

Funktionelle oxidische Heterostrukturen aus dem Blickwinkel der Spektroskopie



Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Götz Henning Berner
aus München

Würzburg 2014

Eingereicht am: 29.09.2014

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Ralph Claessen

2. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Bode

3. Gutachter: Prof. Dr. M.S. Golden

der Dissertation

Vorsitzende(r): Prof. Dr. Björn Trauzettel

1. Prüfer: Prof. Dr. Ralph Claessen

2. Prüfer: Prof. Dr. Matthias Bode

3. Prüfer: Prof. Dr. Giorgio Sangiovanni

im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 10. Juli 2015

Doktorurkunde ausgehändigt am:

**Non quia difficilia sunt non audemus, sed quia non audemus
difficilia sunt.**

*Nicht weil es schwer ist, wagen wir es nicht, sondern es ist schwer, weil wir
es nicht wagen.*

Zusammenfassung

In oxidischen Heterostrukturen rufen Neuordnung von Ladung und Spin eine Vielzahl von unerwarteten physikalischen Eigenschaften hervor. Die Möglichkeit, Leitfähigkeit, Magnetismus oder auch Hochtemperatur-Supraleitung zu kontrollieren, machen diese künstlich hergestellten Materialien vor allem in Hinblick auf eine zukünftige Anwendung in der Mikroelektronik äußerst interessant. Dies erfordert jedoch ein grundsätzliches Verständnis für die zugrunde liegenden Mechanismen. Die vorliegende Doktorarbeit befasst sich mit photonengestützter Spektroskopie, die einen direkten Zugang zur elektronischen Struktur dieser Heterostrukturen ermöglicht. Ein weiteres Ziel ist es, geeignete spektroskopische Methoden zur Charakterisierung der vergrabenen Schichten zu etablieren.

Zwei prototypische oxidische Mehrschichtsysteme stehen im Zentrum der hier vorgestellten Untersuchungen. Das $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturensystem weist ab einer kritischen LaAlO_3 -Filmdicke an der Grenzfläche ein zweidimensionales Elektronensystem mit hochmobilen Ladungsträgern auf. Als treibender Mechanismus wird die elektronische Rekonstruktion diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses zweidimensionale Elektronensystem mithilfe der Photoelektronenspektroskopie und der resonanten inelastischen Röntgenstreuung charakterisiert. Die daraus bestimmten Ladungsträgerdichten weisen im Vergleich mit Daten aus Transportmessungen auf eine Koexistenz von lokalisierten und mobilen Ladungsträgern an der Grenzfläche hin. Die Analyse von Rumpfniveau- und Valenzbandspektren zeigt, dass man zur Erklärung der experimentellen Resultate ein modifiziertes Bild der elektronischen Rekonstruktion benötigt, bei der Sauerstofffehlstellen an der LaAlO_3 -Oberfläche als Ladungsreservoir dienen könnten. Mithilfe der resonanten Photoelektronenspektroskopie war es möglich, die metallischen Zustände am chemischen Potential impuls aufgelöst zu spektroskopieren. So gelang es erstmals, die vergrabene Fermi-Fläche einer oxidischen Heterostruktur zu vermessen. Außerdem konnten Titan-artige Zustände identifiziert werden, die höchstwahrscheinlich durch Sauerstofffehlstellen im SrTiO_3 lokalisiert sind. Diese werden als mögliche Quelle für den Ferromagnetismus interpretiert, der mit der supraleitenden Phase in der $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktur koexistiert.

Bei dem anderen hier untersuchten Mehrschichtsystem handelt es sich um die LaNiO_3 - LaAlO_3 -Übergitterstruktur. Der Einbau des metallischen LaNiO_3 in eine Heterostruktur ist aufgrund seiner Nähe zu einer korrelationsinduzierten isolierenden Phase hinsichtlich einer kontrollierten Ausbildung von neuartigen Phasen besonders interessant. In der Tat beobachtet man unterhalb einer LaNiO_3 -Schichtdicke von vier Einheitszellen einen kontinuierlichen Metall-Isolator-Übergang, der sich in den Valenzbandspektren durch einen Verlust an Quasiteilchenkohärenz äußert. Auch wenn die impuls aufgelösten Daten am Fermi-Niveau durch Photoelektronenbeugung beeinflusst sind, so lässt sich dennoch eine Fermi-Fläche identifizieren. Ihre Topologie bietet die Möglichkeit eines Fermi-Flächen-Nestings mit der Ausbildung einer Spindichtewelle. Die Resultate unterstützen die Hinweise auf eine magnetische Ordnung im zweidimensionalen Grundzustand.

Abstract

Oxide heterostructures exhibit a manifold of unexpected physical properties due to charge and spin rearrangement. Because of the possibility to control the conductivity, magnetism or high-temperature superconductivity, these artificial materials are prospective candidates for future application in microelectronics. However, this needs a fundamental understanding of the mechanism leading to such effects. This thesis addresses the investigations of such systems by photoassisted spectroscopy providing a direct access to the electronic structure. The further aim of this study is to establish applicable spectroscopic methods for characterizing the buried layers in heterostructures.

The study presented here deals with two prototypical oxide heterostructures. In the prominent $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructure the formation of a two-dimensional electron system at the interface is observed, if the LaAlO_3 layer exceeds a critical thickness. The electronic reconstruction is discussed as the driving mechanism. In this study the two-dimensional electron system is characterized by photoelectron spectroscopy and resonant inelastic x-ray scattering. The comparison of the charge carrier densities determined from spectroscopy with data from transport measurements indicates the coexistence of localized and mobile charge carriers at the interface. The analysis of core-level spectra as well as valence band spectra show that a modified electronic reconstruction picture is needed to explain the experimental observations. In such a scenario oxygen vacancies in the LaAlO_3 surface layer might provide the extra charge. By using resonant photoelectron spectroscopy momentum-resolved measurements were performed to observe the metallic states at the chemical potential. For the first time a mapping of the buried Fermi surface of an oxide heterostructure has been accomplished. Additionally, some Titanium-derived states were identified in the spectra which are probably localized by surrounding oxygen vacancies in the SrTiO_3 . They are interpreted as a possible source of the ferromagnetism, which coexists with the superconducting phase in the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructure.

The other multilayer system studied here is the $\text{LaNiO}_3\text{-LaAlO}_3$ superlattice structure. Due to its closeness to the correlation-induced insulating phase the integration of the metallic LaNiO_3 in a heterostructure possibly opens the way to novel phases. Actually, a continuous metal-insulator transition is observed below a LaNiO_3 layer thickness of four unit cells, which is manifested in a loss of quasiparticle coherence in the valence band spectra. Even though the momentum-resolved data is affected by photoelectron diffraction, a Fermi surface can be identified. Its topology provides the possibility of Fermi surface nesting and the formation of a spin density wave. Thus, the results support the indication for a magnetic ordering in the two-dimensional ground state.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Methoden	3
2.1	Photoelektronenspektroskopie	3
2.1.1	Grundlagen	4
2.1.2	Theoretische Beschreibung	4
2.1.3	Quantitative Aspekte	9
2.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie	17
2.3	Resonant verstärkte Prozesse	18
2.3.1	Resonante Photoemission	18
2.3.2	Resonante inelastische Röntgenstreuung	19
2.4	Numerische Methoden - Dichtefunktionaltheorie	20
3	Die $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$- Heterostruktur	23
3.1	Physikalische Eigenschaften der Ausgangsmaterialien	23
3.2	Probenherstellung	26
3.3	Das zweidimensionale Elektronensystem	27
3.3.1	Physikalischer Ursprung des Elektronensystems	27
3.3.2	Kritische Schichtdicke	29
3.3.3	Grundzustand des Elektronensystems	30
3.4	Offene Fragen	32
4	Spektroskopische Untersuchungen des zweidimensionalen Elektronensystems in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$	33
4.1	Photoemission im harten Röntgenbereich (HAXPES)	34
4.1.1	Winkelabhängige Messung des Ti $2p$ -Rumpfniveaus	36
4.1.2	Qualitative Analyse	36
4.1.3	Quantitative Analyse	37
4.1.4	Ergebnisse aus Photoemissionsexperimenten bei streifendem Einfall	41
4.1.5	Abschätzung des spektralen Gewichts der Ti $3d$ -Zustände in HAX-PES	44
4.2	Resonante inelastische Röntgenstreuung (RIXS)	49
4.2.1	Experimenteller Aufbau	50
4.2.2	Ergebnisse aus RIXS-Messungen	51

4.3	Diskussion	56
4.3.1	Vergleich der Ergebnisse zu Transportmessungen	57
4.3.2	Ursache des 2DES	60
4.3.3	Grundzustand des 2DES	63
4.4	Zusammenfassung	63
5	Potentialgradient und Bandverlauf in LaAlO₃/SrTiO₃	65
5.1	Abwesenheit des Potentialgradienten im LaAlO ₃ -Film	66
5.2	Bandverbiegung im SrTiO ₃	70
5.3	Bandanordnung an der Grenzfläche	72
5.4	Diskussion	78
5.5	Zusammenfassung	82
6	Einblicke in die vergrabene Bandstruktur von LaAlO₃/SrTiO₃	85
6.1	Probenpräparation und Methoden	85
6.2	k -integrierte Messung in Resonanz	90
6.3	k -aufgelöste Messung – die Fermi-Fläche von LaAlO ₃ /SrTiO ₃	93
6.4	Diskussion	96
6.5	Zusammenfassung	98
7	Die elektronische Struktur von Nickelat-Übergittern	101
7.1	Einführung	101
7.2	Probenpräparation und Methoden	103
7.3	Ergebnisse	104
7.3.1	Valenzbandversatz	104
7.3.2	k -integrierte Messungen	105
7.3.3	k -aufgelöste Messungen – ein Blick auf die Bandstruktur	107
7.3.4	Photoelektronenbeugung	110
7.3.5	Die vergrabene Fermi-Fläche im LNO-LAO-Übergitter	114
7.4	Diskussion	116
7.5	Zusammenfassung	119
8	Zusammenfassung	121
A	Anhang	125
	Literaturverzeichnis	127

Abbildungsverzeichnis

2.1	Der Photoemissionsprozess	5
2.2	ARPES-Spektralfunktionen	9
2.3	„Universelle Kurve“ und Tiefenprofilierung durch Variation des Emissionswinkels	11
2.4	Relevante Photoionisationswirkungsquerschnitte	14
2.5	Eindringtiefe der Photonen bei streifendem Einfall (GIXPES)	16
2.6	Prozesse in der resonanten Photoemission	19
3.1	Elektronische Struktur von STO	25
3.2	Mechanismus der elektronischen Rekonstruktion	28
3.3	Ladungsträgerdichte in LAO/STO (Transportmessungen)	30
4.1	Ti $2p$ -Rumpfniveauspektren unter verschiedenen Emissionswinkeln	35
4.2	Ti $2p$ Spektren bei gleichem Emissionswinkel	37
4.3	Intensitätsverhältnis $I(3+)/I(4+)$ als Fkt. von θ (Modell)	38
4.4	Ti $^{3+}$ -/Ti $^{4+}$ -Intensitätsverhältnis als Fkt. von θ für zwei LAO/STO-Proben	40
4.5	Vergleich der Ladungsträgerdichten aus HAXPES- und Hall-Messungen	42
4.6	Ergebnisse aus Experimenten bei streifendem Einfall (GIXPES)	43
4.7	RIXS-Prozesse an einem $3d^0$ - und $3d^1$ -System	52
4.8	XAS- und RIXS-Spektren einer 5 EZ Probe und STO-Referenzprobe	53
4.9	RIXS-Spektren von LAO/STO mit unterschiedlichen LAO-Filmstärken	56
4.10	Ladungsträgerdichten aus RIXS-, HAXPES- und Hall-Messungen	57
4.11	Widerstandsmessung unter Bestrahlung einer LAO/STO-Probe	58
5.1	Banddiagramm von LAO/STO und Vergleich zum HAXPES-Experiment	67
5.2	Valenzband- und Al $1s$ -Rumpfniveauspektren	69
5.3	Analyse des Sr $3d$ -Rumpfniveauspektrums	71
5.4	Verschiedene Typen der Bandanordnung in Heterostrukturen	73
5.5	Valenzbandanalyse verschiedener LAO/STO-Proben	74
5.6	Bestimmung des Valenzbandversatzes mittels Rumpfniveaumanalyse.	76
5.7	Sr $3d$ und Al $2p$ -Rumpfniveauspektren zur Bestimmung des VB-Versatzes	77
5.8	Durch PES bestimmter Bandverlauf in LAO/STO	79
5.9	Alternative Szenarien zur Erklärung des Bandverlaufs in LAO/STO	80
5.10	VB und Ti $2p$ -Linie in Abhängigkeit vom Photonenfluss	81
6.1	Verschiedene Rumpfniveaulinien bei der Ozonbehandlung	87

6.2	ResPES-Messung – Korrektur der 2. Ordnung	89
6.3	Resonante Photoemission an LAO/STO	91
6.4	LAO/STO Banddiagramme entlang zweier Hochsymmetrie-Richtungen	94
6.5	LAO/STO Fermi-Fläche	95
7.1	Übersichtsspektrum Ozonreinigung und Al 2 <i>p</i> -/Ni 3 <i>p</i> -Spektrum	105
7.2	Aufbau und winkelintegrierte Valenzbandspektren verschiedener LNO-LAO-Übergitter	106
7.3	Skizzierte Fermi-Flächen von LNO	108
7.4	EDCs und MDCs der LAO/LNO-Übergitter	109
7.5	EDCs entlang der A–R–A Richtung	111
7.6	Ausschnitte des Halbraums über dem (4//4)- und (2//2)-Übergitter	112
7.7	k -abhängige Intensitätsverteilung der LNO-LAO-Übergitter bei $k_z = \frac{\pi}{c}$ ($h\nu = 710$ eV)	115
7.8	Winkelaufgelöste Daten der LNO-LAO-Übergitter bei $h\nu = 630$ eV	117

Tabellenverzeichnis

4.1	Parameter p und d für verschiedene Proben	41
4.2	Berechnete Wirkungsquerschnitte bei 1.5 keV und 3.0 keV	46
4.3	Berechnetes $I(\text{Ti}3d)/I(\text{O}2p)$ einer 4EZ LAO/STO-Probe	47
4.4	Zusammensetzung des STO-Valenzbandes	48
4.5	Intensitätsverhältnis der Ti3d- und O 2p-Zustände im Valenzband	49
5.1	Werte für Valenzbandmaximum und -Versatz verschiedener Proben	78
A.1	Photoionisationswirkungsquerschnitte O 2p-Zustände	125
A.2	Photoionisationswirkungsquerschnitte Ti 2p- und 3d-Zustände	126

Liste der Abkürzungen

(SX-)ARPES	winkelaufgelöste Photoemission (im weichen Röntgenbereich)
BCS-Theorie	Vielteilchentheorie zur Erklärung der Supraleitung in Metallen
DFT	Dichtefunktionaltheorie
(L)DOS	(lagenaufgelöste) Zustandsdichte
E_F	Fermi-Energie
EDC	Energieverteilungskurve
ESCA	Photoelektronenspektroskopie zur chemischen Analyse
EZ	Einheitszelle
FY	Fluoreszenzausbeute
GGA	generalized gradient approximation
GIXPES	Photoemission bei streifendem Einfall
HAXPES	Photoemission im harten Röntgenbereich
HEMT	Transistor mit hoher Elektronenmobilität
IMFP	inelastische mittlere freie Weglänge
LB	Leitungsband
LDA(+U)	lokale Dichtenäherung (inkl. einer Coloumb-Energie)
LEED	Methode der Beugung niederenergetischer Elektronen
MBE	Molekularstrahlepitaxie
MDC	Impulsverteilungskurve
NE	Normalemission
O_{vac}	Sauerstofffehlstelle
PES	Photoelektronenspektroskopie
PLD	gepulste Laserablation
QP	Quasiteilchen
ResPES	resonante Photoelektronenspektroskopie
RHEED	Methode der Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion
RIXS	resonante inelastische Röntgenstreuung
SDW	Spindichtewelle

SQUID	supraleitenden Quanteninterferenzeinheit
TEY	totale Elektronenausbeute
TMO	Übergangsmetalloxid
VB	Valenzband
VBM	Valenzbandmaximum
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XPD	Photoelektronenbeugung
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

1 Einleitung

„The interface is still the device“ titelte kürzlich ein bekanntes Fachmagazin und formulierte die Aussage des Nobelpreisträgers Herbert Kroemer neu, der sich mit „The interface is the device“ auf die bahnbrechenden Erfolge der Halbleiter-Bauelemente in den letzten 40 Jahren bezog [1]. Die Erweiterung dieser Aussage ist aufgrund des aktuellen rasanten Fortschritts im Bereich der künstlich hergestellten Heterostrukturen auf Basis von oxidischen Materialien tatsächlich erlaubt. Gerade die Übergangsmetalloxide bieten eine ganze Reihe an Phänomenen wie Ferroelektrizität, Magnetismus oder auch Supraleitung. Der Einbau dieser Materialien in eine Heterostruktur ermöglicht die Neuordnung von Ladung und Spin und führt so zur gezielten Ausbildung von neuartigen Phasen in den Schichten und an deren Grenzflächen [2]. So eröffnet sich derzeit ein neuer und spannender Weg hin zur Oxidelektronik, in der man sich im Vergleich zur klassischen Mikroelektronik völlig neuartige Effekte zunutze machen kann [3].

Dafür ist jedoch essentiell, die Mechanismen zu verstehen, die zu diesen emergenten Phänomenen führen. Die photonengestützte Spektroskopie bietet sich hier durch ihren direkten Zugang zur elektronischen Struktur an. Jedoch stellen Heterostrukturen mit ihren vergrabenen Grenzflächen und Schichten eine besondere Herausforderung an diese Methoden dar. Insbesondere die konventionelle Photoelektronenspektroskopie ist aufgrund ihrer geringen Informationstiefe eine sehr oberflächensensitive Technik. Durch Erhöhung der Photonenenergie in den Bereich der weichen und harten Röntgenstrahlung kann diese Einschränkung teilweise kompensiert werden und die Informationstiefe bis in den Bereich von mehr als zehn Nanometer angehoben werden. Eine andere Möglichkeit zur Charakterisierung besteht in der Verwendung von Messtechniken, die rein auf Photonen basieren, da hierbei die Informationstiefe im Vergleich zur Photoelektronenspektroskopie in der Regel deutlich höher ist. Ein Teil dieser Doktorarbeit ist es, die unterschiedlichen spektroskopischen Methoden für die Untersuchung von oxidischen Mehrschichtsystemen zu etablieren und dies mit Resultaten, die zum Verständnis der physikalischen Eigenschaften in diesen Systemen beitragen, zu untermauern.

Die prototypische $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktur ist ein sehr bekanntes Beispiel für ein oxidisches Mehrschichtsystem mit funktionellen Eigenschaften. In dem von Ohtomo und Hwang 2004 erstmals untersuchten System bildet sich oberhalb einer kritischen LaAlO_3 -Schichtdicke zwischen den beiden Bandisolatoren ein zweidimensionales Elektronensystem mit einer sehr hohen Mobilität von mehr als $10000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ aus [4, 5]. Es ist mithilfe eines externen elektrischen Feldes schaltbar, was es gerade im Hinblick auf mögliche Anwendungen im Bereich der Oxidelektronik äußerst interessant macht. Als Grundzustand zeigen neueste Studien die Koexistenz einer ferromagnetischen und

einer supraleitenden Phase [6, 7]. Der Mechanismus, der zur Ausbildung der leitfähigen Schicht führt, ist bis heute nicht vollständig verstanden und ein sehr viel diskutierter Punkt. Aufgrund des polaren Charakters des LaAlO_3 wird aber die elektronische Rekonstruktion als ein sehr wahrscheinliches Szenario gesehen. Sie verhindert die sogenannte *polare Katastrophe* aufgrund des divergierenden Potentials im LaAlO_3 -Film. In der vorliegenden Doktorarbeit wird die elektronische Struktur dieses Systems mithilfe von photonengestützter Spektroskopie untersucht. Dabei wird das zweidimensionale Elektronensystem an der Grenzfläche spektroskopisch charakterisiert. Anhand der Analyse von Rumpfniveau- und Valenzbandspektren aus der Photoelektronenspektroskopie wird unter anderem die Frage nach dem treibenden Mechanismus diskutiert. Außerdem werden Messungen der vergrabenen Bandstruktur und Fermi-Fläche präsentiert, die erstmals an einer oxidischen Heterostruktur erfolgreich durchgeführt wurden.

Die LaNiO_3 - LaAlO_3 -Übergitterstruktur ist das zweite oxidische Multilagensystem, das im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit untersucht wird. Das große Interesse an diesem System haben theoretische Vorhersagen ausgelöst, die bei geeigneter Zugverformung einer einzigen Lage LaNiO_3 in der elektronischen Struktur Hinweise auf mögliche exotische Supraleitung finden [8, 9]. Da alle anderen Vertreter der Gruppe der *Seltene Erden-NiO₃* eine korrelationsinduzierte isolierende Phase aufweisen, liegt es nahe, dass es bei geeigneter Manipulation des metallischen LaNiO_3 durch den Einbau in ein Übergitter zur Ausbildung neuartiger Phasen kommt. Tatsächlich beobachtet man unterhalb einer kritischen LaNiO_3 -Schichtdicke einen Metall-Isolator-Übergang [10]. Der Grund für das Auftreten der isolierenden Phase wird immer noch diskutiert. Die hier vorgestellte Photoemissionsstudie setzt bei dieser Frage an und versucht mittels impuls aufgelöster Messungen der Zustände am chemischen Potential Hinweise auf den zweidimensionalen Grundzustand zu finden.

Die vorliegende Doktorarbeit ist folgendermaßen gegliedert: In Kapitel 2 wird zuerst auf die verwendeten Methoden eingegangen, wobei hier die Photoelektronenspektroskopie im Vordergrund steht. Nach einer kurzen theoretischen Beschreibung folgt eine Zusammenfassung verschiedener quantitativer Aspekte, die für die Untersuchung von Heterostruktursystemen relevant sind. Anschließend werden die Grundlagen zu weiteren experimentellen Methoden inklusive der resonant verstärkten Prozesse vorgestellt. In Kapitel 3 wird die $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktur vorgestellt und ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung gegeben. Die Kapitel 4, 5 und 6 beinhalten die Präsentation und Diskussion der gewonnenen Resultate an $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen mit unterschiedlicher LaAlO_3 -Filmdicke. Dazu gehören neben der spektroskopischen Charakterisierung des zweidimensionalen Elektronensystems an der Grenzfläche eine ausführliche Analyse der Rumpfniveaus und des Valenzbandes sowie impuls aufgelöste Photoemissionsmessungen, die einen Einblick in die Bandstruktur und Fermi-Fläche dieser Heterostruktur ermöglichen. In Kapitel 7 werden die spektroskopischen Untersuchungen an verspannten LaNiO_3 - LaAlO_3 -Übergitterstrukturen gezeigt und im Rahmen aktueller Forschungsergebnisse diskutiert. Abschließend werden in Kapitel 8 die Ergebnisse nochmals zusammengefasst und ein kleiner Ausblick gegeben.

2 Methoden

In diesem Kapitel wird eine kurze Einführung in die verwendeten experimentellen sowie numerischen Methoden gegeben, die zur Untersuchung von oxidischen Heterostruktursystemen im Rahmen dieser Doktorarbeit zum Einsatz gekommen sind. Experimentell wurden ausschließlich photonen-basierte Techniken verwendet. Dabei stellt vor allem die Photoelektronenspektroskopie mit ihren verschiedenen Einsatzmöglichkeiten, abhängig von der gewählten Photonenenergie, ein sehr leistungsfähiges Instrument zur Messung der (impuls aufgelösten) elektronischen Struktur solcher Materialsysteme dar. Daneben werden aber auch weitere Methoden wie die Röntgenabsorptionsspektroskopie angewendet, die wiederum als Grundlage für resonant verstärkte Prozesse wie die resonante Photoemission oder die resonante inelastische Röntgenstreuung dient. Diese verschiedenen Techniken werden nun in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben. Abschließend wird noch eine kleine Einführung in die numerische Methode der Dichtefunktionaltheorie gegeben, die zur Interpretation der im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten impuls aufgelösten Photoemissionsmessungen herangezogen wurde.

2.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Methode der Photoelektronenspektroskopie (PES) hat sich in den letzten Jahrzehnten als eine der wichtigsten Techniken zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern, Molekülen oder Atomen etabliert [11–13]. Durch die zerstörungsfreie Messung der besetzten elektronischen Zustände ermöglicht die PES quantitative Rückschlüsse auf die in der Probe vorliegende Stöchiometrie und chemische Umgebung der jeweiligen Elemente (*electron spectroscopy for chemical analysis*, ESCA) [14]. Außerdem kann durch die winkelaufgelöste Aufnahme von Spektren der Valenzelektronen die Energie-Impuls-Relation $E(\mathbf{k})$, also die Bandstruktur eines Festkörpers, direkt beobachtet werden. So erhält man auch Aufschlüsse über die Fermi-Fläche des Systems. Eingeschränkt wird die Methode vor allem durch die geringe Informationstiefe von wenigen Å bis hin zu einigen 10 nm, wobei hier die inelastische mittlere freie Weglänge der angeregten Photoelektronen maßgebend ist. Im folgenden Abschnitt wird nun nach den phänomenologischen Grundlagen eine kurze Einführung in die theoretische Beschreibung des Photoemissionsprozesses gegeben. Anschließend werden noch verschiedene quantitative Aspekte der Photoemission erläutert, die für die anstehende Untersuchung von Heterostruktursystemen nützlich sind.

2.1.1 Grundlagen

Die Photoelektronenspektroskopie basiert auf dem von H. Hertz erstmals beschriebenen photoelektrischen Effekt [15], bei dem Elektronen, die sich in gebundenen Zuständen befinden, durch Bestrahlung mit monochromatisiertem Licht aus der Probe herausgelöst, also in freie Zustände oberhalb des Vakuumniveaus angeregt werden können. Der fundamentale Zusammenhang zwischen eingestrahelter Photonenenergie $h\nu$, Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper E_B und kinetischer Energie des emittierten Elektrons E_K ist durch folgende Gleichung gegeben [16]:

$$E_k = h\nu - |E_B| - \Phi, \quad (2.1)$$

mit der sog. Austrittsarbeit Φ , die der Energie zwischen Fermi-Niveau und Vakuumniveau entspricht (wenige eV) und zusätzlich überwunden werden muss. In Abb. 2.1 (a) ist die energetische Situation in der Probe und das resultierende Photoemissionsspektrum schematisch veranschaulicht. Ein energetisch tief liegendes Rumpfniveau entspricht im einfachen Fall einer δ -Funktion bei fester Bindungsenergie. Im Spektrum ist diese Linie aufgrund der endlichen Lebensdauer des Endzustands Lorentz-artig verbreitert. Hinzu kommt noch eine Gauß-artige instrumentelle Verbreiterung, sodass die experimentell beobachtete Linie im Spektrum einem Voigt-Profil, also der Faltung eines Lorentz- und Gauß-Profiles entspricht. Diese Linienform ist für eine Rumpfniveauanalyse meist ausreichend. Kommt es zu Wechselwirkungen der Photoelektronen mit dem restlichen System, ergeben sich daraus auch andere Linienformen. Ein Beispiel ist die Doniach-Šunjić-Linienform, welche in metallischen Systemen die Interaktion des bei der PES erzeugten Rumpflochs mit Elektronen aus dem Leitungsband berücksichtigt [17].

Das Spektrum der Valenzzustände nahe dem chemischen Potential entspricht im Einteilchenbild, abgesehen von Matrixelementeffekten und den oben genannten Verbreiterungen, im Wesentlichen der Zustandsdichte (*density of states*, DOS). Sind die Zustände bis zum chemischen Potential besetzt, so wird dieses Spektrum dort von der Fermi-Dirac-Funktion abgeschnitten.

2.1.2 Theoretische Beschreibung

Gleichung 2.1 beschreibt die Energieerhaltung im Einteilchenbild. Um ein gemessenes Spektrum an einem Festkörper interpretieren zu können, wird eine quantenmechanische Beschreibung der PES als quantenmechanischer Messprozess benötigt. Eine kurze Einführung hierzu soll nun im folgenden Abschnitt gegeben werden. Diese beruht weitgehend auf den entsprechenden Inhalten aus Ref. [12] und [18]. Beide bieten einen ausführlichen Überblick über die theoretische Beschreibung des Photoemissionsprozesses. Zu Beginn des Abschnitts wird kurz auf das Drei-Stufen-Modell und die Übergangswahrscheinlichkeit für einen optischen Dipolübergang in einem N -Teilchen-System eingegangen, gefolgt von einer Einführung in die Theorie der Photoemission an einem

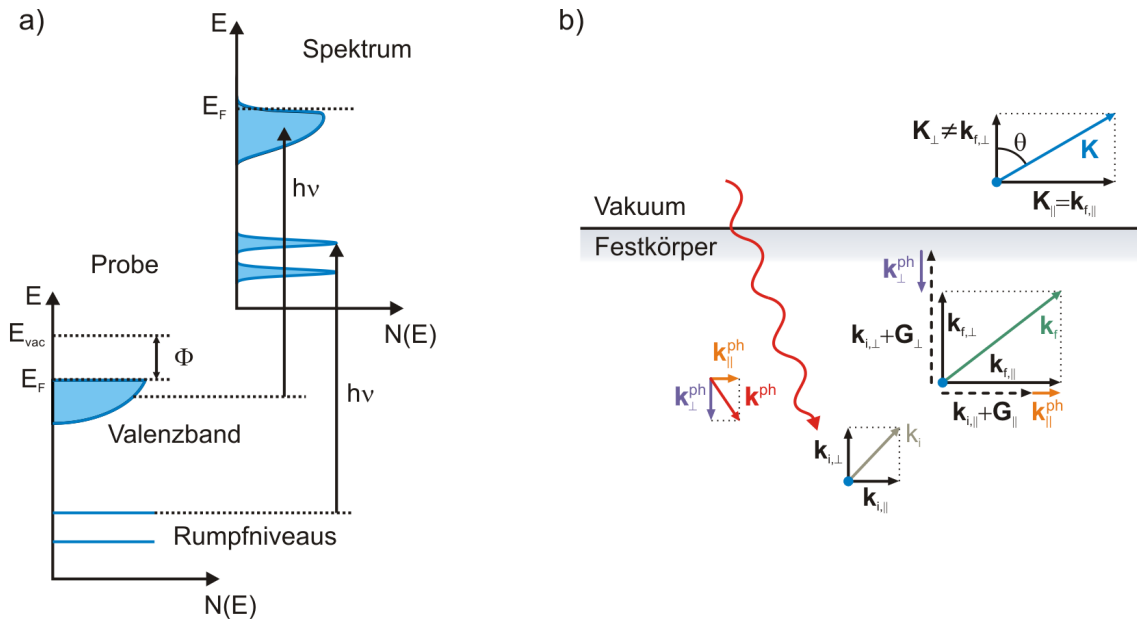


Abbildung 2.1: (a) Schematische Darstellung des Photoemissionsprozesses bei fester Photonenergie $h\nu$. Die Austrittsarbeit Φ ist der energetische Abstand zwischen der Fermi-Energie E_F und dem Vakuumniveau E_{vac} . (b) Darstellung der Impulserhaltung für jede Stufe des Photoemissionsprozesses in einem Festkörper (nach Ref. [18]).

nicht-wechselwirkenden System inklusive der Beschreibung der winkelaufgelösten Photoemission. Abschließend gibt es noch einen kurzen Ausblick auf das Vielteilchenbild der PES, welches die adäquate Beschreibung von wechselwirkenden Systemen darstellt.

Das Drei-Stufen-Modell

Beim Photoemissionsprozess handelt es sich um einen *one-step*-Prozess. Näherungsweise kann er mithilfe des sog. *Drei-Stufen-Modells* beschrieben werden [11]:

- (i) Anregung eines Elektrons von einem gebundenen Anfangszustand in einen ungebundenen Endzustand im Festkörper (Erzeugung eines Photoelektrons),
- (ii) Transport des angeregten Elektrons an die Oberfläche des Festkörpers,
- (iii) der Übergang in das Vakuum.

Betrachtet man zunächst einmal nur (i), so ist das Photoemissionssignal nur proportional zum sog. Photoabsorptions-Wirkungsquerschnitt, also zur Wahrscheinlichkeit einer Anregung eines Photoelektrons durch ein Photon, $P(E_K, h\nu)$. Die formale Beschreibung der Übergangswahrscheinlichkeit für einen optischen Dipolübergang zwischen einem N -Teilchen-Anfangs- und Endzustand, i und f , erfolgt mithilfe Fermis goldener Regel.

Somit ist die Wahrscheinlichkeit für eine Anregung eines Photoelektrons proportional zu

$$P(E_K, h\nu) \propto \sum_{f,j} |\langle f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_j | i \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu) \quad (2.2)$$

mit den Energien E_i^N und E_f^N des Anfangs- und Endzustandes. Dabei entspricht \mathbf{A} dem quantisierten Vektorpotential des Lichts und \mathbf{p}_j dem Impulsoperator des j -ten Elektron, das angeregt wird. Für die Entfernung des Photoelektrons durch die Elektron-Photon-Wechselwirkung wird näherungsweise angenommen, dass dies instantan passiert, also ohne Wechselwirkung mit dem restlichen $(N-1)$ -System. Diese Annahme wird als *sudden approximation* bezeichnet und begründet sich darin, dass die kinetische Energie des photoangeregten Elektrons grundsätzlich viel größer ist, als die $(N-1)$ -Elektronensystem. Unter Berücksichtigung obiger Annahme kann also die N -Elektronen-Gesamtenergie im Endzustand beschrieben werden durch $E_f^N = E_K + \Phi + E_f^{N-1}$ (vgl. Gl. 2.1). Der angeregte Endzustand wird durch das Produkt der Zustände in den Teilräumen des Photonenfeldes, des Photoelektrons und der restlichen $(N-1)$ -Elektronen ausgedrückt, $|f\rangle = |n_{h\nu} - 1\rangle |E_K\rangle |E_f^{N-1}\rangle$, wobei $n_{h\nu}$ die Anzahl an eintreffenden Photonen mit der Energie $h\nu$ angibt. Dementsprechend wird der Anfangszustand durch $|i\rangle = |n_{h\nu}\rangle |0_{PE}\rangle |E_i^N\rangle$ mit $|0_{PE}\rangle$ als der Vakuumzustand im Teilraum des Photoelektrons beschrieben. Der Term $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_j$ beinhaltet bereits den Vernichtungsoperator für das Photon, damit lässt sich $P(E_K, h\nu)$ schreiben als

$$\begin{aligned} P(E_K, h\nu) &\propto n_{h\nu} \sum_{f,j} |\langle E_f^{N-1} | \langle E_K | M_{Kj} a_K^\dagger a_j | 0_{PE} \rangle | E_i^N \rangle|^2 \\ &\quad \times \delta(E_f^{N-1} - E_i^N + E_K + \Phi - h\nu) \\ &= n_{h\nu} \sum_{f,j} |M_{Kj} \langle E_f^{N-1} | a_j | E_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^{N-1} - E_i^N + E_K + \Phi - h\nu), \end{aligned} \quad (2.3)$$

wobei M_{Kj} dem Matrixelement des Ein-Elektronen-Photoanregungsprozesses, a_K^\dagger dem Erzeugungsoperator des Photoelektrons und a_j dem Vernichtungsoperator des j -ten Elektrons entsprechen.

Die Vorgänge in den Stufen (ii) und (iii) des *Drei-Stufen-Modells* sind nicht vollständig von E_K und $h\nu$ unabhängig. Die Prozesse in Stufe (ii) sind maßgeblich von den Absorptionskoeffizienten des Lichts und der energieabhängigen inelastischen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen geprägt, was im anschließenden Abschnitt über quantitative Aspekte der Photoemission nochmals aufgegriffen wird. Auch die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in das Vakuum (Stufe (iii)), bei dem eine Potentialbarriere, das sog. innere Potential V_0 , überwunden werden muss, ist im Allgemeinen von der kinetischen Energie abhängig.

Photoemission an einem nicht-wechselwirkenden System

Um die Photoemission an einem nicht-wechselwirkenden System zu beschreiben, benötigt man die Ein-Elektronen-Bindungsenergie des j -ten Elektrons, die definiert ist als

$$E_B^j \equiv E_f^{N-1} - E_i^N. \quad (2.4)$$

Hier entspricht die Energie des Anfangszustands der Ein-Elektronen-Energie des j -ten Elektrons ϵ_j und der Energie des zurückbleibenden $(N-1)$ -Elektronensystems, $E_i^N = \epsilon_j + E_f^{N-1}$. Der Endzustand beeinflusst das $(N-1)$ -Elektronensystem nicht, somit gilt $E_f^{N-1} = E_i^{N-1}$. Daraus ergibt sich bei Berücksichtigung der Energieerhaltung nach Gl. 2.1, $E_B^j = h\nu - E_K - \Phi > 0$,

$$E_B^j = -\epsilon_j, \quad (2.5)$$

was zeigt, dass $\epsilon_j < 0$ mithilfe der Photoemission zu messen ist. Der Zusammenhang in Gl. 2.5 wird auch *Koopmans' Theorem* genannt. In einem nicht-wechselwirkenden System kann die Photoemissions-Spektralfunktion $\rho(E_K, h\nu) \propto P(E_K, h\nu)$ unter Einbeziehung der oben genannten Energien für Anfangs- und Endzustand als Funktion der Ein-Elektronen-Energien geschrieben werden:

$$\rho(E_K, h\nu) \propto \sum_{f,j} |M_{Kj} \langle E_f^{N-1} | a_j | E_j^N \rangle|^2 \delta(E_K + \Phi - h\nu - \epsilon_j). \quad (2.6)$$

Falls $\sum_f |M_{Kj} \langle E_f^{N-1} | a_j | E_j^N \rangle|^2$ nur unwesentlich vom angeregten Orbital oder der Energie abhängt, kann die Spektralfunktion durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\rho(E_K, h\nu) = \rho(\omega) = \sum_j \delta(\omega - \epsilon_j) \equiv N(\omega), \quad (2.7)$$

wobei ω definiert wird als $\omega \equiv E_K + \Phi - h\nu$ und die Ein-Elektronen-Energie relativ zum Fermi-Niveau E_F beschreibt. $N(\omega)$ entspricht der DOS im System. Dieser Zusammenhang erklärt damit die bereits eingangs erwähnte Möglichkeit, durch winkelintegrierte Photoemission direkt die DOS zu spektroskopieren.

Die winkelabhängige Messung (*angle resolved PES*, ARPES) erlaubt Rückschlüsse auf die Elektronen-Dispersionsrelation $E(\mathbf{k})$ der Valenzzustände *im Festkörper* durch Messung der kinetischen Energie und des Impulses des Photoelektrons $\mathbf{P} = \hbar\mathbf{K}$ *im Vakuum*. Der Impuls kann durch seine Komponenten parallel und senkrecht zur Probenoberfläche beschrieben werden:

$$\hbar K_{\parallel} = \sqrt{2mE_K} \sin \theta, \quad (2.8)$$

$$\hbar K_{\perp} = \sqrt{2mE_K} \cos \theta, \quad (2.9)$$

wobei m der Elektronenmasse und θ dem Detektionswinkel bezüglich der Probennormale (siehe Abb. 2.1 (b)) entspricht. Während man bei konventionellen ARPES-Experimenten

mit Photonenenergien < 100 eV den Übertrag des Photonenimpulses auf das Elektron vernachlässigen kann, muss dieser bei Messungen im Bereich weicher Röntgenstrahlung, wie sie im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit auch durchgeführt wurden, stets berücksichtigt werden. Damit ergibt sich aufgrund der Impulserhaltung folgender Zusammenhang:

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}^{\text{ph}} + \mathbf{G}, \quad (2.10)$$

$$k_{f,\parallel} = k_{i,\parallel} + k_{\parallel}^{\text{ph}} + G_{\parallel}, \quad (2.11)$$

$$k_{f,\perp} = k_{i,\perp} - k_{\perp}^{\text{ph}} + G_{\perp}, \quad (2.12)$$

wobei \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_f der Impuls des Anfangs- bzw. Endzustandes, $\hbar|\mathbf{k}^{\text{ph}}| = \frac{h\nu}{c}$ der Photonenimpuls und \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor ist. Im letzten Schritt des Drei-Stufen-Modells ist aufgrund der Translationssymmetrie beim Übergang durch die Oberfläche nur die Parallelkomponente $k_{i,\parallel}$ erhalten. Somit gilt:

$$k_{i,\parallel} = \frac{\sqrt{2mE_K}}{\hbar} \sin \theta - k_{\parallel}^{\text{ph}} - G_{\parallel}. \quad (2.13)$$

Damit ist ARPES besonders interessant für Messungen an ein- und zweidimensionalen Systemen, bei denen die Komponente senkrecht zur Oberfläche, $k_{i,\perp}$, nicht von Interesse ist. Möchte man den gesamten dreidimensionalen \mathbf{k} -Vektor bestimmen, muss man beachten, dass $k_{i,\perp}$ wegen der Potentialstufe an der Oberfläche beim Übergang in das Vakuum nicht erhalten ist. Mithilfe des *Modells der quasifreien Elektronen*, $E \propto \mathbf{k}^2$, lässt sich durch Einführung eines inneren Potentials V_0 die Komponente k_{\perp} näherungsweise berechnen zu

$$k_{i,\perp} = \frac{\sqrt{2m(E_K \cos^2 \theta + V_0)}}{\hbar} + k_{\perp}^{\text{ph}} - G_{\perp} \quad (2.14)$$

Es handelt sich dabei um eine Näherung für die Endzustände und liefert meist ausreichend gute Resultate [19].

Die Spektralfunktion in Abhängigkeit von der Energie-Impuls-Relation $\epsilon_l(\mathbf{k}_i)$ des l -ten Orbitals ist bei Vernachlässigung von Übergangsmatrixelementen dann gegeben durch

$$\begin{aligned} I(E_K, h\nu, \theta) = \sum_l \delta(\omega - \epsilon_l(\mathbf{k}_i)) \delta \left(k_{i,\parallel} + k_{\parallel}^{\text{ph}} + G_{\parallel} - \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_K} \sin \theta \right) \\ \times \delta \left(k_{i,\perp} - k_{\perp}^{\text{ph}} + G_{\perp} - \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_K \cos^2 \theta + V_0)} \right) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Durch Ausnutzen der Dirac-Identität kann die ARPES-Spektralfunktion $A_l(\mathbf{k}_i, \omega)$ für das Band l auch durch die Greensche Funktion für nicht-wechselwirkende Systeme,

$$G_l^0(\mathbf{k}_i, \omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_l(\mathbf{k}_i) + i\eta}, \quad (2.16)$$

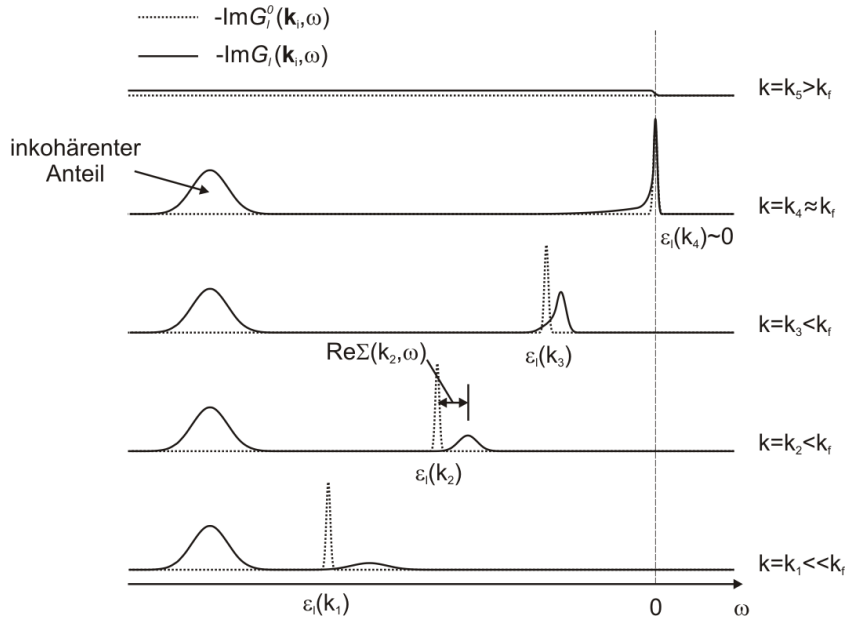


Abbildung 2.2: ARPES-Spektralfunktionen für nicht-wechselwirkende und wechselwirkende Elektro-nensysteme (nach Ref. [18]).

mit η als eine positive infinitesimale Zahl beschrieben werden:

$$A_l(\mathbf{k}_i, \omega) = \delta(\omega - \epsilon_l(\mathbf{k}_i)) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_l^0(\mathbf{k}_i, \omega). \quad (2.17)$$

Für wechselwirkende Systeme ist das in Gl. 2.5 beschriebene Koopmans' Theorem nicht mehr erfüllt. Anstelle der Greenschen Funktion für ein nicht-wechselwirkendes System gilt die Greensche Funktion für wechselwirkende Systeme:

$$A_l(\mathbf{k}_i, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_l(\mathbf{k}_i, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{\omega - \epsilon_l(\mathbf{k}_i) - \Sigma(\mathbf{k}_i, \omega)}, \quad (2.18)$$

wobei $\Sigma(\mathbf{k}_i, \omega)$ eine komplexe Funktion ist und als Selbstenergie bezeichnet wird. Deren Realteil beschreibt im Spektrum die energetische Abweichung des Quasiteilchens im wechselwirkenden System relativ zum nicht-wechselwirkenden Bandelektron, der Imaginärteil die inverse Lebensdauer des Quasiteilchens. In Abb. 2.2 ist dies nochmals veranschaulicht.

2.1.3 Quantitative Aspekte

Mithilfe der Photoelektronenspektroskopie kann man quantitative Informationen hinsichtlich der Stöchiometrie und Zusammensetzung der Probe erhalten. Dies wird dadurch ermöglicht, dass die gemessene und Untergrund-korrigierte Intensität $I(E)$ einer Rumpfniveaulinie eines Elements proportional zur Konzentration N dieses Elements im

spektroskopierten Volumen ist. Natürlich beeinflussen messtechnische Gegebenheiten wie Messgeometrie, das verwendete Röntgenlicht oder der Detektor die nachgewiesene Intensität im Spektrum. Näherungsweise kann deshalb $I(E)$ beschrieben werden durch [20]:

$$I(E) = J(h\nu) \sec \delta \cdot D(E)T(E) \cdot N \cdot \sigma(h\nu) \cdot \lambda_e(E) \cos \theta. \quad (2.19)$$

Die Gesamtintensität hängt, wie schon in der theoretischen Beschreibung im vorherigen Abschnitt angesprochen, vom Photonenfluss $J(h\nu)$ des Röntgenstrahls ab, der unter dem Winkel δ bzgl. der Probennormalen auf die Probe trifft. Hinzu kommen gerätespezifische Faktoren den Elektronenanalysator betreffend: Zum einen die Detektoreffizienz $D(E)$, die nur bei Messungen mit variabler Passenergie relevant ist, zum anderen die energieabhängige Transmissionsfunktion $T(E)$ des Analysators. Maßgeblich für eine quantitative Analyse eines Photoemissionsspektrums sind zudem die inelastische mittlere freie Weglänge $\lambda_e(E)$ der Photoelektronen und die Photoionisationswirkungsquerschnitte $\sigma(h\nu)$, die die energieabhängige Wahrscheinlichkeit für die Ionisation eines Atoms beschreiben. Im Hinblick auf die Untersuchung von Heterostruktursystemen mit den vergrabenen Grenzflächen kommt vor allem λ_e große Bedeutung zu. Auf die beiden letzten Faktoren sowie auf die zur Analyse nötigen Untergrund-Korrekturen wird nun in den folgenden Abschnitten eingegangen. Außerdem wird noch kurz der spezielle Fall der Röntgenphotoemission bei streifendem Einfall beschrieben.

Inelastische mittlere freie Weglänge

Ein entscheidender Aspekt bei der Anwendung der Photoemission ist die erreichbare Informationstiefe. Während das Röntgenlicht bei den hier verwendeten Photonenenergien bis ≈ 6 keV eine Abschwächungslänge von einigen 1000 Å besitzt [21] und damit weit in das Volumen des zu untersuchenden Materials eindringt, wird die Informationstiefe der PES maßgeblich durch die deutlich kleinere inelastische mittlere freie Weglänge (*inelastic mean free path*, IMFP) λ_e der Photoelektronen festgelegt. Diese verhält sich als Funktion der kinetischen Energie für alle Festkörper (Elemente und Verbindungen) nahezu gleich und kann in der sog. *universellen Kurve* [22] dargestellt werden (siehe Abb. 2.3 (a)). Verantwortlich dafür sind hauptsächlich Streuprozesse, die die Elektronen auf ihrem Weg hin zur Oberfläche mit anderen Elektronen erfahren, wobei hier Anregungen von Plasmonen, also einer kollektiven Oszillation des Elektronengases gegenüber den positiv geladenen Atomrümpfen im Festkörper, dominieren. Deren Frequenz ist proportional zu \sqrt{n} , wobei n die Valenzelektronendichte bezeichnet. Diese unterscheidet sich wiederum nur marginal für verschiedene Materialien, was damit das nahezu universelle Verhalten von λ_e erklärt.

Verschiedene empirische Ansätze versuchen die experimentell gefundenen Werte für λ_e durch Einbeziehen verschiedener Materialkonstanten wie Dichte, Anzahl von Valenzelektronen, Bandlücke, usw. für einen breiten Energiebereich möglichst genau wiederzugeben [22–26]. Der folgende Ansatz von Tanuma, Powell und Penn (auch als *TPP-2M-Formel*

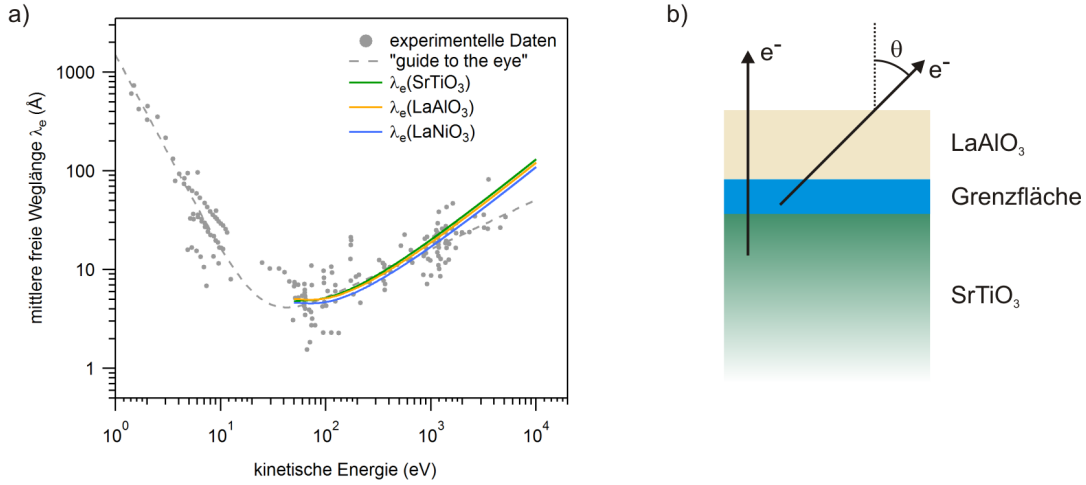


Abbildung 2.3: (a) Die inelastische mittlere freie Weglänge als Funktion der Photonenenergie bildet die „universelle Kurve“. Zusätzlich sind die Verläufe von λ_e für verschiedene Materialien (SrTiO_3 , LaAlO_3 und LaNiO_3) eingetragen. (b) Die Variation des Emissionswinkels θ führt zu einer Änderung der effektiven mittleren freien Weglänge der Photoelektronen, was zur Tiefenprofilierung einer Heterostruktur (hier $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$) eingesetzt werden kann.

bezeichnet) eignet sich dabei sehr gut für den hier verwendeten Energiebereich [24, 25]:

$$\lambda_e(E_{kin}) = \frac{E_{kin}}{E_p^2(\beta \ln(\gamma E_{kin}) - (C/E_{kin}) + (D/E_{kin}^2))}, \quad (2.20)$$

mit der Plasmonenfrequenz $E_p = 28.8(N_V \rho/M)^{1/2}$, die von der Materialdichte ρ , der Valenzelektronendichte N_V und der atomaren Masse M abhängt, sowie mit weiteren materialspezifischen Parametern β , γ , C und D . Mithilfe obiger Gleichung und der NIST-Datenbank [26] für die materialspezifischen Konstanten kann man λ_e für die Verbindungen SrTiO_3 , LaAlO_3 und LaNiO_3 berechnen, die in den folgenden Kapiteln spektroskopisch untersucht werden sollen. Die Ergebnisse sind zusätzlich in Abb. 2.3 (a) eingetragen.

Unter der Annahme, dass Elektronen, die aus der Tiefe z stammen, exponentiell gedämpft werden, ergibt sich für die Intensität des PES-Signals (z -Richtung senkrecht zur Probenoberfläche):

$$I(z) \propto \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{\text{eff}}}\right), \quad \text{mit } \lambda_{\text{eff}} = \lambda_e \cos \theta. \quad (2.21)$$

Über eine effektive mittlere freie Weglänge λ_{eff} wird der längere Weg eines Elektrons berücksichtigt, das unter einem Emissionswinkel θ bzgl. der Probenoberfläche emittiert wird (siehe Abb. 2.3 (b)). Die erreichbare Informationstiefe der PES ist definiert als $3\lambda_{\text{eff}}$. Circa 95% der Elektronen einer gemessenen Rumpfniveaulinie stammen aus einem Probenbereich zwischen 0 und $z = 3\lambda_{\text{eff}}$. Die maximale Informationstiefe erreicht man für

Messungen unter Normalemission ($\theta = 0^\circ$). λ_{eff} hängt sowohl von der kinetischen Energie als auch vom Emissionswinkel θ ab, was zur Tiefenprofilierung ausgenutzt werden kann. Dies kann also entweder durch Variation der Photonenenergie oder des Emissionswinkels geschehen. Letztere Möglichkeit ist in Abb. 2.3 (b) für ein Heterostruktursystem schematisch dargestellt. Je größer das gewählte θ ist, desto sensitiver ist die Messung auf die Ober- bzw. Grenzfläche.

Hier sei anzumerken, dass für größere Emissionswinkel ($\theta \geq 60^\circ$) der Anteil an elastisch gestreuten Elektronen deutlich zunimmt [23]. Für solche Messungen ist die Benutzung der sog. Abschwächungslänge anstatt der IMFP besser geeignet. Diese berücksichtigt auch den elastisch gestreuten Anteil. Ein geeigneter Ausdruck für die Abschwächungslänge findet sich zum Beispiel bei Cumpson *et al.* [23].

Mit Blick auf die anstehenden Untersuchungen von vergrabenen Schichten in Heterostruktursystemen kann man anhand der universellen Kurve in Abb. 2.3 (a) bereits die dafür geeigneten Photonenenergiebereiche identifizieren. Unter der Annahme, dass man hauptsächlich Valenzband und Rumpfniveaus mit Bindungsenergien von weniger als 1000 eV analysieren will und die zu untersuchenden Schichten mindestens 10 Å unter der Oberfläche vergraben sind, so erscheinen Photonenenergien zwischen 10 bis 200 eV aufgrund der viel zu kleinen λ_e nicht praktikabel. Dieser Bereich der Vakuumultraviolettstrahlung (VUV) wird hauptsächlich zur Messung der Valenzzustände und wegen der sehr guten Energie- und Impulsaufösung auch zur Messung der Bandstruktur an Oberflächensystemen eingesetzt. Erst im XPS-Regime oberhalb von 1000 eV (z.B. mit einer Al $K\alpha$ -Röntgenquelle, $h\nu = 1486.6$ eV) erreicht man einen Photonenenergiebereich, bei dem Untersuchungen an tiefer liegenden Schichten durchgeführt werden können.

Will man zusätzlich Informationen über die räumliche Verteilung in z -Richtung mittels Tiefenprofilierung erhalten, muss man zu deutlich höheren Photonenenergien in den HAXPES-Bereich oberhalb von 2 keV wechseln. Erst hier bekommt man durch Variation der Anregungsenergie und/oder des Emissionswinkels ausreichend große Änderungen von λ_e , um signifikante Änderungen im PES-Signal zu beobachten. Monochromatisiertes Röntgenlicht in diesem Energiebereich mit ausreichend hohem Photonenfluss wird mit passender Instrumentierung an verschiedenen Elektronspeicherringen zur Verfügung gestellt. Die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Messungen erfolgten bei BESSY II, Berlin oder PETRA III, DESY, Hamburg.

Das Regime der weichen Röntgenstrahlung zwischen 200 und 1000 eV bildet einen interessanten Übergangsbereich, bei dem λ_e gerade groß genug für Untersuchungen der Valenzbandzustände an der Grenzfläche der Heterostruktur ist. Zusätzlich erhält man bei diesen Photonenenergien aber auch noch eine ausreichend gute Impulsaufösung, sodass man mittels winkelaufgelöster Photoemission direkt Informationen über die Bandstruktur in der vergrabenen Schicht erhalten kann.

Untergrundkorrektur

Um quantitative Informationen aus einem Photoemissionsspektrum zu bekommen, werden mitunter verschiedene Korrekturen benötigt. Vor allem bei der Analyse von Rumpfniveaus und deren Intensitäten im XPS- und HAXPES-Bereich müssen die Spektren um den durch die inelastisch gestreuten Elektronen verursachten Untergrund (Sekundärelektronen) korrigiert werden. Eine hierfür geeignete Standardmethode, welche auch für die Analysen in dieser Arbeit eingesetzt wurde, entwickelte D. Shirley [27]. Die Methode beruht auf der Annahme, dass der Untergrund an einer bestimmten Energie E proportional zur Gesamtzahl aller Elektronen bei höheren Energien $E' > E$ ist. Das gemessene PES-Spektrum kann dann durch Faltung mit einer konstanten Verlustfunktion aus dem intrinsischen Photoemissionsspektrum berechnet werden. Die gemessene Intensität $I^{\text{mess}}(E)$ im Experiment setzt sich also aus der Intensität des Rumpfniveauspektrums $I(E)$ und dem Untergrundsignal zusammen. Mithilfe der in Gl. 2.22 gezeigten iterativen Prozedur kann $I^n(E)$ bestimmt werden, wobei das gemessene Spektrum $I^{\text{mess}}(E)$ als Startpunkt für das unbekannte intrinsische Spektrum benutzt wird [27]:

$$I^{(n+1)}(E) = I^{\text{mess}}(E) - I^n(\epsilon) \frac{\sum_{E' > E} I^{\text{mess}}(E')}{\sum_{E' > \epsilon} I^{\text{mess}}(E')}. \quad (2.22)$$

Dabei entspricht ϵ der Grenze der Untergrundkorrektur auf der Seite der niedrigeren kinetischen Energie. Im Normalfall reichen wenige Iterationsschritte ($n \approx 5$) bereits aus, um ein ausreichend gut konvergierendes Ergebnis zu erzielen.

Photoionisationswirkungsquerschnitte

Die Photoionisationswirkungsquerschnitte σ_{nl} geben die Wahrscheinlichkeit für die Ionisation eines Atoms durch ein Photon an. Sie hängen maßgeblich von der Energie des eintreffenden Lichts und dem Orbital ab, aus dem ionisiert wird. Der Zusammenhang mit weiteren Faktoren wie dem Orbital-abhängigen Asymmetrieparameter sollen im Folgenden kurz erläutert werden. Dies erfolgt sowohl für *unpolarisierte* Photonen, wie sie im Labor zur Verfügung stehen, als auch für *linear polarisiertes* Röntgenlicht, das bei HAXPES-Experimenten am Synchrotron (z.B. am Strahlrohr P09 bei PETRA III) benutzt wird. Eine ausführliche Beschreibung findet sich bei Trzhaskovskaya *et al.* [28] oder Yeh und Lindau [29] und in den darin genannten Referenzen. Darauf basiert auch die folgende kurze Einführung.

Die Winkelverteilung der Photoelektronen ist durch die elektrische Dipolnäherung beschrieben. Der differentielle Photoionisationswirkungsquerschnitt für *unpolarisierte* sowie *zirkular polarisierte* Photonen ist gegeben durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta) \right], \quad (2.23)$$

mit dem Energie- und Unterschalen-abhängigen Asymmetrieparameter β der Winkelverteilung der Photoelektronen, dem Legendre-Polynom 2. Ordnung $P_2(\cos \theta) = (3 \cos^2 \theta -$

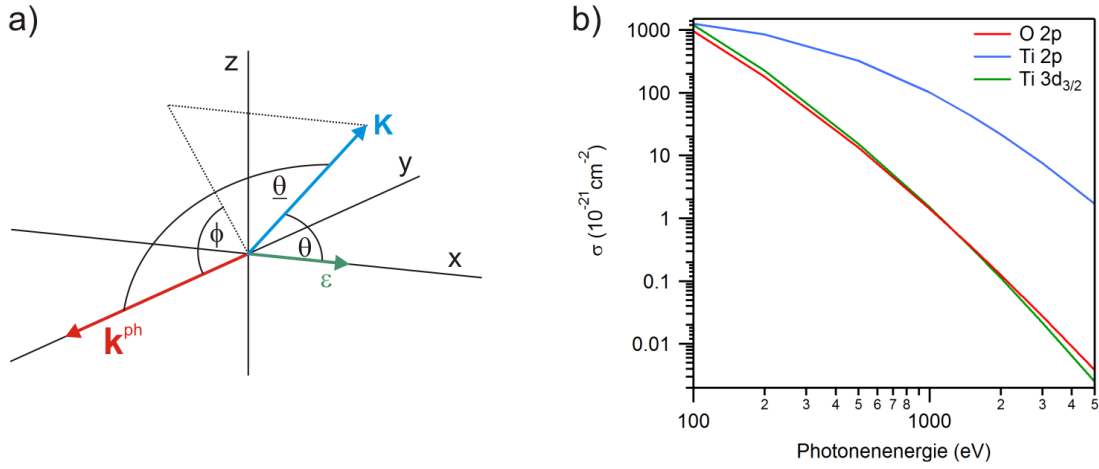


Abbildung 2.4: (a) Winkel und Vektoren zur Berechnung der Photoionisationswirkungsquerschnitte. \mathbf{k}^{ph} entspricht dem Photonenimpuls des eingestrahlteten Röntgenlichts, dessen Polarisationsrichtung durch ϵ angegeben ist, \mathbf{K} ist der Impuls des Photoelektrons, der im Fall von polarisierten Photonen unter dem Winkel θ bzgl. der Polarisationsrichtung ϵ bzw. im Fall von unpolarisierten Photonen unter dem Winkel θ bzgl. \mathbf{k}^{ph} detektiert wird. ϕ ist der Winkel zwischen \mathbf{k}^{ph} und der Projektion von \mathbf{K} auf die x-z-Ebene. (b) Atomare Photoionisationswirkungsquerschnitte verschiedener Zustände als Funktion der Photonenenergie (Werte aus Ref. [28]).

1)/2 und dem Winkel θ zwischen Photonenimpuls \mathbf{k}^{ph} und dem Impuls der Photoelektronen (\mathbf{K}) (siehe Abb. 2.4 (a)) [28]. Für eine bessere Beschreibung der Winkelverteilung von *unpolarisierten* sowie *zirkular polarisierten* Photonen führte Cooper folgenden Ausdruck ein, der zusätzlich zwei nicht-dipolare Parameter beinhaltet [30]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{2} P_2(\cos \theta) + \left(\frac{\gamma}{2} \sin^2 \theta + \delta \right) \cos \theta \right], \quad (2.24)$$

Die Winkelverteilung für *linear polarisierte* Photonen ist gegeben durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} \left[1 + \beta P_2(\cos \theta) + (\delta + \gamma \cos^2 \theta) \sin \theta \cos \phi \right], \quad (2.25)$$

mit dem Winkel ϕ zwischen \mathbf{k}^{ph} und der Projektion von \mathbf{K} auf die x-z-Ebene, sowie mit dem Winkel θ zwischen der Polarisationsrichtung der Photonen ϵ und \mathbf{K} (siehe Abb. 2.4 (a)).

Abbildung 2.4 (b) zeigt den Verlauf von σ_{nl} für verschiedene Orbitale (O 2p, Ti 2p, Ti 3d) als Funktion der Photonenenergie. Man erkennt, dass die σ_{nl} unabhängig vom Element und Orbital im HAXPES-Bereich um mehrere Größenordnungen kleiner sind als im Bereich weicher Röntgenstrahlung. Damit zeigt sich, dass der Zugewinn an Informationstiefe durch höhere Photonenenergien mit einer Reduzierung der gemessenen Intensität aufgrund der Wirkungsquerschnitte einhergeht. Kompensiert werden kann dies in gewissem Rahmen durch den Einsatz moderner Analysatoren und höheren Photonenfluss.

Dennoch ist gerade für die Untersuchung von Heterostrukturen mit den vergrabenen Schichten eine Abwägung bei Wahl der Photonenenergien nötig, um eine gute Balance zwischen ansteigender Informationstiefe und fallenden Wirkungsquerschnitten zu finden.

Alle in dieser Doktorarbeit relevanten Parameter sowie die nötigen (berechneten) atomaren Photoionisationswirkungsquerschnitte der O $2p$ und Ti $3d$ Zustände sind Ref. [28] entnommen und in Tab. A.1 bzw. Tab. A.2 im Anhang zusammengefasst.

Röntgenphotoemission bei streifendem Einfall

Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, kann die Abhängigkeit der gemessenen Intensität von der effektiven inelastischen mittleren freien Weglänge, λ_{eff} , ausgenutzt werden, um eine Tiefenprofilierung durchzuführen. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Eindringtiefe des Röntgenlichts sehr viel höher ist (Faktor 100), als die Ausdringtiefe der Photoelektronen, was bei „normaler“ Messgeometrie und den verwendeten Energien im HAXPES-Bereich (> 1 keV) auch erfüllt ist [21]. Geht man hin zu einer Geometrie, bei der der Röntgenstrahl streifend einfällt, erreicht man den Bereich der externen Totalreflexion. Hier kommt es zur Ausbildung einer evaneszenten Welle in das Material, deren Eindringtiefe $\lambda_{h\nu}$ auch kleiner als die inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen sein kann. Um dies im Hinblick auf die Tiefenprofilierung zu berücksichtigen, wird λ_{eff} aus Gl. 2.21 um einen zusätzlichen Term erweitert:

$$\frac{1}{\lambda_{\text{eff}}} = \frac{1}{\lambda_e \cos \theta} + \frac{1}{\lambda_{h\nu}}. \quad (2.26)$$

Bei der Methode der Röntgenphotoemission bei streifendem Einfall (*grazing incidence x-ray photoelectron spectroscopy*, GIXPES) nutzt man die Tatsache aus, dass die Stärke der exponentiellen Dämpfung der evaneszenten Welle vom Einfallswinkel des Röntgenlichts, ϕ , abhängt. Eine detaillierte Beschreibung der GIXPES-Methode findet sich zum Beispiel in Ref. [31] und [32] und den darin aufgeführten Referenzen. Im Folgenden wird nur auf die wichtigsten Grundlagen eingegangen.

Abbildung 2.5 (a) zeigt schematisch den Fall der Totalreflexion an einer Grenzschicht zwischen zwei Medien. Für die Tangentialkomponenten der Wellenvektoren im jeweiligen Medium gilt $k_{1,x} = k_{2,x}$. Aus der Energieerhaltung folgt der Zusammenhang zwischen den Beträgen der Wellenvektoren k_i und der Wellenlänge λ_0 im Vakuum [33]:

$$\frac{2\pi}{\lambda_0} = \frac{k_1}{n_1} = \frac{k_2}{n_2}, \quad (2.27)$$

wobei $n_{1,2} = 1 - \delta_{1,2} - i\beta_{1,2}$ der komplexe Brechungsindex des jeweiligen Materials ist. Dieser setzt sich aus einem Dispersionsanteil $1 - \delta$ und Absorptionsanteil $-i\beta$ zusammen. Ist der Wellenvektor \mathbf{k}_1 bekannt, so kann aus obigen Gleichungen die Komponente k_z im angrenzenden Medium berechnet werden. Im Fall der Totalreflexion wird k_z imaginär, somit ergibt sich für die Eindringtiefe der Photonen in Gl. 2.26 folgender Zusammenhang:

$$\lambda_{h\nu} = \frac{1}{2 \cdot \text{Im}(k_z)} \quad (2.28)$$

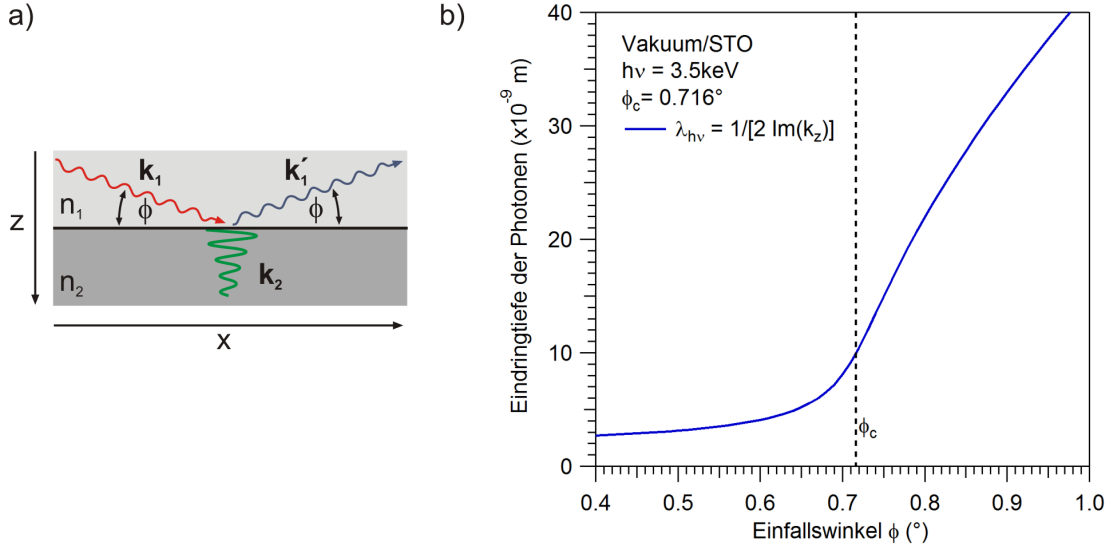


Abbildung 2.5: (a) Schematische Darstellung der externen Totalreflexion an der Grenzschicht zwischen zwei Medien mit eindringender evaneszenter Welle. (b) Die berechnete Eindringtiefe der Photonen als Funktion des Einfallswinkels ϕ nahe des kritischen Winkels ϕ_c für Totalreflexion im Fall eines Vakuu/STO-Systems bei einer Photonenenergie von 3.5 keV.

Für ein Vakuu/STO-System mit $n_{\text{Vak}} = 1$ und $n_{\text{STO}} = 1 - \delta_{\text{STO}} - i\beta_{\text{STO}}$ mit den Werten $\delta_{\text{STO}} = 8.89 \cdot 10^{-5}$ und $\beta_{\text{STO}} = 8.51 \cdot 10^{-6}$ bei einer Photonenenergie von 3.5 keV [32]) lässt sich damit $\lambda_{h\nu}$ für jeden Winkel ϕ berechnen. Der Verlauf von $\lambda_{h\nu}$ als Funktion von ϕ nahe des kritischen Winkels für die Totalreflexion, der in diesem System $\phi_c = \arccos(1 - \delta_{\text{STO}}) = 0.716^\circ$ beträgt, ist in Abb. 2.5 (b) dargestellt.

Ein großer Vorteil der Methode liegt im Intensitätsgewinn in der Nähe von ϕ_c , der sich darin begründet, dass aufgrund der Überlagerung von einfallender und reflektierter Welle die Feldstärke der transmittierten Welle die Summe aus den Feldstärken von einfallender und reflektierter Welle ist. Bei Totalreflexion ist somit die Intensität der evaneszenten Welle theoretisch viermal so hoch. Der experimentell beobachtete Intensitätsgewinn ist wegen der Absorption in der Oberfläche und Effekten wie Probenrauhigkeit jedoch etwas geringer.

Außerdem ist zu erwähnen, dass es sich bei den hier untersuchten Heterostrukturen wie LAO/STO um Schichtsysteme mit mehreren Grenzflächen handelt (Vakuu/LAO und LAO/STO). So kann es abhängig vom jeweiligen Brechungsindex an der Grenzfläche zwischen LAO und STO zur sog. frustrierten Totalreflexion kommen. Jedoch liegen die kritischen Winkel bei den hier verwendeten Photonenenergien und Materialien so dicht beieinander, dass der Unterschied einer nahezu parallel zur Grenzfläche laufenden und einer evaneszenten Welle vernachlässigbar ist.

2.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Photoemission ermöglicht die Untersuchung der besetzten Zustände, einen experimentellen Zugang zu den unbesetzten Zuständen bietet hingegen die Röntgenabsorptionsspektroskopie (*x-ray absorption spectroscopy*, XAS). Hierbei wird die Photonenenergie im Bereich einer Absorptionskante (z.B. L -Kante, $2p \rightarrow 3d$) durchgestimmt, so dass Elektronen aus dem Rumpfniveau in unbesetzte Zustände oberhalb des chemischen Potentials elementspezifisch angeregt werden.

Für diesen angeregten Zustand gibt es anschließend zwei mögliche Kanäle zu relaxieren. Zum einen kann das Elektron unter Aussendung eines Lichtquants in das ursprüngliche Rumpfniveau abregen. Experimentell erfasst man diesen Kanal durch Messung der Fluoreszenzausbeute (*fluorescence yield*, FY) mithilfe eines Fluoreszenzdetektors. Der Vorteil dieser Technik besteht vornehmlich in der erreichbaren Informationstiefe aufgrund der relativ großen Abschwächungslänge der Photonen von bis zu einigen 1000 Å [21]. Beeinträchtigt werden kann die Messung unter Umständen durch auftretende Selbstabsorption, d.h. der vielfachen Absorption und Emission von Photonen bis zum Erreichen der Probenoberfläche.

Der zweite Kanal zur Abregung erfolgt hauptsächlich durch Augerprozesse. Diese können durch Messung der totalen Elektronenausbeute (*total electron yield*, TEY), d.h. des Probenstroms, erfasst werden. Im Gegensatz zur Messung der FY ist diese Methode vergleichsweise oberflächensensitiv (≈ 100 Å), da ja die Informationstiefe durch die freie Weglänge der emittierten Elektronen gegeben ist. Außerdem können damit nur Systeme untersucht werden, die eine hinreichend hohe Leitfähigkeit aufweisen. Bei stark isolierenden Materialien ist der zu messende Probenstrom sehr klein, mitunter unterhalb der Messgrenze, sodass man in diesem Fall auf die Messung der FY zurückgreift.

Das gemessene Signal ist maßgeblich durch den material- und energieabhängigen Absorptionskoeffizient μ bestimmt. Dieser lässt sich mithilfe Fermis Goldener Regel folgendermaßen formulieren [34]:

$$\mu \propto \sum_{f,i} |\langle f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2 \delta(E_f^N - E_i^N - h\nu), \quad (2.29)$$

wobei hier aufgrund der verwendeten Anregungsenergien der Ti L -Kante (≈ 450 eV) die Dipolnäherung benutzt werden kann. Für die erlaubten Übergänge gelten die Dipolauswahlregeln für die Drehimpulsquantenzahl, $\Delta l = \pm 1$, die Magnetquantenzahl, $\Delta m = 0, \pm 1$, und die Spinquantenzahl, $\Delta m_s = 0$. Im Allgemeinen zeigen die z.B. an der L -Kante gemessenen XAS-Spektren nicht direkt die unbesetzte $3d$ -Zustandsdichte, vielmehr sind die Spektren geprägt von Multipletteffekten, die ihren Ursprung u.a. in zusätzlichen Kopplungsmechanismen wie Elektron-Elektron-Abstoßung und Spin-Bahn-Wechselwirkung haben.

2.3 Resonant verstärkte Prozesse

Die Absorption von Röntgenlicht kann bei bestimmten Photonenenergien an den element-spezifischen Kanten gezielt für resonant verstärkte Prozesse eingesetzt werden. Dabei benutzt man diese in erster Linie zur Verbesserung der Zählrate, was ja gerade im Hinblick auf die Untersuchung vergrabener Grenzflächen mit den damit verbundenen niedrigen Intensitäten von großem Vorteil ist. Vor allem aber sind sie elementspezifisch, da der XAS-Endzustand nun einem Zwischenzustand im Resonanzprozess entspricht. Im Rahmen der hier vorgestellten spektroskopischen Untersuchungen an den $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktursystemen kamen die resonante Photoemission sowie die resonante inelastische Röntgenstreuung (RIXS) an der Ti L -Kante ($2p \rightarrow 3d$) zum Einsatz. Der Unterschied beider Methoden liegt in ihren unterschiedlichen Endzuständen. Während erstere hier hauptsächlich zur Verstärkung der besetzten Ti-Valenzzustände an der Grenzfläche genutzt wird, ermöglicht letztere den Zugang zu niederenergetischen dd -Anregungen innerhalb des oktaedrischen TiO_6 -Kristallfeldes.

2.3.1 Resonante Photoemission

Wie man in den folgenden Kapiteln sehen wird, ist die spektroskopische Beobachtung von Valenzzuständen in vergrabenen Schichten, z.B. der Ti $3d$ -Zustände in der $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktur, mittels Photoemission aufgrund der sehr niedrigen Intensitäten äußerst schwierig. Abhilfe schafft hier die resonante Photoemission (ResPES), indem sie die resonante Verstärkung des Photoemissionssignals an der Ti L -Kante nutzt. Dazu stimmt man die Photonenenergie durch die Absorptionskante, wobei sich neben dem direkten Photoemissionskanal ein zweiter Kanal durch Emission eines Auger-Elektrons öffnet, wobei der resultierende Endzustand bei beiden Prozessen identisch ist. In Abb. 2.6 ist dies für die Anregung an der L -Kante eines Übergangmetalls skizziert. Mit n Elektronen in der $3d$ -Schale gilt dann für die beiden Prozesse:

$$2p^6 3d^n \rightarrow 2p^6 3d^{n-1} + \epsilon \quad (\text{direkte PES}), \quad (2.30)$$

$$2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1} \rightarrow 2p^6 3d^{n-1} + \epsilon \quad (\text{Auger-Zerfall}), \quad (2.31)$$

wobei ϵ das emittierte Photoelektron beschreibt. Der zweite Kanal beinhaltet eine Dipolanregung eines Elektrons von der $2p$ -Schale in das $3d$ -Orbital und einem anschließenden Auger-Zerfall, wodurch ein Elektron aus der $3d$ -Schale emittiert und die $2p$ -Schale wieder gefüllt wird. Die Wahrscheinlichkeitsamplituden beider Kanäle interferieren quantenmechanisch und führen so zu einer resonanten und elementspezifischen Verstärkung des spektralen Gewichts der $3d$ -Zustände [11]. Einen theoretische Ansatz, der erstmals den energieabhängigen Photostrom im Resonanzprozess hinreichend gut beschreibt, lieferte Fano [35]. In den hier durchgeführten Experimenten erfolgte die Aufnahme der ResPES-Spektren durch parallele Verschiebung der Photonenenergie zur kinetischen Energie des Analysator, also bei konstanter Bindungsenergie.

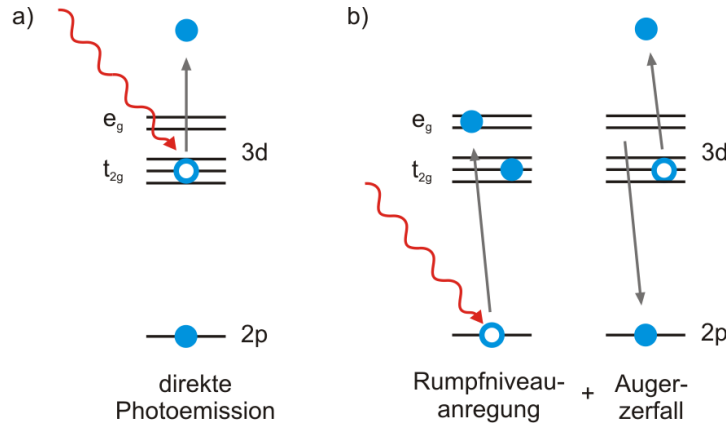


Abbildung 2.6: Graphische Darstellung der beiden Anregungskanäle, die in der resonanten Photoemission quantenmechanisch interferieren. Der Endzustand des direkten Photoemissionskanals (a) ist identisch mit dem Endzustand aus dem Auger-Zerfall (b).

Die hier vorgestellte Beschreibung des ResPES-Prozesses basiert auf einer atomaren Betrachtung der $3d$ -Elektronen. Für metallische (Bloch-artige) Elektronen in einem Festkörper reicht der oben beschriebene einfache Sachverhalt, wie er in Abb. 2.6 dargestellt ist, nicht aus. Denn aufgrund von Hybridisierung ist es nun benachbarten Atomen möglich, miteinander wechselzuwirken, was zu einem Übergang der diskreten Atomniveaus in breite Bänder führt. Dort kann während des ResPES-Prozesses ein Teil der Energie des eingestrahelten Photons bzw. des angeregten Elektrons in einem breiten Kontinuum von Anregungen zwischen besetzten und unbesetzten Bandzuständen gespeichert werden, was zu einem verzögerten Resonanzmaximum und einer Verbreiterung des Resonanzbereiches in der Energie führt. Experimentell konnte dieses Verhalten an Übergangsmetallen beobachtet werden [36].

2.3.2 Resonante inelastische Röntgenstreuung

Die resonante inelastische Röntgenstreuung (*resonant inelastic x-ray scattering*, RIXS) ist im Gegensatz zur ResPES ein zweistufiger Prozess. Durch Absorption eines Photons wird ein Elektron aus dem Grundzustand $|i\rangle$ in einen Zwischenzustand $|n\rangle$ angeregt. Die darauffolgende Abregung erfolgt dann strahlend durch Emission eines Photons. Der RIXS-Prozess an der L -Kante kann also beschrieben werden durch:

$$2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1} \rightarrow (2p^6 3d^n)^* + \gamma, \quad (2.32)$$

wobei das System nach der Emission des Photons γ in einem angeregten Zustand verbleiben kann. In einer alternativen Betrachtung kann man RIXS auch als einen Streuprozess verstehen, bei dem das einfallende Photon entweder elastisch oder inelastisch im Material gestreut wird. Aus dem Energie- und Impulsunterschied zwischen einfallendem und emittiertem Photon sind Rückschlüsse auf Anregungen und damit indirekt auf

die lokale Struktur möglich. Dabei gewährt die Methode Zugang zu verschiedenen Typen von Anregungen, wie Phononen, Magnonen, Spinonen sowie zu lokalen Anregungen im Kristallfeld (z.B. dd -Anregung). Letztere stehen in der hier vorliegenden Arbeit bei den Untersuchungen an oxidischen Heterostrukturen im Vordergrund. Eine ausführliche Darstellung der verschiedenen Teil-Prozesse für den expliziten Fall von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen mit d^0 - bzw. d^1 -Konfiguration erfolgt dann im entsprechenden Kapitel 4.2.2.

Beruhend auf der Theorie von Streuprozessen mit Röntgenlicht [37] ist die theoretische Beschreibung des gemessenen RIXS-Signals gegeben durch die Kramers-Heisenberg-Gleichung [38]:

$$I(\Omega, \omega) \propto \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle f|T|n\rangle \langle n|T|i\rangle}{E_i + \Omega - E_n - i\Gamma} \right|^2 \times \delta(E_i + \Omega - E_f - \omega). \quad (2.33)$$

Dabei beschreibt Ω die Energie des einfallenden und ω die des emittierten Photons, $|i\rangle$ ist der elektronische Grundzustand, $|n\rangle$ der Zwischenzustand nach der Absorption des einfallenden Photons, $|f\rangle$ der angeregte Endzustand und T der dazugehörige Wechselwirkungsoperator. Die Lebensdauer des Zwischenzustands ist durch Γ berücksichtigt.

2.4 Numerische Methoden - Dichtefunktionaltheorie

Numerische Methoden bieten den großen Vorteil, durch Rechnungen die elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers zu untersuchen und damit Vorhersagen für das Experiment machen zu können. Zudem bieten sie die Möglichkeit, experimentell gewonnene Daten durch Vergleich mit Ergebnissen aus den Rechnungen zu interpretieren. Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) hat sich hierbei als sehr mächtige Methode etabliert. Eigenschaften eines N -Elektronen-Systems wie zum Beispiel die Gesamtenergie können mithilfe der DFT berechnet werden, ohne dafür eine analytische Lösung für das N -Teilchen-Problem zu benötigen. Die Basisgröße, die in der DFT betrachtet wird, ist die Ladungsträgerdichte $n(\mathbf{r})$. Durch Anwendung des Variationsprinzips kann die Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ berechnet werden, aus der wiederum weitere Eigenschaften wie die schon erwähnte Gesamtenergie abgeleitet werden können. Die Grundlage für die DFT bilden dabei die Hohenberg-Kohn-Theoreme [39]:

- (i) Als Funktion der Ladungsträgerdichte kann ein Funktional der Energie $E[n(\mathbf{r})]$ definiert werden.
- (ii) Die exakte Grundzustandsdichte ist der globale Minimalwert des Funktionals $E[n(\mathbf{r})]$.

Mit anderen Worten, die Energie des Grundzustands ist ein Funktional der Grundzustandsdichte, $E_0 = E[n_0]$, für alle von n_0 abweichenden Ladungsträgerdichten ist die

Energie höher, $E[n \neq n_0] \geq E_0$, wobei stets die Teilchenanzahl $N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ erhalten sein muss.

Eine geeignete Näherung ist zum Beispiel die viel verwendete *local density approximation* (LDA). Hier wird als Ansatz für die Beschreibung $E[n(\mathbf{r})]$ ein lokal homogenes Elektronengas benutzt, was zur Darstellung des Grundzustands vieler Materialien schon ausreicht. Mit der erweiterten Näherung LDA+U können auch Einflüsse von kurzreichweitigen Elektron-Elektron-Wechselwirkungen durch Hinzufügen einer Coulomb-Energie U berücksichtigt werden. Eine weitere, häufig eingesetzte Näherung ist die *generalized gradient approximation* (GGA) [40]. Hier werden zusätzlich noch die Ableitungen der Ladungsträgerdichte zur Bestimmung von $E[n(\mathbf{r})]$ herangezogen.

Mit Blick auf die anstehenden Untersuchungen an Heterostruktursystemen, dabei insbesondere die Beschreibung des Potentials im LaAlO_3 -Film, sind einige Anpassungen für die Rechnungen nötig. Die DFT setzt periodische Randbedingungen für die Superzelle voraus, die für die Modellierung einer Grenzfläche sinnvoll angepasst werden muss. Dabei ist eine Möglichkeit, eine Superzelle mit zwei n -artigen Grenzflächen aus $(n + 1)$ LaO- und n AlO_2 -Lagen sowie $(m + 1)$ TiO_2 - und m SrO-Lagen aufzubauen (z.B. $(\text{STO})_{7.5}/(\text{LAO})_{7.5}$, [41]). In dieser Multilagenstruktur wird automatisch ein zusätzliches Elektron durch die ungleiche Anzahl an Unterlagen eingebracht. Soll eine Heterostruktur mit einer freien Oberfläche modelliert werden, wird eine ausreichend dicke Vakuumschicht in die Superzelle eingebaut. Dabei muss die Superzelle zur Erfüllung der periodischen Randbedingungen so angepasst werden, dass die Vakuumschicht feldfrei ist. Dies erreicht man zum Beispiel durch das Einführen einer Spiegelebene (siehe z.B. in Ref. [42]).

3 Die $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktur

Die Herstellung von Heterostrukturen ermöglicht die Ausbildung von neuen Phasen an der Grenzfläche und damit die Entwicklung von Systemen mit völlig neuartigen Funktionalitäten. Ein Paradebeispiel hierfür ist das $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktursystem. Ohtomo und Hwang konnten 2004 erstmals zeigen, dass sich an der Grenzfläche zwischen den Bandisolatoren LaAlO_3 (LAO) und SrTiO_3 (STO) ein zweidimensionales Elektronensystem (2DES) mit einer sehr hohen Mobilität von mehr als $10000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ausbildet [4]. Entscheidend für die Leitfähigkeit der Grenzfläche ist dabei die Terminierung des (001)-orientierten STO-Substrats: Nur im Fall einer TiO_2 -terminierten Substratoberfläche kann nach dem Aufwachsen des LAO-Films durch Transportmessungen eine n -artige Leitfähigkeit an der Grenzfläche nachgewiesen werden. Bei einer SrO -terminierten Substratoberfläche, bei der man eine p -artige Grenzfläche erwartet, findet man jedoch stets isolierendes Verhalten vor.

Die Beobachtung dieser außergewöhnlichen Eigenschaften an der LAO/STO-Grenzfläche führten in der letzten Dekade zu zahlreichen experimentellen sowie theoretischen Studien, die weitere faszinierende, aber auch teilweise kontroverse Ergebnisse lieferten, v.a. hinsichtlich des Ursprungs und Grundzustandes des 2DES. Die nun folgenden Abschnitte geben eine kurze Einführung in die LAO/STO-Heterostruktur, beginnend mit der Vorstellung der beiden Ausgangskomponenten sowie einer Beschreibung des Herstellungsprozesses. Anschließend folgt ein Überblick über die aktuellen Forschungsergebnisse, aus denen sich die Fragestellungen ergeben, die gegenwärtig rund um das LAO/STO-Heterostruktursystem diskutiert werden.

3.1 Physikalische Eigenschaften der Ausgangsmaterialien

Sowohl LAO als auch STO kristallisieren in der Perowskit-Struktur, deren ABO_3 -Einheitszelle (EZ) aus zwei verschiedenen Kationen A und B und drei Sauerstoffatomen als Anionen zusammengesetzt ist. Wie in Abb. 3.1 (a) gezeigt ist, sitzt das A -Kation jeweils an den Ecken, während das B -Kation im Zentrum positioniert ist. Die Sauerstoffatome sind oktaedrisch um das B -Kation koordiniert. Im Allgemeinen sind die Gitterkonstanten von oxidischen Perowskiten mit 3.7 \AA bis 4.2 \AA sehr ähnlich. Für LAO und STO betragen

die Gitterkonstanten im Volumen bei Raumtemperatur 3.789 Å bzw. 3.905 Å. Die Abweichung von nur $\approx 3\%$ erlaubt ein epitaktisches Wachstum von LAO auf STO, wobei das LAO unter geringer Verspannung bis zu einer Schichtdicke von 25 EZ mit der Gitterkonstante von STO aufwächst. Oberhalb dieser Schichtdicke relaxiert der LAO-Film, dabei treten Versetzungen und sogar Mikrorisse auf der LAO-Oberfläche auf [43].

Betrachtet man die Perowskitstruktur in (001)-Richtung, so kann man sie auch als eine Abfolge von AO- und BO_2 -Lagen auffassen. Während die gesamte Einheitszelle stets ladungsneutral ist, sind diese Teillagen, abhängig von den eingebauten Kationen, entweder neutral oder weisen eine Nettoladung und damit ein Dipolmoment in (001)-Richtung auf. So sind im STO die beiden Teillagen $(\text{Sr}^{2+}\text{O}^{2-})^0$ und $(\text{Ti}^{4+}\text{O}_2^{2-})^0$ elektronisch neutral. Nach Tasker, der die Materialien mit Blick auf die auftretenden Dipolmomente klassifiziert [44], handelt es sich somit um eine Struktur der Klasse 1. Im LAO hingegen weisen die Teilschichten im ionischen Bild eine Nettoladung von +1 für die $(\text{La}^{3+}\text{O}^{2-})^+$ -Lage und -1 für die $(\text{Al}^{3+}\text{O}_2^{2-})^-$ -Lage auf, was bei Tasker einer polaren Struktur der Klasse 3 entspricht.

Im Hinblick auf ihre elektronische Struktur sind beide Materialien Bandisolatoren mit einer optischen Bandlücke von 5.6 eV für LAO [45] bzw. 3.2 bis 3.4 eV für STO [46, 47]. Die dielektrischen Konstanten sind mit 24 für LAO [48] und 300 für STO [49] bei Raumtemperatur bei beiden Materialien relativ groß, wodurch beide Komponenten hinsichtlich technischer Anwendungen im Bereich der Fertigung von Feldeffekttransistoren als mögliche Alternativen zum SiO_2 , das zur Isolierung des Gate-Kontakts dient, interessant sind [50]. Die dielektrische Funktion des paraelektrischen STO ist zudem stark temperatur- und feldabhängig. So steigt die dielektrische Konstante bei sehr niedrigen Temperaturen auf über 20000 (Ref. [51]). Dabei bleibt der paraelektrische Zustand erhalten. Bei $T \approx 105$ K tritt außerdem ein ferroelastischer Übergang auf [52, 53].

Bei ausreichend hoher n -Dotierung mit Lanthan oder Niob kann STO mit $3d^0$ -Konfiguration durch die Änderung der Titan-Valenz nach Ti^{3+} in einen metallischen Zustand mit anteiliger $3d^1$ -Konfiguration gebracht werden. Außerdem wurde im Fall von Niobdotiertem STO eine supraleitende Phase unterhalb von $T = 300$ mK beobachtet [57]. Sauerstofffehlstellen (O_{vac}) im STO können ebenfalls als Elektronendonatoren wirken [58]. Neuere Studien mittels winkelaufgelöster Photoemission konnten die Existenz eines zweidimensionalen Elektronengases an einer gebrochenen STO-Oberfläche nachweisen [56, 59]. Die Ursache hierfür ist noch nicht vollständig verstanden. Eine der Studien findet Hinweise auf die Dotierung durch das Röntgenlicht durch lichtinduzierte Erzeugung von O_{vac} [59].

Die n -Dotierung führt zu einer Besetzung der ansonst unbesetzten Ti $3d$ -Zustände. Diese sind aufgrund der oktaedrischen Verzerrung im Kristallfeld durch die umgebenden Sauerstoffatome energetisch nicht mehr entartet, sondern bilden die energetisch abgesenkten t_{2g} -Orbitale (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) und die energetisch erhöhten e_g -Orbitale ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) (siehe Abb. 3.1 (b)). Elektronen, die die jeweiligen t_{2g} -Orbitale besetzen, koppeln hauptsächlich an identische Orbitale der nächsten Titanatome über die p -Orbitale der benachbarten Sauerstoffatome. Aufgrund der räumlichen Ausrichtung dieser Orbitale gibt

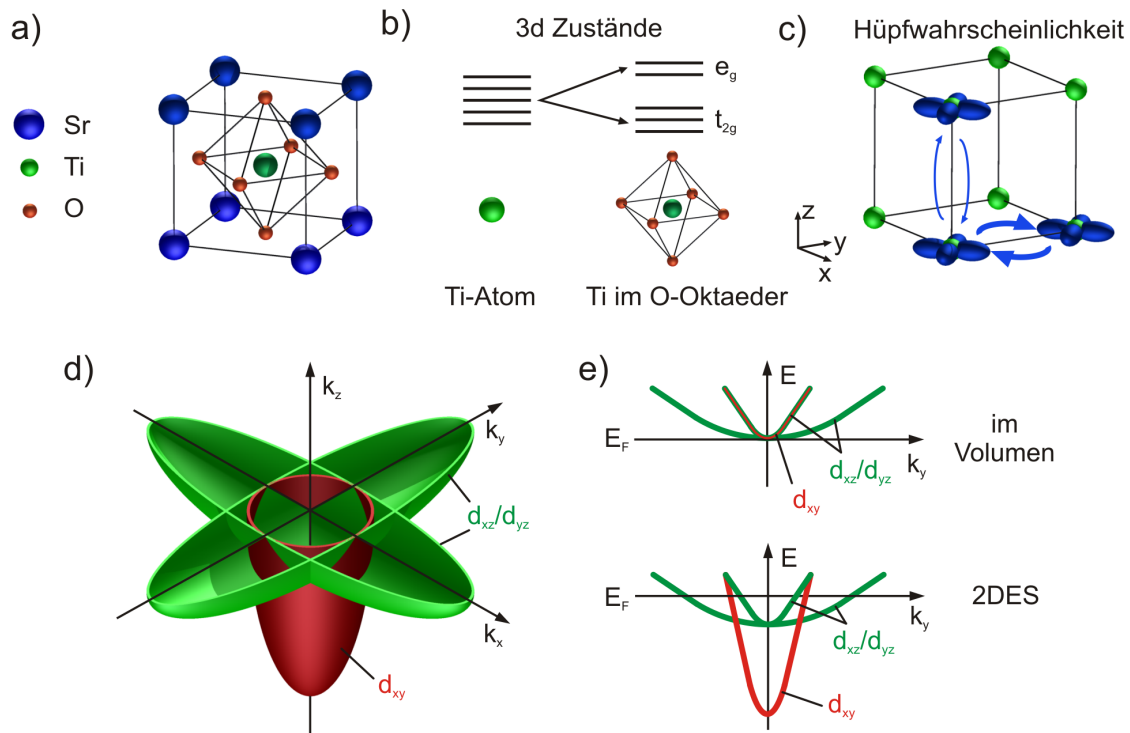


Abbildung 3.1: (a) Die Perowskit-Einheitszelle von STO. (b) Die elektronische Struktur der Ti 3d-Zustände am Ti-Atom und in STO: Aufgrund der Kristallfeldaufspaltung ist die Entartung der Ti 3d-Energieniveaus aufgehoben. (c) Die Wahrscheinlichkeit für das Hüpfen zwischen den d_{xy} -Orbitalen ist in der x - y -Ebene relativ zum Hüpfen senkrecht dazu deutlich erhöht (Abb. nach Ref. [54]). (d) Die skizzierte Fermi-Fläche von STO in der k_x - k_y -Ebene (nach Ref. [55]), sowie in (e) die ebenfalls schematisch dargestellte Bandstruktur nahe E_F entlang der k_y -Richtung für STO im Volumen (oben) und im Fall eines 2DES an der STO-Oberfläche (unten). Hier ist das d_{xy} -Orbital energetisch abgesenkt (Abb. nach Ref. [56]).

es jedoch eine bevorzugte Ebene, in der die Hüpfmatrixelemente besonders groß sind. So ist zum Beispiel das Hüpfen von Elektronen, die das d_{xy} -Orbital besetzen, in der x - y -Ebene sehr viel stärker (leichte effektive Masse), da in dieser Ebene die d_{xy} -Orbitale zueinander ausgerichtet sind (siehe Abb.3.1 (c)). Dagegen ist die Wahrscheinlichkeit für ein Hüpfen senkrecht zu dieser Ebene deutlich geringer, die Elektronen besitzen in diese Richtung eine schwere effektive Masse.

In der dazugehörigen Fermi-Fläche ergeben sich drei „Zigarren“-förmige Strukturen, wobei sich das d_{xy} -Orbital entlang der k_z -Richtung und die $d_{xz/yz}$ -Orbitale entlang der k_x - bzw. k_y -Richtung erstrecken. Die Projektion der Fermi-Fläche auf die k_x - k_y -Ebene ist schematisch in Abb. 3.1 (d) zu sehen. Entsprechend finden sich in der Energie-Impuls-Beziehung entlang der k_y -Richtung zwei leichte und ein schweres Band, die von den d_{xy} - und d_{yz} -Orbitalen bzw. vom d_{xz} -Orbital stammen (siehe Abb. 3.1 (e)). Kommt es zur Ausbildung eines zweidimensionalen Elektronengases, z.B. an der Oberfläche, ist

das d_{xy} -Orbital gegenüber den anderen beiden Orbitalen energetisch abgesenkt (siehe Abb. 3.1 (e) unten) [56].

3.2 Probenherstellung

Zur Herstellung von oxidischen Heterostrukturen und Übergittern werden überwiegend zwei verschiedene Verfahren eingesetzt, die beide auf der Methode der physikalischen Gasphasenabscheidung beruhen. Weit verbreitet ist zum einen die gepulste Laserablation (*pulsed laser deposition*, PLD). Dabei wird in einer Vakuumkammer das Ausgangsmaterial der zu wachsenden Komponente (hier LAO) mithilfe eines gepulsten Lasers verdampft. Das so erzeugte Plasma scheidet sich auf dem nahe montierten Substrat ab. Das Filmwachstum wird *in situ* mittels der Methode der Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (*reflection high-energy electron diffraction*, RHEED) überwacht. Durch den eingestellten Sauerstoffpartialdruck lässt sich zum einen Einfluss auf die Sauerstoffkonzentration im Film und die Wachstumskinetik nehmen, zum anderen kann schon während des Wachstums der Entstehung von Sauerstofffehlstellen im Substrat vorgebeugt werden. Ohtomo und Hwang nutzten das PLD-Verfahren zur Herstellung der ersten LAO/STO-Heterostrukturen [4].

Alle der im Rahmen der Dissertation untersuchten Proben wurden mittels PLD-Verfahren hergestellt, wobei die meisten von der Arbeitsgruppe um Prof. J. Mannhart an der Universität Augsburg bzw. am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, gewachsen wurden. Als Substrat wurde dabei ausschließlich (001)-orientiertes STO mit einer TiO_2 -terminierten Oberfläche verwendet, das, wie bereits erwähnt, zu einer n -artigen Grenzfläche führt. Die Oberflächenterminierung wird vorab *ex situ* durch Hydroxilierung der Oberfläche in einem Wasserbad für 30 min, Entfernen der gebildeten Sr-Hydroxid-Komplexen durch Ätzen des STO-Substrats in verdünnter HF-Lösung und abschließendem Glühen in Sauerstoffatmosphäre erzeugt [60, 61]. Das eigentliche Wachstum des LAO-Films erfolgt bei einer Substrattemperatur von 780°C und einem Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-4} mbar. Ein wichtiger Schritt, der die in Augsburg hergestellten LAO/STO-Proben von anderen LAO/STO-Heterostrukturen unterscheidet, ist die *Sauerstoffnachbehandlung* der Proben direkt nach dem Wachstum. Dabei wird die Probentemperatur in der Abkühlphase bei 600°C für ca. 1h gehalten. Der Sauerstoffpartialdruck wird in diesem Zeitraum auf 400 mbar eingestellt. Anschließend lässt man die Probe bei unverändertem Sauerstoffpartialdruck bis auf Raumtemperatur abkühlen. Damit sollen mögliche Sauerstofffehlstellen, die während des Wachstums im LAO und vor allem im STO entstanden sind, ausgeheilt werden. Eine detaillierte Beschreibung des Wachstumsprozesses findet sich u.a. in Ref. [5, 43].

Das andere Verfahren, das zur Herstellung von LAO/STO-Heterostrukturen verwendet wird, ist die Molekularstrahlepitaxie (*molecular beam epitaxy*, MBE). Hierbei werden die einzelnen Elemente in Effusionszellen verdampft und erreichen als Molekularstrahl das Substrat. Das MBE-Verfahren unterscheidet sich gegenüber dem Wachstum mittels

PLD-Verfahren zum einen dadurch, dass die Teilchen im Molekularstrahl im Vergleich zum Plasma beim PLD-Verfahren eine deutlich geringere kinetische Energie besitzen. Das kann den Einbau von Filmmaterial in das Substrat und Sputter-Prozesse verringern. Außerdem erlaubt die Methode eine gezielte und zudem fein justierbare Änderung der Stöchiometrie des LAO-Films. So konnte u.a. gezeigt werden, dass sich das leitfähige 2DES nur unterhalb eines La/Al-Missverhältnisses von 0.97 ausbildet [62].

3.3 Das zweidimensionale Elektronensystem

Der experimentelle Nachweis eines zweidimensionalen Elektronensystems an der Grenzfläche von LAO/STO bildete die Grundlage für eine ganze Reihe an Untersuchungen. Trotz dieser experimentellen sowie theoretischen Studien ist jedoch zum Beispiel die physikalische Ursache für das 2DES bis jetzt noch immer nicht geklärt. Auch zeigen sich neben der bereits angesprochenen hohen Mobilität eine Vielzahl weiterer interessanter Eigenschaften, wie der Nachweis des Auftretens einer kritischen Schichtdicke oder die Koexistenz von unterschiedlichen Grundzuständen innerhalb derselben Probe, deren mikroskopische Ursachen nicht vollständig verstanden sind. Die folgenden Abschnitte geben einen kurzen Überblick über die bisherigen Resultate.

3.3.1 Physikalischer Ursprung des Elektronensystems

Der Mechanismus, der maßgeblich zur Ausbildung des 2DES an der Grenzfläche führt, ist noch immer sehr umstritten. Verschiedene Ursachen werden diskutiert, wobei diese grob in zwei Kategorien aufgeteilt werden können. Dabei kann einmal ein intrinsischer Mechanismus, welcher weitestgehend unabhängig von den gewählten Wachstumsparametern ist, das 2DES ausbilden, zum anderen könnten auch extrinsische Effekte zu einer leitfähigen Grenzfläche führen.

Ein intrinsischer und sehr spannender Mechanismus ist die *elektronische Rekonstruktion*. Dabei spielt der im vorherigen Abschnitt angesprochene polare Charakter des LAO-Films eine entscheidende Rolle. Im ionischen Bild besitzen die LaO- und AlO₂-Teilschichten eine Nettoladung von +1 bzw. -1. Wie in Abb. 3.2 (a) zu sehen ist, führt diese in z -Richtung alternierende Ladung ρ zu einem elektrischen Feld E zwischen den jeweiligen Teilschichten und damit zu einem mit der LAO-Schichtdicke anwachsenden, elektrostatischen Potential V innerhalb des Films. Für den Grenzfall eines unendlich dicken LAO-Films würde das Potential also gegen unendlich divergieren, was allgemein als *polare Katastrophe* bezeichnet wird [63, 64].

Die Potentialdifferenz zwischen Grenzfläche und Oberfläche ist energetisch äußerst ungünstig, was das System dazu drängt, in geeigneter Weise zu rekonstruieren. Im Fall der elektronischen Rekonstruktion geschieht dies durch den Transfer von 0.5 Elektronen pro zweidimensionaler EZ an die Grenzfläche (siehe Abb. 3.2 (b)). Damit wird der divergierende Potentialgradient minimiert und das Potential oszilliert um einen konstan-

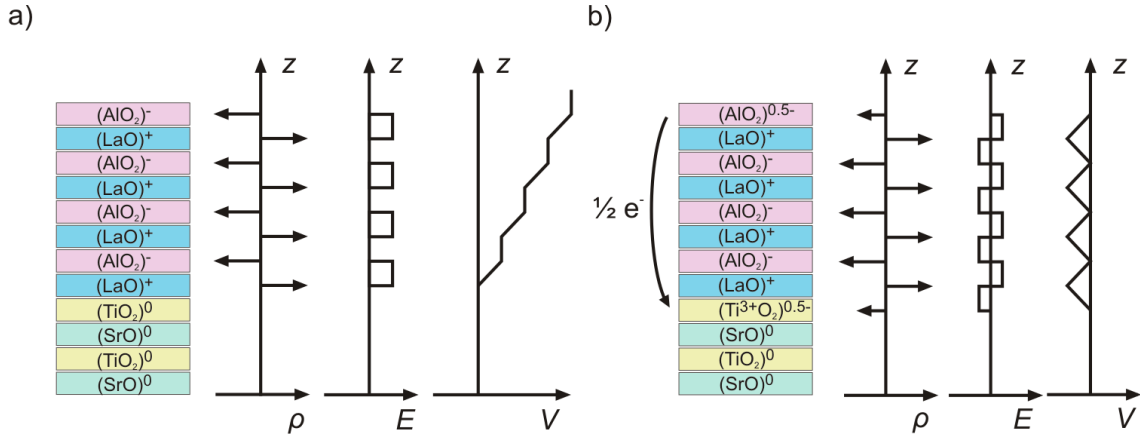


Abbildung 3.2: Mechanismus der elektronischen Rekonstruktion. (a) Ohne Rekonstruktion steigt das Potential monoton mit der LAO-Schichtdicke an. (b) Im rekonstruierten Fall werden $0.5e^-$ von der Oberfläche zur Grenzfläche transferiert. Dadurch wird der Potentialgradient minimiert. Das Potential oszilliert um einen konstanten Wert.

ten Wert. Energetisch noch günstiger ist die Ausbildung von weiteren Dipolen an der Grenzschicht, die zu einem mittleren Potential von Null führt [64, 65]. Die transferierten Elektronen besetzen die unbesetzten Ti $3d$ -Zustände der ersten Lagen im STO. Theoretische Studien mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) unterstützen das Szenario der elektronischen Rekonstruktion als mögliche Ursache für das 2DES. So zeigen *ab-initio* Berechnungen der lagen aufgelösten Zustandsdichte ebenfalls einen Potentialgradienten im LAO hin zur Oberfläche sowie eine Besetzung der Ti $3d$ -Zustände [41, 42, 66–68]. Bei einer Gitterkonstante von 3.905 \AA entsprechen $0.5 e^-$ pro zweidimensionaler EZ einer zweidimensionalen Ladungsträgerdichte von $\approx 3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Dieser Wert ist jedoch um eine Größenordnung höher als die in den Transportmessungen experimentell gefundenen Werte [5].

Anzumerken ist, dass nur Heterostrukturen auf TiO_2 -terminiertem Substrat mit einer n -artigen Grenzfläche leitfähig werden. Zwar würde man für eine SrO-Terminierung (p -artige Grenzfläche) aufgrund des Potentialgradienten (mit umgekehrtem Vorzeichen) Lochleitung an der Grenzfläche und eine elektronisch leitfähige Oberfläche erwarten, jedoch kann man experimentell keine Leitfähigkeit an solchen p -artigen Grenzflächen feststellen [63]. Eine mögliche Erklärung geben neuere DFT-basierte Rechnungen, die für den Fall der p -artigen Grenzfläche Hinweise auf mögliche Lokalisierung der Elektronen durch Defektzustände finden [69].

Aufgrund von Ergebnissen aus ersten Photoemissionsmessungen an LAO/STO wird auch das Auftreten einer Bandverbiegung in den ersten Lagen des STO hin zur Grenzfläche als ein weiterer intrinsischer Effekt diskutiert [70]. Dieser Mechanismus beruht darauf, dass sich bei Kontakt zweier Halbleiter mit unterschiedlicher Bandlücke das Fermi-Niveau anpasst, was wiederum zu einer Verbiegung der grenzflächennahen Valenz- und Leitungsbänder im Bereich der sogenannten Raumladungszonen führt. Bei geeigneter

ter Wahl von Material und Dotierung kann das Leitungsband des einen Materials, das im Volumen oberhalb vom Fermi-Niveau liegt, aufgrund der Banddiskontinuität direkt an der Grenzfläche unter das Fermi-Niveau gebogen werden, sodass es besetzt werden kann. So entsteht ein räumlich begrenzter Quantentrog nahe der Grenzfläche. Dies wird z.B. bei klassischen Halbleiter-Heterostrukturen ausgenutzt, um Transistoren mit hoher Elektronenmobilität (*high-electron-mobility transistor*, HEMT) herzustellen [71, 72].

Neben den genannten intrinsischen Effekten könnten im LAO/STO-Heterostruktur-system auch extrinsische Effekte eine maßgebliche Rolle spielen. So wurde eine starke Abhängigkeit des gemessenen Widerstandes von den Parametern während des Filmwachstums, v.a. vom Sauerstoffpartialdruck beobachtet [73]. Dies legt nahe, dass für die Entstehung des 2DES möglicherweise Sauerstofffehlstellen (O_{vac}) im STO an der Grenzfläche die zusätzlichen Ladungsträger zur Verfügung stellen [58].

Als ein anderer, ebenfalls extrinsischer Effekt wird eine Vermischung bzw. Interdiffusion der Kationen an der Grenzfläche in Betracht gezogen, der vor allem während des Wachstums auftreten kann [74–77]. Dabei diffundieren Al/La Atome ins Substrat bzw. Sr/Ti Atome in den Film. Experimentell wurde eine solche Interdiffusion bei Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie [63] sowie oberflächensensitiver Röntgenbeugung [75] beobachtet. Gerade die Dotierung der ersten STO-Lagen mit Lanthan könnte zur Ausbildung einer $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Schicht an der Grenzfläche führen, die für weite Bereiche von x metallisch ist [75].

3.3.2 Kritische Schichtdicke

Bei den ersten Experimenten von Ohtomo und Hwang wurde lediglich die Existenz eines metallischen 2DES in Proben mit LAO-Schichtdicken von 60 bzw. 200 EZ nachgewiesen [4]. Erst die Versuche von der Arbeitsgruppe um J. Mannhart aus Augsburg zeigten mittels Transportmessungen, dass sich erst ab einer kritischen Schichtdicke von mehr als drei EZ LAO die leitfähige Schicht ausbildet [5]. Wie in Abb. 3.3 zu sehen ist, steigt die bei Raumtemperatur gemessene zweidimensionale Ladungsträgerdichte $n_{2\text{D}}$ bei einer LAO-Schichtdicke von vier EZ auf $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ sprunghaft an und bleibt für größere Schichtdicken nahezu konstant. Temperaturabhängige Widerstandsmessungen bestätigen den metallischen Charakter für alle Proben oberhalb dieser kritischen Schichtdicke [5].

Das Modell der elektronischen Rekonstruktion, wie es im vorherigen Abschnitt erläutert wurde, ist in der Lage, eine mit der Beobachtung einer kritischen Schichtdicke konsistente Erklärung zu liefern. *Ab initio* Rechnungen mittels DFT zeigen in der lagen-aufgelösten Zustandsdichte, dass sich die LAO-Valenzbandkante aufgrund des polaren Feldes innerhalb des Films mit zunehmender LAO-Schichtdicke immer mehr hin zum chemischen Potential verschiebt, bis sie bei einer kritischen Schichtdicke das chemische Potential kreuzt. Die Elektronen aus den geleerten Zuständen am Valenzbandmaximum werden an die Grenzfläche transferiert und besetzen die sonst unbesetzten Ti $3d$ -Zustände. Die in den Rechnungen gefundenen kritischen Schichtdicken sind dabei

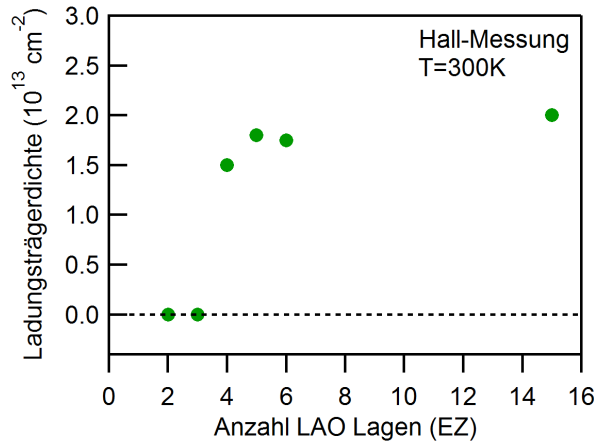


Abbildung 3.3: Aus Hall-Messungen bestimmte zweidimensionale Ladungsträgerdichte als Funktion der LAO-Filmdicke. Bei einer kritischen Anzahl von vier EZ LAO steigt die Ladungsträgerdichte sprunghaft an und bleibt für größere Filmdicken nahezu konstant (Daten aus Ref. [5]).

weitgehend im Einklang mit den experimentellen Werten [42, 67, 68].

Im Hinblick auf zukünftige technische Anwendungen kann eine sehr interessante Beobachtung an Proben gemacht werden, die mit drei EZ LAO-Filmdicke knapp unterhalb der kritischen Schichtdicke liegen. Es konnte gezeigt werden, dass die Grenzfläche durch Anlegen einer äußeren Spannung (Gate-Spannung) leitfähig wird und nach Abschalten bzw. Umpolen der äußeren Spannung wieder in den isolierenden Zustand übergeht [5], vergleichbar mit einem Feldeffekttransistor (FET). Begünstigt wird dies auch durch die relativ hohen dielektrischen Konstanten bei Raumtemperatur (siehe Abschnitt 3.1). Die ersten Versuche wurden mithilfe eines Kontakts auf der Rückseite der Probe durchgeführt. Diese Kontaktierung benötigt zum Schalten des 2DES noch Gate-Spannungen von mehreren 10 bis 100V. Mit lithographischen Methoden [78–81] ist es möglich, durch Kombination verschiedener oxidischer Materialien Oxid-basierte FETs mit Kontakten auf der Oberfläche herzustellen, was zu einer Reduzierung der nötigen Gate-Spannungen auf die üblichen wenigen Volt führt. So konnten bereits erste komplexe Schaltungen, wie z.B. ein Ringoszillator, der als Paradebeispiel im Bereich der Halbleitertechnik gilt, lithographisch hergestellt werden [81].

3.3.3 Grundzustand des Elektronensystems

Eine der wichtigsten Fragestellungen ist die nach dem Grundzustand des 2DES. Hier wurden abhängig von den Parametern während der Probenherstellung, allen voran dem Sauerstoffpartialdruck, sehr unterschiedliche experimentelle Beobachtungen gemacht.

LAO/STO-Heterostrukturen, die nach dem Wachstum einer Sauerstoffnachbehandlung unterzogen werden, zeigen für Proben oberhalb der kritischen LAO-Schichtdicke eine supraleitende Phase unterhalb einer kritischen Temperatur von $\approx 200 \text{ mK}$, erst-

mals nachgewiesen an den Proben der Augsburger Arbeitsgruppe [82]. Das beobachtete Widerstandsverhalten in der Nähe des Phasenübergangs ist konsistent mit dem Bezinskii–Kosterlitz–Thouless (BKT)-Übergang, der die Natur eines zweidimensionalen supraleitenden Gases beschreibt. Experimentell konnte so die Ausdehnung des 2DES bei tiefen Temperaturen zu ≈ 10 nm abgeschätzt werden [82, 83]. Der zweidimensionale Charakter wird durch eine ausgeprägte Anisotropie des kritischen Magnetfeldes für Felder parallel und senkrecht zum 2DES bestätigt. Im Gegensatz zu reinem STO, bei dem man in der supraleitenden Phase von einem BCS-artigen Kopplungsmechanismus über Phononen ausgeht [84, 85], wird im Fall der LAO/STO-Heterostruktur eher eine unkonventionelle Art der Supraleitung diskutiert, bei der die Spin-Bahn-Wechselwirkung eine entscheidende Rolle spielt [54, 86, 87], untermauert durch die beobachtete Anisotropie im Magnetfeld. Im Rahmen von Feldeffektexperimenten konnte außerdem gezeigt werden, dass sich die Eigenschaften der supraleitenden Phase durch eine äußere Spannung beeinflussen lassen [88, 89].

Neuere Messungen mithilfe einer supraleitenden Quanteninterferenzeinheit (*superconducting quantum interference device*, SQUID) an LAO/STO konnten eine ausgeprägte räumliche Inhomogenität der supraleitenden Bereiche parallel zur Grenzfläche nachweisen [6]. Dies ist insofern äußerst interessant, als in den anderen Bereichen derselben Probe Zonen (*patches*) gefunden wurden, deren Grundzustand einer ferromagnetischen Phase zugeordnet werden kann. Die Koexistenz beider Phasen innerhalb derselben Probe wurde auch durch magnetische Drehmomentmessungen [7] sowie hysteretische Magnetowiderstandsmessungen [90] bestätigt. Erste Anzeichen für einen magnetischen Grundzustand wurden bereits früher an LAO/STO-Proben gefunden, die bei sehr hohen Sauerstoffpartialdrücken gewachsen wurden [73]. Dabei wurde die beobachtete logarithmische Divergenz in der Widerstandsmessung als Kondo-artiges Widerstandsverhalten interpretiert. Das erstaunliche an der ferromagnetischen Phase ist, dass sie erst oberhalb einer kritischen Schichtdicke von 3 EZ, also sehr nah an der kritischen LAO-Schichtdicke für die Leitfähigkeit und des supraleitenden Zustandes (4 EZ), auftritt [91]. Das lässt vermuten, dass auch der Ferromagnetismus eine intrinsische Eigenschaft der Ti^{3+} -Zustände an der Grenzfläche ist. Aktuelle Messungen des Zirkulardichroismus lieferten diesbezüglich auch erste spektroskopische Hinweise [92]. Außerdem wird dies durch theoretische Studien gestützt, die als Ursache eine Stoner-artige Instabilität der anteilig lokalisierten d_{xy} -Zustände verantwortlich macht [93]. Die Abhängigkeit der ferromagnetischen Phase von Wachstumsparametern [7, 73] sowie die scheinbar zufällige räumliche Verteilung der ferromagnetischen Zonen [6, 91] deuten möglicherweise aber auch auf eine extrinsische Ursache hin. Wie auch theoretische Berechnungen mittels DFT [94] bestätigen, könnten O_{vac} an der Grenzfläche zur Ausbildung von lokalen Momenten an den benachbarten Ti-Atomen führen. Neuere DFT-Rechnungen finden auch Hinweise darauf, dass die lokalen magnetischen Momente auf Ti^{3+} zurückzuführen sind, das auf der Seite des diamagnetischen LAO [95] an der Grenzfläche auf Al^{3+} -Plätzen eingebaut ist (sog. *antisite defects*) [69]. Hier konnte gezeigt werden, dass diese Defekte sehr wahrscheinlich energetisch gegenüber der Ausbildung von O_{vac} an der Grenzfläche favorisiert sind.

3.4 Offene Fragen

Viele Experimente wie auch theoretische Studien liefern sehr unterschiedliche und teilweise sogar kontroverse Resultate hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften des 2DES an der Grenzfläche. So konnte beispielsweise weder der treibende Mechanismus, der zur Ausbildung des 2DES führt, noch der Grundzustand des Systems und dessen Ursprung bisher eindeutig geklärt werden. Auch die Abweichung der experimentell gefundenen Ladungsträgerdichte vom theoretisch vorhergesagten Wert weist darauf hin, dass die elektronische Rekonstruktion in ihrer idealen Form nicht unbedingt als alleiniger Mechanismus für das Auftreten des 2DES verantwortlich ist.

Ein Problem vieler Messmethoden liegt darin, dass man eigentlich nicht das ideale Heterostruktursystem – wie es hauptsächlich in theoretischen Studien vorausgesetzt wird – untersucht, sondern ein bedingt durch die experimentelle Technik geändertes System, zum Beispiel durch das Aufbringen von Kontakten auf die Oberfläche. Spektroskopische Methoden, wie sie im Rahmen der hier vorliegenden Doktorarbeit eingesetzt werden, sind hingegen zerstörungsfreie Methoden und erlauben so die direkte Beobachtung der elektronischen Struktur im *intrinsischen* System.

Vier wichtige Fragen stehen in den folgenden Kapiteln im Mittelpunkt: (i) Wie groß ist die Ladungsträgerdichte und durch was wird sie beschränkt? (ii) Wie groß ist die Ausdehnung des 2DES? (iii) Was ist der treibende Mechanismus, der zur Ausbildung des 2DES in der LAO/STO-Heterostruktur führt? (iv) Was ist der Grundzustand des intrinsischen Systems? Zu allen vier Punkten können die hier verwendeten spektroskopische Methoden wertvolle Erkenntnisse liefern, um das LAO/STO-Heterostruktursystem besser zu verstehen. So erhält man mittels Photoemission im harten Röntgenbereich sowie inelastischer Röntgenstreuung Zugang zur Ladungsträgerdichte und Ausdehnung des 2DES (Kap. 4). Die Analyse von Rumpfniveauspektren aus dem LAO-Film erlauben Rückschlüsse auf den treibenden Mechanismus (Kap. 5). Ein zusammenfassendes Bild über die elektronische Struktur ergibt abschließend die gemessene Fermifläche des vergrabenen 2DES (Kap. 6). Aus den gewonnenen Resultaten lassen sich Rückschlüsse auf den möglichen Grundzustand des 2DES ziehen.

4 Spektroskopische Untersuchungen des zweidimensionalen Elektronensystems in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$

Die Transportmessungen von Ohtomo und Hwang im Jahre 2004 konnten erstmals die Existenz eines zweidimensionalen Elektronensystems (2DES) in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen (LAO/STO) oberhalb einer kritischen Schichtdicke nachweisen [4]. Weitere experimentelle und theoretische Studien folgten, die die Eigenschaften des 2DES, mögliche physikalische Ursachen für das 2DES, Szenarien für den Grundzustand usw. beleuchteten. Übereinstimmend zeigten alle Arbeiten, dass sich das 2DES an der Grenzfläche zwischen dem LAO-Film und dem STO-Substrat in den ersten Lagen des STO ausbildet, wobei die zusätzlichen Ladungsträger die dort ansonsten unbesetzten Ti $3d$ -Zustände besetzen. Das ist sehr naheliegend, da das Titan im STO in mehreren Valenzen vorliegen kann und somit in der Lage ist, die zusätzlichen Ladungsträger aufzunehmen. Ein spektroskopischer Nachweis für diese Valenzänderung konnte aber lange nicht erbracht werden.

Das erste von drei Kapiteln, die sich mit der photonengestützten Analyse der elektronischen Struktur in der LAO/STO-Heterostruktur beschäftigen, setzt genau an diesem Punkt an. Hier werden die Resultate aus zwei verschiedenen, zueinander komplementären spektroskopischen Methoden präsentiert, die eine spektroskopische Evidenz für die grenzflächennahen Ladungsträger lieferten. Begonnen wird mit den Ergebnissen der Photoelektronenspektroskopie, die eine elementspezifische Untersuchung der elektronischen Struktur in den LAO/STO-Heterostrukturen ermöglicht. Für solche Experimente eignet sich aber nicht die konventionelle Photoemission im weichen Röntgenbereich (20-1000 eV), da sie aufgrund der sehr geringen Ausdringtiefe der Photoelektronen nur noch schwer die vergrabenen Schichten erreichen kann. Abhilfe schafft hier der Wechsel zu größeren Photonenenergien bis in den harten Röntgenbereich. Damit erhöht sich die Ausdringtiefe der Photoelektronen im Photoemissionsexperiment. Gleichzeitig nehmen die gemessenen Intensitäten aufgrund der Photoionisationswirkungsquerschnitte signifikant ab. Deshalb ist in diesem Energiebereich auch die direkte Spektroskopie der Ti $3d$ -Valenzzustände nicht mehr möglich. Man kann jedoch durch eine Analyse von ausgewählten Rumpfniveaus indirekt Erkenntnisse über die Valenzzustände und damit

über das 2DES erlangen. Wie man sehen wird, ist insbesondere die Änderung der Valenz von tetravalentem (Ti^{4+}) hin zu trivalentem Titan (Ti^{3+}) durch Aufnahme zusätzlicher Elektronen in die $3d$ -Schale in Form von chemisch verschobenem spektralen Gewicht an den Ti-Rumpfniveaulinien detektierbar. Durch Variation des Emissionswinkels lassen sich dann auch mithilfe eines Modells quantitativ die Ausdehnung des 2DES und die Ladungsträgerdichte bestimmen. Abschließend wird noch der Frage nachgegangen, warum man mit HAXPES nicht direkt die Ti $3d$ -Zustände beobachten kann. Hierzu erfolgt eine quantitative Abschätzung der Intensität im Photoemissionsexperiment unter Berücksichtigung der Photoionisationswirkungsquerschnitte.

Die andere Methode, die zur spektroskopischen Untersuchung des 2DES herangezogen wird, ist die resonante inelastische Röntgenstreuung (RIXS). Mit dieser ist man in der Lage, die Kristallfeldanregungen innerhalb der an der Grenzfläche besetzten Ti $3d$ -Zustände zu vermessen. Aus den Daten können neben Rückschlüssen auf die räumliche Struktur auch Aussagen über die Ladungsträgerdichte gemacht werden. In der abschließenden Diskussion werden die gewonnenen Resultate mit Ergebnissen aus anderen Methoden verglichen. Zudem werden die daraus abgeleiteten Erkenntnisse hinsichtlich des Mechanismus, der zur Ausbildung des 2DES führt, und seines Grundzustandes diskutiert.

Für die folgenden Messungen wurde ein Set von LAO/STO-Proben mit unterschiedlichen LAO-Filmstärken (2, 4, 5, 6, 8, 12, 20 EZ) in Augsburg von der Gruppe um J. Mannhart hergestellt. Wie bereits in Kap. 3.2 beschrieben, haben alle Proben die zusätzliche Sauerstoffnachbehandlung nach dem eigentlichen Wachstumsprozess durchlaufen [5]. Mit diesem Schritt sollen mögliche Sauerstoffdefekte, die während des Wachstums hauptsächlich im STO entstehen können, ausgeheilt werden.

Für die HAXPES-Messungen wurde zusätzlich eine Probe mit einer LAO-Schichtdicke von 5 EZ, für die GIXPES-Experimente zwei Proben mit 4 und 6 EZ LAO von der Gruppe um P. Willmott vom Paul-Scherrer-Institut (PSI) in Villigen, Schweiz, zur Verfügung gestellt. Die Proben unterscheiden sich von den Augsburger Proben bei sonst vergleichbaren Bedingungen durch eine unterschiedliche Sauerstoffbehandlung während des Herstellungsprozesses. Der Sauerstoffpartialdruck beim Wachstum betrug 5×10^{-6} mbar, außerdem erfolgte abschließend *keine* Sauerstoffnachbehandlung. Eine ausführliche Charakterisierung dieser Proben findet sich in Ref. [75].

4.1 Photoemission im harten Röntgenbereich (HAXPES)

Die folgende HAXPES-Studie beinhaltet hauptsächlich eine detaillierte Untersuchung der Ti $2p$ -Rumpfniveaulinien an Proben mit unterschiedlicher LAO-Filmstärke. So lässt sich zusätzliche Intensität neben der Ti $2p$ -Hauptlinie nachweisen, die zudem als Funktion des Emissionswinkels der Photoelektronen zunimmt, was darauf schließen lässt, dass

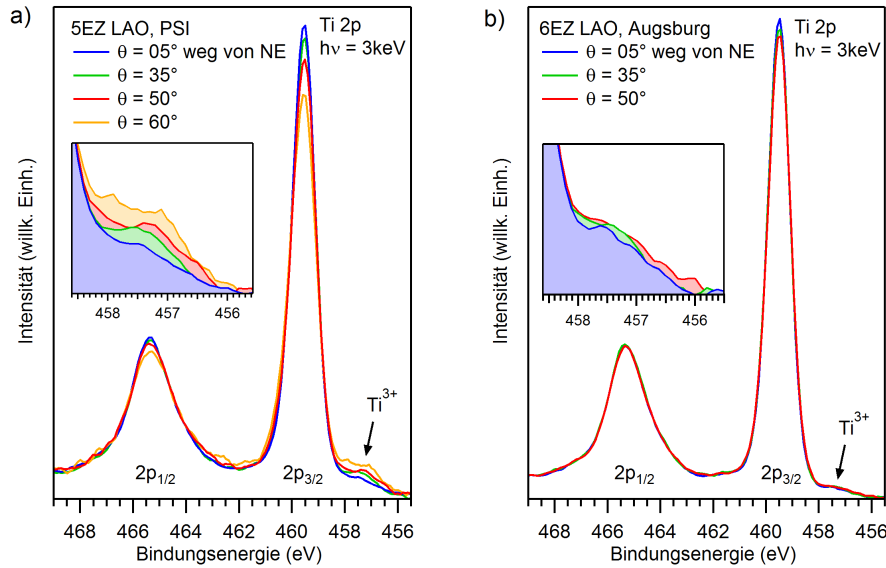


Abbildung 4.1: *Ti 2p*-Spektren (a) der 5 EZ LAO/STO Probe vom PSI ohne Sauerstoffnachbehandlung und (b) einer 6 EZ Probe mit Sauerstoffnachbehandlung aus Augsburg als Funktion des Emissionwinkels θ der Photoelektronen. Das Ti^{3+} -Signal ist ein Nachweis der zusätzlichen *Ti 3d*-Elektronen an der Grenzfläche.

die Ausdehnung des 2DES kleiner als die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen ist. Neben einem qualitativen Vergleich der Proben mit unterschiedlich dicken LAO-Filmen erfolgt auch eine quantitative Analyse des Intensitätsverhältnisses von Ti^{3+} zu Ti^{4+} . Damit lässt sich abschließend für die verschiedenen Proben die Ausdehnung des 2DES sowie die Ladungsträgerdichte bestimmen. Letztere unterscheidet sich signifikant von den Werten aus den Transportmessungen.

Alle hier vorgestellten HAXPES-Messungen wurden am Strahlrohr KMC-1 bei BES-SY in Berlin [96] mit dem HIKE-Spektrometer durchgeführt, das mit einem Scienta R4000 Photoelektronenspektrometer ausgestattet ist. Die Gesamtenergieauflösung betrug bei 3 keV Photonenenergie ≈ 500 meV. Die Bindungsenergien wurden mithilfe einer Gold-Referenzprobe am Au $4f$ -Rumpfniveau bei 84.0 eV kalibriert. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Um Aufladung während der Photoemission zu verhindern, wurden die Proben durch Aufbringen von Silberlack an je einer Kante in galvanischen Kontakt mit dem Probenträger gebracht.

Die hier präsentierte Studie lieferte erstmals den Nachweis für die zusätzlichen Ladungsträger an der Grenzfläche in der LAO/STO-Heterostruktur mittels Photoemission. Inhaltlich ist der nun folgende Abschnitt weitgehend Ref. [97] und [98] entnommen.

4.1.1 Winkelabhängige Messung des Ti $2p$ -Rumpfniveaus

Die Abbildungen 4.1 (a) und (b) zeigen Spektren des Ti $2p$ -Rumpfniveaus, die an der 5 EZ-Probe vom PSI bzw. der 6 EZ-Probe aus Augsburg unter verschiedenen Emissionswinkeln θ der Photoelektronen bezüglich der Oberflächennormale gemessen wurden. In beiden ist zusätzliches spektrales Gewicht neben der Hauptlinie bei kleinerer Bindungsenergie zu erkennen (siehe auch vergrößerten Ausschnitt). Dieses um ≈ 2.2 eV verschobene Signal entspricht der Ti $2p$ -Emission von trivalentem Titan. Zu dieser chemischen Verschiebung kommt es durch die partielle Abschirmung des $2p$ -Rumpfflochs durch das zusätzliche Elektron in der $3d$ -Schale. Das zusätzliche spektrale Gewicht ist somit ein Nachweis für die zusätzlichen Elektronen, die die ansonsten unbesetzten Ti $3d$ -Zustände des tetravalenten Titans im STO besetzen. Die Analyse von anderen Rumpfniveaulinien im LAO und STO zeigen keine auffälligen Merkmale, so dass man davon ausgehen kann, dass alle zusätzlichen Elektronen am Titan sitzen. Frühere Photoemissionsstudien an vergleichbar präparierten LAO/STO Proben, die bei kleinerer Photonenenergie im weichen Röntgenbereich durchgeführt wurden, konnten aufgrund unzureichender Informationstiefe keinen Nachweis der $3d$ -Elektronen erbringen [70].¹

Wie im vorherigen Kapitel bereits erläutert, hängt die effektive mittlere freie Weglänge λ_{eff} der Photoelektronen vom Emissionswinkel θ ab (vgl. Gl. 2.21). Betrachtet man die Spektren bei höheren Emissionswinkeln in Abb. 4.1, ist klar eine Zunahme des Ti^{3+} -Gewichts relativ zur Ti^{4+} -Hauptlinie zu erkennen. Dies lässt bereits den Schluss zu, dass sich die zusätzlichen Ladungsträger in einer Schicht innerhalb der Ausdringtiefe der Photoelektronen befinden.

4.1.2 Qualitative Analyse

Abbildung 4.2 zeigt einen qualitativen Vergleich der Ti $2p_{3/2}$ -Linien (a) bzw. vergrößert nur des Ti^{3+} $2p_{3/2}$ -Gewichts (b) von verschiedenen LAO/STO Proben sowie der undotierten STO-Referenzprobe.² Die Spektren wurden unter einem Emissionswinkel von $\theta = 50^\circ$ aufgenommen, was einen guten Kompromiss zwischen Grenzflächensensitivität und Signal-Rausch-Verhältnis darstellt. Wie in Abb. 4.2 (b) zu erkennen ist, zeigt die STO-Referenzprobe kein Ti^{3+} -Gewicht. Die 2EZ-Probe liefert hingegen bereits ein kleines, nicht vernachlässigbares Ti^{3+} -Gewicht, während für die Proben mit 4, 5, und 6 EZ dicken LAO-Filmen eine klare Zunahme des Ti^{3+} -Anteils mit der Schichtdicke beobachtet werden kann. Die PSI-Probe zeigt mit Abstand den größten gemessenen Ti^{3+} -Anteil und liefert damit bereits einen Hinweis darauf, dass die Parameter beim Probenwachstum

¹Wie in Kapitel 6 gezeigt wird, können im Bereich der weichen Röntgenstrahlung mithilfe resonanter Photoemission die Ti $3d$ -Zustände direkt spektroskopiert werden.

²Bei undotiertem STO kommt es in der Regel zu (zeitabhängigen) Aufladungseffekten. Durch Messung von Einzelspektren, deren Energiepositionen nachträglich korrigiert wurden, und anschließendes Aufsummieren dieser Einzelspektren konnten die durch die Aufladung bedingten Effekte minimiert werden.

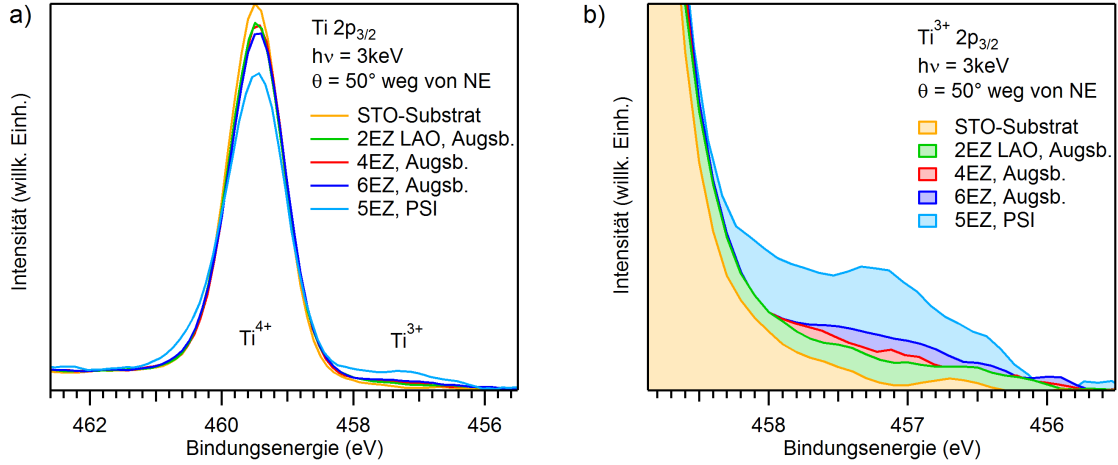


Abbildung 4.2: (a) $Ti\ 2p_{3/2}$ Spektren und (b) der jeweilige Ti^{3+} -Anteil bei gleichem Emissionswinkel ($\theta = 50^\circ$) von LAO/STO Proben mit unterschiedlicher LAO Schichtdicke und Präparation sowie einer STO-Referenzprobe.

entschiedenen Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration an der Grenzfläche haben können.

4.1.3 Quantitative Analyse

Die bisherigen Beobachtungen sind nur qualitativer Natur und erlauben keine quantitative Bestimmung der Anzahl und Verteilung der zusätzlichen Ladungsträger an der Grenzfläche. Hierfür muss man eine weitergehende Analyse mithilfe eines Modells durchführen. Dabei gelten folgende Annahmen: Das 2DES erstreckt sich von der Grenzfläche bis in eine Tiefe d hinein in das STO-Substrat. In diesem Bereich ist der Anteil p an Ti^{3+} ebenso wie der Anteil $(1-p)$ an Ti^{4+} homogen verteilt. In den tiefer liegenden Schichten im STO-Substrat liegt homogen nur Ti in der Oxidationsstufe 4+ vor. Unter Berücksichtigung der Dämpfungsfaktoren $e^{-z/\lambda_{LAO}}$ für LAO bzw. $e^{-z/\lambda_{STO}}$ für STO (vgl. Kap. 2.1) kann man nun die zu erwartende Intensität unter Normalemission für Ti^{3+} berechnen zu

$$\begin{aligned}
 I(3+) &\propto \exp\left(-\frac{d_{LAO}}{\lambda_{LAO}}\right) \cdot p \cdot \int_0^d \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{STO}}\right) dz \\
 &= \lambda_{STO} \cdot \exp\left(-\frac{d_{LAO}}{\lambda_{LAO}}\right) \cdot p \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{STO}}\right)\right),
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

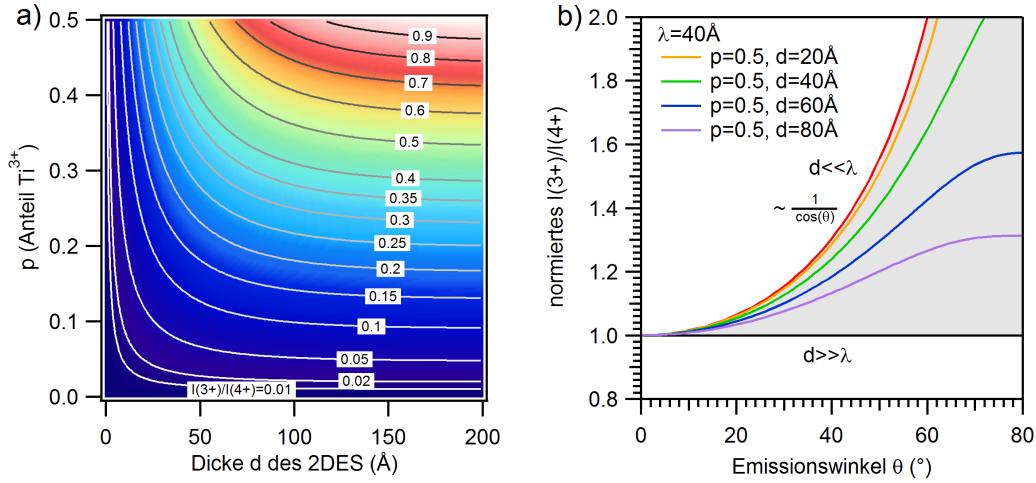


Abbildung 4.3: (a) Mithilfe von Gl. 4.3 berechnetes Intensitätsverhältnis $I(3+)/I(4+)$, aufgetragen über die Parameter p und d : Man erhält bei konstantem Emissionswinkel keine eindeutige Lösung für p und d , da diese nicht unabhängig sind. (b) Normiertes $I(3+)/I(4+)$ -Verhältnis als Funktion des Emissionswinkels θ für verschiedene Ausdehnungen d bei konstantem p . Im Grenzfall $d \gg \lambda$ ist $I(3+)/I(4+)$ konstant. Erst durch die Bestimmung von $I(3+)/I(4+)$ bei verschiedenen (insbesondere höheren) Emissionswinkeln kann man die Parameter p und d in ihrem Wertebereich einschränken.

wobei d_{LAO} die Dicke der LAO-Schicht ist. Entsprechend gilt für die Intensität des Ti^{4+} -Anteils:

$$\begin{aligned}
 I(4+) &\propto \exp\left(-\frac{d_{\text{LAO}}}{\lambda_{\text{LAO}}}\right) \cdot \left[(1-p) \cdot \int_0^d \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{\text{STO}}}\right) dz + \int_d^\infty \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{\text{STO}}}\right) dz \right] \\
 &= \lambda_{\text{STO}} \cdot \exp\left(-\frac{d_{\text{LAO}}}{\lambda_{\text{LAO}}}\right) \cdot \left[1 - p \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{STO}}}\right)\right) \right].
 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Mit von Gl. 2.21 kann man nun das Intensitätsverhältnis zwischen Ti^{3+} und Ti^{4+} als Funktion des Emissionswinkels θ berechnen zu

$$\frac{I(3+)}{I(4+)} = \frac{p(1 - \exp(-d/(\lambda_{\text{STO}} \cos \theta)))}{1 - p \cdot (1 - \exp(-d/(\lambda_{\text{STO}} \cos \theta)))}. \quad (4.3)$$

Der LAO-Film führt zu einer Dämpfung der Intensität des gesamten Ti $2p$ -Spektrums. Sowohl das Ti^{3+} - als auch das Ti^{4+} -Signal werden gleichermaßen von der darüber liegenden LAO-Schicht gedämpft. Bei Bildung des Verhältnisses entfällt deshalb auch der Term, der diese Dämpfung beschreibt. Somit ist das gemessene Intensitätsverhältnis von Ti^{3+} zu Ti^{4+} unabhängig von der LAO-Schichtdicke.

Zur besseren Veranschaulichung ist in Abb. 4.3 (a) das Intensitätsverhältnis $I(3+)/I(4+)$ unter Normalemission ($\theta = 0^\circ$) über die Parameter p und d aufgetragen. Man sieht, dass man für gleiches $I(3+)/I(4+)$ eine ganze Reihe an Werten für p und d erhält, da diese

nicht voneinander unabhängig bestimmt werden können. Gerade für kleine $I(3+)/I(4+)$ kann man anhand der Messung nicht unterscheiden, ob die Ausbreitung des 2DES sehr gering und der Anteil an Ti^{3+} sehr groß ist, oder umgekehrt.

Zur genaueren Analyse und Einschränkung des Parameterraums von p und d nutzt man deshalb die Möglichkeit aus, Messungen des $I(3+)/I(4+)$ -Verhältnisses unter verschiedenen Emissionswinkeln θ durchzuführen. Damit verändert man die effektive Ausdringtiefe der Elektronen und wird sensitiver auf grenzflächennahe Bereiche. Anhand von Abb. 4.3 (b) kann dies veranschaulicht werden. Hier wird exemplarisch das Verhalten des bei $\theta = 0^\circ$ auf Eins normierten $I(3+)/I(4+)$ -Verhältnisses für verschieden große Ausdehnungen d des 2DES bei konstantem p in Abhängigkeit von θ gezeigt. Für $d \ll \lambda$ ist $I(3+)/I(4+)$ proportional zu $1/\cos\theta$, die Messung wird für größere θ empfindlicher auf die Grenzfläche. Hingegen reduziert sich für den Grenzfall $d \gg \lambda$ Gl. 4.3 zu $I(3+)/I(4+) = p/(1-p)$. Bei einem weit ausgedehnten 2DES würde man also durch Änderung von θ keine Änderung von $I(3+)/I(4+)$ erwarten. Abbildung 4.3 (b) verdeutlicht auch, dass insbesondere die Messungen bei hohen Emissionswinkeln zur Einschränkung der Werte für p und d wichtig sind, da hier die größten Differenzen im Verhalten von $I(3+)/I(4+)$ auftreten.

Um p und d ermitteln zu können, müssen die jeweiligen Ti^{3+} - und Ti^{4+} -Intensitäten aus den Spektren bestimmt werden. Dies erfolgt durch Anpassen der jeweiligen Linien mittels Voigt-Profilen, wie in Abb. 4.4 (a) zu sehen ist. Die daraus gewonnenen Werte für $I(3+)/I(4+)$ können nun in Abhängigkeit des Winkels aufgetragen werden. Dies ist in Abb. 4.4 (b) und (c) für zwei LAO/STO-Proben gezeigt. Zum einen ist die Kurve eingezeichnet, die beim Anpassen der gemessenen Daten das kleinste χ^2 aufwies und so die Werte für p und d mit der besten Anpassungsgüte liefert. Die schattierten Flächen entsprechen den mithilfe von Gl. 4.3 berechneten Kurvenverläufen für alle $I(3+)/I(4+)$ innerhalb des angenommenen Fehlers von $\pm 20\%$. Die für die Berechnung nötige Ausdringtiefe λ der Photoelektronen wurde mithilfe der NIST-Datenbank [26] zu 40 \AA bestimmt (siehe auch Kap. 2.1). Der damit berechnete Wert stimmt mit denen anderer isolierender oxidischer Materialien, die experimentell bestimmt wurden, sehr gut überein [99–101].

Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse aller in dieser Studie gemessenen Proben. Der Wertebereich für die Ausdehnung d zeigt für die unterschiedlichen Proben, dass sich das 2DES nur auf einige wenige EZ im STO beschränkt. Die Ti^{3+} -Konzentration ist deutlich niedriger, als man im Fall der idealen elektronischen Rekonstruktion erwarten würde ($0.5 e^-$ pro zweidimensionaler Einheitszelle bzw. $p = 0.5$).

Nachdem man p und d bestimmt hat, kann man daraus die zweidimensionale Ladungsträgerdichte $n_{2D} = p \cdot d/a^2$ berechnen, wobei $a = 3.905 \text{ \AA}$ die Gitterkonstante von STO ist. Tabelle 4.1 fasst für alle untersuchten Proben die ermittelten Werte für n_{2D} zusammen. In Abb. 4.5 sind diese als Funktion der LAO-Filmdicke aufgetragen. Zum Vergleich sind auch die Ladungsträgerdichten aus den Hall-Messungen [5] gezeigt. Während letztere nach Überschreiten der kritischen Schichtdicke für alle Dicken nahezu konstant sind und ein Plateau bis 15 EZ ausbilden, beobachtet man bei den aus

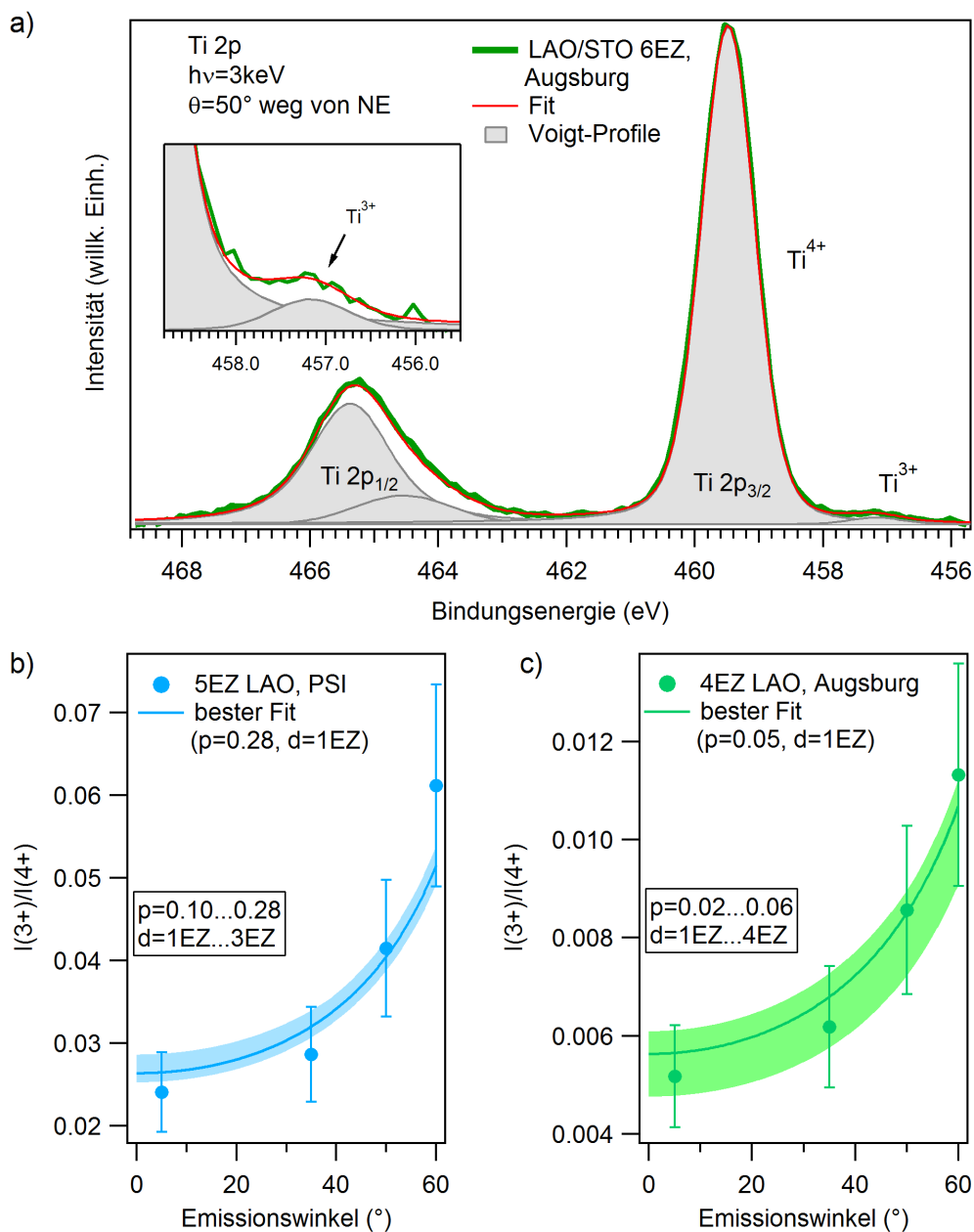


Abbildung 4.4: (a) Bestimmung der Ti^{3+} - und Ti^{4+} -Intensitäten durch Anpassung des Ti 2p-Spektrums mithilfe von Voigt-Profilen, beispielhaft durchgeführt an einer 6EZ LAO/STO-Probe, gemessen bei $\theta = 50^\circ$. Für die Ti 2p_{3/2}-Linie reicht je ein Voigt-Profil für die Ti^{3+} - und Ti^{4+} -Linie aus. Bedingt durch Multipletteffekte benötigt man für die Ti^{4+} 2p_{1/2}-Linie zwei Voigt-Profile. Die Intensität der Ti^{3+} 2p_{1/2}-Linie ist zu niedrig, um diese sinnvoll durch ein Voigt-Profil anzupassen. (b) und (c) Experimentell bestimmtes $I(3+)/I(4+)$ -Intensitätsverhältnis für zwei verschiedene LAO/STO-Proben als Funktion der LAO-Filmstärke. Die schattierten Flächen entsprechen den Kurvenverläufen für alle $I(3+)/I(4+)$ -Verhältnisse innerhalb des angenommenen Fehlers von $\pm 20\%$. Zusätzlich ist die Kurve für die Werte von p und d mit der besten Anpassungsgüte eingezeichnet.

LAO/STO Probe	2 EZ	4 EZ	5 EZ	6 EZ	5 EZ PSI
p	0.01	0.05	0.02	0.02	0.28
p Bereich	0.01...0.02	0.02...0.06	0.02...0.09	0.02...0.11	0.1...0.28
d (EZ)	3 ± 0.43	1 ± 0.03	6 ± 0.17	8 ± 0.33	1 ± 0.07
d Bereich (EZ)	1...3	1...4	1...8	1...10	1...3
n_{2D} (10^{13} cm^{-2})	2.1	3.9	8.1	11.1	20.0

Tabelle 4.1: Übersicht über die jeweiligen Bereiche des Ti^{3+} -Anteils, p , und der Ausdehnung des 2DES, d , die zur Anpassung der gemessenen $I(3+)/I(4+)$ als Funktion des Emissionswinkels für verschiedene LAO/STO-Proben verwendet wurden. Die aus den Parametern p und d berechnete zweidimensionale Ladungsträgerdichte ist ebenfalls aufgelistet.

dem Photoemissionsexperiment berechneten Daten ein unterschiedliches Verhalten. Zum einen lässt sich bereits für die 2 EZ LAO/STO-Probe eine endliche Ladungsträgerdichte nachweisen, zum anderen ist ein starker Anstieg der Ladungsträgerdichten als Funktion der LAO-Schichtdicke zu beobachten.

Obwohl bei den Photoemissionsexperimenten im harten Röntgenbereich die Informationstiefe im Vergleich zur Niederenergiephotoemission bereits deutlich höher ist, reicht sie nicht aus, um an Proben mit dickeren LAO-Filmen (> 6 EZ) das Ti^{3+}/Ti^{4+} -Intensitätsverhältnis mit ausreichend guter Statistik zu bestimmen und daraus aussagekräftige Daten über die Ladungsträgerdichte zu bekommen. Hier schafft eine alternative spektroskopische Methode Abhilfe, die wie die Photoemission elementspezifisch und zugleich sensitiv auf die Valenz der Ti-Atome an der Grenzfläche ist und überdies noch eine signifikant höhere Informationstiefe aufweist. Wie im übernächsten Abschnitt gezeigt wird, ist die resonante inelastische Röntgenstreuung (RIXS) als eine rein Photonen-basierte Methode mit der damit verbundenen deutlich höheren Informationstiefe die ideale Technik, um die HAXPES-basierten Daten zu bestätigen und außerdem die elektronische Struktur an der Grenzfläche von LAO/STO-Heterostrukturen mit LAO-Schichtdicken größer als 6 EZ zu untersuchen.

Zuvor werden aber noch Ergebnisse vorgestellt, die mithilfe einer alternativen Methode zur Tiefenprofilierung, die Röntgenphotoemission bei streifendem Einfall, gewonnen wurden. Anschließend soll kurz genauer der Frage nachgegangen werden, warum man den Umweg über die Messungen am $Ti2p$ -Rumpfniveau nimmt und nicht direkt die Ti $3d$ -Zustände in HAXPES durch Messung des Valenzbandes spektroskopiert.

4.1.4 Ergebnisse aus Photoemissionsexperimenten bei streifendem Einfall

Wie bereits in Kap. 2.1.3 kurz erläutert, kann die Röntgenphotoemission bei streifendem Einfall (GIXPES) ebenfalls zur Tiefenprofilierung verwendet werden. Die ersten Expe-

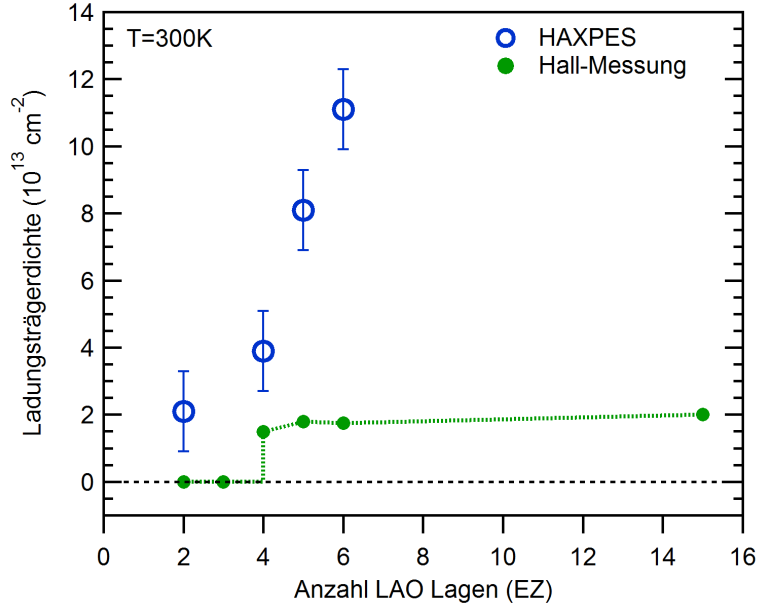


Abbildung 4.5: Vergleich der Ladungsträgerdichten aus HAXPES- und Hall-Messungen. Während die Hall-Messungen eine klare Stufe bei 4EZ und anschließend bis 15EZ LAO-Filmstärke ein Plateau aufweisen, zeigen die aus den HAXPES-Daten bestimmten Werte eine lineare Zunahme mit der LAO-Schichtdicke. Außerdem findet sich in den HAXPES-basierten Daten schon für die 2EZ LAO/STO-Probe eine nachweisbare Ladungsträgerdichte.

rimente zur Charakterisierung des 2DES in LAO/STO-Heterostrukturen mithilfe dieser Methode wurden am Strahlrohr BW2 (HASYLAB, Hamburg) bei einer Photonenenergie von 3.5 keV durchgeführt. Die verwendeten Proben wurden von der Gruppe um P. Willmott vom PSI zur Verfügung gestellt.

Um die GIXPES-Methode mit der Methode zu vergleichen, die die Profilierung durch Variation des Emissionswinkels durchführt, berechnet man zuerst den Verlauf des gleichen λ_{eff} für verschiedene Emissionswinkel $\theta = 90^\circ - \alpha - \phi$ als Funktion vom Einfallswinkel ϕ , wobei mit dem Winkel α zwischen einfallendem Licht und Detektor die Messgeometrie berücksichtigt wird (siehe Abb. 4.6 (b)). Diese Kurve gilt streng genommen nur für eine Photonenenergie, die gleich der kinetischen Energie der Photoelektronen sein muss, was man näherungsweise für Messungen des Ti $2p$ -Rumpfniveaus mit Photonenenergien im HAXPES-Regime annehmen kann. Anhand des Verlaufs in Abb. 4.6 (b) können nun die Winkel bestimmt werden, bei denen man aufgrund des gleichen λ_{eff} den gleichen Ti^{3+} -Anteil im Ti $2p$ -Rumpfniveauspektrum erwartet. Wie in Abb. 4.6 (a) zu sehen ist, wird dies durch die Messungen an der 6 EZ-Probe sehr gut bestätigt. Die relative Zunahme des Ti^{3+} -Anteils mit dem Emissionswinkel kann durch geeignete Wahl des Einfallswinkels im Bereich der Totalreflexion nahezu reproduziert werden. Die geringen Abweichungen können einerseits durch die endliche Divergenz des Röntgenstrahls wie auch durch die relativ ungenaue Justierung des Winkels, bedingt durch die Mechanik

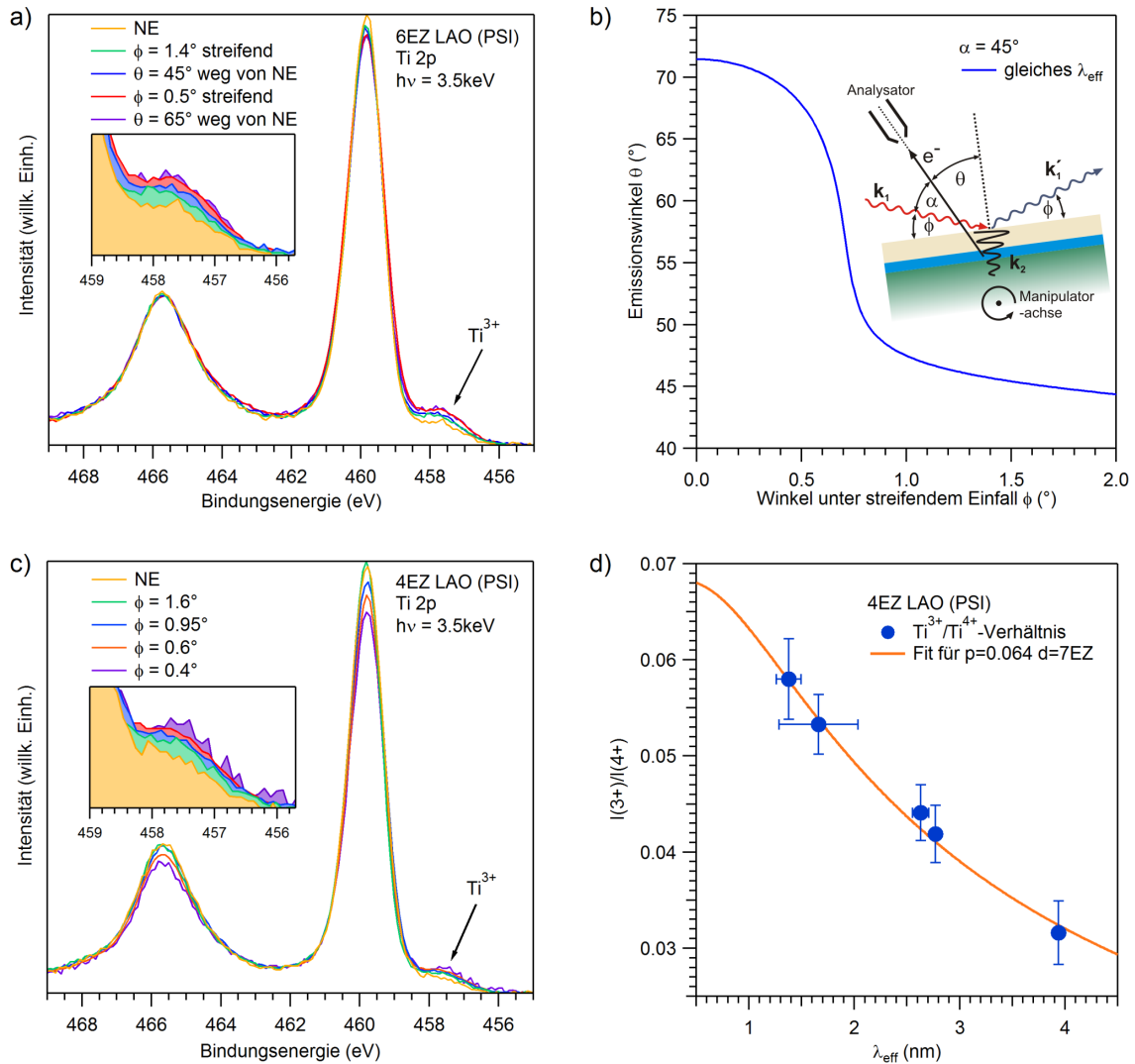


Abbildung 4.6: Ergebnisse aus Photoemissionsexperimenten bei streifendem Einfall. (a) Vergleich von Ti 2p-Rumpfniveauspektren einer 6EZ LAO/STO-Probe für verschiedene Einfallswinkel und Emissionswinkel der Photoelektronen. Bis auf das Spektrum bei NE sind die Winkel paarweise so gewählt, dass λ_{eff} gleich ist. (b) Verlauf für gleiches λ_{eff} für verschiedene Emissionswinkel als Funktion des Einfallswinkels. Ebenfalls skizziert ist die Messgeometrie. (c) Ti 2p-Spektren einer 4EZ LAO/STO-Probe für unterschiedliche Einfallswinkel. (d) Aus diesen Spektren bestimmte $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Intensitätsverhältnisse aufgetragen über λ_{eff} . Mithilfe eines Fits lassen sich die Werte für p und d ermitteln.

am Manipulator, erklärt werden.

Das Ergebnis zeigt, dass die GIXPES-Methode vergleichbare Resultate zur „klassischen“ Tiefenprofilierung liefert. Damit kann nun eine Charakterisierung des 2DES durchgeführt werden. Diese ist vergleichbar mit der, die im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde, jedoch mit dem Unterschied, dass nun die Eindringtiefe des Lichts variiert wird. Abbildung 4.6 (c) zeigt die Ti $2p$ -Spektren der 4EZ-Probe für verschiedene Einfallswinkel. Die Ti^{4+} - und Ti^{3+} -Anteile werden, wie bereits erwähnt, mithilfe von Voigt-Profilen bestimmt. Die berechneten Intensitätsverhältnisse $I(3+)/I(4+)$ werden nun als Funktion von λ_{eff} aufgetragen (siehe Abb. 4.6 (d)). Daraus lassen sich mithilfe des Modells aus Gl. 4.3 die Werte für p und d mit der besten Anpassungsgüte bestimmen. Für die hier gezeigte 4EZ-Probe ergibt sich damit eine Ladungsträgerdichte von $n_{2\text{D}} = 2.94 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, die vergleichbar mit dem ermittelten Wert für die 5EZ PSI-Probe in Tab. 4.1 ist.

Anhand der hier präsentierten ersten Ergebnisse ist gezeigt, dass sich die GIXPES-Methode zur Charakterisierung von Heterostruktursystemen sehr gut eignet. Vor allem zwei Vorteile sprechen für diese Methode: Zum einen wird die Messgeometrie, insbesondere der Winkel zwischen Probenoberfläche und Detektor nur minimal (wenige Grad) verändert. Dies hat zur Folge, dass sich der ausgeleuchtete Bereich auf der Probe kaum verändert. Hinzu kommt, dass der Untergrund durch inelastisch gestreute Elektronen nahezu stabil bleibt. Damit ist der Fehler bei der Untergrundkorrektur geringer als bei Messungen durch Variation des Emissionswinkels, da dort der Anteil an Sekundärelektronen mit dem Emissionswinkel zunimmt. Der zweite Vorteil ist der bereits in Kap. 2.1.3 angesprochene Gewinn an Intensität nahe des kritischen Winkels. Bei „klassischen“ Messungen ist die gemessene Intensität stark abhängig vom gewählten Emissionswinkel und kann abhängig von der Messgeometrie zu langen Messzeiten führen, um ausreichend Intensität in den Spektren zu bekommen. Bei Verwendung der GIXPES-Methode entfällt diese Problematik nahezu. Zur Etablierung dieser Methode werden aber noch weitere Studien benötigt. Am Strahlrohr P09 bei PETRA III, Hasylab wurde für diesen Zweck die Messapparatur mit einem Manipulator ausgestattet, der eine reproduzierbare Einstellung der Probe relativ zum Röntgenstrahl von wenigen $1/100^\circ$ erlaubt. Zusammen mit dem dort zur Verfügung stehende Röntgenstrahl mit äußerst geringer Divergenz steht ein Instrument zur Verfügung, das sehr gut für die GIXPES-Methode geeignet ist.

4.1.5 Abschätzung des spektralen Gewichts der Ti $3d$ -Zustände in HAXPES

Wie im letzten Abschnitt gezeigt, besetzen die zusätzlichen Ladungsträger die sonst leeren Ti $3d$ -Zustände im STO an der Grenzfläche. Der spektroskopische Nachweis erfolgte jedoch bisher nur indirekt über die auftretende chemische Verschiebung am Ti $2p$ -Rumpfniveau. Wie eingangs in diesem Kapitel erwähnt, ist die direkte Spektroskopie dieser Ti $3d$ -Zustände am chemischen Potential wegen der niedrigeren Photoionisati-

onswirkungsquerschnitte bei höheren Photonenenergien im XPS- und HAXPES-Regime sehr schwierig. Im Fall von LAO/STO kommt noch die geringe Ausdehnung des 2DES von nur wenigen EZ und der kleine Anteil an Ti^{3+} von nur $\approx 5\%$ erschwerend hinzu.

Wie man im nächsten Kapitel sehen wird, setzt sich das Valenzband weitgehend aus O $2p$ -artigen Zuständen von LAO und STO zusammen. Ein Valenzbandspektrum einer 6 EZ LAO/STO-Probe findet sich u.a. in Abb. 5.2 (a) auf Seite 69. Dort sind keine Hinweise auf die Ti $3d$ -Valenzzustände zu finden. Somit bestätigt sich bereits geäußerte Vermutung, dass die Intensität der Ti $3d$ -Valenzzustände unter der Nachweisgrenze liegt. Eine quantitative Aussage über das Intensitätsverhältnis zwischen den Ti $3d$ - und O $2p$ -Zuständen lässt sich durch Abschätzen der Wirkungsquerschnitte unter Berücksichtigung der experimentellen Gegebenheiten zusammen mit den bisherigen Ergebnissen zu den Eigenschaften des 2DES machen (siehe auch Kap. 2.1.3). So kann auch abgeschätzt werden, ob sich beispielsweise durch längere Akkumulationszeiten im HAXPES-Experiment die Ti $3d$ -Zustände vielleicht doch noch spektroskopieren lassen.

Abschätzung des Ti $3d$ -O $2p$ -Intensitätsverhältnisses mithilfe eines Modells

Wie bereits erwähnt, setzt sich das LAO/STO-Valenzband weitgehend aus O $2p$ -Zuständen aus dem LAO-Film und dem STO-Substrat zusammen. Zur groben Abschätzung der zu erwartenden Intensität der Ti $3d$ -Zustände am chemischen Potential eignet sich hier deshalb die Berechnung des Verhältnisses der Wirkungsquerschnitte der Ti $3d$ - und O $2p$ -Zustände. In Anlehnung an Gl. 4.1 kann das Intensitätsverhältnis zwischen den Ti $3d$ -Zuständen an der Grenzfläche, $I_{\text{Ti}3d}$, und den O $2p$ -Zuständen im *gesamten* Valenzband, I_{VB} , durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \frac{I_{\text{Ti}3d}}{I_{\text{VB}}} &= \frac{1}{12} \cdot \frac{\sigma_{\text{Ti}3d}}{\sigma_{\text{O}2p}} \cdot \frac{p \cdot \int_{d_{\text{LAO}}}^{d_{\text{LAO}}+d_{\text{2DES}}} \exp(-z/\lambda) dz}{\int_0^\infty \exp(-z/\lambda) dz} \\ &= \frac{1}{12} \cdot \frac{\sigma_{\text{Ti}3d}}{\sigma_{\text{O}2p}} \cdot \exp\left(-\frac{d_{\text{LAO}}}{\lambda}\right) \cdot p \left[1 - \exp\left(-\frac{d_{\text{2DES}}}{\lambda}\right)\right], \end{aligned} \quad (4.4)$$

wobei d_{LAO} die LAO-Schichtdicke, d_{2DES} die Ausdehnung des 2DES und $\lambda_{\text{LAO}} \approx \lambda_{\text{STO}} = \lambda$ die inelastische mittlere freie Weglänge ist. Außerdem müssen die Beiträge von σ_{nl} renormiert werden, da zum einen die in Ref. [28] gelisteten Werte für freie Atome mit vollen Unterschalen gerechnet wurden (d.h. $\sigma_{\text{Ti}3d}$ gilt für eine volle Ti $3d_{3/2}$ -Unterschale mit 4 Elektronen). Zum anderen muss $\sigma_{\text{O}2p}$ mit einem Faktor 3 gewichtet werden, da sich in einer STO-Einheitszelle drei Sauerstoffatome befinden. Es ergibt sich somit ein Faktor von $1/(4 \cdot 3) = 1/12$. Für $d_{\text{2DES}} \ll \lambda$ vereinfacht sich obige Gleichung zu

$$\frac{I_{\text{Ti}3d}}{I_{\text{VB}}} = \frac{1}{12} \cdot \frac{\sigma_{\text{Ti}3d}}{\sigma_{\text{O}2p}} \cdot \exp\left(-\frac{d_{\text{LAO}}}{\lambda}\right) \cdot \frac{p \cdot d_{\text{2DES}}}{\lambda}. \quad (4.5)$$

Der letzte Faktor kann durch das Intensitätsverhältnis $I_{\text{Ti}^{3+}2p}/I_{\text{Ti}^{4+}2p}$ unter der Annahme ersetzt werden, dass sich λ im HAXPES-Regime (> 2 keV) zwischen dem Valenzband

und dem Ti $2p$ -Rumpfniveau bei einer Bindungsenergie von ≈ 459.5 eV nur geringfügig ändert,

$$\frac{I_{\text{Ti}^{3+}2p}}{I_{\text{Ti}^{4+}2p}} = \frac{p \cdot d_{2\text{DES}}}{\lambda}. \quad (4.6)$$

Somit ergibt sich folgender Ausdruck, um das Intensitätsverhältnis zwischen den Ti $3d$ - und O $2p$ -Zuständen im Valenzband zu berechnen:

$$\frac{I_{\text{Ti}3d}}{I_{\text{VB}}} = \frac{1}{12} \cdot \frac{\sigma_{\text{Ti}3d}}{\sigma_{\text{O}2p}} \cdot \exp\left(-\frac{d_{\text{LAO}}}{\lambda}\right) \cdot \frac{I_{\text{Ti}^{3+}2p}}{I_{\text{Ti}^{4+}2p}}. \quad (4.7)$$

Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die nach Gl. 2.24 (Gl. 2.25) für *unpolarisierte* (*linear-polarisierte*) Photonen berechneten Wirkungsquerschnitte bei Photonenenergien von 1.5 keV (3.0 keV). Dabei wurden auch der β -Faktor, die nicht-dipolaren Beiträge sowie die horizontale Polarisationsrichtung ($\theta = 0^\circ$) im Fall des linear-polarisierten Lichts berücksichtigt (siehe Tab. A.1 bzw. A.2 im Anhang). Für die Winkel ϕ und $\underline{\theta}$ wurden die beim Experiment am Strahlrohr P09 bei PETRA III bzw. im Labor vorliegenden Werte benutzt.

Photonen	unpolarisiert $h\nu = 1.5 \text{ keV}, \underline{\theta} = 55^\circ$	linear polarisiert $h\nu = 3 \text{ keV}, \theta = 90^\circ, \phi = 0^\circ$
$\sigma_{\text{Ti}3d}$ (kb)	$3.182 \cdot 10^{-2}$	$1.735 \cdot 10^{-3}$
$\sigma_{\text{O}2p}$ (kb)	$3.320 \cdot 10^{-2}$	$2.275 \cdot 10^{-3}$
$\sigma_{\text{Ti}3d}/\sigma_{\text{O}2p}$	0.9585	0.7626

Tabelle 4.2: Berechnete Wirkungsquerschnitte bei einer Photonenenergie von 1.5 keV (unpolarisierte Photonen) und 3.0 keV (linear-polarisierte Photonen). Für die Berechnungen nach Gl. 2.24 bzw. 2.25 wurde der β -Faktor, die nicht-dipolaren Beiträge sowie für horizontale Polarisationsrichtung ($\phi = 0^\circ$) berücksichtigt. $\sigma_{\text{O}2p}$ ist die Summe von $\sigma_{\text{O}2p_{1/2}}$ und $\sigma_{\text{O}2p_{3/2}}$, für β , γ and δ wurden näherungsweise die Mittelwerte verwendet. $\theta = 90^\circ$ ist der Winkel zwischen einfallendem Röntgenstrahl und Analysator am Strahlrohr P09, PETRA III, Hamburg. $\underline{\theta} = 55^\circ$ entspricht dem Winkel zwischen Monochromator und Analysator an der Omicron-Anlage im Labor.

Die erste Abschätzung erfolgt nun für den idealen Fall der elektronischen Rekonstruktion in LAO/STO, bei der ein halbes Elektron von der Oberfläche an die Grenzfläche in die erste STO Lage transferiert wird. Nach Gl. 4.6 beträgt das $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Intensitätsverhältnis am Ti $2p$ -Rumpfniveau $\approx 5\%$ bei einer Photonenenergie von 3.0 keV, gemessen unter Normalemission ($\lambda \approx 40$ Å, vgl. Abschnitt 4.1.1). Damit kann nun mithilfe von Gl. 4.7 das zu erwartende spektrale Gewicht der Ti $3d$ -Zustände berechnet werden. Für z.B. eine 4EZ LAO/STO-Probe (1EZ = 3.905 Å, $d_{\text{LAO},4\text{EZ}} = 15.62$ Å) ergibt sich mit den berechneten Werten für σ_{nl} aus Tab. 4.2 für das Intensitätsverhältnis

$$\frac{I_{\text{Ti}3d}}{I_{\text{VB}}} = 2.2 \cdot 10^{-3}. \quad (4.8)$$

Schon bei dieser groben Abschätzung wird also ersichtlich, dass selbst im idealen Fall der elektronischen Rekonstruktion mit $0.5 e^-$ pro Einheitszelle an der Grenzfläche das Intensitätsverhältnis zwischen Ti $3d$ - und O $2p$ -Zuständen $\approx 10^{-3}$ beträgt. Wie bereits in Abschnitt 4.1.1 erläutert, liegt aber der im Experiment gemessene Anteil an zusätzlichen Ladungsträgern p im Bereich von $\approx 5\%$. Berücksichtigt man dies, reduziert sich $I_{\text{Ti}3d}/I_{\text{VB}}$ auf 10% des oben genannten Wertes. Tabelle 4.3 gibt hierzu eine Übersicht über die berechneten Intensitätsverhältnisse $I_{\text{Ti}3d}/I_{\text{VB}}$ für die durchgeführten Experimente am Synchrotron (3.0 keV) und im Labor (1.5 keV). Bei letzterem ist der Anteil p an Ti^{3+} höher, da λ mit $\approx 25 \text{ \AA}$ [26] kleiner und die Messung somit sensitiver auf die Grenzfläche ist.

	unpolarisierte Photonen, $h\nu = 1.5 \text{ keV}, \theta = 55^\circ$		linear polarisierte Photonen, $h\nu = 3 \text{ keV}, \theta = 90^\circ, \phi = 0^\circ$	
p	$I_{\text{Ti}^{3+}2p}/I_{\text{Ti}^{4+}2p}$	$I_{\text{Ti}3d}/I_{\text{VB}}$	$I_{\text{Ti}^{3+}2p}/I_{\text{Ti}^{4+}2p}$	$I_{\text{Ti}3d}/I_{\text{VB}}$
0.5	0.078	$3.4 \cdot 10^{-3}$	0.049	$2.2 \cdot 10^{-3}$
0.05	0.0078	$3.4 \cdot 10^{-4}$	0.0049	$2.2 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 4.3: Intensitätsverhältnisse für den idealen Fall der elektronischen Rekonstruktion ($p = 0.5$) und für die im Experiment gemessenen Werte $p = 0.05$ am Beispiel einer 4EZ LAO/STO-Probe. Die Ausdehnung des 2DES wurde zu $d_{2\text{DES}} = 3.905 \text{ \AA}$ angenommen.

Abschätzung des Ti $3d$ -O $2p$ -Intensitätsverhältnisses mithilfe einer Valenzbandanalyse

Um die zu erwartende Intensität der Ti $3d$ -Zustände im Valenzband zu ermitteln, ist die bisherige Abschätzung noch sehr ungenau. Dies liegt vor allem an λ , das für das obige Modell berechnet wurde. Außerdem wird davon ausgegangen, dass alle Valenzzustände O $2p$ -artig sind. Es wird keine Beimischung anderer Zustände (Hybridisierung) berücksichtigt.

Zur Verfeinerung der Abschätzung kann man nun diese zwei Punkte einfließen lassen. Um den Fehler durch das berechnete λ zu minimieren, benötigt man die jeweiligen Anteile an O $2p$ -Zuständen aus dem STO und LAO. Kennt man diese, so können die Integrationsgrenzen in Gl. 4.4 angepasst werden, da nun die Dicke des LAO-Films keine Rolle mehr spielt. Die Anteile bestimmt man experimentell mittels einer Valenzbandanalyse, wie sie in Abschnitt 5.3 beschrieben ist. Die Valenzbandanalyse einer 4EZ (6EZ) LAO/STO Probe ergibt dabei einen STO-Anteil ($I_{\text{STO}}/I_{\text{VB}}$) im Valenzband von $\approx 46\%$ (36%).

Kennt man den reinen STO-Anteil der O $2p$ -Zustände im Valenzband, so kann die durch Hybridisierung verursachte Beimischung von Zuständen der verschiedenen Atomspesies (Sr, Ti und O) in die STO-Valenzbandzustände berücksichtigt werden. Um diese

Gitterplatz	Beiträge aus den Unterschalen		
	s	p	d
Sr	0.080	0.174	0.076
Ti	0.189	0.192	0.041
O	0.055	0.192	—

Tabelle 4.4: Zusammensetzung des STO-Valenzbandes, analysiert mit XSW (aus Ref. [102]).

zu bestimmen, benötigt man eine erweiterte Photoemissionstechnik, die solche Fragestellungen beantworten kann, z.B. die *X-ray standing waves*-Methode. Diese erlaubt durch die Überlagerung von einfallendem und reflektiertem Röntgenstrahl die Erzeugung stehender Wellenfelder, was eine senkrecht zur Oberfläche orts aufgelöste Photoemissionsmessung ermöglicht. Bei einer kubischen Struktur kann damit eine auf die Teilschichten sensitive Analyse des Valenzbandes durchgeführt werden. Thiess *et al.* haben solche Messungen an reinem STO durchgeführt [102]. Dabei ergab sich ein Anteil an O $2p$ -Zuständen von $I_{\text{O}2p}^{\text{STO}} \approx 20\%$, der andere Teil des Valenzbandes verteilt sich auf Sr- und Ti-artige Zustände (vgl. Tab. 4.4).

Mit diesen zusätzlichen Informationen lässt sich nun Gl. 4.7 modifizieren und Intensitätsverhältnis $I_{\text{Ti}3d}/I_{\text{VB}}$ kann durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$\frac{I_{\text{Ti}3d}}{I_{\text{VB}}} = \frac{1}{12} \cdot \frac{\sigma_{\text{Ti}3d}}{\sigma_{\text{O}2p}} \cdot \frac{I_{\text{Ti}^{3+2p}}}{I_{\text{Ti}^{4+2p}}} \cdot \frac{I_{\text{O}2p}^{\text{STO}}}{I_{\text{VB}}}. \quad (4.9)$$

In Tab. 4.5 sind alle Werte für die 4 EZ und 6 EZ LAO/STO-Proben zusammengefasst, die für die Abschätzung der Intensität der Ti $3d$ -Zustände im Valenzband benötigt werden. Dabei wurde der durch Hybridisierung beigemischte kleine Teil der Ti $3d$ -Zustände ($\approx 5\%$) bei den Berechnungen vernachlässigt. Das Ergebnis für die jeweiligen Ti $3d$ - O $2p$ - Verhältnisse sind ebenfalls in Tab. 4.5 zu finden. Abschließend ergibt sich ein zu erwartender Intensitätsunterschied der Ti $3d$ -Zustände von $\approx 10^{-5}$ relativ zum gemessenen Valenzband. Für die grobe Abschätzung im Experiment kann man das Maximum des Valenzbandes benutzen. Hier werden beim HAXPES-Experiment am Strahlrohr P09, PETRA III, Hamburg, typischerweise $\approx 10^3$ Zählimpulse pro Sekunde bei einer 4 EZ LAO/STO-Probe gemessen. Damit liegt die Ti $3d$ -Intensität mit 10^{-2} Zählimpulsen pro Sekunde weit unterhalb der Dunkelzählrate des Detektors von einigen wenigen Zählimpulsen pro Sekunde.

Betrachtet man den Verlauf der Wirkungsquerschnitte als Funktion der Photonenenergie in Abb. 2.4 (c), so wird schnell klar, dass die Intensität der Ti $3d$ -Valenzzustände bei niedrigeren Photonenenergien signifikant ansteigen müsste. Erschwert wird die Messung der Grenzflächen-nahen Zustände aber dann durch die zugleich abnehmende Informationstiefe aufgrund der geringeren mittleren freien Weglänge. Ein gutes Mittelmaß

$h\nu = 3.5 \text{ keV}$, linear polarisiert. $\theta = 90^\circ$, $\phi = 0^\circ$	VB-Analyse	
	4uc	6uc
$I_{\text{STO}}/I_{\text{VB}}$	0.46	0.36
$I_{\text{O}2p}^{\text{STO}}/I_{\text{VB}}$	$8.8 \cdot 10^{-2}$	$6.9 \cdot 10^{-2}$
$I_{\text{Ti}3d}/I_{\text{VB}}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4.5: Übersicht über die Ergebnisse zur Abschätzung der Ti 3d-Zustände im Valenzband für eine 4EZ und 6EZ LAO/STO-Probe mithilfe der Valenzbandanalyse und unter Berücksichtigung von Hybridisierung.

zwischen relativ großen Wirkungsquerschnitten und ausreichend hoher Informationstiefe wird im Bereich der weichen Röntgenstrahlung zwischen 200 und 1000 eV erreicht. Dieser Energiebereich deckt außerdem die Ti $2p$ -Zustände ab. So kann man durch gezieltes Anregen des Ti $2p$ - $3d$ - Übergangs einen Resonanzeffekt ausnutzen und das Photoemissionssignal nochmals deutlich verstärken. So ist es tatsächlich möglich, die Ti $3d$ -Zustände mittels Photoemission direkt zu beobachten. Die dabei gewonnenen Resultate werden in Kap. 6 ausführlich besprochen.

4.2 Resonante inelastische Röntgenstreuung (RIXS)

Die mittels HAXPES gewonnenen Ergebnisse ergeben bereits ein sehr detailliertes Bild über das 2DES an der vergrabenen Grenzfläche hinsichtlich Ausdehnung und Ladungsträgerdichte. Aufgrund der relativ niedrigen Ausdringtiefe der Photoelektronen ist jedoch die Vermessung und insbesondere die quantitative Analyse von Proben mit dickeren LAO-Schichten sehr schwierig. Eine diesbezüglich zur Photoemission komplementäre spektroskopische Methode stellt die resonante inelastische Röntgenstreuung (RIXS) dar. Unter Ausnutzen der d^1 -Konfiguration der grenzflächennahen Ti-Atome lassen sich mit dieser Methode die Ti $3d$ -artigen Kristallfeldanregungen vermessen, wie es in Kap. 2.3.2 grob beschrieben und für andere Titanate bereits gezeigt [103, 104] wurde. Hierbei werden nach einer resonanten Anregung an der Ti L -Kante die Energieverluste, die sich bei der Relaxation aus den verschiedenen angeregten $3d$ -Zuständen ergeben, durch die Detektion des ausgestrahlten Fluoreszenzsignals bestimmt. Da diese Methode rein auf der Messung von Photonen beruht, ist ihre Informationstiefe deutlich größer als in der Photoemission. Zudem erhält man durch Analyse der inelastischen Linien Informationen über das Kristallfeld und somit über die lokale Struktur.

Wie man im weiteren Verlauf des Abschnitts sehen wird, ist die Methode vor allem wegen des spektroskopischen Kontrastes zwischen den besetzten Ti $3d$ -Zuständen an der Grenzfläche und unbesetzten Ti $3d$ -Zuständen im STO-Substrat die ideale Technik, um die vergrabene elektronische Struktur zu analysieren. So ist in dem hier vorliegenden Fall

die Intensität der inelastischen Linie ein Maß für die Anzahl an Ladungsträgern an der Grenzfläche. Dabei stimmen die vorliegenden Daten aus den RIXS-Messungen mit den aus HAXPES bestimmten Ladungsträgerdichten sehr gut überein, liefern aber zudem noch Werte für Proben mit deutlich dickeren LAO-Filmen. Die Resultate bestätigen den bereits angesprochenen Unterschied zwischen den spektroskopisch ermittelten Werten und denen aus Hall-Messungen. Es sei erwähnt, dass es sich bei der hier vorgestellten RIXS-Studie um die erste handelt, die an einer oxidischen Heterostruktur durchgeführt wurde. Der nun folgende Abschnitt beruht inhaltlich weitgehend auf der darüber verfassten Publikation (Ref. [105]) und stellt nach einer kurzen Beschreibung des experimentellen Aufbaus die Röntgenabsorptionsmessung (XAS) sowie die Ergebnisse aus den RIXS-Messungen vor.

4.2.1 Experimenteller Aufbau

Die RIXS- und XAS-Messungen an der Ti $L_{2,3}$ -Absorptionskante wurden am Strahlrohr U41-PGM bei BESSY, Berlin, durchgeführt. Bei dem RIXS-Spektrometer handelte es sich um ein Spektrometer vom Nordgren-Typ [106]. Für die XAS-Spektren wurde die Fluoreszenzausbeute mit einem Fluoreszenzdetektor aufgenommen. Eine Messung mittels Gesamtelektronenausbeute war nicht möglich, da neben den leitfähigen LAO/STO-Proben auch ein stark isolierendes STO-Substrat als Referenz vermessen wurde, bei dem die Gesamtelektronenausbeute zu niedrig war. Um sensitiver auf die Zustände an der Grenzfläche zu sein, wurden sowohl die XAS- als auch die RIXS-Messungen unter streifendem Einfall durchgeführt, wobei der Winkel zwischen einfallendem Röntgenstrahl und Probenoberfläche 8° und zwischen Röntgenstrahl und RIXS-Spektrometer 90° betrug. Die Informationstiefe, die als die dreifache Abschwächungslänge definiert wird, kann zu ca. 20 nm abgeschätzt werden, ausgehend von der berechneten Abschwächungslänge von 15 nm in STO an der Ti L -Kante [21] und unter Berücksichtigung einer zusätzlichen Reduzierung der Abschwächungslänge aufgrund der resonanten Verstärkung der Absorptionsquerschnitte direkt an der Absorptionskante. Damit ist die Grenzfläche aller hier untersuchten LAO/STO-Heterostrukturen spektroskopisch zugänglich.

Die energetische Auflösung des Röntgenstrahls betrug ≈ 230 meV. Die Gesamtenergieauflösung in den RIXS-Messungen wurde mithilfe eines an die elastische Linie angepassten Gauß-Profiles an der STO-Probe bestimmt und lag je nach gewähltem Austrittsspalt des Monochromators zwischen 500 meV und 585 meV. Die Messdauer pro RIXS-Spektrum betrug ca. vier bis sechs Stunden. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Für die RIXS-Messungen wurden dieselben Proben wie für die HAXPES-Messungen verwendet. Das erlaubt einen direkten Vergleich der Resultate. Da RIXS deutlich volumensensitiver ist, konnten zusätzlich auch Proben mit dickeren LAO-Filmen vermessen werden. Als Referenz für ein d^0 -System wurde ein unbehandeltes, einkristallines (100)-STO-Substrat verwendet.

4.2.2 Ergebnisse aus RIXS-Messungen

Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bevor man mit dem eigentlichen RIXS-Experiment beginnen kann, müssen die ausgewählten optischen Dipolübergänge mittels der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) bestimmt und hinreichend analysiert werden. Eine kurze Einführung in diese Technik ist in Kap. 2.2 gegeben. Aus den XAS-Spektren erhält man durch die Identifikation der verschiedenen Anregungen, insbesondere durch Auswertung der Absorptionsmaxima, Informationen, die für die spätere Interpretation der aufgenommenen RIXS-Daten relevant sind.

Da die Analyse der Ti $3d$ -Valenzzustände im Vordergrund steht, werden für die folgenden Messungen die Dipolübergänge vom kernnahen $2p$ -Zustand in die $3d$ -Zustände im Valenzband, d.h. die Absorption an der Ti $L_{3,2}$ -Kante, ausgenutzt. Für diese Übergänge liegen in der LAO/STO-Heterostruktur zwei mögliche Grundzustände vor. Im undotierten STO im Volumen wie auch an der Grenzfläche liegt Ti in tetravalenter Form vor, was einem Grundzustand $|i\rangle = |2p^6 3d^0\rangle$ entspricht. Für den Anteil an trivalentem Ti an der Grenzfläche, das ein zusätzliches Elektron aufgenommen hat, ist der Grundzustand vom Typ $|2p^6 3d^1\rangle$. Die jeweiligen Zwischenzustände nach Absorption des Photons lauten dann $|n\rangle_{4+} = |2p^5 3d^1\rangle$ bzw. $|n\rangle_{3+} = |2p^5 3d^2\rangle$ für die beiden Valenzen. Bei der anschließenden Abregung wird ein Photon mit einer Energie abgestrahlt, die der Energiedifferenz von Zwischenzustand und Grundzustand entspricht.

Abbildung 4.8 (a) zeigt die XAS-Spektren der STO-Referenzprobe und einer 5 EZ LAO/STO-Heterostruktur, gemessen an der Ti L_3 -Absorptionskante. Die Daten stimmen sehr gut mit anderen XAS-Messungen an LAO/STO [107] überein. In beiden Spektren sind klar zwei Absorptionsmaxima zu erkennen. Diese sind auf die Kristallfeldaufspaltung der Ti $3d$ -Zustände in t_{2g} - und e_g -Zustände zurückzuführen. Erstere beinhalten die energetisch abgesenkten d_{xy} - und d_{xz}/d_{yz} -Orbitale, zweitere die energetisch angehobenen $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale (vgl. auch Kap. 3). Außerdem sind in den XAS-Spektren ausgeprägte Multipletteffekte zu beobachten. Salluzzo *et al.* konnten im Rahmen ihrer XAS-Messungen durch Auswertung des Lineardichroismus die energetische Aufspaltung der t_{2g} -Zustände zu ≈ 50 meV und die der e_g -Zustände zu ≈ 100 meV bestimmen [107].

Auffällig ist auch, dass die XAS-Spektren der LAO/STO-Probe und der STO-Referenzprobe nahezu identisch sind, obwohl sie sich aufgrund der anteiligen unterschiedlichen Valenz der Ti-Atome an der Grenzfläche signifikant unterscheiden sollten. Der Hauptgrund liegt hauptsächlich in der sehr hohen Informationstiefe von XAS, d.h. man misst vornehmlich Ti im Volumen, die grenzflächennahen Bereiche tragen nur wenig zum Messsignal bei. Hinzu kommt noch, dass der Anteil an Ti^{3+} an der Grenzfläche sehr gering ist, wie man im vorherigen Abschnitt sehen konnte. Ein deutlich höherer Kontrast wird in den RIXS-Messungen erwartet, da man hier die Energieverluste innerhalb der $3d$ -Zustände misst, die nur auftreten, falls die Ti $3d$ -Schale vor der Absorptionsanregung mit einem Elektron besetzt ist.

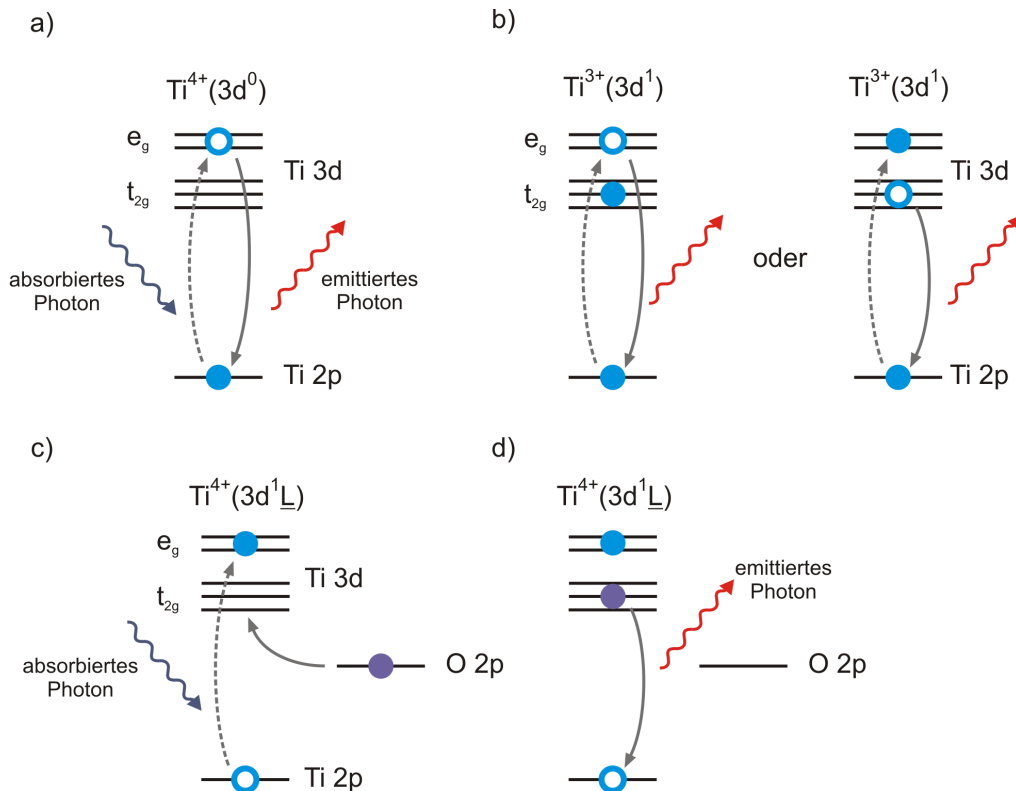


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der elektronischen Übergänge im RIXS-Prozess. (a) Im Fall von Ti^{4+} ($3d^0$) wird stets wieder der Grundzustand besetzt. (b) Liegt Ti^{3+} ($3d^1$) vor, gibt es nach der Anregung in den Zwischenzustand (hier e_g -Orbitale) zwei Möglichkeiten: Entweder wird der Lochzustand in der $\text{Ti } 2p$ -Schale durch das angeregte Elektron aus den e_g -Orbitalen aufgefüllt (links) oder durch das Elektron, das die t_{2g} -Orbitale besetzt (rechts). Der Lochzustand kann auch durch ein $2p$ -Elektron aus dem Liganden besetzt werden (Ligandentransfer-Prozess), wobei (c) den Übergang vom Liganden und (d) den darauf folgenden Abregungsprozess zeigt.

Resonante inelastische Röntgenstreuung

Wie bereits bei der vorangegangenen Beschreibung der XAS-Spektren angesprochen, werden im Fall des undotierten STO im ersten Schritt bei der Absorption Elektronen vom Grundzustand $|i\rangle = |2p^6 3d^0\rangle$ in die Zwischenzustände vom Typ $|n\rangle = |2p^5 3d^1\rangle$ angeregt. Wie ebenfalls in den XAS-Spektren zu sehen ist, ist aufgrund der Kristallfeldaufspaltung im STO die Absorption in die t_{2g} - und e_g -Zustände von der Photonenenergie abhängig. Die anschließende Abregung mittels Dipolübergang kann dann nur in den ursprünglichen Grundzustand ($|f\rangle = |i\rangle$) erfolgen. Man erhält folglich im RIXS-Spektrum nur eine elastische Linie (siehe Abb. 4.7 (a)). Hinzu kommen noch Anregungen, bei denen ein Ladungstransfer von O nach Ti stattfindet ($|f\rangle = |2p^6 3d^1\bar{L}\rangle$), wobei \bar{L} ein Loch in der $2p$ -Schale des Liganden bezeichnet. Schematisch ist dieser Prozess in Abb. 4.7 (c) und (d) gezeigt. Abbildung 4.8 (b) zeigt ein gemessenes RIXS-Übersichtsspektrum der STO-Referenzprobe bei einer Photonenenergie von $h\nu = 459.4 \text{ eV}$. Neben der elastischen

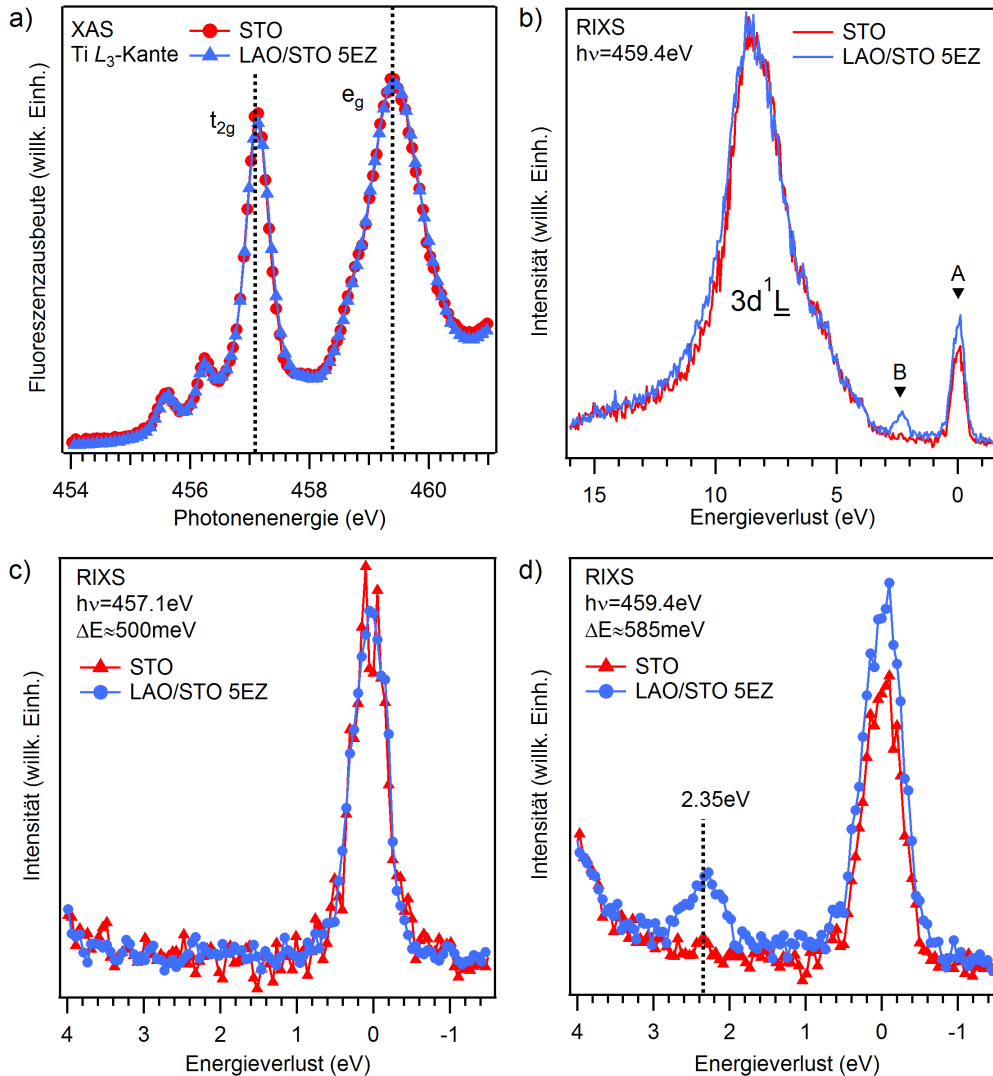


Abbildung 4.8: (a) Röntgenabsorptionsspektren an der Ti L_3 -Kante einer undotierten STO-Referenzprobe und einer 5EZ LAO/STO-Heterostruktur. Die Energieachse wurde mithilfe von Daten aus Elektronenenergieverlustspektroskopie-Messungen (Ref. [108]) kalibriert. (b) RIXS-Übersichtsspektrum der STO-Referenzprobe und der 5EZ LAO/STO-Probe, gemessen bei hoher Energie ($h\nu = 459.4 \text{ eV}$). Die Struktur (A) entspricht der elastischen Linie und Struktur (B) einer dd -Anregung. (c) Ausschnitt aus den RIXS-Spektren der gleichen Proben, gemessen mit niedriger Photonenenergie ($h\nu = 457.1 \text{ eV}$). (d) Gleicher Ausschnitt, jedoch gemessen bei hoher Anregungsenergie ($h\nu = 459.4 \text{ eV}$, wie (b)). Die Struktur bei 2.35 eV entspricht einer dd -Anregung aus t_{2g} - in e_g -Zustände der Ti $3d$ -Elektronen im 2DES.

Linie (A) bei 0 eV Energieverlust ist im Bereich zwischen ≈ 3.5 und 15 eV der spektrale Beitrag der Ladungstransferanregungen zu erkennen. Deren Einsatzkante bei 3.5 eV stimmt sehr gut mit der O $2p$ -Ti $3d$ -Bandlücke von STO überein.

Bei den LAO/STO-Heterostrukturen liegt eine etwas andere Situation vor. Hier erwartet man im RIXS-Spektrum zusätzliche Beiträge, da die Ti $3d$ -Zustände, genauer gesagt die aufgrund der gebrochenen Oktaedersymmetrie energetisch abgesenkten Ti d_{xy} -Zustände [107], nahe der Grenzfläche teilweise besetzt sind (vgl. HAXPES Messungen im vorherigen Abschnitt). Dort liegt Ti also anteilig in dreiwertiger Valenz vor, was einem Grundzustand vom Typ $|2p^6 3d^1\rangle$ entspricht. Durch Absorption werden Elektronen aus diesem Zustand in die Zwischenzustände $|2p^5 3d^2\rangle$ angeregt. Diese können nun unterschiedlich besetzt sein: Entweder sind die t_{2g} -Orbitale mehrfach besetzt (t_{2g}^2), oder es ist nur ein t_{2g} - und ein e_g -Orbital ($t_{2g}^1 e_g^1$) besetzt. Die dritte Möglichkeit besteht in der Mehrfachbesetzung der e_g -Orbitale (e_g^2). Der energetisch niedrigste Zustand ist vom Typ t_{2g}^2 [109]. Somit besetzen die d -Elektronen bei hinreichend kleinen Photonenenergien (hier $h\nu = 457.1$ eV) nur die t_{2g} -Orbitale, nicht die e_g -Orbitale, was nur RIXS-Endzustände vom Typ $|2p^6 3d_{t_{2g}}^1\rangle$ ermöglicht.

In Abbildung 4.8 (c) sind die RIXS-Spektren einer 5 EZ LAO/STO-Probe und einer STO-Referenzprobe gezeigt, die bei niedriger Photonenenergie von $h\nu = 457.1$ eV gemessen wurden. Man findet lediglich eine symmetrische Linie bei 0 eV Energieverlust und keine inelastischen Anregungen. Dies lässt vermuten, dass die Kristallfeldaufspaltung der t_{2g} -Orbitale deutlich kleiner ist als die instrumentelle Auflösung von ca. 500 meV. Somit erhält man aus der hier gezeigten Messung einen oberen Grenzwert für die lokale Verzerrung des TiO_6 -Oktaeders. Der Wert ist konsistent mit Ergebnissen aus der Analyse des linearen Dichroismus von XAS-Messungen [107], der eine Aufspaltung der t_{2g} -Orbitale untereinander von ca. 50 meV (e_g -Orbitale ca. 100 meV) zeigt.

Geht man nun zu höheren Photonenenergien in den Bereich der e_g -Resonanz bei $h\nu = 459.4$ eV, tritt im RIXS-Spektrum eine zusätzliche, inelastische Linie bei einem Energieverlust von ca. 2.35 eV auf (siehe Abb. 4.8 (d)). Der Wert entspricht ungefähr dem Abstand von t_{2g} - und e_g -Linie im XAS-Spektrum (vgl. Abb. 4.8 (a)) und kann somit dd -Anregungen innerhalb der Ti $3d$ -Zustände zugeordnet werden. Der Endzustand ist vom Typ $|2p^6 3d_{e_g}^1\rangle$, dem ein Zwischenzustand vom Typ $t_{2g}^1 e_g^1$ oder e_g^2 (jedoch nicht t_{2g}^2) vorausgeht. In Abb. 4.7 (b) ist dies schematisch dargestellt. Die zusätzliche Struktur konnte auch in anderen Titanaten beobachtet werden, bei denen Ti in dreiwertiger Valenz vorliegt (z.B. bei $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) [104]. Analysiert man diese e_g -Struktur näher, so kann im Rahmen der hier vorliegenden experimentellen Auflösung keine weitere Feinstruktur gefunden werden, die auf eine signifikante Aufspaltung der e_g -Zustände im Kristallfeld hinweisen würde.

Hier sei anzumerken, dass Zhou *et al.* in einer neueren RIXS-Studie an LAO/STO-Multilagen mindestens drei inelastische Komponenten nachweisen konnten, wobei eine den t_{2g} -Zuständen zugeordnet wird, und die anderen beiden mit e_g -Zuständen verknüpft werden. Die ermittelten energetischen Abstände dieser Komponenten entsprechen weit-

gehend den in Ref. [107] bestimmten Werten für die Kristallfeldaufspaltung der t_{2g} - bzw. e_g -Orbitale. Pfaff *et al.* konnten diese Ergebnisse an den hier verwendeten LAO/STO Heterostrukturen bei Messungen am Strahlrohr BL07LSU (HORNET-Station) bei Spring8 ebenfalls bestätigen [110]. Außerdem wurden in beiden Studien Spektren bei Photonenenergien zwischen den beiden Absorptionsmaxima gemessen. Dabei stellte sich heraus, dass neben der dd -Anregung noch eine von der eingestrahlten Photonenenergie unabhängige Fluoreszenz-artige Struktur existiert, die genau bei $h\nu = 459.4$ eV mit der dd -Anregung überlappt. Zhou *et al.* interpretieren diese Struktur als den Anteil von mobilen Ladungsträgern, während sie die dd -Anregung lokalisierten Ladungsträgern zuordnen. Messungen von Pfaff *et al.* an unterschiedlich präparierten LAO/STO-Proben (Variation des Sauerstoffpartialdrucks während des Wachstums) finden hingegen keine Hinweise auf signifikante Änderungen im Intensitätsverhältnis zwischen der inelastischen Linie und der Fluoreszenz-artigen Struktur, obwohl in den Leitfähigkeitsmessungen eine deutliche Abhängigkeit der mobilen Ladungsträgerdichte von den Präparationsparametern nachzuweisen ist [110].

Um eine mögliche Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von der LAO-Schichtdicke, wie sie in HAXPES-Messungen im vorherigen Abschnitt beobachtet wurde, zu untersuchen, wurden nun auch LAO/STO-Proben mit unterschiedlicher LAO-Schichtdicke bei der höheren Photonenenergie, also bei 459.4 eV vermessen (siehe Abb. 4.9). Damit ein Vergleich zwischen den verschiedenen Proben möglich ist, wurden alle RIXS-Spektren auf die integrale Intensität der $3d^1 \underline{L}$ -Struktur normiert, da diese vom STO-Substrat dominiert und somit für alle Proben nahezu gleich sein sollte. Eine Normierung auf die elastische Linie, die von inkoheränter elastischer Streuung wie auch quasi-elastischen Beiträgen herrührt, ist nicht sinnvoll, da ihre Intensität sehr empfindlich auf die einfallende Photonenenergie sowie die mikroskopische Beschaffenheit der Oberfläche ist. Mit der hier gewählten Normierung ist die Signalstärke der e_g - dd -Anregung ein gutes Maß für die Konzentration der Ti $3d$ -Elektronen an der Grenzfläche. Dies gilt, obwohl sich die e_g -Struktur mit der Fluoreszenz-artigen Struktur bei $h\nu = 459.4$ eV überlappen, weil sich das Intensitätsverhältnis beider Strukturen als Funktion der LAO-Schichtdicke nicht signifikant ändert [110].

Wie in Abb. 4.9 eindeutig zu erkennen ist, zeigt die Intensität der e_g -Struktur einen klaren Trend als Funktion der LAO-Schichtdicke: Bereits bei der unterkritischen Probe mit 2 EZ LAO-Filmstärke findet sich wenig, aber signifikantes spektrales Gewicht, welches dann kontinuierlich für die LAO-Schichtdicken von 4 EZ, 5 EZ und 6 EZ ansteigt, qualitativ bereits vergleichbar mit den Beobachtungen in den HAXPES-Messungen. Oberhalb von 6 EZ bis hin zu 20 EZ ist die Intensität der e_g -Strukturen nahezu konstant, was einer Sättigung der Ladungsträgerdichte entspricht.

Um dieses Verhalten zu quantifizieren, wurde das spektrale Gewicht der e_g -Struktur in allen RIXS-Spektren nach Abzug eines linearen Untergrunds mithilfe von Gauß-Profilen bestimmt und in Abb. 4.10 als Funktion der LAO-Schichtdicke aufgetragen. Für einen quantitativen Vergleich müssen die aus RIXS gewonnenen Daten normiert werden, da die Intensität der e_g -Struktur kein absolutes Maß für die Anzahl der $3d$ -Elektronen dar-

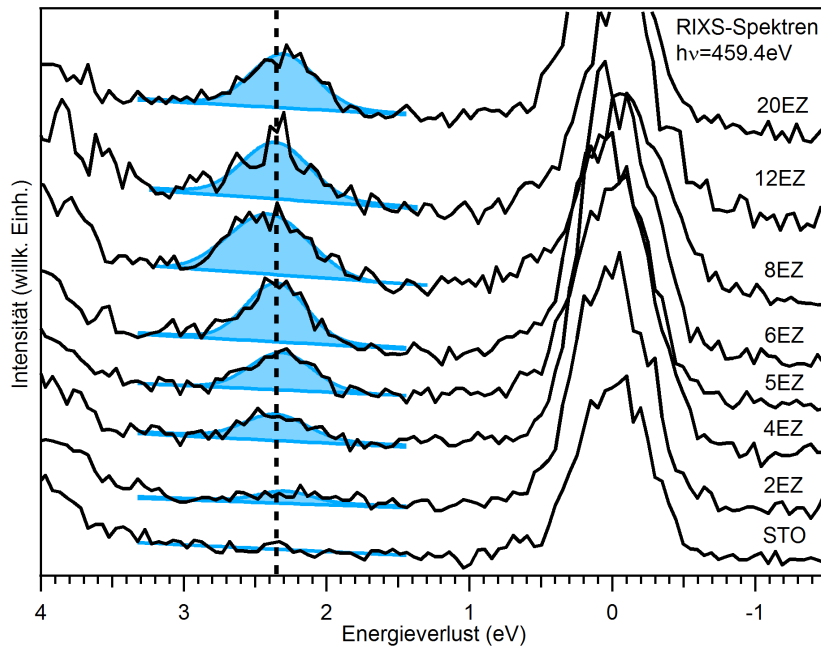


Abbildung 4.9: RIXS-Spektren von LAO/STO Proben mit unterschiedlicher LAO-Filmstärke. Die Normierung erfolgte auf die integrale Intensität der $3d^1 L$ -Struktur (vgl. Abb. 4.8 (b)). Die jeweiligen e_g -Strukturen wurden mittels Gauß-Profilen angepasst. Zum Vergleich ist zusätzlich ein RIXS-Spektrum der STO-Referenzprobe gezeigt.

stellt. Dafür wurden die Daten auf die HAXPES-Resultate normiert, indem die Standardabweichung zwischen RIXS- und HAXPES-Daten minimiert wurde. In Abb. 4.10 ist außerdem der Verlauf der *absoluten* Ti $3d$ -Ladungsträgerkonzentration gezeigt, wie sie im vorherigen Abschnitt mittels HAXPES bestimmt wurde. Wie gut zu erkennen ist, zeigen beide spektroskopischen Methoden quantitativ den gleichen Verlauf. Damit ist auch gezeigt, dass beide Methoden komplementär zueinander sind, da man mithilfe der RIXS-Methode aufgrund der viel höheren Informationstiefe auch Aussagen über die elektronische Struktur von tief vergrabenen Grenzflächen machen kann, die mittels HAXPES nicht mehr erreichbar sind.

4.3 Diskussion

Die spektroskopische Untersuchung der grenzflächennahen Schichten lieferte durch die winkelabhängige Messung des Ti $2p$ -Rumpfniveaus mittels HAXPES und die Analyse der Kristallfeldanregungen mittels RIXS einige wichtige Erkenntnisse zur Ausdehnung und Ladungsträgerdichte des 2DES. Diese sollen im Folgenden nicht nur hinsichtlich des Unterschieds zu den Transportmessungen diskutiert werden, sondern auch dazu Hinweise auf den treibenden Mechanismus sowie auf den möglichen Grundzustand des Systems

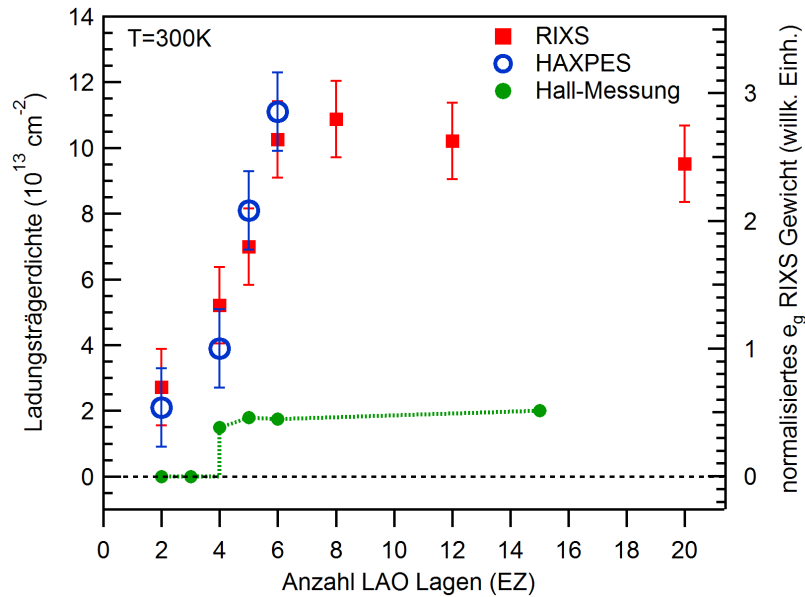


Abbildung 4.10: Vergleich der auf die HAXPES-Daten normierten spektralen Gewichte der e_g -Strukturen und der zweidimensionalen Ladungsträgerdichte n_{2D} aus den HAXPES-Messungen als Funktion der LAO-Schichtdicke. Außerdem sind die Daten aus den Hall-Messungen aus Ref. [5] eingetragen.

zu liefern.

4.3.1 Vergleich der Ergebnisse zu Transportmessungen

Photoinduzierte Effekte

Zwei wichtige Erkenntnisse aus den hier präsentierten spektroskopischen Daten sind einmal der Nachweis eines signifikanten Ti^{3+} -Anteils in der 2 EZ Probe, obwohl diese in den Transportmessungen isolierendes Verhalten zeigt [5], zum anderen die signifikant höhere Ladungsträgerdichte für Proben oberhalb der kritischen Schichtdicke. Eine mögliche Ursache extrinsischen Ursprungs könnten durch das Röntgenlicht induzierte Ladungsträger sein. Man weiß bereits aus früheren Studien, dass die Leitfähigkeit des 2DES im LAO/STO sehr sensitiv auf Licht reagiert, u.a. zeigten Huijben *et al.*, dass unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ($h\nu > 3.2 \text{ eV}$) langlebige photoinduzierte Ladungsträger entstehen [111].

Um experimentell zu prüfen, ob auch Röntgenlicht die Leitfähigkeit beeinflusst, wurden *in situ* Leitfähigkeitsmessungen an einer 5 EZ LAO/STO-Heterostruktur aus Augsburg durchgeführt. Dazu wurden Goldkontakte auf die Probe aufgebracht, wie in Ref. [5] und [112] beschrieben, und für eine Widerstandsmessung mit der Vierpunkt-Methode kontaktiert. Anschließend wurde die Probe in die völlig abgedunkelte Analysekommer im Labor eingebaut und mit Röntgenlicht bestrahlt. Wie in Abb. 4.11 zu sehen ist, zeigt der gemessene Widerstand einen Abfall um ca. 50% nach Einschalten der Röntgenquel-

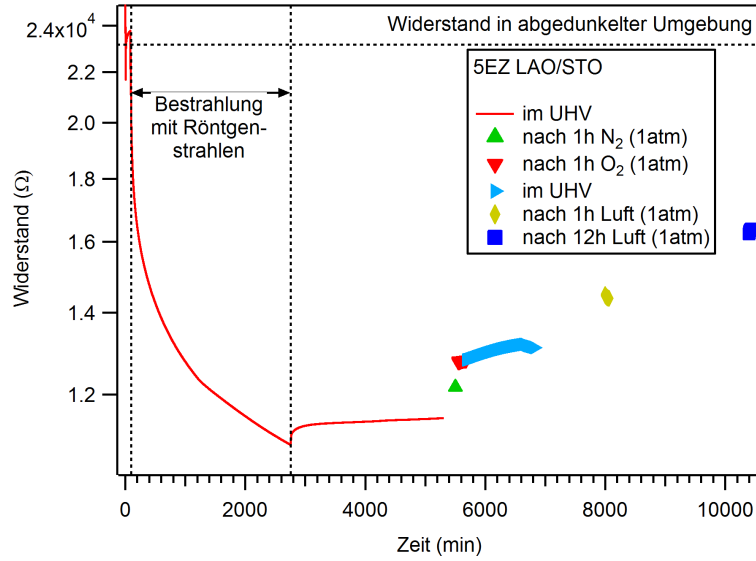


Abbildung 4.11: Widerstandsmessung unter Bestrahlung einer 5EZ LAO/STO-Probe.

le. Nach Abschalten des Röntgenlichts steigt der Widerstand innerhalb sehr kurzer Zeit wieder um ca. 5% an, bleibt dann aber nahezu auf einem konstanten Wert und erreicht nicht mehr den ursprünglich gemessenen Wert vor der Bestrahlung. Erst nachdem die Probe kontrolliert verschiedenen Gasen (Stickstoff, Sauerstoff) oder Luft ausgesetzt war, relaxierte der Widerstand in Richtung des Ausgangswertes. Nach einigen Tagen an Luft bestätigte dann eine abschließende Widerstandsmessung an der Probe, dass der Ausgangswert des Widerstands tatsächlich wieder erreicht wurde.

Die *in situ* Widerstandsmessung liefert zwei wichtige Anhaltspunkte in Bezug auf den möglichen Einfluss des Röntgenlichts auf das 2DES. Zum einen legt die schnelle Relaxation des Widerstands kurz nach dem Abschalten der Röntgenquelle nahe, dass tatsächlich anteilig (mobile) photogenerierte Ladungsträger unter Bestrahlung entstehen, die ohne Röntgenlicht wieder zügig rekombinieren. Neuere RIXS-Messungen an derselben 2EZ-Probe, die in unserer Arbeitsgruppe von F. Pfaff *et al.* bei SPring8 am Strahlrohr BL07LSU durchgeführt wurden, zeigen, dass das geringe spektrale Gewicht mit Dauer der Bestrahlung der Probe zunimmt. Verschiebt man die Probe in regelmäßigen Abständen von ≈ 30 min um die Größe des Röntgenflecks, so ist in der 2EZ-Probe keine *dd*-Anregung mehr zu beobachten [110]. Das lässt darauf schließen, dass durch die Bestrahlung Ti^{3+} im STO induziert wird, welches einen Beitrag zum inelastischen Signal liefert. Dabei ist es naheliegend, dass es sich um photoinduzierte O_{vac} handelt, die durch die hochenergetische Strahlung im STO-Substrat erzeugt werden und anteilig lokalisiert sein können (siehe auch Kap. 6). Aufgrund der relativ großen Informationstiefe von RIXS kann man nichts über deren Verteilung in z -Richtung innerhalb der Probe aussagen. Diese neueren Erkenntnisse liefern starke Hinweise darauf, dass eine intrinsische Ursache für die zusätzlichen Ladungsträger in der in den Transportmessungen eigentlich

isolierenden 2 EZ Probe eher unwahrscheinlich ist, wenn auch nicht völlig ausgeschlossen werden kann.

Der in Abb. 4.11 gezeigte Verlauf und vor allem die Änderung des Widerstandes unter Einfluss von verschiedenen Gasen nach Abschalten der Röntgenquelle deutet darauf hin, dass auch Adsorbate auf der LAO-Oberfläche einen signifikanten Einfluss auf die Ladungsträger an der Grenzfläche haben könnten. Die Bestrahlung der *ex situ* gelagerten Probe könnte zu einer chemischen Veränderung der Adsorbate bzw. zu ihrer Desorption führen. Werden die Proben nach Beendigung der Bestrahlung im UHV gelagert, bleibt der Widerstand nahezu konstant. Werden die Proben dann verschiedenen Gasatmosphären ausgesetzt, verändert sich die Zusammensetzung des Adsorbatfilms auf der Probenoberfläche dahingehend, dass sie nach einiger Zeit wieder der ursprünglichen Situation vor der Bestrahlung entspricht. Dies äußert sich im beobachteten Anstieg des Widerstandes. Hierbei könnte möglicherweise Wasser, das sowohl als Restgas in den verwendeten Gasen als auch in der Luft vorkommt, aufgrund seines permanenten Dipolmoments eine wichtige Rolle spielen [113].

Die hier gezeigte Beobachtung schob weitere Forschungen hinsichtlich möglicher Auswirkungen von Adsorbaten auf die Ladungsträgerdichte an. So wird in neuesten HAXPES-Messungen an *in situ* LAO/STO-Proben, die im Würzburger Labor gewachsen und anschließend im Vakuum zum Strahlrohr transportiert wurden, ein Anstieg des $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Intensitätsverhältnisses bzw. der Leitfähigkeit bei kontrollierter Adsorption von Wasser nachgewiesen [114]. Diese Resultate widersprechen zwar den hier gezeigten Beobachtungen, jedoch liegt der Fokus dieser neuesten Untersuchungen auf die Auswirkungen von Adsorbaten auf *in situ* präparierten Proben. Das Verhalten von *ex situ* gelagerten Proben in Kombination mit photoinduzierten Effekten durch die vorherige Bestrahlung, wie es hier in den ersten Vorexperimenten beobachtet wird, ist deutlich komplexer und noch nicht vollständig verstanden. Hierzu werden weitere spektroskopische Untersuchungen sowie Transportmessungen benötigt. Die möglichen Auswirkungen von Adsorbaten auf den Potentialgradienten im LAO-Film werden außerdem noch im nächsten Kapitel diskutiert.

Da man in der STO-Referenzprobe kein Ti^{3+} -Gewicht unter Bestrahlung mit Röntgenstrahlung nachweisen kann, erlauben die hier präsentierten Daten zudem die Schlussfolgerung, dass die Grenzfläche eine wichtige Rolle im Zusammenhang mit der Ansammlung von photoinduzierten sowie adsorbatinduzierten Ladungsträgern spielt.

Lokalisierte und mobile Ladungsträger

Der Unterschied in der Ladungsträgerdichte im Vergleich zu den Transportmessungen kann höchstwahrscheinlich durch die Existenz von zwei unterschiedlichen Typen von Ladungsträgern an der Grenzfläche erklärt werden: (i) hochmobile Elektronen, die in der Leitfähigkeit und mittels Hall-Effekt nachgewiesen werden können, und (ii) lokalisierte Ladungsträger, die nur mittels Spektroskopie detektierbar sind. Andere spektroskopische Untersuchungen, basierend auf optischer Transmission [115] und 2^{nd} harmonic

generation [116], wie auch DC-Transportmessungen an Mn-Delta-dotierten LAO/STO-Proben [117], kommen zu sehr ähnlichen Schlussfolgerungen. Die hier gezeigten RIXS- und HAXPES-Messungen liefern den ersten quantitativen Nachweis der Abhängigkeit dieses Effektes von der LAO-Filmstärke.

Wie in Kapitel 6 noch ausführlicher diskutiert, können Ladungsträger an O_{vac} lokalisiert werden. Eine mögliche Ursache für die Entstehung von O_{vac} ist die Bestrahlung durch das Röntgenlicht. So kann das spektrale Gewicht der 2 EZ LAO/STO-Probe unter Berücksichtigung der neueren RIXS-Messungen von Pfaff *et al.* mit großer Wahrscheinlichkeit auf solche photoinduzierte O_{vac} zurückgeführt werden. Das an der 2 EZ LAO/STO-Probe gemessene spektrale Gewicht ist jedoch relativ zum spektralen Gewicht einer leitfähigen 4 EZ Probe sehr gering, sodass die Vermutung nahe liegt, dass es weitere Ursachen für das Auftreten von lokalisierten Zuständen an der Grenzfläche geben muss.

Die Koexistenz von mobilen und lokalisierten Ladungsträgern wurde auch von theoretischen Arbeiten im Rahmen von DFT-Bandstrukturrechnungen vorgeschlagen [41, 118]. Diesen zufolge ist die Kristallfeldaufspaltung zwischen den drei t_{2g} -Zuständen klein gegenüber ihrer Bandbreite, was durch die hier gezeigten RIXS-Messungen bestätigt wurde. Damit sind alle drei t_{2g} -Orbitale besetzt. Die Elektronen im Ti d_{xy} -Orbital können sich weitgehend frei entlang der in der xy -Ebene liegenden Grenzfläche bewegen (siehe auch Kap. 3.1). Dagegen weisen die Elektronen in den Ti d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen aufgrund der Quantisierung in z -Richtung deutlich höhere effektive Bandmassen auf, was sie sehr anfällig für polaronische Effekte und Unordnung macht und folglich auch für eine stärkere Lokalisierung.

Son *et al.* finden in ihrer DFT-Studie eine Abhängigkeit der *gesamten* Ladungsträgerdichte, d.h. der Summe der Ladungsträgerdichten von *lokalisierten* und *mobilen* Ladungsträgern, als Funktion der LAO-Filmstärke [118]. Diese stimmt qualitativ sehr gut mit dem in Abb. 4.10 aufgetragenen Verlauf überein. Während der berechnete Anteil der *mobilen* Ladungsträger pro zweidimensionaler EZ auch quantitativ den gefundenen Werten aus den Transportmessungen entsprechen, finden sich quantitative Abweichungen in der *gesamten* Ladungsträgerdichte: So sind die theoretisch vorhergesagten Werte nahezu doppelt so groß wie die spektroskopisch bestimmten Ladungsträgerdichten. Zudem steigen die DFT-basierten Werte kontinuierlich mit der LAO-Schichtdicke an und erreichen bei 10 EZ LAO-Filmstärke die Grenze von $3.5 \cdot 10^{14}/\text{cm}^2$, was genau 0.5 Elektronen pro EZ entspricht. Dagegen saturiert die aus RIXS gewonnene Ladungsträgerdichte bereits bei 6 EZ LAO-Schichtdicke mit $n_{2D} \approx 1 \cdot 10^{14}/\text{cm}^2$. Damit befinden sich nur 0.11 Elektronen pro 2D-Einheitszelle an der Grenzfläche, deutlich unter dem Wert, den man für den Fall der idealen elektronischen Rekonstruktion erwarten würde.

4.3.2 Ursache des 2DES

Neben der Messung der Ladungsträgerdichten erhält man aus den Photoemissionsexperimenten im harten Röntgenbereich zusätzlich Information über die Ausdehnung des 2DES

an der Grenzfläche in der LAO/STO-Heterostruktur. Beides, die Dicke der leitfähigen Schicht wie auch die Konzentration der Ladungsträger sind Schlüsselgrößen, um etwas über den treibenden Mechanismus zu lernen, der zur Ausbildung des 2DES führt. Verschiedene intrinsische sowie extrinsische Szenarien wurden in diesem Zusammenhang vorgeschlagen (vgl. Kap. 3), die nun mit Blick auf die spektroskopisch gewonnenen Daten diskutiert werden sollen.

Extrinsische Effekte

Sauerstoffdefekte, die z.B. während des Wachstums entstehen und mobile Ladungsträger zur Verfügung stellen, werden häufig als Ursache für das 2DES diskutiert. In der Tat scheint dies die deutlich höhere Ladungsträgerkonzentration in den LAO/STO-Proben vom PSI zu erklären. Vergleicht man die Ladungsträgerkonzentrationen der verschiedenen Proben in Tab. 4.1, fällt der markante Unterschied von einem Faktor 2.5 zwischen der 5EZ LAO/STO-Probe aus Augsburg und der Probe vom PSI auf. Aufgrund des niedrigeren Sauerstoffpartialdrucks während des Wachstums und fehlender Sauerstoffnachbehandlung könnte man hier extrinsische Dotierung durch O_{vac} vermuten. Weiterführende am Lehrstuhl durchgeführte Photoemissionsexperimente an LAO/STO von A. Müller *et al.*, die detailliert die Folgen unterschiedlicher Sauerstoffbehandlung während des Wachstumsprozesses untersuchten, bestätigen ebenfalls eine starke Abhängigkeit des Ti^{3+} -Anteils von verwendeten Sauerstoffpartialdrücken und durchgeführter Sauerstoffnachbehandlung [119]. Wegen der hohen Diffusionsraten der O_{vac} würde man außerdem ein deutlich weiter ausgedehntes 2DES erwarten [120], was im Übrigen kürzlich experimentell mittels Rasterkraftmikroskopie-Messungen an einer senkrecht zur Grenzfläche gebrochenen hochdefizitären LAO/STO-Probe gezeigt wurde [121]. Für den Fall der Augsburger Proben, die einer Sauerstoffnachbehandlung unterzogen wurden, ist die Dotierung durch O_{vac} als Hauptursache eher unwahrscheinlich. Insbesondere könnte man in diesem einfachen Bild nicht die in den Hall-Messungen nachgewiesene Stufe in der Ladungsträgerdichte bei einer kritischen LAO-Schichtdicke erklären. Die O_{vac} würden unabhängig von der LAO-Filmdicke zum Transport beitragen.

Ein anderer extrinsischer Grund für die hohe Ladungsträgerkonzentration der PSI-Proben kann aber auch die in Ref. [75] nachgewiesene Änderung in der Stöchiometrie im Bereich der Grenzfläche sein (siehe auch Kap. 3). Dies kann jedoch mit den hier verwendeten Methoden nicht genauer untersucht werden.

Intrinsische Effekte

Im Rahmen einer anderen Photoemissionsstudie, die mit weicher Röntgenstrahlung durchgeführt wurde, wird konventionelle Bandverbiegung aufgrund der Banddiskontinuität an der Grenzfläche als mögliche Ursache für das 2DES diskutiert [70]. Die Überlegung basiert auf einer Analyse von energetischen Verschiebungen der Rumpfniveaulinien in LAO/STO für unterschiedliche LAO-Filmdicken. Da in dieser Studie auch keine metal-

lischen Ti $3d$ -Zustände am chemischen Potential beobachtet wurden, schloss man auf eine untere Grenze von 5 nm für die Ausdehnung des 2DES, was gegenüber den hier gefundenen Werten von wenigen EZ signifikant größer ist.

Die räumliche Ausdehnung der Bandverbiegung, die sog. Raumladungszone, lässt sich durch Lösen der Poisson-Gleichung für die stark vereinfachte Randbedingung einer in z -Richtung räumlich begrenzten und konstanten Ladungsdichte mithilfe folgender Gleichung grob abschätzen:

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0\Delta E}{\rho_{\text{Ti}^{3+}}}}, \quad (4.10)$$

mit der dielektrischen Konstante von STO bei Raumtemperatur $\epsilon(300\text{ K}) \approx 300$ [49] und einer Bandverbiegung von $\Delta E = 0.3\text{ eV}$ (vgl. Kap. 5.2). Legt man für die Berechnung die Daten für die Ladungsträgerdichte $\rho_{\text{Ti}^{3+}} = 1 \cdot 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ aus Tab. 4.1 zugrunde, dann liefern die berechneten Werte eine um mehr als eine Größenordnung größere Ausdehnung als die, die man aus den spektroskopisch ermittelten Daten erhält. Bei dieser Abschätzung geht man zum einen davon aus, dass die Verbiegung der Leitungsbandkante sehr klein ist, zum anderen, dass die Leitungsbandkante nahezu im gesamten Bereich der Raumladungszone unterhalb von E_F und im Volumen dann knapp oberhalb E_F liegt. Wie man an obiger Gleichung auch sieht, sollte die Dicke der leitfähigen Schicht bei Zunahme der Ladungsträgerdichte abnehmen. Die HAXPES- und RIXS-Daten zeigen jedoch einen umgekehrten Trend. Hier nimmt die Ausdehnung mit ansteigender Ladungsträgerdichte zu. Diese Beobachtungen machen die konventionelle Bandverbiegung, wie sie von Halbleiter-Heterostrukturen bekannt ist, als den vorrangigen Mechanismus sehr unwahrscheinlich.

Hingegen passt das Szenario der elektronischen Rekonstruktion, bei dem der Potentialgradient im LAO-Film neutralisiert wird, viel besser mit den hier präsentierten Ergebnissen zusammen. Wie eingangs in Kap. 3 schon beschrieben, können hier die transferrten Ladungsträger (im Idealfall 0.5 Elektronen pro EZ) innerhalb einer ganz dünnen Schicht mit einer Ausdehnung von gerade einmal einer EZ eingegrenzt werden. Die Abweichung der spektroskopisch gefundenen Ladungsträgerdichten vom idealen Fall lässt sich z.B. durch polare Gitterverzerrungen erklären, die zu einer Abschirmung des lokalen elektrischen Feldes führen [63, 66].

Aber auch der bereits oben erwähnte Einfluss von Adsorbaten auf die Ladungsträgerdichte könnte die Abweichungen erklären (vgl. Abb. 4.11). Da Änderungen auf der LAO-Oberfläche die Eigenschaften des 2DES an der Grenzfläche direkt beeinflussen können, sind auch die unterschiedlichen Ergebnisse bezüglich der Ausdehnung des 2DES mittels räumlich aufgelösten Methoden [63, 121] erklärbar. Die dort gefundenen Werte sind mit $\approx 7\text{ nm}$ für die Ausdehnung des 2DES ebenfalls deutlich größer als die spektroskopisch gefundenen Daten. Hier könnte sich möglicherweise die Präparation der Proben vor der eigentlichen Messung auf das Ergebnis auswirken. Dagegen erlauben die hier verwendeten nicht-invasiven spektroskopischen Methoden die Messung des intrinsischen Systems.

4.3.3 Grundzustand des 2DES

Neben der Frage nach dem Mechanismus, der vorrangig zur Ausbildung des 2DES führt, stellt sich auch noch die Frage nach dessen Grundzustand. Dabei wird zum einen eine magnetische Phase diskutiert, die auf der Interpretation einer logarithmischen Abhängigkeit des Flächenwiderstands von der Temperatur beruht. Dies wird als Hinweis auf eine Streuung der freien Ladungsträger an magnetischen Zentren (Kondo-Effekt) gesehen [73]. Andere Studien finden eine supraleitende Phase mit einem Abfall des Widerstands um mehrere Größenordnungen bei ≈ 200 mK [82]. Neueste Studien finden sogar eine Koexistenz beider Phasen in derselben Probe [6, 7, 91].

Der Übergang in die supraleitende Phase kann im Sinne eines Berezinskii-Kosterlitz-Thouless-Übergangs erklärt werden, was typisch für zweidimensionale Systeme wäre, in denen langreichweitige Ordnung in drei Dimensionen verboten ist [122]. Ausgehend von diesem Szenario konnte eine obere Grenze für die leitfähige Schicht von $\cong 10$ nm angegeben werden. Dieser Wert wird von den hier gezeigten spektroskopischen Daten unterstützt, vor allem, wenn berücksichtigt wird, dass sich bei tiefen Temperaturen die leitfähige Schicht aufgrund der starken Änderung der dielektrischen Konstante von STO auf einen Wert im Bereich von $\epsilon \approx 20000$ signifikant ausdehnen müsste [49, 74] (vgl. auch Gl. 4.10). Dagegen ist das Kondo-Szenario, was die magnetischen Effekte an der Grenzfläche erklären könnte, nicht unbedingt mit reduzierter Dimensionalität verbunden. Das lässt wiederum die Schlussfolgerung zu, dass eventuell je nach Ausdehnung des 2DES im Vergleich zu den jeweiligen Kohärenzlängen der Supraleitung und der magnetischen Ordnung eine der beiden Phasen für den Grundzustand bevorzugt wird.

4.4 Zusammenfassung

Dieses Kapitel befasste sich mit dem Nachweis der zusätzlichen Ladungsträger im 2DES an der LAO/STO-Grenzfläche durch photonengestützte Messmethoden. So konnte erstmals durch winkelabhängige Photoemissionsmessungen im harten Röntgenbereich die anteilige Besetzung der Ti $3d$ -Zustände durch Vermessung und Analyse der Ti $2p$ -Rumpfniveaulinie spektroskopisch nachgewiesen werden. Die HAXPES-Methode ist aufgrund ihrer hohen Informationstiefe ideal für die Charakterisierung der vergrabenen elektronischen Struktur einer Heterostruktur. Mithilfe eines Modells konnten zudem die Ausdehnung des 2DES und die Ladungsträgerdichte quantitativ bestimmt werden. Die Werte zeigen, dass das 2DES auf nur wenige EZ im STO begrenzt ist. Die ermittelten Ladungsträgerdichten sind zwar in der Größenordnung vergleichbar mit den Daten aus den Hall-Messungen, zeigen aber ein unterschiedliches Verhalten als Funktion der LAO-Schichtdicke.

Bestätigt wird dieser Trend durch zur Photoemission komplementäre Messungen mittels resonanter inelastischer Röntgenstreuung. So kann man aus den Intensitäten des inelastischen Signals ebenfalls auf die Ladungsträgerdichten an der Grenzfläche schlie-

ßen. Der Unterschied der Resultate aus den beiden spektroskopischen Methoden im Vergleich zu den Daten aus den Hall-Messungen lässt in Einklang mit theoretischen Vorhersagen die Schlussfolgerung zu, dass an der Grenzfläche neben mobilen auch lokalisierte Ladungsträger koexistieren. Hinzu kommt ein wahrscheinlich eher geringer Anteil an photogenerierten Zuständen.

Betrachtet man die Kombination aus den gemessenen Ladungsträgerdichten und der sehr geringen Ausdehnung des 2DES, so liegt die Vermutung nahe, dass elektronische Rekonstruktion mit einer supraleitende Phase als Grundzustand der vorrangige Mechanismus ist, der zur Ausbildung des 2DES an der Grenzfläche führt. In einem solchen Szenario, wie es in Kap. 3 beschrieben ist, sollte im LAO-Film ein Potentialgradient vorhanden sein. Welche Auswirkungen dieser auf die Rumpfniveaus im LAO hat und wie der Bandverlauf im LAO und an der Grenzfläche aussieht, wird nun im folgenden Kapitel ausführlich analysiert.

5 Potentialgradient und Bandverlauf in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$

Die bisher vorgestellten experimentellen Ergebnisse konnten spektroskopisch zeigen, dass die Ausdehnung des 2DES an der Grenzfläche auf einige wenige nm beschränkt ist. Außerdem konnte die Ladungsträgerdichte bestimmt werden, die in der Größenordnung mit der aus Transportmessungen übereinstimmt. Aus diesen beiden für das 2DES charakteristischen Werten wurde abschließend der Schluss gezogen, dass die elektronische Rekonstruktion mit großer Wahrscheinlichkeit der treibende Mechanismus für die Generierung des 2DES ist.

Die elektronische Rekonstruktion dient der Kompensierung eines Potentialgradienten, dessen Ursprung im polaren Charakter des LAO liegt (siehe auch Kap. 3). Mithilfe der Photoelektronenspektroskopie im HAXPES-Regime soll im nun folgenden Kapitel der Frage nachgegangen werden, ob ein solcher Potentialgradient tatsächlich im LAO-Film nachzuweisen ist. Hierzu werden nach einer kurzen Beschreibung des erwarteten Bandverlaufs Valenzband- und Rumpfniveauspektren an Proben mit unterschiedlicher LAO-Filmstärke analysiert. Dabei zeigen die Messungen Flachbandverhalten im LAO-Film, was auf die (nahezu) vollständige Abwesenheit eines inneren Feldes hinweist und sich damit signifikant von den theoretischen Vorhersagen unterscheidet. Nach der Analyse des Bandversatzes an der Grenzfläche zwischen LAO und STO erfolgt eine abschließende Diskussion der verschiedenen Szenarien, die den gemessenen Bandverlauf erklären können. Inhaltlich folgt der Abschnitt weitgehend Ref. [123].

Wie auch schon in den vorherigen Kapiteln wurden für die folgenden Experimente LAO/STO-Proben mit unterschiedlicher LAO-Filmstärke von der Arbeitsgruppe um J. Mannhart bezogen. Deren Herstellung ist in Kap. 3.2 beschrieben. Anzumerken ist noch, dass es sich bei den LAO-Referenzmessungen um Messungen an einer 20 EZ LAO/STO-Probe unter 50° Emissionswinkel handelt. Dadurch ist sichergestellt, dass die Referenzspektren nicht noch anteilig Signal aus dem STO-Substrat beinhalten. Photoemission an einem reinen LAO-Einkristall konnte aufgrund starker Aufladungseffekte nicht durchgeführt werden. Die STO-Referenzspektren wurden an einem Nb-dotierten STO-Substrat (0.05 Gew.-%) aufgenommen.

Alle hier vorgestellten Messungen an den LAO/STO-Proben erfolgten, wenn nicht explizit anders angegeben, bei Raumtemperatur und in senkrechter Emission für maximale Tiefensensitivität. Um einer eventuellen Aufladung der Proben vorzubeugen, wurde das 2DES mit einem Goldkontakt versehen, der wiederum mittels Silberlack mit dem

Probenhalter verbunden wurde, um somit eine gute galvanische Verbindung zwischen dem 2DES und dem Probenhalter zu gewährleisten. Die Proben wurden in Luft zum Strahlrohr transportiert. Es wurde keine weitere Präparation, z.B. der Oberfläche, vor der Messung durchgeführt. Die HAXPES-Experimente wurden am Strahlrohr P09 bei PETRA III, DESY Hamburg, mit einem SPECS Phoibos 225 Photoelektronenspektrometer durchgeführt. Die Gesamtenergieauflösung ΔE betrug dabei ≈ 0.45 eV bei einer Photonenenergie von 3.5 keV. Außerdem wurden im Würzburger Labor komplementäre Messungen mit einer monochromatisierten Al $K\alpha$ -Röhre ($h\nu = 1486.6$ eV) und einem Omicron EA-125 Analysator gemacht ($\Delta E \approx 0.45$ eV). Beide Spektrometer waren im nötigen Energiebereich innerhalb von ± 0.02 eV stabil.

5.1 Abwesenheit des Potentialgradienten im LaAlO_3 -Film

Verschiedene *ab initio* Rechnungen von lagen aufgelösten Zustandsdichten mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) bestätigen das Bild der elektronischen Rekonstruktion für stöchiometrische LAO/STO-Heterostrukturen [42, 67, 68], wie es bereits in Kap. 3 vorgestellt wurde. Eine wichtige Erkenntnis aus diesen Rechnungen ist die Bestätigung, dass sich aufgrund des polaren Feldes innerhalb des LAO-Films eine Verschiebung der O $2p$ -artigen Valenzzustände hin zum chemischen Potential μ ausbildet. Mit zunehmender Schichtdicke nähert sich das Valenzbandmaximum (VBM) dem chemischen Potential, bis es bei einer kritischen Schichtdicke das chemische Potential kreuzt. Dabei werden die Zustände am Valenzbandmaximum, die sich nun oberhalb von μ befinden, geleert. Diese Elektronen werden zur Grenzfläche in die sonst unbesetzten Ti $3d$ -Zustände im STO transferiert, was dort zur Ausbildung des 2DES führt. Durch den Ladungstransfer wird der Potentialgradient im LAO-Film entsprechend abgeschwächt.

Das Bild der elektronischen Rekonstruktion, wie es durch die DFT-Rechnungen vorhergesagt wird, hat verschiedene Konsequenzen für die elektronische Struktur im LAO-Film, die grundsätzlich mit Photoemission detektierbar sein sollten und in Abb. 5.1 (a) schematisch zusammengefasst sind: (i) Aufgrund des polaren Feldes im LAO-Film werden die O $2p$ -artigen Valenzbandzustände zum chemischen Potential bzw. darüber hinaus geschoben, d.h. man würde im Photoemissionsexperiment aufgrund der besetzten Zustände an der LAO-Oberfläche spektrales Gewicht bis hin zu μ beobachten. (ii) Die Rumpfniveaulinien sollten dem VBM folgen und damit eine signifikante Verbreiterung bzw. Asymmetrie in der Linienform und im Vergleich zum Flachbandverhalten eine Verschiebung in der Bindungsenergie aufzeigen. Die zu erwartenden Spektren sind schematisch in Abb. 5.1 (b) für eine 6 EZ Probe gezeigt. Des Weiteren würde man bei einem Vergleich von Messungen an Heterostrukturen mit unterschiedlicher LAO-Filmstärke eine Abhängigkeit der Rumpfniveauspektren von der Dicke erwarten, da oberhalb des kritischen Werts mit zunehmender Anzahl an LAO-Lagen mehr Elektronen transferiert

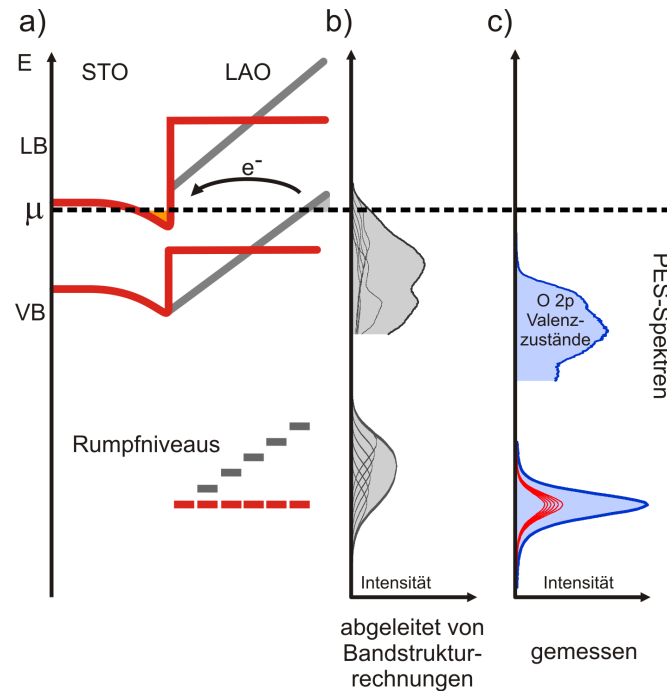


Abbildung 5.1: (a) Das vereinfachte Banddiagramm zeigt das Verhalten der Valenz- und Leitungsbandkanten sowie der Rumpfniveaulinien bei Auftreten der elektronischen Rekonstruktion. Die grauschattierten LAO-Bandkanten zeigen den typischen Gradienten, wie er durch Bandrechnungen für den idealen Fall der elektronischen Rekonstruktion vorhergesagt wird. Dieses Szenario wird mit der Situation verglichen, die aus den hier gezeigten Photoemissionsmessungen abgeleitet wird (rot). Zwei vereinfacht dargestellte Photoemissionsspektren, die einmal aus dem Bandverlauf aus Rechnungen abgeleitet wurden (b), und einmal die tatsächlich im Experiment beobachteten Spektren zeigen (c).

werden und diese das eingebaute Feld abschwächen. Das hätte direkten Einfluss auf Linienform und -position des gemessenen Rumpfniveauspektrums.

Die Untersuchung hinsichtlich eines möglichen Potentialgradienten beginnt mit einer Analyse des LAO/STO Valenzbandes. Exemplarisch für alle leitfähigen Proben zeigt Abb. 5.2 (a) das Valenzbandspektrum einer 6EZ Heterostruktur. Es setzt sich hauptsächlich aus den O $2p$ -Zuständen des STO-Substrats und des LAO-Films zusammen. Man erkennt eindeutig eine große Lücke zwischen dem VBM und dem chemischen Potential, in der kein spektrales Gewicht zu finden ist. Die Position des VBM kann näherungsweise mithilfe einer linearen Regressionslinie bestimmt werden [124], wie in Abb. 5.2 (a) gezeigt ist. Dies wurde ebenfalls für alle anderen leitfähigen Proben mit LAO-Filmdicken von 4 bis 20 EZ gemacht. Tabelle 5.1 auf Seite 78 fasst die dabei ermittelten Werte für die VBM zusammen. Diese liegen im Rahmen ihres Fehlers unabhängig von der LAO-Filmdicke bei ≈ -3.1 eV. Eine präzise Vermessung des VBM einer nicht leitfähigen Probe unterhalb der kritischen Schichtdicke war aufgrund von Aufladungseffekten nicht möglich. Dass man in den Valenzbandspektren kein spektrales Gewicht knapp unterhalb von μ beobachten kann, sondern stattdessen eine große Lücke vorfindet,

deutet bereits daraufhin, dass der Gradient innerhalb des LAO-Films sehr klein oder gar nicht vorhanden ist (siehe Abb. 5.1).

Um dieses Ergebnis zu untermauern, kann man ein Spektrum eines geeigneten Rumpfniveaus analysieren, denn, wie oben bereits erwähnt, würde das Auftreten eines Gradienten innerhalb des LAO-Films zu einer Asymmetrie und Verbreiterung des jeweiligen Rumpfniveauspektrums führen. Abbildung 5.2 (b) zeigt das Spektrum der Al 1s-Rumpfniveaulinie für Proben mit unterschiedlicher LAO-Filmstärke. Die Linie eignet sich aufgrund der hohen Intensität und geringen Linienbreite besonders gut für die anstehende Analyse. Es ist klar zu erkennen, dass sich die Spektren der verschiedenen Proben in Linienform und -breite im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterscheiden.

Für eine detailliertere Analyse benötigt man ein passendes Modell, mit dem man den Einfluss des Potentialgradienten auf die gemessenen Al 1s-Spektren quantitativ beschreiben und mit den Vorhersagen aus der Theorie vergleichen kann. Dazu wird das modellierte Spektrum aus den Spektren jeder einzelnen Lage zusammengesetzt, wobei jedes dieser Spektren relativ zur Linienposition an der Grenzfläche energetisch verschoben und mit dem Dämpfungsfaktor $e^{-z/\lambda}$ multipliziert wird. Wie schon im vorherigen Abschnitt erläutert, wird mithilfe dieses Faktors die Tiefensensitivität in der Photoemission beschrieben, wobei z die Ausdringtiefe und λ die inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen ist. Für das Al 1s-Rumpfniveau kann λ bei einer Photonenenergie von 3.5 keV mithilfe der NIST-Datenbank zu 30 Å abgeschätzt werden [26] (vgl. auch Kap. 2.1). Da man bereits durch den Vergleich der Proben mit unterschiedlicher LAO-Schichtdicke weiß, dass keine Unterschiede in den Spektren aufzufinden sind, wird das Spektrum der LAO-Referenzprobe für die Modellierung benutzt. Um einen Vergleich zu den Messungen zu ermöglichen, werden außerdem alle gemessenen wie auch das modellierte Spektrum auf gleiche integrale Fläche normiert.

In Abbildung 5.2 (b) ist ein modelliertes Spektrum mit einem typischen Wert von 0.4 eV pro Einheitszelle für den Potentialgradienten, wie es für eine 5 EZ-Heterostruktur vorhergesagt wird [125], grau schattiert dargestellt. Klar zu erkennen ist die asymmetrische Linienform und die deutliche Verbreiterung des Spektrums. Außerdem kommt es zu einer Verschiebung des Maximums des Rumpfniveauspektrums relativ zur energetischen Position im Volumen. Dies wird nochmals in Abb. 5.2 (d) verdeutlicht, wo für verschiedene LAO-Schichtdicken das modellierte Spektrum mit dem jeweiligen experimentellen Spektrum verglichen wird. Für die Modellierung wurde nicht die mittels DFT berechnete Verschiebung angenommen, sondern diejenige, die sich aus dem Quotient der im Experiment beobachtete Energielücke von ≈ 3.1 eV und der jeweiligen Schichtdicke ergibt. Für die gerade leitfähige 4 EZ-Probe ergibt sich damit ein Wert von ≈ 0.78 eV pro EZ. Die Abweichung zu den durch DFT berechneten Werten erklärt sich durch die technisch bedingte Unterschätzung der Bandlücke in den DFT-Rechnungen. Abbildung 5.2 (d) zeigt auch den zu erwartenden Unterschied der Linienform und -position für verschiedene LAO-Schichtdicken. Mithilfe des Modells kann außerdem innerhalb der experimentellen Unsicherheit eine obere Grenze für eine mögliche energetische Verschiebung aufgrund des inneren Feldes zu maximal 60 meV pro EZ abgeschätzt werden. Dieses Ergebnis ist

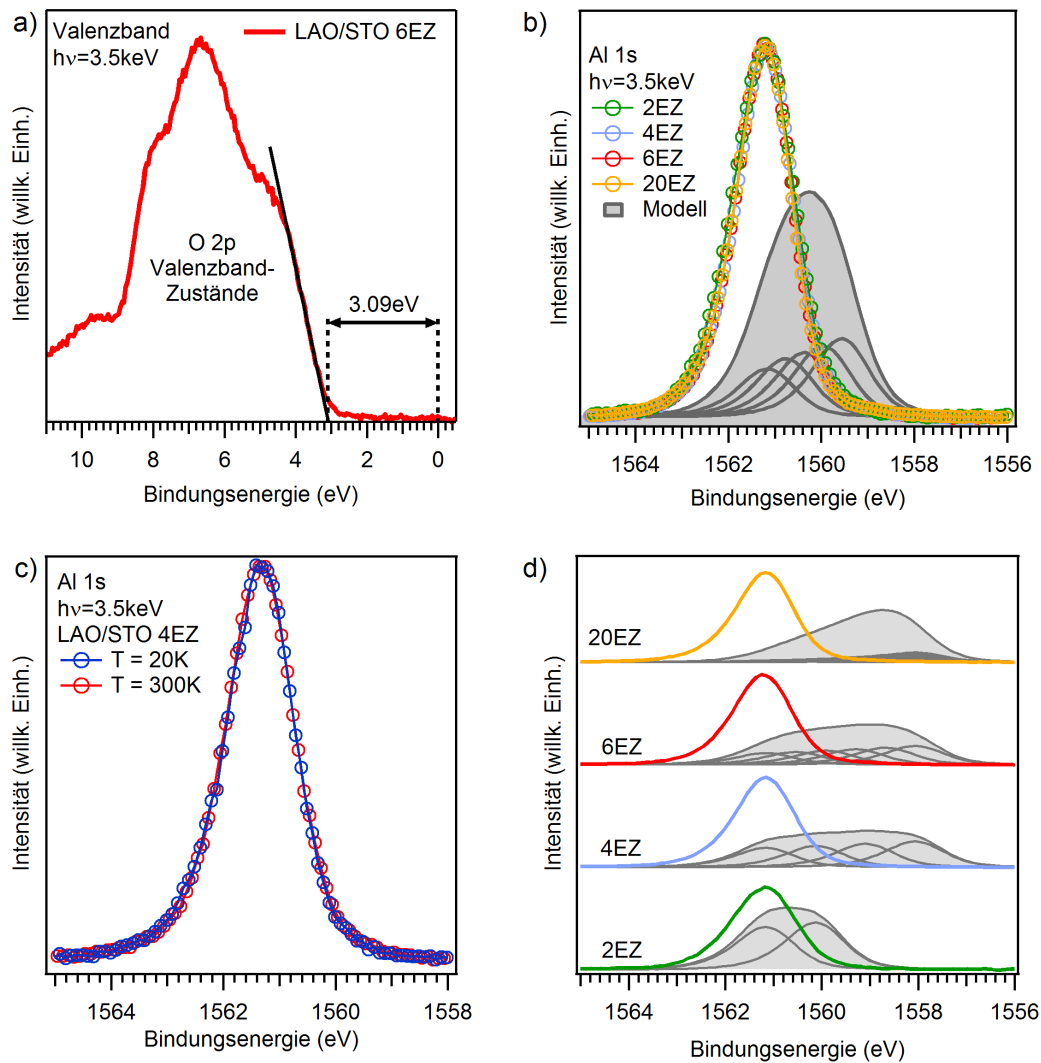


Abbildung 5.2: (a) Das LAO/STO-Valenzbandspektrum zeigt eine große Lücke zwischen dem chemischen Potential und dem VBM, das mithilfe einer Regressionslinie (schwarz) bestimmt wurde. (b) Al 1s-Rumpfniveauspektren von Proben mit unterschiedlicher LAO-Filmstärke. Es finden sich keine Änderungen in der Linienform. Zum Vergleich ist ein modelliertes Spektrum einer 5 EZ LAO/STO-Probe gezeigt (grau-schattiert), das auf DFT-Rechnungen für stöchiometrische Proben beruht. Zum besseren Vergleich sind beide Spektren auf gleiche integrale Fläche normiert. (c) Al 1s-Rumpfniveauspektren bei unterschiedlichen Temperaturen. Es kann keine Änderung in der Linienform und-position beobachtet werden. (d) Vergleich der Al 1s-Linien, gemessen an Proben mit unterschiedlicher LAO-Filmstärke, mit modellierten Spektren, die einen Potentialgradienten von $\approx 0.78 \text{ eV}$ pro EZ berücksichtigen.

mit anderen Photoemissionsstudien an LAO/STO Heterostrukturen konsistent [76, 126–129].

Alle bisher gezeigten Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Um auszuschließen, dass die Temperatur irgendwelche Einflüsse auf den Potentialgradienten bzw. auf die Form und Position der Rumpfniveauspektren hat, wurden auch Messungen bei tiefen Temperaturen zwischen 20 und 300 K gemacht. Wie aber in Abb. 5.2 (c) beim Vergleich zweier Spektren, gemessen bei Raumtemperatur und tiefer Temperatur, zu sehen ist, können keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.

5.2 Bandverbiegung im SrTiO_3

Die Photoemission im harten Röntgenbereich erlaubt aufgrund ihrer hohen Informationstiefe auch die Untersuchung der elektronischen Struktur nahe der Grenzfläche im STO. Verschiedene DFT-Rechnungen zeigen eine signifikante Bandverbiegung an der Grenzfläche im STO unter das chemische Potential, die zur Ausbildung eines Potentialtrops in den ersten wenigen EZ des STO führt [42, 66, 68, 130, 131]. Dieser Trog wird zur Ausbildung des 2DES benötigt, da die dort entstandenen Ti $3d$ -artigen Quantenzustände mithilfe des Mechanismus der elektronischen Rekonstruktion besetzt werden können (vgl. Kap. 3). Die mittels DFT-Rechnungen vorhergesagte Bandverbiegung kann dabei mehr als 0.5 eV in den ersten fünf EZ im STO betragen [68, 130, 131]. In diesem Abschnitt sollen nun diese theoretischen Vorhersagen überprüft werden.

Für die Analyse eignet sich am besten die Sr $3d$ -Rumpfniveaulinie. Rumpfniveaulinien aus dem STO, wie die ausführlich analysierte Ti $2p$ -Linie, die durch das Auftreten der chemisch verschobenen Ti^{3+} -Linie bei kleinerer Bindungsenergie stark beeinflusst ist, oder andere Ti- und Sr-Linien, die sehr breit und/oder wenig intensiv sind und teilweise mit anderen Rumpfniveaus überlappen, würden nicht zu einem aussagekräftigen Resultat führen. Abbildung 5.3 (a) zeigt das gemessene Sr $3d$ -Spektrum einer 6 EZ-Probe. Das Spektrum der LAO-Referenz im relevanten Energiebereich ist in Abb. 5.3 (b) abgebildet. Wie zu erkennen ist, liegt eine Satellitenlinie des La $4d$ -Rumpfniveaus bei ungefähr der gleichen Bindungsenergie wie die Sr $3d$ -Linie (≈ 134 eV). Deshalb muss vor der eigentlichen Analyse eine geeignete Untergrundkorrektur durchgeführt werden. Dazu wird das Referenzspektrum im ersten Schritt auf die an der jeweiligen Probe gemessene La $4d$ -Linie normiert, um den relativen spektralen Anteil der Satellitenlinie zu bestimmen. Dieser wird im zweiten Schritt vom Sr $3d$ -Spektrum subtrahiert (siehe Abb. 5.3 (a)). Andere Photoemissionsstudien weisen auf eine Verbreiterung der Sr $3d$ -Linie hin [128], jedoch erfolgte dort keine Untergrundkorrektur im Hinblick auf die Satellitenlinie. Gerade bei Proben mit dickeren LAO Filmen trägt aber die Satellitenlinie signifikant zur gemessenen Linienbreite der Sr $3d$ -Linie bei. Andere Studien finden Hinweise auf eine mögliche Segregation von Sr an die Oberfläche. Dieses oberflächennahe Sr führt zu zusätzlichem, geringfügig chemisch verschobenem, spektralem Gewicht an der Sr $3d$ -Linie und damit zu einer Verbreiterung der Sr $3d$ -Linie [132].

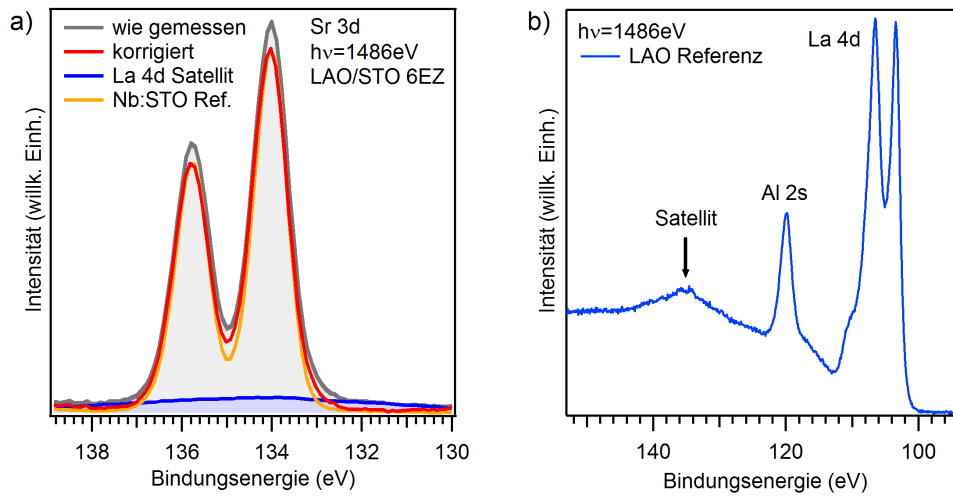


Abbildung 5.3: (a) Das Sr 3d-Rumpfniveauspektrum zeigt keine signifikante Verbreiterung im Vergleich mit der Nb-dotierten STO-Referenzprobe. Damit findet sich kein Hinweis auf eine starke Bandverbiegung im STO nahe der Grenzfläche. Da eine La 4d-Satellitenlinie mit der Sr 3d-Linie überlappt, muss für eine genaue Analyse eine Untergrundkorrektur durchgeführt werden. (b) Ein Übersichtsspektrum im relevanten Energiebereich, gemessen an der LAO-Referenzprobe. Die La 4d-Satellitenlinie bei ≈ 134 eV ist klar zu erkennen.

Die hier vorgestellte Analyse zeigt, dass sich die Linienform und -breite nach geeigneter Untergrundkorrektur nur noch marginal von der STO-Referenz unterscheidet. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Bandverbiegung sehr viel kleiner ist als vorhergesagt. Auch findet sich kein Hinweis auf chemisch verschobenes spektrales Gewicht an der Sr 3d-Linie, sodass die Möglichkeit einer Sr-Segregation an die Oberfläche vernachlässigt werden kann.

Eine quantitative Modellierung, wie sie bereits für die LAO-Rumpfniveaus im vorherigen Abschnitt durchgeführt wurde, erlaubt eine Abschätzung für die Bandverbiegung von $\approx \pm 0.3$ eV innerhalb der Informationstiefe von HAXPES, wobei beide Richtungen der Bandverbiegung aufgrund der sehr geringen Abweichung von gemessenem und modelliertem Spektrum möglich sind. Bei der Analyse wird angenommen, dass zum einen die Rumpfniveauenergien dem VBM in der jeweiligen STO-Lage folgen, zum anderen der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband für jede STO-Lage konstant ist. Wenn jedoch die ursprüngliche Bandlücke hin zur Grenzfläche schrumpft, so ist durch die Beobachtung einer mitunter kleinen Verschiebung in den Rumpfniveaus trotzdem eine deutlich stärkere Verbiegung des Leitungsbandminimums nicht ausgeschlossen. Hinweise auf eine solche Renormierung der Bandlücke geben tatsächlich einige DFT-Rechnungen [42, 133].

5.3 Bandanordnung an der Grenzfläche

Ein wichtiger Punkt, der zum besseren Verständnis der physikalischen Eigenschaften einer Heterostruktur beitragen kann, ist die Vermessung der Bandanordnung an der Grenzfläche. Der Versatz der VBM tritt auf, wenn zwei Halbleiter/Bandisolatoren in einer Heterostruktur in Kontakt treten. Er wird im Wesentlichen durch das Angleichen des materialspezifischen Ladungsneutralitätsniveaus der beteiligten Materialien bestimmt. Diese Überlegung basiert auf dem weit verbreiteten Modell von Harrison und Tersoff [134]. Dabei werden drei Typen unterschieden, die in Abb. 5.4 grafisch veranschaulicht sind [135]: Bei Typ I liegt das VBM des Materials mit kleinerer Bandlücke oberhalb des VBM des anderen mit größerer Lücke. Bei Typ II ist es umgekehrt und bei Typ III ist der Versatz so groß, dass eines der beiden VBM bereits das Leitungsband (LB) des anderen Materials schneidet.

Für die LAO/STO-Heterostruktur haben verschiedene theoretische Arbeiten auch die Position der VBM auf beiden Seiten der Grenzfläche untersucht. Dabei kommen sie zu unterschiedlichen Ergebnissen für die Bandanordnung. Während einige Arbeiten vorher-sagen, dass das VBM von STO oberhalb des jeweiligen von LAO liegt (Typ I) [41, 42, 66], kommen andere zu dem Ergebnis, dass eine Bandanordnung vom Typ II vorliegen sollte [68]. Der Betrag des Versatzes ist aber bei allen Rechnungen im Verhältnis zu den berechneten Bandlücken klein (< 0.5 eV).

Mithilfe der Photoemission kann die Bandanordnung an der Grenzfläche experimentell bestimmt werden. Dies kann durch zwei unabhängige Methoden durchgeführt werden. Die erste ist die Analyse und Zerlegung des Valenzbandes in die jeweiligen Anteile von LAO-Film und STO-Substrat. Dazu wird das in der Heterostruktur gemessene Valenz-band durch eine Superposition der Valenzbänder der jeweiligen Ausgangsmaterialien modelliert. Die freien Parameter, die für die Anpassung bestimmt werden müssen, sind zum einen die energetische Verschiebung zwischen den jeweiligen Valenzbändern der Ausgangsmaterialien, zum anderen die relativen Intensitäten zueinander. Da die Valenzbänder von LAO und STO hauptsächlich von O $2p$ -artigen Zuständen dominiert werden, ist es wichtig, die Messungen mit HAXPES durchzuführen, um störende Ein-flüsse auf die Spektren durch sauerstoffhaltige Adsorbate zu minimieren. Außerdem spielt dann die geringe Bandverbiegung an der Grenzfläche im STO keine Rolle, da, bedingt durch die hohe Informationstiefe von HAXPES, der größte Anteil des Photoemissions-signals aus dem STO-Volumen stammt.

Abbildung 5.5 (a) - (d) zeigt eine solche Valenzbandanalyse für Proben mit unter-schiedlicher LAO-Filmdicke. Für alle Proben findet sich gleichermaßen die beste Über-einstimmung zwischen gemessenem Valenzbandspektrum und überlagerten Einzelspek-tren für einen nahezu identischen VB-Versatz. In Tab. 5.1 sind die ermittelten Wer-te zusammengefasst, wobei das negative Vorzeichen die Situation eines VB-Versatzes vom Typ II widerspiegelt. Die Werte zeigen keine Abhängigkeit von der Schichtdicke und variieren nur geringfügig innerhalb des angenommenen Messfehlers. Somit kann für den VB-Versatz ein Mittelwert von (-0.36 ± 0.10) eV angegeben werden. Zum Ver-

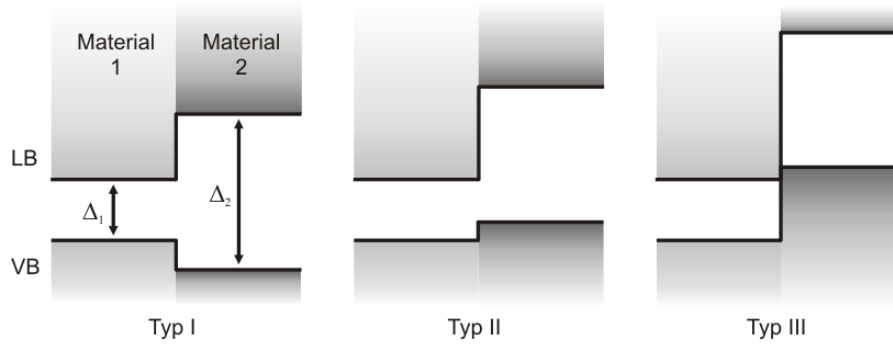


Abbildung 5.4: Verschiedene Typen der Bandanordnung in Heterostrukturen: Bei Typ I liegt das VBM des Materials mit der kleineren Energielücke oberhalb des VBM des Materials mit der größeren Lücke. Bei Typ II liegt es unterhalb und bei Typ III ist der Versatz so groß, dass sich die Valenzbandkante des einen Materials oberhalb der Leitungsbandkante des anderen Materials befindet.

gleich zeigt Abb. 5.5 (e) das modellierte Spektrum einer 4EZ-Probe, bei der eine Typ I-Bandanordnung mit +0.35 eV angenommen wurde. Wie eindeutig zu sehen ist, weichen das gemessene und das modellierte Spektrum signifikant voneinander ab.

Wie in Abb. 5.5 (a) - (d) erkennbar ist, verringert sich mit zunehmender LAO-Filmstärke die Intensität des STO-Valenzbandes relativ zum LAO-Valenzband aufgrund der stärkeren Dämpfung der Photoelektronen. Um das Intensitätsverhältnis von LAO- und STO-Valenzband unter Berücksichtigung des Dämpfungsfaktors $e^{-z/\lambda}$ zu beschreiben, ist die Einführung eines Modells erforderlich, wobei für die Intensität des LAO-Anteils

$$I_{\text{LAO}} \propto \int_0^{d_{\text{LAO}}} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{\text{LAO}}}\right) dz = \lambda_{\text{LAO}} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{d_{\text{LAO}}}{\lambda_{\text{LAO}}}\right)\right) \quad (5.1)$$

und entsprechend für den STO-Anteil

$$I_{\text{STO}} \propto \exp\left(-\frac{d_{\text{LAO}}}{\lambda_{\text{LAO}}}\right) \cdot \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{\text{STO}}}\right) dz = \lambda_{\text{STO}} \cdot \exp\left(-\frac{d_{\text{LAO}}}{\lambda_{\text{LAO}}}\right) \quad (5.2)$$

gilt. Bei letzterem wird durch den ersten Faktor die Dämpfung der aus dem STO emittierten Photoelektronen durch den LAO-Film berücksichtigt (vgl. Gl. 4.1). Damit lässt sich nun das Intensitätsverhältnis von STO zu LAO im Valenzband bestimmen:

$$\frac{I_{\text{STO}}}{I_{\text{LAO}}} = \frac{\lambda_{\text{STO}}}{\lambda_{\text{LAO}}} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{d_{\text{LAO}}}{\lambda_{\text{LAO}}}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{d_{\text{LAO}}}{\lambda_{\text{LAO}}}\right)}. \quad (5.3)$$

Unter der Annahme, dass näherungsweise $\lambda_{\text{STO}} \approx \lambda_{\text{LAO}} = \lambda$ gilt, erhält man folgenden vereinfachten Ausdruck für das Intensitätsverhältnis:

$$\frac{I_{\text{STO}}}{I_{\text{LAO}}} = \frac{1}{\exp\left(\frac{d_{\text{LAO}}}{\lambda}\right) - 1}. \quad (5.4)$$

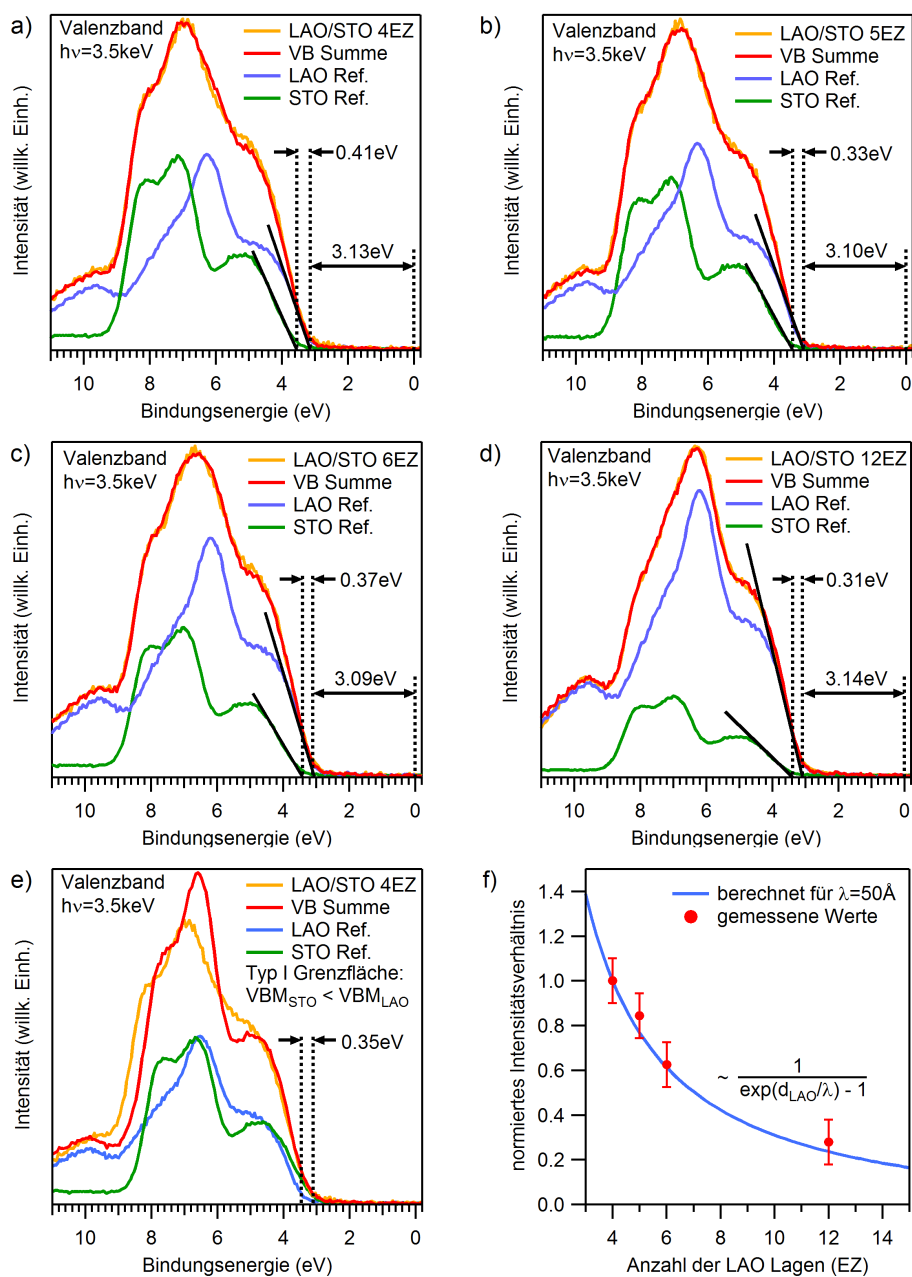


Abbildung 5.5: (a) - (d) Valenzbandanalyse von LAO/STO-Proben mit unterschiedlicher LAO-Filmstärke. Die Anpassung der gemessenen Valenzbandspektren durch Superposition und Verschiebung der Referenzspektren ergibt eine Bandanordnung vom Typ II und einen nahezu von der LAO-Filmstärke unabhängigen VB-Versatz. (e) Ein modelliertes Spektrum für eine Typ I-Anordnung zeigt klare Unterschiede zum gemessenen Valenzband. (f) Intensitätsverhältnis $I_{\text{STO}}/I_{\text{LAO}}$ der Valenzbänder, das in der Valenzbandanalyse bestimmt wurde, im Vergleich zum theoretischen Verlauf als Funktion der LAO-Filmstärke. Beide Datensätze sind jeweils auf den Wert der 4EZ-Probe normiert.

Abbildung 5.5 (f) zeigt das berechnete Intensitätsverhältnis als Funktion der LAO-Schichtdicke. Für die Berechnung des Modells wurde ein λ von 50 Å angenommen [26] (vgl. Kap. 2.1).

Um einen Vergleich zum experimentellen Intensitätsverhältnis machen zu können, wurden dazu die integralen Flächen jeweils unter dem LAO- und STO-Anteil im Energiebereich von 0 und 10 eV bestimmt und das Verhältnis gebildet. Die Normierung der berechneten und experimentellen Daten erfolgte jeweils auf den Wert der 4EZ-Probe. Dies hat den Vorteil, dass man auf eine Normierung bzgl. Messzeit, Strahlintensität usw. verzichten kann und somit den Fehler auf ein Minimum reduziert. Wie gut zu erkennen ist, stimmt der Verlauf der gemessenen Intensitätsverhältnisse im Rahmen ihres Fehlers mit dem erwarteten sehr gut überein, was zusätzlich die hohe Qualität der Valenzbandanalyse demonstriert.

Die zweite Möglichkeit, um die Bandanordnung in einer Heterostruktur mittels Photoemission zu untersuchen, ist eine Analyse der Linienpositionen verschiedener Rumpfniveaus aus Film und Substrat. Bei dieser Methode, die erstmals von Kraut *et al.* [136, 137] beschrieben wurde, werden zuerst die Abstände von ausgesuchten Rumpfniveaus zum VBM in beiden Ausgangsmaterialien bestimmt. Danach wird in der Heterostruktur der Abstand dieser Rumpfniveaus zueinander ermittelt. Aus den Energiedifferenzen lässt sich der VB-Versatz (ΔE_{VB}) berechnen, bei bekannter Größe der jeweiligen Bandlücken Δ auch der Versatz der Leitungsbänder (ΔE_{LB}). Für die Analyse eignet sich aufgrund der schmalen Linienbreite im LAO die Al $2p$ -, im STO die Sr $3d$ -Rumpfniveaulinie. Somit erhält man:

$$\Delta E_{\text{VB}} = (E_{\text{Sr}3d_{5/2}} - E_{\text{VBM}})_{\text{STO}} - (E_{\text{Al}2p} - E_{\text{VBM}})_{\text{LAO}} - (E_{\text{Sr}3d_{5/2}} - E_{\text{Al}2p})_{\text{LAO/STO}}, \quad (5.5)$$

$$\Delta E_{\text{LB}} = \Delta_{\text{LAO}} - \Delta_{\text{STO}} - \Delta E_{\text{VB}}. \quad (5.6)$$

Die Methode ist in Abb. 5.6 veranschaulicht. Es ist anzumerken, dass diese Art der Bestimmung des VB-Versatzes hier nur deshalb anwendbar ist, da bereits gezeigt wurde, dass kein signifikanter Potentialgradient im LAO nachzuweisen ist. Dieser hätte, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, Auswirkungen auf die Linienposition und würde bei der hier angewandten Methode zu verfälschten Ergebnissen führen.

Die jeweiligen Rumpfniveaulinien wurden in beiden Referenzproben wie auch in der Heterostruktur gemessen (siehe Abb. 5.7). Eine Übersicht über die bestimmten VBM, die energetischen Abstände zu den jeweiligen Rumpfniveaulinien sowie den daraus berechneten VB-Versatz für die verschiedenen LAO/STO-Proben gibt Tab. 5.1. Es kann innerhalb des Fehlers keine Abhängigkeit der Werte von der LAO-Filmstärke beobachtet werden. Die Energiedifferenzen zwischen der Al $2p$ - und der Sr $3d$ -Linie sind für die verschiedenen Proben nahezu konstant. Der Mittelwert für den VB-Versatz ergibt sich zu (-0.35 ± 0.10) eV und ist damit in sehr guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus der Valenzbandanalyse. Abschließend kann nun auch unter Einbezug der optischen

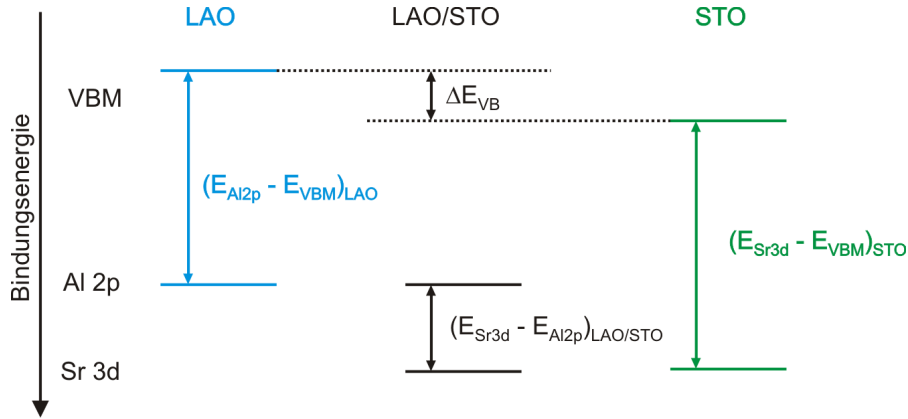


Abbildung 5.6: Mithilfe der Linienpositionen verschiedener Rumpfniveaus aus Film und Substrat, die jeweils in den Ausgangsmaterialien und in der Heterostruktur gemessen wurden, lässt sich der Valenzbandversatz bestimmen.

Bandlücken für LAO, $\Delta_{\text{LAO}} = 5.6 \text{ eV}$ [45], und STO, $\Delta_{\text{STO}} = 3.3 \text{ eV}$ [46, 47], der Versatz der Leitungsbänder berechnet werden zu $\Delta E_{\text{LB}} \approx 2.6 \pm 0.1 \text{ eV}$.

Das negative Vorzeichen von ΔE_{VB} bedeutet, dass das VBM von STO *unterhalb* des VBM von LAO ist (Typ II-Grenzfläche). Andere Photoemissionsstudien an PLD-gewachsenen Proben finden in ihren Messungen ebenfalls eine Typ II-Grenzfläche, jedoch ist der dort bestimmte Wert für den VB-Versatz deutlich kleiner [76, 77, 128]. Für Proben, die mittels Molekularstrahlepitaxie gewachsen wurden, erhält Segal *et al.* sogar einen Versatz mit positivem Vorzeichen, was einem Bandverlauf vom Typ I entspricht [126]. Es sei erwähnt, dass bei dem hier untersuchten Satz von Proben die Bandanordnung bzw. ΔE_{VB} wahrscheinlich keinen direkten Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration hat, da diese im Gegensatz zu ΔE_{VB} eindeutig eine Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigt (vgl. Tab. 4.1 im vorherigen Kapitel).

Mit den Erkenntnissen aus dieser Analyse zusammen mit denen aus den vorherigen Abschnitten kann nun ein vollständiges Bild der Bandanordnung in den hier untersuchten LAO/STO-Heterostrukturen erstellt werden. Abbildung 5.8 fasst die gewonnenen Resultate in einer vereinfachten Darstellung zusammen. Neben den jeweiligen Bandlücken von LAO und STO sind auch die gemittelten Werte für das VBM und den VB-Versatz eingetragen. Bei genauerer Betrachtung sieht man, dass die Summe von ΔE_{VB} und dem gemessenen VBM einen minimal größeren Wert als die Bandlücke von STO ergibt. Dies kann aber bei Betrachtung der Fehlerbalken vernachlässigt werden. Außerdem handelt es sich bei den experimentellen Werten für die Bandlücken um Resultate aus optischen Messungen. Für STO werden je nach verwendeter Methode in der Literatur unterschiedliche Werte im Bereich von 3.2 - 3.4 eV angegeben [46, 47]. Diese Zahlenwerte sind deshalb mit einer gewissen Unsicherheit zu betrachten. Wie bei den RIXS-Messungen in Kap. 4.2 angesprochen, entspricht die dort gemessene Einsatzkante der $3d\bar{L}$ -Struktur ungefähr der Bandlücke von STO, wobei der Wert mit $\approx 3.5 \text{ eV}$ eher am oberen Ende der publizierten

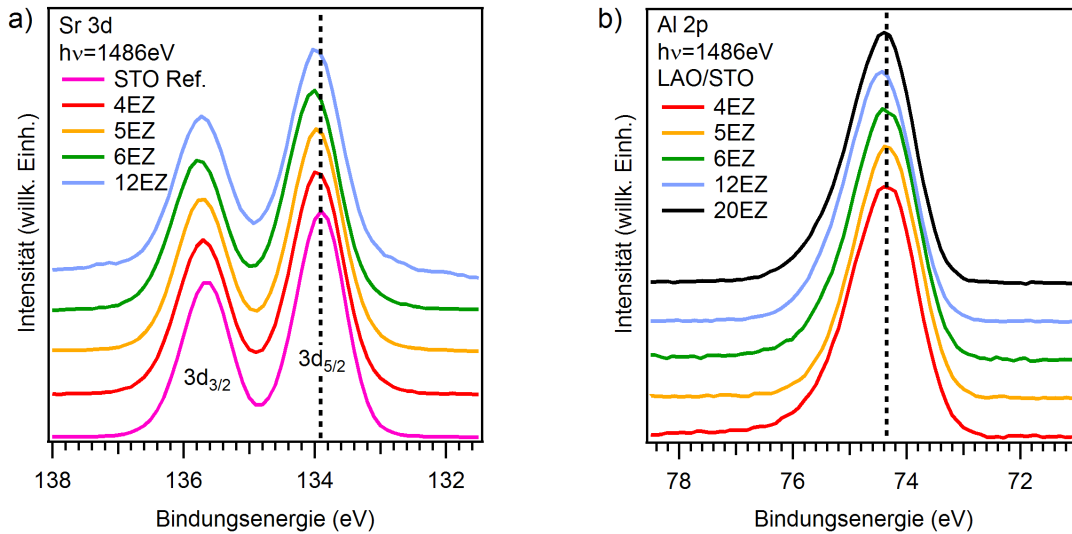


Abbildung 5.7: (a) Sr 3d- und (b) Al 2p-Rumpfniveauspektren, die zur Bestimmung des VB-Versatzes benutzt wurden. Abgesehen von kleinen statistischen Variationen (≤ 0.05 eV) kann kein systematisches Verhalten der Rumpfniveauenergien in Abhängigkeit der LAO-Filmstärke beobachtet werden.

Werte für die STO-Bandlücke liegt.

Die wichtigsten Ergebnisse aus den hier vorgestellten Messungen sind zum einen die Unabhängigkeit des VB-Versatzes von der LAO-Filmstärke und zum anderen die Abwesenheit eines starken inneren Feldes im LAO. Beides wurde sowohl aus einer Analyse der Valenzbandspektren wie auch aus den gemessenen Differenzen der Energiepositionen verschiedener Rumpfniveaulinien im LAO und STO bestimmt (vgl. Tab. 5.1).

Andere Gruppen, die auch die Energiedifferenzen von Rumpfniveaulinien, wie zum Beispiel $\Delta E(\text{Sr } 3d_{5/2} - \text{La } 4d_{5/2})$ (Ref. [126, 129]) oder $\Delta E(\text{Al } 2p - \text{Sr } 3d_{5/2})$ (Ref. [127]) analysierten, beobachteten in Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Ergebnissen für unterschiedliche LAO-Schichtdicken ebenfalls deutlich kleinere Variationen, als man für den vorhergesagten starken Potentialgradienten erwarten würde. Im Gegensatz zu den hier vorgestellten Daten zeigen deren gemessene Energiedifferenzen jedoch eine systematische Abhängigkeit von der LAO-Filmstärke, was wiederum einer, wenn auch kleinen Bandverbiegung im LAO zugeordnet wird. Jedoch ist diese Interpretation sehr schwierig, da man nicht eindeutig zwischen einer schichtdickenabhängigen Änderung des Bandversatzes und einer Verschiebung der Linienposition aufgrund des ansteigenden Feldes im LAO unterscheiden kann. Bei näherer Betrachtung der Werte für ΔE fällt außerdem auf, dass diese für Proben mit LAO-Schichtdicken unterhalb und oberhalb der kritischen Schichtdicke stark variieren und damit einen vermeintlichen Trend suggerieren, aber sich oberhalb der kritischen Schichtdicke innerhalb ihres Fehlers kaum noch ändern. Zudem sollten Proben mit nur 1 EZ oder 2 EZ LAO stark isolierend sein und damit eine ausgeprägte Aufladung im Photoemissionsexperiment zeigen. Dies ist auch der Grund, warum im Rahmen der hier durchgeführten Messungen keine Bestimmung

	Nb-STO	4 EZ	5 EZ	6 EZ	12 EZ	20 EZ	Mittelwert
VBM (eV)	3.31	3.13	3.10	3.09	3.14	3.07	—
$\Delta E(\text{Al } 2p - \text{VBM})$ (eV)	—	71.22	71.21	71.28	71.31	71.33	—
$\Delta E(\text{Sr } 3d_{5/2} - \text{VBM})$ (eV)	130.60	130.83	130.85	130.94	130.86	—	—
$\Delta E(\text{Sr } 3d_{5/2} - \text{Al } 2p)$ (eV)	—	59.61	59.64	59.66	59.55	—	—
ΔE_{VB} (VB Ana.) (eV)	—	-0.41	-0.33	-0.37	-0.32	—	-0.36
ΔE_{VB} (RN Ana.) (eV)	—	-0.34	-0.37	-0.39	-0.28	—	-0.35

Tabelle 5.1: (oben) Werte für die energetische Position des LAO-VBM und experimentelle Energiedifferenzen, die zur Bestimmung des jeweiligen VB-Versatz nötig sind. (unten) VB-Versätze, die durch die Valenzband- bzw. Rumpfniveaumanalyse bestimmt wurden. Da keine Abhängigkeit von der LAO-Filmstärke zu erkennen ist, kann jeweils ein Mittelwert gebildet werden. Der Fehler ist mit ± 0.1 eV anzugeben.

des VB-Versatzes an einer Probe mit unterkritischer LAO-Filmstärke (< 4 EZ) erfolgte. Die dafür nötigen Rumpfniveauenergien könnten nicht exakt genug bestimmt werden.

Dass die unterkritischen Proben in den anderen Photoemissionsstudien offensichtlich keine Aufladung zeigen, lässt vermuten, dass diese eine höhere Dichte an O_{vac} im STO-Substrat und somit auch eine höhere Leitfähigkeit aufweisen. Dagegen wurden alle hier vermessenen Proben einer zusätzlichen Sauerstoffnachbehandlung nach dem Wachstum unterzogen, um die Dichte der O_{vac} nahe der Grenzfläche zu minimieren (siehe Kap. 3.2, [119]). Diese spezielle Nachbehandlung könnte eine mögliche Erklärung für den von der LAO-Filmstärke nahezu unabhängigen VB-Versatz in den hier untersuchten Proben sein.

5.4 Diskussion

Eines der Hauptergebnisse der hier präsentierten Photoemissionsstudie ist die offensichtliche Abwesenheit des Potentialgradienten im LAO-Film, was in völligem Gegensatz zu den Vorhersagen durch DFT-Rechnungen für perfekt stöchiometrische Heterostrukturen steht. Letztere Situation ist in Abb. 5.9 (a) nochmals grafisch dargestellt. Für diesen markanten Unterschied zwischen Experiment und Theorie könnten extrinsische Effekte verantwortlich sein, die von den Bandrechnungen nicht abgedeckt werden. Dazu gehören vor allem photoinduzierte Ladungsträger und O_{vac} , deren Rolle im nun folgenden Abschnitt diskutiert werden soll.

Photogenerierte Ladungsträger

In Abschnitt 4.3 des vorherigen Kapitels wurde bereits auf eine mögliche Existenz von langlebigen, photogenerierten Ladungsträgern hingewiesen. Diese Beobachtungen werden durch die Ergebnisse aus *in situ* durchgeführten Widerstandsmessungen an ei-

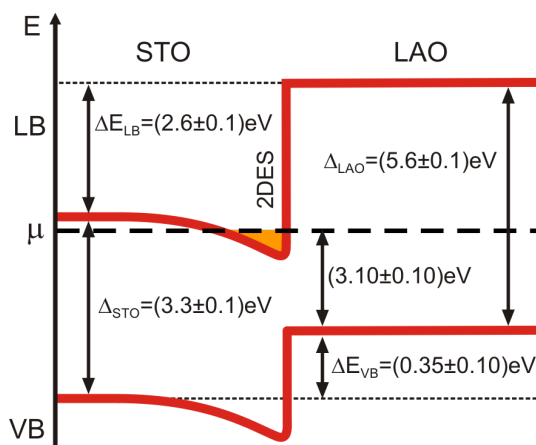


Abbildung 5.8: Durch Photoemission bestimmter Bandverlauf in der LAO/STO-Heterostruktur. Wichtige Erkenntnisse sind das Flachbandverhalten innerhalb des LAO-Films und der VB-Versatz, der unabhängig von der LAO-Filmstärke ist.

ner LAO/STO-Probe unter Bestrahlung mit hartem Röntgenlicht untermauert (siehe Abb. 4.11). Hinsichtlich des Potentialgradienten kann man hier das Szenario erweitern, denn durch die hochenergetische Röntgenstrahlung bei hohem Photonenfluss entstehen neben den emittierten Photoelektronen auch eine große Anzahl an Elektron-Loch-Paaren. Diese Elektronen und Löcher thermalisieren jeweils in die Leitungs- bzw. Valenzbandzustände und rekombinieren in Materialien ohne Potentialgradient wieder sehr schnell. Falls der Gradient im LAO existiert, würde dieser aber zu einer räumlichen Trennung der Elektronen und Löcher führen (vergleichbar mit dem Vorgang in einer Solarzelle) und eine schnelle Rekombination verhindern. Dieser Nicht-Gleichgewichtszustand führt zu einer Ausbildung eines Gegenpotentials mit umgekehrtem Vorzeichen und bei Sättigung zu einer vollständigen Kompensation des intrinsischen Potentialgradienten im LAO-Film. Dieses Szenario ist in Abb. 5.9 (b) veranschaulicht. Durch eine photoinduzierte Änderung des lokalen Potentials nahe der Grenzfläche könnten möglicherweise sogar die gemessenen Werte für die Bandanordnung beeinflusst werden.

Dieser Mechanismus basiert auf einem Ungleichgewicht zwischen Erzeugungs- und Rekombinationsrate der photogenerierten Elektronen und Löcher. Man würde deshalb eine starke Abhängigkeit von der eingestrahelten Intensität des Röntgenstrahls erwarten. Zur Prüfung dieser Überlegung wurden Messungen des Valenzbandes und der Ti $2p$ -Rumpfniveaulinie bei unterschiedlichen Photonenflüssen durchgeführt. Für ein solches Experiment ist im Strahlrohr P09 am HASYLAB ein Abschwächer installiert, mit dem man ohne jegliche Änderung der Messgeometrie die Intensität des Röntgenstrahls wohldefiniert reduzieren kann [138]. Wie in Abb. 5.10 (a) zu erkennen ist, führt die Abschwächung des Photonenflusses I_0 um zwei Größenordnungen zu keiner Änderung der Form und Position des Valenzbandes. Das gleiche ist am Ti $2p$ Rumpfniveau zu beobachten (vgl. Abb. 5.10 (b)). Hier sind auch bei einer Abschwächung um eine weitere Größenordnung keine Änderungen zu sehen. Das relative Verhältnis von Ti^{3+} - zu Ti^{4+} -Gewicht

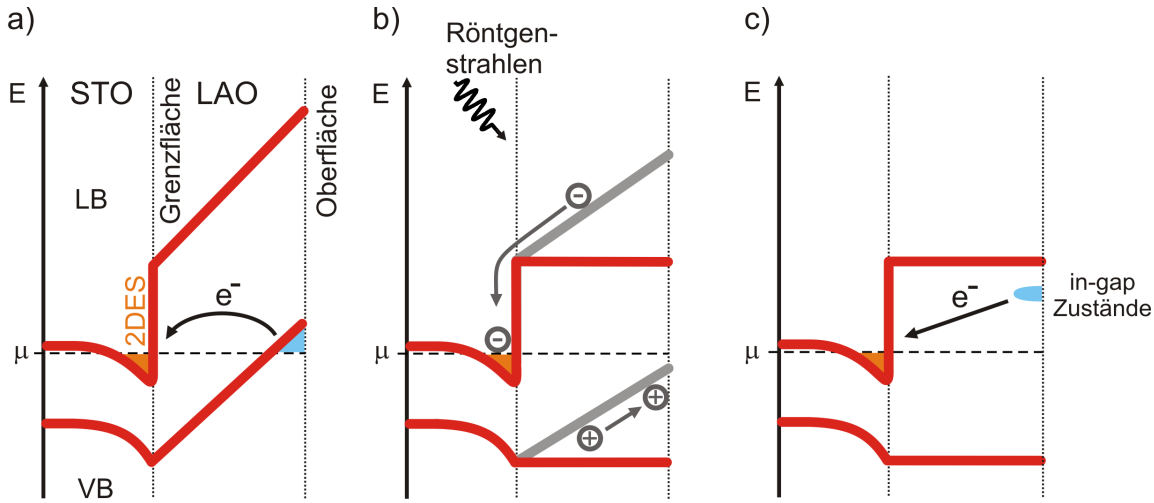


Abbildung 5.9: (a) Schematischer Bandverlauf für das Szenario der idealen elektronischen Rekonstruktion in LAO/STO (b) Mögliche Situation, in der das innere Feld durch die Trennung von photogenerierten Elektron-Loch-Paaren abgeschirmt wird. (c) Alternatives Szenario unter Berücksichtigung von O_{vac} an der LAO-Oberfläche, die als Ladungsreservoir für die elektronische Rekonstruktion dienen.

bleibt ebenfalls für alle Photonenflüsse gleich. Anzumerken ist, dass die Messungen in chronologisch umgekehrter Reihenfolge, also beginnend mit niedrigem hin zu höherem Photonenfluss, durchgeführt wurden, um eine mögliche frühe Sättigung zu verhindern. Die Resultate zeigen, dass ein um drei Größenordnungen reduzierter Photonenfluss weder zu einer messbaren Wiederherstellung der internen Bandverbiegung im LAO, noch zu einer signifikanten Reduzierung der Ladungsträger an der Grenzfläche führt.

Dieses Ergebnis lässt somit in Übereinstimmung mit einer anderen HAXPES-Studie [129] die Schlussfolgerung zu, dass der Einfluss von photogenerierten Ladungsträgern auf die Bandverbiegung im LAO sehr klein ist, es sei denn, die hier verwendete geringste Intensität führt möglicherweise bereits zu einer Sättigung. Eine weitere Reduzierung des Photonenflusses war aufgrund des bereits sehr niedrigen Photoemissionssignals nicht mehr praktikabel. Somit kann eine Abflachung der Bänder durch photogenerierte Ladungsträger nicht vollständig ausgeschlossen werden. Allerdings zeigte ein anderes Photoemissionsexperiment an einer vergleichbaren polaren Heterostruktur ($\text{LaCrO}_3/\text{SrTiO}_3$), dass ein solcher Potentialgradient durch die Analyse von Rumpfniveau- und Valenzbandspektren durchaus nachgewiesen werden kann [139]. In den hier gezeigten Photoemissionspektren an LAO/STO findet sich kein Hinweis auf einen Potentialgradienten, was den Schluss zulässt, dass dieser tatsächlich nicht vorhanden ist.

Sauerstofffehlstellen an der LAO-Oberfläche

Eine alternative Erklärung für das Flachbandverhalten liefern neuere theoretische Arbeiten, die in ihren Rechnungen ausdrücklich O_{vac} im LAO-Film berücksichtigen [94, 129, 131, 140, 141] (nicht zu verwechseln mit O_{vac} an der Grenzfläche). Sie zeigen, dass der

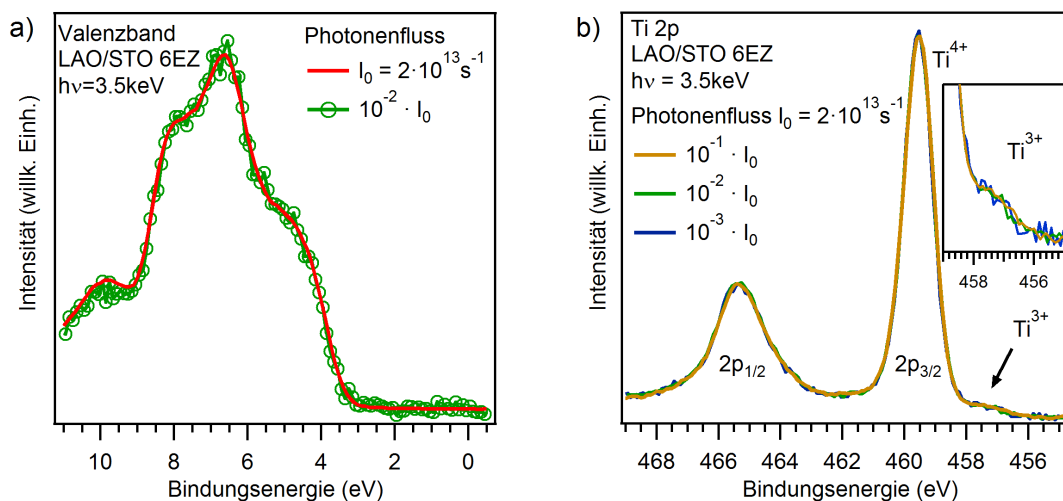


Abbildung 5.10: Valenzband (a) und Ti 2p-Rumpfniveaulinie (b) gemessen bei unterschiedlichem Photonfluss. Es sind weder Änderungen im Valenzband, noch im Ti^{3+} -Gewicht zu beobachten. Alle Spektren wurden auf gleiche integrale Fläche normiert. Der Lichtfleck auf der Probe hatte eine Ausdehnung von $\approx 2000 \times 100 \mu\text{m}^2$.

Energieaufwand zur Erzeugung solcher Defekte, also deren Bildungsenthalpie, abhängig von der Filmdicke und Position in vertikaler Richtung ist und ein Minimum an der LAO-Oberfläche erreicht. Stellt man sich nun den LAO-Film vereinfacht als einen Plattenkondensator vor, bei dem der Energiegewinn pro Ladung, die von der Oberfläche an die Grenzfläche transferiert wird, linear mit der Filmdicke ansteigt, so wird es ab einer kritischen Schichtdicke energetisch günstiger, O_{vac} an der Oberfläche zu erzeugen. Diese induzieren unbesetzte Defektzustände in der Bandlücke, die vermutlich in einem realen System aufgrund von Unordnung der Fehlstellen lokalisiert sind.

Der positiv geladene Defekt an der Oberfläche gibt zwei Elektronen frei, die aufgrund des Potentialgradienten an die Grenzfläche transferiert werden. Diese Umverteilung der Ladung wirkt dem internen Feld entgegen und reduziert seine elektrostatische Energie [94, 131, 140, 141], was zu dem beobachteten Flachbandverhalten führt. In Abb. 5.9 (c) ist dieses Szenario veranschaulicht. In gewisser Weise ist es vergleichbar zur ursprünglich vorhergesagten elektronischen Rekonstruktion in stöchiometrischen Heterostrukturen, jedoch mit dem Unterschied, dass das Ladungsreservoir nicht das LAO-Oberflächenband ist, sondern die leeren, fehlstelleninduzierten Defektzustände an der Oberfläche.

Ein experimenteller Nachweis dieser Defektzustände ist schwer, weil diese oberhalb vom chemischen Potential lokalisiert sind und damit nicht mittels Photoemission spektroskopiert werden können. Einen möglichen Hinweis im Rahmen von experimentellen Untersuchungen wurde von Cen *et al.* geliefert, der dieses Szenario als möglichen Mechanismus zur Schaltung des 2DES durch eine Nadel eines Rasterkraftmikroskops diskutiert, wobei hier die O_{vac} durch die Nadel erzeugt werden [142].

Einfluss von Adsorbaten

Wie bereits in den vorherigen Abschnitten erwähnt, wurden die hier verwendeten Proben an Luft transportiert und ohne weitere Oberflächenbehandlung direkt mittels HAXPES spektroskopiert. Wie durch Experimente von Xie *et al.* [113] gezeigt und in Kap. 4.3 bereits angesprochen, haben polare Adsorbate einen starken Einfluss auf die Leitfähigkeit des 2DES. Damit ist es ohne Weiteres vorstellbar, dass z.B. die Adsorption von Wasser auf der LAO-Oberfläche die elektronische Struktur der Heterostruktur derart beeinflussen könnte, dass diese nicht mehr mit den DFT-Rechnungen für adsorbatfreie Oberflächen vergleichbar ist. Bristowe *et al.* diskutieren genau eine solche Situation, in dem sie die Protonierung von H_2O -Molekülen an der Oberfläche ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+$), die z.B. durch die verwendete Röntgenstrahlung oder durch eine katalytische Aufspaltung verursacht wird, als weitere mögliche Quelle der zusätzlichen Elektronen an der Oberfläche – analog zu den O_{vac} im vorherigen Abschnitt – ausmachen [140].

Ergebnisse anderer Methoden

Die hier präsentierten Photoemissionsmessungen können in Übereinstimmung mit anderen Photoemissionsstudien keine Anzeichen für die Existenz des Potentialgradienten finden. Dagegen findet eine kürzlich publizierte Arbeit einen signifikanten Gradienten in einer LAO/STO-Heterostruktur mittels Tunnel- und Kapazitätsexperimenten [143]. Eine weitere Arbeit, die die elektronische Struktur mittels Rastertunnelspektroskopie an einer senkrecht zur Oberfläche gespaltenen LAO/STO-Probe untersuchte, findet ebenfalls einen Gradienten, der vergleichbar zu dem ist, der von theoretischer Seite vorhergesagt wird [144].

Jedoch unterscheiden sich diese Experimente dahingehend von den hier gezeigten, dass in beiden Fällen keine freie LAO-Oberfläche vorlag. Für ersteres Experiment wurden metallische Kontakte auf die LAO-Oberfläche aufgebracht, für letzteres wurde vor der Spaltung zur besseren elektrischen Kontaktierung während des Rastertunnelexperiments ein SrRuO_3 -Film auf die Oberfläche gewachsen. Von etlichen experimentellen wie auch theoretischen Arbeiten ist aber bekannt, dass sich die elektronische Struktur von beschichteten LAO/STO-Heterostrukturen deutlich von der von Proben mit freier Oberfläche, wie sie hier untersucht wurden, unterscheidet [67, 80, 145].

5.5 Zusammenfassung

Mithilfe von HAXPES-Messungen wurde ein detailliertes Bild des Bandverlaufs innerhalb der LAO/STO-Heterostruktur durch Analyse von Valenzband- und Rumpfniveauspektren erarbeitet. So konnte auf der STO-Seite keine signifikante Bandverbiegung festgestellt werden. Der Versatz zwischen LAO- und STO-Valenzband wurde sowohl durch eine Rumpfniveau- als auch durch eine Valenzbandanalyse übereinstimmend als Typ II-Bandanordnung identifiziert.

Die wichtigste Erkenntnis aus diesem Abschnitt ist jedoch die Tatsache, dass man im LAO-Film Flachbandverhalten detektiert. Somit kann mittels Photoemission entgegen dem einfachen Szenario der elektronischen Rekonstruktion experimentell kein Hinweis auf den Potentialgradienten gefunden werden. Abgesehen davon, dass nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, dass die induzierten Photonen im Photoemissionsexperiment den Verlauf des Gradienten beeinflussen könnten, liefern neuere theoretische Arbeiten ein modifiziertes Bild für die elektronische Rekonstruktion, welches die Messergebnisse sehr gut erklären kann. Dabei bilden nicht die Valenzzustände der obersten LAO-Lage das Ladungsträgerreservoir, sondern unbesetzte Defektzustände innerhalb der Energielücke, die durch O_{vac} an der Oberfläche induziert werden.

Dieses und das vorherige Kapitel konnten durch Analyse von Valenzband und verschiedenen Rumpfniveaus bereits sehr ausführlich die elektronische Struktur innerhalb der LAO/STO-Heterostruktur beschreiben, jedoch – aufgrund der eingesetzten hohen Photonenenergien – ohne Informationen über die Energie-Impuls-Beziehung der Valenzzustände zu liefern. Im folgenden Kapitel werden nun Daten präsentiert, die mittels resonanter Photoemission im weichen Röntgenbereich gemessen wurden und erstmals einen direkten Einblick in die vergrabene Bandstruktur einer oxidischen Heterostruktur gewähren.

6 Einblicke in die vergrabene Bandstruktur von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$

Die bisherigen Messungen in den vorangegangenen Kapiteln lieferten ein sehr detailreiches Bild der elektronischen Struktur im LAO/STO-Heterostruktursystem. Jedoch konnten sie durch Auswertung von Rumpfniveau- und Valenzbandspektren aufgrund der fehlenden Energie-Impulsbeziehung $E(\mathbf{k})$ nur indirekt Aussagen über die Bandstruktur an der Grenzfläche (Kap. 4) und Oberfläche (Kap. 5) machen.

Das dritte und letzte Kapitel, das sich mit einer spektroskopischen Untersuchung der LAO/STO-Heterostruktur beschäftigt, beinhaltet die direkte Messung der Ti $3d$ -Valenzzustände mittels resonanter Photoemission (ResPES). Dabei werden nach einer kurzen Beschreibung der durchgeführten Probenpräparation und Details zur Messmethode zuerst \mathbf{k} -integrierte Spektren gezeigt. Darin finden sich Hinweise auf zwei unterschiedliche Typen von Zuständen an der Grenzfläche. Neben den metallischen Zuständen am chemischen Potential lassen sich aufgrund ihres leicht unterschiedlichen Resonanzverhaltens die anderen – lokalisierten – Zustände höchstwahrscheinlich Ti $3d$ -Zuständen in der Nähe von Sauerstofffehlstellen im STO zuordnen.

Das Arbeiten im weichen Röntgenbereich erlaubt zudem die Durchführung von \mathbf{k} -aufgelösten Messungen. So war es erstmalig möglich, die Fermi-Fläche einer vergrabenen Grenzfläche zu vermessen. Man findet verschiedene Ti $3d$ -artige Bänder, die mittels DFT-Rechnungen identifiziert und den verschiedenen Ti $3d$ -Orbitalen zugeordnet werden können. Außerdem lässt sich kein Hinweis auf die lochartigen O $2p$ -Zustände aus dem LAO-Valenzband finden, was die Ergebnisse hinsichtlich des nicht vorhandenen Potentialgradienten aus dem vorherigen Kapitel bestätigt. Abschließend werden die gefundenen Resultate diskutiert und in Zusammenhang mit den bisherigen Ergebnissen gebracht. Das Kapitel folgt inhaltlich weitgehend der Publikation (Ref. [146]).

6.1 Probenpräparation und Methoden

Oberflächenpräparation

Photoemissionsexperimente im weichen Röntgenbereich sind im Vergleich zu HAXPES- und XPS-Messungen, die in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurden, aufgrund der geringeren Ausdringtiefe der Photoelektronen deutlich empfindlicher auf etwaige Kontaminationen auf der Probenoberfläche. Um die dadurch auftretende Streuung der Photoelek-

tronen zu minimieren und ein bestmögliches Signal-Rausch-Verhältnis in den Spektren zu erlangen, wurden die Probenoberflächen nach dem Transport unter Umgebungsluft zum Synchrotron gereinigt. Hierfür eignen sich weder nass-chemische Reinigungsverfahren, weil sie die Oberfläche nie völlig rückstandsfrei hinterlassen, noch mechanische Verfahren, z.B. *ion sputtering*, da diese zu einer signifikanten Änderung der Stöchiometrie in den oberflächennahen Schichten führen können. Eine alternative Methode aus dem Bereich der Präparation von Halbleiteroberflächen bildet ein Verfahren mithilfe von Ozon (O_3), gefolgt von einem Heizen im Vakuum [147, 148]. Dabei wird die starke Reaktivität des O_3 ausgenutzt, das die langen Kohlenwasserstoffketten der Adsorbate durch Oxidation aufspaltet. Die entstandenen Reaktionsprodukte dampfen dann beim anschließenden Heizen bereits bei moderaten Temperaturen im Vakuum ab [148].

Da O_3 wegen seiner chemischen Instabilität nicht in Gasflaschen gelagert werden kann, muss es stets vor Ort hergestellt werden. Dazu wurde ein handelsüblicher Ozonisator verwendet, in dem mithilfe von Ultraviolettstrahlung Sauerstoff durch Photodissoziation aufgespalten wird und zu O_3 reagiert. Der nötige Sauerstoff kommt dabei aus einer angeschlossenen Gasflasche. Zur Regelung des Gasflusses ist außerdem zwischen Gasflasche und Ozonisator ein feiner Durchflussregler montiert, der einen kontrollierten Sauerstofffluss von weniger als 10l/min ermöglicht.

Vor der Reinigung wurden die Proben zuerst mithilfe von Tantaldraht auf den Probenträgern fixiert. Ein Aufkleben mit Carbon-Klebeband oder Silberlack ist aufgrund der starken Reaktion der organischen Bestandteile mit O_3 nicht sinnvoll. Lediglich die Kontaktierung der Probenoberfläche und Grenzfläche erfolgte mit seitlich sehr dünn aufgetragenem Silberlack, um Aufladung während des Photoemissionsexperiments zu verhindern. Anschließend wurden die Proben in einem Glaskolben für ca. 45 min unter Ozonfluss von ca. 5 l/min gehalten und anschließend zur UHV-Kammer transportiert. Dabei lagen sie für ca. 15 min im noch vorhandenen Ozon, bevor sie dann zügig in die UHV-Kammer eingeschleust wurden.

Die alleinige Behandlung der Proben mit O_3 reicht im Allgemeinen nicht aus, da sich die Reaktionsprodukte der kohlenstoffhaltigen Kontaminationen noch auf der Probenoberfläche befinden. Das wird anhand eines XPS-Spektrums der C 1s-Rumpfniveaulinie in Abb. 6.1 (a) deutlich, das im Rahmen der Erprobung dieser Reinigungsprozedur an einer LAO/STO-Probe im Labor aufgenommen wurde. Zur Erhöhung der Oberflächen sensitivität wurde hier unter einem Emissionswinkel von 40° bzgl. Normalemission gemessen. Die Normierung der Spektren erfolgte auf die integrale Fläche der Sr 3p- bzw. La 4s-Linien. Wie zu erkennen ist, führt die Ozonbehandlung zu einer Änderung in der ursprünglichen C 1s-Linienform, und zwar im Hinblick auf die Zunahme einer chemisch verschobenen C 1s-Komponente bei höheren Bindungsenergien, die den Reaktionsprodukten zugeordnet werden kann. Durch Heizen bei ca. 180°C unter 1×10^{-5} mbar Sauerstoffpartialdruck für 45 min reduziert sich der Anteil beider C 1s-Komponenten deutlich. Die Analyse der O 1s-Linie zeigt, dass die Ozonbehandlung zuerst zu einer Zunahme der chemisch verschobenen OH^- -Komponente (z.B. Wasser) führt, die aber durch den

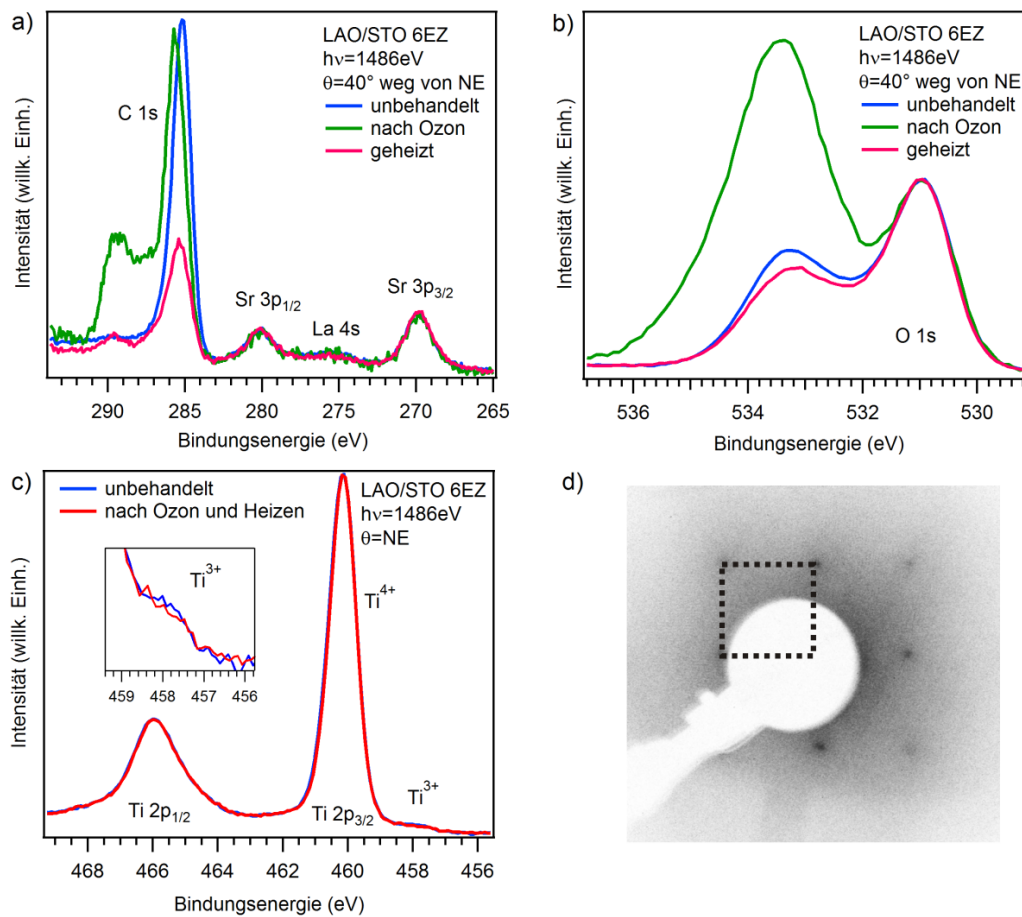


Abbildung 6.1: (a) C 1s-Rumpfniveaulinie, gemessen an der unbehandelten Probe, direkt nach der Ozonbehandlung und nach abschließendem Heizen. Nach dem Heizschritt ist eine deutliche Abnahme der Intensität der C 1s-Linie zu beobachten (b) Die O 1s-Linie zeigt eine starke Zunahme der OH⁻-Schulter direkt nach der Ozonbehandlung. Diese wird durch den Heizvorgang wieder deutlich reduziert. (c) An der Ti 2p-Rumpfniveaulinie kann keine Veränderung im Ti³⁺-Anteil beobachtet werden. (d) Das LEED-Bild einer gereinigten LAO/STO-Probe, gemessen bei $E = 128.1$ eV, zeigt eine 1×1 -Oberfläche. Die daraus bestimmte Gitterkonstante beträgt 3.97 \AA .

anschließenden Heizschritt wieder deutlich reduziert wird (siehe Abb. 6.1 (b)).¹ Vergleicht man die Ti $2p$ -Rumpfniveaulinie vor und nach der Reinigungsprozedur, so finden sich keine Änderungen im Ti^{3+} -Gewicht (siehe Abb. 6.1 (c)), was zunächst die Schlussfolgerung zulässt, dass die elektronische Struktur an der Grenzfläche durch die Ozonbehandlung nicht beeinflusst wird². Eine ausführliche Beschreibung der im Labor gewonnenen Ergebnisse zu dieser Reinigungsmethode findet sich in Ref. [149].

Nach der Reinigungsprozedur ist es möglich, sehr oberflächensensitive Methoden wie die der Beugung niederenergetischer Elektronen (*low energy electron diffraction*, LEED) anzuwenden. Abbildung 6.1 (d) zeigt ein solches LEED-Bild der 1×1 -Oberfläche bei $E = 128.1$ eV, was eine saubere und langreichweitig geordnete LAO-Oberfläche bestätigt. Die aus dem LEED-Muster bestimmte Gitterkonstante von (3.97 ± 0.1) Å stimmt im Rahmen des Messfehlers sehr gut mit der von STO (3.905 Å) überein. Im Rahmen dieser Messung finden sich auch keine Hinweise auf eine mögliche Oberflächenrekonstruktion. Dass die Ozon-Reinigungsprozedur zur Vorbereitung der Proben für Messungen mit weicher Röntgenstrahlung nötig sein kann, zeigt der Vergleich von Übersichtsspektren, die an *ex situ* transportierten $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ -Übergittern vor und nach der Reinigung gemessen wurden (siehe Abb. 7.1 auf Seite 105).

Photoemissionsexperiment

Aufgrund der geringen inelastischen freien Weglänge und der Dämpfung der Photoelektronen durch die darüberliegende LAO-Schicht benötigt man zur Vermessung der vergrabenen Bandstruktur eine Synchrotronstrahlungsquelle mit einem Strahlrohr, dessen Komponenten einen sehr hohen Photonenfluss im Energiebereich der weichen Röntgenstrahlung erlaubt. Zum Zeitpunkt der Vorbereitungen für dieses Experiment gab es weltweit nur zwei geeignete Strahlrohre: das ADDRESS-Strahlrohr an der Swiss Light Source, Schweiz, und das Strahlrohr BL23SU bei SPring-8, Japan, wobei alle hier in diesem Abschnitt vorgestellten Experimente in Japan durchgeführt wurden.

Für Photoemissionsexperimente steht am Strahlrohr BL23SU ein Spektrometer mit einem GammaData-Scienta SES-2002 Analysator zur Verfügung [151]. Der zirkularpolarisierte Röntgenstrahl wird durch einen helikalen Undulator erzeugt und mittels eines Gitters monochromatisiert. Die Energieauflösung betrug im winkelintegrierten Modus 110 meV und im winkelaufgelösten Modus 180 meV. Während der gesamten Messung wurden die Proben auf 20K heruntergekühlt. Die Winkelauflösung betrug 0.2° in Spalttrichtung und 0.5° senkrecht dazu. Die Bestimmung der Fermi-Kante erfolgte durch die Messung eines *in situ*-verdampften Gold-Films.

Auch wenn der Röntgenstrahl monochromatisiert wurde, erhält man doch anteilig

¹Die hier gezeigten Spektren wurden nach Heizen der Probe bei $\approx 400^\circ\text{C}$ aufgenommen (vgl. Ref. [149]). Zu einem späteren Zeitpunkt stellte sich heraus, dass bereits 180°C ausreichen, um ein ähnlich gutes Ergebnis zu erhalten.

²In neueren ResPES-Messungen von Pfaff *et al.* ist ein Einfluss der Ozonbehandlung festzustellen [150], siehe auch die Diskussion am Ende dieses Kapitels.

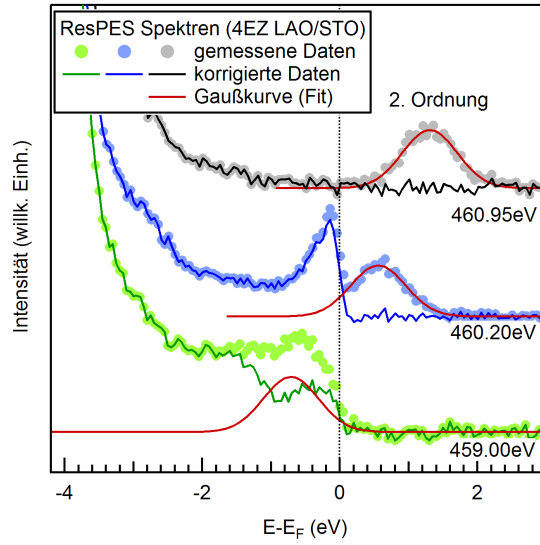


Abbildung 6.2: Die Korrektur der durch Röntgenlicht 2. Ordnung erzeugten Struktur erfolgt durch Abziehen eines angepassten Gauß-Profiles, hier exemplarisch für die Photonenergien von 459.00 eV, 460.20 eV and 460.95 eV gezeigt.

Anregungen durch Licht 2. Ordnung, dessen Anregungsenergie bei der doppelten Photonenergie ($2h\nu$) liegt. Für die folgenden Messungen, die in Resonanz am Ti $2p - 3d$ -Übergang gemessen wurden, bedeutet dies, dass signifikante Intensität des Ti $2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus in der Nähe des chemischen Potentials auftritt (siehe Abb. 6.2).

Zur korrekten Darstellung und Interpretation der Daten, muss dieser Beitrag korrigiert werden. Bei den Messungen oberhalb von 459.90 eV liegt die Struktur genügend weit oberhalb E_F , somit kann sie direkt mit einem Gauß-Profil angepasst und sowohl in den winkelintegrierten als auch winkelaufgelösten Spektren abgezogen werden. Für die Messungen mit einer Photonenergie von weniger als 459.90 eV überlappt die Struktur mit dem Valenzband, das mit Licht 1. Ordnung gemessen wird. Hier wurde zur Korrektur das bei höheren Energien angepasste Gauß-Profil als Linienform übernommen. Der zweite Parameter, die Energieposition, lässt sich exakt berechnen, da eine Änderung der eigentlichen Photonenergie um $\Delta h\nu$ zu einer Verschiebung der durch die 2. Ordnung induzierten Struktur um $2\Delta h\nu$ führt. Die Anregung der Ti $2p_{3/2}$ -Linie durch die 2. Ordnung erlaubt zudem eine exakte Kalibrierung der Photonenergien. Dazu wird lediglich noch die Bindungsenergie der Ti $2p_{3/2}$ -Linie benötigt, die aus XPS-Messungen bekannt ist ($E_B^{\text{Ti}2p_{3/2}} = 459.5$ eV, siehe Kap. 4.1.1). Die Energiedifferenz ΔE_{corr} zwischen der am Instrument angezeigten ($(h\nu)_{\text{exp}}$) und der echten Photonenergie berechnet sich dann zu

$$\Delta E_{\text{corr}} = \frac{2 \cdot (h\nu)_{\text{exp}} - E_B^{\text{Ti}2p_{3/2}}}{2} \quad (6.1)$$

Dichtefunktionaltheorie

Die hier präsentierten Daten werden auch mit theoretischen Resultaten verglichen. Hierzu wurden von Natalia Pavlenko und Thilo Kopp von der Universität Augsburg Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie durchgeführt (vgl. Kap. 2.4). Dabei wurde die *generalized gradient approximation* (GGA+ U) in der Perdew-Burke-Ernzerhof-Pseudopotential-Ausführung [152] im QUANTUM ESPRESSO (QE) Paket [153] verwendet. Die lokale Coulombabstoßung zwischen den Ti $3d$ -Elektronen wurde zu $U = 2$ eV angenommen. Die verwendete Superzelle besteht aus 4 EZ LAO und 3.5 EZ STO mit einer TiO_2/LaO Grenzfläche. Durch die Spiegelung erhält man dann LAO-STO-LAO Superzellen, die durch eine 13 Å dicke Vakuumlage getrennt sind. Es wurden ebene Wellen mit einer kinetischen Energie bis zu 640 eV einbezogen. Die Brillouinzone der 106- bis 166-atomigen Superzellen wurden mit $5 \times 5 \times 1$ bis $9 \times 9 \times 1$ \mathbf{k} -Punkten gerastert. Im Fall der stöchiometrischen defektfreien Struktur bestätigen die Rechnungen den metallischen Charakter der berechneten 4 EZ LAO/STO-Probe aufgrund des Ladungstransfers durch den in der LAO-Schicht auftretenden Potentialgradienten. Dabei werden nach vollständiger Relaxierung der Atompositionen 0.34 Elektronen pro Einheitszelle in die t_{2g} -Zustände der TiO_2 -Lagen an der Grenzfläche transferiert.

6.2 \mathbf{k} -integrierte Messung in Resonanz

Die Präsentation der gemessenen Daten beginnt mit der Analyse der winkel- bzw. \mathbf{k} -integrierten Spektren einer leitfähigen 4 EZ LAO/STO-Probe. Diese LAO-Filmdicke ist die bestmögliche Wahl, da dünnere Filmdicken zu isolierendem Verhalten der Grenzfläche führen und Messungen an Proben mit dickeren LAO-Filmen aufgrund der starken Dämpfung des Photoemissionssignals aus der vergrabenen Grenzfläche nicht mehr praktikabel sind. Um das schwache Signal der Ti $3d$ -Zustände zu verstärken, wird hier die Methode der resonanten Photoemission eingesetzt. Wie bereits in Kap. 2.3.1 erklärt, nutzt man dabei die quantenmechanische Interferenz des direkten Photoemissionskanals und des kohärenten und element-spezifischen Auger-Kanals der äußeren Valenzelektronen aus. Wird also die Photonenenergie durch eine ausgewählte Absorptionskante (hier Ti L) gestimmt, so kommt es zu einer konstruktiven Interferenz beider Kanäle und damit zu einer signifikanten Verstärkung des Photoemissionssignals der Valenzelektronen. Andere Photoemissionsstudien konnten bereits zeigen, dass sich so die Ti $3d$ -Valenzzustände in LAO/STO beobachten lassen [154, 155].

Abbildung 6.3 zeigt die Spektren, die bei verschiedenen Energien in der Ti L -Absorptionskante in Resonanz gemessen wurden. Alle Spektren wurden auf gleiche Intensität der La $5p$ -Linie bei -18.4 eV normiert, da diese aus dem LAO-Film stammt und somit unabhängig von der Resonanz ist. Die anderen Zustände im Valenzband sind O $2p$ -artig und zeigen aufgrund ihrer starken Hybridisierung mit Ti ebenfalls resonantes Verhalten, weshalb sie sich nicht als Referenz für die Normierung eignen. Dies kann man in

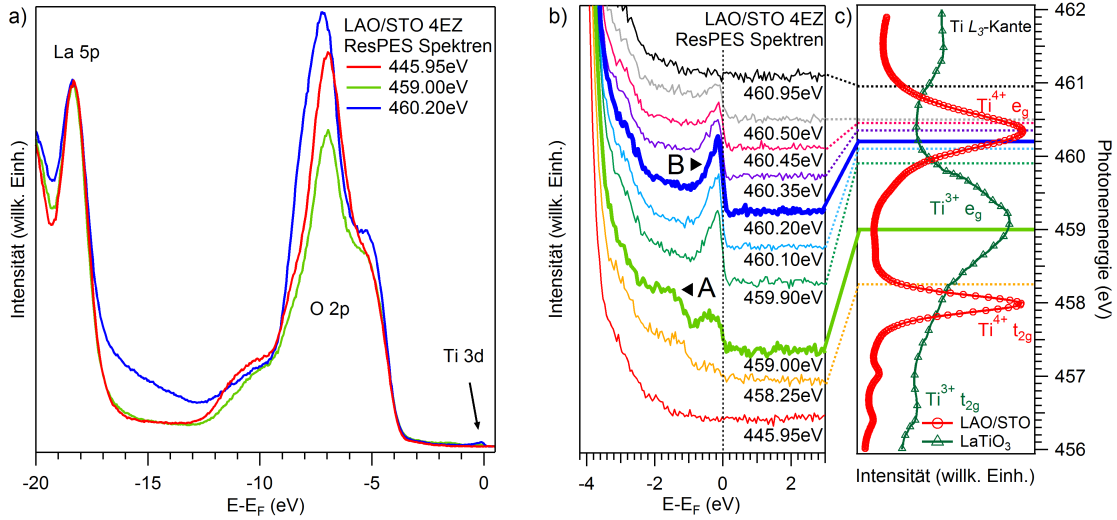


Abbildung 6.3: (a) Photemissionsspektren des gesamten LAO/STO-Valenzbandes vor (445.95 eV) bzw. in der Resonanz (459.00 eV, 460.20 eV). (b) k -integrierte resonante Photoemissionsspektren, wobei die Photonenenergie schrittweise durch die Ti L -Absorptionskante gefahren wurde. (c) Ti L -Absorptionsspektren von LAO/STO (rot) und LaTiO₃ (grün, entnommen aus Ref. [107]). Beide wurden im “total electron yield”-Modus aufgenommen. Die jeweiligen Anregungsenergien für die Photoemissionsspektren sind mit farbigen Linien markiert.

Abb. 6.3 (a) an drei ausgewählte Spektren des Valenzbandes bei Photonenergien weit vor (445.95 eV) und in der Absorptionskante (459.00 eV und 460.20 eV) sehr gut erkennen. Bei letzterem findet sich neben den resonierenden O $2p$ -Zuständen eine zusätzliche intensive Struktur bei ≈ -15 eV, die einem Ladungstransfersatelliten zugeordnet werden kann [154, 156].

Im Folgenden liegt der Fokus auf dem Bereich des Valenzbandes nahe E_F (siehe Abb. 6.3 (b)). Das Spektrum bei 445.95 eV, weit vor der Ti L -Kante, zeigt wie erwartet keine Ti $3d$ -artigen Zustände am chemischen Potential. Wird die Photonenenergie schrittweise im Bereich der Absorptionskante erhöht, so findet man zwei Strukturen, die aufgrund ihres Resonanzverhaltens eindeutig Ti $3d$ -Zuständen zugeordnet werden können: eine breitere Struktur bei ≈ 1.3 eV Bindungsenergie (mit A markiert) und eine Struktur direkt bei E_F , die durch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion abgeschnitten ist (B), was vermuten lässt, das letztere den metallischen Zuständen zugeordnet werden kann.

Wie ebenfalls zu erkennen ist, resonieren beide Strukturen bei unterschiedlicher Photonenenergie, was darauf hinweist, dass ihr Ursprung auch in verschiedenen elektronischen Zuständen begründet ist. Um das genauer zu untersuchen, muss man die Röntgenabsorptionsspektren (XAS) in Abb. 6.3 (c) zur Analyse hinzuziehen. Gezeigt ist hier zum einen das an der LAO/STO Probe gemessene XAS-Spektrum (rot), das aufgrund der großen Informationstiefe hauptsächlich durch das STO-Substrat (Ti⁴⁺) geprägt ist (vgl. auch Kap. 4.2.2). Zum anderen ist ein Spektrum eines LaTiO₃-Einkristalls als Referenz für ein

System mit Ti in der Oxidationsstufe 3+ abgebildet (grün, entnommen aus Ref. [107]). Es wird zur eindeutigen Zuordnung der Strukturen benötigt, da an der Grenzfläche die Ti-Ionen in beiden Oxidationsstufen vorliegen.

Im atomaren Bild würde man die stärkste Resonanz der Ti $3d$ -Zustände nahe des Maximums des Ti^{3+} -Referenzspektrums erwarten. Bringt man nun die Anregungsenergien von ResPES und XAS in Beziehung, so tritt tatsächlich die maximale Verstärkung von Struktur A exakt am Maximum der e_g -Zustände des LaTiO_3 -Referenzspektrums auf. Die größte Verstärkung von Struktur B ist hingegen um ≈ 1 eV fast in das darauffolgende Absorptionsminimum verschoben und resoniert im Vergleich zur Struktur A über einen größeren Energiebereich. Wie in Abschnitt 2.3.1 bereits diskutiert, ist dieses Phänomen der verzögerten Resonanz bei Übergangsmetallen bekannt [36] und erlaubt die Schlussfolgerung, dass die Strukturen von lokalisierten (A) bzw. delokalisierten (B) Zuständen herrühren.

Struktur B kann aufgrund der hier vorgestellten Ergebnisse nun eindeutig den delokalisierten Ti $3d$ -Zuständen zugeordnet werden, die das metallische 2DES ausbilden. Die lokalisierten Zustände (A) hingegen sind als Ti $3d$ -Defektzustände zu interpretieren, die durch Sauerstofffehlstellen (O_{vac}) auf benachbarten Gitterplätzen verursacht werden. Aktuelle DFT-Bandstrukturrechnungen zeigen entsprechende Strukturen zwischen -2 eV and -1 eV in der Zustandsdichte, abhängig von der O_{vac} -Konfiguration und -Konzentration [157]. Vergleichbare Beobachtungen wurden auch an LAO/STO mittels Rastertunnelmikroskopie-Messungen [158] und an reinen STO-Oberflächen [159, 160] mittels Photoemission gemacht. Dabei wird das spektrale Gewicht am chemischen Potential als eine Art von kohärent abgeschirmten Anregungen und das bei ≈ -1.3 eV als lokal abgeschirmte Anregungen diskutiert [160].

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die Struktur A nur bei den Proben zu beobachten ist, die die eingangs beschriebene Reinigungsprozedur durchlaufen haben. Proben, die ohne weitere Behandlung vermessen wurden, zeigen nur die metallischen Ti $3d$ -Zustände bei E_F und kein signifikantes spektrales Gewicht in der Energielücke [161]. Dies konnte auch in unserer Arbeitsgruppe durch Vorexperimente an Proben, die im Würzburger Labor gewachsen und ebenfalls einer Sauerstoffnachbehandlung unterzogen wurden, von Pfaff *et al.* bestätigt werden [150]. Naheliegend ist, dass durch das abschließende Heizen bei 180°C bereits O_{vac} an der Grenzfläche induziert werden.¹ Die genauen Vorgänge und Zusammenhänge müssen aber noch durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

¹Im Übrigen scheinen diese O_{vac} außerhalb des UHV wieder vollständig durch Diffusionsprozesse auszuheilen.

6.3 \mathbf{k} -aufgelöste Messung – die Fermi-Fläche von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$

Bei der spektroskopischen Untersuchung mit weicher Röntgenstrahlung ist es auch möglich, die Energie-Impuls-Relationen $E(\mathbf{k})$ der Valenzzustände zu beobachten. Mithilfe der zusätzlichen Verstärkung durch die Resonanz an der Ti L -Absorptionskante ist das Photoemissionssignal der Zustände am chemischen Potential hinreichend stark, um den Impulsraum an der vergrabenen Grenzfläche vermessen zu können.

Die Abbildungen 6.4 (a) und (b) zeigen die gemessenen Banddiagramme und die dazugehörigen Energieverteilungskurven (EDC) entlang der Γ -X- Γ -Richtung. Für die Daten in Abb. 6.4 (c) und (d) wurde entlang eines Schnitts gemessen, der leicht versetzt zur M- Γ -M-Richtung liegt (siehe gestrichelte Linien in Abb. 6.5). In beiden Messungen sind eindeutig Zustände zu erkennen, die um die Γ -Punkte mit \mathbf{k} dispergieren. Dabei beträgt die besetzte Bandbreite ≈ 0.4 eV. Dieses Ergebnis bestätigt auch die bereits bei der Analyse der \mathbf{k} -integrierten Spektren angestellte Verknüpfung dieser Zustände mit den metallischen Bandzuständen des 2DES an der Grenzfläche.

Verdeutlicht wird dies auch durch den Vergleich der Messergebnisse mit der berechneten Bandstruktur, die den Messdaten in Abb. 6.4 (a) und (c) überlagert ist. Die Bandbreiten in den Rechnungen stimmen mit den experimentell beobachteten Bandbreiten relativ gut überein. Die Rechnungen zeigen eine Vielzahl von Bändern, die aufgrund der Beschränkung des 2DES in eine Raumrichtung auftreten [56]. Diese Quantentrogzustände können aber wegen der moderaten Auflösung im Experiment nicht aufgelöst werden, auch wenn die Energieverteilungskurven in Abb. 6.4 (b) und (d) auf die Existenz von mindestens zwei Bändern hindeuten.

Die Banddiagramme entlang der Hochsymmetrierichtungen geben schon einen guten Einblick in die vergrabene Bandstruktur von LAO/STO. Zusätzliche Information kann man durch die Messung der Fermi-Fläche erhalten. Hierzu wurden an jedem \mathbf{k} -Punkt die Energieverteilungskurven im Bereich von ± 0.15 eV um E_F integriert. Die resultierende Fermi-Fläche ist in Abb. 6.5 zu sehen. Zentriert um die Γ -Punkte kann man sehr hohe Intensität beobachten, die im Wesentlichen isotrop verteilt ist. Ihr überlagert und deutlich weniger intensiv erkennt man zusätzliches spektrales Gewicht, dessen Form an zwei senkrecht zueinander stehende Zigarren erinnert. Diese Zigarren erstrecken sich deutlich über die isotrope Intensitätsverteilung hinaus in den \mathbf{k} -Raum, jeweils in Richtung eines X-Punktes. Am deutlichsten ist das am Γ -Punkt der ersten Brillouinzone links unten in Abb. 6.5 (a) zu sehen. Während hier die Zigarren in Gänze ähnliche Intensität liefern, kann an den benachbarten Γ -Punkten im Wesentlichen nur ein Teil einer Zigarre ausgemacht werden. Diese zeigen in Richtung des ersten Γ -Punktes, was sich durch Übergangsmatrixelementeffekte erklären lässt.

In Abbildung 6.5 (b) ist die mittels DFT berechnete Fermi-Fläche der gemessenen Fermi-Fläche überlagert. Beide stimmen sehr gut überein. Die Rechnungen ermöglichen es, die gemessenen Strukturen den verschiedenen Bändern zuzuordnen: Die isotro-

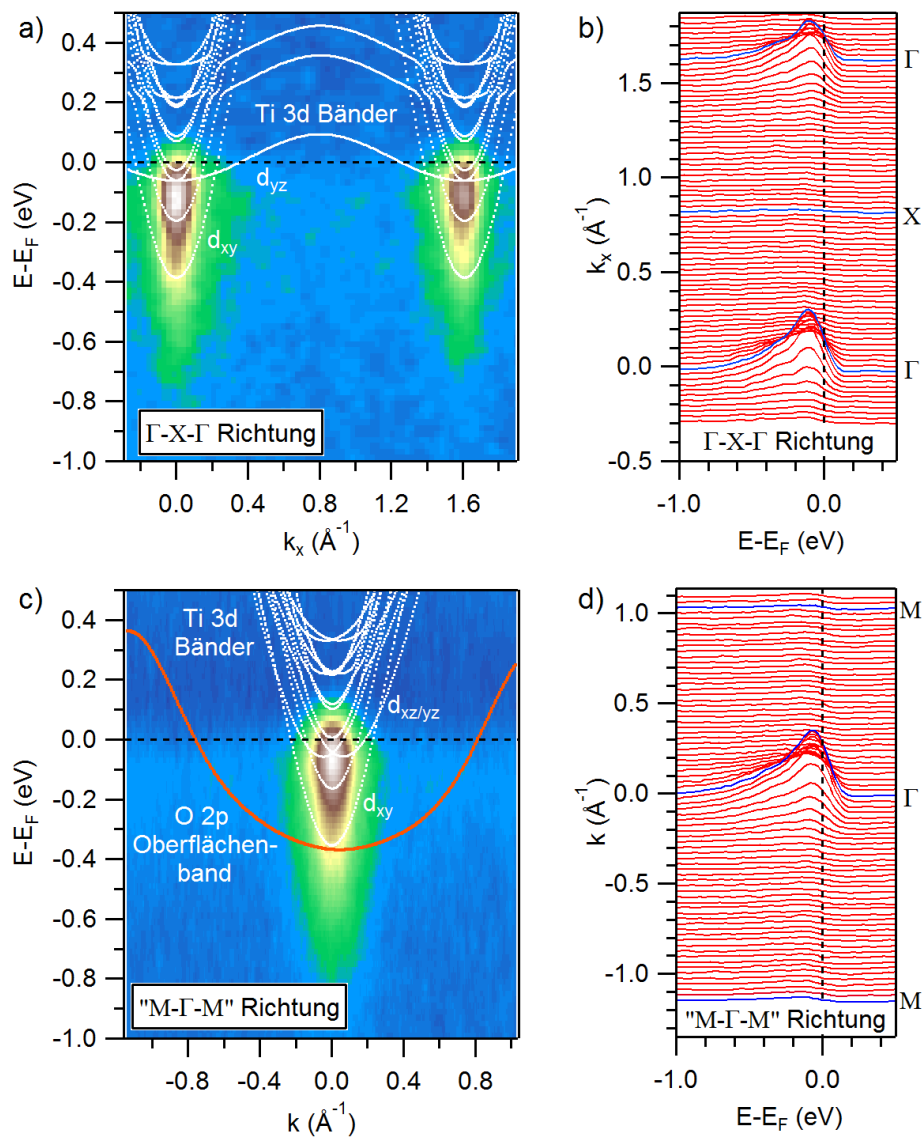


Abbildung 6.4: (a) Das Banddiagramm entlang der Γ -X- Γ -Richtung in der BZ. (b) Die gleichen Daten wie in (a) als Energieverteilungskurven. (c) Das Banddiagramm entlang einer Richtung nahe der M- Γ -M-Richtung in der BZ (hier als "M- Γ -M" bezeichnet). (d) Die gleichen Daten wie in (c) als Energieverteilungskurven. Alle Spektren wurden bei $h\nu = 460.20$ eV gemessen. Die weißen und roten Linien entsprechen den theoretisch vorhergesagten Banddispersionen.

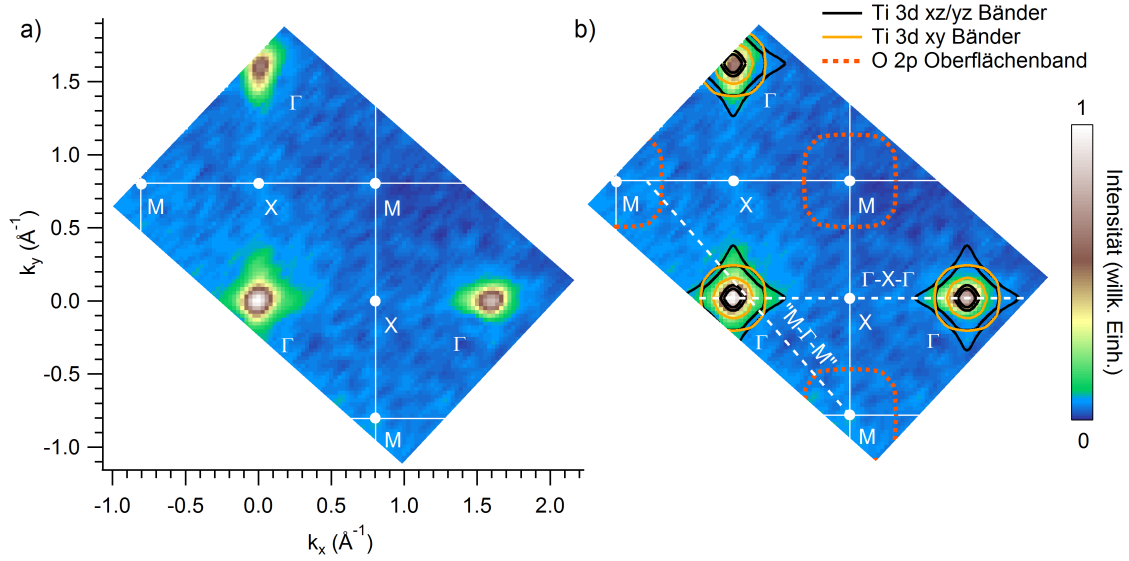


Abbildung 6.5: (a) Die LAO/STO Fermi-Fläche, gemessen bei einer Photonenenergie von $h\nu = 460.20$ eV. (b) Die gleiche Fermi-Fläche wie in (a), hier sind noch zusätzlich die Schnitte für die Daten aus Abb. 6.4 sowie die mittels DFT berechnete Fermi-Fläche eingezeichnet.

pe, um den Γ -Punkt zentrierte Intensitätsverteilung hat ihren Ursprung in den leichten Ti $3d_{xy}$ -Bändern, die Zigarren-förmigen Intensitätsverteilungen in den schweren Ti d_{xz}/d_{yz} -Bändern (vgl. auch Abb. 6.4). Ähnliche Ergebnisse liefern \mathbf{k} -aufgelöste Messungen an reinen STO-Oberflächen [56]. Wie bereits erwähnt, kann aufgrund der moderaten Energie- und Winkelaufösung des Experiments keine Aussage über die Anzahl der an der Fermi-Fläche beteiligten Bänder gemacht werden. Somit ist auch eine Abschätzung der Anzahl der Elektronen, die sich an der Grenzfläche befinden, nicht möglich. Hinzu kommt noch, dass möglicherweise das Fermi-Flächen-Volumen durch zusätzliche photogenerierte Ladungsträger erhöht ist (vgl. hierzu auch Kap. 4.3 bzw. Ref. [97]).

Während Experiment und Rechnungen für die Fermi-Fläche der Ti $3d$ -Zustände sehr gut übereinstimmen, findet man einen markanten Unterschied an den M-Punkten. Ausgehend von den Rechnungen, die für stöchiometrische Proben ohne Berücksichtigung von O_{vac} angefertigt wurden, würde man hier große lochartige Fermi-Flächen erwarten, wie sie in Abb. 6.5 (b) durch die orange gestrichelten Linien angedeutet sind. Wie in den vorherigen Kapiteln ausführlich diskutiert und in Abb. 5.9 (a) skizziert, entstehen sie, wenn die O $2p$ -Zustände am Valenzbandmaximum der obersten LAO-Lage das chemische Potential schneiden (siehe vorheriges Kapitel). Da es sich um oberflächennahe Zustände handelt und somit die Dämpfung der Photoelektronen nur eine sehr geringe Rolle spielen würde, sollte die Beobachtung im Experiment ohne weiteres, auch ohne resonante Verstärkung möglich sein. Außerdem wären sie im Gegensatz zu den Ti $3d$ -Zuständen nahezu vollständig gefüllt und daher im Photoemissionsexperiment deutlich intensiver (vgl. Kap. 2.1.3).

6.4 Diskussion

Die unter Ausnutzung der Resonanz gemessenen \mathbf{k} -integrierten wie auch \mathbf{k} -aufgelösten Spektren geben einen sehr detaillierten Einblick in die Bandstruktur der LAO/STO-Heterostruktur. Dabei liefern die hier präsentierten Daten einige wichtige Erkenntnisse, die zum besseren Verständnis des 2DES an der Grenzfläche beitragen. Das umfasst neben der Frage nach dem Mechanismus, der zur Ausbildung des 2DES führt, auch den Nachweis von verschiedenen Ti $3d$ -artigen Bändern sowie einen Beleg für zusätzliche lokalisierte Zustände, die sich durch ihr unterschiedliches Resonanzverhalten klar von den metallischen Ti $3d$ -Zuständen unterscheiden und sehr wahrscheinlich O_{vac} im STO zugeordnet werden können.

Treibender Mechanismus

Wie bereits in den vorherigen Kapiteln diskutiert, scheint die elektronische Rekonstruktion als der treibende Mechanismus sehr wahrscheinlich. Damit lässt sich die experimentell nachgewiesene Ladungsträgerdichte, die geringe Ausdehnung des 2DES von nur wenigen nm sowie der supraleitende Grundzustand plausibel erklären (vgl. Kap. 4.3). Jedoch finden sich spektroskopisch keinerlei Hinweise auf den Potentialgradienten, der im einfachen Bild der elektronischen Rekonstruktion dann im LAO-Film auftreten sollte. So zeigen die durchgeführten HAXPES-Experimente eindeutig Flachbandverhalten innerhalb der LAO-Schicht. Auch können keine besetzten Zustände nahe E_F , die den O $2p$ -artigen Lochzuständen zugeordnet werden könnten, experimentell nachgewiesen werden (vgl. Kap. 5.4).

Die in diesem Abschnitt präsentierten \mathbf{k} -aufgelösten Messungen bestätigen eindrücklich diese Resultate. Ausgehend von den theoretischen Rechnungen würde man die lochartigen Zustände an den M-Punkten erwarten (siehe Abb. 6.5 (b)). Diese können jedoch im Experiment nicht nachgewiesen werden, was den Schluss zulässt, dass der Potentialgradient im LAO-Film nur sehr klein bzw. gar nicht vorhanden ist. Verschiedene Erklärungen hierzu sind bereits in Kap. 5.4 ausführlich diskutiert. Dabei wird neben möglichen extrinsischen Einflüssen durch die induzierten Photonen während des Experiments auch ein erweitertes Bild der elektronischen Rekonstruktion behandelt, in dem nicht die lochartigen O $2p$ -Zustände als Ladungsreservior dienen, sondern unbesetzte Defektzustände an der LAO-Oberfläche. Abbildung 5.9 in Kap. 5.4 veranschaulicht diese möglichen Szenarien.

Lokalisierte Zustände (Struktur A)

Die signifikante Diskrepanz zwischen den spektroskopisch ermittelten Ladungsträgerdichten im Vergleich zu jenen, die in den Hall-Messungen zu beobachten sind, wurde bereits in den vorherigen Kapiteln als Hinweis auf die Existenz von mobilen und lokalisierten Ladungsträgern diskutiert. Während die Transportmessungen, die nur mobile Ladungs-

träger nachweisen können, eine klare Stufe bei einer kritischen LAO-Schichtdicke von 4 EZ aufweisen und dann für dickere LAO-Schichten nahezu konstant bleiben, findet man in den aus der Spektroskopie abgeleiteten Daten einen Anstieg bis zu 6 EZ LAO-Filmstärke. Erst darüber weist der Verlauf ebenfalls ein Plateau auf, wenn auch bei einem deutlich höheren Wert für die Ladungsträgerdichte (vgl. Abb. 4.10).

Die in den \mathbf{k} -integrierten Spektren in Abb. 6.3 gemessene Struktur A liefert einen deutlichen Hinweis auf lokalisierte Ladungsträger. Ihr Ursprung liegt wahrscheinlich in O_{vac} , die während der Reinigungsprozedur beim Heizen entstehen. Die hier vorgestellten Daten zeigen also, dass die resonante Photoemission fähig ist, zwischen den verschiedenen Ti-artigen Zuständen zu unterscheiden. Vor allem ist es möglich, die ebenfalls als Ursache für das 2DES viel diskutierten O_{vac} in den Spektren zu identifizieren. Die \mathbf{k} -integrierten Spektren liefern einen starken Hinweis, dass die mit O_{vac} in Verbindung gebrachten Zustände bei ≈ -1.3 eV klar getrennt und relativ weit weg unterhalb der metallischen Zustände am chemischen Potential liegen. Somit ist es unwahrscheinlich, dass die O_{vac} zum leitfähigen 2DES beitragen. Diese Beobachtung untermauert auch die schon in Kap. 4.3 angesprochene Vermutung, dass aufgrund der Existenz einer kritischen Schichtdicke O_{vac} nicht die alleinige Ursache für die leitfähige Schicht an der Grenzfläche sein können.

Die Möglichkeit, O_{vac} über das leicht unterschiedliche Resonanzverhalten der benachbarten Ti-Atome indirekt spektroskopisch detektieren zu können, ist auch hinsichtlich der Diskussion des Grundzustandes interessant. Während die metallischen Zustände höchstwahrscheinlich für die supraleitende Phase als Grundzustand verantwortlich sind, werden O_{vac} als eine mögliche Quelle für den Ferromagnetismus vermutet [157]. Wie bereits erwähnt, finden einige experimentelle Studien sogar Indizien für die Koexistenz beider Phasen innerhalb derselben Probe. Die hier gezeigten Daten liefern einen spektroskopischen Nachweis, dass an O_{vac} lokalisierte und mobile Ti-artige Ladungsträger koexistieren können. Dieses Ergebnis trägt damit einen wichtigen Teil zu dieser Diskussion bei.

Verschiedene Ti 3d-artige Bänder

Die Lokalisierung von Elektronen durch O_{vac} ist eine mögliche Erklärung für den beobachteten Unterschied in den ermittelten Ladungsträgerdichten. Da diese Diskrepanz in den HAXPES- und RIXS-Messungen an Proben beobachtet wurde, die vorab *nicht* einer Ozon-Reinigungsprozedur unterzogen wurden, d.h. nicht geheizt wurden, sind höchstwahrscheinlich noch andere Effekte zu berücksichtigen. Neben dem Auftreten von photogenerierten mobilen und lokalisierten Ladungsträgern wird als Ursache für den beobachteten Unterschied in den Ladungsträgerdichten die Existenz von verschiedenen Ti 3d-artigen Bändern mit unterschiedlichen Bandmassen vermutet (siehe Kap. 4.3). Während die Elektronen in den leichten Ti d_{xy} -Bänder entlang der Grenzfläche sehr mobil sind und in den Transportmessungen nachgewiesen werden, neigen die Ladungsträger in den Ti d_{xz}/d_{yz} -Bändern aufgrund ihrer deutlich erhöhten Bandmasse entlang der Grenzfläche

möglicherweise zur Lokalisierung. Einen direkten spektroskopischen Nachweis für das Auftreten verschiedener Ti $3d$ -artiger Bänder an der Grenzfläche konnte jedoch bisher nicht erbracht werden. Die hier gezeigten Messdaten zeigen erstmals die verschiedenen Orbitale, die durch einen Vergleich mit den mittels DFT berechneten Fermi-Flächen identifiziert werden können (siehe Abb. 6.5). Damit lässt sich der Unterschied zwischen den Ladungsträgerdichten aus den Hall-Messungen und der Spektroskopie höchstwahrscheinlich erklären, auch wenn der Anteil an photogenerierten Ladungsträgern nicht exakt quantifiziert werden kann.

6.5 Zusammenfassung

Dieses letzte Kapitel zur spektroskopischen Analyse der LAO/STO-Heterostruktur behandelte Messungen mithilfe der resonanten Photoemission im weichen Röntgenbereich an der Ti L -Kante. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Verfahren erlaubt diese Methode durch element-spezifische Verstärkung die direkte Spektroskopie der besetzten grenzflächennahen Ti $3d$ -Zustände. Dabei wurden nicht nur \mathbf{k} -integrierte Spektren aufgenommen, sondern auch \mathbf{k} -aufgelöste Messungen (ARPES) durchgeführt. So war es erstmals möglich, die Fermi-Fläche der vergrabenen Grenzfläche in einer oxidischen Heterostruktur zu vermessen und damit wichtige Erkenntnisse über die elektronische Struktur des 2DES zu erlangen.

Die Analyse der \mathbf{k} -integrierten Spektren zeigt zwei unterschiedliche Strukturen nahe dem chemischen Potential. Zum einen findet man die erwarteten metallischen Ti $3d$ -Zustände direkt bei E_F . Diese können eindeutig den Ladungsträgern im 2DES zugeordnet werden. Aus den \mathbf{k} -aufgelösten Messungen konnten diese Zustände zusammen mit DFT-Bandstrukturechnungen als die leichten Ti d_{xy} - und die schweren Ti d_{xz}/d_{yz} -Bänder identifiziert werden. Letztere neigen aufgrund ihrer Bandmasse eher zur Lokalisierung und erklären plausibel den höheren Wert in der spektroskopisch bestimmten Ladungsträgerdichte bzw. ihren unterschiedlichen Verlauf als Funktion der LAO-Filmstärke im Vergleich zu den Werten aus den Hall-Messungen, die nur die mobilen Ladungsträger messen können.

Zum anderen findet sich zusätzliches spektrales Gewicht bei ≈ 1.3 eV Bindungsenergie, das sich aufgrund des leicht unterschiedlichen Resonanzverhaltens Ladungsträgern zuordnen lässt, die durch benachbarte O_{vac} lokalisiert sind. Möglicherweise sind sie die Quelle für den experimentell nachgewiesenen Ferromagnetismus. Zusammen mit der Tatsache, dass die O_{vac} reversibel durch Heizen entstehen, kann hier ein weiteres Feld für zukünftige Experimente eröffnet werden. So ist vorstellbar, dass man durch vorheriges Heizen die LAO/STO-Heterostruktur gezielt in eine ferromagnetische Phase überführen könnte und durch anschließendes Ausheilen der O_{vac} wieder zurück in eine Phase, in der der supraleitende Grundzustand vorliegt.

Neben den Erkenntnissen zu den verschiedenen Ti $3d$ -artigen Zuständen findet man in den \mathbf{k} -aufgelösten Messungen keine Hinweise auf die O $2p$ -artigen Lochzustände an

der LAO-Oberfläche, die man aufgrund des Potentialgradienten im einfachen Bild der elektronischen Rekonstruktion erwarten würde. Damit werden die bereits im vorherigen Kapitel gefundenen Resultate bestätigt. Mögliche Erklärungen könnten photoinduzierte Elektron-Lochpaare sein, die das Polarisationsfeld im LAO abschirmen, oder unbesetzte Defektzustände an der Oberfläche, die als Ladungsträgerreservior der elektronischen Rekonstruktion dienen.

7 Die elektronische Struktur von Nickelat-Übergittern

7.1 Einführung

Künstlich hergestellte Heterostrukturen aus Übergangsmetalloxiden (*transition metal oxides*, TMO) erlauben eine gezielte Ausbildung von neuartigen Phasen in den jeweiligen Schichten und an deren Grenzflächen [2]. Das in den vorherigen Kapiteln ausführlich diskutierte $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -System ist durch die Bildung eines zweidimensionalen Elektronensystems oberhalb einer kritischen LAO-Schichtdicke ein sehr prominentes Beispiel für die kontrollierte Manipulation der elektronischen Struktur an der Grenzfläche in einer Heterostruktur.

Ein anderes, sehr vielversprechendes Übergangsmetalloxid ist das Perowskit LaNiO_3 (LNO). Es ist das einzige Mitglied der Gruppe der $SE\text{NiO}_3$ ($SE =$ seltene Erden, La, Pr, Nd, Sm, Eu), das mit seinen vollbesetzten Ni $3d t_{2g}$ - und teilweise besetzten entarteten e_g -Orbitalen bei allen Temperaturen ein paramagnetisches Metall ist. Alle anderen $SE\text{NiO}_3$ weisen einen von Korrelationen getriebenen Metall-Isolator-Übergang bei tiefen Temperaturen auf [162, 163]. Die mögliche Nähe zu einer korrelationsinduzierten isolierenden Phase macht LNO hinsichtlich einer kontrollierten Ausbildung von neuartigen Phasen in einer Heterostruktur besonders interessant.

Tatsächlich zeigen aktuelle Studien, dass die physikalischen Eigenschaften von LNO durch Reduzierung der Dimensionalität und Aufprägung von Verspannung gezielt verändert werden können. Zum Beispiel sagen Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) für eine einzelne Einheitszelle (EZ) LNO, die unter Zugverformung in eine Schichtstruktur, bestehend aus dem Bandisolator LaAlO_3 , eingebettet ist, eine Kupratartige Fermi-Fläche voraus. Damit machen sie LNO zu einem möglichen Kandidaten für exotische Supraleitung [8, 9, 164]. Von dieser Vorhersage inspiriert wurden in der Folge eine große Zahl an theoretischen wie auch experimentellen Studien an ultra-dünnen Filmen und Übergittern durchgeführt [10, 165–178]

In Experimenten zeigen ultra-dünne Filme temperaturabhängig einen Metall-Isolator (MI)-Übergang unterhalb von Filmdicken von fünf bis acht EZ [165–167]. Andere Untersuchungen finden einen rein schichtdickenabhängigen Übergang in eine isolierende Phase bei einer Filmdicke von drei EZ ohne jegliche Temperaturabhängigkeit [168]. In den hier untersuchten LNO-LAO-Übergitterstrukturen wurde ein temperaturabhängiger MI-Übergang bei einer kritischen Schichtdicke von zwei EZ mittels Ellipsometriemessungen

gefunden [10]. Dabei hängt die kritische Temperatur hauptsächlich von der epitaktischen Verspannung ab, die dem Übergitter durch das verwendete Substrat aufgeprägt wird. Weitere Experimente zeigen, dass die orbitale Polarisierung der beiden durch die oktaedrische Verzerrung aufgespaltenen e_g -Orbitale, explizit die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Zustände, nahezu linear in Abhängigkeit von der aufgeprägten Zugverformung zunimmt [174, 175].

Im Vergleich zu dünnen Filmen erlauben Übergitterstrukturen eine sehr effektive Kontrolle der durch das Substrat induzierten Verspannung. Aufgrund der Tatsache, dass es sich bei LNO mit den aufeinanderfolgenden LaO^+ - und NiO_2^- -Teilschichten um ein polares Material handelt, neigen die Oberflächen von dünnen Filmen dazu, z.B. mittels polarer Verzerrungen oder Rotationen von Oktaedern strukturell zu rekonstruieren [179–181], um die elektrostatische Energie zu minimieren. Die geänderte Struktur führt dann auch zu einer Änderung der elektronischen Struktur nahe der Oberfläche. In einer Übergitterstruktur hingegen wird die eingebettete LNO-Schicht durch die Deckschicht strukturell stabilisiert, was eine aktuelle Studie mittels Röntgenbeugung bestätigt [181]. Somit ist die Reproduzierbarkeit der physikalischen Eigenschaften des verspannten LNO signifikant erhöht.

Der Grund für das Auftreten der isolierenden Phase sowohl im Übergitter als auch in den dünnen Filmen ist immer noch umstritten. So werden aktuell Szenarien wie zweidimensionale Anderson-Lokalisierung [165, 166], ein Mott-Isolator-Übergang [9, 164], Ladungsordnung durch Ladungsdisproportionierung [170, 182] oder magnetische Ordnung durch Ausbildung einer Spindichtewelle [10, 174] diskutiert.

Um dieser Fragestellung nachzugehen, ist die Photoelektronenspektroskopie (PES) eine sehr gut geeignete Technik. Viele der genannten Szenarien spiegeln sich direkt oder indirekt in den Eigenschaften der \mathbf{k} -integrierten oder \mathbf{k} -aufgelösten Spektralfunktion wider, auf die die PES direkten Zugriff gewährt. Die bisherigen PES-Studien haben sich dabei auf (ultra-dünne) LNO-Filme beschränkt, die mittels k -integrierter PES [167] sowie \mathbf{k} -aufgelöster Photoemission (ARPES) [168, 183, 184] durchgeführt wurden. Messungen an Übergittern, insbesondere \mathbf{k} -aufgelöst, benötigen eine ungleich anspruchsvollere Messtechnik, da die LNO-Schichten unter mehreren EZ eines anderen Materials, z.B. LAO, vergraben sind. Konventionelle Photoemission mit niederenergetischen Photonen ist aufgrund der sehr geringen Informationstiefe, die von der inelastischen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen abhängt, nur sehr eingeschränkt für solche Strukturen einsetzbar. Dagegen bietet das Verwenden von Photonen im Bereich weicher Röntgenstrahlung (SX) sowohl die nötige Informationstiefe als auch noch ausreichend gute \mathbf{k} -Auflösung, um sich einen Überblick über die vergrabene \mathbf{k} -abhängige Bandstruktur zu verschaffen. Dies wurde bereits eindrucksvoll im vorherigen Kapitel am $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktur-System gezeigt.

Im folgenden Kapitel, das inhaltlich weitgehend der Ref. [185] folgt, werden nun die erstmals gewonnenen Ergebnisse an gestauchten LNO-LAO-Übergittern mithilfe von SX-ARPES-Messungen präsentiert. Nach einem kurzen Abschnitt zur Probenherstellung und zum Photoemissionsexperiment folgt die Analyse der k -integrierten Valenzbandspektren von LNO-LAO-Übergittern mit unterschiedlichen LAO- bzw. LNO-

Schichtdicken. Für eine LNO-Schicht von zwei EZ stellt man einen großen Verlust an Quasiteilchen (*quasi particle*, QP)-Kohärenz am Fermi-Niveau (E_F) fest. Die Auswertung der \mathbf{k} -aufgelösten Messungen zeigt einen Übergang der dreidimensionalen Fermi-Fläche im Übergitter mit vier EZ LNO hin zu einer zweidimensionalen Fermi-Fläche im Übergitter mit zwei EZ LNO-Schichtdicke. Trotz der starken Intensitätsmodulationen durch XPD-Effekte können die Ni $d_{x^2-y^2}$ -Zustände (Lochtaschen) eindeutig in allen Übergittern identifiziert werden. Für die Ni d_{z^2} -Zustände (Elektronentasche) finden sich nur Hinweise in der zweidimensionalen Fermi-Fläche. Abschließend werden noch mögliche Szenarien für den zweidimensionalen Grundzustand diskutiert, wobei in Einklang mit anderen Messungen an LNO-LAO-Übergittern die Ausbildung einer Spindichtewelle (SDW) infolge eines ausgeprägten Fermi-Flächen-Nestings sehr wahrscheinlich ist, da die Fermi-Fläche einen Nesting-Vektor aufweist, der mit dem berechneten sowie experimentell gefundenen Wellenvektor der SDW übereinstimmt.

7.2 Probenpräparation und Methoden

Probenherstellung

Die hier untersuchten LNO-LAO Übergitter wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (MPI-FKF) in Stuttgart in der Arbeitsgruppe von Prof. Keimer und Dr. Eva Benckiser mittels PLD epitaktisch gewachsen. Als Substrate wurden LaSrAlO_4 (LSAO)-Einkristalle mit einer (001)-orientierten Oberfläche verwendet. Begonnen wurde das Wachstum mit N ($= 2, 4$) EZ LNO, gefolgt von der jeweils gleichen Anzahl an LAO-Lagen. Diese ($N//N$)-Stapelfolge wurde dann für $N=2$ fünfzehn mal, für $N = 4$ achtmal wiederholt, sodass die Gesamtdicke des Übergitters 60 bzw. 64 EZ betrug und die Oberfläche des Übergitters stets durch die LAO-Lagen gebildet wurde (siehe Abb. 7.2 (a)). Außerdem wurde noch ein $(10//4)\times 4$ -Übergitter hergestellt, das als Referenz für eine dicke LNO-Schicht dient. Diese Probe ist ebenfalls mit 4 EZ LAO bedeckt.

Die Gitterkonstante von LSAO ist relativ zur Gitterkonstante von unverspanntem pseudo-kubischen LNO ($a = 3.838 \text{ \AA}$) [186] im Volumen um $\approx -3.2\%$ kleiner, was zu einer biaxialen Stauchung des gesamten Übergitters in der a - b -Ebene ($a, b = 3.750 \text{ \AA}$) bei nahezu gleicher Ausdehnung in c -Richtung ($c = 3.840 \text{ \AA}$) führt [175]. Wie neuere Studien mittels Röntgenbeugung (XRD) zeigen, ist diese Verspannung bis zu einer Gesamtdicke des Übergitters von $\approx 50 \text{ nm}$ stabil [187]. Alle hier verwendeten Proben wurden nach der Herstellung im Hinblick auf die aufgeprägte Verspannung mittels XRD geprüft.

Experimentelles

Die hier vorgestellten SX-ARPES Messungen erfolgten am ADDRESS-Strahlrohr an der Swiss Light Source mit einem Phoibos 150 Analysator mit p -polarisiertem Licht [188, 189]. Die Gesamtenergieauflösung betrug $\approx 100 \text{ meV}$ bei einer Photonenenergie von $\approx 700 \text{ eV}$. Sie ist im Vergleich zu Experimenten mit niederenergetischen Photonen

deutlich schlechter. Dies muss jedoch in Kauf genommen werden, um mit Photonenenergien arbeiten zu können, die eine ausreichend hohe Informationstiefe gewährleisten, um die vergrabenen Schichten zu erreichen. Während der Messungen waren die Proben durchgängig auf ≈ 11 K gekühlt.

Zur Verifizierung, inwieweit es die Methode erlaubt, die vergrabene Fermi-Fläche in einem Übergitter zu messen, wurden vorab Testexperimente am Strahlrohr BL25SU bei SPring8, Japan, durchgeführt. Bevor die Proben in das UHV-System eingeschleust wurden, erfolgte eine Reinigung der Oberfläche mittels der in Kap 6.1 bereits vorgestellten Ozon-Reinigungsprozedur. Hierzu wurden fertig montierte Proben in einem Glaskolben für ca. 45 min unter konstantem Ozonfluss von 5 l/min gehalten. Nach dem Einschleusen in das UHV-System erfolgte ein *in situ*-Tempern bei 180°C und 1×10^{-5} mbar Sauerstoff-Partialdruck für ca. 45 min. Dass die Ozon-Reinigungsprozedur für Messungen mit weicher Röntgenstrahlung nötig ist, wurde bei den Vorexperimenten in Japan gezeigt. Dort wurde unter anderem auch getestet, ob es möglich ist, die Proben ohne vorherige Ozonreinigung zu messen. Wie jedoch im Übersichtsspektrum in Abb. 7.1 (a) zu erkennen ist, sind vor der Reinigung nur die Rumpfniveaus der Adsorbate (O 1s, C 1s) zu sehen. Erst nach der Ozonreinigung und dem Heizen sind diese deutlich reduziert und zusätzliche Niveaus aus dem LNO/LAO-Übergitter sind messbar. Es ist außerdem zu erwähnen, dass sich bei Messungen an Proben, bei denen auf das anschließende Heizen verzichtet wurde, bis auf eine Reduzierung der Intensität durch Streuung der Photoelektronen an den verbliebenen Adsorbaten keine abweichenden Resultate in den Valenzbandzuständen zu beobachten sind. Somit kann davon ausgegangen werden, dass im Fall der LNO-LAO-Übergitter das Heizen keine signifikanten Auswirkungen auf die elektronische Struktur hat.

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Valenzbandversatz

Bei Photonenenergien oberhalb von 200 eV übersteigt die inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen die Schichtdicke der LAO-Deckschicht, sodass erst oberhalb dieser Photonenenergie Messungen an der vergrabenen LNO-Schicht effizient durchgeführt werden können (siehe Kap. 2.1.3). Das gemessene Valenzbandspektrum einer LNO-LAO-Übergitterstruktur ist bei diesen Photonenenergien stets eine Überlagerung von LNO- und LAO-Valenzbandspektren. Da im Rahmen dieser Arbeit insbesondere das LNO-Valenzband von Interesse ist, muss man vorab den Versatz von LNO- zu LAO-Valenzband prüfen, nämlich ob das Valenzbandmaximum des isolierenden LAO $E_{\text{VBM}}^{\text{LNO/LAO}}$ ausreichend weit unterhalb E_F liegt und damit das gemessene spektrale Gewicht nahe E_F eindeutig Zuständen aus dem LNO zugeordnet werden kann. Die Bestimmung von E_{VBM} erfolgt, ähnlich wie in Abschnitt 5.3 erläutert, durch eine Rumpfniveaulanalyse. Dafür wird die Linienposition eines ausgewählten Rumpfniveaus im LAO, z.B.

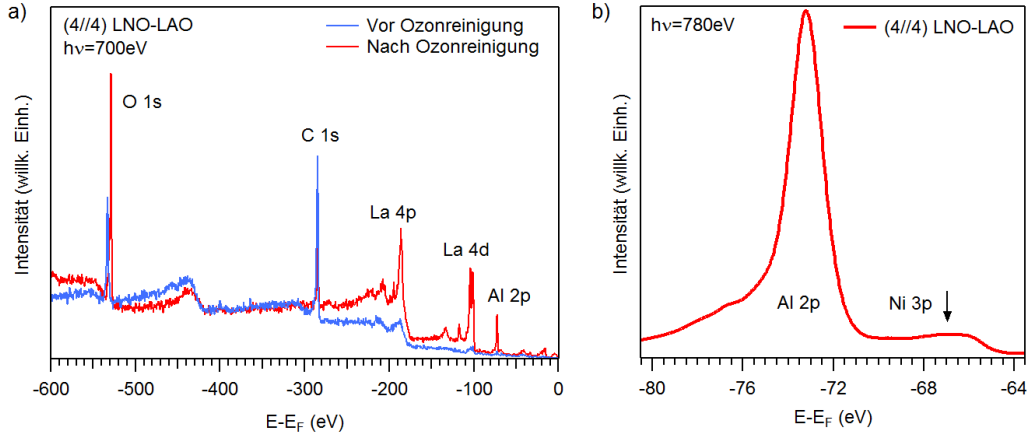


Abbildung 7.1: (a) Übersichtsspektrum vor und nach der Ozonreinigung. Im Spektrum vor der Reinigungsprozedur sind hauptsächlich Rumpfniveaulinien der Adsorbate zu erkennen, während im Spektrum nach der Reinigung verschiedene Rumpfniveaulinien aus der LAO- und LNO-Schicht zugeordnet werden können. (b) Spektrum der Al 2p- und Ni 3p-Linie, gemessen bei $h\nu = 780$ eV. Mithilfe der Al 2p-Linienposition lässt sich das Valenzbandmaximum der LAO-Deckschicht bestimmen. Der Pfeil zeigt die Energie, bei der der Schnitt konstanter Energie in Abb. 7.6 (c) im Hinblick auf Effekte durch Photoelektronenbeugung durchgeführt wurde.

Al 2p, ausgewertet und mit der Position in einem Referenzsystem, welches ebenfalls LAO enthält und für das die Werte der Al 2p-Linienposition sowie des Valenzbandmaximums bekannt sind, verglichen. Da Messungen an einem LAO-Einkristall wegen Aufladungseffekten sehr schwierig sind, bot sich die bereits in den vorherigen Kapiteln ausführlich studierte LAO/STO-Heterostruktur als Referenzsystem an. Wie der Tab. 5.1 zu entnehmen ist, liegt die Al 2p-Linie in LAO/STO bei $E_{\text{Al}2p}^{\text{LAO/STO}} \approx -74.35$ eV und das Valenzbandmaximum bei $E_{\text{VBM}}^{\text{LAO/STO}} \approx -3.1$ eV. Die Linienposition des Al 2p-Rumpfniveaus im LNO-LAO-Übergitter ist unabhängig von der LNO- oder LAO-Schichtdicke und liegt bei $E_{\text{Al}2p}^{\text{LNO/LAO}} \approx -73.20$ eV (siehe Abb. 7.1). Mithilfe folgender Gleichung,

$$E_{\text{VBM}}^{\text{LNO/LAO}} = E_{\text{Al}2p}^{\text{LNO/LAO}} - E_{\text{Al}2p}^{\text{LAO/STO}} + E_{\text{VBM}}^{\text{LAO/STO}}, \quad (7.1)$$

kann das Valenzbandmaximum der LAO-Schicht zu $E_{\text{VBM}}^{\text{LNO/LAO}} = -1.95 \pm 0.1$ eV bestimmt werden. Die Analyse zeigt somit, dass das gemessene spektrale Gewicht von ≈ -2 eV bis E_F weitestgehend von LNO-Zuständen herrührt.

7.3.2 k-integrierte Messungen

Abbildung 7.2 (b) zeigt die unter Normalemission gemessenen k -integrierten Valenzbandspektren der (2//2)-, (4//4)- und (10//4)-Übergitter bei tiefer Temperatur. Unterhalb von ≈ -2 eV setzt sich das Valenzband aus O 2p-artigen Zuständen zusammen, die

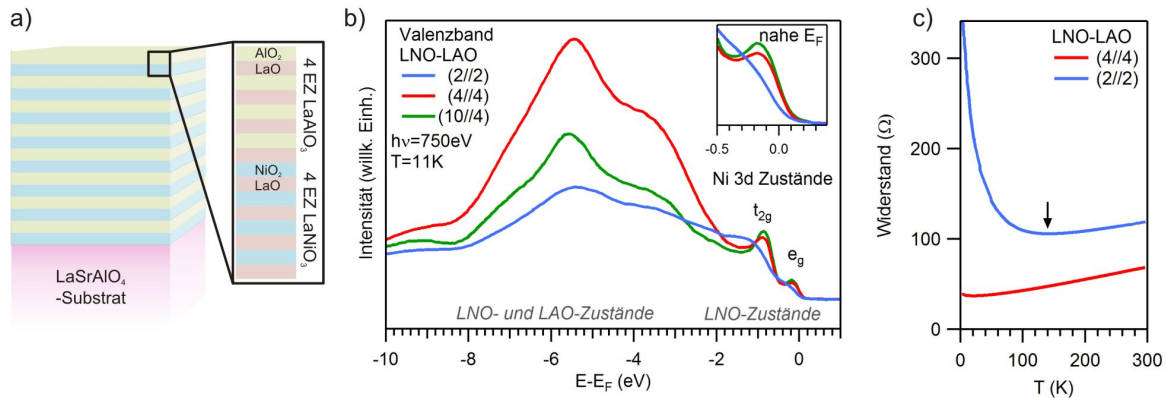


Abbildung 7.2: (a) Aufbau des (4//4) LNO-LAO-Übergitters. Die erste LNO-Lage ist unter 4 EZ LAO vergraben. (b) k -integrierte Valenzbandspektren der untersuchten LNO-LAO-Proben, gemessen bei niedriger Temperatur. Das (2//2)-Übergitter weist einen starken Verlust an QP-Kohärenz am Fermi-Niveau auf (siehe Kasten). Temperatur-abhängige Widerstandsmessungen. Das (2//2)-Übergitter zeigt einen kontinuierlichen MI-Übergang bei $T \approx 150$ K, während das (4//4)-Übergitter metallisches Verhalten bis hin zu sehr tiefen Temperaturen aufweist.

sowohl von LAO als auch von LNO stammen. Aus dem oben bestimmten Valenzbandversatz folgt, dass sämtliches spektrales Gewicht oberhalb von ≈ -2 eV weitestgehend LNO-Zuständen zugeordnet werden kann. Es handelt sich dabei vorwiegend um die Kristallfeld-aufgespalteten Ni $3d$ t_{2g} -Zustände bei 0.8 eV und die Ni $3d$ e_g -Zustände am Fermi-Niveau. Die Aufspaltung ist konsistent mit gemessenen Werten an LNO-Filmen [167, 172, 190]. Die gezeigten LNO-LAO-Spektren sind im Bereich zwischen -2 eV und E_F auf gleiche integrale Fläche normiert. Dies ermöglicht einen Vergleich der Spektren mit unterschiedlicher LAO- und LNO-Schichtdicke in diesem Energiefenster. Eine Normierung auf die integrale Fläche des gesamten Valenzbandes zwischen -10 eV und E_F würde keinen sinnvollen Vergleich erlauben, da sich unterhalb von -2 eV die Gesamtintensität anteilig aus LAO- und LNO-Beiträgen zusammensetzt und deren Gewicht von der Dicke des jeweiligen Materials ist.

In den Valenzbandspektren der (4//4)- und (10//4)-Übergitter sind die e_g -Zustände bei E_F eindeutig durch die Fermi-Dirac-Funktion abgeschnitten, was belegt, dass die LNO-Schicht bei Reduzierung der LNO-Schichtdicke auf bis zu 4 EZ Dicke auch bei sehr tiefen Temperaturen noch metallisch bleibt. Das stimmt mit DC-Widerstandsmessungen (siehe Abb. 7.2 (c)) sowie optischen Ellipsometrie-Messungen an gleich aufgebauten Übergittern [10] überein.

Bei Betrachtung des Valenzbandspektrum des (2//2)-Übergitters fallen markante Unterschiede auf. Man kann keine Fermi-Kante identifizieren, die t_{2g} - als auch die e_g -Zustände sind stark ausgeschmiert. Dies weist auf einen signifikanten Verlust von Kohärenz der Quasiteilchenanregung hin. Im Gegensatz zu einer anderen, bei vergleichbaren Photonenenergien durchgeführten Photoemissionsstudie an ultra-dünnen LNO Filmen [167], zeigt das hier gemessene Valenzbandspektrum kein vollständiges Öffnen einer

Bandlücke, sondern nur eine klare Reduzierung von spektralem Gewicht am Fermi-Niveau. Widerstandsmessungen an dem (2//2)-Übergitter bestätigen eine isolierende Phase bei tiefer Temperatur und einen temperaturabhängigen MI-Übergang bei einer kritischen Temperatur von $T_c \approx 150$ K (siehe Abb. 7.2 (c)). Das Auftreten eines temperaturabhängigen Übergangs in eine isolierende Phase in solch dünnen LNO-Schichten wurde bisher nur in einer Übergitterstruktur beobachtet [10, 181].

7.3.3 \mathbf{k} -aufgelöste Messungen – ein Blick auf die Bandstruktur

Wie im vorherigen Abschnitt bereits gezeigt, hat die Reduzierung der Schichtdicke einen starken Einfluss auf die elektronische Struktur. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich nun damit, wie sich dies auf die \mathbf{k} -aufgelösten elektronische Struktur, also insbesondere auf Form und Volumen der Fermi-Fläche, auswirkt. Um die experimentell gewonnenen Daten richtig interpretieren zu können, soll vor der eigentlichen Datenauswertung kurz auf die Topologie und Größe der mittels DFT berechneten Fermi-Flächen eingegangen werden.

DFT-Bandstrukturrechnungen

Abbildung 7.3 zeigt schematische Schnitte durch die dreidimensionale Fermifläche von LNO bei $k_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ und $k_z = \frac{\pi}{c}$, wie auch die k_z -unabhängige zweidimensionale Fermifläche ohne und mit Berücksichtigung von Korrelationseffekten, basierend auf den Publikationen von Hamada [191] bzw. Hansmann *et al.* [9]. Liegt LNO im Volumen vor, so besteht die dreidimensionale Fermi-Fläche einmal aus einer Elektronentasche am Mittelpunkt der kubischen Brillouinzone (Γ -Punkt), deren orbitaler Charakter überwiegend Ni d_{z^2} -artig ist (siehe Abb. 7.3 (a)). Außerdem findet man an den Zonenecken (A-Punkte) ausgeprägte Lochtaschen, die durch die Ni $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale gebildet werden (siehe Abb. 7.3 (b)).

Durch Reduzierung der LNO-Schichtdicke geht die dreidimensionale Fermi-Fläche in eine zweidimensionale über, in der sowohl die Elektronentasche als auch die Lochtaschen vorliegen (siehe Abb. 7.3 (c)). Hansmann *et al.* zeigten in ihrer theoretischen Studie, dass unter Zugverformung und Einfluss von Korrelationseffekten (Elektron-Elektron-Wechselwirkung) das Ni d_{z^2} -Orbital energetisch über die Fermi-Energie gehoben werden kann, was zu einer vollständigen Entvölkerung dieses Orbitals und damit zu einer hauptsächlich Ni $d_{x^2-y^2}$ -artigen Fermi-Fläche führt (Abb. 7.3 (d)). Zur besseren Orientierung bei der folgenden Auswertung ist in Abb. 7.3 (e) außerdem noch eine Skizze der kubischen Brillouinzone mit ihren Hochsymmetriepunkten gezeigt.

MDCs und EDCs

Die im Folgenden gezeigte Untersuchung der elektronischen Struktur von LNO-LAO-Übergittern beginnt mit der Analyse von \mathbf{k} -aufgelösten Spektren bei $k_z = \frac{\pi}{c}$. Hier sollten

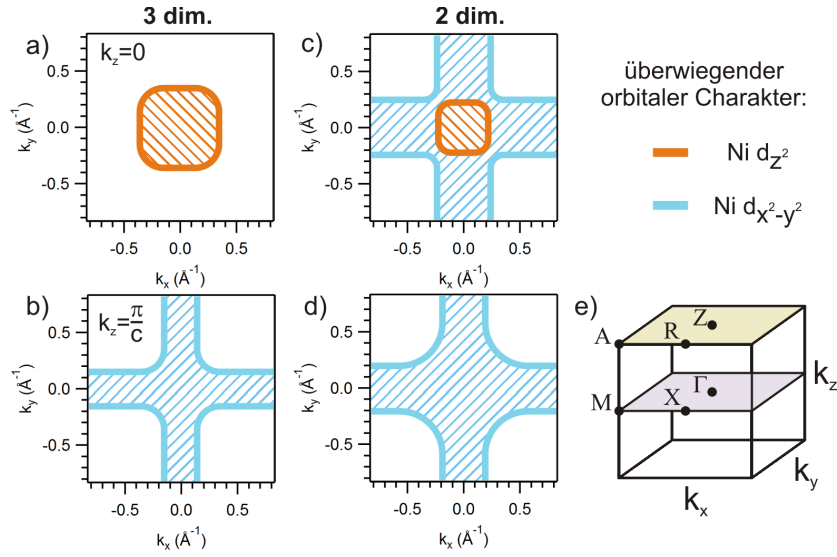


Abbildung 7.3: Schnitte durch die dreidimensionale Fermi-Fläche von LNO im Volumen bei (a) $k_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ und (b) $k_z = \frac{\pi}{c}$ sowie die k_z -unabhängige zweidimensionale Fermi-Fläche (c) ohne und (d) mit Berücksichtigung von Korrelationseffekten und Zugverformung beruhend auf Ref. [191] und [9]. Die schraffierten Bereiche entsprechen den besetzten Zuständen. Beim Übergang von der dreidimensionalen zur zweidimensionalen Fermi-Fläche ist das Fermi-Volumen erhalten, was zu einem Schrumpfen der Loch- und Elektronentasche in der zweidimensionalen Fermi-Fläche führt. (e) Vereinfachte Darstellung der kubischen Brillouinzone inklusive der Hochsymmetriepunkte.

die erwarteten Lochtaschen um die A-Punkte zu beobachten sein, unabhängig von der Dimensionalität der LNO-Schicht und eventuell auftretender orbitaler Polarisation, die durch Verspannung und/oder Korrelationseffekte induziert werden.

Um Messungen bei $k_z = \frac{\pi}{c}$ durchführen zu können, muss man, wie bereits in Kap. 2.1.2 erläutert, eine passende Photonenenergie wählen, wobei der Zusammenhang zwischen k_z , der kinetischen Energie und dem Emissionswinkel der Photoelektronen durch Gl. 2.14 beschrieben ist. Dort wird außerdem der nicht mehr vernachlässigbare Übertrag des Photonenimpulses auf das emittierte Photoelektron berücksichtigt (vgl. auch Abb. 7.6 (g)). So kann man unter Einsetzen des inneren Potentials $V_0 = 10 \text{ eV}$, das Eguchi *et al.* an dicken LNO-Filmen mittels SX-ARPES-Messungen bestimmt haben [183], der Gitterkonstante in c -Richtung, $c = 3.84 \text{ \AA}$, und unter Berücksichtigung der Messgeometrie die $k_z = \frac{\pi}{c}$ entsprechende Photonenenergie zu $h\nu = 710 \text{ eV}$ berechnen.

In Abb. 7.4 (a) und (b) sind die Energieverteilungskurven (EDCs) und die Impulsverteilungskurven (MDCs) des (4//4)-Übergitters, in (c) und (d) die entsprechenden Kurven des (2//2)-Übergitters entlang der A–Z–A Richtung gezeigt. Im Bereich von -10 bis -8 eV sind in beiden Proben stark dispergierende O $2p$ -artige Bänder zu erkennen. Diese klaren Dispersionen belegen die langreichweitige Ordnung der Filme und bestätigen die hohe kristalline Qualität der Übergitter. Außerdem können mithilfe dieser dispersiven Bänder die Hochsymmetriepunkte Z bei $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ und A bei $k_{\parallel} = \frac{\pi}{a}$

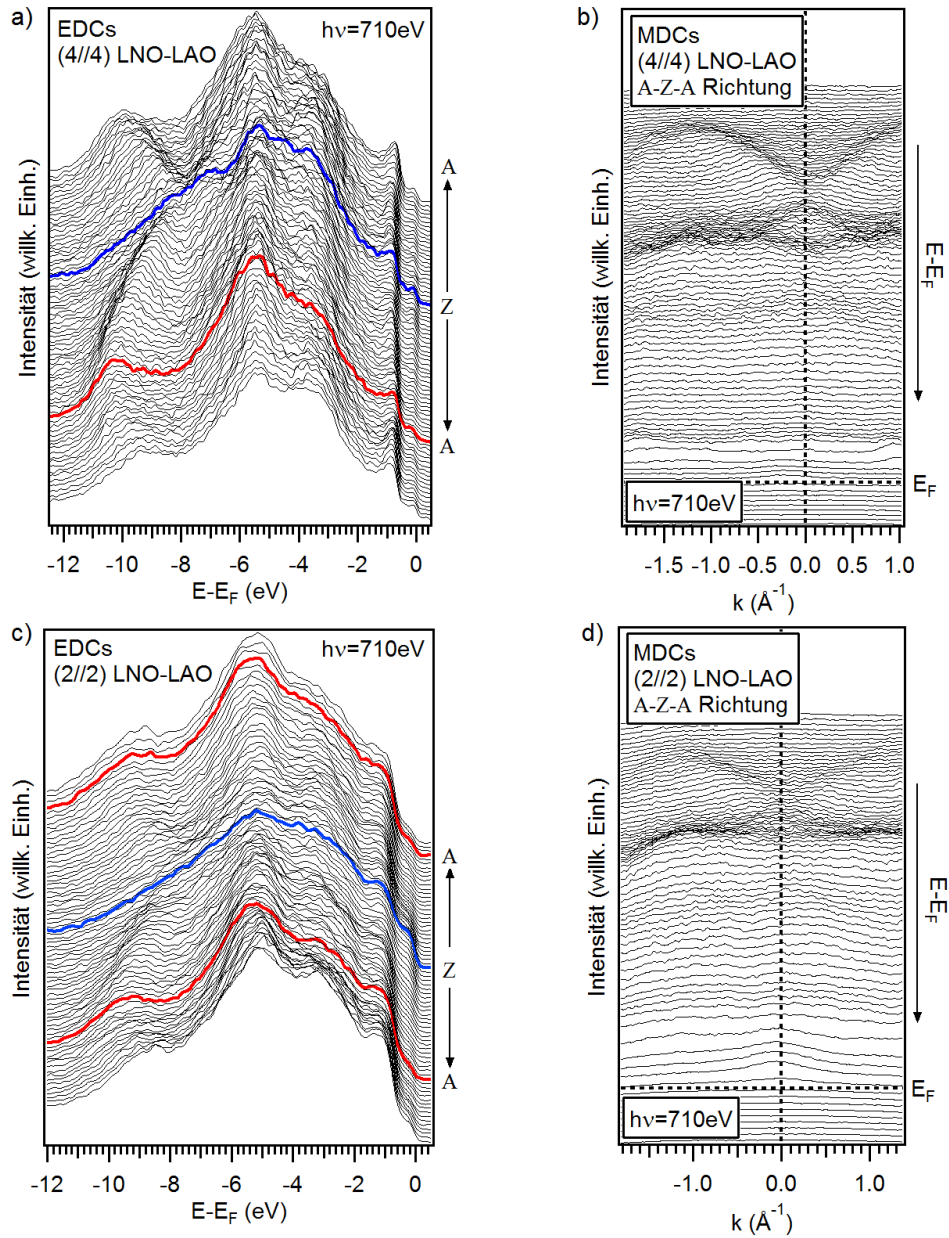


Abbildung 7.4: (a), (b) Die EDCs und MDCs des (4//4)-Übergitters, gemessen in A-Z-A-Richtung, zeigen bei niedrigeren Energien stark dispergierende O 2p-artige Bänder. (c), (d) Diese Bänder sind auch in den EDCs und MDCs des (2//2)-Übergitters, die in gleicher Richtung gemessen wurden, detektierbar. Die Beobachtung von dispergierenden Bändern bestätigt die hohe kristalline Qualität der Übergitter und erlaubt außerdem die eindeutige Identifizierung der Hochsymmetriepunkte.

identifiziert werden. Im mittleren Teil des Valenzbandes macht die Überlagerung der LNO- und LAO-Zustände die Beobachtung von Dispersion der O $2p$ -artigen Bänder schwierig. Nahe E_F liegen die Ni $3d$ -Zustände, deren Intensität relativ zum restlichen Valenzband sehr viel geringer ist. Dies ist hauptsächlich auf die Dämpfung der Photoelektronen durch die LAO-Deckschicht und Unterschiede in den Photoionisationswirkungsquerschnitten zurückzuführen (siehe auch Kap. 2.1.3).

Für eine ausführliche Analyse der Ni $3d$ -Zustände am Fermi-Niveau betrachten wir nun die in Abb. 7.5 (a) und (b) gezeigten EDCs beider Proben entlang der A–R–A Richtung. Interessanterweise findet man bei E_F einen großen Anteil an k -unabhängigem spektralen Gewicht. Dies ist vermutlich auf einen Verlust von k -Information infolge nicht-direkter Übergänge aufgrund von polaronischen Effekten zu erklären, ein Phänomen, das auch in anderen oxidischen Materialien beobachtet wird [192, 193].

Die Messung entlang der A–R–A Richtung wurde deshalb gewählt, weil hier eindeutig das Schneiden des $d_{x^2-y^2}$ -Bandes durch das Fermi-Niveau zu beobachten sein sollte (vgl. Abb. 7.3 (b)). Die EDCs des (4//4)-Übergitters zeigen tatsächlich eine intensive Struktur um den R-Punkt, was den besetzten Zuständen zwischen den Lochtaschen zugeordnet werden kann. Während jedoch Eguchi *et al.* in ihrer SX-ARPES-Studie an dicken LNO-Filmen unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen an diesem Hochsymmetriepunkt ein klar dispergierendes Band beobachten [183], können in den hier präsentierten Messungen keine Dispersion nachgewiesen werden. Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied könnte die aufgeprägte Verspannung der LNO-Schicht im Übergitter sein.

In den Messungen am (4//4)-Übergitter sind die Ni t_{2g} - and e_g -Zustände energetisch klar voneinander getrennt sind, im (2//2)-Übergitter hingegen sind diese Strukturen sehr stark ausgeschmiert (siehe Abb. 7.5 (b)). Da das Übergitter langreichweitige Ordnung aufweist, was durch die auftretenden Banddispersionen im tieferen Valenzband bestätigt ist, kann dies, wie bereits oben erörtert, höchstwahrscheinlich als Verlust an QP-Kohärenz interpretiert werden. Dieser Verlust verhindert zudem eine eindeutige Identifizierung von möglichen dispersiven Strukturen am chemischen Potential. Nur eine schwache, aber signifikante Intensitätsmodulation um den R-Punkt kann als ein verbliebener Rest der besetzten Zustände des $d_{x^2-y^2}$ -Bandes interpretiert werden.

7.3.4 Photoelektronenbeugung

Abbildung 7.6 (a) - (e) zeigen winkelaufgelöste Messungen bei unterschiedlichen Bindungsenergien für einen größeren Bereich des Halbraums über der Probe. Die verwendete Messgeometrie ist in Abb. 7.6 (f) skizziert. Dabei beschreiben die Winkel θ und ϕ die Abweichung der Probennormalen von der Richtung der Normalemission. Genauer gesagt, θ entspricht dem Winkel zwischen der Projektion der Probennormalen auf die Messebene, die durch den Röntgenstrahl und Analysator aufgespannt wird, und der Richtung der Normalemission in der Messebene und ϕ der Neigung der Probennormalen senkrecht aus der Messebene (vgl. auch Ref. [189]). Der Zusammenhang zwischen der Impulskomponente parallel zur Oberfläche bei $\phi = 0^\circ$, k_{\parallel}^a , und θ ist durch folgende Gleichung

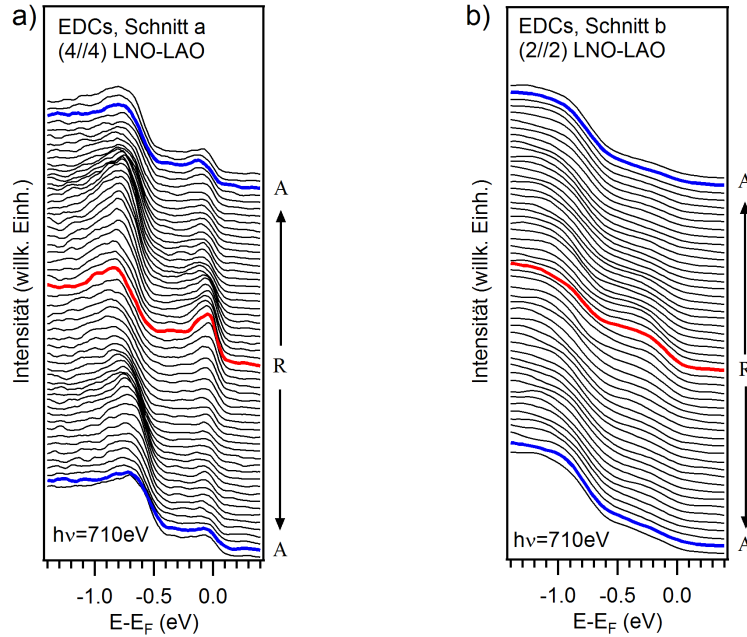


Abbildung 7.5: EDCs nahe E_F , gemessen entlang der A–R–A-Richtung. (a) Die EDCs des (4//4)-Übergitters zeigen im Rahmen der experimentellen Auflösung keine Dispersion in den lochartigen Zuständen am R-Punkt. (b) Die am (2//2)-Übergitter gemessenen t_{2g} - und e_g -Zustände sind aufgrund des Verlusts an QP-Kohärenz ausgeschmiert. Man findet nahe dem R-Punkt nur noch einen verbliebenen Rest an \mathbf{k} -abhängiger Intensität. Beide Schnitte durch die Fermi-Fläche sind in Abb. 7.7 eingezeichnet.

gegeben:

$$k_{\parallel}^a = \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{E_{\text{kin}}} \sin \theta - k_{\parallel}^{\text{ph}}, \quad (7.2)$$

wobei m_e die freie Elektronenmasse und E_{kin} die kinetische Energie der Photoelektronen ist. Mit $k_{\parallel}^{\text{ph}}$ wird die Parallelkomponente des auf das Photoelektron übertragenen Photonenimpulses $p^{\text{ph}} = \hbar k^{\text{ph}} = \frac{h\nu}{c}$ bezeichnet (siehe Abb. 7.6 (g)). Während dieser Beitrag bei winkelaufgelösten Messungen mit niederenergetischen Photonen (< 100 eV) vernachlässigt werden kann, führt er bei den hier verwendeten Photonenenergien zu einer signifikanten Korrektur bei der Umrechnung der Winkelskala in die Impulsskala. Aufgrund der hier gegebenen Messgeometrie reicht eine Korrektur nur der θ -Achse, da zwar bei Variation von $\phi \neq 0^\circ$ auch ein kleiner Anteil von p^{ph} senkrecht zur Messebene in Richtung von ϕ übertragen wird, dieser aber aufgrund der kleinen Auslenkungen von ϕ vernachlässigbar ist.

Abbildung 7.6 (a) und (b) zeigen die gemessenen Ausschnitte aus dem Halbraum über dem (4//4)-Übergitter einmal am chemischen Potential (e_g -Zustände) und bei $E = -0.8$ eV (t_{2g} -Zustände). Die Integrationsbreite betrug dabei ± 0.15 eV bzw. ± 0.30 eV. Die Intensitäten wurden in jeder Abbildung jeweils auf die Intensität bei $k_{\parallel}^{a,b} = 0 \text{ \AA}^{-1}$

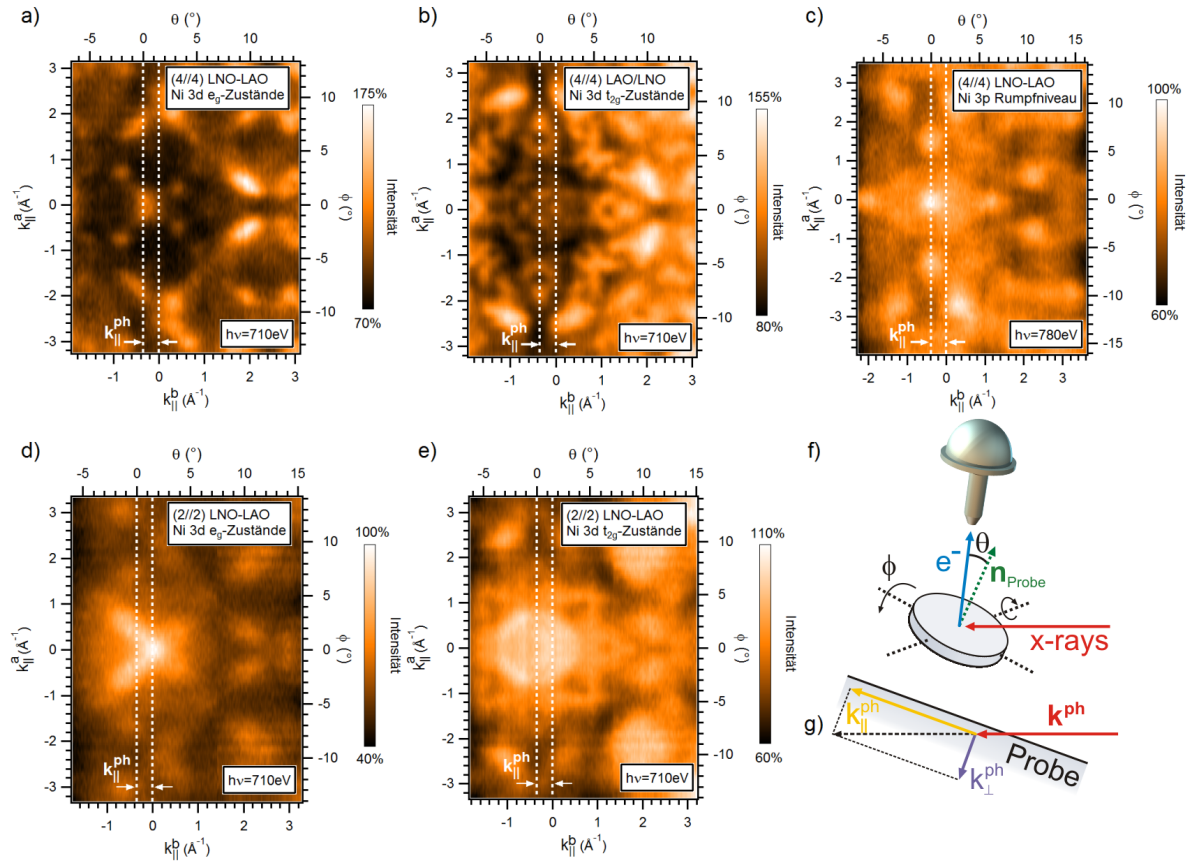


Abbildung 7.6: Spektroskopierte Ausschnitte des Halbraums über dem (4//4)- und (2//2)-Übergitter bei unterschiedlichen Bindungsenergien. Die Normierung der Intensitäten erfolgte jeweils auf die Intensität bei $k_{\parallel}^{a,b} = 0 \text{ \AA}^{-1}$. (a) Der Ausschnitt des (4//4)-Übergitters bei E_F (e_g -Zustände) zeigt stark modulierte Intensität. (b) Der gleiche Ausschnitt, gemessen bei -0.8 eV (t_{2g} -Zustände), zeigt Intensitätsmodulationen, die eine Symmetrie bzgl. $\theta = 0^\circ$ aufweisen. Damit können die Modulationen weitgehend als Effekte durch Photoelektronenbeugung identifiziert werden. (c) Dies wird durch eine winkelaufgelöste Messung des Ni 3p-Rumpfniveaus bei gleicher kinetischer Energie, in der ein vergleichbares Muster in der Intensitätsverteilung auftritt, bestätigt. Die winkelaufgelösten Messungen der e_g - (d) bzw. t_{2g} -Zustände (e) am (2//2)-Übergitter liefern ähnliche Resultate. Es ist anzumerken, dass die Abbildungen für das (2//2)-Übergitter durch Spiegelung bei $\phi = 0^\circ$ erzeugt wurden, was zu keiner Reduzierung des Informationsgehalts der Daten führt, da es sich bei der Linie um eine echte Spiegelebene des Experiments handelt. (f) Die im Experiment verwendete Messgeometrie, wobei θ und ϕ die Winkel zwischen der Probennormale und der Richtung der Normalemission beschreiben. (g) Die Aufteilung des Photonenimpulses bei θ und $\phi = 0^\circ$ in eine zur Probenoberfläche parallele und senkrechte Komponente.

normiert. Auffällig ist die sehr starken winkelabhängigen Intensitätsmodulationen aufgrund von Matrixelementeffekten. Eine genauere Erklärung kann gegeben werden, wenn man sich die winkelabhängige Intensitätsverteilung bei der Energie der t_{2g} -Zustände in Abb. 7.6 (b) näher betrachtet: Die gewählte Integrationsbreite entspricht ungefähr der Bandbreite der vollbesetzten t_{2g} -Zustände, somit erwartet man allenfalls nur geringe Intensitätsänderungen über dem kompletten Halbraum, da für jedes \mathbf{k} in der BZ gleich viele besetzte Zustände vorliegen. Man findet jedoch klar erkennbare Modulationen, die eindeutig eine Symmetrie bzgl. $\theta = 0^\circ$ aufweisen. Das lässt den Schluss zu, dass die auftretenden Intensitätsmodulationen weitgehend auf Photoelektronenbeugung (*x-ray photoelectron diffraction*, XPD) zurückzuführen sind. Bei diesem Effekt betrachtet man die angeregten Photoelektronen als Teilchenwellen im Wellenbild, die an benachbarten Atomen elastisch gestreut werden, wobei die direkten und gestreuten Wellen interferieren und so das Muster in den winkelabhängigen Daten erzeugen. Bei den hier auftretenden kinetischen Energien dominiert dabei weitestgehend die Vorwärtsstreuung [194]. Vergleichbare Beobachtungen wurden auch in SX-ARPES-Messungen an anderen oxidischen Übergittern gemacht [195].

In der winkelaufgelösten Intensitätsverteilung bei der Energie der e_g -Zustände erwartet man eine gewisse Intensitätsmodulation über dem gemessenen Halbraum, da diese Zustände nur teilweise besetzt sind. Zusätzlich führen aber auch hier die XPD-Effekte zu einer überlagerten Modulation der Intensität. So finden sich z.B. die Intensitätsmaxima bei $\theta \approx 10^\circ$ sowohl in den Messungen bei den e_g - als auch bei den t_{2g} -Zuständen.

Dass XPD-Effekte hauptsächlich die Intensitätsmodulationen in den Ni-Zuständen verursachen, wird durch die winkelaufgelöste Vermessung des Ni $3p$ -Rumpfniveaus bei $E = -67$ eV (siehe Abb. 7.6 (c)) untermauert. Diese Messung erfolgte bei einer Photonenenergie von $h\nu = 780$ eV, damit sichergestellt ist, dass die Photoelektronen annähernd die gleiche kinetische Energie wie bei den Messungen in Abb. 7.6 (a) und (b) haben. Die in der winkelaufgelösten Intensitätsverteilung der t_{2g} -Zustände beobachteten Modulationen finden sich in der winkelaufgelösten Messung des Ni $3p$ -Rumpfniveaus wieder, z.B. die markanten Intensitätsmaxima auf einer Kreisbahn um θ und $\phi = 0^\circ$ mit einem Radius von $\approx 10^\circ$.

Wie in Abb. 7.6 (d) und (e) zu sehen ist, zeigen auch die winkelaufgelösten Daten der e_g - bzw. t_{2g} -Zustände am (2//2)-Übergitter ähnliche Intensitätsverteilungen. Die Messdaten bei der Energie der t_{2g} -Zustände weisen, wie schon beim (4//4)-Übergitter, eine Symmetrie in den Intensitätsmodulationen bzgl. $\theta = 0^\circ$ auf, was ebenfalls nur durch XPD-Effekte erklärt werden kann. Die Messungen bei den Energien der e_g -Zustände liefern hingegen eine Überlagerung der \mathbf{k} -abhängigen Zustandsbesetzung, wie z.B. die x-förmige Struktur, deren Mittelpunkt sich genau bei $k_{\parallel}^{a,b} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ befindet, und XPD-induzierten Modulationen, z.B. bei $\theta \approx 10^\circ$.

Der Unterschied in den Intensitätsmodulationen zwischen den beiden Übergittern lässt sich zum einen durch Unterschiede in der \mathbf{k} -abhängigen Besetzung der Ni e_g -Zustände am Fermi-Niveau erklären. Zum anderen führen höchstwahrscheinlich die unterschiedlichen Schichtdicken von LAO und LNO zu unterschiedlich ausgeprägten XPD-Effekten und

damit auch zu Änderungen in den Intensitätsmodulationen. Dies würde insbesondere die beobachteten Unterschiede in den winkelaufgelösten Intensitätsverteilungen der t_{2g} -Zustände erklären.

7.3.5 Die vergrabene Fermi-Fläche im LNO-LAO-Übergitter

Die Analyse der winkelaufgelösten Daten am Fermi-Niveau (e_g -Zustände) zeigt, dass es trotz der starken Intensitätsmodulationen, deren Ursprung hauptsächlich in XPD-Effekten liegt, dennoch möglich ist, \mathbf{k} -abhängige Strukturen der vergrabenen elektronischen Struktur, d.h. der Fermi-Fläche, von LNO zuzuordnen. Zur Identifikation dieser Strukturen vergleicht man nun die gemessenen Intensitätsverteilungen, versehen mit der aus der Winkelskala berechneten Impulsskala, mit den berechneten Fermi-Flächen aus Abb. 7.3.

Die Intensitätsverteilung des (4//4)-Übergitters in Abb. 7.7 stimmt qualitativ gut mit der berechneten dreidimensionalen Fermi-Fläche bei $k_z = \frac{\pi}{c}$ (grau-schraffierte Skizze) überein. Insbesondere die Lochtaschen um die A-Punkte sind eindeutig zu erkennen. Wie bereits bei der Analyse der EDCs diskutiert wurde, kann man aufgrund der moderaten experimentellen Auflösung kein scharfes Schneiden der Bänder mit dem Fermi-Niveau beobachten. Innerhalb der energetischen Integrationsbreite von ± 0.15 eV, die vergleichbar mit der Bandbreite der e_g -Zustände ist, entsprechen daher die \mathbf{k} -aufgelösten Intensitätsverteilungen bei konstanter Energie im Wesentlichen der Impulsverteilungsfunktion $n(\mathbf{k})$, d.h., bei der beobachteten Intensität handelt es sich mehr um den besetzten \mathbf{k} -Raum zwischen diesen Lochtaschen als um die eigentliche Kontur der Fermi-Fläche (vgl. Schraffur in Abb. 7.7 (a)).

Die Intensitätsverteilung des (2//2)-Übergitters in Abb. 7.7 (b) spiegelt grundsätzlich die erwartete Impulsverteilungsfunktion für den zweidimensionalen Fall wider. Im Vergleich zum (4//4)-Übergitter sind die beobachteten Strukturen aber breiter. Dies kann durch den Übergang von der dreidimensionalen Fermi-Fläche hin zu einer zweidimensionalen erklärt werden, bei dem die Lochtaschen schrumpfen müssen, um das Fermi-Volumen konstant zu halten (vgl. Abb. 7.3). Dies führt wiederum zu einer im \mathbf{k} -Raum breiteren Zustandsbesetzung zwischen den Lochtaschen. Jedenfalls am Z-Punkt der ersten BZ des (2//2)-Übergitters erkennt man zusätzliche Intensität, allerdings nicht in den benachbarten BZ, was wiederum auf Matrixelementeffekte zurückgeführt werden kann. Interpretiert man also diese zusätzliche Intensität in der ersten BZ als Beitrag der elektronischen Struktur, so müsste diese höchstwahrscheinlich von den Ni d_{z^2} -Zuständen stammen, die die mittels DFT vorhergesagte Elektronentasche im Zentrum der Brillouin-Zone ausbilden und in einer zweidimensionalen Fermi-Fläche zusammen mit den Lochtaschen auftreten sollten. Dass die zusätzliche Intensität durch XPD-Effekte induziert ist, erscheint unwahrscheinlich, da das Maximum der Intensität signifikant weit weg von $\theta = 0^\circ$ liegt, wie man in Abb. 7.6 (d) erkennen kann.

Beide Datensätze wurden bei $h\nu = 710$ eV, d.h. bei $k_z = \frac{\pi}{c}$, aufgenommen. Im Fall einer Fermi-Fläche im zweidimensionalen Limes sollte die Topologie der Fermi-Fläche

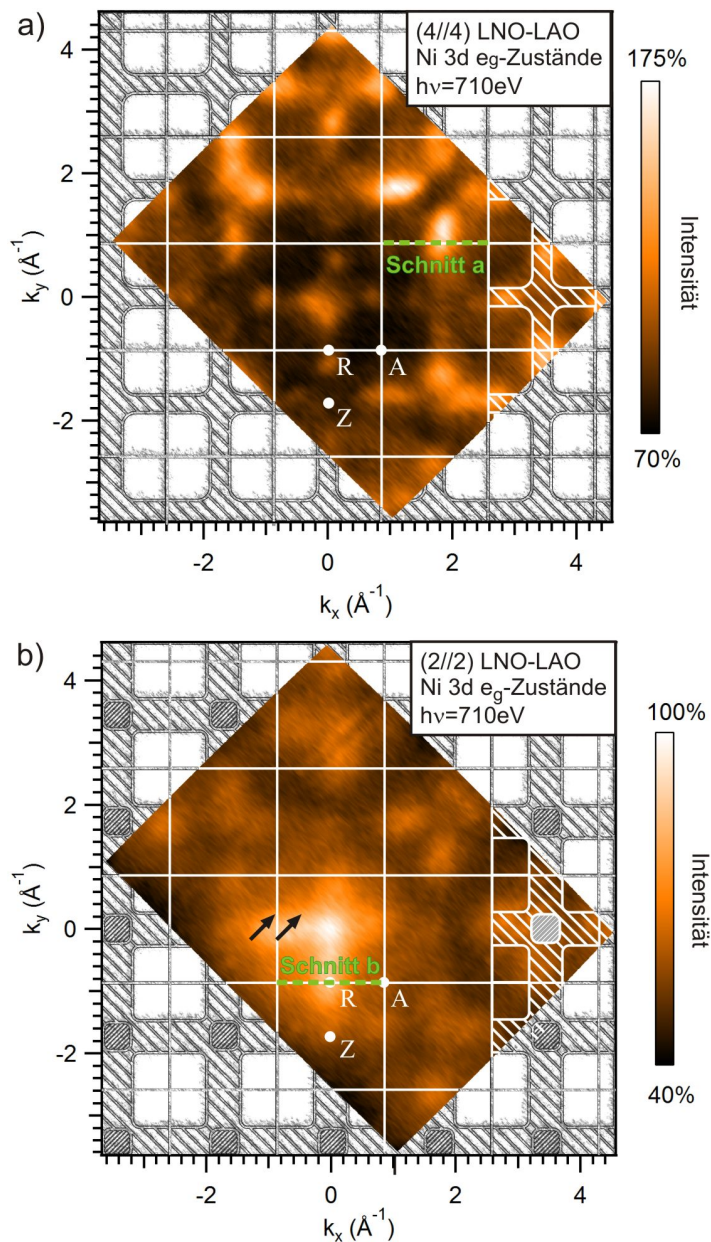


Abbildung 7.7: (a) Die am Fermi-Niveau aufgenommene \mathbf{k} -abhängige Intensitätsverteilung des (4//4)-Übergitters, gemessen bei $k_z = \frac{\pi}{c}$ ($h\nu = 710$ eV), zeigt ausgeprägte Lochtaschen an den A-Punkten, in Übereinstimmung mit der mittels DFT berechneten Fermi-Fläche (grau-schraffiert). (b) Auch die \mathbf{k} -abhängige Intensitätsverteilung bei E_F des (2//2)-Übergitters bestätigt die durch die Rechnungen vorhergesagte \mathbf{k} -unabhängige zweidimensionale Fermi-Fläche (grau-schraffiert) mit den Lochtaschen an den A-Punkten und der Elektronentaschen am Z-Punkt. Die Pfeile zeigen einen möglichen Nesting-Vektor der Fermi-Fläche, der mit dem vorhergesagten Wellenvektor $\mathbf{Q}_{SDW} = 2\pi(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$ übereinstimmt. Die eingezeichneten Schnitte a und b entsprechen der Lage der EDCs in Abb. 7.5 in der Fermi-Fläche. Die Intensität in beiden Abbildungen ist auf die Intensität bei $k_{x,y} = 0$ \AA^{-1} normiert.

unabhängig von k_z , also der Photonenenergie sein. Liegt hingegen eine dreidimensionale Fermi-Fläche vor und möchte man die von der Theorie vorhergesagte Elektronentasche im Zentrum der BZ bei $k_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ beobachten, muss, wie bereits oben beschrieben, die Photonenenergie auf $h\nu = 630 \text{ eV}$ geändert werden.

Betrachtet man die bei $h\nu = 630 \text{ eV}$ gemessene Intensitätsverteilung des (2//2)-Übergitters in Abb. 7.8 (a), so weist diese signifikante Intensität am Γ -Punkt auf. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um eine Überlappung der Intensitäten der Ni d_{z^2} -Zustände bei Γ und durch XPD verursachte Intensitätsmodulationen bei $\theta = 0^\circ$. Die Intensitätsverteilung hin zu den Rändern der BZ lassen sich als übrig gebliebene Intensität der Lochtaschen interpretieren, auch wenn aufgrund der sowieso sehr niedrigen Intensitäten nahe E_F , bedingt durch den Verlust an QP-Gewicht, eine weitergehende Analyse sehr schwierig ist. Die gemessenen Daten am (2//2)-Übergitter bei $h\nu = 630 \text{ eV}$ sind jedenfalls konsistent mit der Annahme, dass die Fermi-Flächen-Topologie von der Photonenenergie unabhängig ist, was auf einen zweidimensionalen Charakter der Fermi-Fläche in dieser Probe hinweist.

Abbildung 7.8 (b) zeigt die winkelaufgelösten Messungen am (4//4)-Übergitter ebenfalls bei $h\nu = 630 \text{ eV}$. Hier würde man die von der Theorie vorhergesagten Elektronentasche am Γ -Punkt erwarten. Jedoch finden sich in den Daten keine Hinweise auf eine \mathbf{k} -abhängige Zustandsbesetzung, vielmehr zeigen alle gemessenen Intensitätsmodulationen eine symmetrische Anordnung um $\theta = 0^\circ$, was sie eindeutig als XPD-Effekte identifiziert. Zusätzlich wurden winkelaufgelöste Messungen am (10//4)-Übergitter durchgeführt, weil bei einer LNO-Schichtdicke von 10 EZ sichergestellt ist, dass sich eine dreidimensionale Fermi-Fläche vollständig ausgebildet hat [168]. Aber auch an diesem Übergitter finden sich keinerlei Hinweise auf \mathbf{k} -abhängige Strukturen, insbesondere nicht auf die vorhergesagte Elektronentasche (siehe Abb. 7.8 (c)). Durch Variation der Photonenenergie zwischen 580 und 820 eV wurde außerdem der \mathbf{k} -Raum entlang der $M - \Gamma - M$ -Linie in k_z -Richtung vollständig erfasst. Bei keiner Photonenenergie konnte Intensität bei $k_{\parallel}^{a,b} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ nachgewiesen werden, die den Ni d_{z^2} -Zuständen zugeordnet werden könnte.

7.4 Diskussion

Die winkelaufgelösten Messungen bei $k_z = \frac{\pi}{c}$ ($h\nu = 710 \text{ eV}$) liefern den direkten spektroskopischen Nachweis der Ni $d_{x^2-y^2}$ -Zustände sowohl im (2//2)- als auch im (4//4)- und (10//4)-Übergitter. Diese bilden in der Fermi-Fläche die Lochtaschen an den A-Punkten aus und können mithilfe DFT-basierter Rechnungen identifiziert werden. Einen Hinweis auf die Ni d_{z^2} -Zustände, die die Elektronentasche im Zentrum der BZ ausbilden, gibt es hingegen nur in der Messung am (2//2)-Übergitter. Die winkelaufgelösten Daten des (4//4)- sowie (10//4)-Übergitters zeigen bei $k_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ ($h\nu = 630 \text{ eV}$) nur starke XPD-induzierte Intensitätsmodulationen und keine klar erkennbare \mathbf{k} -abhängige Zustandsbesetzung. Dies ist dahingehend ein überraschendes Ergebnis, da die Ni d_{z^2} -Zustände in

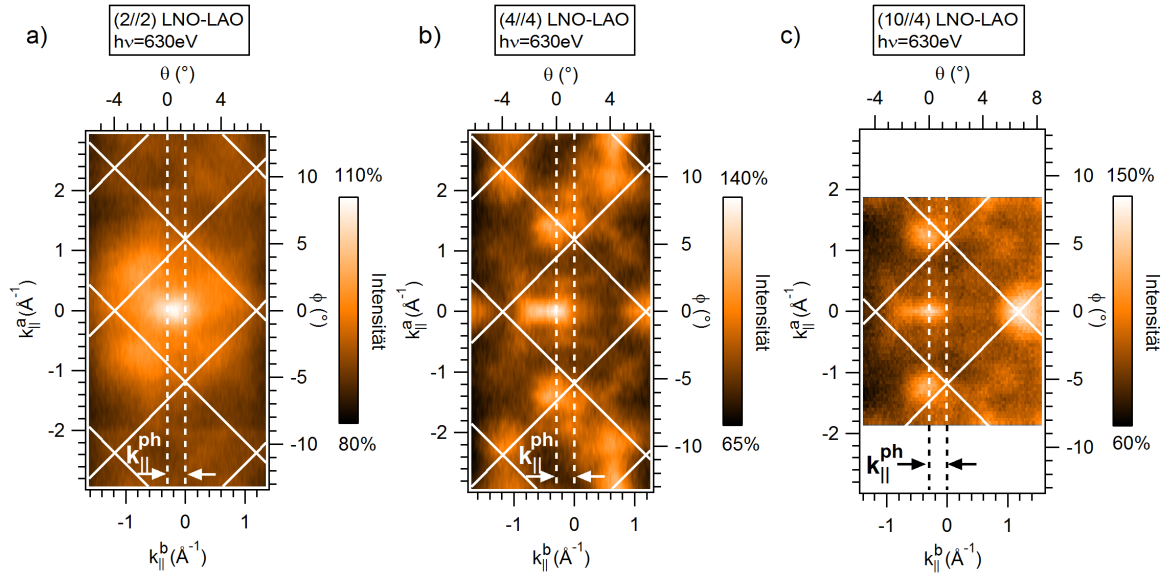


Abbildung 7.8: Die winkelaufgelösten Intensitätsverteilungen bei E_F von verschiedenen LNO-LAO-Übergittern, gemessen bei $h\nu = 630$ eV, was $k_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ entspricht. Die weißen Linien geben die Grenzen der BZ an. (a) Die Daten des (2//2)-Übergitters zeigen bei $k_{\parallel}^{a,b} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ Intensität, die wahrscheinlich der Elektronentasche zugeordnet werden kann, auch wenn sie mit XPD-induzierten Intensitätsmodulationen bei $\theta = 0^\circ$ überlappt. Die gemessenen Intensitätsverteilungen am (b) (4//4)- sowie am (c) (10//4)-Übergitter sind von XPD-Effekten dominiert. Es lässt sich keine Elektronentasche identifizieren.

einer anderen SX-ARPES-Studie an dicken LNO-Filmen eindeutig nachgewiesen werden konnten [183].

Zwei Möglichkeiten können das hier präsentierte Messergebnis erklären. Zum einen könnten die Zustände in allen Übergittern tatsächlich nicht besetzt sein. Eine naheliegende Ursache hierfür wäre der Einfluss der biaxialen Stauchung, die den Übergittern durch das LSAO-Substrat aufgeprägt wird, auf die elektronische Struktur in der LNO-Schicht. Dieses Szenario kann jedoch sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden, da neuere Ellipsometrie-Messungen, die den Zusammenhang von Verspannung und orbitaler Polarisation in LNO-LAO-Übergittern untersucht haben, zum Schluss kommen, dass bei Stauchung des Übergitters die Ni d_{z^2} -Zustände gegenüber den Ni $d_{x^2-y^2}$ -Zuständen im Vergleich zur Besetzung im LNO-Volumen stärker besetzt sind [175]. Erst mit zunehmender Zugverformung wird das d_{z^2} -Orbital energetisch angehoben und damit entvölkert. Dieser Trend wird auch von theoretischer Seite durch aktuelle DFT-Rechnungen für ultra-dünne LNO-Filme bei unterschiedlicher Verspannung bestätigt [196].

Eine andere Erklärung könnte der auffällig starke Einfluss von XPD und Matrixelementeffekte auf die gemessene Intensität in den Spektren sein. Der Vergleich der Daten des (4//4)-Übergitters mit dem (10//4)-Übergitter in Abb. 7.8 (b) und (c) lässt aufgrund des nahezu identischen Intensitäts- bzw. Beugungsmusters trotz der unterschiedlich dicken LNO-Schicht den Schluss zu, dass vor allem die Dicke der LAO-Deckschicht

entscheidend für die Intensitätsverteilung und -modulationen ist, welche wiederum die möglicherweise geringe Intensität der Ni d_{z^2} -Zustände überlagern. Um jedoch die XPD-Effekte eindeutig als Grund für die schwierige Identifizierung der Elektronentasche zu bestätigen, reichen die hier präsentierten Daten nicht aus. Dafür sind zusätzliche Messungen an Proben mit unterschiedlicher LAO-Schichtdicke nötig.

Eines der wichtigsten Ergebnisse dieser Studie ist die Beobachtung der Entwicklung der mikroskopischen elektronischen Struktur bei einem dimensionskontrollierten MI-Übergang für LNO-LAO-Übergitter, einhergehend mit einem signifikanten Verlust an QP-Kohärenz im zweidimensionalen Grenzfall, wie es in den Spektren des (2//2)-Übergitters im Vergleich mit dem (4//4)-Übergitter zu beobachten ist. Wie eingangs erwähnt, werden hierfür verschiedene Mechanismen diskutiert. Im Zusammenhang mit dem beobachteten MI-Übergang in ultra-dünnen LNO-Filmen wurden Unordnungseffekte wie 2D Anderson-Lokalisierung als eine mögliche Erklärung erwähnt [166]. Andere Studien, die an ultra-dünnen Filmen [170] und Übergittern [182], jeweils unter Zugverspannung, durchgeführt wurden, führen aufgrund von Änderungen in Röntgenabsorptionsspektren als Funktion der LNO-Schichtdicke die isolierende Phase im zweidimensionalen Grundzustand auf eine Ladungsdisproportionierung des Ni zurück.

Neuere theoretische Studien finden jedoch starke Hinweise, dass sich in LNO infolge ausgeprägten Fermi-Flächen-Nestings eine Instabilität in Form einer Spindichtewelle (*spin density wave*, SDW) ausbilden kann [177, 178]. Der dazugehörige Wellenvektor wurde aus der berechneten Suszeptibilität zu $\mathbf{Q}_{SDW} = 2\pi(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ bestimmt [177]. Experimentell konnte mittels Myon-Spin-Rotationsmessungen [10] und resonanten Röntgenbeugungsexperimenten [174] tatsächlich eine antiferromagnetische Ordnung mit dem vorhergesagten \mathbf{Q}_{SDW} nachgewiesen werden, jedoch nur in den (2//2)-LNO-LAO-Übergittern. Diese tritt unabhängig vom verwendeten Substrat, d.h. der aufgeprägten Verspannung auf. Übergitter mit dickeren LNO-Lagen zeigten weiterhin paramagnetisches Verhalten, was zeigt, dass die Etablierung einer SDW im LNO-LAO-Übergitter hauptsächlich durch die reduzierte Dimensionalität getrieben ist.

Die hier präsentierte Auswertung der Spektren und Fermi-Flächen liefert starke Indizien auf einen dimensional Übergang der Fermi-Fläche vom (4//4)- zum (2//2)-Übergitter. Die verbliebene Fermi-Fläche des (2//2)-Übergitters zeigt eine nahezu quadratische Form der Lochtaschen mit geraden Konturen, was ein starkes Nesting der Fermi-Fläche erlaubt. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit passt auch der vorhergesagte Wellenvektor für den zweidimensionalen Fall ($\mathbf{Q}_{SDW} = 2\pi(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$) gut mit einem möglichen Nesting-Vektor in den gemessenen Daten zusammen (siehe Abb. 7.7 (b)). Diese Hinweise untermauern das Szenario hinsichtlich einer möglichen Formierung einer SDW im zweidimensionalen Grundzustand des LNO in einem Übergitter. Hier sei anzumerken, dass man im Gegensatz zu aktuellen ARPES-Resultaten an ultra-dünnen Filmen, die ebenfalls Hinweise auf eine SDW finden [168], bedingt durch die niedrige Intensität im Experiment in den hier präsentierten Daten keine Rückfaltung der Strukturen in der Fermi-Fläche beobachtet.

Außerdem findet man in den Spektren des (2//2)-Übergitters keine vollständig geöff-

nete Energielücke vor, was möglicherweise an der experimentellen Auflösung liegt. Es könnte aber auch darauf hindeuten, dass sich die SDW noch nicht voll stabilisiert hat. Unterstützt wird diese Überlegung durch aktuelle Ergebnisse aus Magnetowiderstandsmessungen an vergleichbaren LNO-LAO-Übergittern, die auf mögliche Fluktuationen der magnetischen Ordnung hinweisen [181].

7.5 Zusammenfassung

Das letzte Kapitel der vorliegenden Doktorarbeit beschäftigte sich mit der spektroskopischen Analyse von LNO-LAO-Übergittern. Das Einbetten einer LNO-Schicht in ein Übergitter bietet die Möglichkeit, durch geeignete Wahl des Substrats die LNO-Schicht gezielt einer Verspannung in Form einer Stauchung oder Zugverformung auszusetzen und damit die physikalischen Eigenschaften des LNO zu verändern. Von besonderem Interesse ist dabei die Frage nach dem zweidimensionalen Grundzustand der verspannten LNO-Schicht. Theoretische und experimentelle Studien kommen hinsichtlich dieser Frage zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb unterschiedlich dicke Übergitter untersucht, die aufgrund des verwendeten LSAO-Substrats biaxial gestaucht sind. Dabei stand neben der winkelintegrierten Messung der Valenzzustände vor allem die erstmalige Vermessung der vergrabenen Bandstruktur und Fermi-Fläche eines solchen Übergitters mithilfe von SX-ARPES im Vordergrund.

Schon die Analyse der \mathbf{k} -integrierten Messung der Valenzzustände zeigt einen großen Verlust an QP-Kohärenz am Fermi-Niveau für LNO-Schichtdicken von weniger als 3 EZ. Widerstandsmessungen als Funktion der Temperatur bestätigen einen temperaturabhängigen MI-Übergang im (2//2)-Übergitter, während das (4//4)-Übergitter bis hin zu sehr tiefen Temperaturen metallisches Verhalten aufweist. Die Analyse der \mathbf{k} -aufgelösten Daten war durch starke Intensitätsmodulationen aufgrund von XPD-Effekten erschwert. Dennoch kann für das (4//4)-Übergitter eine dreidimensionale und für das (2//2)-Übergitter ein Übergang in eine zweidimensionale Fermi-Fläche nachgewiesen werden. Letztere ist aufgrund des Verlusts an QP-Kohärenz aber nur noch schwach ausgeprägt.

Durch Vergleich mit Bandstrukturechnungen konnten in den Fermi-Flächen aller Übergitter die Ni $d_{x^2-y^2}$ -Zustände, die die Lochtaschen um die A-Punkte ausbilden, eindeutig identifiziert werden. Die vom Ni d_{z^2} -Orbital erzeugte Elektronentasche im Zentrum der BZ lässt sich hingegen in den dickeren LNO-LAO-Übergittern nicht nachweisen. Lediglich in der k_z -unabhängigen Fermi-Fläche des (2//2)-Übergitters finden sich darauf noch Hinweise. Eine mögliche Erklärung könnten die unterschiedliche Dicke der LAO-Deckschicht und die daraus resultierenden unterschiedlichen Matrixelementeffekte, vor allem XPD-Effekte, und die damit einhergehenden Intensitätsmodulationen sein, welche das spektrale Gewicht der Elektronentasche überlagern. Dies muss aber durch weitere Messungen noch genauer verifiziert werden. Die Topologie der Fermi-Fläche, insbesondere die Lochtaschen, bieten gerade im (2//2)-Übergitter höchstwahrscheinlich die Grundlage für Fermi-Flächen-Nesting, was zur Ausbildung einer SDW führt. Dabei

passt der experimentell gefundene Nesting-Vektor gut mit dem Wellenvektor der SDW überein. Damit wird das Szenario einer magnetischen Ordnung als zweidimensionalen Grundzustand des LNO in einem Übergitter durch die hier gefundenen Resultate unterstützt.

Die hier untersuchten LNO-LAO-Übergitterstrukturen sind durch das LSAO-Substrat biaxial gestaucht. Durch Verwendung anderer Perowskite als Substrat mit geringfügig anderen Gitterkonstanten kann man unterschiedliche Verspannungen aufprägen, welche wiederum die elektronische Struktur beeinflussen. Vor allem die nachgewiesene Abhängigkeit der orbitalen Polarisation der $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Zustände von der aufgeprägten Verspannung sollte Auswirkungen auf die Topologie der Fermi-Fläche haben. Die präsentierten Daten bilden den Ausgangspunkt, weitere Photoemissionsstudien an LNO-LAO-Übergittern auf unterschiedlichen Substraten sind nötig, um die genauen Auswirkungen der Verspannung auf die elektronische Struktur zu untersuchen.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit wurde die elektronische Struktur oxidischer Heterostrukturen und Übergitter mithilfe photonengestützter Spektroskopie untersucht. Dabei war die besondere Herausforderung, geeignete Methoden zu etablieren, welche die vergrabenen Grenzflächen bzw. Schichten spektroskopisch erreichen können.

Dies erfolgte am prototypischen $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktursystem. Hier bildet sich an der Grenzfläche zwischen den beiden Bandisolatoren LaAlO_3 und SrTiO_3 für LaAlO_3 -Schichtdicken oberhalb von drei Einheitszellen ein zweidimensionales Elektronensystem mit hochmobilen Ladungsträgern aus. Der zugrunde liegende Mechanismus ist jedoch bis heute nicht vollständig verstanden. Die hier präsentierten Ergebnisse liefern einen wertvollen Beitrag zum besseren Verständnis der mikroskopischen Eigenschaften dieser Heterostruktur. So gelang mithilfe der Photoelektronenspektroskopie im harten Röntgenbereich der indirekte spektroskopische Nachweis des zweidimensionalen Elektronensystems anhand von Messungen des Ti $2p$ -Rumpfniveaus. Die zusätzlichen Elektronen in der Grenzschicht besetzen die ansonst unbesetzten Ti $3d$ -Zustände (Ti^{4+}) und können im Ti $2p$ -Rumpfniveauspektrum als chemisch verschobenes Ti^{3+} -Gewicht beobachtet werden. Die direkte Beobachtung der Ti $3d$ -Zustände ist aufgrund der ungünstigen Photoionisationswirkungsquerschnitte in diesem Energiebereich nicht möglich. Aus der Winkelabhängigkeit des $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Intensitätsverhältnisses lässt sich die Ausdehnung des Elektronensystems sowie die zweidimensionale Ladungsträgerdichte abschätzen. Die gefundenen Werte bestätigen die sehr geringe Ausdehnung von nur wenigen Einheitszellen in das SrTiO_3 -Substrat. Die Ladungsträgerdichten liegen im Bereich von $10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Sie nehmen als Funktion der LaAlO_3 -Schichtdicke bis zu einer Schichtdicke von sechs Einheitszellen zu. Die Resultate werden durch Messungen mittels resonanter inelastischer Röntgenstreuung bestätigt. Die zusätzlichen Elektronen können dabei anhand einer inelastischen dd -Anregung im Spektrum klar identifiziert werden. Die größere Informationstiefe dieser rein auf Photonen basierten Technik ermöglichte auch, Proben mit dickeren LaAlO_3 -Schichten zu untersuchen. Der beobachtete Unterschied zwischen den Ladungsträgerdichten aus der Spektroskopie, die sensitiv auf mobile wie auch lokalisierte Ladungsträger ist, und denen aus Transportmessungen, die nur mobile Ladungsträger erfassen, deuten auf eine Koexistenz von mobilen und lokalisierten Ladungsträgern an der Grenzfläche hin. Hinzu kommt ein wahrscheinlich eher geringer Anteil an photogenerierten Zuständen.

Die experimentell nachgewiesene geringe Ausdehnung der Grenzschicht sowie die Ladungsträgerdichten sind im Einklang mit den theoretisch vorhergesagten Werten für die elektronische Rekonstruktion, die als mögliche Ursache für das zweidimensionale Elek-

tronensystem diskutiert wird. Hierbei wird im idealen Fall einer stöchiometrischen Probe der Potentialgradient im polaren LaAlO_3 -Film durch den Transfer eines halben Elektrons pro Einheitszelle minimiert. Mittels Dichtefunktionaltheorie berechnete lagenaufgelöste Zustandsdichten des LaAlO_3 -Films zeigen mit zunehmender Filmdicke eine Verschiebung des Valenzbandmaximums hin zum chemischen Potential, das oberhalb der kritischen Schichtdicke von den Valenzbandzuständen an der LaAlO_3 -Oberfläche geschnitten wird und spektroskopisch nachweisbar sein sollte. Die Analyse der Valenzbandspektren sowie der Linienform ausgewählter Rumpfniveauspektren zeigt jedoch Flachbandverhalten und keine Hinweise auf einen signifikanten Potentialgradienten. Ein mögliches Szenario, das diese experimentelle Beobachtung erklären kann, ist ein modifiziertes Bild der elektronischen Rekonstruktion, bei dem an der LaAlO_3 -Oberfläche induzierte Sauerstofffehlstellen als Ladungsträgerreservoir dienen und den Potentialgradienten kompensieren. Aus der Analyse der Linienpositionen der Rumpfniveaus sowie einer Valenzbandanalyse konnte außerdem der Valenzbandversatz bestimmt werden, wobei die Valenzbandkante des LaAlO_3 -Films oberhalb der Valenzbandkante von SrTiO_3 liegt.

Zur direkten Spektroskopie der Ti $3d$ -Zustände wurden \mathbf{k} -integrierte sowie \mathbf{k} -aufgelöste Messungen mithilfe resonanter Photoelektronenspektroskopie im weichen Röntgenbereich an der Ti L -Absorptionskante durchgeführt. Dabei war es erstmals möglich, die Fermi-Fläche der vergrabenen Grenzfläche in einer oxidischen Heterostruktur zu vermessen. Anhand von Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie konnten darin die leichten Ti $3d_{xy}$ - und die schweren Ti $3d_{xz/yz}$ -Bänder identifiziert werden. Letztere könnten möglicherweise aufgrund ihrer erhöhten Bandmasse stärker zur Lokalisierung neigen und so den spektroskopisch beobachteten Anteil an lokalisierten Ladungsträgern erklären. Eine weitere Ursache findet sich in den \mathbf{k} -integrierten Valenzbandspektren. Hier beobachtet man neben den metallischen Zustände direkt am chemischen Potential eine weitere Struktur bei einer Bindungsenergie von ungefähr 1.3 eV, die als Ti $3d$ -Zustände interpretiert werden, welche an Sauerstofffehlstellen im SrTiO_3 lokalisiert sind. Diese Defektzustände wurden höchstwahrscheinlich im Zuge der Reinigungsprozedur vor den \mathbf{k} -aufgelösten Messungen erzeugt. Somit scheinen sie nicht maßgeblich für den in den anderen spektroskopischen Messungen beobachteten Anteil an lokalisierten Ladungsträgern verantwortlich zu sein. Dennoch geben die Messungen Hinweise darauf, dass die Existenz solcher Defektzustände an der $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Grenzfläche zur anteiligen Lokalisierung der Ladungsträger führen können. Vor allem aber zeigen sie, dass man die durch Sauerstofffehlstellen lokalisierten Zustände mithilfe der Spektroskopie identifizieren kann. Im Hinblick auf den Grundzustand des Systems werden die Defektzustände zudem als mögliche Quellen für den beobachteten Ferromagnetismus diskutiert, der mit der supraleitenden Phase in derselben $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Probe koexistiert. Ausgehend von den hier gemachten Beobachtungen ist es somit vorstellbar, den Grundzustand der $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktur durch die gezielte Erzeugung beziehungsweise durch das Auffüllen von Sauerstofffehlstellen zu kontrollieren.

Bei dem anderen Multilagensystem, das im Rahmen der Doktorarbeit mittels Photoelektronenspektroskopie im weichen Röntgenbereich untersucht wurde, handelt es sich

um die LaNiO_3 - LaAlO_3 -Übergitterstruktur. In der Gruppe der Nickelate zeigt LaNiO_3 als einziges metallisches Verhalten, während alle anderen Vertreter eine korrelationsinduzierte isolierende Phase aufweisen. Die Nähe zu dieser Phase macht es besonders interessant, LaNiO_3 in ein Übergitter einzubauen und somit neuartige Phasen kontrolliert zu erzeugen. In der Tat beobachtet man bei Reduzierung der vergrabenen LaNiO_3 -Schichtdicke unterhalb von vier Einheitszellen einen kontinuierlichen Metall-Isolator-Übergang, dessen Ursache noch immer diskutiert wird. In den jeweiligen Valenzbandspektren, die hier präsentiert wurden, beobachtet man eine Reduzierung der Quasiteilchenkohärenz. Die Intensität der gemessenen winkelaufgelösten Daten am chemischen Potential ist stark durch Matrixelementeffekte, vor allem durch Photoelektronenbeugung moduliert. Dennoch lassen sich darin die durch Bandstrukturrechnungen vorhergesagten Lochtaschen identifizieren. Die Topologie der Fermi-Fläche mit diesen Lochtaschen bildet im Übergitter unterhalb der kritischen LaNiO_3 -Schichtdicke höchstwahrscheinlich die Grundlage für ein Fermi-Flächen-Nesting. Der dazugehörige Vektor stimmt mit dem einer Spindichtewelle überein, so dass das Szenario einer magnetischen Ordnung als zweidimensionaler Grundzustand des LaNiO_3 in einem Übergitter unterstützt wird. Die hier vorgestellten Messungen wurden an Proben durchgeführt, die aufgrund des verwendeten Substrats biaxial gestaucht sind. Um den Einfluss der biaxialen Verspannung auf die elektronische Struktur der LaNiO_3 - LaAlO_3 -Übergitterstruktur genauer zu untersuchen, werden noch Messungen an Proben benötigt, bei denen die Verspannung durch Verwendung anderer Substrate systematisch verändert wird.

Die vielfältigen Möglichkeiten, die elektronische Struktur von Übergangsmetalloxiden durch die Herstellung von oxidischen Heterostrukturen gezielt zu manipulieren, eröffnen ein äußerst spannendes Feld in der Forschung. Die hier präsentierten Studien zeigen, dass mit der photonengestützten Spektroskopie wie der Photoelektronenspektroskopie bei Verwendung geeigneter Photonenenergien ein mächtiges Werkzeug zur Charakterisierung der elektronischen Struktur von vergrabenen Schichten und Grenzflächen zur Verfügung steht. Die damit gewonnenen Resultate liefern wichtige Beiträge zum Verständnis der mikroskopischen Eigenschaften und auftretenden Mechanismen in oxidischen Mehrschichtsystemen.

A Anhang

shell	Photonenenergie (eV)					Anzahl an e ⁻ pro Unterschale	
	100	500	1500	3000	5000		
O							
2p _{1/2}	σ	.3183+3	.4449+1	.1177+0	.9294-2	.1289-2	2
	β	1.486	0.957	0.491	0.273	0.136	
	γ	.111+0	.320+0	.463+0	.575+0	.661+0	
	δ	.941-2	.380-1	.104+0	.173+0	.239+0	
2p _{3/2}	σ	.6340+3	.8832+1	.2329+0	.1833-1	.2531-2	4
	β	1.487	0.959	0.494	0.280	0.148	
	γ	.111+0	.320+0	.462+0	.573+0	.656+0	
	δ	.963-2	.382-1	.104+0	.173+0	.239+0	

Tabelle A.1: Die Photoionisationswirkungsquerschnitte σ inklusive dipolarer und nichtdipolarer Parameter β , γ , δ sowie der Anzahl an Elektronen pro Unterschale für die O 2p-Zustände (entnommen aus Ref. [28]).

shell	Photonenenergie (eV)					Anzahl an e ⁻ pro Unterschale	
	100	500	1500	3000	5000		
Ti							
2p _{1/2}	σ	.4171+3	.1075+3	.1453+2	.2560+1	.5840+0	2
	β	1.260	1.460	1.289	1.038	0.802	
	γ	-.645-1	.214+0	.600+0	.869+0	.105+1	
	δ	.733-2	.204-1	.452-1	.863-1	.139+0	
2p _{3/2}	σ	.8412+3	.2131+3	.2830+2	.4923+1	.1111+1	4
	β	1.265	1.473	1.304	1.054	0.818	
	γ	-.651-1	.216+0	.606+0	.877+0	.106+1	
	δ	.692-2	.207-1	.451-1	.855-1	.137+0	
3d _{3/2}	σ	.1193+4	.1538+2	.3383+0	.2171-1	.2524-2	4
	β	1.131	1.124	0.705	0.452	0.301	
	γ	.448-1	.308+0	.552+0	.695+0	.729+0	
	δ	.171-1	.493-1	.128+0	.230+0	.336+0	

Tabelle A.2: Die Photoionisationswirkungsquerschnitte σ inklusive dipolarer und nichtdipolarer Parameter β , γ , δ sowie der Anzahl an Elektronen pro Unterschale für die Ti Zustände (entnommen aus Ref. [28]).

Literaturverzeichnis

- [1] Editorial, *Nature Mater.* **11**, 91 (2012).
- [2] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Nature Mater.* **11**, 103 (2012).
- [3] D. G. Schlom and J. Mannhart, *Nature Mater.* **10**, 168 (2011).
- [4] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, *Nature* **427**, 423 (2004).
- [5] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, and J. Mannhart, *Science* **313**, 1942 (2006).
- [6] J. A. Bert, B. Kalisky, C. Bell, M. Kim, Y. Hikita, H. Y. Hwang, and K. A. Moler, *Nat. Phys.* **7**, 767 (2011).
- [7] L. Li, C. Richter, J. Mannhart, and R. Ashoori, *Nature Phys* **7**, 762 (2011).
- [8] J. Chaloupka and G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016404 (2008).
- [9] P. Hansmann, X. Yang, A. Toschi, G. Khaliullin, O. K. Andersen, and K. Held, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 016401 (2009).
- [10] A. V. Boris, Y. Matiks, E. Benckiser, A. Frano, P. Popovich, V. Hinkov, P. Wochner, M. Castro-Colin, E. Detemple, V. K. Malik, C. Bernhard, T. Prokscha, A. Suter, Z. Salman, E. Morenzoni, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, and B. Keimer, *Science* **332**, 937 (2011).
- [11] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*, 3rd ed. (Springer (Berlin, Heidelberg), 2003).
- [12] A. Damascelli, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- [13] F. Reinert and S. Hüfner, *New Journal of Physics* **7**, 97 (2005).
- [14] K. Siegbahn, *Science* **217**, 111 (1982).
- [15] H. Hertz, *Ann. Phys.* **267**, 983 (1887).
- [16] A. Einstein, *Ann. Phys.* **322**, 132 (1905).

- [17] S. Doniach and M. Šunjić, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **3**, 285 (1970).
- [18] S. Suga and A. Sekiyama, *Photoelectron Spectroscopy - Bulk and Surface Electronic Structures*, Springer Series in Optical Sciences, Vol. 176 (Springer, 2014).
- [19] A. Damascelli, *Phys. Scr.* **T109** (2004).
- [20] D. Briggs and M. Seah, *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Wiley & Sons, 1990).
- [21] B. Henke, E. Gullikson, and J. Davis, *At. Data Nucl. Data Tables* **54**, 181 (1993).
- [22] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
- [23] P. J. Cumpson and M. P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **25**, 430 (1997).
- [24] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **21**, 165 (1994).
- [25] S. Tanuma, T. Shiratori, T. Kimura, K. Goto, S. Ichimura, and C. J. Powell, *Surf. Interface Anal.* **37**, 833 (2005).
- [26] C. J. Powell and A. Jablonski, *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database - Version 1.2* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2010).
- [27] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
- [28] M. Trzhaskovskaya, V. Nefedov, and V. Yarzhemsky, *At. Data Nucl. Data Tables* **77**, 97 (2001).
- [29] J. Yeh and I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [30] J. W. Cooper, *Phys. Rev. A* **47**, 1841 (1993).
- [31] T. Eickhoff, *Photoemissionsuntersuchungen an vergrabenen Grenzschichten SiO_2/Si , SiO_2/SiC und Thiolen auf Gold mit 3,0 - 5,5 keV Röntgenstrahlung*, Ph.D. thesis, Universität Hamburg (2002).
- [32] A. Wetscherek, *HAXPES des zweidimensionalen Elektronengases an der Grenzschicht von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen*, Diplomarbeit, Universität Würzburg, Physikalisches Institut, Lehrstuhl für Experimentelle Physik 4 (2009).
- [33] L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
- [34] J. Fink, N. Nücker, E. Pellegrin, H. Romberg, M. Alexander, and M. Knupfer, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **66**, 395 (1994).
- [35] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).

-
- [36] T. Kaurila, J. Väyrynen, and M. Isokallio, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 6533 (1997).
- [37] H. A. Kramers and W. Heisenberg, *Zeitschrift für Physik* **31**, 681 (1925).
- [38] A. Kotani and S. Shin, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 203 (2001).
- [39] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [40] D. C. Langreth and M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **28**, 1809 (1983).
- [41] Z. S. Popović, S. Satpathy, and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 256801 (2008).
- [42] J. Lee and A. A. Demkov, *Phys. Rev. B* **78**, 193104 (2008).
- [43] S. Thiel, *Study of Interface Properties in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Heterostructures*, Ph.D. thesis, Universität Augsburg (2009).
- [44] P. Tasker, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, 4977 (1979).
- [45] S.-G. Lim, S. Kriventsov, T. N. Jackson, J. H. Haeni, D. G. Schlom, A. M. Balbashov, R. Uecker, P. Reiche, J. L. Freeouf, and G. Lucovsky, *J. Appl. Phys.* **91**, 4500 (2002).
- [46] K. van Benthem, C. Elsässer, and R. H. French, *J. Appl. Phys.* **90**, 6156 (2001).
- [47] M. I. Cohen and R. F. Blunt, *Phys. Rev.* **168**, 929 (1968).
- [48] J. Krupka, R. Geyer, M. Kuhn, and J. Hinken, *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on* **42**, 1886 (1994).
- [49] H.-M. Christen, J. Mannhart, E. J. Williams, and C. Gerber, *Phys. Rev. B* **49**, 12095 (1994).
- [50] J. Robertson, K. Xiong, and S. Clark, *Thin Solid Films* **496**, 1 (2006).
- [51] T. Sakudo and H. Unoki, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 851 (1971).
- [52] K. A. Müller, W. Berlinger, and F. Waldner, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 814 (1968).
- [53] P. A. Fleury, J. F. Scott, and J. M. Worlock, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 16 (1968).
- [54] J. A. Sulpizio, S. Ilani, P. Irvin, and J. Levy, *Annu. Rev. Mater. Res.* **44**, 117 (2014).
- [55] W. Meevasana, X. J. Zhou, B. Moritz, C.-C. Chen, R. H. He, S.-I. Fujimori, D. H. Lu, S.-K. Mo, R. G. Moore, F. Baumberger, T. P. Devereaux, D. van der Marel, N. Nagaosa, J. Zaanen, and Z.-X. Shen, *New J. Phys.* **12**, 023004 (2010).

- [56] A. F. Santander-Syro, O. Copie, T. Kondo, F. Fortuna, S. Pailhes, R. Weht, X. G. Qiu, F. Bertran, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fevre, G. Herranz, M. Bibes, N. Reyren, Y. Apertet, P. Lecoeur, A. Barthelemy, and M. J. Rozenberg, *Nature* **469**, 189 (2011).
- [57] C. S. Koonce, M. L. Cohen, J. F. Schooley, W. R. Hosler, and E. R. Pfeiffer, *Phys. Rev.* **163**, 380 (1967).
- [58] A. Kalabukhov, R. Gunnarsson, J. Börjesson, E. Olsson, T. Claeson, and D. Winkler, *Phys. Rev. B* **75**, 121404 (2007).
- [59] W. Meevasana, P. D. C. King, R. H. He, S.-K. Mo, M. Hashimoto, A. Tamai, P. Songsiriritthigul, F. Baumberger, and Z.-X. Shen, *Nature Mater.* **10**, 114 (2011).
- [60] G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Rogalla, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2920 (1998).
- [61] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Science* **266**, 1540 (1994).
- [62] M. P. Warusawithana, C. Richter, J. A. Mundy, P. Roy, J. Ludwig, S. Paetel, T. Heeg, A. A. Pawlicki, L. F. Kourkoutis, M. Zheng, M. Lee, B. Mulcahy, W. Zander, Y. Zhu, J. Schubert, J. N. Eckstein, D. A. Muller, C. S. Hellberg, J. Mannhart, and D. G. Schlom, *Nat. Commun.* **4**, (2013).
- [63] N. Nakagawa, H. Y. Hwang, and D. A. Müller, *Nature Mater.* **5**, 204 (2006).
- [64] C. Noguera, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, R367 (2000).
- [65] C. Noguera, *Physics and chemistry at oxide surfaces* (Cambridge, University Press, 1996).
- [66] R. Pentcheva and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **78**, 205106 (2008).
- [67] R. Pentcheva, M. Huijben, K. Otte, W. E. Pickett, J. E. Kleibeuker, J. Huijben, H. Boschker, D. Kockmann, W. Siemons, G. Koster, H. J. W. Zandvliet, G. Rijnders, D. H. A. Blank, H. Hilgenkamp, and A. Brinkman, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 166804 (2010).
- [68] Y. Li and J. Yu, *J. Appl. Phys.* **108**, 013701 (2010).
- [69] L. Yu and A. Zunger, *ArXiv e-prints* **1402.0895** (2014).
- [70] K. Yoshimatsu, R. Yasuhara, H. Kumigashira, and M. Oshima, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 026802 (2008).

-
- [71] H. Störmer, R. Dingle, A. Gossard, W. Wiegmann, and M. Sturge, *Solid State Commun.* **29**, 705 (1979).
- [72] T. Mimura, *Microwave Theory and Techniques*, *IEEE Transactions on* **50**, 780 (2002).
- [73] A. Brinkman, M. Huijben, M. van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, W. G. van der Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Hilgenkamp, *Nature Mater.* **6**, 493 (2007).
- [74] W. Siemons, G. Koster, H. Yamamoto, W. A. Harrison, G. Lucovsky, T. H. Geballe, D. H. A. Blank, and M. R. Beasley, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 196802 (2007).
- [75] P. R. Willmott, S. A. Pauli, R. Herger, C. M. Schlepütz, D. Martocchia, B. D. Patterson, B. Delley, R. Clarke, D. Kumah, C. Cionca, and Y. Yacoby, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 155502 (2007).
- [76] S. Chambers, M. Engelhard, V. Shutthanandan, Z. Zhu, T. Droubay, L. Qiao, P. Sushko, T. Feng, H. Lee, T. Gustafsson, E. Garfunkel, A. Shah, J.-M. Zuo, and Q. Ramasse, *Surf. Sci. Rep.* **65**, 317 (2010).
- [77] L. Qiao, T. C. Droubay, T. Varga, M. E. Bowden, V. Shutthanandan, Z. Zhu, T. C. Kaspar, and S. A. Chambers, *Phys. Rev. B* **83**, 085408 (2011).
- [78] C. W. Schneider, S. Thiel, G. Hammerl, C. Richter, and J. Mannhart, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 122101 (2006).
- [79] R. Jany, M. Breitschaft, G. Hammerl, A. Horsche, C. Richter, S. Paetel, J. Mannhart, N. Stucki, N. Reyren, S. Gariglio, P. Zubko, A. D. Caviglia, and J.-M. Triscone, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 183504 (2010).
- [80] B. Förg, C. Richter, and J. Mannhart, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 053506 (2012).
- [81] R. Jany, C. Richter, C. Woltmann, G. Pfanzelt, B. Förg, M. Rommel, T. Reindl, U. Waizmann, J. Weis, J. A. Mundy, D. A. Müller, H. Boschker, and J. Mannhart, *Adv. Mater. Interfaces* **1**, 1300031 (2014).
- [82] N. Reyren, S. Thiel, A. D-Caviglia, L. F. Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Ruetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Müller, J.-M. Triscone, and J. Mannhart, *Science* **317**, 1196 (2007).
- [83] N. Reyren, S. Gariglio, A. D. Caviglia, D. Jaccard, T. Schneider, and J.-M. Triscone, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 112506 (2009).
- [84] M. L. Cohen, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 240 (1964).

- [85] J. F. Schooley, W. R. Hosler, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 474 (1964).
- [86] G. Binnig, A. Baratoff, H. E. Hoenig, and J. G. Bednorz, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1352 (1980).
- [87] R. M. Fernandes, J. T. Haraldsen, P. Wölfle, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. B* **87**, 014510 (2013).
- [88] A. D. Caviglia, S. Gariglio, N. Reyren, D. Jaccard, T. Schneider, M. Gabay, S. Thiel, G. Hammerl, J. Mannhart, and J.-M. Triscone, *Nature* **456**, 624 (2008).
- [89] T. Schneider, A. D. Caviglia, S. Gariglio, N. Reyren, and J.-M. Triscone, *Phys. Rev. B* **79**, 184502 (2009).
- [90] D. A. Dikin, M. Mehta, C. W. Bark, C. M. Folkman, C. B. Eom, and V. Chandrasekhar, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 056802 (2011).
- [91] B. Kalisky, J. A. Bert, B. B. Klopfer, C. Bell, H. K. Sato, M. Hosoda, Y. Hikita, H. Y. Hwang, and K. A. Moler, *Nat. Commun.* **3**, 922 (2012).
- [92] J.-S. Lee, Y. W. Xie, H. K. Sato, C. Bell, Y. Hikita, H. Y. Hwang, and C.-C. Kao, *Nat. Mater.* **12**, 703 (2013).
- [93] R. Pentcheva and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **74**, 035112 (2006).
- [94] N. Pavlenko, T. Kopp, E. Y. Tsymbal, G. A. Sawatzky, and J. Mannhart, *Phys. Rev. B* **85**, 020407 (2012).
- [95] H. Wijn, in *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, Vol. 27F3: Perovskites II, Oxides with Corundum, Ilmenite and Amorphous Structures (Springer-Materials - The Landolt-Börnstein Database, 1994).
- [96] F. Schäfers, M. Mertin, and M. Gorgoi, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 123102 (2007).
- [97] M. Sing, G. Berner, K. Goß, A. Müller, A. Ruff, A. Wetscherek, S. Thiel, J. Mannhart, S. A. Pauli, C. W. Schneider, P. R. Willmott, M. Gorgoi, F. Schäfers, and R. Claessen, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 176805 (2009).
- [98] R. Claessen, M. Sing, M. Paul, G. Berner, A. Wetscherek, A. Muller, and W. Drube, *New J. Phys.* **11**, 125007 (2009).
- [99] C. Dallera, L. Duò, L. Braicovich, G. Panaccione, G. Paolicelli, B. Cowie, and J. Zegenhagen, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4532 (2004).
- [100] M. Sacchi, F. Offi, P. Torelli, A. Fondacaro, C. Spezzani, M. Cautero, G. Cautero, S. Huotari, M. Grioni, R. Delaunay, M. Fabrizioli, G. Vankó, G. Monaco, G. Paolicelli, G. Stefani, and G. Panaccione, *Phys. Rev. B* **71**, 155117 (2005).

-
- [101] H. Wadati, Y. Hotta, A. Fujimori, T. Susaki, H. Y. Hwang, Y. Takata, K. Horiba, M. Matsunami, S. Shin, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, and T. Ishikawa, *Phys. Rev. B* **77**, 045122 (2008).
- [102] S. Thiess, T.-L. Lee, F. Bottin, and J. Zegenhagen, *Solid State Commun.* **150**, 553 (2010).
- [103] C. Ulrich, G. Ghiringhelli, A. Piazzalunga, L. Braicovich, N. B. Brookes, H. Roth, T. Lorenz, and B. Keimer, *Phys. Rev. B* **77**, 113102 (2008).
- [104] T. Higuchi, T. Tsukamoto, M. Watanabe, M. M. Grush, T. A. Callcott, R. C. Perera, D. L. Ederer, Y. Tokura, Y. Harada, Y. Tezuka, and S. Shin, *Phys. Rev. B* **60**, 7711 (1999).
- [105] G. Berner, S. Glawion, J. Walde, F. Pfaff, H. Hollmark, L.-C. Duda, S. Paetel, C. Richter, J. Mannhart, M. Sing, and R. Claessen, *Phys. Rev. B* **82**, 241405 (2010).
- [106] J. Nordgren and R. Nyholm, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **246**, 242 (1986).
- [107] M. Salluzzo, J. C. Cezar, N. B. Brookes, V. Bisogni, G. M. D. Luca, C. Richter, S. Thiel, J. Mannhart, M. Huijben, A. Brinkman, G. Rijnders, and G. Ghiringhelli, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 166804 (2009).
- [108] D. A. Muller, N. Nakagawa, A. Ohtomo, J. L. Grazul, and H. Y. Hwang, *Nature* **430**, 657 (2004).
- [109] J. S. Lee, M. W. Kim, and T. W. Noh, *New J. Phys.* **7**, 147 (2005).
- [110] F. Pfaff, H. Fujiwara, Y. Nishitani, A. Yamasaki, H. Niwa, O. Kirilmaz, A. Sekiyama, J. Miyawaki, Y. Harada, A. Gloskovskii, W. Drube, S. Suga, M. Sing, and R. Claessen, “Interface states in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures as probed by resonant inelastic x-ray scattering,” (2014), unveröffentlicht, in Bearbeitung.
- [111] M. Huijben, G. Rijnders, D. H. A. Blank, S. Bals, S. V. Aert, J. Verbeeck, G. V. Tendeloo, A. Brinkman, and H. Hilgenkamp, *Nature Mater.* **5**, 556 (2006).
- [112] S. Thiel, C. W. Schneider, L. F. Kourkoutis, D. A. Müller, N. Reyren, A. D. Caviglia, S. Gariglio, J.-M. Triscone, and J. Mannhart, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 046809 (2009).
- [113] Y. Xie, Y. Hikita, C. Bell, and H. Y. Hwang, *Nat. Commun.* **2**, 494 (2011).
- [114] P. Scheiderer, *Einfluss von adsorbiertem Wasser auf die oxidische Heterostruktur $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$* , Diplomarbeit, Universität Würzburg, Physikalisches Institut, Lehrstuhl für Experimentelle Physik 4 (2013).

- [115] S. S. A. Seo, Z. Marton, W. S. Choi, G. W. J. Hassink, D. H. A. Blank, H. Y. Hwang, T. W. Noh, T. Egami, and H. N. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 082107 (2009).
- [116] A. Savoia, D. Paparo, P. Perna, Z. Ristic, M. Salluzzo, F. M. Granozio, U. S. di Uccio, C. Richter, S. Thiel, J. Mannhart, and L. Marrucci, *Phys. Rev. B* **80**, 075110 (2009).
- [117] T. Fix, F. Schoofs, J. L. MacManus-Driscoll, and M. G. Blamire, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 166802 (2009).
- [118] W. joon Son, E. Cho, B. Lee, J. Lee, and S. Han, *Phys. Rev. B* **79**, 245411 (2009).
- [119] A. Müller, H. Boschker, F. Pfaff, G. Berner, S. Thiess, W. Drube, G. Koster, G. Rijnders, D. H. A. Blank, M. Sing, and R. Claessen, unveröffentlicht, in *Bearbeitung* (2014).
- [120] T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki, and K. Fueki, *J. Solid State Chem.* **73**, 179 (1988).
- [121] M. Basletic, J.-L. Maurice, C. Carrétéro, G. Herranz, O. Copie, M. Bibes, E. Jacquet, K. Bouzehouane, S. Fusil, and A. Barthélémy, *Nature Mater.* **7**, 621 (2008).
- [122] N. D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966).
- [123] G. Berner, A. Müller, F. Pfaff, J. Walde, C. Richter, J. Mannhart, S. Thiess, A. Gloskovskii, W. Drube, M. Sing, and R. Claessen, *Phys. Rev. B* **88**, 115111 (2013).
- [124] S. Chambers, T. Droubay, T. Kaspar, M. Gutowski, and M. van Schilfgaarde, *Surf. Sci.* **554**, 81 (2004).
- [125] R. Pentcheva and W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 107602 (2009).
- [126] Y. Segal, J. H. Ngai, J. W. Reiner, F. J. Walker, and C. H. Ahn, *Phys. Rev. B* **80**, 241107 (2009).
- [127] M. Takizawa, S. Tsuda, T. Susaki, H. Y. Hwang, and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **84**, 245124 (2011).
- [128] G. Drera, G. Salvinelli, A. Brinkman, M. Huijben, G. Koster, H. Hilgenkamp, G. Rijnders, D. Visentin, and L. Sangaletti, *Phys. Rev. B* **87**, 075435 (2013).
- [129] E. Slooten, Z. Zhong, H. J. A. Molegraaf, P. D. Eerkes, S. de Jong, F. Masee, E. van Heumen, M. K. Kruize, S. Wenderich, J. E. Kleibeuker, M. Gorgoi, H. Hilgenkamp, A. Brinkman, M. Huijben, G. Rijnders, D. H. A. Blank, G. Koster, P. J. Kelly, and M. S. Golden, *Phys. Rev. B* **87**, 085128 (2013).

-
- [130] K. Janicka, J. P. Velev, and E. Y. Tsympal, Phys. Rev. Lett. **102**, 106803 (2009).
- [131] Y. Li, S. N. Phattalung, S. Limpijumnong, J. Kim, and J. Yu, Phys. Rev. B **84**, 245307 (2011).
- [132] U. Treske, N. Heming, M. Knupfer, B. Büchner, A. Koitzsch, E. Di Gennaro, U. Scotti di Uccio, F. Miletto Granozio, and S. Krause, APL Mat. **2**, 012108 (2014).
- [133] A. Sorokine, D. Bocharov, S. Piskunov, and V. Kashcheyevs, Phys. Rev. B **86**, 155410 (2012).
- [134] W. A. Harrison and J. Tersoff, J. Vac. Sci. Technol. B **4**, 1068 (1986).
- [135] L. Esaki, in *Electronic Structure of Semiconductor Heterojunctions*, Perspectives in Condensed Matter Physics, Vol. 1, edited by G. Margaritondo (Springer Netherlands, 1988) pp. 56–69.
- [136] E. A. Kraut, R. W. Grant, J. R. Waldrop, and S. P. Kowalczyk, Phys. Rev. Lett. **44**, 1620 (1980).
- [137] E. A. Kraut, R. W. Grant, J. R. Waldrop, and S. P. Kowalczyk, Phys. Rev. B **28**, 1965 (1983).
- [138] J. Stremper, S. Francoual, D. Reuther, D. K. Shukla, A. Skaugen, H. Schulte-Schrepping, T. Kracht, and H. Franz, J. Synchrotron Radiat. **20** (2013).
- [139] S. A. Chambers, L. Qiao, T. C. Droubay, T. C. Kaspar, B. W. Arey, and P. V. Sushko, Phys. Rev. Lett. **107**, 206802 (2011).
- [140] N. C. Bristowe, P. B. Littlewood, and E. Artacho, Phys. Rev. B **83**, 205405 (2011).
- [141] Z. Zhong, P. X. Xu, and P. J. Kelly, Phys. Rev. B **82**, 165127 (2010).
- [142] C. Cen, S. Thiel, G. Hammerl, C. W. Schneider, K. E. Andersen, C. S. Hellberg, J. Mannhart, and J. Levy, Nature Mater. **7**, 298 (2008).
- [143] G. Singh-Bhalla, C. Bell, J. Ravichandran, W. Siemons, Y. Hikita, S. Salahuddin, A. F. Hebard, H. Y. Hwang, and R. Ramesh, Nat. Phys. **7**, 80 (2011).
- [144] B.-C. Huang, Y.-P. Chiu, P.-C. Huang, W.-C. Wang, V. T. Tra, J.-C. Yang, Q. He, J.-Y. Lin, C.-S. Chang, and Y.-H. Chu, Phys. Rev. Lett. **109**, 246807 (2012).
- [145] R. Arras, V. G. Ruiz, W. E. Pickett, and R. Pentcheva, Phys. Rev. B **85**, 125404 (2012).

- [146] G. Berner, M. Sing, H. Fujiwara, A. Yasui, Y. Saitoh, A. Yamasaki, Y. Nishitani, A. Sekiyama, N. Pavlenko, T. Kopp, C. Richter, J. Mannhart, S. Suga, and R. Claessen, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 247601 (2013).
- [147] S. R. Kasi and M. Liehr, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2095 (1990).
- [148] N. S. McIntyre, R. D. Davidson, T. L. Walzak, R. Williston, M. Westcott, and A. Pekarsky, *J. Vac. Sci. Technol., A* **9**, 1355 (1991).
- [149] P. Helmecke, *Photoelektronenspektroskopie an $LaNiO_3/LaAlO_3$ -Multilagenstrukturen*, Diplomarbeit, Universität Würzburg, Physikalisches Institut, Lehrstuhl für Experimentelle Physik 4 (2011).
- [150] F. Pfaff, “ $LaAlO_3/SrTiO_3$ and $\gamma-Al_2O_3/SrTiO_3$ heterostructures studied by SX-ARPES,” (2014), unveröffentlicht, in Bearbeitung.
- [151] Y. Saitoh, Y. Fukuda, Y. Takeda, H. Yamagami, S. Takahashi, Y. Asano, T. Hara, K. Shirasawa, M. Takeuchi, T. Tanaka, and H. Kitamura, *J. Synchrotron Radiat.* **19**, 388 (2012).
- [152] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [153] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [154] G. Drera, F. Banfi, F. F. Canova, P. Borghetti, L. Sangaletti, F. Bondino, E. Magnano, J. Huijben, M. Huijben, G. Rijnders, D. H. A. Blank, H. Hilgenkamp, and A. Brinkman, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 052907 (2011).
- [155] A. Koitzsch, J. Ocker, M. Knupfer, M. C. Dekker, K. Dörr, B. Büchner, and P. Hoffmann, *Phys. Rev. B* **84**, 245121 (2011).
- [156] T. Higuchi, T. Tsukamoto, N. Sata, M. Ishigame, Y. Tezuka, and S. Shin, *Phys. Rev. B* **57**, 6978 (1998).
- [157] N. Pavlenko, T. Kopp, E. Y. Tsymbal, J. Mannhart, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **86**, 064431 (2012).
- [158] Z. Ristic, R. Di Capua, F. Chiarella, G. M. De Luca, I. Maggio-Aprile, M. Radovic, and M. Salluzzo, *Phys. Rev. B* **86**, 045127 (2012).

-
- [159] Y. Aiura, I. Hase, H. Bando, T. Yasue, T. Saitoh, and D. Dessau, *Surf. Sci.* **515**, 61 (2002).
- [160] Y. Ishida, R. Eguchi, M. Matsunami, K. Horiba, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Senba, H. Ohashi, H. Ohta, and S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 056401 (2008).
- [161] C. Cancellieri, M. L. Reinle-Schmitt, M. Kobayashi, V. N. Strocov, T. Schmitt, P. R. Willmott, S. Gariglio, and J.-M. Triscone, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 137601 (2013).
- [162] J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo, and C. Niedermayer, *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
- [163] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [164] P. Hansmann, A. Toschi, X. Yang, O. K. Andersen, and K. Held, *Phys. Rev. B* **82**, 235123 (2010).
- [165] R. Scherwitzl, P. Zubko, C. Lichtensteiger, and J.-M. Triscone, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 222114 (2009).
- [166] R. Scherwitzl, S. Gariglio, M. Gabay, P. Zubko, M. Gibert, and J.-M. Triscone, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 246403 (2011).
- [167] E. Sakai, M. Tamamitsu, K. Yoshimatsu, S. Okamoto, K. Horiba, M. Oshima, and H. Kumigashira, *Phys. Rev. B* **87**, 075132 (2013).
- [168] H. K. Yoo, S. Ill Hyun, L. Moreschini, Y. J. Chang, D. W. Jeong, C. H. Sohn, Y. S. Kim, H.-D. Kim, A. Bostwick, E. Rotenberg, J. H. Shim, and T. W. Noh, *ArXiv e-prints* **1309.0710** (2013).
- [169] E. Benckiser, M. W. Haverkort, S. Brück, E. Goering, S. Macke, A. Frañó, X. Yang, O. K. Andersen, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, A. V. Boris, I. Zegkinoglou, P. Wochner, H.-J. Kim, V. Hinkov, and B. Keimer, *Nature Mater.* **10**, 189 (2011).
- [170] J. Chakhalian, J. M. Rondinelli, J. Liu, B. A. Gray, M. Kareev, E. J. Moon, N. Prasai, J. L. Cohn, M. Varela, I. C. Tung, M. J. Bedzyk, S. G. Altendorf, F. Strigari, B. Dabrowski, L. H. Tjeng, P. J. Ryan, and J. W. Freeland, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 116805 (2011).
- [171] A. M. Kaiser, A. X. Gray, G. Conti, J. Son, A. Greer, A. Perona, A. Rattanachata, A. Y. Saw, A. Bostwick, S. Yang, S.-H. Yang, E. M. Gullikson, J. B. Kortright, S. Stemmer, and C. S. Fadley, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 116402 (2011).
- [172] A. X. Gray, A. Janotti, J. Son, J. M. LeBeau, S. Ueda, Y. Yamashita, K. Kobayashi, A. M. Kaiser, R. Sutarto, H. Wadati, G. A. Sawatzky, C. G. Van de Walle, S. Stemmer, and C. S. Fadley, *Phys. Rev. B* **84**, 075104 (2011).

- [173] J. W. Freeland, J. Liu, M. Kareev, B. Gray, J. W. Kim, P. Ryan, R. Pentcheva, and J. Chakhalian, *Europhys. Lett.* **96**, 57004 (2011).
- [174] A. Frano, E. Schierle, M. W. Haverkort, Y. Lu, M. Wu, S. Blanco-Canosa, U. Nwankwo, A. V. Boris, P. Wochner, G. Cristiani, H. U. Habermeier, G. Logvenov, V. Hinkov, E. Benckiser, E. Weschke, and B. Keimer, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 106804 (2013).
- [175] M. Wu, E. Benckiser, M. W. Haverkort, A. Frano, Y. Lu, U. Nwankwo, S. Brück, P. Audehm, E. Goering, S. Macke, V. Hinkov, P. Wochner, G. Cristiani, S. Heinze, G. Logvenov, H.-U. Habermeier, and B. Keimer, *Phys. Rev. B* **88**, 125124 (2013).
- [176] M. J. Han, X. Wang, C. A. Marianetti, and A. J. Millis, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 206804 (2011).
- [177] S. Lee, R. Chen, and L. Balents, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 016405 (2011).
- [178] S. Lee, R. Chen, and L. Balents, *Phys. Rev. B* **84**, 165119 (2011).
- [179] S. J. May, J.-W. Kim, J. M. Rondinelli, E. Karapetrova, N. A. Spaldin, A. Bhattacharya, and P. J. Ryan, *Phys. Rev. B* **82**, 014110 (2010).
- [180] S. J. May, C. R. Smith, J.-W. Kim, E. Karapetrova, A. Bhattacharya, and P. J. Ryan, *Phys. Rev. B* **83**, 153411 (2011).
- [181] D. P. Kumah, A. S. Disa, J. H. Ngai, H. Chen, A. Malashevich, J. W. Reiner, S. Ismail-Beigi, F. J. Walker, and C. H. Ahn, *Adv. Mat.* **26**, 1935 (2014).
- [182] J. Liu, S. Okamoto, M. van Veenendaal, M. Kareev, B. Gray, P. Ryan, J. W. Freeland, and J. Chakhalian, *Phys. Rev. B* **83**, 161102 (2011).
- [183] R. Eguchi, A. Chainani, M. Taguchi, M. Matsunami, Y. Ishida, K. Horiba, Y. Senba, H. Ohashi, and S. Shin, *Phys. Rev. B* **79**, 115122 (2009).
- [184] P. D. C. King, I. H. Wei, F. Y. Nie, M. Uchida, C. Adamo, S. Zhu, X. He, I. Bozovic, D. G. Schlom, and M. K. Shen, *Nat. Nanotech.* **9**, 443 (2014).
- [185] G. Berner, M. Sing, F. Pfaff, E. Benckiser, M. Wu, G. Cristiani, G. Logvenov, H.-U. Habermeier, M. Kobayashi, V. N. Strocov, T. Schmitt, H. Fujiwara, S. Suga, A. Sekiyama, B. Keimer, and R. Claessen, *Phys. Rev. B* **92**, 125130 (2015).
- [186] J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, P. Lacorre, and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **46**, 4414 (1992).
- [187] A. Frano, E. Benckiser, Y. Lu, M. Wu, M. Castro-Colin, M. Reehuis, A. V. Boris, E. Detemple, W. Sigle, P. van Aken, G. Cristiani, G. Logvenov, H.-U. Habermeier, P. Wochner, B. Keimer, and V. Hinkov, *Adv. Mat.* **26**, 258 (2014).

-
- [188] V. N. Strocov, T. Schmitt, U. Flechsig, T. Schmidt, A. Imhof, Q. Chen, J. Raabe, R. Betemps, D. Zimoch, J. Krempasky, X. Wang, M. Grioni, A. Piazzalunga, and L. Patthey, *J. Synchrotron Rad.* **17**, 631 (2010).
- [189] V. N. Strocov, X. Wang, M. Shi, M. Kobayashi, J. Krempasky, C. Hess, T. Schmitt, and L. Patthey, *J. Synchrotron Rad.* **21**, 32 (2014).
- [190] K. Horiba, R. Eguchi, M. Taguchi, A. Chainani, A. Kikkawa, Y. Senba, H. Ohashi, and S. Shin, *Phys. Rev. B* **76**, 155104 (2007).
- [191] N. Hamada, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1157 (1993).
- [192] D. S. Dessau, T. Saitoh, C.-H. Park, Z.-X. Shen, P. Vaillella, N. Hamada, Y. Moritomo, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 192 (1998).
- [193] D. Schrupp, M. Sing, M. Tsunekawa, H. Fujiwara, S. Kasai, A. Sekiyama, S. Suga, T. Muro, V. A. M. Brabers, and R. Claessen, *Europhys. Lett.* **70**, 789 (2005).
- [194] C. S. Fadley, *Phys. Scr.* **1987**, 39 (1987).
- [195] A. X. Gray, J. Minar, L. Plucinski, M. Huijben, A. Bostwick, E. Rotenberg, S.-H. Yang, J. Braun, A. Winkelmann, G. Conti, D. Eiteneer, A. Rattanakata, A. A. Greer, J. Ciston, C. Ophus, G. Rijnders, D. H. A. Blank, D. Doennig, R. Pentcheva, J. B. Kortright, C. M. Schneider, H. Ebert, and C. S. Fadley, *Europhys. Lett.* **104**, 17004 (2013).
- [196] E. J. Moon, J. M. Rondinelli, N. Prasai, B. A. Gray, M. Kareev, J. Chakhalian, and J. L. Cohn, *Phys. Rev. B* **85**, 121106 (2012).

Liste eigener Publikationen

- **G. Berner**, M. Sing, F. Pfaff, E. Benckiser, M. Wu, G. Christiani, G. Logvenov, H.-U. Habermeier, M. Kobayashi, V. N. Strocov, T. Schmitt, H. Fujiwara, S. Suga, A. Sekiyama, B. Keimer, and R. Claessen, *Dimensionality-tuned electronic structure of nickelate superlattices explored by soft-x-ray angle-resolved photoelectron spectroscopy*, Phys. Rev. B **92**, 125130 (2015)
- **G. Berner**, A. Müller, F. Pfaff, J. Walde, C. Richter, J. Mannhart, S. Thiess, A. Gloskovkii, W. Drube, M. Sing und R. Claessen, *Band alignment in LaAlO₃/SrTiO₃ oxide heterostructures inferred from hard x-ray photoelectron spectroscopy*, Phys. Rev. B **88**, 115111 (2013)
- **G. Berner**, M. Sing, H. Fujiwara, A. Yasui, Y. Saitoh, A. Yamasaki, Y. Nishitani, A. Sekiyama, N. Pavlenko, T. Kopp, C. Richter, J. Mannhart, S. Suga und R. Claessen, *Direct k-Space Mapping of the Electronic Structure in an Oxide-Oxide Interface*, Phys. Rev. Lett. **110**, 247601 (2013)
- R. Wallauer, S. Voss, L. Foucar T. Bauer, D. Schneider, J. Titze, B. Ulrich, K. Kreidi, N. Neumann, T. Havermeier, M. Schöffler, T. Jahnke, A. Czasch, L. Schmidt, A. Kanigel, J.C. Campuzano, H. Jeschke, R. Valenti, A. Müller, **G. Berner**, M. Sing, R. Claessen, H. Schmidt-Böcking und R. Dörner, *Momentum spectrometer for electron-electron coincidence studies on superconductors*, Rev. Sci. Instrum. **83**, 103905 (2012)
- S. Glawion, M.W. Haverkoort, **G. Berner**, M. Hoinkis, G. Gavrila, R. Kraus, M. Knupfer, M. Sing und R. Claessen, *Unoccupied electronic structure of TiOCl studied using x-ray absorption near-edge spectroscopy*, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 255602 (2012)
- A. Gloskovskii, G. Stryanyuk, 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)
- A. Müller, A. Ruff, M. Paul, A. Wetscherek, **G. Berner**, U. Bauer, C. Prätorius, K. Fauth, M. Przybyski, M. Gorgoi, M. Sing und R. Claessen, *Fe₃O₄ on ZnO*:

A spectroscopic study of film and interface properties, Thin Solid Films **520**, 368 (2011)

- M. Sing, S. Glawion, M. Schlachter, M. R. Scholz, K. Goss, J. Heidler, **G. Berner** und R. Claessen, *Photoemission of a Doped Mott Insulator: Spectral Weight Transfer and a Qualitative Mott-Hubbard Description*, Phys. Rev. Lett. **106**, 056403 (2011)
- **G. Berner**, S. Glawion, J. Walde, F. Pfaff, H. Hollmark, L.C. Duda, S. Paetel, C. Richter, J. Mannhart, M. Sing und R. Claessen, *LaAlO₃/SrTiO₃ oxide heterostructures studied by resonant inelastic x-ray scattering*, Phys. Rev. B **82**, 241405 (2010)
- R. Claessen, M. Sing, M. Paul, **G. Berner**, A. Wetscherek, A. Müller und W. Drupe, *Hard x-ray photo-electron spectroscopy of oxide hybrid- and heterostructures: a new method for the study of buried interfaces*, New J. Phys. **11**, 125007 (2009)
- M. Paul, A. Müller, A. Ruff, B. Schmid, **G. Berner**, M. Mertin, M. Sing und R. Claessen, *Probing the interface of Fe₃O₄/GaAs thin films by hard x-ray photoelectron spectroscopy*, Phys. Rev. B **79**, 233101 (2009)
- M. Sing, **G. Berner**, K. Goss, A. Müller, A. Ruff, A. Wetscherek, S. Thiel, J. Mannhart, S.A. Pauli, C.W. Schneider, P.R. Willmott, M. Gorgoi, F. Schäfers und R. Claessen, *Profiling the Interface Electron Gas of LaAlO₃/SrTiO₃ Heterostructures with Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **102**, 176805 (2009)

Danksagung

In erster Linie danke ich Herrn Prof. Dr. Claessen für die Möglichkeit, meine Promotion in einem so interessanten Gebiet der Festkörperphysik anzufertigen. Neben den wissenschaftlichen Erfolgen sind für mich besonders die vielen positiven Erfahrungen und Ratschläge in der langjährigen Zusammenarbeit von großer Bedeutung gewesen. Auf diese werde ich in der Zukunft immer zurückgreifen können und so bestärkt ins Berufsleben einsteigen.

Bei Prof. Dr. Bode bedanke ich mich für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Ein ganz großer und persönlicher Dank geht an Dr. Michael Sing, der mir die gesamte Zeit am Lehrstuhl als Betreuer zur Seite stand und nicht nur ein Kollege mit vielen wissenschaftlichen Tipps und Anregungen, sondern ein echter Freund geworden ist. Bei den vielen kürzeren (oder auch mal längeren) Bürogesprächen konnte ich immer was fürs Leben lernen. Natürlich auch nochmal „Vielen Dank“ fürs Korrekturlesen!

Es gibt so viele nette Kollegen und Freunde, die mich während meiner Promotion unterstützt haben, dafür „Vielen herzlichen Dank“. Vor allem danke ich

- allen voran Judith Gabel, ein großes Dankeschön fürs Korrekturlesen,
- den vielen Kollegen, die mit mir auf Messzeit waren, insbesondere Karin Goß, Markus Paul und Andreas Müller für die großartige Hilfe bei den ersten HAXPES-Messungen und Florian Pfaff für die Unterstützung bei den zahlreichen Messzeiten der letzten Jahre
- meinen Diplomanden Andreas Wetscherek für die GIXPES-Messungen, Johannes Walde für die Unterstützung bei den RIXS-Messungen und Patrick Helmecke für die Messungen an den Nickelaten,
- den ehemaligen Doktoranden Benni Schmid, Sebastian Glawion, Sebastian Meyer und Christian Blumenstein für die angenehmen und interessanten Gespräche und Diskussionen, vor allem aber meinem Bürokollegen Andreas Ruff für die vielen witzigen Momente, sowie den aktuellen Jung-Doktoranden Philipp Scheiderer, Michael Zapf, Ozan Kirilmaz und Philipp Schütz für die Unterstützung gerade in den letzten Jahren,
- den Teams vom BESSY, insbesondere Mihaela Gorgoi für die super Unterstützung bei den HAXPES-Messungen,

- den Hamburger Kollegen Andrei Gloskovskii, Sebastian Thiess, Heiko Schulz-Ritter, Frank Okrent und Wolfgang Drube für die Unterstützung bei den zahlreichen HAXPES-Messzeiten sowie beim Aufbau des HAXPES-Analysators bei PETRA III,
- den schwedischen Kollegen Håkan Hollmark, Paw Kristiansen und natürlich Prof. Laurent Duda von der Universität Uppsala für die tolle Unterstützung bei den RIXS-Experimenten,
- den japanischen Kollegen, insbesondere Prof. Suga, der sich sehr für unsere Messzeiten engagierte, ebenso Hidenori Fujiwara und Atsushi Yamasaki für die herzliche Gastfreundlichkeit und stets lustige Zusammenarbeit, und natürlich allen anderen, die mich bei den Messzeiten bei SPring8 unterstützt haben.
- dem Kollegen Dr. „Vlad“ Strocov vom ADRESS-Strahlrohr an der SLS für die erfolgreichen Messzeiten an den Nickelaten, natürlich immer mit dem passenden russischen Humor...,
- den ehemals Augsburger, jetzt Stuttgarter Kollegen vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung mit Stefan Paetel, Christoph Richter, Rainer Jany und vor allem Prof. Mannhart für die Zurverfügungstellung der vielen exzellent präparierten $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Proben,
- den Stuttgarter Kollegen, ebenfalls vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, mit Eva Benckiser, Meng Wu und Prof. Keimer für die Herstellung der $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ -Übergitterstrukturen,
- den Augsburger Kollegen Dr. Natalia Pavlenko und Prof. Thilo Kopp für die Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie,
- den Schweizer Kollegen mit Stephan Pauli und Prof. Wilmott vom Paul-Scherer-Institut, ebenfalls für das Bereitstellen einiger $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Proben,
- zu guter Letzt natürlich der wichtigsten Frau am Lehrstuhl, Moni Seifer, für die viele Hilfe und immerwährende Unterstützung. Vielen Dank an Dich für die wunderschöne Zeit!

Und natürlich danke ich meinen Eltern, die mir auf dem Weg durch das Studium und der Promotion immer den nötigen familiären Halt gaben.

Der wohl wichtigste Dank geht aber an meine Frau Nadine, die mich in jeder Minute meiner Doktorarbeit (und es waren viele Minuten) immer unterstützt hat und mir selbst in den schwierigen Momenten den entscheidenden Rückhalt gab. Abschließend natürlich auch meinem Sohn Kilian, der mir zeigte, dass es neben der Arbeit auch noch Wunder der Natur gibt, die man nicht verstehen muss, sondern nur lieben sollte.

**Quomodo fabula, sic vita non quam diu, sed quam bene acta sit,
refert.**

*Wie beim Theater kommt es auch im Leben nicht darauf an, wie lange es
dauert, sondern wie gut gespielt wird.*