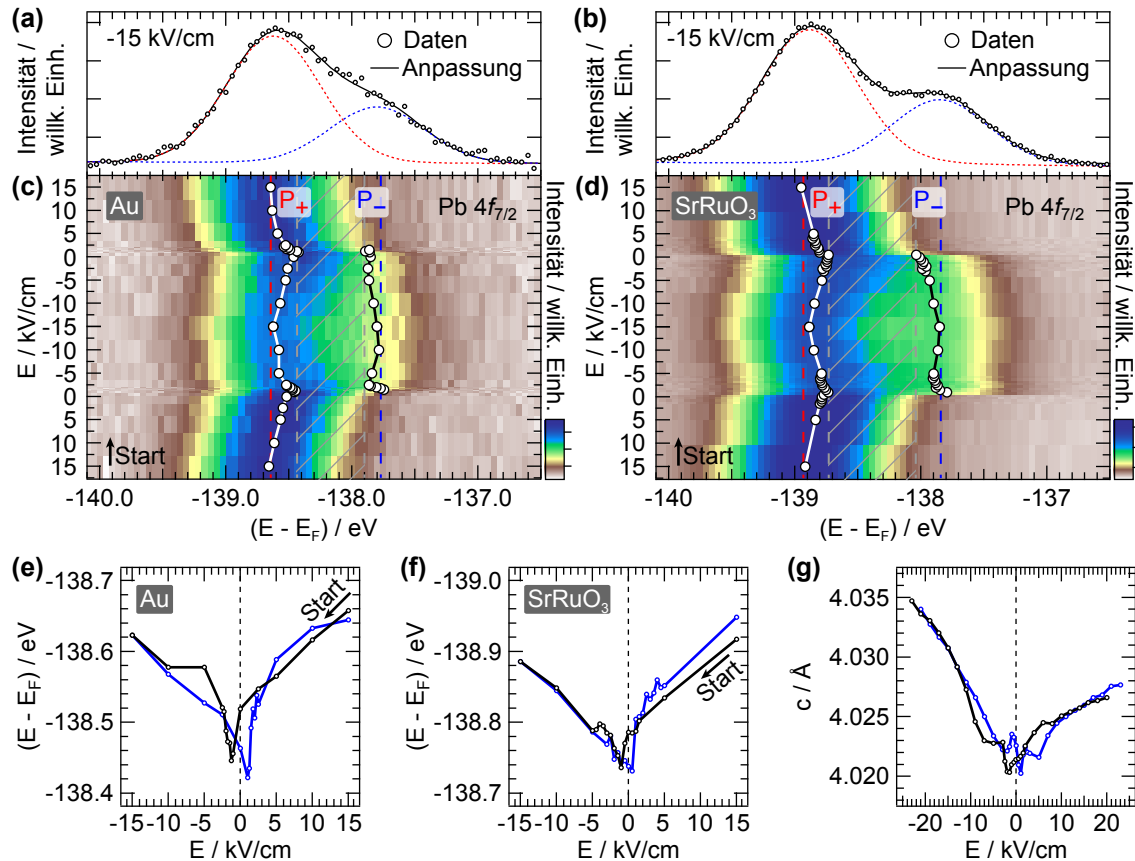
durch folgenden Zusammenhang bestimmt werden:

$$\Delta V_r = 2 \lambda_{\text{eff}} \frac{P_r}{\epsilon_0}. \quad (6.2)$$

Da die remanente Polarisation des PMN-PT (siehe Abb. 6.2(a))  $43.5 \pm 3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  beträgt, ergibt sich die effektive Abschirmlänge  $\lambda_{\text{eff}}$  an der Au/PMN-PT-Grenzschicht zu  $0.040 \pm 0.007 \text{ \AA}$  und an der  $\text{SrRuO}_3$ /PMN-PT-Grenzschicht zu  $0.085 \pm 0.011 \text{ \AA}$ . Eine theoretische Studie zeigt, dass die effektive Abschirmlänge für Pt/ $\text{PbTiO}_3$   $0.111 \text{ \AA}$  und für  $\text{SrRuO}_3$ / $\text{PbTiO}_3$   $0.153 \text{ \AA}$  beträgt [147]. Sowohl die Abschirmängen dieser Rechnung als auch die in dieser Arbeit bestimmten effektiven Abschirmängen zeigen, dass reine Metallelektroden aus Pt oder Au ein stärkeres Abschirmverhalten zeigen als die oxidbasierten  $\text{SrRuO}_3$ -Elektroden. Dass die theoretischen Werte ungefähr doppelt so groß sind wie die hier bestimmten Werte, könnte zum einen durch die Verwendung des Ferroelektrikums  $\text{PbTiO}_3$  oder zum anderen durch eine verringerte Polarisation des PMN-PT an der Grenzschicht im Vergleich zum Volumen hervorgerufen worden sein. Die hier vorgestellten Messergebnisse zeigen, dass sich die effektiven Abschirmängen der beiden Systeme Au/PMN-PT und  $\text{SrRuO}_3$ /PMN-PT deutlich voneinander unterscheiden und sich die Systeme somit für technologische Anwendungen wie ferroelektrische Tunnelkontakte eignen können.

## 6.6 Variation der Potentialstufe durch Verspannung

Neben der remanenten Polarisation als stärkste Ursache für die Potentialstufe am Metall-Ferroelektrikum-Übergang wurde bei den Messresultaten im vorherigen Abschnitt eine zusätzliche Stufenänderung unter Einwirkung des extern erzeugten elektrischen Potentials beobachtet. Um diese Abhängigkeit vom elektrischen Feld näher zu bestimmen, wurde die spektrale Region des  $\text{Pb-}4f_{7/2}$ -Rumpfniveaus bei fein abgestuften Feldänderungen mittels HAXPES untersucht. Die Messergebnisse des Au/PMN-PT-Systems sind in Abb. 6.5(a) bzw. (c) und des  $\text{SrRuO}_3$ /PMN-PT-Systems in Abb. 6.5(b) bzw. (d) dargestellt. In Abb. 6.5(a) und (b) ist beispielhaft jeweils ein Spektrum bei einer Feldstärke von  $-15 \text{ kV}/\text{cm}$  gezeigt, wobei eine vom  $P_+$ - und  $P_-$ -Zustand erzeugte Doppelstruktur deutlich zu erkennen ist. Um die energetische Position der beiden Komponenten zu bestimmen wurde das Spektrum durch zwei Voigt-Profile (rot und blau gestrichelt) mit gleicher Gauß- und Lorentz-Breite angepasst. Zusätzlich wurden Spektren bei elektrischen Feldern einer kompletten Hysteresekurve aufgenommen und in Abb. 6.5(c) und (d) dargestellt. Hierbei entspricht jede horizontale Linie einem HAXPES-Spektrum, bei dem die Intensität farbkodiert dargestellt ist. Da beide Messreihen ein ähnliches Verhalten aufweisen, folgt eine zusammenfassende Beschreibung. Die Messreihen beginnen bei einem elektrischen Feld der Stärke  $15 \text{ kV}/\text{cm}$ , wodurch sich das Ferroelektrikum im Zustand  $P_+$  befindet; eine  $P_-$ -Komponente ist in den Spektren nicht zu erkennen. Zur deutlicheren Darstellung sind die energetischen Positionen der Niveaus mittels Kreisen gekennzeichnet, die für den Zustand  $P_+$  mit einer weißen Linie und für den Zustand  $P_-$  mit einer schwarzen Linie verbunden sind. Sämtliche energetische Positionen des Zustands  $P_+$  wurden, wie in Abb. 6.5(a) bzw. (b) beispielhaft gezeigt, extrahiert und für die Au-Elektrode in Abb. 6.5(e) und die  $\text{SrRuO}_3$ -Elektrode in Abb. 6.5(f) gegenüber dem elektrischen Feld dargestellt.



**Abbildung 6.5:**  $Pb-4f_{7/2}$ -Rumpfniveauspektren bei einem extern erzeugten elektrischen Feld von  $-15 \text{ kV/cm}$  für **(a)** Au/PMN-PT und **(b)** SrRuO<sub>3</sub>/PMN-PT. **(c)**, **(d)** Dieselben Proben und Spektralbereiche unter Variation des elektrischen Feldes; jede horizontale Linie entspricht einem farbkodierten HAXPES-Spektrum ( $T = 294 \text{ K}$ ,  $h\nu = 6 \text{ keV}$ ). **(e)** bzw. **(f)** Energetische Position des  $P_+$ -Zustands in Abhängigkeit des elektrischen Feldes extrahiert aus **(c)** bzw. **(d)**. **(g)** Ergebnis einer Röntgendiffraktionsmessung [148] zur Bestimmung der Gitterkonstante  $c$  (parallel zur Oberflächennormalen) eines  $200 \mu\text{m}$  dicken PMN-PT-Kristalls in Abhängigkeit des induzierten elektrischen Feldes.

Hierbei repräsentieren die schwarzen Kurven die erste Hälfte der jeweiligen Messreihen von 15 kV/cm bis -15 kV/cm und die blauen die zweite Hälfte von -15 kV/cm bis 15 kV/cm.

Bei abnehmendem Feld verschieben sich die energetischen Positionen der  $P_+$ -Niveaus hin zu kleineren Bindungsenergien. Diese energetische Verschiebung erreicht einen Umkehrpunkt nach dem Richtungswechsel des Feldes bei -1.25 kV/cm und schiebt darauf energetisch in die entgegengesetzte Richtung. Hierbei ermöglicht die langsame Feldänderung in Verbindung mit dem weiter oben erläuterten Strahlungseinfluss, dass selbst bei höheren negativen Feldstärken der  $P_+$ -Zustand festgesetzt ist, daher nicht komplett in den Zustand  $P_-$  übergeht, weiterhin im Spektrum verbleibt und untersucht werden kann. Fast zeitgleich entsteht ab einer Feldstärke von -1.5 kV/cm eine  $P_-$ -Komponente im Spektrum. Diese Komponente verhält sich gegenläufig zur  $P_+$ -Komponente, schiebt bei höheren negativen Feldstärken hin zu kleineren Bindungsenergien und verschwindet nach Feldumkehrung wieder. Als Hilfslinien wurde in die Abbildungen die gemittelte maximale Auslenkung des Zustands  $P_+$  als rot gestrichelte Linie und des Zustands  $P_-$  als blau gestrichelte Linie eingezeichnet. Die jeweils zum anderen Zustand nächste Position ist durch eine grau gestrichelte Linie markiert und der Bereich dazwischen schraffiert.

Die Komponente der  $P_+$ -Polarisation schiebt somit in Abhängigkeit des externen Feldes aber unabhängig von dessen Richtung energetisch hin zu größeren Bindungsenergien; die Komponente der Polarisation  $P_-$  verhält sich dem entgegengesetzt. Die Verbindung zwischen dem externen elektrischen Feld und der von dessen Vorzeichen unabhängigen energetischen Verschiebung kann über Gitterverspannungen gezogen werden. Feldinduzierte Verspannungen im PMN-PT rufen eine Gitterverzerrung hervor, die zwar unabhängig von dem Vorzeichen des Feldes ist, aber dennoch ein Hystereseverhalten aufweist, wie das Ergebnis einer Röntgendiffraktionsmessung [121] der Gitterkonstanten in c-Richtung (*out-of-plane*) in Abb. 6.5(g) zeigt. Dieses Hystereseverhalten lässt sich auch in den energetischen Verschiebungen erkennen, wie in Abb. 6.5(e) und (f) veranschaulicht ist. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre, dass das elektrische Feld eine Gitterverspannung im PMN-PT erzeugt, die in einer Erhöhung der effektiven Abschirmlänge resultiert. Eine solche Zunahme der Abschirmlänge resultiert bei gleich bleibender Polarisation des Ferroelektrikums nach Formel 6.2 in einer Erhöhung der Potentialstufe. Der Mittelwert der Verschiebung der  $P_+$ -Komponente beider Messergebnisse beträgt  $0.21 \pm 0.02$  eV, was einer Erhöhung der effektiven Abschirmlänge von  $0.021 \pm 0.004$  Å entspricht.

Die hier vorgestellten Messresultate zeigen, dass zusätzlich zur remanenten Polarisation ein elektrisches Feld den Potentialsprung an der Metall-Ferroelektrikum-Grenzschicht deutlich erhöhen kann. So wurde hier mittels eines elektrischen Feldes einer Stärke von  $\pm 15$  kV/cm eine Potentialsprungänderung von 30% an der SrRuO<sub>3</sub>/PMN-PT- und von 40% an der Au/PMN-PT-Grenzfläche erzeugt. Trifft die spekulative Erklärung dieses Effekts durch Gitterverspannung zu, so ergeben sich völlig neue technologische Anwendungen, wie beispielsweise verspannungsabhängige ferroelektrische Tunnelkontakte, bei denen die Tunnelbarriere neben den zwei fest definierten Zuständen der remanenten Polarisation auch durch Zugdehnung oder Stauchung gesteuert werden kann.

## 6.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie mittels Photoelektronenspektroskopie die elektrostatische polarisationsabhängige Potentialstufe zwischen metallischer Elektrode und Ferroelektrikum *in operando* studieren werden kann. Temperaturabhängige Messungen ergaben, dass oberhalb der Curie-Temperatur des Ferroelektrikums keine feldabhängigen Änderungen der Potentialstufe hervorgerufen werden, was die direkte Verknüpfung zwischen Potentialstufe und ferroelektrischer Polarisierung bestätigt. Bei den Messungen wurde die Auswirkung von Röntgenstrahlung mit einer Energie von bis zu 6 keV auf das dielektrische Ferroelektrikum und dessen Umschaltverhalten untersucht. Es zeigte sich, dass ein langsames Umpolarisieren des Ferroelektrikums durch die Strahlung gehemmt wird und in einem nicht umschaltbaren Anteil der ferroelektrischen Domänen resultiert. Hierbei tritt der nicht umschaltbare Anteil stärker im Volumen als in der Oberflächenregion des Ferroelektrikums nahe der Elektrode auf und nimmt mit längeren Zeitspannen zum Polarisationswechsel an Intensität zu. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend wurde die für die Höhe der Potentialstufe verantwortliche effektive Abschirmlänge in Au/PMN-PT zu  $0.040 \pm 0.007 \text{ \AA}$  und SrRuO<sub>3</sub>/PMN-PT zu  $0.085 \pm 0.011 \text{ \AA}$  bestimmt. Zusätzlich zur Potentialänderung durch Umschalten der remanenten Polarisierung konnte bei diesen Messungen eine Potentialstufenerhöhung unter Einwirkung eines extern erzeugten elektrischen Feldes beobachtet werden, die mit einer Erhöhung der effektiven Abschirmlänge an der Metall-Ferroelektrikum-Grenzschicht erklärt werden kann. Diese Erhöhung könnte durch Gitterverspannungen erzeugt worden sein und so verspannungsabhängige ferroelektrische Tunnelkontakte mit variabler und schaltbarer Leitfähigkeit ermöglichen.

Aufbauend auf den hier vorgestellten Resultaten könnten zum einen komplexere Strukturen untersucht werden, die für ferroelektrische Tunnelkontakte mit deutlich höheren polarisationsabhängigen Widerstandsänderungen in Frage kommen. Ein solches System wäre beispielsweise die von Wen *et al.* [142] vorgeschlagene Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Nb:SrTiO<sub>3</sub>-Heterostruktur. Dieses besitzt anstelle einer metallischen Elektrode einen stark dotierten Halbleiter und weist hierdurch einen komplexeren Bandverlauf innerhalb einer ausgedehnten Halbleiter-Ferroelektrikum-Grenzschicht auf, der mittels dem hier vorgestellten *In-operando*-HAXPES tiefensensitiv studiert werden könnte. Zum anderen bietet es sich an, Metall-Ferroelektrikum-Metall-Strukturen zu untersuchen, bei denen sich die Dicke des Ferroelektrikums im nm-Bereich befindet. Hier könnte mittels HAXPES ein kompletter Potentialverlauf über einen ferroelektrischen Tunnelkontakt mit anwendungsrelevanten Dimensionen untersucht werden. Der wichtigste Punkt wäre allerdings die Überprüfung der These, dass Gitterverspannungen die Potentialstufe in der Metall-Ferroelektrikum-Grenzschicht erhöhen, und somit verspannungsabhängige ferroelektrische Tunnelkontakte ermöglichen.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Komplexe Übergangsmetalloxide, in denen starke Kopplungen zwischen Ladung, Spin, Gitter und orbitaler Ausrichtung auftreten, haben in den letzten Jahren Einzug in mikroelektronische Bauteile gehalten. Auch wenn diese Kopplungen eindrucksvolle Phänomene wie Ferroelektrizität, verschiedene magnetische Ordnungen oder sogar Hochtemperatur-Supraleitung hervorbringen, werden in der Mikroelektronik bislang meist nur deren herausragende dielektrische Eigenschaften genutzt. Dieses liegt unter anderem an der Komplexität der Übergangsmetalloxide. Auch wenn die physikalischen Eigenschaften im Volumen bekannt sind, so ändern sich diese teilweise dramatisch, wenn das Material in Form dünner Filme mit Schichtdicken im Nanometerbereich in mikroelektronischen Schichtsystemen eingesetzt wird. Eine wesentliche Herausforderung besteht darin, komplexe Übergangsmetalloxide und besonders ihre Grenzflächen in mikroelektronischer Umgebung zu studieren. Dieses beinhaltet sowohl die Einflüsse der benachbarten Schichten, wie induzierte Gitterverspannungen oder Ladungstransfer, als auch die Modifikationen durch externe variable elektrische und magnetische Felder.

An diesem Punkt setzt diese Arbeit an. Sie befasst sich mit der Entwicklung von röntgenspektroskopischen Methoden zur *In-operando*-Untersuchung der elektronischen und magnetischen Struktur von Schichtsystemen, die komplexe Übergangsmetalloxide enthalten. Zum einen wurden etablierte Methoden zur Erhöhung der Informationstiefe methodisch weiterentwickelt und somit Zugang zu vergrabenen Schichten und deren Grenzflächen ermöglicht. Zum anderen wurden Messungen an Modellsystemen durchgeführt, deren physikalische Eigenschaften durch äußere Einflüsse wie elektrische Felder oder Gitterverspannungen *in situ* verändert wurden. Die wichtigsten Resultate sind, den strukturellen Aufbau der Arbeit beibehaltend, in den folgenden drei Abschnitten zusammengefasst.

### Röntgenabsorptionsspektroskopie mittels Zwei-Kanal-TEY-Detektion

Zur Untersuchung von Metall-Isolator-Metall-Schichtstrukturen wurde im Rahmen dieser Arbeit die neue XAS-Methode der Zwei-Kanal-TEY-Detektion vorgestellt. Herkömmliche XAS mittels TEY-Detektion weist Informationstiefen von ca. 5 nm bis 10 nm auf und ist für Messungen von komplexeren Schichtstrukturen, in denen typische Schichtdicken der Mikroelektronik eingesetzt werden, ungeeignet. Um diese Oberflächenlimitierung aufzuheben, wurden bei der Zwei-Kanal-TEY-Detektion zwei Elektroden zur Messung der Photonenenergie-abhängigen Neutralisationsströme bzw. der TEY-Signale in unterschiedlicher Tiefe der Schichtstruktur eingesetzt. Auf diese Weise konnten Röntgenabsorptionsspektren von Schichten, die über 185 nm tief vergraben sind, gemessen werden. Der Ladungstransport über die isolierende Barriere hinweg wurde mittels interner Photoemission erklärt. Der grundlegende Metall-Isolator-Metall-Schichtaufbau, der für die Zwei-Kanal-TEY-Detektion benötigt wird, ermöglicht XAS-Messungen un-

ter Einfluss eines externen elektrischen Feldes durchzuführen. So konnte XAS mittels *In-operando*-Zwei-Kanal-TEY an einer Metall-Ferroelektrikum-Metall-Heterostruktur zur tiefensensitiven Bestimmung verschiedener interner Ströme und Potentiale erfolgreich durchgeführt werden.

### **Einfluss von Gitterverspannungen auf dünne $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Filme**

Die Zielsetzung dieses Kapitels lag auf der röntgenspektroskopischen Untersuchung von Grenzflächen-induzierten Gitterverspannungen in dem komplexen Übergangsmetalloxid LSMO. Um die Notwendigkeit von tiefensensitiven Untersuchungsmethoden zu verifizieren, wurde zuerst mittels HAXPES gezeigt, dass sich die elektronische Struktur in der LSMO-Oberflächenregion von jener im Volumen unterscheidet. Gitterverspannung innerhalb von LSMO wurde durch epitaktische Deposition von LSMO-Schichten auf unterschiedlichen oxidischen Substraten realisiert. Hierbei konnte mithilfe von HAXPES-Messungen und deren Interpretation im Rahmen des DE<sup>1</sup>-Modells gezeigt werden, wie Gitterverspannungen vermittelt durch Grenzflächen die physikalischen Eigenschaften maßgeblich beeinflussen können. So weist LSMO bei einer Temperatur von 70 K unter leichter Stauchung ein paramagnetisches, unter leichter Zugdehnung ein ferromagnetisch-metallisches und unter starker Zugdehnung ein isolierendes Verhalten auf. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend wurden mittels der temperaturinduzierten strukturellen Phasenübergänge in BTO-Substraten Gitterverspannungen *in situ* in LSMO-Filmen erzeugt und mithilfe von HAXPES, spin aufgelöstem XPS, XAS und der Auswertung des im XAS-Signals enthaltenen XMCD- und XLD-Kontrasts untersucht. Neben sprunghaftigen Änderungen der magnetischen und elektronischen Eigenschaften, die bei den strukturellen Phasenübergängen des BTO-Substrats beobachtet wurden, deutete sich beim Durchlaufen der temperaturabhängigen BTO-Phasen eine Umordnung der orbitalen Besetzung des LSMO-Films an. Diese Messungen bestätigen das Bild, dass im komplexen Übergangsmetalloxid LSMO Ladung, Spin, Gitterstruktur und orbitale Besetzung stark miteinander verknüpft sind. Darüber hinaus demonstrieren die Messungen die Notwendigkeit, funktionelle komplexe Metalloxide, die in der Mikroelektronik eingesetzt werden sollen, in genau dieser realen Umgebung zu studieren.

### ***In-operando*-HAXPES von Metall-Ferroelektrikum-Grenzflächen**

Eine konkrete, vielversprechende Einsatzmöglichkeit von komplexen Übergangsmetalloxiden in mikroelektronischen Bauteilen bieten ferroelektrische Tunnelkontakte. Bestehend aus Metall-Ferroelektrikum-Metall-Heterostrukturen weisen sie relative Widerstandsänderungen von bis zu  $10^4$  in Abhängigkeit der ferroelektrischen Polarisierung auf. In dieser Arbeit konnten erfolgreich zwei verschiedene Metall-Ferroelektrikum-Grenzflächen und die an ihnen auftretenden elektrostatischen Potentialsprünge, die maßgeblich für diese Widerstandsänderungen verantwortlich sind, *in operando* mittels HAXPES untersucht werden. Zusätzlich wurde gezeigt, welche Einflüsse intensive Röntgenstrahlung in Kombination mit elektrischen Feldern auf diese Grenzflächen und die ferroelektrische Polarisierung haben kann. Aufbauend darauf konnten die für die Höhe der Potentialstufe

---

<sup>1</sup>Double exchange, Doppelaustausch

verantwortlichen effektive Abschirmlänge in Au/PMN-PT und SrRuO<sub>3</sub>/PMN-PT bestimmt werden. Die Kenntnis der effektiven Abschirmängen ist von Bedeutung, da diese für theoretische Modelle solcher Grenzflächen benötigt werden. Darüber hinaus wurde eine feldabhängige Potentialvariation beobachtet, die auf Gitterverspannungen zurückgeführt werden konnte und somit einen weiteren Parameter neben der ferroelektrischen Polarisation zur Modulation von ferroelektrischen Tunnelkontakten darstellt.

## Ausblick

Auf den in dieser Arbeit erfolgreich entwickelten und etablierten röntgenspektroskopischen Methoden zur Untersuchung von Schichtsystem mit mikroelektronischer Relevanz aufbauend, ergibt sich eine Vielzahl interessanter Forschungsmöglichkeiten. So bieten nun XAS-Untersuchungen mittels der Zwei-Kanal-TEY-Detektion die Möglichkeit, *in operando* die elektronischen und magnetischen Strukturen von komplexen funktionellen Übergangsmetalloxiden in mikroelektronischer Umgebung zu studieren und mithilfe der hieraus gewonnenen Erkenntnisse zu optimieren. Im Hinblick auf die Bestimmung von lokalen magnetischen Momenten und orbitalen Ausrichtungen wäre hierbei von großem Interesse, wie sich der spektrale Kontrast des zirkular-magnetischen und linearen Röntgenschwächungs von tief vergrabenen Schichten mittels Zwei-Kanal-TEY-Detektion untersuchen lässt. Ein potentielles Modellsystem stellt hierfür beispielsweise eine magnetoelektrische SiO<sub>2</sub>/LSMO/PZT/Au-Heterostruktur dar, in der möglicherweise die ferromagnetischen Eigenschaften des vergrabenen LSMO-Films mithilfe des ferro- und piezoelektrischen PZT *in operando* manipuliert werden können.

Die in dieser Arbeit vorgestellten HAXPES-Resultate der Metall-Ferroelektrikum-Heterostruktur zeigen das Potential dieser Methode, Grenzflächen *in operando* zu studieren. Auf diesen Ergebnissen aufbauend liegt es nahe, technologisch relevante ferroelektrische Tunnelkontakte mittels *In-operando*-HAXPES zu studieren, bei denen der sich zwischen den metallischen Elektroden befindliche ferroelektrische Film Schichtdicken von wenigen Nanometern aufweist. Neben der Bestimmung der Potentialsprünge an den beiden Grenzflächen könnte mit solch einem System die spannende Frage geklärt werden, wie sich das Potential innerhalb des Ferroelektrikums verhält. Darüber hinaus weisen ferroelektrische Tunnelkontakte, bei denen eine Elektrode durch einen dotierten Halbleiter ersetzt wird, deutlich höhere polarisationsabhängige Widerstandsänderungen auf. Um dieses Verhalten besser zu verstehen, bietet es sich an, mittels *In-operando*-HAXPES den Potentialverlauf einer solchen Grenzfläche aufzulösen. Der wichtigste Punkt für folgende Forschungsarbeiten wäre allerdings die Untersuchung der in dieser Arbeit beobachteten Verknüpfung zwischen Gitterverspannung und Potentialsprung an der Metall-Ferroelektrikum-Grenzfläche, um zukünftig verspannungsabhängige ferroelektrische Tunnelkontakte zu realisieren.





## Literaturverzeichnis

- [1] H. Kroemer: *Nobel Lecture: Quasielectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks*. Rev. Mod. Phys. **73**, 783 (2001).
- [2] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh und L. H. Chen: *Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films*. Science **264**, 413 (1994).
- [3] A.-M. Haghiri-Gosnet und J.-P. Renard: *CMR manganites: physics, thin films and devices*. J. Phys. D **36**, R127 (2003).
- [4] J. M. Rondinelli und N. A. Spaldin: *Structure and Properties of Functional Oxide Thin Films: Insights From Electronic-Structure Calculations*. Adv. Mater. **23**, 3363 (2011).
- [5] J.-P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Machler, J. W. Seo und G. Van Tendeloo: *Doubling the critical temperature of  $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$  using epitaxial strain*. Nature **394**, 453 (1998).
- [6] W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott und N. D. Mathur: *Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures*. Nat. Mater. **6**, 348 (2007).
- [7] J. Mannhart und D. G. Schlom: *Oxide Interfaces – An Opportunity for Electronics*. Science **327**, 1607 (2010).
- [8] *Nat. Mater. Editorial: The interface is still the device*. Nat. Mater. **11**, 91 (2012).
- [9] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez und J.-M. Triscone: *Interface Physics in Complex Oxide Heterostructures*. Annu. Rev. Cond. Mat. Phys. **2**, 141 (2011).
- [10] A. Ohtomo und H. Y. Hwang: *A high-mobility electron gas at the  $LaAlO_3/SrTiO_3$  heterointerface*. Nature **427**, 423 (2004).
- [11] J. Stöhr: *NEXAFS Spectroscopy*. ISBN 3-540-54422-4, Springer-Verlag – Berlin, Heidelberg, New York (1996).
- [12] J. Falta und T. Möller: *Forschung mit Synchrotronstrahlung*. Vieweg + Teubner Verlag, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH (2010).
- [13] S. Tanuma, C. J. Powell und D. R. Penn: *Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range*. Surf. Interface Anal. **43**, 689 (2011).
- [14] H. Hertz: *Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*. Ann. Phys. **267**, 983 (1887).

- [15] A. Einstein: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Ann. Phys. **322**, 132 (1905).
- [16] S. Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy, Principles and Applications, Third Edition*. Springer-Verlag – Berlin, Heidelberg, New York (2003).
- [17] W. E. Spicer: *Photoemissive, Photoconductive, and Optical Absorption Studies of Alkali-Antimony Compounds*. Phys. Rev. **112**, 114 (1958).
- [18] J. Osterwalder: *Spin-Polarized Photoemission*. Lect. Notes Phys. **697**, 95 (2006).
- [19] T. J. Gay und F. B. Dunning: *Mott electron polarimetry*. Rev. Sci. Instrum. **63**, 1635 (1992).
- [20] L. H. Thomas: *The Motion of the Spinning Electron*. Nature **117**, 514 (1926).
- [21] M. Getzlaff, B. Heidemann, J. Bansmann, C. Westphal und G. Schönhense: *A variable-angle electron spin polarization detection system*. Rev. Sci. Instrum. **69**, 3913 (1998).
- [22] H. Wende: *Recent advances in x-ray absorption spectroscopy*. Rep. Prog. Phys. **67**, 2105 (2004).
- [23] J. H. Scofield: *Theoretical photoionization cross sections from 1 to 1500 keV*. Lawrence Livermore Laboratory, University of California (1973).
- [24] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm und G. Materlik: *Absorption of Circularly Polarized X Rays in Iron*. Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987).
- [25] J. Stöhr: *Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy*. J. Magn. Magn. Mater. **200**, 470 (1999).
- [26] J. Stöhr und Y. Wu: *X-Ray Magnetic Circular Dichroism: Basic Concepts and Theory for 3d Transition Metal Atoms*. In: A. S. Schlachter, F. J. Wuilleumier (Eds.), *New Directions in Research with Third-Generation Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources*, Kluwer, Niederlande (1994).
- [27] W. Kuch: *X-ray Magnetic Circular Dichroism for Quantitative Element-Resolved Magnetic Microscopy*. Phys. Scripta **T109**, 89 (2004).
- [28] H. A. Bethe und E. E. Salpeter: *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*. Springer-Verlag – Berlin, Göttingen, Heidelberg (1957).
- [29] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette und G. van der Laan: *X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization*. Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992).
- [30] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli und X. Wang: *X-ray circular dichroism and local magnetic fields*. Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993).
- [31] R. Wu und A. J. Freeman: *Limitation of the Magnetic-Circular-Dichroism Spin Sum Rule for Transition Metals and Importance of the Magnetic Dipole Term*. Phys. Rev. Lett. **73**, 1994 (1994).

- [32] J. Viehhaus, F. Scholz, S. Deinert, L. Glaser, M. Ilchen, J. Seltmann, P. Walter und F. Siewert: *The Variable Polarization XUV Beamline P04 at PETRA III: Optics, mechanics and their performance*. Nucl. Instrum. Meth. A **710**, 151 (2013).
- [33] Deutsches Elektronen-Synchrotron, Hamburg: *PETRA III Facility Information*, [http://photon-science.desy.de/facilities/petra\\_iii](http://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii) (Stand: 31. Oktober 2014).
- [34] A. Gloskovskii, G. Stryganyuk, G. H. Fecher, C. Felser, S. Thiess, H. Schulz-Ritter, W. Drube, G. Berner, M. Sing, R. Claessen und M. Yamamoto: *Magnetometry of buried layers – Linear magnetic dichroism and spin detection in angular resolved hard X-ray photoelectron spectroscopy*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **185**, 47 (2012).
- [35] J. Stempfer, S. Francoual, D. Reuther, D. K. Shukla, A. Skaugen, H. Schulte-Schrepping, T. Kracht und H. Franz: *Resonant scattering and diffraction beamline P09 at PETRA III*. J. Synchrotron Radiat. **20**, 541 (2013).
- [36] T. Möller: *First results from the HASYLAB XUV undulator beamline BW3*. Synchrotron Radiat. News **6**, 16 (1993).
- [37] C. U. S. Larsson, A. Beutler, O. Björneholm, F. Federmann, U. Hahn, A. Rieck, S. Verbin und T. Möller: *First results from the high resolution XUV undulator beamline BW3 at HASYLAB*. Nucl. Instrum. Meth. A **337**, 603 (1994).
- [38] M. Kalläne: *Towards Angle and Space Resolved Photoemission: Bonding in Layered Misfit Compounds and Development of Reflective Photon Sieves*. Doktorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2007).
- [39] Elettra Sincrotrone, Triest: *Informationen des BACH-Messplatzes*, <http://www.elettra.trieste.it/it/lightsources/elettra/elettra-beamlines/bach/bach.html> (Stand: 31. Oktober 2014).
- [40] D. Attwood: *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [41] S. Sasaki: *Analyses for a planar variably-polarizing undulator*. Nucl. Instrum. Meth. A **347**, 83 (1994).
- [42] Persönliche Mitteilung von Tim Riedel, AG Kipp, Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2014).
- [43] A. X. Gray, C. Papp, S. Ueda, B. Balke, Y. Yamashita, L. Plucinski, J. Minár, J. Braun, E. R. Ylvisaker, C. M. Schneider, W. E. Pickett, H. Ebert, K. Kobayashi und C. S. Fadley: *Probing bulk electronic structure with hard X-ray angle-resolved photoemission*. Nat. Mater. **10**, 759 (2011).
- [44] C. Papp, L. Plucinski, J. Minar, J. Braun, H. Ebert, C. M. Schneider und C. S. Fadley: *Band mapping in x-ray photoelectron spectroscopy: An experimental and theoretical study of W(110) with 1.25 keV excitation*. Phys. Rev. B **84**, 045433 (2011).
- [45] B. Kim, J. Chen, J. L. Erskine, W. N. Mei und C. M. Wei: *Surface and bulk photoelectron diffraction from W(110) 4f core levels*. Phys. Rev. B **48** (1993).

- [46] A. Bostwick und E. Rotenberg: Persönliche Mitteilung an Papp *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 045433 (2011).
- [47] D. D. Neufeld, H. Aliabadi und F. B. Dunning: *Compact retarding-potential Mott polarimeter*. Rev. Sci. Instrum. **78**, 025107 (2007).
- [48] U. Fano: *Spin Orientation of Photoelectrons Ejected by Circularly Polarized Light*. Phys. Rev. **178**, 131 (1969).
- [49] K. Starke, A. P. Kaduwela, Y. Liu, P. D. Johnson, M. A. Van Hove, C. S. Fadley, V. Chakarian, E. E. Chaban, G. Meigs und C. T. Chen: *Spin-polarized photoelectrons excited by circularly polarized radiation from a nonmagnetic solid*. Phys. Rev. B **53**, R10544 (1996).
- [50] N. A. Cherepkov: *Angular distribution and spin orientation of photoelectrons ejected by circularly polarized light*. Phys. Lett. A **40**, 119 (1972).
- [51] F. Meier, V. Petrov, H. Mirhosseini, L. Patthey, J. Henk, J. Osterwalder und J. H. Dil: *Interference of spin states in photoemission from Sb/Ag(111) surface alloys*. J. Phys.: Condens. Mat. **23**, 072207 (2011).
- [52] N. Müller, T. Khalil, M. Pohl, T. Uphues, M. Polcik, O. Rader, F. Heigl, K. Starke, S. Fritzsche, N. M. Kabachnik und U. Heinzmann: *Interference of spin states in resonant photoemission induced by circularly polarized light from magnetized Gd*. Phys. Rev. B **74**, 161401 (2006).
- [53] A. W. Ross und M. Fink: *Atomic scattering factor and spin-polarization calculations*. Phys. Rev. A **38**, 6055 (1988).
- [54] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin und F. Sette: *Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt*. Phys. Rev. Lett. **75**, 152 (1995).
- [55] G. Y. Guo, H. Ebert, W. M. Temmerman und P. J. Durham: *First-principles calculation of magnetic x-ray dichroism in Fe and Co multilayers*. Phys. Rev. B **50**, 3861 (1994).
- [56] B. N. Chapman: *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*. Wiley – New York (1980).
- [57] D. H. Lowndes, D. B. Geohegan, A. A. Puretzky, D. P. Norton und C. M. Rouleau: *Synthesis of Novel Thin-Film Materials by Pulsed Laser Deposition*. Science **273**, 898 (1996).
- [58] F. M. Li und A. Nathan: *CCD Image Sensors in Deep-Ultraviolet*. Springer – Berlin, Heidelberg, New York (2005).
- [59] J. R. Srour, C. J. Marshall und P. W. Marshall: *Review of displacement damage effects in silicon devices*. IEEE Trans. Nucl. Sci. **50**, 653 (2003).
- [60] T. R. Oldham, F. B. McLean, H. E. Boesch Jr. und J. M. McGarrity: *An overview of radiation-induced interface traps in MOS structures*. Semicond. Sci. Tech. **4**, 986 (1989).

- [61] J. F. Verweij und J. H. Klootwijk: *Dielectric breakdown I: A review of oxide breakdown*. *Microelectron. J.* **27**, 611 (1996).
- [62] S. Lombardo, J. H. Stathis, B. P. Linder, K. L. Pey, F. Palumbo und C. H. Tung: *Dielectric breakdown mechanisms in gate oxides*. *J. Appl. Phys.* **98**, 121301 (2005).
- [63] A. I. Kingon, J.-P. Maria und S. K. Streiffer: *Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices*. *Nature* **406**, 1032 (2000).
- [64] P. E. Blöchl und J. H. Stathis: *Aspects of defects in silica related to dielectric breakdown of gate oxides in MOSFETs*. *Physica B* **273–274**, 1022 (1999).
- [65] C. M. Osburn und D. W. Ormond: *Dielectric Breakdown in Silicon Dioxide Films on Silicon: I. Measurement and Interpretation*. *J. Electrochem. Soc.* **119**, 591 (1972).
- [66] Persönliche Mitteilung von Rohit Soni, AG Kohlstedt, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2014).
- [67] CrysTec GmbH, Berlin: *Data-Sheets*, <http://www.crystec.de/datasheets-e.html> (Stand: 30. Juni 2014).
- [68] E. Heifets, E. Kotomin und V. A. Trepakov: *Calculations for antiferrodistortive phase of SrTiO<sub>3</sub> perovskite: hybrid density functional study*. *J. Phys.: Condens. Mat.* **18**, 4845 (2006).
- [69] M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Arakane, K. Takahashi, M. Yoshimoto und H. Koinuma: *Atomic control of SrTiO<sub>3</sub> surface for perfect epitaxy of perovskite oxides*. *Appl. Surf. Sci.* **107**, 102 (1996).
- [70] G. Koster, G. Rijnders, D. H. Blank und H. Rogalla: *Surface morphology determined by (001) single-crystal SrTiO<sub>3</sub> termination*. *Physica C* **339**, 215 (2000).
- [71] D. Damjanovic: *Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics*. *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1267 (1998).
- [72] M. Dawber, K. M. Rabe und J. F. Scott: *Physics of thin-film ferroelectric oxides*. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [73] J. F. Scott: *Ferroelectric Memories*. ISBN 3-540-66387-8, Springer-Verlag – Berlin, Heidelberg, New York (2000).
- [74] G. H. Kwei, A. C. Lawson, S. J. L. Billinge und S. W. Cheong: *Structures of the ferroelectric phases of barium titanate*. *J. Phys. Chem.* **97**, 2368 (1993).
- [75] MaTecK GmbH, Jülich: *Barium Titanate Crystal*, <http://www.mateck.com> (Stand: 06. Dezember 2014).
- [76] S. H. Wemple: *Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in BaTiO<sub>3</sub>*. *Phys. Rev. B* **2**, 2679 (1970).
- [77] H. F. Kay: *Preparation and properties of crystals of barium titanate, BaTiO<sub>3</sub>*. *Acta Crystallogr.* **1**, 229 (1948).

- [78] D. I. Woodward, J. Knudsen und I. M. Reaney: *Review of crystal and domain structures in the  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  solid solution*. Phys. Rev. B **72**, 104110 (2005).
- [79] N. Izyumskaya, Y.-I. Alivov, S.-J. Cho, H. Morkoç, H. Lee und Y.-S. Kang: *Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films*. Crit. Rev. Solid State **32**, 111 (2007).
- [80] C. B. Eom, R. B. Van Dover, J. M. Phillips, D. J. Werder, J. H. Marshall, C. H. Chen, R. J. Cava, R. M. Fleming und D. K. Fork: *Fabrication and properties of epitaxial ferroelectric heterostructures with  $SrRuO_3$  isotropic metallic oxide electrodes*. Appl. Phys. Lett. **63**, 2570 (1993).
- [81] P. Gerber, U. Böttger und R. Waser: *Composition influences on the electrical and electromechanical properties of lead zirconate titanate thin films*. J. Appl. Phys. **100**, 124105 (2006).
- [82] E. B. Araújo: *Recent Advances in Processing, Structural and Dielectric Properties of PMN-PT Ferroelectric Ceramics at Compositions Around the MPB - Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*. Prof. Costas Sikalidis (Ed.), ISBN: 978-953-307-350-7, InTech (2011).
- [83] R. F. Service: *Shape-Changing Crystals Get Shiftier*. Science **275**, 1878 (1997).
- [84] S.-E. Park und T. R. Shrout: *Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals*. J. Appl. Phys. **82**, 1804 (1997).
- [85] V. Bovtun, S. Veljko, S. Kamba, J. Petzelt, S. Vakhrushev, Y. Yakymenko, K. Brinkman und N. Setter: *Broad-band dielectric response of  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  relaxor ferroelectrics: Single crystals, ceramics and thin films*. J. Eur. Ceram. Soc. **26**, 2867 (2006).
- [86] A. A. Bokov und Z.-G. Ye: *Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure*. J. Mater. Sci. **41**, 31 (2006).
- [87] S.-E. Park und T. R. Shrout: *Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers*. IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Control **44**, 1140 (1997).
- [88] Sinoceramics, Inc., Shanghai, China: *PMN-PT <001> Specification (Persönliche Mitteilung)* (2003).
- [89] Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG, Lederhose, Deutschland: *Werkstoffdaten*, <http://www.piceramic.de> (Stand: 23. Juli 2014).
- [90] E. Dagotto, T. Hotta und A. Moreo: *Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation*. Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [91] M. Opel: *Spintronic oxides grown by laser-MBE*. J. Phys. D **45**, 033001 (2012).
- [92] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido und Y. Tokura: *Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* . Phys. Rev. B **51**, 14103 (1995).

- [93] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz und K. Samwer: *Giant negative magnetoresistance in perovskitelike  $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x$  ferromagnetic films*. Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- [94] J. H. Park, E. Vescovo, H. J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh und T. Venkatesan: *Direct evidence for a half-metallic ferromagnet*. Nature **392**, 794 (1998).
- [95] L. I. Koroleva, R. V. Demin und A. M. Balbashov: *Magnetostriction and thermal expansion anomalies near the Curie point of the compound  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  with the perovskite structure*. J. Exp. Theor. Phys. Lett. **65**, 474 (1997).
- [96] G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, B. J. Levin und R. Hayes: *Magnetoelectric effects in bilayers and multilayers of magnetostrictive and piezoelectric perovskite oxides*. Phys. Rev. B **65**, 134402 (2002).
- [97] J. B. Goodenough: *Magnetism and the Chemical Bond*. Interscience Publishers, Wiley & Sons, New York - London (1963).
- [98] D. I. Khomskii und G. A. Sawatzky: *Interplay between spin, charge and orbital degrees of freedom in magnetic oxides*. Solid State Commun. **102**, 87 (1997).
- [99] M. Coey: *Condensed-matter physics - Charge-ordering in oxides*. Nature **430**, 155 (2004).
- [100] C. W. Jones, P. D. Battle, P. Lightfoot und W. T. A. Harrison: *The structure of  $SrRuO_3$  by time-of-flight neutron powder diffraction*. Acta Crystallogr. Sect. C **45**, 365 (1989).
- [101] G. Koster, L. Klein, W. Siemons, G. Rijnders, J. S. Dodge, C.-B. Eom, D. H. A. Blank und M. R. Beasley: *Structure, physical properties, and applications of  $SrRuO_3$  thin films*. Rev. Mod. Phys. **84**, 253 (2012).
- [102] S. Eisebitt, T. Böske, J.-E. Rubensson und W. Eberhardt: *Determination of absorption coefficients for concentrated samples by fluorescence detection*. Phys. Rev. B **47**, 14103 (1993).
- [103] E. Zschech, L. Tröger, D. Arvanitis, H. Michaelis, U. Grimm und K. Baberschke: *A study of the self-absorption effect in the fluorescence yield of NiO at the oxygen K-edge*. Solid State Commun. **82**, 1 (1992).
- [104] J. J. Yeh und I. Lindau: *Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 < Z < 103$* . Atomic Data and Nuclear Data Tables **32**, 1 (1985).
- [105] J. P. Crocombette und F. Jollet: *Ti 2p X-ray absorption in titanium dioxides ( $TiO_2$ ): the influence of the cation site environment*. J. Phys.: Condens. Mat. **6**, 10811 (1994).
- [106] J. Zhang, H. Tanaka, T. Kanki, J.-H. Choi und T. Kawai: *Strain effect and the phase diagram of  $La_{1-x}Ba_xMnO_3$  thin films*. Phys. Rev. B **64**, 184404 (2001).
- [107] A. J. Millis, T. Darling und A. Migliori: *Quantifying strain dependence in "colossal" magnetoresistance manganites*. J. Appl. Phys. **83**, 1588 (1998).

- [108] N. Mannella, A. Rosenhahn, C. H. Booth, S. Marchesini, B. S. Mun, S.-H. Yang, K. Ibrahim, Y. Tomioka und C. S. Fadley: *Direct Observation of High-Temperature Polaronic Behavior in Colossal Magnetoresistive Manganites*. Phys. Rev. Lett. **92**, 166401 (2004).
- [109] N. Mannella, C. H. Booth, A. Rosenhahn, B. C. Sell, A. Nambu, S. Marchesini, B. S. Mun, S.-H. Yang, M. Watanabe, K. Ibrahim, E. Arenholz, A. Young, J. Guo, Y. Tomioka und C. S. Fadley: *Temperature-dependent evolution of the electronic and local atomic structure in the cubic colossal magnetoresistive manganite  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* . Phys. Rev. B **77**, 125134 (2008).
- [110] C. S. Fadley, D. A. Shirley, A. J. Freeman, P. S. Bagus und J. V. Mallow: *Multiplet Splitting of Core-Electron Binding Energies in Transition-Metal Ions*. Phys. Rev. Lett. **23**, 1397 (1969).
- [111] G.-H. Gweon, J.-G. Park und S.-J. Oh: *Final-state screening effect in the 3s photoemission spectra of Mn and Fe insulating compounds*. Phys. Rev. B **48**, 7825 (1993).
- [112] V. R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N. A. Ovechkina, E. Z. Kurmaev, N. I. Lobachevskaya, Ya. M. Mukovskii, J. Mitchell und D. L. Ederer: *Mn 3s exchange splitting in mixed-valence manganites*. Phys. Rev. B **65**, 113102 (2002).
- [113] K. Horiba, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Takata, E. Ikenaga, D. Miwa, Y. Nishino, K. Tamasaku, M. Awaji, A. Takeuchi, M. Yabashi, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, K. Kobayashi, T. Ishikawa und S. Shin: *Nature of the Well Screened State in Hard X-Ray Mn 2p Core-Level Photoemission Measurements of  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  Films*. Phys. Rev. Lett. **93**, 236401 (2004).
- [114] F. Offi, N. Mannella, T. Pardini, G. Panaccione, A. Fondacaro, P. Torelli, M. W. West, J. F. Mitchell und C. S. Fadley: *Temperature-dependent electronic structure of the colossal magnetoresistive manganite  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  from hard x-ray photoemission*. Phys. Rev. B **77**, 174422 (2008).
- [115] H. Tanaka, Y. Takata, K. Horiba, M. Taguchi, A. Chainani, S. Shin, D. Miwa, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, E. Ikenaga, M. Awaji, A. Takeuchi, T. Kawai und K. Kobayashi: *Electronic structure of strained  $La_{0.85}Ba_{0.15}MnO_3$  thin films with room-temperature ferromagnetism investigated by hard x-ray photoemission spectroscopy*. Phys. Rev. B **73**, 094403 (2006).
- [116] M. Taguchi, A. Chainani, N. Kamakura, K. Horiba, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, S. Shin, E. Ikenaga, T. Yokoya, K. Kobayashi, T. Mochiku, K. Hirata und K. Motoya: *Bulk screening in core-level photoemission from Mott-Hubbard and charge-transfer systems*. Phys. Rev. B **71**, 155102 (2005).
- [117] M. van Veenendaal: *Competition between screening channels in core-level x-ray photoemission as a probe of changes in the ground-state properties of transition-metal compounds*. Phys. Rev. B **74**, 085118 (2006).



- [118] D. Pesquera, G. Herranz, A. Barla, E. Pellegrin, F. Bondino, E. Magnano, F. Sánchez und J. Fontcuberta: *Surface symmetry-breaking and strain effects on orbital occupancy in transition metal perovskite epitaxial films*. Nat. Commun. **3**, 1189 (2012).
- [119] M. Schmidbauer, A. Kwasniewski und J. Schwarzkopf: *High-precision absolute lattice parameter determination of SrTiO<sub>3</sub>, DyScO<sub>3</sub> and NdGaO<sub>3</sub> single crystals*. Acta Crystallogr. Sect. B **68**, 8 (2012).
- [120] J. Schubert, O. Trithaveesak, A. Petraru, C. L. Jia, R. Uecker, P. Reiche und D. G. Schlom: *Structural and optical properties of epitaxial BaTiO<sub>3</sub> thin films grown on GdScO<sub>3</sub>(110)*. Appl. Phys. Lett. **82**, 3460 (2003).
- [121] Persönliche Mitteilung von Adrian Petraru, AG Kohlstedt, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2014).
- [122] M. C. Martin, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, Y. Moritomo und Y. Tokura: *Magnetism and structural distortion in the La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> metallic ferromagnet*. Phys. Rev. B **53**, 14285 (1996).
- [123] K. van Benthem, C. Elsässer und R. H. French: *Bulk electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>: Experiment and theory*. J. Appl. Phys. **90**, 6156 (2001).
- [124] S. Nazir und U. Schwingenschögl: *Strain effects on the spin polarized electron gas in ABO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (A = Pr, Nd and B = Al, Ga) heterostructures*. Appl. Phys. Lett. **102**, 141604 (2013).
- [125] S. I. Khartsev, P. Johnsson und A. M. Grishin: *Colossal magnetoresistance in ultrathin epitaxial La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> films*. J. Appl. Phys. **87**, 2394 (2000).
- [126] T. Kanki, H. Tanaka und T. Kawai: *Anomalous strain effect in La<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> epitaxial thin film: Role of the orbital degree of freedom in stabilizing ferromagnetism*. Phys. Rev. B **64**, 224418 (2001).
- [127] J. Heidler, C. Piamonteze, R. V. Chopdekar, M. A. Uribe-Laverde, A. Alberca, M. Buzzi, A. Uldry, B. Delley, C. Bernhard und F. Nolting: *Manipulating magnetism in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> via piezostain*. Phys. Rev. B **91**, 024406 (2015).
- [128] B. Wang, L. You, P. Ren, X. Yin, Y. Peng, B. Xia, L. Wang, X. Yu, S. Mui Poh, P. Yang, G. Yuan, L. Chen, A. Rusydi und J. Wang: *Oxygen-driven anisotropic transport in ultra-thin manganite films*. Nat. Commun. **4**, 2778 (2013).
- [129] M. K. Lee, T. K. Nath, C. B. Eom, M. C. Smoak und F. Tsui: *Strain modification of epitaxial perovskite oxide thin films using structural transitions of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> substrate*. Appl. Phys. Lett. **77**, 3547 (2000).
- [130] Persönliche Mitteilung von Maren Rasmussen und Henning Lühmann, AG Bensch, Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2013).
- [131] C. Carbone und E. Kisker: *Spin-resolved photoelectron energy distributions from the Fe 3p core levels*. Solid State Commun. **65**, 1107 (1988).

- [132] F. U. Hillebrecht, Ch. Roth, H. B. Rose, W. G. Park, E. Kisker und N. A. Cherepkov: *Magnetic linear dichroism in spin-resolved Fe 2p photoemission*. Phys. Rev. B **53**, 12182 (1996).
- [133] L. E. Klebanoff, D. G. Van Campen und R. J. Pouliot: *Spin-resolved and high-energy-resolution XPS studies of cobalt metal and a cobalt magnetic glass*. Phys. Rev. B **49**, 2047 (1994).
- [134] K. Kuepper, M. Raekers, C. Taubitz, M. Uhlarz, C. Piamonteze, F. M. F. de Groot, E. Arenholz, V. R. Galakhov, Y. M. Mukovskii und M. Neumann: *The x-ray magnetic circular dichroism spin sum rule for  $3d^4$  systems:  $Mn^{3+}$  ions in colossal magnetoresistance manganites*. J. Phys. Condens. Mat. **24**, 435602 (2012).
- [135] O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Albers, A. M. Boring und M. S. S. Brooks: *Orbital magnetism in Fe, Co, and Ni*. Phys. Rev. B **42**, 2707 (1990).
- [136] C. Aruta, G. Ghiringhelli, V. Bisogni, L. Braicovich, N. B. Brookes, A. Tebano und G. Balestrino: *Orbital occupation, atomic moments, and magnetic ordering at interfaces of manganite thin films*. Phys. Rev. B **80**, 014431 (2009).
- [137] H. Kohlstedt, N. Pertsev, J. Rodríguez Contreras und R. Waser: *Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions*. Phys. Rev. B **72**, 125341 (2005).
- [138] M. Zhuravlev, R. Sabirianov, S. Jaswal und E. Tsymbal: *Giant Electroresistance in Ferroelectric Tunnel Junctions*. Phys. Rev. Lett. **94**, 246802 (2005).
- [139] V. Garcia, S. Fusil, K. Bouzehouane, S. Enouz-Vedrenne, N. D. Mathur, A. Barthélémy und M. Bibes: *Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states*. Nature **460**, 81 (2009).
- [140] A. Gruverman, D. Wu, H. Lu, Y. Wang, H. W. Jang, C. M. Folkman, M. Ye. Zhuravlev, D. Felker, M. Rzchowski, C.-B. Eom und E. Y. Tsymbal: *Tunneling Electroresistance Effect in Ferroelectric Tunnel Junctions at the Nanoscale*. Nano Lett. **9**, 3539 (2009).
- [141] E. Y. Tsymbal und H. Kohlstedt: *Tunneling Across a Ferroelectric*. Science **313**, 181 (2006).
- [142] Z. Wen, C. Li, D. Wu, A. Li und N. Ming: *Ferroelectric-field-effect-enhanced electroresistance in metal/ferroelectric/semiconductor tunnel junctions*. Nat. Mater. **12**, 617 (2013).
- [143] F. Chen und A. Klein: *Polarization dependence of Schottky barrier heights at interfaces of ferroelectrics determined by photoelectron spectroscopy*. Phys. Rev. B **86**, 094105 (2012).
- [144] J. Rault, G. Agnus, T. Maroutian, V. Pillard, Ph. Lecoeur, G. Niu, B. Vilquin, M. Sily, A. Bendounan, F. Sirotti und N. Barrett: *Interface electronic structure in a metal/ferroelectric heterostructure under applied bias*. Phys. Rev. B **87**, 155146 (2013).
- [145] M. Shanthi, L. C. Lim, K. K. Rajan und J. Jin: *Complete sets of elastic, dielectric, and piezoelectric properties of flux-grown  $[011]$ -poled  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(28-32)\%PbTiO_3$  single crystals*. Appl. Phys. Lett. **92**, 142906 (2008).

- 
- [146] M. Stengel, P. Aguado-Puente, N. A. Spaldin und J. Junquera: *Band alignment at metal/ferroelectric interfaces: Insights and artifacts from first principles*. Phys. Rev. B **83**, 235112 (2011).
- [147] M. Stengel, D. Vanderbilt und N. A. Spaldin: *Enhancement of ferroelectricity at metal-oxide interfaces*. Nat. Mater. **8**, 392 (2009).
- [148] A. Petraru, R. Soni, R. Droopad, N. Pertsev und H. Kohlstedt: *Strain dependent magnetoelectric properties of heteroepitaxial CFO/SRO/PZT/SRO composite on PMN-PT substrates*. In Vorbereitung (2015).



## Abkürzungen

AEY	<i>Auger electron yield</i> , Auger-Elektronenausbeute
ARPES	<i>Angle resolved photoelectron spectroscopy</i> , winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie
ASPHERE	<i>Angular spectrometer for photoelectrons with high energy resolution</i> , winkelauflösendes Spektrometer für Photoelektronen mit hoher Energieauflösung
BTO	BaTiO <sub>3</sub> , Bariumtitanat
CMR	<i>Colossal magnetoresistance</i> , kolossaler Magnetowiderstand
DE	<i>Double exchange</i> , Doppelaustausch
EXAFS	<i>Extended x-ray absorption fine structure</i> , erweiterte Röntgenabsorptions-Feinstruktur
GSO	GdScO <sub>3</sub> , Gadoliniumscandat
HAXPES	<i>Hard X-ray photoelectron spectroscopy</i> , Photoelektronenspektroskopie mit harter Röntgenstrahlung
LSMO	La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> , Lanthan-Strontium-Manganat
MPB	<i>Morphotropic phase boundary</i> , morphotrope Phasengrenze
NEXAFS	<i>Near-edge x-ray absorption fine structure</i> , Nahkanten-Röntgenabsorptions-Feinstruktur
NGO	NdGaO <sub>3</sub> , Neodymgallat
PES	<i>Photoelectron spectroscopy</i> , Photoelektronenspektroskopie
PEY	<i>Partial electron yield</i> , partielle Elektronenausbeute
PLD	<i>Pulsed laser deposition</i> , gepulste Laserdeposition
PMN-PT	[1-x]Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub> - x PbTiO <sub>3</sub>
PNR	<i>Polar nano regions</i> , polare Nanoregionen
PZT	PbZr <sub>1-x</sub> Ti <sub>x</sub> O <sub>3</sub> , Bleizirkonattitanat
SE	<i>Superexchange</i> , Superaustausch
STO	SrTiO <sub>3</sub> , Strontiumtitanat
TEY	<i>Total electron yield</i> , Gesamtelektronenausbeute
TFY	<i>Total florescence yield</i> , Gesamtfluoreszenzausbeute
UPS	<i>Ultraviolet photoelectron spectroscopy</i> , ultraviolette Photoelektronenspektroskopie
XAFS	<i>X-ray absorption fine structure</i> , Röntgenabsorptions-Feinstruktur
XAS	<i>X-ray absorption spectroscopy</i> , Röntgen-Absorptionsspektroskopie
XLD	<i>X-ray linear dichroism</i> , linearer Röntgendichroismus
XMCD	<i>X-ray magnetic circular dichroism</i> , zirkularer magnetischer Röntgendichroismus
XPD	<i>X-ray photoelectron diffraction</i> , Röntgen-Photoelektronenbeugung
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , Röntgen-Photoelektronenspektroskopie



## Publikationen

Auf Basis dieser Dissertation wurden folgende Publikationen vorbereitet:

- [I] E. KRÖGER, A. Quer, M. Kalläne, A. Petraru, R. Soni, N. A. Pertsev, H. Kohlstedt, L. Kipp und K. Rossnagel. „*In operando* HAXPES of the metal-ferroelectric interfaces in Au/PMN-PT and SrRuO<sub>3</sub>/PMN-PT“. *In Vorbereitung* (2015).
- [II] E. KRÖGER, M. Kalläne, H. Bentmann, F. Reinert, L. Kipp und K. Rossnagel. „Electronic structure of Fe/ZnO(000 $\bar{1}$ ) monitored by *in situ* photoelectron spectroscopy during interface formation“. *In Vorbereitung* (2015).
- [III] E. KRÖGER, A. Quer, A. Petraru, R. Soni, M. Kalläne, L. Kipp, H. Kohlstedt und K. Rossnagel. „Digging deeper: a modified total electron yield to study buried interfaces in oxide devices by soft x-ray absorption spectroscopy“. *In Vorbereitung* (2015).

Neben den in dieser Dissertation vorgestellten Ergebnissen wurde an weiteren Publikationen mitgewirkt, die der Vollständigkeit halber hier aufgeführt werden:

- [i] D. J. Rahn, E. Ludwig, J. Buck, F. Kronast, M. Marczyński-Bühlow, E. KRÖGER, L. Kipp und K. Rossnagel. „Laterally confined metal-to-insulator and quasi-two-dimensional-to-two-dimensional transition by focused Rb intercalation of 1T-TaS<sub>2</sub>“. *Physical Review B* **84**, 233105 (2011), DOI:10.1103/PhysRevB.84.233105.
- [ii] E. Ludwig, H. Naggert, M. Kalläne, S. Rohlf, E. KRÖGER, A. Bannwarth, A. Quer, K. Rossnagel, L. Kipp und F. Tuczek. „Iron(II) Spin-Crossover Complexes in Ultrathin Films: Electronic Structure and Spin-State Switching by Visible and Vacuum-UV Light“. *Angewandte Chemie International Edition* **53**, 3019 (2014), DOI:10.1002/anie.201307968.
- [iii] C. Sohrt, E. KRÖGER, K. Hanff, L. Oloff, A. Quer, L. Kipp und K. Rossnagel. „1T-TaSe<sub>2</sub>: Depth sensitive Ta 4f lineshape analysis“. *In Vorbereitung* (2015).

## Nicht referierte Publikationen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen an Großforschungseinrichtungen durchgeführt und im Anschluss Beiträge zu den öffentlichen Jahresberichten dieser Einrichtungen verfasst:

- [a] J. Buck, D. Rahn, E. KRÖGER, F. Kronast, H. Dürr, K. Rossnagel und L. Kipp. „Probing synchrotron radiation induced local surface potential modifications on the semiconductor p-WSe<sub>2</sub>:Rb using PEEM“. *BESSY II Annual Report*, Berlin, 2008.
- [b] E. KRÖGER, M. Kalläne, A. Quer, A. Petraru, R. Soni, H. Kohlstedt, S. Thiess, W. Drube, L. Kipp und K. Rossnagel. „Electrical dipole switching at the SrRuO<sub>3</sub> / PMN-PT interface investigated by hard x-ray photoemission“. *DESY Photon Science Annual Report*, Hamburg, 2011.
- [c] E. KRÖGER, A. Quer, M. Kalläne, A. Petraru, R. Soni, H. Kohlstedt, S. Thiess, W. Drube, L. Kipp und K. Rossnagel. „Strain effects on the electronic structure of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> thin films from hard x-ray photoelectron spectroscopy“. *DESY Photon Science Annual Report*, Hamburg, 2012.
- [d] H. Bentmann, C.-H. Min, C. Seibel, H. Maaß, M. Kalläne, E. KRÖGER, A. Quer, K. Rossnagel, L. Kipp und F. Reinert. „Surface and bulk properties of topological insulators“. *DESY Photon Science Annual Report*, Hamburg, 2013.
- [e] T. Haase, A. Quer, E. KRÖGER, L.-P. Oloff, C. Seibel, M. Kalläne, H. Bentmann, F. Reinert, L. Kipp und K. Rossnagel. „Spin-resolved core-level photoemission spectroscopy of W and 1T-TaS<sub>2</sub>“. *DESY Photon Science Annual Report*, Hamburg, 2013.
- [f] E. KRÖGER, A. Quer, M. Kalläne, A. Petraru, R. Soni, L. Kipp, H. Kohlstedt und K. Rossnagel. „Impact of ferroelectric polarization and variable strain on the SrRuO<sub>3</sub> / PMN-PT band alignment investigated by photoelectron spectroscopy with high kinetic energies“. *DESY Photon Science Annual Report*, Hamburg, 2013.
- [g] E. KRÖGER, A. Quer, R. Soni, A. Petraru, K. Hanff, L. Oloff, E. Magnano, F. Bondino, S. Nappini, M. Kalläne, H. Kohlstedt, L. Kipp und K. Rossnagel. „Control of ferromagnetism in epitaxial La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> films via BaTiO<sub>3</sub> substrate phase transitions investigated by XMCD and XLD“. *Elettra Sincrotrone Experimental Report*, Triest, 2013.



## Präsentationen

- [a] E. KRÖGER, M. Kalläne, T. Riedel, H. Bentmann, F. Forster, F. Reinert, K. Rossnagel, und L. Kipp. „High-resolution angle resolving photoelectron spectrometer for PETRA III“. *DESY / HASYLAB Users' Meeting*, Hamburg, Januar 2010, Poster.
- [b] M. Kalläne, E. KRÖGER (Präsentator), T. Riedel, H. Bentmann, F. Forster, F. Reinert, K. Rossnagel, L. Kipp. „High resolution angle resolved photoelectron spectrometer for *in situ* real-time investigations of dynamical processes in nanostructures and at interfaces“. *SNI 2010*, Berlin, Februar 2010, Poster.
- [c] E. KRÖGER, M. Kalläne, K. Rossnagel und L. Kipp. „First results - project B3“. *Sonderforschungsbereich 855: Magnetoelektrische Verbundwerkstoffe - biomagnetische Schnittstellen der Zukunft, Auftaktveranstaltung*, Leck, März 2010, Vortrag.
- [d] E. KRÖGER, M. Kalläne, K. Rossnagel, H. Bentmann, F. Forster, F. Reinert und L. Kipp. „*In situ* real-time investigations during the formation of a magnetoelectric Fe/ZnO nanocomposite“. *DPG-Frühjahrstagung*, Regensburg, März 2010, Poster.
- [e] E. KRÖGER, M. Kalläne, A. Piorra, A. Petraru, C. Sohrt, H. Kohlstedt, K. Rossnagel und L. Kipp. „Coupling mechanisms at magnetoelectrical interfaces“. *Sonderforschungsbereich 855: Statusseminar und Sommerschule des Integrierten Graduiertenkollegs*, Bad Salzau, Oktober 2010, Poster.
- [f] E. KRÖGER, M. Kalläne, A. Piorra, A. Petraru, C. Sohrt, H. Kohlstedt, K. Rossnagel und L. Kipp. „Electronic structure investigations of PZT-CFO and SrRuO<sub>3</sub>“. *Sonderforschungsbereich 855: Statusseminar und Sommerschule des Integrierten Graduiertenkollegs*, Bad Salzau, Oktober 2010, Vortrag.
- [g] E. KRÖGER, M. Kalläne, A. Quer, A. Petraru, R. Soni, L. Kipp, H. Kohlstedt und K. Rossnagel. „Angle-resolved photoelectron spectroscopy of strained SrRuO<sub>3</sub> thin films“ 471. *WE-Heraeus-Seminar on "Functional Magnetoelectric Oxide Heterostructures"*, Bad Honnef, Januar 2011, Poster.
- [h] E. KRÖGER, M. Kalläne, A. Quer, A. Petraru, R. Soni, H. Kohlstedt, L. Kipp und K. Rossnagel. „Lattice-strain induced changes in the electronic structure of SrRuO<sub>3</sub> investigated by angle-resolved photoelectron spectroscopy“. *DPG-Frühjahrstagung*, Dresden, März 2011, Vortrag.
- [i] E. KRÖGER, M. Kalläne, A. Petraru, R. Soni, H. Kohlstedt, L. Kipp und K. Rossnagel. „Strain influences electron correlation“. *Sonderforschungsbereich 855: Frühjahrsworkshop und Statusseminar*, Leck, März 2011, Vortrag.

- [j] E. KRÖGER, M. Kalläne, A. Petraru, R. Soni, H. Kohlstedt, L. Kipp und K. Rossnagel. „Lattice-strain induced changes in the electronic structure of SrRuO<sub>3</sub> investigated by angle-resolved photoelectron spectroscopy“. 12. *Sehlendorf-Seminar der Oberflächen- und Festkörperphysik (CAU Kiel)*, Sehlendorf, September 2011, Vortrag.
- [k] E. KRÖGER, A. Quer, M. Kalläne, A. Petraru, R. Soni, H. Kohlstedt, L. Kipp und K. Rossnagel. „Hard X-ray photoelectron spectroscopy of strained SrRuO<sub>3</sub> thin films“. *DESY / HASYLAB Users' Meeting*, Hamburg, Januar 2012, Poster.
- [l] E. KRÖGER, A. Quer, M. Kalläne, L. Kipp und K. Rossnagel. „Electronic structure of Ni, Fe/ZnO(000-1) monitored by *in situ* photoelectron spectroscopy during interface formation“ und „*In situ* strain measurements with hard X-ray photoelectron spectroscopy“. *Sonderforschungsbereich 855: Kolloquium und Statusseminar*, Oeversee, März 2012, Vortrag.
- [m] E. KRÖGER, A. Quer, M. Kalläne, A. Petraru, R. Soni, H. Kohlstedt, L. Kipp und K. Rossnagel. „Hard X-ray photoelectron spectroscopy of strained SrRuO<sub>3</sub> thin films“. *Sonderforschungsbereich 855: Sommerschule des Integrierten Graduiertenkollegs*, Berlin, August 2012, Poster.
- [n] E. KRÖGER, A. Quer, M. Kalläne, A. Petraru, R. Soni, S. Thiess, H. Kohlstedt, L. Kipp und K. Rossnagel. „Tuning ferromagnetism of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> thin films by substrate induced strain investigated by hard X-ray photoelectron spectroscopy“. *DESY Photon Science Users' Meeting*, Hamburg, Januar 2013, Poster.
- [o] E. KRÖGER, A. Quer, M. Kalläne, A. Petraru, R. Soni, S. Thiess, H. Kohlstedt, L. Kipp und K. Rossnagel. „Tuning ferromagnetism of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> thin films by substrate induced strain investigated by hard X-ray photoelectron spectroscopy“. *Sonderforschungsbereich 855: Sommerschule des Integrierten Graduiertenkollegs*, Jena, September 2013, Poster.
- [p] E. KRÖGER, A. Quer, A. Petraru, R. Soni, M. Kalläne, S. Thiess, A. Gloskovskii, W. Drube, N. Pertsev, H. Kohlstedt, L. Kipp und K. Rossnagel. „Ferroelectric polarization switching of PMN-PT investigated by hard x-ray photoelectron spectroscopy“. *DESY Photon Science Users' Meeting*, Hamburg, Januar 2014, Poster.

## Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Betreuer Prof. Dr. Lutz Kipp für die kontinuierliche Unterstützung bei meinen Forschungsvorhaben und für die hierbei eingeräumten Freiräume zur Umsetzung eigener Ideen bedanken. Insbesondere der große Gestaltungsspielraum bei der Entwicklung der Experimentierstation ASPHERE III und die Ermöglichung von vielen Forschungsaufenthalten an diversen Synchrotronstrahlungsquellen haben maßgeblich zu den Erkenntnissen dieser Arbeit beigetragen.

Parallel hierzu sei Prof. Dr. Kai Rosnagel für seine fundierten wissenschaftlichen Ratschläge und Empfehlungen gedankt. Besonders seine Hilfe beim wissenschaftlichen Dokumentieren und Publizieren waren für mich von großem Wert.

Ein großer Dank geht an Prof. Dr. Hermann Kohlstedt und seine beiden Mitarbeiter, Dr. Adrian Petraru und Dr. Rohit Soni, für eine ausgezeichnete Kooperation. Viele der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse basieren auf den von ihnen erstellten Proben, fruchtbaren Diskussionen und tatkräftiger Beteiligung bei einigen Synchrotronmesszeiten.

Besonders danken möchte ich Dr. Matthias Kalläne, der Entwicklung und Aufbau von ASPHERE III federführend vorangetrieben und mich mit seinem Ideenreichtum und einem hohen Engagement beim Experimentieren sehr unterstützt hat. Auch die vielen kritischen Diskussionen mit ihm weiß ich sehr zu schätzen.

Arndt Quer danke ich sehr für sein tatkräftiges und unermüdliches Engagement bei den Messkampagnen. Nicht nur seine Begeisterung beim Planen und Durchführen der Experimente, sondern auch unsere humorvolle Zusammenarbeit möchte ich nicht missen.

In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch für die professionelle Unterstützung an den diversen Strahlungsquellen bedanken. Besonders hervorheben möchte ich hierbei die Hilfe an den PETRA-III-Strahlrohren P04 und P09 durch Dr. Jens Viefhaus, Dr. Leif Glaser, Dr. Sebastian Thiess und Dr. Andrei Gloskovskii.

Tim Riedel möchte ich besonders für die technische Unterstützung beim Entwerfen und Fertigen von Experimentkomponenten oder deren Reparaturen danken und in diesem Zusammenhang Manfred Stiller, Dr. Sönke Harm und Jörg Neubauer für die Lösung von Problemen elektronischer Natur.

Meinem Büronachbarn und langjährigen Freund Christian Sohrt danke ich für seine Diskussions- und Hilfsbereitschaft und für das frohsinnige, lockere Büroklima, in dem ich diese Arbeit verfassen konnte.

Darüber hinaus möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe für eine ausgesprochen angenehme und kommunikative Arbeitsatmosphäre bedanken. Insbesondere Kerstin Hanff, Lars-Philip Oloff und Dr. Eric Ludwig danke ich für die hilfsbereite Unterstützung beim Experimentieren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die finanzielle Unterstützung mittels des Sonderforschungsbereiches 855 „Magnetoelektrische Verbundwerkstoffe – biomagnetische Schnittstellen der Zukunft“ gedankt.

Meiner Frau Christina danke ich für die Korrektur dieser Arbeit und vor allem dafür, dass sie mir während dieser Arbeit stets interessiert und verständnisvoll den Rücken frei gehalten hat.

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass die Abhandlung – abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer – nach Inhalt und Form die eigene Arbeit ist und dass die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden ist. Die Arbeit oder ein Teil daraus wurde nicht an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt, veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht.

Kiel, den