

Spektroskopie und  
hochauflösende Mikroskopie zur  
Analyse der Grenzflächeneigenschaften  
in SrTiO<sub>3</sub>-basierten Heterostrukturen

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



vorgelegt von  
Florian Georg Pfaff  
aus Schweinfurt

Würzburg 2016

Eingereicht am: 28.07.2016

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. R. Claessen

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Geurts

der Dissertation.

Vorsitzende(r): Prof. Dr. J. Erdmenger

1. Prüfer: Apl.-Prof. Dr. M. Sing

2. Prüfer: Prof. Dr. J. Geurts

3. Prüfer: Prof. Dr. G. Sangiovanni

im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 10.02.2017

Doktorurkunde ausgehändigt am:

## Zusammenfassung

In oxidischen Heterostrukturen kann es zur Ausbildung unerwarteter elektronischer und magnetischer Phasen kommen. Ein bekanntes Beispiel ist das Heterostruktursystem  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ , an dessen Grenzfläche ein zweidimensionales Elektronensystem (2DES) entsteht, sofern die  $\text{LaAlO}_3$ -Filmdicke einen kritischen Wert von mindestens vier Einheitszellen aufweist. Ähnliches Verhalten konnte an der Heterostruktur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  beobachtet werden. Die gemessenen Elektronenbeweglichkeiten und Flächenladungsträgerdichten übertreffen hierbei die in  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  um mehr als eine Größenordnung. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung sowie der Analyse dieser beiden Heterostruktursysteme. Die Hauptaspekte sind dabei die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften an der Grenzfläche sowie das Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen.

Im Hinblick auf das Wachstum wird demonstriert, dass die für  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  etablierte Wachstumsroutine der gepulsten Laserablation sowie die zur Überwachung des Schichtwachstums verwendete Methode der Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (RHEED) für das  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Wachstum modifiziert werden müssen. So kann gezeigt werden, dass durch eine geeignete Variation der Wachstumsgeometrie die Resonanz von Oberflächenwellen, welche im Falle des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Wachstums die Beobachtung von RHEED-Oszillationen erschwert, vermieden werden kann und somit auch hier die Überwachung des heteroepitaktischen Schichtwachstums mittels Elektronenbeugung möglich wird.

Für die Ausbildung des 2DES in  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  wird das Szenario der elektronischen Rekonstruktion als mögliche Ursache diskutiert, wonach das divergierende Potential innerhalb des polaren  $\text{LaAlO}_3$ -Films durch einen Ladungstransfer von der Probenoberfläche in die obersten Atomlagen des unpolaren  $\text{SrTiO}_3$ -Substrats kompensiert wird. Zudem sind die Eigenschaften der Heterostruktur von den Wachstumsparametern abhängig. So wird in der vorliegenden Arbeit eine deutliche Zunahme der Ladungsträgerkonzentration und der räumliche Ausdehnung der leitfähigen Schicht insbesondere für Proben, welche bei sehr niedrigen Sauerstoffhintergrunddrücken gewachsen wurden, gezeigt und auf die Erzeugung von Sauerstofffehlstellen innerhalb des Substrats zurückgeführt. Darüber hinaus wird erstmalig die Herstellung atomar scharfer Grenzflächen mit sehr geringer Defektdichte selbst bei sehr niedrigen Wachstumsdrücken belegt und erstmals auch direkt elektronenmikroskopisch nachgewiesen. Es werden allenfalls vernachlässigbare Effekte der Sauerstofffehlstellenkonzentration auf charakteristische, strukturelle Merkmale der Probe beobachtet. Desweiteren zeigt diese Arbeit erstmalig eine von den Wachstumsbedingungen abhängige Gitterverzerrung des Films, was in Übereinstimmung mit Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie einen Hinweis auf ein komplexes Zusammenspiel von elektronischer Rekonstruktion, Sauerstofffehlstellen an der  $\text{LaAlO}_3$ -Oberfläche und einer Verzerrung der Kristallstruktur als Ursache für die Entstehung des 2DES in  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  liefert.

Neben der mikroskopischen Analyse des 2DES in  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  wird die elektro-

---

nische Struktur dieses Systems zudem mithilfe der resonanten inelastischen Röntgenstreuung charakterisiert. Die vorliegende Dissertation zeigt dabei, neben dem Nachweis lokalisierter Ladungsträger vor dem Einsetzen metallischen Verhaltens ab einer kritischen Schichtdicke von vier Einheitszellen, die Existenz eines Raman- und eines fluoreszenzartigen Signals in Abhängigkeit der verwendeten Photonenenergie, was wiederum auf einen unterschiedlichen elektronischen Charakter im Zwischenzustand zurückgeführt werden kann. Gestützt wird diese Interpretation durch vergleichbare Messungen an  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ . In diesem System finden sich zudem ebenfalls Anzeichen lokalisierter Ladungsträger unterhalb der kritischen Schichtdicke für metallisches Verhalten, was ein Hinweis auf einen mit  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  vergleichbaren Grundzustand sein könnte.

Weitere Messungen mithilfe der resonanten Photoelektronenspektroskopie ermöglichen zudem eine direkte Beobachtung und Analyse der Ti  $3d$ -Valenzelektronen. Messungen an  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  und  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  liefern dabei Hinweise auf verschiedene elektronische Ti  $3d$ -artige Zustände. Diese werden zum einen den mobilen Ladungsträgern des 2DES zugeschrieben, zum anderen als lokalisierte Elektronen in der Nähe von Sauerstofffehlstellen identifiziert. Eine Analyse des Resonanzverhaltens sowie der spektralen Form der beobachteten Signale zeigt quantitative Unterschiede, was auf einen unterschiedlichen treibenden Mechanismus in beiden Systemen hindeutet und im Hinblick auf den Einfluss von Sauerstofffehlstellen auf das System diskutiert wird. Zudem zeigen impuls aufgelöste Messungen der Zustände am chemischen Potential eine unterschiedliche Intensitätsverteilung im  $\mathbf{k}$ -Raum. Dies wird im Zusammenhang mit Matrixelementeffekten diskutiert und kann vermutlich auf Photoelektronendiffraktion, bedingt durch die unterschiedliche Kristallstruktur des Filmmaterials, zurückgeführt werden.

# Abstract

Oxide heterostructures can exhibit a variety of unexpected electronic and magnetic phenomena at their interfaces. A prominent example is the interface in  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterostructures where a two-dimensional electron system (2DES) forms if the  $\text{LaAlO}_3$  thickness equals or exceeds a critical thickness of four unit cells. Similar to  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  an interface 2DES above a critical overlayer thickness has been observed in  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ . However, the electron mobility as well as the sheet carrier density exceed those of  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterostructures by more than one order of magnitude. This thesis is concerned with the growth and the characterization of these two types of interface systems with the main focus on the analysis of the physical properties at the interface and the understanding of their leading mechanisms.

In regard to the sample fabrication it is demonstrated in the present thesis that the hitherto established growth routine of  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  by pulsed laser deposition has to be altered and optimized for the growth of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . It is shown that growth monitoring by analyzing reflection high energy electron diffraction (RHEED) intensity oscillations is hindered by the formation of surface wave resonances. In order to avoid this effect, a modified growth geometry has to be used whereby also in this heterostructure systems monitoring of the layer-by-layer growth of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  heterostructures by electron diffraction can be achieved.

A so-called electronic reconstruction is discussed as the possible driving mechanism for the 2DES formation in  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ . In this scenario, the built-up potential within the polar  $\text{LaAlO}_3$  overlayer is compensated by a charge transfer from the sample surface to the top most layers of the non-polar  $\text{SrTiO}_3$  substrate. Furthermore, the properties of these heterostructures strongly depend on the used growth conditions. In the present work, for instance, a significant increase in the charge carrier concentration as well as the 2DES spatial extension can be observed for samples grown at very low oxygen pressures, which is related to the creation of oxygen vacancies in  $\text{SrTiO}_3$  substrate. It is microscopically shown for the first time that sharp interfaces with a very low density of defects can also be grown at very low oxygen partial pressures. In addition, no significant effect of oxygen vacancies on specific structural properties is seen. Furthermore, a detailed analysis of the atomic spacing reveals a lattice distortion within the  $\text{LaAlO}_3$  film which shows a significant dependence on the used growth parameters and, supported by density functional theory, points towards a complex interplay of electronic reconstruction, surface oxygen vacancies and lattice distortions as the driving mechanism for the 2DES formation.

Beside the study of the structural properties of the interface in  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterostructures by means of transmission electron microscopy, the electronic structure of the 2DES is analyzed by resonant inelastic x-ray scattering (RIXS) measurements which show clear indications for localized charge carriers below the critical thickness for conductivity of four unit cells. Moreover, a Raman- and a fluorescence-like signal can be identified by excitation energy dependent RIXS and attributed to the electronic

---

character of the intermediate state. Similar results are obtained on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures which fortifies this interpretation and could be a hint for a similar ground state in both heterostructures and interface magnetism also to be present in this system.

By using resonant photoelectron spectroscopy the Ti 3*d* valence electrons can directly be observed and analyzed. Comparative measurements on LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> indicate the existence of different types of electronic states with Ti 3*d* character in both systems which can be attributed to mobile carriers forming the 2DES and carriers localized in states adjacent to oxygen vacancies. By analyzing the resonance behavior of the electronic states and their relative intensities and spectral shape substantial differences are revealed which point to a different mechanism at play for forming the 2DES in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>. These observations are discussed in terms of the influence of oxygen vacancies on the two interface systems. Additionally, momentum-resolved measurements are performed to resolve the metallic states at the chemical potential and to map out the Fermi surface of LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>. Here, significantly different intensity distributions in  $\mathbf{k}$ -space are observed and discussed with respect to matrix element effects while the results can most likely be ascribed to photoelectron diffraction due to the different crystal structure of the overlayer material.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Wachstums- und Charakterisierungsmethoden</b>	<b>5</b>
2.1	Gepulste Laserablation . . . . .	5
2.1.1	Funktionsprinzip . . . . .	5
2.1.2	Hochenergetische Elektronenbeugung . . . . .	7
2.2	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	9
2.2.1	Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe . . . . .	11
2.2.2	Streukontrast . . . . .	11
2.2.3	Phasenkontrast . . . . .	12
2.2.4	Kontrast in der Rastertransmissionselektronenmikroskopie . . . . .	17
2.2.5	Probenpräparation und verwendete Instrumentierung . . . . .	19
2.3	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	21
2.3.1	Grundlagen . . . . .	22
2.3.2	Theoretische Beschreibung . . . . .	23
2.3.3	Eigenschaften des Photoemissionsspektrums . . . . .	29
2.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .	33
2.5	Resonante Spektroskopiemethoden . . . . .	34
2.5.1	Resonante Photoemission . . . . .	34
2.5.2	Resonante inelastische Röntgenstreuung . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Materialsysteme</b>	<b>39</b>
3.1	Struktur und elektronische Eigenschaften von SrTiO <sub>3</sub> , LaAlO <sub>3</sub> und $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	39
3.2	Das leitfähige Elektronensystem in LaAlO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub> und $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	42
3.2.1	Die polare Diskontinuität als intrinsische Ursache . . . . .	44
3.2.2	Extrinsische Einflüsse . . . . .	47
3.3	Wachstum von LaAlO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub> - und $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub> -Heterostrukturen . . . . .	49
3.3.1	Substratterminierung . . . . .	50
3.3.2	LaAlO <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub> -Wachstum . . . . .	51
3.3.3	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SrTiO <sub>3</sub> -Wachstum . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Elektronenmikroskopische und -spektroskopische Analyse der <i>n</i>-dotierten LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>-Grenzfläche</b>	<b>59</b>
4.1	Probenqualität und Kationeninterdiffusion . . . . .	60
4.2	Ladungsträgerverteilung: Analyse der Ti <i>L</i> -Kante . . . . .	64

4.3	Aberrations-korrigierte Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	68
4.3.1	Strukturanalyse und Gitterverspannungen . . . . .	68
4.3.2	Gitterverzerrungen innerhalb Filmstruktur . . . . .	72
4.4	Sauerstoffoktaeder-Rekonstruktion an der $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Grenzfläche . . . . .	74
4.4.1	Analyse der Oktaederrotation im $\text{LaAlO}_3$ -Film . . . . .	75
4.4.2	Oktaeder-Kopplung und $\text{TiO}_6$ -Verzerrung . . . . .	81
4.5	Zusammenfassung . . . . .	84
<b>5</b>	<b>Resonante inelastische Röntgenstreuung am zweidimensionalen Elektronensystem in <math>\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3</math> und <math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3</math></b>	<b>87</b>
5.1	Experimenteller Aufbau . . . . .	89
5.2	Resonante inelastische Röntgenstreuung an der Ti $L$ -Kante . . . . .	89
5.3	Ladungsträgeranalyse von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen . . . . .	93
5.3.1	Anregungsenergieabhängige Messungen . . . . .	93
5.3.2	Schichtdickenabhängigkeit des Spektrums . . . . .	95
5.3.3	Einfluss der Sauerstoffstöchiometrie . . . . .	99
5.3.4	Diskussion des Ursprungs der beiden spektralen Komponenten . . . . .	103
5.3.5	Zusammenfassung . . . . .	105
5.4	Resonante inelastische Röntgenstreuung an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ . . . . .	105
5.4.1	Raman- und fluoreszenzartiges Signal in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ . . . . .	106
5.4.2	Abhängigkeit des spektralen Gewichts von der Schichtdicke . . . . .	107
5.4.3	Zusammenfassung . . . . .	111
<b>6</b>	<b>Resonante Photoemission an <math>\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3</math> und <math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3</math></b>	<b>113</b>
6.1	Experimentelle Details und Probenpräparation . . . . .	115
6.1.1	Beschreibung des Experiments und Datenaufbereitung . . . . .	115
6.1.2	Probenpräparation . . . . .	117
6.2	Resonanzverhalten in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ . . . . .	122
6.2.1	Analyse der Signale innerhalb der Energielücke . . . . .	124
6.2.2	Diskussion und Vergleich der $\mathbf{k}$ -integrierten-ResPES-Messungen . . . . .	128
6.3	$\mathbf{k}$ -aufgelöste Photoemission der vergrabenen Bandstruktur . . . . .	134
6.3.1	Die Fermi-Flächen von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ . . . . .	135
6.3.2	Winkelaufgelöste Photoemission an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ . . . . .	137
6.3.3	Diskussion der beobachteten Unterschiede . . . . .	139
6.4	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	147
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>149</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>155</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau einer PLD-Anlage und Fotografie eines Plasma- kegels während des PLD-Prozesses . . . . .	6
2.2	Beugungsgeometrie in RHEED und Ewald-Konstruktion . . . . .	8
2.3	Strahlengang eines TEM/STEM und Wechselwirkungsarten der Primärelek- tronen mit der Probe . . . . .	10
2.4	Phasenkontrast-Transferfunktion für unterschiedliche Foki . . . . .	16
2.5	Bildseitiger Strahlengang des STEM . . . . .	18
2.6	Probenpräparation für TEM/STEM . . . . .	20
2.7	Der photoelektrische Effekt . . . . .	22
2.8	Theoretische ARPES-Spektralfunktionen . . . . .	28
2.9	XPS-Übersichtsspektrum und Ti $2p$ -Rumpfniveau . . . . .	30
2.10	Universelle Kurve und Photoionisationswirkungsquerschnitte . . . . .	32
2.11	Tiefenprofilierung mittels PES durch Variation des Emissionswinkels . . .	33
2.12	Prinzip der resonanten Photoemission . . . . .	35
2.13	Feynman-Diagramme zur Beschreibung der Röntgenstreuung . . . . .	37
3.1	Strukturmodell des kubischen Perowskit . . . . .	40
3.2	Aufbau der Spinell-Struktur . . . . .	41
3.3	Ladungsträgerkonzentration in LAO/STO . . . . .	43
3.4	Ladungsträgerkonzentration in GAO/STO . . . . .	44
3.5	Elektronische Rekonstruktion in LAO/STO . . . . .	45
3.6	Bandverlauf nach dem Modell der elektronischen Rekonstruktion . . . . .	46
3.7	Polare Diskontinuität in GAO/STO . . . . .	48
3.8	Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der STO-Oberfläche . . . . .	51
3.9	RHEED-Oszillationen während des LAO-Filmwachstums . . . . .	52
3.10	Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der LAO/STO-Oberfläche . . . . .	54
3.11	Transportmessungen an LAO/STO-Heterostrukturen . . . . .	54
3.12	RHEED: GAO-Wachstum in Standart-Geometrie . . . . .	55
3.13	RHEED-Bilder des STO-Substrats für verschiedene Einfallswinkel . . . . .	56
3.14	RHEED: GAO-Wachstum unter verändertem Einfallswinkel . . . . .	57
3.15	Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der GAO/STO-Oberfläche . . . . .	58
4.1	HAADF-STEM-Aufnahme an LAO/STO-Proben unterschiedlicher Sau- erstoffstöchiometrie . . . . .	61
4.2	stripeSTEM-Messung und Kationeninterdiffusion . . . . .	63

4.3	EELS-Referenzspektren . . . . .	65
4.4	Profilierung des 2DES mittels EELS . . . . .	66
4.5	NCSI-HRTEM-Aufnahme einer LAO/STO-Heterostruktur . . . . .	69
4.6	NCSI-HRTEM-Aufnahmen von LAOSTO-Proben hergestellt unter unterschiedlichen Wachstumsbedingungen . . . . .	70
4.7	Analyse der Gitterkonstanten mittels Fourier-Transformation und -Filterung	71
4.8	Abstand der A- und B-Kationen in Film und Substrat . . . . .	73
4.9	Pseudokubische Projektionen der Kristallstruktur des LAO . . . . .	76
4.10	Position der Sauerstoffatome in Film und Substrat . . . . .	77
4.11	Simulierte Elektronenbeugungsbilder und Konvergente Elektronenbeugung an LAO/STO . . . . .	78
4.12	Domänenstruktur innerhalb des LAO-Films mittels NCSI-HRTEM . . . . .	80
4.13	Sauerstoffoktaeder-Rotation und Kopplung zwischen LAO und STO . . . . .	82
5.1	RIXS/XAS Messgeometrie, XAS-Spektrum einer LAO/STO-Probe . . . . .	89
5.2	RIXS-Prozesse an einem Ti $3d^0$ und $3d^1$ -System . . . . .	91
5.3	RIXS-Übersichtspektren von STO und LAO/STO an der $t_{2g}$ - und $e_g$ -Resonanz, strahlungsinduzierte Sauerstoffdefekte . . . . .	92
5.4	Einfluss der Anregungsenergie auf das RIXS-Spektrum . . . . .	94
5.5	RIXS-Spektren von LAO/STO unterschiedlicher Schichtdicke an der $e_g$ -Resonanz . . . . .	96
5.6	RIXS-Spektren von LAO/STO als Fkt. der Schichtdicke, gemessen 1 eV unterhalb der $e_g$ -Resonanz . . . . .	98
5.7	Einfluss der Sauerstofffehlstellenkonzentration auf das RIXS-Spektrum . . . . .	100
5.8	Ti $2p$ -Spektren und Vergleich des $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ -Verhältnisses mit der RIXS-Intensität . . . . .	102
5.9	Modellerklärung der beiden RIXS-Komponenten . . . . .	104
5.10	RIXS-Spektren von STO-Referenz, GAO/STO und LAO/STO in Abhängigkeit der Photonenenergie . . . . .	106
5.11	RIXS-Spektren von GAO/STO mit unterschiedlicher Schichtdicke an der $e_g$ -Resonanz . . . . .	108
5.12	RIXS-Spektren von GAO/STO als Fkt. Schichtdicke, gemessen 1 eV unterhalb der $e_g$ -Resonanz . . . . .	109
6.1	Modell der Bandanordnung an der GAO/STO-Grenzfläche . . . . .	114
6.2	Messgeometrie für ResPES und SX-ARPES, Beiträge zweiter Ordnung . . . . .	116
6.3	Einfluss der Heiztemperatur auf das Ti $2p$ -Spektrum, C $1s$ -Spektren vor, zwischen und nach zwei Ozonreinigungszyklen . . . . .	119
6.4	XPS und Transportmessungen vor und nach der Ozonbehandlung . . . . .	120
6.5	ResPES an LAO/STO vor und nach der Ozonbehandlung . . . . .	121
6.6	ResPES-Serien von LAO/STO und GAO/STO . . . . .	123
6.7	Modellierung der Valenzbandeinsatzkante in den ResPES-Spektren . . . . .	124

---

6.8	ResPES-Serie des Signals innerhalb der Bandlücke . . . . .	125
6.9	Modellierung der ResPES-Spektren von GAO/STO . . . . .	127
6.10	CIS-Kurven der drei Einzelkomponenten in GAO/STO . . . . .	128
6.11	Modellierung der ResPES-Spektren von LAO/STO . . . . .	129
6.12	CIS-Kurven der beiden Signale in LAO/STO . . . . .	130
6.13	Quantitativer Vergleich: ResPES-Spektren in LAO/STO und GAO/STO	132
6.14	Hall-Messungen an LAO/STO und GAO/STO . . . . .	133
6.15	Fermi-Fläche von LAO/STO und GAO/STO . . . . .	135
6.16	ResPES entlang unterschiedlicher $\mathbf{k}$ -Raum Orientierungen . . . . .	136
6.17	Fermi-Fläche von GAO/STO mit einer Schichtdicke von 2.25 EZ . . . . .	137
6.18	$E(\mathbf{k})$ -Intensitätsverteilungsgraphen und dargestellt als Energieverteilungs- kurven für GAO/STO . . . . .	138
6.19	Atomare Koordination der obersten TiO <sub>2</sub> -Lage in GAO/STO . . . . .	141
6.20	Schematische Darstellung der $3d_{t_{2g}}$ -Orbitale . . . . .	143
6.21	Fermi-Flächen von GAO/STO gemessen mit linear-polarisiertem Licht . .	144
6.22	$E(\mathbf{k})$ -Intensitätsverteilungsgraphen entlang $\Gamma_{00} - X - \Gamma_{01}$ in Abhängigkeit der Polarisation des eingestrahnten Lichts . . . . .	145



# Tabellenverzeichnis

4.1	Modellierung der EELS-Spektren: $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Verhältnis an der Grenzfläche sowie die Ladungsträgerverteilung in das STO Substrat. . . . .	67
4.2	Verschiebung der Sauerstoffatome innerhalb der einzelnen Atomlagen der PO- und LP-Probe bzgl. des B-Kations . . . . .	83
6.1	ADAO der $3d_{t_{2g}}$ -Orbitale . . . . .	143



# 1 Einleitung

Durch die Erfindung der ersten integrierten Schaltung durch Jack Kilby im Jahre 1958 vollzog sich ein Wandel in nahezu allen Bereichen des Lebens, was in Anlehnung an die *industrielle Revolution* des 19. Jahrhunderts auch als *digitale Revolution* bezeichnet wird [1]. Bereits wenige Jahre nach Kilbys bedeutender Erfindung prognostizierte Gordon E. Moore die exponentielle Zunahme der Integrationsdichte in einer Schaltung über die Zeit und sollte damit Recht behalten [2]. So hat sich seit den 1970er Jahren die Anzahl an Transistoren pro Mikrochip alle 12 bis 24 Monate verdoppelt [3]. Dieser Trend, welcher auch als *Moore'sches Gesetz* bezeichnet wird, hat selbst im Jahr 2015, 50 Jahre nach seiner Formulierung, noch Gültigkeit. Allerdings stößt man zunehmend an physikalische Grenzen, welche eine weitere Steigerung der Anzahl integrierter Schaltungen pro Silizium-Wafer beschränken. Neben den steigenden technischen Schwierigkeiten hinsichtlich des fotolithographischen Herstellungsprozesses führt eine weitere Miniaturisierung der Einzelkomponenten in einen Bereich, in welchem nachteilige quantenmechanische Effekte nicht mehr vernachlässigt werden können.

Um den wachsenden Anforderungen nach kleineren Strukturen mit höherer Leistungsfähigkeit und gleichzeitig einem geringeren Stromverbrauch nachzukommen, sind daher neue Chiparchitekturen sowie entsprechende Materialien nötig. Eine vielversprechende Materialklasse bilden hierfür die Übergangsmetalloxide (*transition metal oxides*, TMOs). Im Gegensatz zu Halbleitern, in welchen die Elektronen als unabhängig angenommen werden können, führt in den TMOs die Wechselwirkung der *d*-Elektronen untereinander zu einer Vielzahl unterschiedlicher physikalischer Effekte wie Ferroelektrizität, verschiedenen Arten von Magnetismus sowie korrelations-induzierten Metall-Isolator-Übergängen [4]. Spätestens seit Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung in oxidischen Materialien wie Ba-La-Cu-O [5] wurden im Hinblick auf künftige Anwendungen Wachstumsmethoden zur Herstellung dünner Filme wie die gepulste Laserablation stetig weiterentwickelt, wodurch es mittlerweile möglich ist, homo- und heteroepitaktische Strukturen mit atomar scharfen Grenzflächen und einer niedrigen Defektdichte herzustellen. Dabei kann es an den Grenzflächen zur Entstehung einer frustrierten Geometrie, einem Bruch der Translationssymmetrie, einem Ladungstransfer oder aber aufgrund der Verspannung zwischen Film und Substrat zu einer Beeinflussung/Änderung der Wechselwirkung der *d*-Elektronen untereinander und zur Ausbildung neuer Phasen kommen [4].

Zur Untersuchung und zu einer gezielten Ausnutzung dieser Effekte eignen sich sehr gut die Perowskit-TMOs, welche aufgrund ihrer ähnlichen Gitterkonstante ( $\approx 3.7 \text{ \AA} - 4.2 \text{ \AA}$ ) eine Vielzahl an unterschiedlichen Kombinationsmöglichkeiten von Substrat und

Dünnschicht bieten. Das prototypische System ist hierbei die Heterostruktur  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ , welche in einem wenige Atomlagen dicken  $\text{LaAlO}_3$ -Film auf einem einkristallinen  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat besteht. Während beide Materialien für sich genommen Bandisolatoren mit großen Bandlücken sind, kommt es unter bestimmten Bedingungen zur Ausbildung eines zweidimensionalen Elektronensystems (2DES) an der Grenzfläche [6]. Der Mechanismus, welcher in diesem Fall zur Entstehung des 2DES führt, ist trotz intensiver Studien noch nicht zweifelsfrei geklärt. Neben extrinsischen, von den Wachstumsbedingungen abhängigen Ursachen bietet das Szenario der elektronischen Rekonstruktion eine einfache, anschauliche Erklärung, welche auf die polare Diskontinuität an der Grenzfläche zurückgeführt werden kann. Das sich dadurch aufbauende und mit der Schichtdicke divergierende Potential innerhalb des  $\text{LaAlO}_3$ -Films wird in diesem Modell durch einen Elektronentransfer von der Probenoberfläche an die Grenzfläche kompensiert, wodurch es zur Ausbildung einer leitfähigen Schicht in den obersten Substratlagen kommt [7].

Durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes ist es möglich, das 2DES in  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  von einem isolierenden in einen leitfähigen Zustand zu schalten [8], was diese Heterostruktur zu einem interessanten System für die Oxidelektronik macht. Trotz einer Optimierung der Wachstumsparameter und zahlreicher intensiver Studien zur Analyse möglicher Ursachen ist allerdings die Ladungsträgermobilität mit Höchstwerten von einigen  $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  bei tiefen Temperaturen [9] noch nicht in einem Bereich, um mit Bauelementen basierend auf herkömmlichen, nicht-oxidischen Halbleitern konkurrieren zu können.

Im Jahre 2013 entdecken Chen *et al.* die Ausbildung eines 2DES an der Grenzfläche zwischen einem  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat und dem epitaktisch aufgewachsenen Spinell  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [10]. Während einige Eigenschaften, wie beispielsweise die Existenz einer kritischen Schichtdicke für metallisches Verhalten denen der Perowskit/Perowskit-Heterostruktur  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  ähneln, zeigt dieses Spinell/Perowskit-Heterostruktursystem in einem kleinen Wachstumsparameterraum Ladungsträgerkonzentrationen und -beweglichkeiten, welche um mehr als eine Größenordnung höher liegen und somit einen neuen Weg hin zu oxidischen Bauteilen in der Mikroelektronik ebnen könnten [11]. Die vorliegende Doktorarbeit liefert hierzu auf Basis der Erfahrungen in der Herstellung von  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen einen Einblick in das Wachstum der noch wenig erforschten  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktur, wobei der Fokus auf der Beobachtung des Filmwachstums in Echtzeit mittels der Beugung hochenergetischer Elektronen liegt.

Ein weiterer Teil dieser Dissertation befasst sich mit der systematischen Untersuchung des Einflusses der Wachstumsparameter, insbesondere der Wachstumskinetik, der Oxidation der atomaren Spezies während des Wachstums sowie dem Effekt einer an das Wachstum anschließenden Sauerstoffnachbehandlung auf die kristalline Qualität und die elektronische Struktur von  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen. Hierbei geben die Elektronenmikroskopie und -spektroskopie einen Einblick in extrinsische Einflüsse auf die Struktur der Probe sowie intrinsische Mechanismen in diesem Heterostruktursystem. Darüber hinaus belegen die Messungen die hohe Qualität der Proben, welche zur spektroskopischen Untersuchung weiterer offener Fragen wie der vorherrschenden Ladungs-

---

trägerdichotomie aus lokalisierten und mobilen Ti  $3d$ -Elektronen an der Grenzfläche, oder der elektronischen Struktur von isolierenden und leitfähigen Proben in Abhängigkeit der Schichtdicke in der vorliegenden Doktorarbeit herangezogen werden.

Ein dritter Teil beschäftigt sich schließlich mit der spektroskopischen Analyse der elektronischen Struktur der vergrabenen Grenzfläche in  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ . Mit diesen Messungen soll unter anderem der Frage nach dem Mechanismus, welcher zur Ausbildung einer leitfähigen Schicht führt durch einen detaillierten Vergleich mit dem bereits intensiv studierten System  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  nachgegangen und mögliche Unterschiede aufgezeigt werden. Hierbei liefern zum einen Messungen mittels resonanter inelastischer Röntgenstreuung an beiden Heterostrukturtypen Informationen über die Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit der Schichtdicke sowie die Kristallfeldauspaltung. Darüber hinaus ermöglicht die resonante Photoemission eine direkte Analyse der Ti  $3d$ -Ladungsträger sowie die Messung der Fermi-Flächen beider Systeme. Damit ergibt sich die Möglichkeit eines direkten Vergleichs der Bandstruktur der vergrabenen Grenzflächen.

Die vorliegende Doktorarbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 werden zunächst das Herstellungsverfahren oxidischer Heterostrukturen mittels gepulster Laserablation und die hierfür relevanten technischen Aspekte beschrieben. Anschließend erfolgt eine theoretische Beschreibung der verwendeten Messmethoden, wobei zunächst die Transmissionselektronenmikroskopie eingeführt wird. Darauf folgend wird die Photoelektronenspektroskopie behandelt, ehe die resonante Photoemission und die resonante inelastische Röntgenstreuung erläutert wird. In Kapitel 3 werden die beiden im Rahmen dieser Doktorarbeit untersuchten Systeme  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  und  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  vorgestellt sowie deren Herstellungsprozess näher beschrieben, wobei hier speziell auf die Beugung hochenergetischer Elektronen während des Wachstumsprozesses eingegangen wird. Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Analyse der Kristall- sowie elektronischen Struktur der hergestellten  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen in Abhängigkeit der verwendeten Wachstumsparameter mittels elektronenmikroskopischer und -spektroskopischer Messmethoden. Resultate der Untersuchungen mittels resonanter inelastischer Röntgenstreuung an  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen in Abhängigkeit von Anregungsenergie, Schichtdicke und Sauerstofffehlstellenkonzentration werden in Kapitel 5 diskutiert und mit ersten Messungen an  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  verglichen. In Kapitel 6 werden die spektroskopischen Untersuchungen mittels resonanter Photoemission an  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  diskutiert und mit entsprechenden Messungen und Resultaten an  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  verglichen. Abschließend werden in Kapitel 7 die Ergebnisse dieser Doktorarbeit noch einmal zusammengefasst.



## 2 Wachstums- und Charakterisierungsmethoden

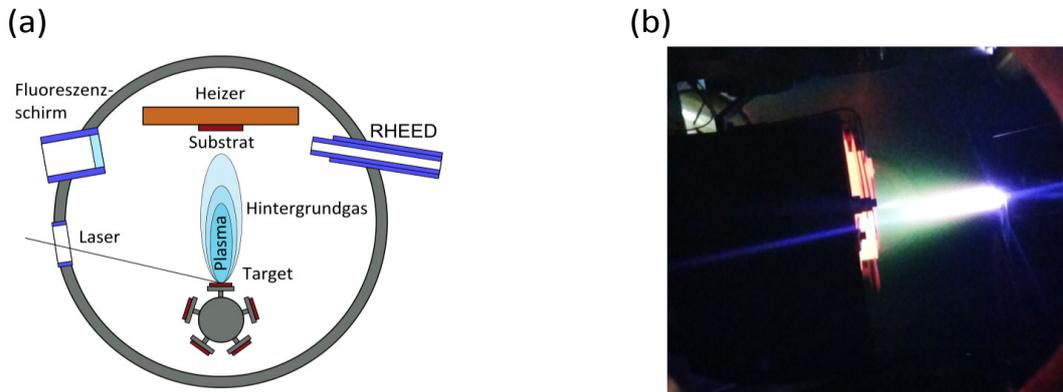
Motiviert durch die Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung in oxidischen Materialien wurden aus der konventionellen Halbleiterphysik bekannte Wachstumsmethoden wie die Molekularstrahlepitaxie und die gepulste Laserablation (*pulsed laser deposition*, PLD) für die Herstellung oxidischer Heterostrukturen und Multilagensysteme stetig weiterentwickelt. Ziel hierbei ist es, im Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften der Probe die Qualität der Grenzflächen zu verbessern und eine Kontrolle des Wachstums auf atomarer Ebene zu ermöglichen. Da alle in dieser Doktorarbeit untersuchten Proben mittels PLD gewachsen wurden, soll im Folgenden nun zunächst das Funktionsprinzip hinter dieser Wachstumsmethode sowie die Beugung hochenergetischer Elektronen, welche zur Beurteilung des Wachstumsprozesses in Echtzeit verwendet wird, erläutert werden. Anschließend wird eine Einführung in die verwendeten experimentellen Untersuchungsmethoden gegeben. Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der zur Untersuchung der strukturellen Eigenschaften verwendeten Transmissionselektronenmikroskopie sowie auf der Photoelektronenspektroskopie. Abschließend wird mit der resonanten inelastischen Röntgenstreuung eine weitere, auf Photonen basierende und zur Photoelektronenspektroskopie komplementäre Messmethode, welche hier zur Analyse der elektronischen Struktur der Proben verwendet wurde, kurz beschrieben.

### 2.1 Gepulste Laserablation

#### 2.1.1 Funktionsprinzip

Der prinzipielle Aufbau einer PLD-Anlage ist in Abb. 2.1 (a) gezeigt. Zum Verdampfen des Ausgangsmaterials (Target) wird ein gepulster, hochintensiver Excimerlaser mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 248 \text{ nm}$  auf das Target fokussiert und dieses mit einer Wiederholrate von typischerweise 1 Hz bei einer Pulsdauer von  $\approx 25 \text{ ns}$  beschossen. Der PLD-Prozess lässt sich dabei im Allgemeinen in drei Phasen unterteilen, wobei die ersten beiden Phasen innerhalb des Zeitraumes des Laserpulses eintreten [12]:

- **Wechselwirkung des Laserlichts mit dem Target:** Die ankommenden Photonen werden vom Target absorbiert, wobei die Anzahl der absorbierten Photonen von der Energiedichte des Laserspots und dem Absorptionskoeffizienten des Targetmaterials abhängt. Es kommt so zu einer Verdampfung der obersten Lagen des Targets.



**Abbildung 2.1:** (a) Schematische Darstellung des Aufbaus einer PLD-Anlage: Der Laserstrahl eines KrF-Excimerlasers mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 248 \text{ nm}$  wird auf die Oberfläche des zu verdampfenden Materials (Target) fokussiert. Hierbei bildet sich senkrecht zur Oberfläche ein Plasma welches sich in Richtung des gegenüberliegenden Substrats ausbreitet. Die so auf dem Substrat ankommenden Teilchen ordnen sich auf der Oberfläche kristallin an und es kommt zum Aufwachsen des Films. (b) Fotografie des Plasmakegels während der Ablation eines polykristallinen Targets (hier  $Sr_2IrO_4$ ).

- **Plasmaformation, Aufheizung, dreidimensionale isotherme Ausbreitung:** Durch das einfallende Laserlicht kommt es zu einer weiteren Aufheizung des verdampften Materials. Dies führt zu einer Erhöhung des Anteils ionisierter Teilchen und zur Entstehung eines Plasmas aus neutralen Atomen, positiv/negativ geladenen Ionen und Elektronen, welches sich senkrecht zur Targetoberfläche in Richtung des Substrats ausbreitet. Abbildung 2.1 (b) zeigt beispielhaft eine Fotografie des Plasmakegels beim Wachstum.
- **Filmwachstum auf dem Substrat:** Die ankommenden Partikel werden zunächst durch van-der-Waals Kräfte schwach an die Oberfläche gebunden. Hierbei findet noch kein Elektronentransfer zwischen den adsorbierten Atomen und dem Substrat statt. Daher ist die Diffusivität auf der Oberfläche sehr hoch, was durch die hohen kinetischen Energien der Teilchen und einer entsprechend hohe Substrattemperatur zudem noch verstärkt wird. Durch Chemisorption kommt es schließlich zur Ausbildung von chemischen Bindungen und letztlich zur Kristallisation und zum Filmwachstum.

Betrachtet man eine Ablation im Vakuum, so kann es, bedingt durch die hohen kinetischen Energien der Teilchen innerhalb des Plasmakegels zu einem Herausschlagen von Substratmaterial sowie einer Interdiffusion zwischen Film- und Substratmaterial kommen [13]. Dies kann durch die Wahl eines geeigneten Hintergrundgases entscheidend beeinflusst werden. Für Oxide ist die Wahl von Sauerstoff als Hintergrundgas naheliegend. Bei genügend hohen Drücken kommt es innerhalb des Plasmas zu Stößen zwischen Teilchen des Targetmaterials und den Sauerstoffatomen, was zu einer partiellen Thermalisierung der Partikel und einer Reduzierung ihrer kinetischen Energie führt. Ein weiterer Vorteil

von Sauerstoff als Prozessgas liegt in einem Ausgleich von Sauerstofffehlstellen innerhalb der gewachsenen Heterostruktur. Zwar liegt das Targetmaterial typischerweise bereits in der gewünschten Stöchiometrie vor, allerdings kann Sauerstoff während des PLD-Prozesses leicht entweichen was durch entsprechende Einstellung des Hintergrunddrucks nachgeregelt werden kann.

## 2.1.2 Hochenergetische Elektronenbeugung

Entsprechend ihrer kinetischen Energie kann Elektronen nach de Broglie die Wellenlänge  $\lambda_{deBroglie}$  zugewiesen werden [14]:\*

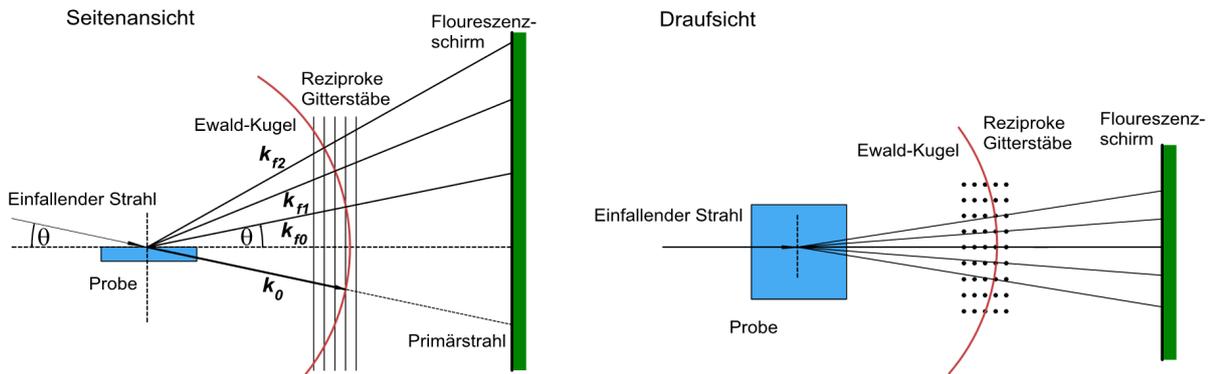
$$\lambda_{deBroglie} = \frac{h}{\sqrt{2 m_e E}}. \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $m_e$  die freie Elektronenmasse und  $E$  die kinetische Energie der Elektronen. Im Falle der hier verwendeten hochenergetischen Elektronenbeugung in Reflexion (*reflexion high-energy electron diffraction*, RHEED) werden Elektronen mit typischen Energien von 30 keV unter einem Winkel von  $1^\circ$  bis  $3^\circ$  auf die Probe beschleunigt [siehe Abb. 2.2], wobei es aufgrund des Wellencharakters der Elektronen zur Beugung am periodischen Kristallgitter kommt. Die hauptsächlich in Vorwärtsrichtung gebeugten Elektronen erzeugen so ein regelmäßiges Interferenzmuster im Halbraum über der Probe. Dieses wird auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet und kann mit einer CCD-Kamera aufgenommen und ausgewertet werden.

Im Rahmen der kinematischen Streutheorie können die Merkmale des Beugungsbildes beschrieben werden [15]. Hierbei regt die einfallende Elektronenwelle die Atome der obersten Atomlagen der Probe zur Emission von Sekundärelektronenwellen an, deren Interferenz auf dem Fluoreszenzschirm schließlich das Beugungsbild ergibt. Unter Vernachlässigung des Anteils inelastisch gestreuter Elektronen, also  $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_f|$ , wobei  $\mathbf{k}_0$  den Wellenvektor der einlaufenden Elektronenwelle und  $\mathbf{k}_f$  den Wellenvektor der Auslaufenden beschreibt, kann diese Beugung mit Hilfe der Ewald-Konstruktion veranschaulicht werden [siehe Abb. 2.2]. Hierbei wird um den Startpunkt von  $\mathbf{k}_0$ , dessen Endpunkt auf einem reziproken Gitterpunkt liegt, eine Kugel mit dem Radius  $|\mathbf{k}_0|$  skizziert. Da aufgrund des kleinen Einfallswinkels bei RHEED die Beugung lediglich am zweidimensionalen Gitter der Oberfläche erfolgt, besteht das reziproke Gitter aus Stäben entlang  $k_z$  im Abstand der Oberflächengitterkonstante. Die Schnittpunkte der Ewaldkugel mit den Gitterstäben des reziproken Gitters ergeben so, aufgrund der Erfüllung der Laue-Bedingung ( $\Delta k = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_f = \mathbf{G}$ ), welche  $\mathbf{k}_0$  mit  $\mathbf{k}_f$  und einem reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  verknüpft, an diesen Punkten die Orte konstruktiver Interferenz.

---

\*Hierbei werden Korrekturen relativistischer Effekte vernachlässigt, welche bei den für diese Methode typischen Energien von 30 keV bei wenigen Prozent liegen.



**Abbildung 2.2:** RHEED-Beugungsgeometrie und Ewald-Konstruktion für die Beugung an einer zwei-dimensionalen Oberfläche: Liegt auf einem Kreis mit dem Radius  $|k_0|$  um den Anfangspunkt des Vektors  $k_0$  ein weiterer Gitterpunkt, so ist die Laue-Bedingung, welche den Wellenvektor der einlaufenden Elektronenwelle  $k_0$  mit dem Wellenvektor der auslaufenden Elektronenwelle  $k_f$  und einem reziproken Gittervektor  $G$  verknüpft, erfüllt und man kann entlang dieser Richtung einen Beugungsreflex beobachten (Abb. in Anlehnung an Ref. [16]).

## RHEED-Oszillationen

Im Falle von Schichtwachstum (Atomlage auf Atomlage) ist die Intensität der Beugungsreflexe periodisch moduliert [17]. Dies kann ausgenutzt werden, um während des Wachstums die Schichtdicke zu überwachen. Eine einfache, anschauliche Erklärung kann über die Oberflächenrauigkeit gegeben werden. Zu Beginn des Wachstums ist die Oberfläche des Substrats atomar glatt, was zu intensiven Beugungsreflexen führt. Während des Wachstums bilden sich Inseln und kleinere Cluster mit der Höhe einer Einheitszelle. Dadurch nimmt die Rauigkeit der Probenoberfläche zu, was zu einer Zunahme von diffuser bzw. einer Abnahme kohärenter Streuung und damit zu einer Abnahme der Reflexintensität führt. Ab halber Bedeckung nimmt die Rauigkeit wieder ab, wodurch die RHEED-Intensität wieder ansteigt und letztlich ein Maximum bei vollständiger Bedeckung erreicht. Für den Fall, dass das Wachstum lagenweise erfolgt, entspricht eine ganze Oszillation dem Aufbringen der kleinsten, ladungsneutralen Einheit des Filmmaterials. Hierbei sei erwähnt, dass diese Einheit nicht zwingendermaßen einer Einheitszelle entsprechen muss [18–20].\*

## Kikuchi-Linien

Neben der oben bereits diskutierten elastischen Streuung wird ein Teil der Elektronen an Plasmonen und Phononen inelastisch gestreut [22]. Dies resultiert in einem vorwärts-

\*Es kann zudem auch zu einer Phasenverschiebung zwischen dem Schichtwachstum und den RHEED-Oszillationen kommen und eine Atomlage im Minimum der RHEED-Intensität abgeschlossen sein [21]. Daher sind zur Verifizierungen der Qualität der Probenoberfläche weitere Messungen mit oberflächensensitiven Messmethoden wie beispielsweise der Rasterkraftmikroskopie oder der Röntgenreflektometrie nötig.

gerichteten diffusen Streukegel mit einem Öffnungswinkel von  $0.1^\circ - 10^\circ$  [17]. Unter bestimmten Winkeln kann nun die Bragg-Bedingung für die Beugung der inelastisch gestreuten Elektronen an den Gitternetzebenen erfüllt sein, wodurch die kontinuierlichen Kikuchi-Linien im Beugungsbild entstehen [23, 24]. Für detailliertere Informationen sei hier auf die Literatur verwiesen [17].

## 2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

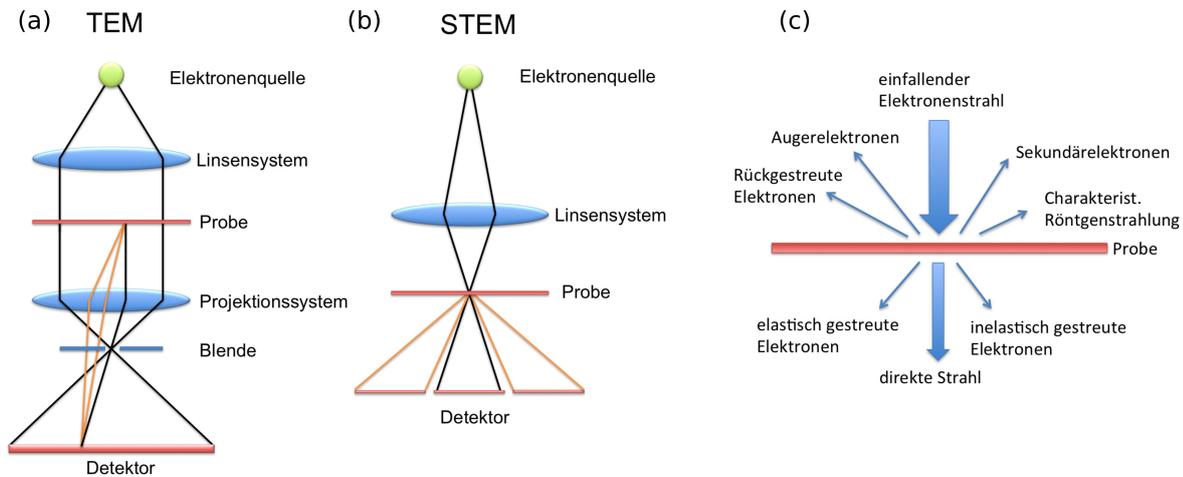
Die enorme Steigerung der Leistungsfähigkeit von Speicherbausteinen und Computerchips basiert auf der Verwendung von Heterostrukturen aus Halbleitern, Oxiden und Metallen mit immer kleineren Schichtdicken bis hinunter in den Bereich weniger Nanometer. Die Kontrolle der Eigenschaften dieser Materialien und deren Grenzflächen ist daher ein zentrales Ziel der modernen Materialwissenschaften. Im Falle von Heterostrukturen spielt insbesondere die Rauigkeit und die Interdiffusion an den Grenzflächen eine maßgebliche Rolle (beispielsweise für die Beweglichkeit der Ladungsträger). Daher ist es notwendig, sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Mikrostruktur mit höchstmöglicher Auflösung zu untersuchen.

Das Auflösungsvermögen eines Mikroskops ist definiert als der minimale Abstand  $\delta$  zweier Punkte, die noch getrennt wahrgenommen werden können. Nach Abbe gilt das folgende Kriterium [25]:

$$\delta_{Abbe} \geq \frac{\lambda}{n \sin \beta}. \quad (2.2)$$

Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Strahlung,  $n$  der Brechungsindex des Mediums und  $\beta$  der halbseitige Öffnungswinkel der vergrößernden Linse. Um demnach eine hohe optische Auflösung zu erhalten, sind kurze Wellenlängen eine entscheidende Voraussetzung. Basierend auf dem bereits erwähnten Welle-Teilchen-Dualismus der Elektronen gelang es M. Knoll und E. Ruska 1932 erstmals die Auflösungsgrenze konventioneller Lichtmikroskope mittels Elektronenmikroskopie zu unterschreiten [26]. Für in der heutigen Elektronenmikroskopie typische Beschleunigungsspannungen von 300 keV erhält man für die Elektronen unter Berücksichtigung relativistischer Korrekturen eine Wellenlänge von  $\lambda = 1.97$  pm, was das Potential dieser Methode aufzeigt [27].

Grundlegend unterscheidet man in der Elektronenmikroskopie zwei Bestrahlungsarten. In einem Transmissionselektronenmikroskop (*transmission electron microscope*, TEM) wird die Probe mit einem parallelen Elektronenstrahl durchleuchtet. Abbildung 2.3 (a) zeigt schematisch den Aufbau eines solchen Mikroskops. Von einer Elektronenquelle ausgehend, werden Elektronen auf eine Energie von bis zu 300 keV beschleunigt und mittels eines Systems aus elektromagnetischen Linsen so geführt, dass die Probe mit einem parallelen Elektronenstrahl beleuchtet wird. Bei der Transmission der Elektronen durch die  $\approx 1 - 100$  nm dicke Probe kommt es zu elastischer und inelastischer Streuung sowohl an den Elektronen als auch am abgeschirmten Potential der Atomkerne, was zu unterschiedlichem Informationsgehalt führt. Für die Bildgebung werden die elastisch gestreuten,



**Abbildung 2.3:** (a) Vereinfachte Darstellung des Strahlengangs in einem Transmissionselektronenmikroskop: Ausgehend von einer Elektronenquelle wird der Elektronenstrahl durch ein Linsensystem geformt, parallelisiert und auf die Probe gerichtet. Mithilfe eines Projektionssystems entsteht so ein vergrößertes Bild auf dem Detektor. Zusätzlich kann mittels einer Blende zwischen verschiedenen Kontrastarten variiert werden. (b) Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem Rastertransmissionselektronenmikroskop: Ausgehend von einer Elektronenquelle wird ein Elektronenstrahl mithilfe eines Linsensystems auf die Probe fokussiert. Durch in das Linsensystem integrierte Ablenkspulen wird die Probe abgerastert und sekundärseitig die Elektronenintensität (direkt transmittiert oder gestreut) in Abhängigkeit der Ortskoordinate des Primärstrahls detektiert. (c) Wechselwirkungsarten der Primärelektronen mit der Probe. Je nach Art der Wechselwirkung liefern die jeweiligen Signale unterschiedlichen Informationen über die Eigenschaften der Probe.

transmittierten Elektronen refokussiert und es entsteht durch Interferenz zwischen dem direkten Strahl und den gestreuten Elektronen ein vergrößertes Zwischenbild, welches mittels eines Projektionssystems weiter vergrößert werden kann.

Im Unterschied zum TEM wird in einem Rastertransmissionselektronenmikroskop (*scanning transmission electron microscope*, STEM) mithilfe einer Serie elektromagnetischer Linsen ein Elektronenstrahl auf die Probe fokussiert und dieser unter Verwendung von in das Linsensystem integrierte Ablenkspulen über die Probe gerastert. Eine schematische Darstellung des Strahlengangs eines STEM ist in Abb. 2.3 (b) gezeigt. Sekundärseitig stehen mehrere Signale zur Verfügung, deren Intensität aufgetragen als Funktion der Position des Elektronenstrahls ein vergrößertes Bild der Probe wiedergeben. Im Folgenden werden zunächst die verschiedenen Arten der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe diskutiert, bevor im Detail auf die unterschiedlichen Kontrastmechanismen und die im Rahmen dieser Dissertation verwendeten Messmodi eingegangen wird. Abschließend erfolgt eine Beschreibung der Probenpräparation sowie der verwendeten Instrumentierung. Für eine detaillierte Beschreibung sei hier auf Ref. [27], [28] und [29] verwiesen.

### 2.2.1 Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe

Die Wechselwirkung des einfallenden Elektronenstrahls mit der Probe lässt sich in primärseitige und sekundärseitige Signale unterteilen, welche in Abb. 2.3 (c) dargestellt sind. Die erste Kategorie beinhaltet rückgestreute Elektronen des direkten Strahls, welche elastisch in der Probe gestreut wurden. Da der Streuquerschnitt direkt von der Ordnungszahl des streuenden Atoms abhängt, lassen sich aus diesem Signal orts aufgelöste Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe gewinnen. Neben der direkten Reflexion der einfallenden Elektronen kommt es zudem zu einem Energieübertrag auf die stark gebundenen, kernnahen Elektronen der Atome. Hierbei treten diverse Sekundärprozesse auf, wie beispielsweise das Auslösen von niederenergetischen Sekundär- und Augerelektronen. Aufgrund ihrer niedrigen Energie kommen diese aus einem oberflächennahen Bereich, weshalb sich hieraus Informationen über die Topographie der Probe ziehen lassen. Des Weiteren kommt es durch Relaxation eines Valenzelektrons in ein durch die Anregung eines Elektrons entstandenes Rumpfloch zur Aussendung elementspezifischer, charakteristischer Röntgenstrahlung. Diese kann energiedispersiv gemessen werden und enthält ebenfalls Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe.

Sekundärseitig unterscheidet man zwischen elastisch und inelastisch gestreuten Elektronen. Elastische Streuung tritt vornehmlich durch Wechselwirkung der einfallenden Elektronen an den Atomkernen auf. Diese ist wiederum abhängig von der Ordnungszahl des streuenden Atoms. Zudem kommt es aufgrund des Wellencharakters der Elektronen und der periodischen Anordnung der Atome in einer kristallinen Probe zu Bragg-Streuung, welche zu charakteristischen Beugungsbildern führt. Im Gegensatz dazu tritt inelastische Streuung aufgrund der Wechselwirkung von einfallender Elektronenwelle und der Elektronenhülle der Atome auf. Hierbei kommt es durch die Anregung von Plasmonen, Phononen oder auch von kernnahen Elektronen in unbesetzte Zustände zu einem je nach Art der Anregung unterschiedlich starken Energieverlust der Primärelektronen, welcher energiedispersiv gemessen werden kann. Dies wird in der Elektronenenergieverlustspektroskopie (*electron energy loss spectroscopy*, EELS) ausgenutzt, um Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe sowie unterschiedliche Valenzustände der Atome zu erhalten.

Für die Abbildung im TEM können verschiedene Kontrastmechanismen genutzt werden. Allgemein unterscheidet man hierbei zwischen Amplitudenkontrast, zu welchem der nachfolgend diskutierte Streukontrast oder auch Massen-Dicken-Kontrast zählt, sowie dem in der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie ausgenutzten Phasenkontrast.

### 2.2.2 Streukontrast

Beim Passieren des Objektes kommt es zu einer Wechselwirkung der Primärelektronen der Energie  $E_0$  mit den Atomen der Probe. Infolge der Coulomb-Wechselwirkung werden die Elektronen im elektrischen Feld des Kerns abgelenkt („gestreut“), wobei

inelastische Streuung hier vernachlässigt sei. Streuprozesse können dabei mithilfe des differentiellen Wirkungsquerschnitts  $d\sigma_{el}/d\Omega$  beschrieben werden. Dieser gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Elektron aus einem Bündel mit dem Querschnitt  $d\sigma$  (Anteil des Primärstrahls, welcher auf das streuende Atom trifft) unter einem Polarwinkel  $\Theta$  in ein ringförmiges Raumelement  $d\Omega = 2\pi \sin(\Theta)d\Theta$  gestreut wird und kann über den Rutherford-Streuquerschnitt beschrieben werden. Dieser lautet vereinfacht ohne Berücksichtigung relativistischer Effekte [30]:

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{4E_0} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\Theta/2)}. \quad (2.3)$$

Hierbei ist  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $Z$  die Ordnungszahl des streuenden Atoms,  $e$  die Elementarladung und  $E_0$  die Primärelektronenenergie. Die partielle Abschirmung des Kernpotentials durch die Elektronenhülle sei in diesem Fall vernachlässigt. Wie aus Gl. 2.3 ersichtlich, ist der Streuquerschnitt von der Ordnungszahl des streuenden Atoms  $Z$  abhängig, wodurch ein direkter Materialkontrast gegeben ist. Durch eine sekundärseitige Blende (in der bildseitigen Brennebene des Objektivs) können die stärker abgelenkten Elektronen aus dem Strahlengang entfernt werden [siehe Abb. 2.3 (a)]. Die für diese Ablenkung verantwortlichen Objektdetails erscheinen folglich im elektronenmikroskopischen Bild dunkel („Hellfeldabbildung“). Da demnach die Größe dieser Blende die Stärke dieses Streukontrastes bestimmt, wird diese auch als Kontrastblende bezeichnet. Alternativ können auch die weniger streuenden Objektbereiche ausgeblendet werden, wodurch die stärker streuenden Anteile im Bild hell erscheinen („Dunkelfeldabbildung“). Nach dem Bragg’schen Gesetz streuen gleich orientierte Bereiche der Probe die Elektronenwelle äquivalent und es kommt zu konstruktiver Interferenz auf dem Detektor. Werden nur Elektronen detektiert, welche unter einem bestimmten Winkel gestreut werden, so lassen sich durch eine Variation der Orientierung der Probe bzw. des Versatzes der Kontrastblende unterschiedlich orientierte Bereiche einer Probe identifizieren. Dieser Streu- oder auch Beugungskontrast lässt sich somit gezielt ausnutzen, um Defekte innerhalb der Probe sichtbar zu machen. Da der Streukontrast im Rahmen dieser Doktorarbeit nur im STEM-Modus verwendet und im TEM nicht näher betrachtet wurde, sei hier für nähere Informationen auf die Literatur verwiesen [27, 31].

### 2.2.3 Phasenkontrast

Ein weiterer Kontrastmechanismus ist unter Berücksichtigung des Wellencharakters der Elektronen zu verstehen. Durch die Verteilung der abgeschirmten elektrostatischen Potentiale der Atomkerne erhält man einen örtlich variierenden Brechungsindex innerhalb der Probe, wodurch es zu einer Phasenverschiebung der transmittierten Elektronenwelle kommt. Dies führt bei der anschließenden Interferenz auf dem Detektor zu einem auswertbaren Bildkontrast, dem sogenannten „*Phasenkontrast*“, welcher im Folgenden beschrieben wird.

Ausgehend von einer monochromatischen Elektronenquelle fällt eine ebene Elektronenwelle mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  in z-Richtung auf die Probe. Die Wellenfunktion  $\Psi_0(\mathbf{r})$  sei hierbei definiert als

$$\Psi_0(\mathbf{r}) = \exp[i k_z z]. \quad (2.4)$$

Bei Transmission durch die Probe erfolgt eine Variation in Amplitude und Phase, wodurch sich eine auslaufende Wellenfunktion zu

$$\Psi_e(\mathbf{r}) = \Psi_0 a(\mathbf{r}) \exp[i \phi(\mathbf{r})] \quad (2.5)$$

ergibt. Dabei beschreibt  $a(\mathbf{r})$  die Absorption innerhalb der Probe und  $\exp[i\phi(\mathbf{r})]$  die durch das innere Potential hervorgerufene Phasenverschiebung. Für sehr dünne Proben gilt die Annahme, dass die Probe als *reines* Phasenobjekt betrachtet werden kann (*phase object approximation*, POA) und damit  $a(\mathbf{r}) = 1$  gilt. Geht man von dieser Näherung und einer perfekten Optik aus, so bewirkt das Projektionssystem des Mikroskops lediglich eine Koordinatentransformation der Wellenfunktion in der Ebene. Da der Detektor die Intensität, also das Betragsquadrat der Wellenfunktion misst, führt dies zu *keinem* verwertbaren Bildkontrast.

Aufgrund der sphärischen Aberration und einer Defokussierung der Objektivlinse ergibt sich eine weitere Phasenverschiebung zwischen den außeraxialen und paraxialen Strahlen deren Interferenz auf dem Detektor den Phasenkontrast in Amplitudenkontrast umwandelt und so zu einer Bildentstehung führt. Auf diesen Mechanismus soll im Folgenden unter Berücksichtigung des Einflusses der unterschiedlichen Linsenfehler näher eingegangen werden. Für eine detailliertere Beschreibung sei bereits hier auf die einschlägige Literatur verwiesen [32–35].

### Sphärische Aberration

Bei der sphärischen Aberration handelt es sich um einen Linsenfehler, bei dem die Brennweite für außeraxiale Strahlen zu der paraxialer Strahlen verschoben ist. Im Falle von magnetischen Linsen ist der sphärische Aberrationskoeffizient  $C_S$  positiv. Dies bedeutet, dass sich der Brennpunkt bei größeren Aperturwinkeln  $\Theta$  zur Linse hin verschiebt. Dies führt zu einem Versatz des Brennpunktes relativ zu der Schnittpunktebene für paraxiale Strahlen, der sog. Gaußschen Bildebene. Insgesamt ergibt sich aus diesem Grund zwischen den Wellenfronten der realen und der idealen aberrationsfreien magnetischen Linse ein Gangunterschied von  $\Delta s$ . Die daraus resultierende Phasenverschiebung ist im Falle der sphärischen Aberration gegeben durch

$$\mathcal{X}_1(\Theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta s(\Theta) = \frac{2\pi}{\lambda} C_S \frac{\Theta^4}{4}. \quad (2.6)$$

Durch eine Variation des elektrischen Stroms durch die Linsenspulen können das Magnetfeld und damit die Fokussierungseigenschaften der Linse geändert werden. So kann

wiederum die Gaußsche Bildebene verschoben werden um der sphärischen Aberration entgegen zu wirken. Diese Defokussierung  $\Delta f$  führt zu einer zusätzlichen Phasenverschiebung zwischen den Teilwellen, welche gegeben ist durch

$$\mathcal{X}_2(\Theta, \Delta f) = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta f \frac{\Theta^2}{2}. \quad (2.7)$$

Zusammengefasst ergibt sich demnach durch sphärische Aberration und Defokussierung eine Phasenverschiebung zwischen direkter und gestreuter Wellenfront von

$$\mathcal{X}(\Theta, \Delta f) = \frac{2\pi}{\lambda} \left( C_S \frac{\Theta^4}{4} + \Delta f \frac{\Theta^2}{2} \right), \quad (2.8)$$

oder ausgedrückt als Funktion der Raumfrequenz  $k$  mit  $k=\Theta/\lambda$

$$\mathcal{X}(k, \Delta f) = \frac{\pi}{2} (C_S \lambda^3 k^4 + 2 \Delta f \lambda k^2). \quad (2.9)$$

### Chromatische Aberration

Die Brennweite einer Elektronenlinse hängt zudem von der Elektronenenergie  $E_0$  und damit von der Wellenlänge der Elektronen ab. Je nach Stärke der relativen Energieabweichung variiert die Lage der Gaußschen Bildebene, was zu einer weiteren Defokussierung führt:

$$\Delta f_C = C_C \frac{\Delta E}{E}. \quad (2.10)$$

Hierbei ist  $C_C$  der chromatische Aberrationskoeffizient. Analog zur sphärischen Aberration führt dies ebenfalls zu einer Phasenverschiebung, die gegeben ist durch

$$\mathcal{X}_C(\Delta E, \Delta f) = -\pi \Delta f_C \lambda \frac{\Delta E}{E} \quad (2.11)$$

und vor allem bei niedrigen Beschleunigungsspannungen nicht vernachlässigt werden kann.

### Die Transferfunktion

Die Beschreibung der Probe erfolgt in der TEM durch die zweidimensionale Wellenfunktion, welche die Probe nach Wechselwirkung mit der einfallenden Elektronenwelle verlässt. Der Einfluss der Komponenten des optischen Systems—im wesentlichen der Objektivlinse— auf die Abbildung wird hierbei durch die sogenannte Transferfunktion berücksichtigt. In diese gehen vornehmlich der Radius der Apertur der Objektivlinse sowie deren sphärische Aberration und der Beitrag der Defokussierung mit ein. Die Apertur kann durch eine Stufenfunktion  $A(k)$  beschrieben werden (1 innerhalb und 0 außerhalb der Aperturöffnung). Daneben bewirken Defokussierung und sphärische Aberration wie oben beschrieben eine Phasenverschiebung der Elektronenwelle. Daraus ergibt sich die

sogenannte Phasenkontrast-Transferfunktion (*phase contrast transfer function*, PCTF)  $T(k)_{phase}$ , welche definiert ist als

$$T(k)_{phase} = A(k) 2\sin\left(\frac{\pi}{2} (C_s \lambda^3 k^4 + 2\Delta f \lambda k^2)\right). \quad (2.12)$$

Ingesamt entsteht das Bild durch eine Faltung des Signals, also der Wellenfunktion nach der Probe, mit der Transferfunktion und lässt sich unter Kenntnis der entsprechenden instrumentellen Parameter berechnen.

Diese Beschreibung ist gültig für eine rein kohärente Abbildung. Hierfür sind ein stabiles Mikroskop sowie eine kohärente Elektronenquelle vorausgesetzt. Neben instrumentellen Faktoren kann auch die Wechselwirkung mit der Probe die Kohärenz zerstören. Dies tritt insbesondere bei sehr dicken Proben auf, wo viele Elektronen unter einem großen Winkel gestreut werden und nicht mehr zur Bildgebung beitragen können. Aus den eben genannten Gründen und der endlichen Dicke der Probe wird in der TEM daher von partieller Kohärenz ausgegangen. Sie beschreibt die Eigenschaft, dass die Phasenbeziehung zwischen zwei Wellen zufällig abweichen kann, wobei diese Abweichungen zu gering sind, um die Kohärenz beider Wellen gänzlich zu zerstören. Man unterscheidet hierbei zwischen partieller räumlicher und zeitlicher Kohärenz, welche beide in die PCTF eingehen.

### Partielle räumliche Kohärenz

Partielle räumliche Kohärenz entsteht aufgrund der endlichen Ausdehnung der Quelle und geht durch einen zusätzlichen exponentiellen Dämpfungsterm in der Transferfunktion mit ein:

$$E_s(k) = \exp\left[-\left(\frac{\pi \alpha}{\lambda}\right) (C_s \lambda^3 k^3 + \Delta f \lambda k)^2\right]. \quad (2.13)$$

Dieser Term hängt neben dem Gradienten der sphärischen Wellenaberrationsfunktion  $\mathcal{X}(k)$  (nach Gl. 2.8) zusätzlich vom Semikonvergenzwinkel  $\alpha$  der von der Quelle emittierten Elektronen ab.

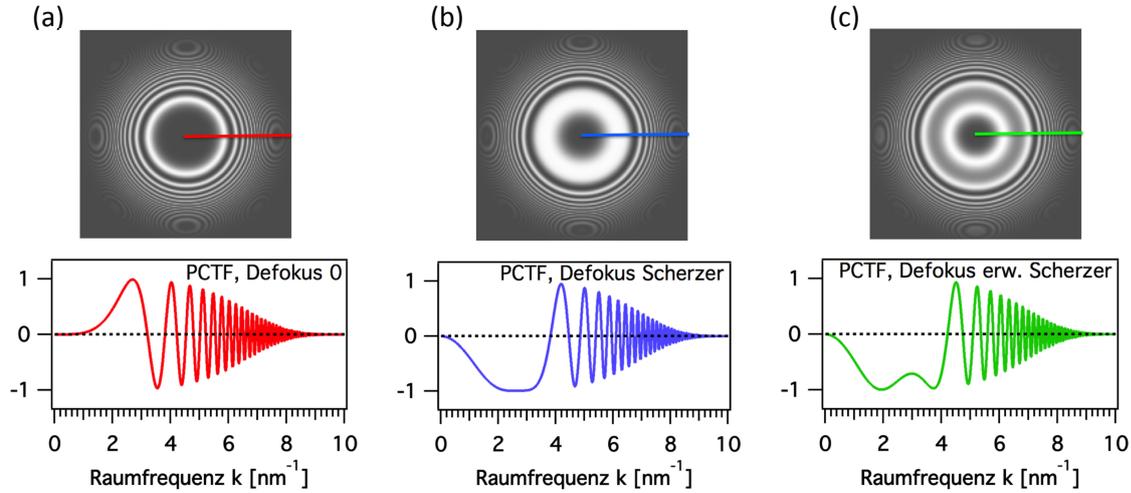
### Partielle zeitliche Kohärenz

Neben der räumlichen Ausdehnung der Quelle, was zu partieller räumlicher Kohärenz führt, zerstört die endliche Energiebreite der Quelle die zeitliche Kohärenz, was durch einen weiteren Dämpfungsterm in der Transferfunktion berücksichtigt wird:

$$E_c(k) = \exp\left[-\frac{1}{2}(\pi \lambda \Delta C_c)^2 k^4\right]. \quad (2.14)$$

Die entscheidende Größe ist hier  $\Delta C_c$ , der sogenannte „*chromatic focal spread*“, welcher wie folgt beschrieben ist:

$$\Delta C_c = C_c \sqrt{\left(\frac{\Delta U}{U}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2}. \quad (2.15)$$



**Abbildung 2.4:** Berechnete PCTFs in 1D- und 2D-Darstellung für unterschiedliche Foki. Für die Berechnung wurde eine Beschleunigungsspannung von 300 keV und eine sphärischen Aberration der Objektivlinse von  $C_s = 1.2 \text{ mm}$  verwendet: (a) zeigt hierbei eine Defokussierung von Null, (b) den Scherzer-Fokus und (c) den erweiterten Scherzer. Die sphärische Aberration wurde hierbei konstant gehalten. Die Berechnung erfolgte mittels CTF Explorer [36].

Hierbei werden Instabilitäten in der Hochspannung der Quelle ( $\frac{\Delta U}{U}$ ) und den Linsenströmen ( $\frac{\Delta I}{I}$ ) berücksichtigt. Des Weiteren geht die Energieverteilung der Primärelektronen  $\Delta E$  mit ein. Bei heutigen Mikroskopen sind diese technischen Einflüsse meist klein gegenüber den grundlegenden physikalischen Effekten, weswegen  $\frac{\Delta U}{U}$  und  $\frac{\Delta I}{I}$  vernachlässigt werden können. Unter Berücksichtigung der verbleibenden Beiträge ergibt sich aus Gl. 2.12, 2.13 und 2.14 die vollständige PCTF zu

$$T(k) = A(k) E_c(k) E_s(k) 2\sin(\mathcal{X}(k)). \quad (2.16)$$

Für die Näherung einer kohärenten Abbildung sind im folgenden drei Beispiele für die PCTF bei konstanter sphärischer Aberration der Objektivlinse diskutiert.

### Scherzer-Fokus

Bei konstanter Defokussierung und konstanter sphärischer Aberration ist der so erzeugte Kontrast von der Strukturgröße bzw. der Raumfrequenz abhängig und wird durch die PCTF nach Gl. 2.16 beschrieben. Wie aus der vorangegangenen Herleitung zu erkennen ist, erhält man für  $\Delta f = 0$  eine oszillierende Funktion, welche den Kontrastwert der Phaseninformation in Abhängigkeit der Raumfrequenz wiedergibt. Beispiele für PCTFs mit unterschiedlicher Defokussierung sowie konstanter sphärischer Aberration sind in Abb. 2.4 gezeigt. Die Beschleunigungsspannung wurde hierbei auf 300 keV und die sphärische Aberration auf  $C_s = 1.2 \text{ mm}$  festgelegt. Zwischen den Übertragungslücken in der Umgebung der Nullstellen werden die Objektdetails abwechselnd mit positivem

und negativem Kontrast übertragen. Der größtmögliche Bereich des Informationsübertrags mit einem gleichmässigen Phasenkontrast ist das sogenannte *Scherzerband*, welches den Bereich vor der ersten Nullstelle der PCTF umfaßt. Der Verlauf dieses Bereichs kann durch eine Änderung der Defokussierung variiert werden und wird für den sogenannten Scherzer-Fokus für gegebene sphärische Aberration und Elektronenwellenlänge maximal. Dieser Wert ist durch nachfolgende Gleichung gegeben und in Abb. 2.4 (b) dargestellt:

$$\Delta f_{\text{Scherzer}} = \sqrt{C_s \lambda}. \quad (2.17)$$

Hierbei zeigt sich neben einer Kontrastumkehr ein im Vergleich zu einer in Abb. 2.4 (a) dargestellten Defokussierung von Null deutlich größeres *Scherzerband*. Ein noch größerer Unterfokus erweitert das Übertragungsband [siehe Abb. 2.4 (c)]. Allerdings tritt dann innerhalb des Scherzerbandes ein Bereich auf, in welchem der Kontrast auf 70% reduziert ist. Dieser Fokus wird als erweiterter Scherzer (*extended Scherzer*, ext. Scherzer) bezeichnet und ist gegeben durch [37, 38]

$$\Delta f_{\text{ext.Scherzer}} = \sqrt{\frac{4}{3} C_s \lambda}. \quad (2.18)$$

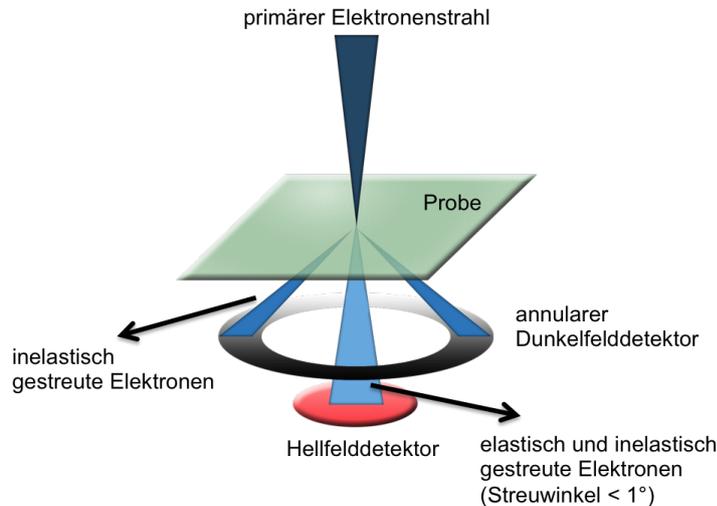
Für gängige Werte ( $\lambda_{300\text{keV}}=1.97\text{ pm}$ ,  $C_s=1.2\text{ mm}$ ) ergibt sich daraus als minimaler Abstand, der noch aufgelöst werden kann,  $r_{\text{ext.Scherzer}}=0.2\text{ nm}$ . Dies ist die sogenannte Punktauflösung, die den interpretierbaren Raumfrequenzbereich definiert, bevor es zu partieller Kontrastumkehr aufgrund der starken Oszillationen in der PCTF kommt.

### Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie — $C_s$ -korrigierter Phasenkontrast

Ende der 90er Jahre wurde gezeigt, dass eine Korrektur der sphärischen Aberration durch den Einbau eines weiteren Linsensegments möglich ist [39, 40]. Durch eine Variation des Stroms in der Objektiv-Korrektor-Linsenkombination lässt sich der Wert der sphärischen Aberration nicht nur zu Null reduzieren, sondern über einen weiten Bereich einstellen, wodurch es möglich ist die Punktauflösung bis zum Informationslimit, also der Raumfrequenz, bei welcher die PCTF auf Null abfällt, auszuweiten. Zudem wurde gezeigt, dass unter Verwendung eines negativen Aberrationskoeffizienten in Kombination mit einem Überfokus der Kontrast zwischen leichten Atomen wie beispielsweise Sauerstoff in der Umgebung stark streuender Atome signifikant erhöht werden kann. So gelang es Jia *et al.* 2003 erstmals Sauerstoffatome in  $\text{SrTiO}_3$  und dem Supraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sichtbar zu machen [41, 42].

#### 2.2.4 Kontrast in der Rastertransmissionselektronenmikroskopie

In einem STEM wird ein Elektronenstrahl, ausgehend von einer Elektronenquelle, auf die Probe fokussiert, und es kommt zu schwacher oder starker Streuung, welche, wie be-



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung des bildseitigen Strahlengangs des STEM zur Hellfeld- und Weitwinkel-Dunkelfeld-Detektion. Während in der Hellfeldabbildung vornehmlich elastisch gestreute Elektronen detektiert werden, nimmt deren Anteil mit zunehmendem Streuwinkel ab. Aufgrund des inkohärenten Charakters der unter einem großen Winkel gestreuten Elektronen bietet die Weitwinkel-Dunkelfeldabbildung daher einen reinen Materialkontrast. Die Detektion erfolgt hier mittels eines annularen Detektors.

reits erwähnt, durch den Rutherford'schen Streuquerschnitt (Gl. 2.3) beschrieben werden kann. Elektronen die unter einem Winkel von weniger als  $1^\circ$  relativ zur optischen Achse gestreut werden, werden hierbei als direkt transmittiert bezeichnet. Analog zur TEM unterscheidet man in der Bildgebung hier zwischen *Hellfeld-* und *Dunkelfeldabbildungen*, abhängig davon, ob direkt transmittierte oder gestreute Elektronen detektiert werden. Zur Veranschaulichung ist der sekundärseitige Strahlengang schematisch in Abb. 2.5 dargestellt. Für die Hellfeldabbildung wird eine Kontrastblende mittig zur optischen Achse in den bildseitigen Strahlengang eingebaut, wodurch nur der direkte Strahl und die sehr wenig gestreuten Elektronen zur Bildgebung beitragen. In der gezeigten Abbildung erfüllt diese Aufgabe der annulare Dunkelfelddetektor. Alternativ kann auch durch eine Variation der Kameralänge (Abstand Probe-Detektor) der Winkelbereich, welcher für die Hellfeldabbildung detektiert wird, eingestellt und so der Kontrast variiert werden. Da bei dieser Methode die stärker gestreuten Elektronen ausgeblendet werden, erscheinen schwach streuende Bereiche der Probe in der Abbildung hell und stark streuende Bereiche dunkel. In der Dunkelfeldabbildung hingegen werden lediglich die stärker gestreuten Elektronen detektiert, was im Vergleich zur Hellfeldabbildung zu einer Kontrastumkehr führt.

Aufgrund des inkohärenten Charakters der stark gestreuten Elektronen mit zunehmenden Streuwinkel, hängt die Intensität hier lediglich von der Ordnungszahl  $Z$  des streuenden Atoms ab (siehe Gl. 2.3). Dies führt somit zu einem reinen Materialkontrast. Die Detektion dieser Elektronen erfolgt mittels eines annularen Detektors, wo-

bei der Streuwinkelbereich, welcher detektiert wird, durch die Kameralänge eingestellt werden kann. Diese Detektionsmethode wird auch als *Weitwinkel-Dunkelfeldabbildung* (*high-angle annular dark field*, HAADF) bezeichnet.

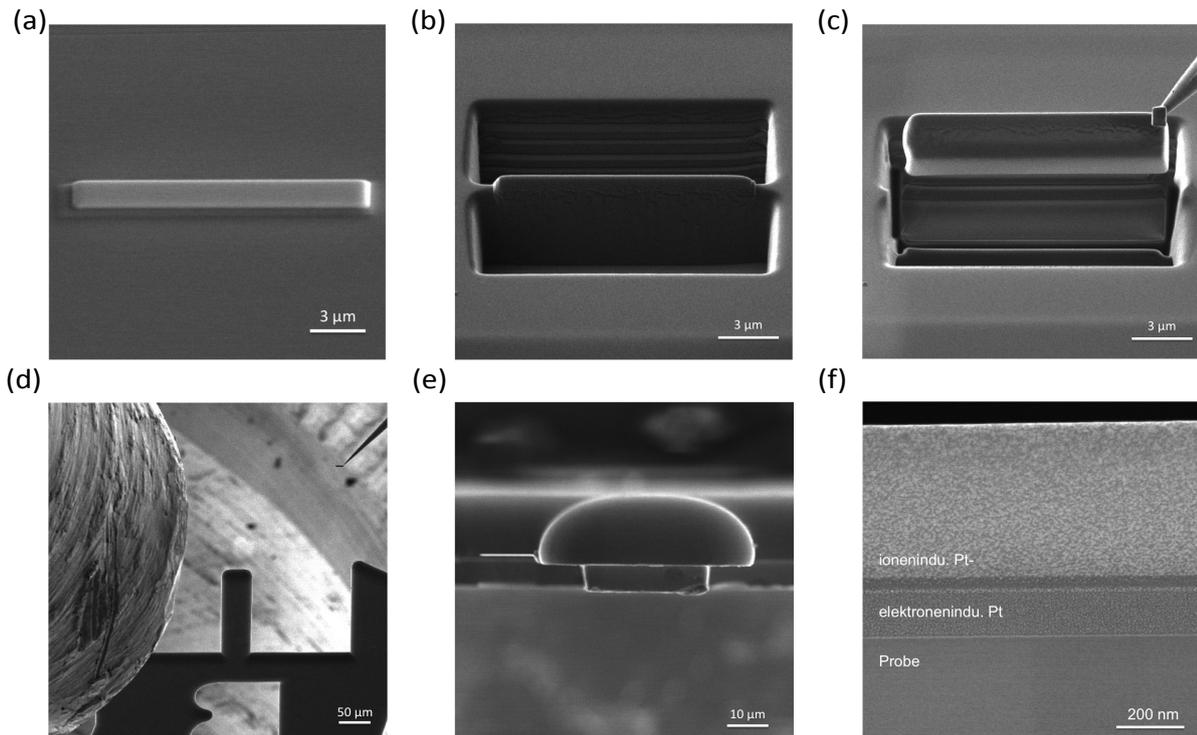
### Elektronenenergieverlustspektroskopie

Die Elektronen des Primärstrahls, welche inelastisch mit der Probe wechselwirken, verlieren dabei die Energie  $\Delta E$ . Durch den Energieübertrag kann es so unter anderem zur Anregung von Valenz- oder Rumpfniveauelektronen in freie Zustände oberhalb der Fermi-Energie kommen. In diesem Fall entspricht  $\Delta E$  der Energiedifferenz zwischen den besetzten Niveaus des Elektrons im angeregten Zustand und dem Grundzustand. Diese Differenz ist elementspezifisch und erlaubt eine Analyse der lokalen chemischen Zusammensetzung der Probe. Da für sehr dünne Proben die Ortsauflösung lediglich vom Durchmesser des Elektronenstrahls abhängt, können somit Probenbereiche unterhalb eines Nanometers untersucht werden. Instrumentelle Voraussetzung ist hierbei ein entsprechendes Spektrometer mit einem Magnetfeld als dispersivem Element zur energetischen Analyse des Spektrums inelastisch gestreuter Primärelektronen nach Transmission durch die Probe [29].

## 2.2.5 Probenpräparation und verwendete Instrumentierung

### Probenpräparation mittels Ionenfeinstrahlanlage

Die Probenpräparation für die TEM ist ein entscheidender Faktor, um verwertbare Aufnahmen machen zu können. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden die Proben ausschließlich mittels einer Kombination aus Rasterelektronenmikroskop und einer Ionenfeinstrahlanlage präpariert. Die genaue Vorgehensweise ist in Abb. 2.6 (a) bis (f) gezeigt. Zunächst wird im ersten Schritt (a) mittels elektronenstrahlinduzierter Deposition ein  $\approx 15 - 20 \mu\text{m}$  langer und  $2 \mu\text{m}$  breiter Platinstreifen mit einer Dicke von einigen 100 nm auf die Probenoberfläche aufgebracht. Neben der Sicherstellung einer guten Kontaktierung der Probe schützt dieser zudem die empfindliche Probenoberfläche vor dem späteren Beschuss mit Gallium (Ga)-Ionen. Anschließend wird die Dicke des Streifens mit ioneninduzierter Platindeposition auf ein bis zwei Mikrometer weiter erhöht. Insbesondere bei Probensystemen wie den hier untersuchten Heterostrukturen, bei denen der zu untersuchende Bereich nur wenige Nanometer unter der Probenoberfläche liegt, ist diese Passivierung von entscheidender Bedeutung. Im darauffolgenden Schritt (b) werden mittels Ga-Ionen ober- und unterhalb des geschützten Probenbereichs mehrere Mikrometer tiefe Gräben freigesputtert. Zudem wird bis auf ein kurzes Verbindungsstück dieses Probenstück vom Rest der Probe gelöst. Anschließend wird eine dünne Wolfram-Nadel bis zum Kontakt an die Probe herangeführt und mittels Platindeposition an dieser befestigt. Nach dem anschließenden Freischneiden der Lamelle (c) kann diese so zum Probenträger transferiert (d) und an diesem erneut mittels Platindeposition befestigt werden



**Abbildung 2.6:** Probenpräparation für TEM/STEM mittels einer Ionenfeinstrahlanlage: (a) Aufbringen eines Platin-Schutzbalkens, (b) Freischneiden der Lamelle, (c) - (e) Transfer der Lamelle zum Probenhalter und Befestigung mittels erneuter Platindeposition. (f) Querschnittsaufnahme der Probe.

(e). Anschließend erfolgt der Freischnitt von der Nadel. Um die Lamelle transparent für Elektronen zu machen, wird das Probenstück durch Ionenbeschuss auf eine Dicke von weniger als 100 nm abgedünnt. Abbildung 2.6 (f) zeigt eine Querschnittsaufnahme einer auf diese Weise präparierten Probe. Die während dieses Ausdünnungsprozesses entstehende amorphe Randschicht, deren Dicke stark von den gewählten Parametern abhängt, wird unmittelbar vor dem Einbau in das Mikroskop in einem abschließenden Polierschritt mit niederenergetischen Ionen unter streifendem Einfall entfernt und so die Restdicke der Probe auf einen Bereich von unter 50 nm reduziert.

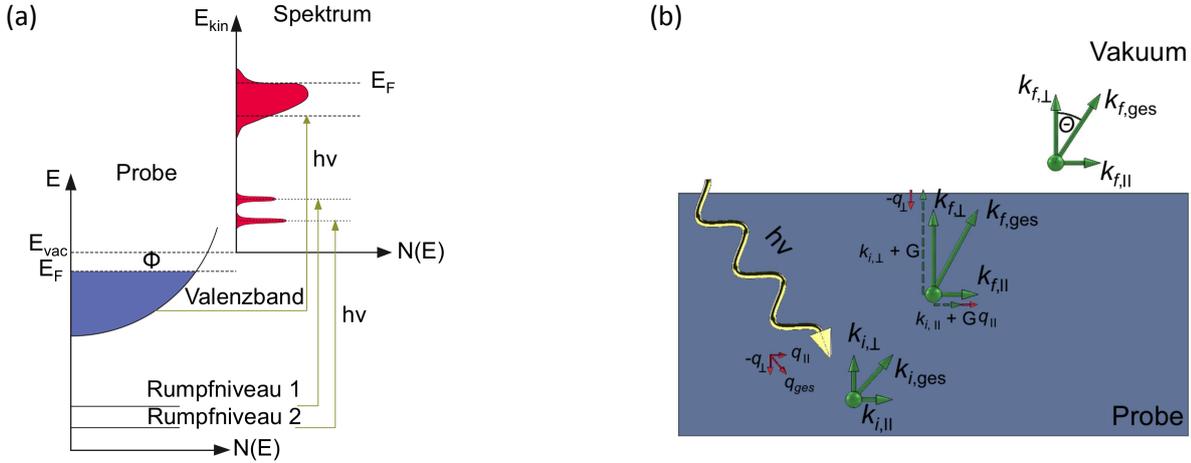
## Instrumentierung

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit erfolgten TEM-Untersuchungen wurden am *Peter Grünberg Institut und Ernst-Ruska-Centrum (ER-C) für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen* am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Hierfür wurden die Proben einem finalen Feinpolitursschritt direkt vor dem Einbau in das Mikroskop unterzogen, um Kontaminationen aufgrund des Transports von Würzburg nach Jülich zu entfernen. Um die Stöchiometrie der Proben zu erhalten, wurde auf eine Reinigung mittels atomaren Sauerstoffs verzichtet. Die HRTEM-Messungen wurden an einem FEI Titan 80 – 300

TEM durchgeführt, das mit einer Linseneinheit zur Korrektur der sphärischen Aberration der Objektivlinse ausgestattet ist. Die Beschleunigungsspannung der Elektronenquelle betrug dabei 300 keV. Durch die Wahl eines negativen sphärischen Aberrationskoeffizienten von  $\approx 12 \mu\text{m}$  und einer leichten Überfokussierung konnte ein bestmöglicher Kontrast aller Atome und eine Punktauflösung von weniger als 0.08 nm erzielt werden. HAADF-STEM Messungen sowie stripeSTEM [43] und konvergente Elektronenbeugung erfolgten an einem FEI Titan 80 – 300 STEM ebenfalls mit einer  $C_s$ -Korrektoreinheit und einer Beschleunigungsspannung von 300 keV. Der innere Detektionswinkel des annularen Dunkelfelddetektors wurde hierbei auf  $\approx 70 \text{ mrad}$  festgelegt. Der halbe Konvergenzwinkel des Elektronenstrahls betrug bei HAADF und stripeSTEM 25 mrad, was in einer Sondengröße von weniger als 0.1 nm resultiert. Im Vergleich dazu wurde eine Spotgröße von 2 – 3 nm unter einem Konvergenzwinkel von 0.5 mrad im Falle der Elektronenbeugung verwendet.

## 2.3 Photoelektronenspektroskopie

Während die Transmissionselektronenmikroskopie detaillierte Informationen über die kristalline Struktur der Probe sowie deren chemische Zusammensetzung liefert, ist mit dieser Technik eine Untersuchung der elektronischen Struktur, wie der besetzten Zustandsdichte und der Banddispersion in der Nähe des chemischen Potentials, nur in einem begrenzten Rahmen möglich. Eine der wichtigsten Methoden zur Analyse der elektronischen Struktur von Festkörpern, Molekülen und Atomen ist die Photoelektronenspektroskopie (PES). Hierbei unterscheidet man grob nach der verwendeten Anregungsenergie. So spricht man bei Photonenenergien von 10 – 200 eV von Vakuumultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (VUV-PES) und bei Energien bis 1500 eV von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (*x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS, bzw. Photoelektronenspektroskopie mit weicher Röntgenstrahlung (*soft-x-ray photoelectron spectroscopy* SXPS)). Bei noch höheren Energien von mehreren 1000 eV spricht man entsprechend der verwendeten harten Röntgenstrahlung von HAXPES (*hard x-ray photoelectron spectroscopy*). Mit der PES ist es möglich, zerstörungsfrei die besetzten elektronischen Zustände zu messen und zudem Aussagen über die chemische Umgebung einzelner Elemente und die Stöchiometrie einer Probe zu machen. Zudem erlaubt eine winkelaufgelöste Messung der Valenzelektronen eine Analyse der Energie-Impuls-Relation  $E(\mathbf{k})$ , also der Bandstruktur der Probe. Hierbei können weitere Informationen beispielsweise über die an der Leitfähigkeit beteiligten Bänder aus der Fermi-Fläche der Probe gewonnen werden [44, 45]. Im nachfolgenden Abschnitt soll nun nach einer kurzen phänomenologischen Beschreibung auf die theoretischen Grundlagen des PES-Prozesses am Beispiel eines nicht-wechselwirkenden Systems eingegangen werden. Zudem wird ein Einblick in den Einfluss von Korrelationseffekten auf die Spektralfunktion gegeben. Abschließend erfolgt eine Erläuterung wichtiger Aspekte der PES, welche für die Auswertung der hier durchgeführten Messungen benötigt wurden.



**Abbildung 2.7:** (a) Beschreibung des Photoemissionsprozesses und Zusammenhang zwischen der Zustandsdichte und dem gemessenen Spektrum bei fester Photonenenergie. Hierbei beschreibt  $\Phi$  die Austrittsarbeit, also den energetischen Abstand zwischen Fermi- und Vakuumniveau. (b) Graphische Darstellung des Prinzips des Drei-Stufen-Modells sowie der Impulserhaltung für jede Stufe des Photoemissionsprozesses (Abb. nach Ref. [45]).

### 2.3.1 Grundlagen

Die Grundlage der PES bildet der 1887 von H. Hertz entdeckte photoelektrische Effekt [46], welcher letztlich durch die von A. Einstein aufgestellte Quantenlichthypothese 1905 erklärt werden konnte [47]. Trifft ein Photon der Energie  $h\nu$  auf einen Festkörper, so kann dieses absorbiert werden, und durch den Energieübertrag ein Elektron aus einem gebundenen Zustand der Probe herausgelöst werden. Bei Kenntnis der verwendeten Photonenenergie  $h\nu$  und unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit  $\Phi$ , also der Energie zwischen Fermi- und Vakuumniveau (i.d.R. wenige eV) lässt sich aus der kinetischen Energie des ausgelösten Photoelektrons ( $E_{kin}$ ) dessen Bindungsenergie  $E_{bin}$  nach folgender fundamentaler Gleichung berechnen:

$$E_{kin} = h\nu - E_{bin} - \Phi. \quad (2.19)$$

Dieser Zusammenhang zwischen dem gemessenen Spektrum und der besetzten Zustandsdichte der Probe ist schematisch in Abb. 2.7 (a) zu sehen. Aufgrund der diskreten Energie der Rumpfniveaus im Festkörper entspricht die Linienform im gemessenen PES-Spektrum einer  $\delta$ -Funktion, welche bedingt durch verschiedene Mechanismen durch Faltung verbreitert ist. So resultiert die endliche Lebensdauer des Rumpflochs im Photoionisationsprozess in einer Lorentzverbreiterung. Zudem führt die endliche Auflösung des Experiments zusätzlich zu einer Gauß-artigen Verbreiterung der spektralen Linienform. Insgesamt entspricht somit die beobachtete Linie im PES-Spektrum einem Voigt-Profil. Außer bei Rumpfniveaulinien von metallischen Proben, welche aufgrund der Wechselwirkung des Rumpflochs mit den Leitungselektronen asymmetrisch zu höherer Bindungsenergie verbreitert sind und durch ein Doniach-Šunjić-Profil beschrieben werden können

[48], reicht zur Analyse der Rumpfniveau-Spektren in der Regel die Annahme eines Voigt-Profiles als spektrale Linienform aus.

Im Folgenden soll ein Überblick über die theoretischen Grundlagen gegeben werden, welche für eine vollständige Beschreibung der elektronischen Struktur auf Basis des PES-Spektrums nötig sind. Inhaltlich folgt der Abschnitt dabei weitestgehend den Referenzen [44], [45] und [49].

### 2.3.2 Theoretische Beschreibung

Die von Einstein aufgestellte Gl. 2.19 beschreibt die Energieerhaltung des PES-Prozesses. Eine genauere quantenmechanische Beschreibung der PES erfolgt oftmals anhand des phänomenologischen Drei-Stufen-Modells, welches schematisch in Abb. 2.7 (b) gezeigt ist.

#### Das Drei-Stufen-Modell

Das Drei-Stufen-Modell unterteilt den eigentlichen kohärenten quantenmechanischen *Ein-Stufen*-Prozess näherungsweise in die folgenden drei einfacheren, nichtkohärente Einzelprozesse (siehe auch Ref. [50] und [51]):

- (1) **Photoabsorption:** Anregung eines gebundenen Elektrons in einen ungebundenen Zustand innerhalb des Festkörpers durch Absorption eines Photons. Dieser Schritt beschreibt die Erzeugung des Photoelektrons,
- (2) **Propagation im Festkörper:** Transport des angeregten Elektrons an die Probenoberfläche,
- (3) **Emission des Elektrons:** Übergang in das Vakuum unter Überwindung des Oberflächenpotentials.

Im Rahmen dieses Modells ist der Photoelektronenstrom/die Photoelektronenintensität als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen im Vakuum ( $E_{kin}$ ) und der Anregungsenergie  $h\nu$  proportional zum Produkt der Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Schritte.

Berücksichtigt man zunächst nur Schritt (1), so ist die Übergangswahrscheinlichkeit für eine optische Dipolanregung in einem  $N$ -Elektronensystem durch Fermis Goldene Regel gegeben:

$$P(E_{kin}, h\nu) \propto \sum_{f,j} |\langle f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_j | i \rangle|^2 \delta(E_f(N) - E_i(N) - h\nu). \quad (2.20)$$

Hierbei wird  $E_{kin}$  durch die Einstellung des Analysators bestimmt. Zudem beschreibt  $|i\rangle$  und  $|f\rangle$  den Anfangs- und Endzustand mit den jeweiligen Energien  $E_i(N)$  und  $E_f(N)$

des  $N$ -Elektronensystems. Das Vektorpotential des einfallenden Lichts wird durch  $\mathbf{A}$  beschrieben.  $\mathbf{p}_j$  entspricht zudem dem Impulsoperator des  $j$ -ten Elektrons. Auf Basis der Annahme, dass die Energie des durch Absorption eines Photons angeregten Elektrons sehr viel größer ist als die des restlichen  $(N-1)$ -Elektronensystems kann eine Wechselwirkung des Photoelektrons mit diesem vernachlässigt werden. Diese Beschreibung ist äquivalent zu der Annahme, dass die Zeitskala, auf welcher die Anregung des Elektrons durch die Elektron-Photon-Wechselwirkung geschieht, sehr viel kürzer ist als die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und somit das Photoelektron instantan erzeugt wird. Diese Näherung wird auch als *sudden approximation* bezeichnet. Unter dieser Näherung ergibt sich die Gesamtenergie des angeregten Endzustands zu:

$$E_f = E_{kin} + \Phi + E_f(N - 1). \quad (2.21)$$

Dieser Zustand wird durch das Produkt der Zustände in den Teilräumen des Photonenfeldes, des Photoelektrons und der verbleibenden  $(N-1)$ -Elektronen ausgedrückt durch

$$|f\rangle = |n_{h\nu} - 1\rangle |E_{kin}\rangle |E_f(N - 1)\rangle, \quad (2.22)$$

wobei hier  $n_{h\nu}$  der Anzahl der ankommenden Photonen mit der Energie  $h\nu$  entspricht. Analog zu dieser Beschreibung lässt sich der Grundzustand durch

$$|i\rangle = |n_{h\nu}\rangle |0_{PE}\rangle |E_i(N)\rangle \quad (2.23)$$

ausdrücken, wobei  $|0_{PE}\rangle$  den Vakuumzustand im Subraum des Photoelektrons beschreibt.

Der Term  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_j$  in Gl. 2.20 enthält bereits den Vernichtungsoperator des Photons. Daher ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung eines Photoelektrons  $P(E_{kin}, h\nu)$  insgesamt folgende Gleichung [45]:

$$\begin{aligned} P(E_{kin}, h\nu) &\propto n_{h\nu} \sum_{f,j} |\langle E_f(N - 1) | \langle E_{kin} | M_{Kj} a_K^\dagger a_j | 0_{PE} \rangle | E_i(N) \rangle|^2 \\ &\quad \times \delta(E_f(N - 1) - E_i(N) + E_{kin} + \Phi - h\nu) \\ &= n_{h\nu} \sum_{f,j} |M_{Kj} \langle E_f(N - 1) | a_j | E_i(N) \rangle|^2 \delta(E_f(N - 1) - E_i(N) + E_{kin} + \Phi - h\nu). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Hierbei entspricht  $M_{Kj}$  dem sogenannten Matrixelement des Ein-Elektron-Photoanregungsprozesses sowie  $a_K^\dagger$  dem Erzeugungsoperator des Photoelektrons und  $a_j$  dem Vernichtungsoperators des  $j$ -ten Elektrons im Festkörper.

In der phänomenologischen Beschreibung des Prozesses durch das Drei-Stufen-Modell kommen diesem Term überlagert die Beiträge von Schritt (2) und (3) hinzu. Diese sind ebenfalls beide nicht vollständig unabhängig von der kinetischen Energie des Photoelektrons sowie der Anregungsenergie. So beeinflussen der Absorptionskoeffizient der Probe für das einfallende Licht sowie die inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen die Prozesse in Stufe (2). Dies führt zur Überlagerung des intrinsischen Spektrums

mit einem inelastischen Untergrund, was durch die Faltung des PES-Spektrums mit einer entsprechenden Verlustfunktion simuliert werden kann. Dieser Punkt wird im anschließenden Abschnitt über die für die Auswertung relevanten Aspekte näher diskutiert. Ebenso ist die Wahrscheinlichkeit des Übertritts des Photoelektrons in das Vakuum in Stufe (3) des Drei-Stufen-Modells, bei dem die Potentialbarriere an der Oberfläche überwunden werden muss, von  $E_{kin}$  abhängig. Dieses Potential wirkt als rücktreibende Kraft und wird im Rahmen der Austrittsarbeit aus dem Festkörper mit berücksichtigt.

### Der Photoemissionsprozess an einem nicht-wechselwirkenden System

Für eine Beschreibung des PES-Prozesses an einem System mit vernachlässigbarer Wechselwirkung der Elektronen untereinander muss die Bindungsenergie des  $j$ -ten Elektrons im Ein-Elektronenbild bekannt sein. Diese ist entsprechend der Differenz der Energie des  $(N-1)$ -Elektronenendzustandes und des  $N$ -Elektronengrundzustandes definiert zu:

$$E_{bin}(j) = E_f(N-1) - E_i(N). \quad (2.25)$$

Im Grundzustand kann die Gesamtenergie des  $N$ -Elektronensystems  $E_i(N)$  wiederum durch die Eielektronenenergie des  $j$ -ten Elektrons  $\epsilon_j$  und der Energie der im System verbleibenden  $(N-1)$ -Elektronen  $E_i(N-1)$  ausgedrückt werden:

$$E_i(N) = \epsilon_j + E_i(N-1). \quad (2.26)$$

Unter der Annahme, dass keine Relaxation des angeregten Zustands durch beispielsweise eine orbitale Umorientierung stattfindet, dass also

$$E_f(N-1) = E_i(N-1) \quad (2.27)$$

gilt und die Elektronenenergie des  $(N-1)$ -Zustands erhalten bleibt, ergibt sich aus Gl. 2.25, 2.26 und 2.27 und unter Berücksichtigung der Energieerhaltung nach Gl. 2.19 das sogenannte *Koopmansche Theorem* [52, 53]

$$E_{bin}(j) = -\epsilon_j. \quad (2.28)$$

Dies besagt, dass mittels PES direkt die Eielektronenenergie  $\epsilon_j < 0$  gemessen werden kann. Entsprechend kann für ein nicht-wechselwirkendes System die Photoemissionsspektralfunktion  $\rho(E_{kin}, h\nu)$  als Funktion der Eielektronenenergien umgeschrieben werden.\* Damit ergibt sich aus Gl. 2.24, 2.26 und 2.27 nachfolgender Zusammenhang:

$$\rho(E_{kin}, h\nu) \propto \sum_{f,j} |M_{K,j} \langle E_f(N-1) | a_j | E_j(N) \rangle|^2 \delta(E_{kin} + \Phi - h\nu - \epsilon_j). \quad (2.29)$$

---

\*Die Photoemissionsspektralfunktion ist die Einteilchenanregungsfunktion, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, ein Elektron mit der Energie  $E$  und dem Impuls  $k_i$  aus dem Festkörper zu entfernen bzw. dem Festkörper hinzuzufügen.

Falls der Term

$$\sum_{f,j} |M_{K,j} \langle E_f(N-1) | a_j | E_j(N) \rangle|^2 \quad (2.30)$$

vernachlässigbar von der Energie und dem angeregten Orbital abhängt, lässt sich die Übergangswahrscheinlichkeit entsprechend umformen zu

$$\rho(E_{kin}, h\nu) = \rho(\omega) = \sum_j \delta(\omega - \epsilon_j) \equiv N(\omega), \quad (2.31)$$

wobei  $\omega = E_{kin} + \Phi - h\nu$  der Einelektronenenergie relativ zum Fermi-niveau ( $\omega < 0$ ) entspricht und damit die besetzten Zustände beschreibt.  $N(\omega)$  entspricht der Zustandsdichte des Systems, womit gezeigt ist, dass mit Photoemission eine direkte Messung der selbigen möglich ist.

In der bisherigen, rein energetischen Betrachtungsweise wurde auf eine Diskussion des Photoelektronenimpulses verzichtet. Diskriminiert man die Elektronen zusätzlich nach ihrem Impuls so erlauben winkelaufgelöste Messungen direkte Aussagen über die Energie-Impuls-Dispersionsrelation der Valenzzustände im Festkörper. Die Impulserhaltung ist in Abb. 2.7 (b) skizziert. Wie hierbei zu sehen ist, setzt sich der Impuls des Photoelektrons  $\mathbf{k}_f$  additiv aus dem Impuls des Elektrons im Grundzustand  $\mathbf{k}_i$ , einem reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  und dem Photonenimpuls  $\mathbf{q}$  zusammen und es ergeben sich für die Impulskomponente parallel und senkrecht zur Oberfläche folgende Zusammenhänge:

$$k_{f,\parallel} = k_{i,\parallel} + G_{\parallel} + q_{\parallel} \quad \text{parallel zur Probenoberfläche} \quad (2.32)$$

$$k_{f,\perp} = k_{i,\perp} + G_{\perp} - q_{\perp} \quad \text{senkrecht zur Probenoberfläche} \quad (2.33)$$

Aufgrund der Brechung der Translationssymmetrie senkrecht zur Oberfläche gilt bedingt durch die zu überwindende Potentialbarriere die Impulserhaltung nicht für die senkrechte Komponente des Photoelektronenimpulses. Dagegen bleibt die Parallelkomponente des Impulses innerhalb des Festkörpers  $K_{f,\parallel}$  erhalten. Da zudem die Photoelektronen im Vakuum als freie Elektronen betrachtet werden können, gilt insgesamt  $K_{f,\parallel} = k_{f,\parallel}$  und  $K_{f,\parallel}$  kann durch eine Messung der kinetischen Energie und des Emissionwinkels  $\theta$  [siehe Abb. 2.7] unter Berücksichtigung der Elektronenmasse  $m$  berechnet werden gemäß

$$k_{f,\parallel} = \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar} \sin\theta - q_{\parallel} - G_{\parallel}. \quad (2.34)$$

Dies macht ARPES vor allem interessant für Studien der Bandstruktur an ein- und zweidimensionalen Elektronensystemen, bei welchen die Abhängigkeit von  $k_{\perp}$  vernachlässigt werden kann.

Zwar ist aufgrund der Brechung der Translationssymmetrie senkrecht zur Probenoberfläche  $k_{\perp}$  nicht erhalten, dennoch kann unter Berücksichtigung des sogenannten inneren Potentials  $V_0$  in der Näherung freier Elektronenendzustände im Festkörper die senkrechte Impulskomponente  $k_{\perp}$  näherungsweise wie folgt bestimmt werden und somit der

gesamten dreidimensionalen  $k$ -Raum analysiert werden. Das innere Potential beschreibt dabei den Abstand der freien Elektronenparabel relativ zum Vakuumniveau.

$$k_{f,\perp} = \frac{\sqrt{2m(E_{kin}\cos^2\theta + V_0)}}{\hbar} + q_{\perp} - G_{\perp}. \quad (2.35)$$

Das ARPES-Spektrum  $I(E_{kin}, h\nu, \theta)$  in Abhängigkeit der Energie-Impuls-Relation  $\epsilon_l(\vec{k}_i)$  für das  $l$ -te Orbital oder Band lässt sich demnach ausdrücken durch:

$$\begin{aligned} I(E_{kin}, h\nu, \theta) &= \sum_l \delta(\omega - \epsilon_l(\vec{k}_i)) \delta\left(k_{i,\parallel} + q_{\parallel} + G_{\parallel} - \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar} \sin\theta\right) \\ &\times \left(\delta(k_{i,\perp} - q_{\perp} + G_{\perp} - \frac{\sqrt{2m(E_{kin}\cos^2\theta + V_0)}}{\hbar})\right) \end{aligned} \quad (2.36)$$

Eine Darstellung der ARPES-Spektralfunktion  $A_l(\mathbf{k}_i, \omega)$  ist zudem unter Ausnutzung der Dirac-Identität mit der Greenschen Funktion für nicht wechselwirkende Systeme für ein Band  $l$  möglich. Es gilt:

$$A_l(\mathbf{k}_i, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_l^0(\mathbf{k}_i, \omega), \quad (2.37)$$

wobei die Greensche Funktion durch

$$G_l^0(\mathbf{k}_i, \omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon_l(\mathbf{k}_i) + i\eta} \quad (2.38)$$

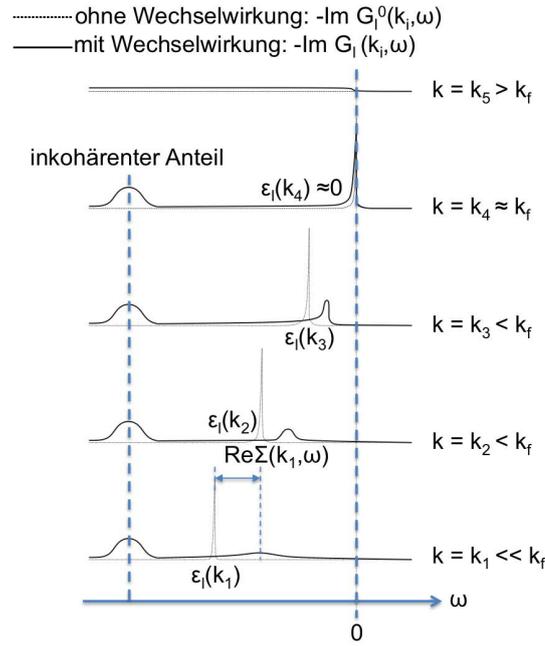
gegeben ist und  $\eta$  für eine positive infinitesimale Zahl steht.

### Photoemission an einem wechselwirkenden Elektronensystem

In einem wechselwirkenden Elektronensystem, in welchem beispielsweise die Coulomb-Abstoßung der Elektronen untereinander nicht mehr vernachlässigbar ist, ist das Koopmansche Theorem definiert nach Gl. 2.28 nicht mehr gültig. In der vorangegangenen Beschreibung muss die in Gl. 2.38 beschriebene Greensche Funktion für ein nicht-wechselwirkendes System in Gl. 2.37 durch die für wechselwirkende Elektronensysteme ersetzt werden. Dies resultiert in folgendem Ausdruck für die ARPES-Spektralfunktion:

$$A_l(\mathbf{k}_i, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_l(\mathbf{k}_i, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{\omega - \epsilon_l(\mathbf{k}_i) - \Sigma(\mathbf{k}_i, \omega)}. \quad (2.39)$$

Dabei entspricht  $\Sigma(\mathbf{k}_i, \omega)$  der sogenannten Selbstenergie. Bei dieser handelt es sich um eine komplexe Funktion, deren Realteil die energetische Abweichung der Quasiteilchenanregung im Spektrum relativ zu der Einteilchen-Anregung im nicht-wechselwirkenden



**Abbildung 2.8:** Theoretische ARPES-Spektralfunktionen für wechselwirkende und nicht-wechselwirkende Elektronensysteme (Abb. in Anlehnung an Ref. [45]).

Bandelektronenbild beschreibt.\* Der Imaginärteil wiederum spiegelt die inverse Lebensdauer des Quasiteilchens wider und führt somit zu einer Verbreiterung des Signals in der Energie in Abhängigkeit des Impulses  $\mathbf{k}_i$ .

Genauer ergibt sich aus Gleichung 2.39 für das Quasiteilchen eine energetische Position im Spektrum  $\omega = \epsilon_i^*$ , wobei  $\epsilon_i^*$  definiert ist als:

$$\epsilon_i^* = \epsilon_i(\mathbf{k}_i) + \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}_i, \epsilon_i^*). \quad (2.40)$$

Ebenso ergibt sich über den Residuensatz ein Ausdruck für das spektrale Gewicht des Quasiteilchens mit

$$z(\epsilon_i^*) = \left[ 1 - \frac{\partial \text{Re}\Sigma(\mathbf{k}_i, \omega)}{\partial \omega} \right]^{-1} < 1. \quad (2.41)$$

Anhand dieser beiden Gleichungen lässt sich erkennen, dass ein Teil  $z(\epsilon_i^*)$  der wechselwirkenden Elektronen am Fermineveau als Quasiteilchensignal im Spektrum auftritt und im Vergleich zum nicht-wechselwirkenden System durch  $\text{Re}\Sigma(\vec{k}_i, \omega)$  verschoben ist. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhaltes sind die theoretischen ARPES-Spektralfunktionen für wechselwirkende und nicht-wechselwirkende Elektronen in Abb. 2.8 schematisch dargestellt (Abb. in Anlehnung an Ref. [45]). Der Anteil inkohärenten spektralen Gewichts ist dabei auf Anregungen innerer Freiheitsgrade (wie z.B. Phononen oder den Einfluss elektronischer Korrelationen) beim Anregungsprozess zurückzuführen.

\*Der  $E(\mathbf{k})$ -Banddispersion im Einteilchenbild des nicht-wechselwirkenden Systems entsprechen die Quasiteilchen-Bänder im wechselwirkenden System.

### Matrixelementeffekte

In der obigen Beschreibung des PES-Prozesses wurden Matrixelementeffekte bislang vernachlässigt. Unter diesem Überbegriff fasst man die folgenden Effekte zusammen, welche einen signifikanten Einfluss auf die Photoelektronenintensität haben können [45]:

- (a) Abhängigkeit des Photoionisationswirkungsquerschnitts von der Art des Orbitals an welchem die Anregung geschieht, sowie der verwendeten Photonenenergie,
- (b) Abhängigkeit der räumlichen Verteilung der Photoelektronen im PES-Spektrum von der verwendeten Polarisation des einfallenden Lichts,
- (c) Variation in der spektralen Linienform durch die Abhängigkeit des angeregten Endzustands von der verwendeten Photonenenergie. Dies ist abhängig von der Abweichung des Endzustands vom Zustand quasi-freier Elektronen,
- (d) Einfluss der räumlichen Anordnung der Atome im Festkörper: Je nach räumlicher Koordination kann es aufgrund der Beugung der Photoelektronen an den benachbarten Atomen zu starken Intensitätsvariationen entlang der verschiedenen Raumrichtungen kommen.

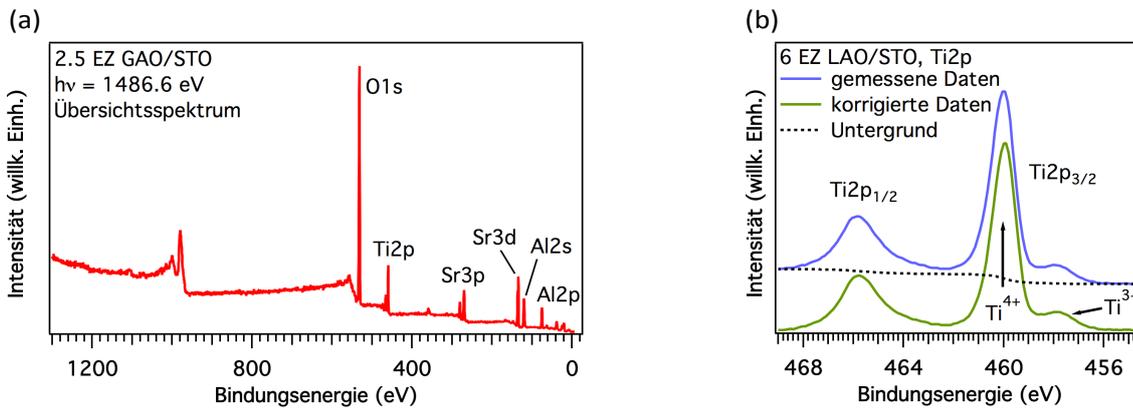
Im Allgemeinen werden unter dem Begriff Matrixelementeffekte meist die Punkte (b) und (c) in der Literatur zusammengefasst und sind häufig bei niederenergetischen ARPES-Experimenten von entscheidender Bedeutung. Durch die Verwendung von linear-polarisiertem Licht lässt sich zudem Effekt (b) ausnutzen, um die unterschiedlichen Beiträge verschiedener Orbitale zum Valenzbandspektrum zu analysieren. Es sei hier erwähnt, dass auch im Falle von unpolarisiertem Licht dieser Effekt aufgrund der Anisotropie des elektrischen Feldes der einfallenden Strahlung nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. So kann in einer Brillouin-Zone (BZ) die erwartete ARPES-Intensität stark reduziert sein, wohingegen sie in der nächsten BZ klar beobachtet werden kann. Dieser Effekt spielt insbesondere bei ARPES-Messungen mit höheren Photonenenergien im weichen Röntgenbereich eine entscheidende Rolle [45].

### 2.3.3 Eigenschaften des Photoemissionsspektrums

Nach der obigen theoretischen Beschreibung des PES-Prozesses sollen im folgenden die Eigenschaften des PES-Spektrums erläutert werden. Hierbei liegt der Fokus auf Effekten und Beiträgen, welche für die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Messungen und deren Auswertung relevant sind.

#### Untergrundkorrektur

Während des Transports der Elektronen vom Ort der Anregung zur Oberfläche des Festkörpers kommt es zur Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe. Hierbei kann



**Abbildung 2.9:** XPS-Spektren gemessen mit einer Photonenenergie von 1486.6 eV: (a) Übersichtsspektrum einer  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>-Probe mit einer  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichtdicke von 2.5 EZ. (b) Ti 2p-Rumpfniveau einer LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>-Probe mit einem 6 EZ dicken LaAlO<sub>3</sub>-Film vor und nach Abzug des inelastischen Untergrunds.

es zu inelastischer Streuung und einem damit verbundenen Energieverlust der Photoelektronen kommen, was zu einem ansteigenden Untergrund führt. Durch den großen Streuquerschnitt für niedrige kinetische Energien und aufgrund von Mehrfachstreuungsprozessen kommt es zu einem Anstieg des Untergrunds hin zu kleineren kinetischen Energien, d. h. zu höheren Bindungsenergien. Dies zeigt sich in dem in Abb. 2.9 (a) dargestellten Übersichtsspektrum einer  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>-Probe mit einer  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichtdicke von 2.5 EZ, gemessen mit einer Photonenenergie von 1486.6 eV. Um Rumpfniveaulinien genau auswerten zu können, muss ein entsprechender Untergrund von dem Spektrum abgezogen werden. Während inelastisch gestreute Sekundärelektronen zu einem kontinuierlichen Anstieg des Untergrundsignals führen, können außerdem diskrete und charakteristische Strukturen aufgrund von Plasmonen-, und Inter- bzw. Intraband-Anregungen auftreten. Das gemessene Spektrum ist somit eine Faltung aus dem intrinsischen PES-Signal mit dem Elektronenenergieverlust-Spektrum der untersuchten Probe [54].

Eine Methode, welche diskrete Energieverluste vernachlässigt, wurde von D. Shirley entwickelt und beruht auf der Annahme, dass der Untergrund bei einer Energie  $E$  proportional zur Gesamtzahl der Elektronen bei höheren kinetischen Energien ist [55]. Somit kann das gemessene Spektrum aus einer Faltung einer konstanten Verlustfunktion mit dem intrinsischen Spektrum simuliert werden. Exemplarisch ist diese Art der Untergrundkorrektur am Ti 2p-Rumpfniveau einer LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>-Probe mit einem 6 EZ dicken LaAlO<sub>3</sub>-Film in Abb. 2.9 (b) gezeigt. Für dieses Rumpfniveau liefert die Methode sehr gute Ergebnisse, da es hierbei nicht zu einem Überlapp des PES-Spektrums mit zusätzlichen diskreten Signalen kommt.

### Spin-Bahn-Wechselwirkung und Multipletteffekte

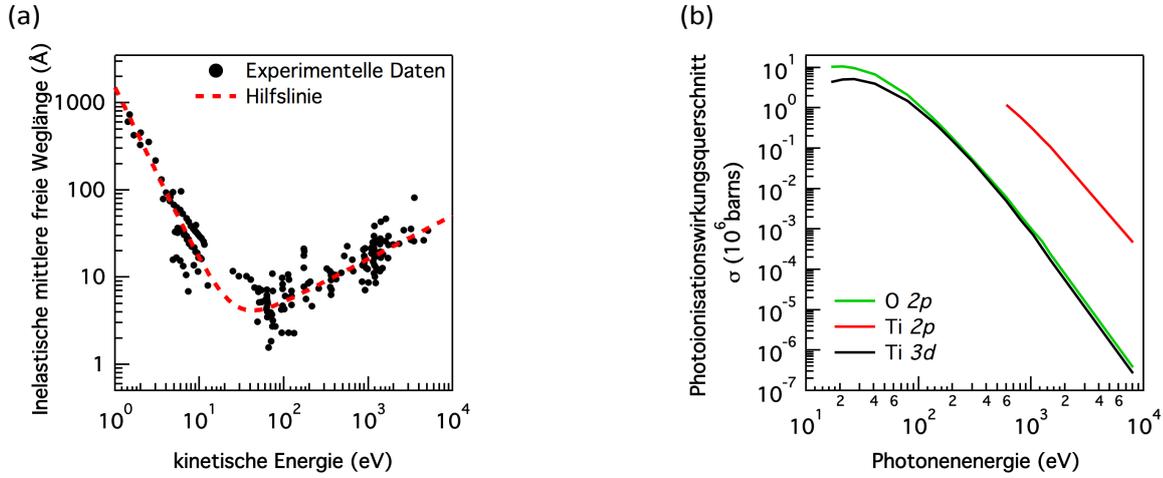
Die Emission eines Elektrons aus einer vollgefüllten Atomschale hinterlässt eine nur noch teilweise gefüllte Schale mit einem Netto-Spin von  $s = \pm 1/2$ . Falls der Bahndrehimpuls  $l$  dieses Niveaus ungleich 0 ist, führt die Spin-Bahn-Kopplung zur Aufhebung der Entartung der Endzustände und zur Aufspaltung in zwei Zustände  $j = l \pm s$ . Aus diesem Grund sind in Abb. 2.9 (b) klar zwei Linien zu erkennen, welche dem Ti  $2p_{1/2}$ - und Ti  $2p_{3/2}$ -Rumpfniveau zugeordnet werden können. Liegt zudem eine offene Valenzschale vor, so kann wiederum deren Gesamtspin mit der teilgefüllten Rumpfniveau-Schale koppeln, was zu einer zusätzlichen Multiplettaufspaltung führt.

### Chemische Verschiebung

Die Bindungsenergie eines Elektrons ist durch die elektrostatische Wechselwirkung mit dem Kern bestimmt. Je nach Art der chemischen Umgebung kann die Ladung des Kerns durch zusätzliche Elektronen besser oder weniger Elektronen schlechter abgeschirmt werden. Dies führt dazu, dass die Bindungsenergien für ein Element in unterschiedlichen Oxidationszuständen um bis zu mehrere eV auseinander liegen. Dies ist ebenfalls anhand von Abb. 2.9 (b) zu erkennen. Aufgrund der gemischten  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Valenz an der  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Grenzfläche zeigt sich neben der  $\text{Ti}^{4+}$ -Hauptlinie, welche größtenteils aus dem Volumen des Substrats stammt, eine um  $\Delta E \approx 2.2 \text{ eV}$  chemisch verschobene  $\text{Ti}^{3+}$ -Komponente. Einen weiteren Einfluss haben zudem die Bindungspartner eines Atoms im Festkörper. So führt in einer kovalenten Bindung die Elektronegativität des Bindungspartners zu einer veränderten Ladungsträgerverteilung was sich auf die Abschirmung des Kernpotentials auswirkt und ebenfalls zu einer chemischen Verschiebung führt.

### Inelastische mittlere freie Weglänge und Tiefenprofilierung

Die Informationstiefe der PES ist maßgeblich durch Schritt (2) des Drei-Stufen-Modells bestimmt. So führt inelastische Streuung der Elektronen auf dem Transport zur Oberfläche des Festkörpers dazu, dass die ausgelösten Photoelektronen nur noch zum inelastischen Untergrund beitragen, und dem PES-Spektrum keine direkten Informationen über deren Bindungsenergie im Festkörper mehr entnommen werden können. Beschrieben wird dies durch die inelastische mittlere freie Weglänge (*inelastic mean free path*, IMFP) der Elektronen  $\lambda_{\text{IMFP}}$ . Als Funktion der kinetischen Energie ist  $\lambda_{\text{IMFP}}$  für nahezu alle Materialien sehr ähnlich und kann durch die sogenannte *universelle Kurve* dargestellt werden. Diese ist in Abb. 2.10 (a) zu sehen. Unter Berücksichtigung verschiedener Materialkonstanten wie beispielsweise der Massendichte, der Bandlücke, der Anzahl der Valenzelektronen und der freien Plasmonenenergie geben Tanuma, Powell und Penn mit der sogenannten *TPP-2M-Formel* eine empirische Formel zur Bestimmung von  $\lambda_{\text{IMFP}}$  an



**Abbildung 2.10:** (a) "Universelle Kurve": Die inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen als Funktion der kinetischen Energie. Die Messwerte wurden Ref. [56] entnommen. (b) Photoionisationswirkungsquerschnitte für drei ausgewählte Orbitale als Funktion der Anregungsenergie mit Werten aus Ref. [57]. Während mit zunehmender Anregungsenergie die Ausdringtiefe der Photoelektronen zunimmt, kommt es gleichzeitig zu einer Reduzierung der Photoionisationswirkungsquerschnitte.

[58]:

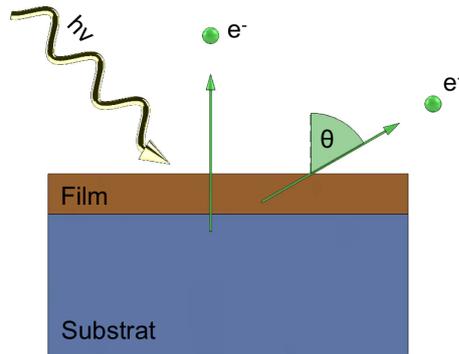
$$\lambda_{\text{IMFP}} = \frac{E_{\text{kin}}}{E_p^2(\beta \ln(\gamma E_{\text{kin}}) - (C/E_{\text{kin}}) + (D/E_{\text{kin}}^2))} \quad (2.42)$$

Hierbei beschreibt  $E_p$  die freie Plasmonenenergie und  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $C$ , und  $D$  weitere material-spezifische Parameter. Mit dieser Gleichung und den tabellierten Materialkonstanten lässt sich  $\lambda_{\text{IMFP}}$  für die im Rahmen dieser Arbeit spektroskopisch untersuchten Materialien für die verwendeten Photonenenergien berechnen.

Da die Elektronen aus der Tiefe  $z$  in der Probe durch die darüberliegenden Atomlagen exponentiell gedämpft werden, ergibt sich die Intensität des PES-Signals zu

$$I(z) = I_0 \cdot \exp\left[\frac{-z}{\lambda_{\text{eff}}}\right] = I_0 \cdot \exp\left[\frac{-z}{\lambda_{\text{IMFP}} \cdot \cos \theta}\right], \quad (2.43)$$

wobei  $\theta$  den Detektions- bzw. Emissionswinkel relativ zur Oberflächennormalen berücksichtigt. Die Informationstiefe ist definiert als  $3 \cdot \lambda_{\text{eff}}$ , wobei der Bereich zwischen 0 und  $z = 3 \cdot \lambda_{\text{eff}}$  dem Probenbereich entspricht aus welchem ca. 95% der Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie stammen. Wie durch die Berücksichtigung des Kosinus des Emissionswinkels in Gl. 2.43 zu erkennen ist, ergibt sich die maximale Informationstiefe bei einer Detektion parallel zur Oberflächennormalen, also  $\theta = 0^\circ$ . In diesem Fall spricht man von Normalemission (NE). Über eine Variation des Emissionswinkels kann  $\lambda_{\text{eff}}$  und damit die Informationstiefe variiert werden. Veranschaulicht wird dies durch den Vergleich zwischen Normalemission und einer Detektion unter einem Winkel  $\theta$  relativ zur NE, welcher schematisch in Abb. 2.11 gezeigt ist. Hierbei sind die grünen Pfeile, welche



**Abbildung 2.11:** Graphische Darstellung des Einflusses des Emissionswinkels  $\theta$  auf die Informationstiefe in der PES. Die grünen Pfeile sind hierbei so skaliert, dass in beiden Fällen die gleiche Wegstrecke innerhalb des Festkörpers zurückgelegt wird.

die Wegstrecke des jeweiligen Elektrons repräsentieren, so skaliert, dass in beiden Fällen der gleiche Weg innerhalb des Festkörpers zurückgelegt wird.

## 2.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die PES liefert Informationen über die besetzten Zustände einer Probe. Um ergänzend Informationen über die unbesetzte Zustandsdichte zu erhalten, eignet sich die Röntgenabsorptionsspektroskopie (*x-ray absorption spectroscopy*, XAS). Hierbei wird der Absorptionskoeffizient der Probe  $\mu$  bestimmt, welcher maßgeblich von der Anregungsenergie und der chemischen Zusammensetzung sowie der atomaren Koordination der jeweiligen Elemente innerhalb der Probe abhängt. Beschreiben lässt sich dieser — unter Berücksichtigung der entsprechenden Dipolauswahlregeln für Drehimpuls-, Magnet- und Spinquantenzahl — über Fermis Goldene Regel [59]:

$$\mu \propto \sum_{f,i} |\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \delta(E_f(N) - E_i(N) - h\nu). \quad (2.44)$$

Während einer XAS-Messung wird die Photonenenergie über eine Absorptionskante (z.B. 2 *p* nach 3 *d*  $\equiv$  L-Kante) hinaus durchgestimmt, wobei gebundene Elektronen elementspezifisch in unbesetzte Zustände oberhalb des chemischen Potentials angeregt werden. Die Relaxation dieses angeregten Zustands kann strahlend unter Emission eines Photons geschehen. Durch die Messung dieser Röntgenfluoreszenz (Fluoreszenzausbeute, *fluorescence yield*) können Informationen über die unbesetzte Zustandsdichte, aufgrund der großen Ausdringtiefe der Röntgenphotonen vornehmlich aus dem Volumen der Probe, gewonnen werden.

Eine zweite Möglichkeit des Zerfalls des angeregten Zustands ist die Rekombination des angeregten Elektrons mit dem entstandenen Rumpfloch und der Aussendung eines

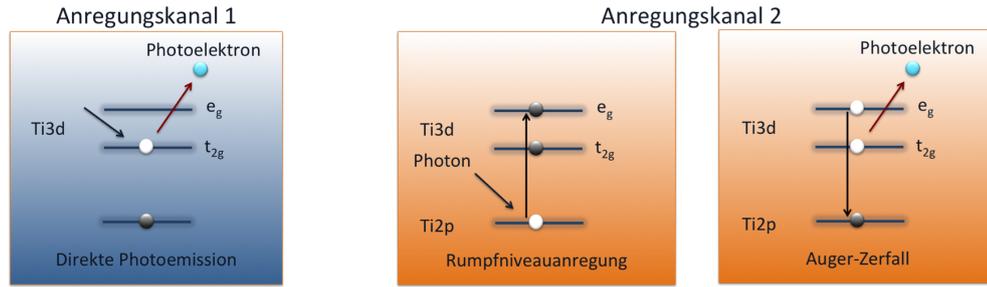
Elektrons über einen Augerprozess. Diese Augerelektronen, sowie durch diese erzeugte Sekundärelektronen, werden über eine Messung der Gesamtelektronenausbeute (*total electron yield, TEY*), d.h. durch ein Aufzeichnen des Probenstroms während des Durchstimmens der Photonenenergie über die Absorptionskante erfasst, wobei sich hierbei eine Informationstiefe von  $\approx 100 \text{ \AA}$  ergibt. Da in der vorliegenden Doktorarbeit ausschließlich Proben mit Schichtdicken von wenigen Nanometern untersucht wurde, erfolgten sämtliche XAS-Messung über eine Detektion des TEY.

## 2.5 Resonante Spektroskopiemethoden

Durch eine gezielte Variation der Photonenenergie hin zu bestimmten Absorptionskanten bieten resonante Spektroskopiemethoden die Möglichkeit schwache Signale resonant zu verstärken. Da zudem die Absorptionskanten spezifisch für ein bestimmtes Material und einen entsprechenden Übergang sind, können mit diesen Techniken gezielte Aussagen über einzelne Komponenten der Probe und die Besetzung bestimmter Orbitale getroffen werden. In der vorliegenden Doktorarbeit wurden hierzu zwei unterschiedliche Methoden verwendet, welche im folgenden diskutiert werden sollen. Zum einen wurde die elektronische Struktur der Proben mittels resonanter Photoemission untersucht. Durch die resonante Verstärkung der Ti-Valenzzustände können hiermit direkt Aussagen über die Ti  $3d$ -Ladungsträger gemacht werden, welche aufgrund der niedrigen Photoionisationswirkungsquerschnitte [siehe Abb. 2.10 (b)] bei den zur Untersuchung von vergrabenen Grenzflächen benötigten hohen Energien mit nicht-resonanter Photoemission nicht messbar sind. Eine weitere auf der Messung von Photonen basierende, resonante Spektroskopiemethode ist die resonante inelastische Röntgenstreuung. Diese Methode liefert einen Zugang zu niederenergetischen Anregungen und der Kristallfeldaufspaltung. Da es sich zudem um eine rein auf Photonen basierende Technik handelt, bietet diese außerdem die Möglichkeit, sowohl isolierende Proben als auch Proben mit einer großen Schichtdicke zu untersuchen, deren Grenzflächen mit PES nicht mehr zu erreichen sind.

### 2.5.1 Resonante Photoemission

Das Grundprinzip der resonanten Photoemission (ResPES) basiert auf der quantenmechanischen Interferenz zweier unterschiedlicher, kohärenter Anregungskanäle, welche ausgehend von ein und dem selben Grundzustand  $|i\rangle$  den gleichen Endzustand  $|f\rangle$  erreichen und so zur resonanten Überhöhung des Signals führen. So interferiert hier der direkte Photoemissionskanal, welcher die Anregung eines Grundzustands  $|i\rangle$  in den Endzustand  $|f\rangle$  beschreibt, mit der Anregung eines Rumpfniveaus in einen lokalisierten Zwischenzustand  $|m\rangle$ , welcher anschließend über einen Auger-Prozess in den Endzustand  $|f\rangle$  zerfällt [44, 45, 60]. Mit steigender Photonenenergie führt die Phasenverschiebung zwischen direkter Photoemission und kohärentem Auger-Kanal zunächst zu einer destruktiven und bei höheren Anregungsenergien zu einer konstruktiven Überlagerung, was sich als Un-



**Abbildung 2.12:** Schematische Darstellung der beiden Anregungskanäle, welche in der resonanten Photoemission quantenmechanisch miteinander interferieren. Die ursprüngliche energetische Position der Elektronen ist in weiß gekennzeichnet. Anregungskanal 1 beschreibt den direkten Photoemissionsprozess an einem Ti 3d-Elektron. Über die Rumpfniveauanregung eines Ti 2p-Elektrons in die Ti 3d-Schale und den anschließenden Auger-Zerfall kommt es in Anregungskanal 2 zu einem identischen Endzustand.

terdrückung bzw. Überhöhung des Signals im PES-Spektrum auswirkt. Der Verlauf der Intensität eines solchen Signals aufgetragen in Abhängigkeit der verwendeten Photonenenergie wird als CIS-Spektrum (*constant initial state*, CIS) bezeichnet und kann über den Bereich der Resonanz durch ein Fano-Profil beschrieben werden [61, 62]. Für nähere Informationen sei an dieser Stelle auf Ref. [63] verwiesen.

ResPES im weichen Röntgenbereich kann beispielsweise dazu verwendet werden, die sonst nicht messbaren Ti 3d-Zustände an der  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Grenzfläche zu spektroskopieren [64–66]. Die beiden Prozesse in ResPES an der Ti  $L$ -Kante lassen sich beschreiben durch

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

$$2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1} \rightarrow 2p^6 3d^{n-1} + \epsilon \quad \text{Rumpfniveauanregung + Auger-Zerfall, (2.45)}$$

wobei  $n$ -Elektronen im Grundzustand in der Ti 3d-Schale vorliegen und  $\epsilon$  das emittierte Photoelektron ist. Zur Veranschaulichung sind beide Anregungskanäle in Abb. 2.12 skizziert. Die Absorption eines Photons der entsprechenden Energie führt zur Anregung eines Ti 2p-Elektrons in die Ti 3d-Schale. Der anschließende Auger-Zerfall führt zur Rekombination eines Elektrons mit dem Ti 2p-Rumpfloch und der Emission eines Ti 3d-Elektrons, wodurch ein äquivalenter Endzustand zur direkten Photoemission erreicht wird.

## 2.5.2 Resonante inelastische Röntgenstreuung

Im Gegensatz zur PES handelt es sich bei der resonanten inelastischen Röntgenstreuung (*resonant inelastic x-ray scattering*, RIXS) um einen zweistufigen Prozess. Durch die Absorption eines Photons wird ein Atom im Grundzustand  $|i\rangle$  in einen Zwischenzustand  $|m\rangle$  angeregt. Die anschließende Abregung erfolgt unter Emission eines Photons, wobei das System entweder zurück in den Grundzustand oder in einen angeregten Endzustand zerfällt. In Analogie zur Beschreibung der ResPES lässt sich der RIXS-Prozess an der

Ti  $L$ -Kante folgendermaßen darstellen:

$$2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1} \rightarrow (2p^6 3d^n)^* + \text{Photon.} \quad (2.46)$$

Auf Basis der Beschreibung des RIXS-Prozesses als Streuung des einfallenden Photons im Festkörper, wobei sowohl elastische als auch inelastische Streuung auftreten kann, lässt sich ein theoretisches Modell des RIXS-Prozesses aufstellen, welches hier kurz skizziert werden soll [67]. Ausgangspunkt hierfür ist der Ansatz, dass ein Röntgenphoton der Energie  $\Omega$  und mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}_1$  in den Festkörper eindringt und nach einem Streuprozess aufgrund der Elektron-Photon-Wechselwirkung im Material ein Röntgenphoton mit der Energie  $\omega$  und dem Wellenvektor  $\mathbf{k}_2$  emittiert wird. Für eine ausführliche Beschreibung sei auf Ref. [68] verwiesen.

Unter Vernachlässigung jeder Art der Wechselwirkung zwischen dem Photonenfeld und den Elektronen der Probe lässt sich der Hamilton-Operator schreiben zu

$$H = H_e + H_{rad}, \quad (2.47)$$

wobei  $H_e$  den Beitrag der Elektronen und  $H_{rad}$  den des quantisierten Strahlungsfeldes beschreibt. Letzterer ist unter Berücksichtigung der Polarisation  $\eta$  gegeben nach Gl. 2.48 und nichts anderes als die Summation unabhängiger harmonischer Oszillatoren.

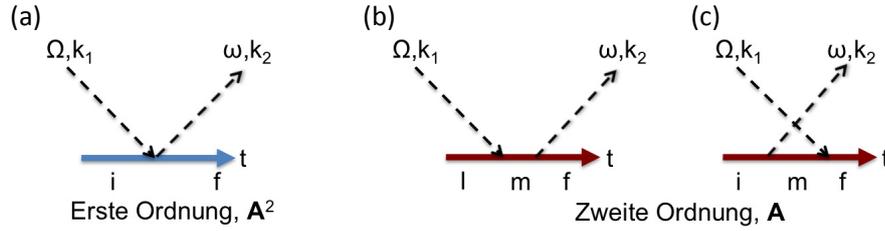
$$H_{rad} = \sum_{\eta} \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} a_{\eta \mathbf{k}}^{\dagger} a_{\eta \mathbf{k}} \quad (2.48)$$

Durch Ersetzen des Impulsoperators  $\mathbf{p}$  durch den kanonisch konjugierten Impuls eines geladenen Teilchens im elektromagnetischen Feld  $\mathbf{p} - q\mathbf{A}$ , wobei  $\mathbf{A}$  den Feldoperator des Vektorpotentials beschreibt, ergibt sich im Fall freier Elektronen ( $H_e = p^2/2m$ ) der Gesamthamiltonoperator mit  $q = -e$  zu:

$$H_{ges} = \frac{(\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2}{2m} \quad (2.49)$$

$$= \frac{p^2}{2m} + \frac{e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}}{m} + \frac{e^2 A^2}{2m}. \quad (2.50)$$

Gemäß Fermis Goldener Regel sind die Übergangsraten aus dem Grundzustand in mögliche Endzustände des Systems aus Atom und Strahlungsfeld durch die entsprechenden Übergangsmatrixelemente gegeben. Wie aus Gl. 2.50 ersichtlich, geht die Wechselwirkung durch einen linearen Anteil des Feldoperators und einen quadratischen Term ein. Wenn der Feldoperator des Vektorpotentials dabei als Kombination aus Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren dargestellt wird [69], zeigt sich, dass der in  $\mathbf{A}$  lineare Term die Anzahl der Photonen um  $\pm 1$  ändert und somit die Absorption bzw. Emission eines Photons beschreibt. Der quadratische Term des Hamiltonoperators hingegen enthält die Kombinationen  $a a^{\dagger}$ ,  $a^{\dagger} a$  sowie  $a a$  und  $a^{\dagger} a^{\dagger}$  wobei die ersteren beiden die Anzahl der Photonen nicht ändern und somit Streuung beschreiben.



**Abbildung 2.13:** Feynman-Diagramme zur Beschreibung der Röntgenstreuung durch Anregung eines Elektrons, die Zeitachse verläuft hierbei von links nach rechts: (a) Beiträge erster Ordnung, ein Photon wird absorbiert und ein anderes am selben Punkt emittiert, (b) und (c) beschreiben die Beiträge zweiter Ordnung.

Matrizelemente linear in  $\mathbf{A}$  beschreiben in der Störungstheorie zweiter Ordnung Übergänge von einem Grundzustand  $|i\rangle$  über einen Zwischenzustand  $|m\rangle$  in einen Endzustand  $|f\rangle$ . So wird zum Zeitpunkt  $t_1$  ein Photon beim Übergang in den Zwischenzustand vernichtet und zu einem Zeitpunkt  $t_2$  ein Photon erneut emittiert. Die drei unterschiedlichen Streuprozesse für Störungstheorie erster und zweiter Ordnung sind in Form von Feynman-Diagrammen in Abb. 2.13 dargestellt. Berechnet man die Übergangswahrscheinlichkeiten der drei Streuprozesse und damit die Anzahl der in den Raumwinkel  $\Omega_{k_2}$  emittierten Photonen der Energie  $\omega$ , ergibt sich der differentielle Streuquerschnitt zur sogenannten Kramers-Heisenberg-Formel [70],

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_{k_2}d\omega} = \frac{\omega^2}{c^4} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 W_{12}, \quad (2.51)$$

wobei die Übergangsrate  $W_{12}$  wie folgt gegeben ist:

$$\begin{aligned} W_{12} &= \sum_f \frac{(2\pi)^3}{\Omega\omega} \left(\frac{e^2}{m}\right)^2 \delta(E_f - E_i + \omega - \Omega) \\ &\times \left[ \langle f | \rho_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1} | i \rangle (\boldsymbol{\eta}_1 \cdot \boldsymbol{\eta}_2) \right. \\ &+ \frac{1}{m} \sum_m \left( \frac{\langle f | \mathbf{p}(\mathbf{k}_2) \cdot \boldsymbol{\eta}_2 | m \rangle \langle m | \mathbf{p}(-\mathbf{k}_1) \cdot \boldsymbol{\eta}_1 | i \rangle}{E_m - E_i - \Omega} \right. \\ &\left. \left. + \frac{\langle f | \mathbf{p}(\mathbf{k}_1) \cdot \boldsymbol{\eta}_1 | m \rangle \langle m | \mathbf{p}(-\mathbf{k}_2) \cdot \boldsymbol{\eta}_2 | i \rangle}{E_m - E_i + \omega} \right) \right]^2. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Hierbei beschreiben  $|i\rangle$ ,  $|m\rangle$  und  $|f\rangle$  den Grund-, Zwischen- und Endzustand des Systems mit den jeweiligen Energien  $E_i$ ,  $E_m$  und  $E_f$ . Die Polarisation des einfallenden bzw. emittierten Photons ist durch  $\eta_{1,2}$  berücksichtigt. Der Übersichtlichkeit halber wurde zudem  $\hbar=1$  gewählt und die Substitution  $\mathbf{p}(\mathbf{k}) = \sum_n \mathbf{p}_n \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n)$  sowie  $\rho_{\mathbf{k}} = \sum_n \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n)$  gewählt. Die drei Terme nach dem Kreuzprodukt entsprechend

dabei den in Abb. 2.13 dargestellten Streuprozessen, wobei der erste den in **A** quadratischen Term beschreibt [siehe Abb. 2.13 (a)]. Die Streuprozesse (b) und (c) können entsprechend dem zweiten und dritten Term zugeordnet werden.

Im Falle einer resonanten Anregung bzw. im Bereich einer Absorptionskante dominiert der zweite Term und divergiert für den Fall, dass die Anregungsenergie  $E_m - E_i - \hbar\Omega = 0$  wird. Unter Berücksichtigung einer endlichen Lebensdauer des Zwischenzustands  $\tau_m \sim \frac{\hbar}{\Gamma_m}$ , bedingt durch die Lebensdauer des Rumpflochs, kann die Energie des Zwischenzustands  $E_m$  in Gl. 2.52 durch Ergänzung einer komplexen Zahl zu  $E_m - i\frac{\Gamma_m}{2}$  umgeschrieben und die Divergenz aufgehoben werden. Für Details sei hier auf die Literatur verwiesen [63, 69, 71, 72]. Hieraus ergibt sich ein vereinfachter Ausdruck von Gl. 2.52 unter Einführung des Übergangoperators  $T$ , welcher das RIXS-Spektrum beschreibt:

$$F(\Omega, \omega) = \sum_f \left| \sum_m \frac{\langle f|T|m\rangle\langle m|T|i\rangle}{E_i + \Omega - E_m - i\Gamma_m} \right|^2 \times \delta(E_i + \Omega - E_f - \omega). \quad (2.53)$$

Wie aus obiger Gleichung ersichtlich, handelt es sich bei RIXS um einen kohärenten Prozess zweiter Ordnung, welcher aus der Absorption eines Röntgenphotons und damit der Anregung des Grundzustandes  $|i\rangle$  in einen Zwischenzustand  $|m\rangle$  sowie der anschließenden Röntgenemission und der Relaxation des Zwischenzustand  $|m\rangle$  in den Endzustand  $|f\rangle$  besteht. Falls hierbei der Endzustand  $|f\rangle$  identisch mit dem Grundzustand  $|i\rangle$  ist, beschreibt Gl. 2.53 die resonante elastische Röntgenstreuung. Ist im Gegensatz dazu der Endzustand ungleich dem Grundzustand, so ergibt  $F_{\Omega,\omega}$  das RIXS-Spektrum.

Aufgrund der Spezifität des RIXS-Prozesses auf eine Atomsorte sowie der Besetzung der Orbitale, lassen sich aus dem Energieunterschied zwischen einfallendem und emittierten Photon Rückschlüsse auf die lokale atomare Koordination und unterschiedliche Anregungen ziehen. Dabei ermöglicht diese Methode Zugang zu Anregungstypen wie Magnonen, Spinonen oder Ladungstransferanregungen. Zudem können lokale Anregungen innerhalb des Kristallfeldes analysiert werden, wie beispielsweise die im Rahmen dieser Doktorarbeit näher untersuchten *dd*-Anregungen. Diese sind aufgrund der Dipolauswahlregeln über eine einfache optische Anregung nicht erreichbar [67, 73]. Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Prozesse findet sich am Beispiel des LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>-Heterostruktursystems am Anfang von Kapitel 5.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass sich der oben beschriebene RIXS-Prozess signifikant von dem normaler Röntgenemission/Röntgenfluoreszenz unterscheidet. Bei letzterem kommt es im Gegensatz zu RIXS zu einer Änderung der lokalen Elektronenzahl am Ort des Atoms. Dies kann beispielsweise durch eine Delokalisierung des angeregten Elektrons im Zwischenzustand erfolgen oder aber durch eine entsprechend hohe Anregungsenergie, bei welcher ein Elektron aus dem Festkörper entfernt und so das Atom ionisiert wird. Hierbei ergibt sich in beiden Fällen ein Zwischenzustand vergleichbar mit dem Endzustand der Photoemission. Dies führt dazu, dass der Dipolübergang der Relaxation des angeregten Zustands, welcher strahlend durch Emission eines Röntgenphotons erfolgt, unabhängig von der verwendeten Anregungsenergie ist.

## 3 Materialsysteme

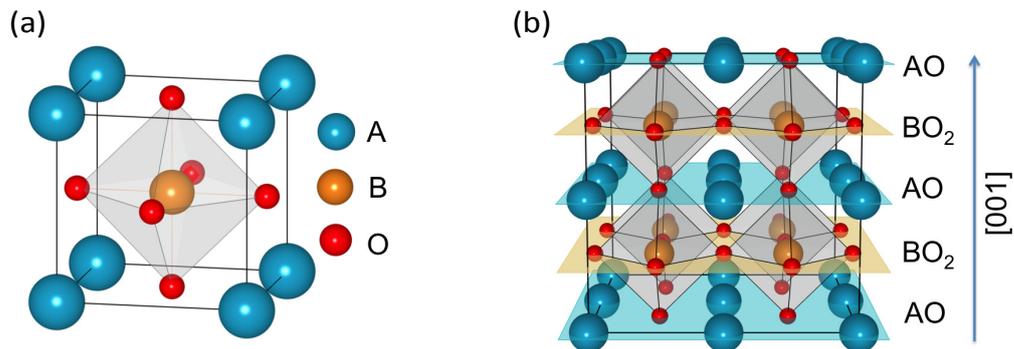
Übergangsmetalloxide besitzen eine Vielfalt an unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften, wie Supraleitung, unterschiedliche Arten von Magnetismus oder aber auch isolierendes Verhalten. Aufgrund der ähnlichen Kristallstruktur ist es möglich, Heterostrukturen mit hoher Qualität herzustellen, wodurch es aufgrund des Symmetriebruchs an der Grenzschicht zur Ausbildung neuer Phasen kommen kann. Das prototypische Beispiel ist die Ausbildung eines zweidimensionalen Elektronensystems (2DES) an der Grenzschicht zwischen den beiden Perowskit-Bandisolatoren  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) und  $\text{SrTiO}_3$  (STO), welches im Jahre 2004 von Ohtomo und Hwang entdeckt wurde und Ausgangspunkt für intensive theoretische und experimentelle Untersuchungen ist [6].

Durch eine Kombination von Materialien der beiden größten Kristallstrukturklassen im Bereich der Oxide, Spinell und Perowskit, entdeckten Chen *et al.* im Jahr 2013 eine neue Art von 2DES an der Grenzschicht zwischen dem Spinell  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (GAO) und STO [10, 11]. Obwohl viele der Eigenschaften denen der LAO/STO-Heterostruktur ähneln, gibt es entscheidende Unterschiede. So übersteigt beispielsweise die Ladungsträgermobilität des 2DES in GAO/STO die in LAO/STO um mehr als eine Größenordnung.

Für eine Analyse und Interpretation der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften und Mechanismen innerhalb der beiden im Rahmen dieser Doktorarbeit untersuchten Materialsysteme ist ein tiefes Verständnis der Eigenschaften und der Struktur der Einzelkomponenten von entscheidender Bedeutung. Im folgenden Abschnitt werden daher zunächst die einzelnen Komponenten der Heterostrukturen näher beschrieben. Nach einer Vorstellung der gegenwärtigen Forschungsergebnisse und möglichen Erklärungsansätzen für die Entstehung des 2DES zu beiden Systemen wird abschließend die Herstellung beider Heterostrukturen mittels PLD erläutert.

### 3.1 Struktur und elektronische Eigenschaften von $\text{SrTiO}_3$ , $\text{LaAlO}_3$ und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

LAO und STO gehören beide der Materialklasse der Perowskite an. Im Falle des idealen Perowskits (Kristallraumgruppe  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) besteht die  $\text{ABO}_3$ -Einheitszelle (EZ) aus zwei Kationen A und B und Sauerstoff O als Anion. Ein Strukturmodell ist in Abb. 3.1 (a) gezeigt. Das Kation mit dem größeren Ionenradius befindet sich in diesem Fall in den Ecken der EZ. Das kleinere der beiden Kationen sitzt raumzentriert in der Mitte eines Sauerstoffoktaeders, dessen Atome zentral auf den Seitenflächen der EZ liegen. In dieser perfekt kubischen Perowskit-Struktur liegt STO bei Raumtemperatur mit einer



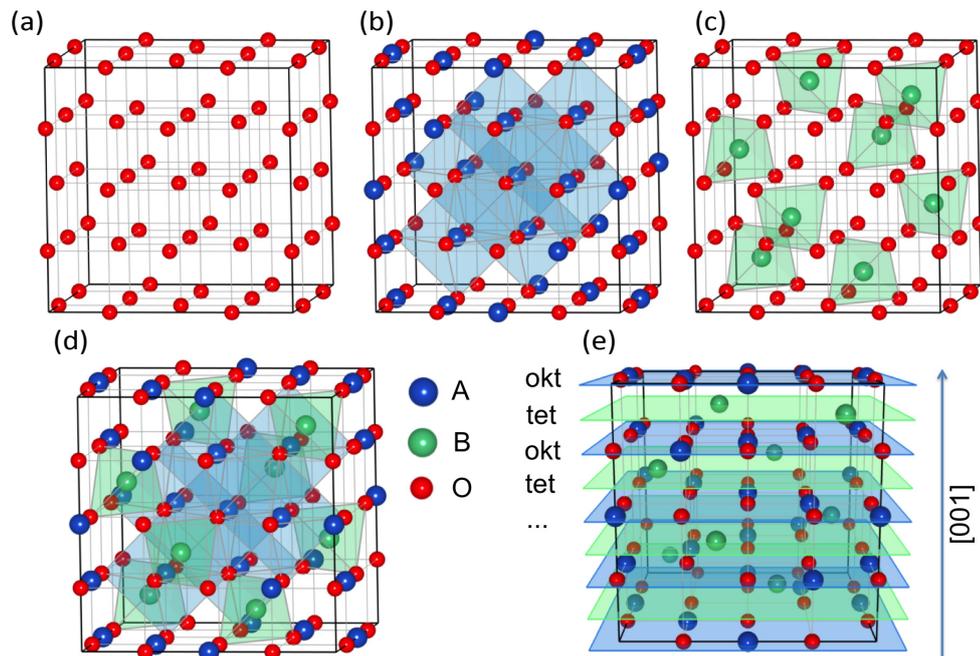
**Abbildung 3.1:** Strukturmodell: (a) Einheitszelle des idealen, kubischen Perowskits  $ABO_3$ . Das Kation mit dem größeren Radius sitzt in den Ecken der EZ wohingegen sich das kleinere raumzentriert in der Mitte eines Sauerstoffoktaeders befindet, dessen Atome zentral auf den Seiten der EZ liegen. (b) Alternative Darstellung der kubischen Perowskit-Struktur: Alternierende Abfolge von AO- und  $BO_2$ -Atomlagen entlang  $[001]$ -Richtung.

Gitterkonstante von  $3.905 \text{ \AA}$  vor [74].

LAO hingegen zeigt als Volumenmaterial einen strukturellen Phasenübergang von einer hochtemperatur-kubischen  $Pm\bar{3}m$ - hin zu einer rhomboedrischen  $R\bar{3}c$ -Phase unterhalb von ungefähr  $541^\circ\text{C}$  [75, 76]. Näherungsweise kann LAO allerdings als pseudokubischer Perowskit mit einer Gitterkonstante von  $3.791 \text{ \AA}$  betrachtet werden, wobei die rhomboedrische EZ aus acht pseudokubischen EZ besteht. Pseudokubische Raumrichtungen sind folgend mit einem  $P$  indiziert. Der Ordnungsparameter dieses Phasenübergang ist die Rotation der Sauerstoffoktaeder um die pseudokubische  $[111]_P$ -Richtung [77]. In der Glazer-Notation\* [78] wird diese  $R\bar{3}c$ -Phase in der pseudokubischen Betrachtungsweise als ein  $a^-a^-a^-$ -System beschrieben. Dies impliziert eine äquivalente Rotation eines Sauerstoffoktaeders um die drei Raumrichtungen  $[100]_P$ ,  $[010]_P$  und  $[001]_P$ , wobei die Rotation benachbarter Oktaeder gegenphasig orientiert ist. Der Winkel beträgt hierbei  $5.7^\circ$  [79].

Betrachtet man den Perowskit entlang der kristallographischen  $[001]$ -Richtung, so lässt er sich durch eine alternierende Abfolge von AO- und  $BO_2$ -Lagen beschreiben [siehe Abb. 3.1 (b)]. In dieser Betrachtungsweise besteht STO aus elektrisch neutralen  $(\text{SrO})^0$ - und  $(\text{TiO}_2)^0$ -Lagen, wohingegen LAO aus einer Abfolge aus einfach positiv geladenen  $(\text{LaO})^+$ - und einfach negativ geladenen  $(\text{AlO}_2)^-$ -Schichten aufgebaut ist. Nach der Klassifizierung von Tasker handelt es sich somit bezogen auf die  $[001]$ -Richtung bei STO um ein unpolares Material (Typ 1), während es sich bei LAO um ein polares Material mit nicht verschwindendem Dipolmoment handelt (Typ 3) [80].

\*Die Glazer-Notation ist eine gängige Indizierung zur Beschreibung der Oktaederverdrehung in Perowskit-Strukturen. Hierbei beschreiben drei Buchstaben (a,b und c) die Rotation um die drei pseudokubischen Raumrichtungen  $[100]_P$ ,  $[010]_P$  und  $[001]_P$ , wobei gleiche Buchstaben einer äquivalenten Verdrehung um die jeweilige Achse entsprechen. Zur genaueren Beschreibung sind die Rotation mit den hochgestellten Indizes +, - oder 0 versehen, welche anzeigen ob benachbarte Oktaeder in der jeweiligen Raumrichtung in Phase, gegenphasig oder gar nicht verdreht sind.



**Abbildung 3.2:** Aufbau der Spinell-Struktur: (a) Anordnung der Sauerstoffatome in der dichtesten Kugelpackung. Von den 24 Kationen in der Einheitszelle besetzen (b) 16 B-Kationen Oktaederplätze und (c) 8 A-Kationen Tetraederzwischenplätze. (d) Einheitszelle des Spinells. (e) Aufbau der Spinell-Struktur aus einer alternierenden Abfolge von Oktaeder- und Tetraederlagen entlang der  $[001]$ -Richtung.

Die  $\gamma$ -Phase des Aluminiumoxids kristallisiert hingegen in der Spinell-Struktur mit einer Gitterkonstante von  $7.911 \text{ \AA}$  [81]. Im Allgemeinen besteht die EZ des kubischen Spinell  $\text{AB}_2\text{O}_4$  aus 32 Sauerstoffanionen, angeordnet in der dichtesten Kugelpackung [siehe Abb. 3.2 (a)], und 24 Kationen. Von diesen besetzen wiederum 16 B-Kationen Oktaederplätze [Abb. 3.2 (b)]. Die verbleibenden 8 A-Kationen sitzen auf Tetraederzwischenplätzen [Abb. 3.2 (c)]. Der Aufbau der EZ ist in Abb. 3.2 (d) gezeigt. Im Unterschied zum perfekten, kubischen Spinell handelt es sich bei GAO um einen sogenannten Defekt-Spinell [82], da lediglich  $21 \frac{1}{3} \text{ Al}^{3+}$ -Kationen die Oktaeder- und Tetraederplätze der EZ besetzen und  $2 \frac{2}{3}$  der Kationenplätze unbesetzt bleiben. Zwar ist die genaue Verteilung der Kationenfehlstellen nicht bekannt, es wird aber meist von einer zufälligen Verteilung auf Oktaeder- und Tetraederplätze ausgegangen [81–83].

Entlang der kristallographischen  $[001]$ -Richtung lässt sich auch die Spinell-Struktur, ähnlich zum Perowskit, aus einer periodischen Abfolge von Atomlagen beschreiben. Hierbei bilden insgesamt vier reine Tetraederzwischenlagen und vier Oktaederlagen die EZ [siehe Abb. 3.2 (e)]. Ausgehend vom perfekten Spinell-Gitter handelt es sich somit auch hier um ein polares Material mit nichtverschwindendem Dipolmoment (Tasker Typ 3).

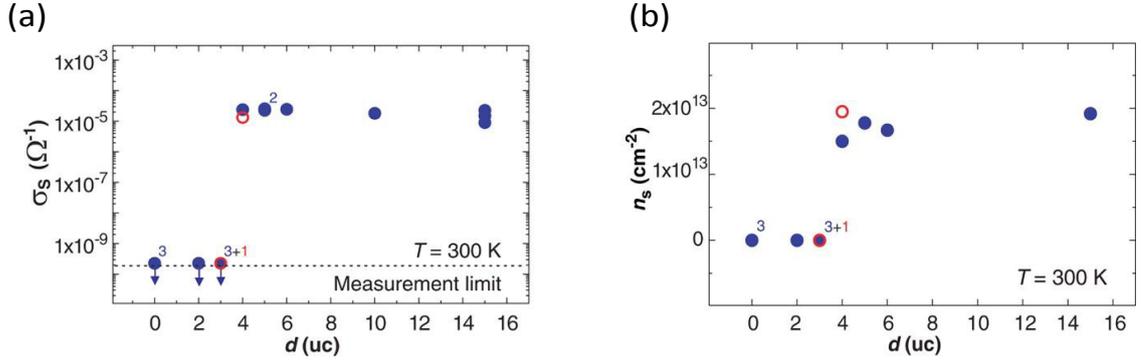
Aus elektronischer Sicht sind alle drei Materialien Bandisolatoren mit großen optischen Bandlücken von  $\approx 5.6 \text{ eV}$  für LAO [84],  $\approx 7.9 \text{ eV}$  für GAO [82] und  $\approx 3.5 \text{ eV}$  für STO [85]. Für die beiden, im Rahmen dieser Doktorarbeit untersuchten Elektronensys-

teme an den Grenzflächen mit STO, ist die elektronische Struktur des Substrats von entscheidender Bedeutung. Im Grundzustand liegt STO in der Elektronenkonfiguration  $2p^6 3d^0$  vor. Durch entsprechende Dotierung mit beispielsweise Niob oder Lanthan anstelle von Titan, aber auch durch Sauerstofffehlstellen (durch die Entfernung eines neutralen Sauerstoffatoms verbleiben zwei Elektronen im System), kann STO in einen metallischen Zustand gebracht werden. Hierbei besetzen die zusätzlichen Elektronen die sonst unbesetzten Ti  $3d$ -Zustände, was zu einer anteiligen Valenzänderung des Ti von  $Ti^{4+}$  (stöchiometrisches STO) zu  $Ti^{3+}$  und einer Änderung der Elektronenkonfiguration hin zu einem  $3d^1$ -System führt. Durch die oktaedrische Anordnung der Sauerstoffatome um das zentrale Ti-Atom kommt es infolge des Kristallfelds zur Aufhebung der Entartung der Ti  $3d$ -Zustände und zur Aufspaltung in ein energetisch abgesenktes  $t_{2g}$ -Triplett, bestehend aus den Zuständen  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$ , und ein energetisch höher liegendes  $e_g$ -Duplett, welches die Zustände  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$  beinhaltet. Im einfachen Bandbild wird daher das Leitungsband aus den energetisch tieferliegenden Ti  $3d_{t_{2g}}$ -Zuständen und das Valenzband aus den vollbesetzten O  $2p$ -Zuständen gebildet.

Im Falle einer  $n$ -Dotierung des STO besetzen die zusätzlichen Elektronen die  $t_{2g}$ -Zustände. Aufgrund der geometrischen Ausrichtung der Orbitale kommt es zu einer erhöhten Hüpfwahrscheinlichkeit und damit einer erhöhten Ladungsträgermobilität in spezifischen Ebenen, so beispielsweise für Elektronen, welche das  $d_{xy}$ -Orbital besetzen, in der  $x,y$ -Ebene. Im Gegensatz dazu ist die Hüpfwahrscheinlichkeit für dieses Orbital entlang der  $z$ -Richtung deutlich reduziert, weshalb die Elektronen in diese Richtung eine größere effektive Masse besitzen (siehe Ref. [86, 87]). Die Fermi-Fläche besteht daher aus drei zigarren-förmigen Strukturen, wobei die aus dem  $d_{xy}$ -Orbital abgeleitete Fermi-Fläche entlang der  $k_z$ -Richtung und die aus den  $d_{xz/yz}$ -Orbitalen abgeleiteten Fermi-Flächen in die  $k_y$ - bzw.  $k_x$ -Richtung elongiert sind. In der Projektion auf die  $k_x$ - $k_y$ -Ebene ergeben sich folglich zwei aufeinander senkrecht stehende Ellipsen der beiden Orbitale mit  $k_z$ -Komponente, sowie einen kreisrunden Beitrag des  $d_{xy}$ -Orbitals. Für die Energie-Impuls-Relation finden sich entlang  $k_y$  entsprechend zwei leichte Bänder sowie ein schwereres Band, welche den  $d_{xy}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitalen bzw. dem  $d_{xz}$ -Orbital zugeordnet werden können. Kommt es schließlich zur Ausbildung eines zweidimensionalen Elektronengases, z.B. an der reinen STO-Oberfläche [86] oder dem Übergang zu einem anderen Material [88], so führt der Symmetriebruch an der Grenzfläche zu einer energetischen Absenkung des  $d_{xy}$ -Orbitals gegenüber den anderen beiden  $t_{2g}$ -Orbitalen, wodurch dieses als erstes besetzt wird.

## 3.2 Das leitfähige Elektronensystem in $LaAlO_3/SrTiO_3$ und $\gamma-Al_2O_3/SrTiO_3$

Die rasante Weiterentwicklung gängiger Wachstumsmethoden zur Herstellung oxidischer Heterostrukturen mit Kontrolle bis auf atomarer Ebene hat zur Entdeckung neuartiger

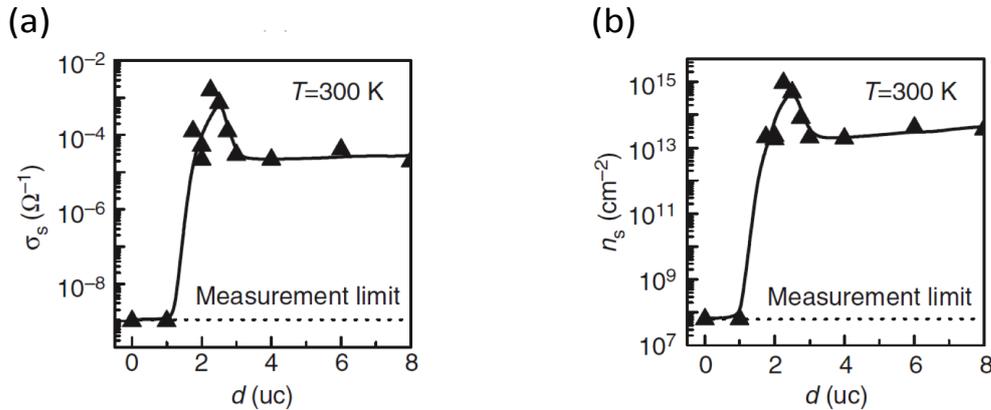


**Abbildung 3.3:** Transportmessungen an LAO/STO: (a) Leitfähigkeit sowie (b) Ladungsträgerkonzentration in LAO/STO als Funktion der LAO-Schichtdicke. Hierbei ist klar das Auftreten einer kritischen Schichtdicke von 4EZ für metallisches Verhalten zu erkennen (Abb. entnommen aus Ref. [8]).

Funktionalitäten geführt. So kommt es zur Ausbildung eines metallischen 2DES an der Grenzfläche von LAO/STO-Heterostrukturen unter den Voraussetzungen einer  $\text{TiO}_2$ -Terminierung des Substrats (im Falle einer SrO-Terminierung des Substrats bleibt die Grenzfläche isolierend) und einer kritischen Filmdicke von mindestens 4EZ [6, 8]. Das Auftreten der kritischen Schichtdicke ist anhand von Transportdaten aus Ref. [8] in Abb. 3.3 verdeutlicht.

Dieses Elektronensystem zeigt weitere interessante Eigenschaften wie beispielsweise einen Übergang in eine supraleitende Phase unterhalb einer Sprungtemperatur von  $T_c = 200$  mK, Ferromagnetismus bis zu einer Temperatur von 60 K und sogar die Koexistenz beider Phasen [89–93]. Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Heterostruktur ist die Schaltbarkeit dieses 2DES mittels Feldeffekt, was es für zukünftige Anwendungen im Bereich der Oxidelektronik interessant macht [8, 94]. Bislang konnten allerdings trotz Optimierung der kristallinen Qualität und Reduzierung der Defektdichte innerhalb der gewachsenen Strukturen lediglich Ladungsträgermobilitäten von wenigen tausend  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  bei tiefen Temperaturen erreicht werden [9, 95].

Im Jahre 2013 zeigten Chen *et al.* die Ausbildung eines 2DES an der Grenzfläche zwischen  $\text{TiO}_2$ -terminiertem STO und dem epitaktisch aufgewachsenen Defekt-Spinell GAO [10]. Ähnlich wie bei der Perowskit/Perowskit-Heterostruktur LAO/STO lässt sich auch in diesem Fall eine kritische Schichtdicke für die Entstehung einer metallischen Grenzfläche beobachten (siehe Abb. 3.4, entnommen aus Ref. [10]). So zeigen Proben unterhalb der kritischen Schichtdicke von 1.5 EZ isolierendes Verhalten, während bei einer Filmdicke von 2 EZ GAO Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten vergleichbar mit einer LAO/STO-Heterostruktur mit einem 4 EZ dicken LAO-Film erzielt werden. Überraschenderweise zeigt sich innerhalb eines schmalen Wachstumsparameterraums ein Maximum für Ladungsträgerkonzentration  $n_s$  und -beweglichkeit  $\mu_{Hall}$  bei einer GAO-Dicke von 2.25 – 2.5 EZ (je nach Hintergrunddruck und Wachstumstemperatur). Hier werden Werte von bis zu  $n_s \approx 3.7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  und  $\mu_{Hall} \approx 1.4 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  erreicht, welche mehr als eine Größenordnung über denen von LAO/STO liegen. Für dickere



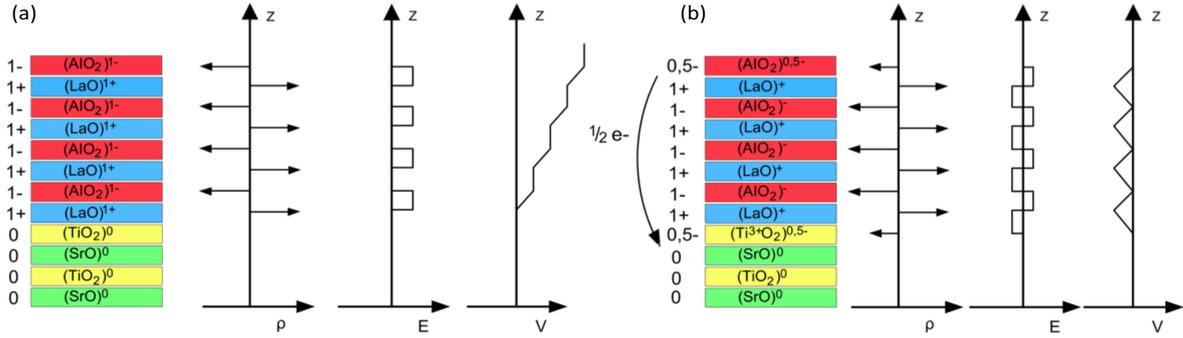
**Abbildung 3.4:** Transportmessungen an GAO/STO: (a) Leitfähigkeit sowie (b) Ladungsträgerkonzentration in GAO/STO als Funktion der LAO-Schichtdicke. Hierbei ist klar das Auftreten einer kritischen Schichtdicke von 2 EZ für metallisches Verhalten zu erkennen. Darüber hinaus zeigt sich ein Maximum in der Ladungsträgerkonzentration für Proben mit einer Schichtdicke von 2.5 EZ (Abb. entnommen aus Ref. [10]).

Filme fallen die Werte erneut ab und saturieren bei in etwa denselben Werten wie für überkritische Proben mit einer GAO-Schichtdicke von weniger als 2.0 EZ [10, 11].

Trotz intensiver sowohl theoretischer als auch experimenteller Studien an LAO/STO-Heterostrukturen ist die grundlegende physikalische Ursache für die Entstehung des 2DES noch immer sehr umstritten. Diskutiert werden zum einen intrinsische Mechanismen. Hier wird die Ursache charakteristischen Materialeigenschaften zugeschrieben, welche unabhängig von äußeren Bedingungen sind. Neben diesen werden zudem — meist durch den Wachstumsprozess beeinflusste — extrinsische Ursachen aufgeführt. In den folgenden Abschnitten wird ein Überblick über die verschiedenen möglichen Mechanismen, bisherigen Resultate sowie deren Grenzen gegeben. Ferner wird die Entstehung des 2DES an der Spinell/Perowskit-Grenzfläche in GAO/STO im Rahmen der für LAO/STO vorgeschlagenen Szenarien diskutiert.

### 3.2.1 Die polare Diskontinuität als intrinsische Ursache

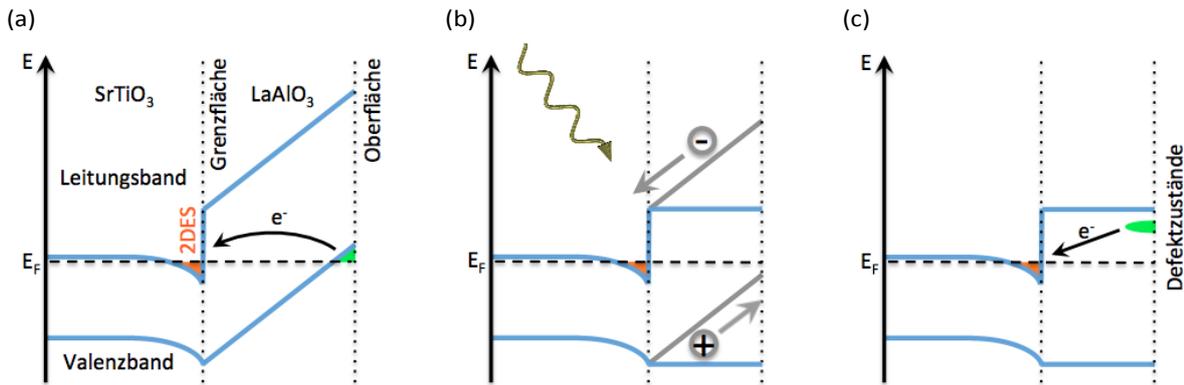
Ein intrinsischer und der am meisten diskutierte Mechanismus für die Entstehung des 2DES in LAO/STO lässt sich auf die unterschiedliche Polarität der beiden Einzelkomponenten und die damit verbundene polare Diskontinuität an der Grenzfläche zurückführen. Aufgrund der alternierenden Nettoladung  $\rho$  entlang der [001]-Richtung des LAO-Films kommt es zur Ausbildung eines elektrischen Feldes  $E$  zwischen den jeweiligen Teilschichten. Wie in Abb. 3.5 (a) zu sehen ist, führt dies zu einem mit zunehmender Filmstärke ansteigenden Potential  $V$ . Im Grenzfall eines unendlich dicken Film würde dieses Potential divergieren, was als „polare Katastrophe“ bezeichnet wird [7, 96]. Die ansteigende Potentialdifferenz zwischen dem polaren LAO-Film und dem unpolaren STO-Substrat ist energetisch ungünstig und führt zu einer Rekonstruktion des Systems, was z.B.



**Abbildung 3.5:** Prinzip der elektronischen Rekonstruktion: (a) Aufgrund der unterschiedlichen Polarität der beiden Materialien existiert eine polare Diskontinuität an der unkonstruierten Grenzfläche zwischen LAO und STO. Aufgrund der alternierenden Nettoladung  $\rho$  der einzelnen Atomlagen der LAO-Kristallstruktur entlang der  $[001]$ -Richtung kommt es zum Aufbau eines internen Feldes  $E$  und zu einem mit der Schichtdicke ansteigenden elektrischen Potential  $V$ , welches im Grenzfall eines unendlich dicken Films divergiert. (b) Durch den Transfer eines halben Elektrons pro zweidimensionaler Einheitszelle von der Probenoberfläche an die Grenzfläche wird nach dem Modell der elektronischen Rekonstruktion diese "polare Katastrophe" verhindert und das Potential bleibt endlich (Abb. nach Ref. [7]).

durch Gitterverzerrungen (atomare Rekonstruktion) oder Ladungstransfer (elektronische Rekonstruktion) geschehen kann. Während eine atomare Rekonstruktion häufig in Halbleiter-Heterostrukturen auftritt und zu einer rauen Grenzfläche führt [97], kann im Falle der LAO/STO-Heterostruktur aufgrund des multivalenten Charakters des Übergangsmetallions das ansteigende Potential durch eine elektronische Rekonstruktion kompensiert werden. In diesem Modell kommt es ab einer kritischen Schichtdicke (in diesem Fall 4 EZ) zum Transfer eines halben Elektrons pro zweidimensionale EZ in die unbesetzten Ti  $3d$ -Zustände der ersten STO-Lage an der Grenzfläche. Dadurch oszilliert das elektrische Feld  $E$  um Null, wodurch die Divergenz des Potentialgradienten verhindert wird und das Potential  $V$  um einen konstanten Wert oszilliert [siehe Abb. 3.5 (b)]. Dieses Szenario der elektronischen Rekonstruktion liefert damit eine einfache Erklärung für die Entstehung des 2DES an der LAO/STO-Grenzfläche. Gestützt durch Rechnungen der lagen aufgelösten Zustandsdichte mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) [98–101] liefert dieses Modell zudem eine mögliche Erklärung für das Auftreten einer kritischen Schichtdicke. Die Rechnungen zeigen hierbei mit zunehmender Schichtdicke eine Verschiebung des O  $2p$ -Valenzbandes des LAO in Richtung des chemischen Potentials aufgrund des polaren Feldes innerhalb des Films. Bei der kritischen Schichtdicke schneidet das LAO-Valenzband das chemische Potential an der Probenoberfläche und Elektronen werden aus den nun geleerten Zuständen am Valenzbandmaximum in die unbesetzten Ti  $3d$ -Zustände des STO-Leitungsbandes an der Grenzfläche transferiert. Zur Veranschaulichung ist diese Modell in Abb. 3.6 (a) schematisch dargestellt.

Obwohl das Modell der elektronischen Rekonstruktion sehr gut die kritische Schichtdicke reproduziert und eine einfache Erklärung für den Ursprung des 2DES liefert, konnten entscheidende Bestandteile dieses Szenarios experimentell bislang nicht bestätigt werden.



**Abbildung 3.6:** Prinzip der elektronischen Rekonstruktion: (a) Schematische Darstellung des Bandverlaufs für das Modell der idealen elektronischen Rekonstruktion in LAO/STO. (b) Abbau des Potentialgradienten durch photogenerierte Ladungsträger. (c) Modifiziertes Modell in welchem Sauerstofffehlstellen an der LAO-Oberfläche als Ladungsträgerreservoir für die elektronische Rekonstruktion dienen (Abb. nach Ref. [102]).

So fehlt trotz intensiver spektroskopischer Untersuchungen ein experimenteller Nachweis des Potentialgradient im LAO-Film, welcher auch nach einer elektronischen Rekonstruktion noch vorhanden sein sollte [64, 103]. Dies könnte beispielsweise, bedingt durch die verwendete Messmethode, auf die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren durch die einfallende Strahlung zurückgeführt werden. Nach der Thermalisierung der Elektronen in die Leitungs- und der Löcher in die Valenzbandzustände würden diese durch den Potentialgradienten räumlich voneinander getrennt (Elektronen an die Grenzfläche und Löcher an die Probenoberfläche). Das sich dadurch aufbauende Gegenpotential kompensiert so vollständig den intrinsisch vorhandenen Potentialgradienten. Schematisch ist dieses Szenario in Abb. 3.6 (b) zu sehen.

Neue Rechnungen mittels DFT geben zudem unter Berücksichtigung von Gitterverzerrungen Hinweise auf eine weitere, alternative Erklärung [104]. So kann es durch eine Verschiebung der La-Atome in Richtung der Probenoberfläche zur Ausbildung von elektrischen Dipolen kommen, welche dem internen Feld entgegengesetzt sind und somit den Potentialgradienten reduzieren könnten.

Nach dem idealen Modell der elektronischen Rekonstruktion sollten, aufgrund des Kreuzens des LAO-Valenzbandes mit dem chemischen Potential an der Oberfläche, zudem metallische Oberflächenzustände vorhanden sein [siehe Abb. 3.6 (a)]. Diese konnten, ebenso wie der eben beschriebene Potentialgradient, bislang nicht experimentell nachgewiesen werden [88, 102]. Eine mögliche alternative Erklärung für den Ursprung der für eine elektronische Rekonstruktion benötigten freien Ladungsträger geben ebenfalls neuere DFT-Studien [105]. Diese Rechnungen zeigen, dass die Bildungsenthalpie für Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche, also die Energie welche benötigt wird um eine Sauerstofffehlstelle zu erzeugen, ein Minimum bei der kritischen Schichtdicke besitzt. An diesem Punkt ist der Energiegewinn durch den Transfer zweier Elektronen an die

Grenzfläche größer als die Bildungsenthalpie einer solchen Sauerstofffehlstelle. Der positiv geladene Defekt an der Oberfläche gibt zwei Elektronen frei, welche durch den Potentialgradienten an die Grenzfläche transferiert werden und dadurch dem internen Feld entgegen wirken [siehe Abb. 3.6 (c)]. Eine Erweiterung dieses theoretischen Modells liefern Yu und Zunger durch die Berücksichtigung von Al/Ti-Interdiffusion unterhalb der kritischen Schichtdicke. Neben einer Erklärung für die Kompensation des Potentialgradienten in unterkritischen Proben liefert dies zudem einen Erklärungsansatz für die Ausbildung lokaler magnetischer Momente und damit die Beobachtung von Magnetismus in LAO/STO [90, 91, 93, 106].

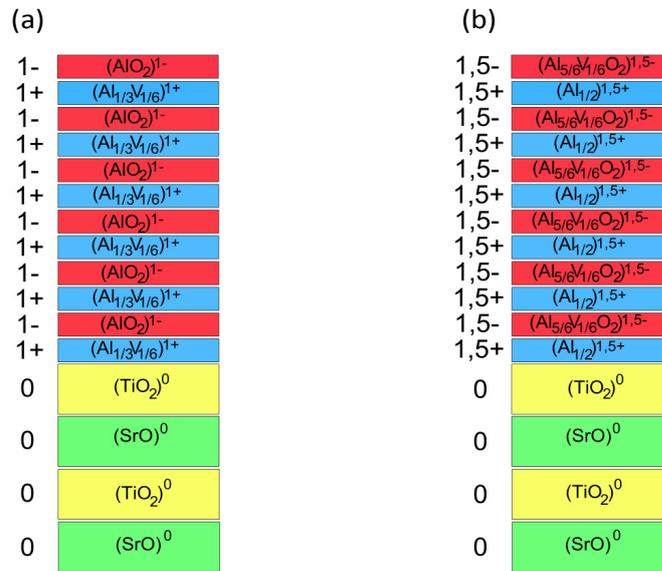
Basierend auf diesem Modell können Grundvoraussetzungen für die Ausbildung eines 2DES an der Grenzfläche zweier Materialien aufgestellt werden. Die entscheidenden Parameter sind hierbei die polare Diskontinuität sowie eine möglichst geringe Bildungsenthalpie für Defekte, welche als Elektronendonatoren dienen können. Hierbei muss das Donator-Niveau jedoch oberhalb des Leitungsbandminimums des STOs liegen, so dass ein Ladungstransfer in die Ti  $3d$ -Orbitale stattfinden kann. Wie bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt, besteht die Spinell-Struktur des GAO aus einer alternierenden Abfolge von Oktaeder- und Tetraederlagen entlang der  $[001]$ -Richtung. Diese tragen vergleichbar mit LAO eine von Null verschiedene Nettoladung, was GAO ebenso zu einem polaren Material macht und folglich zu einer polaren Diskontinuität an der Grenzfläche führt. Ein Vergleich der idealen Spinell-Stöchiometrie mit der des GAO zeigt, dass  $1/3$  der Kationenplätze im GAO unbesetzt sind. Zwar ist die genaue Verteilung dieser Fehlstellen unbekannt, jedoch lassen sich für eine Abschätzung der Stärke der Polarität zwei Grenzfälle betrachten, welche in Abb. 3.7 (a) und (b) gezeigt sind. Geht man davon aus, dass sich alle Fehlstellen ausschließlich auf Tetraederplätzen befinden, so ergibt sich eine mit LAO vergleichbare Polarität [siehe Fig. 3.7 (a)]. Dahingegen würde sich das aufgebaute Potential um den Faktor 1.5 erhöhen sollten lediglich Oktaederplätze unbesetzt sein [siehe Fig. 3.7 (b)]. Diese Überlegungen deuten darauf hin, dass das Szenario der elektronischen Rekonstruktion auf die Entstehung des 2DES in GAO/STO ebenfalls einen Einfluss haben könnte.

### 3.2.2 Extrinsische Einflüsse

Neben den oben diskutierten intrinsischen Ursachen könnten äußere Einflüsse einen maßgeblichen Beitrag zur Entstehung des 2DES leisten. Insbesondere der Wachstumsprozess spielt hierbei eine entscheidende Rolle.

#### Sauerstofffehlstellen

Aufgrund der hohen Temperaturen während des PLD-Prozesses kann Sauerstoff aus dem Substrat entweichen. Neben dieser rein thermischen Diffusion können zudem Sauerstoffatome aufgrund der hohen kinetischen Energie der ankommenden Teilchen aus dem Substrat herausgeschlagen werden. Es ist allgemein bekannt, dass Sauerstofffehlstellen im



**Abbildung 3.7:** Polare Diskontinuität an der GAO/STO-Grenzfläche: (a) Ausgehend von ausschließlich Tetraederfehlstellen ergibt sich eine zu LAO vergleichbare Polarität des Materials. (b) Befinden sich die Fehlstellen nur auf Oktaederplätzen, so erhöht sich die Polarität um den Faktor 1.5 (Abb. nach Ref [107]).

STO signifikant die Leitfähigkeit der LAO/STO-Grenzfläche beeinflussen [89]. So führen die fehlerstelleninduzierten Ladungsträger zu einer  $n$ -Dotierung des Substrats und bei moderaten Sauerstoffhintergrunddrücken während des Wachstums in der Größenordnung von  $10^{-3}$  mbar zu einer leitfähigen Schicht an der Grenzfläche des STO. Diese Proben zeigen, vergleichbar mit vermeintlich stöchiometrischen Heterostrukturen das Auftreten einer kritischen Schichtdicke für metallisches Verhalten, allerdings mit erhöhter Ladungsträgerkonzentration [108]. Eine weitere Reduzierung des Wachstumsdrucks bei gleichbleibender Temperatur führt zu einer erhöhten Dotierung bis hin zur Volumenleitfähigkeit des Substrats unabhängig von der Schichtdicke des aufgewachsenen LAO-Films.

Um Beiträge von Sauerstofffehlstellen-induzierten Ladungsträgern im STO zur Leitfähigkeit zu minimieren, erfolgt meist eine an das Wachstum anschließende Sauerstoffnachbehandlung, in welcher die hergestellten Proben oxidiert werden. Hierbei werden diese unter hohem Sauerstoffhintergrunddruck von mehreren 100 mbar von Wachstumstemperatur langsam auf unter  $100^\circ\text{C}$  abgekühlt. Trotz dieses Prozesses bleibt dennoch die Metallizität der Grenzfläche in LAO/STO erhalten, was der Hypothese von fehlerstelleninduzierten Ladungsträgern als alleinige Ursache für die Entstehung des 2DES widerspricht.

Da beim Wachstum von GAO ebenfalls relativ hohe Temperaturen von mehreren  $100^\circ\text{C}$  sowie niedrige Sauerstoffhintergrunddrücke in der Größenordnung von  $10^{-4}$  mbar verwendet werden, kommt es auch hier zur thermischen Erzeugung von Sauerstofffehlstellen im Substrat. Im Gegensatz zu LAO/STO führt allerdings eine nachträgliche Sau-

erstoffbehandlung zur Zerstörung der Leitfähigkeit der Probe. Bereits wenige Minuten bei  $300^\circ\text{C}$  und 1 bar Sauerstoff genügen, um das 2DES einer GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2 EZ zu unterdrücken. Interessanterweise hat ab einer Filmdicke von 8 EZ eine vergleichbare Behandlung der Proben keinen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften [10]. Dies zeigt, dass trotz der polaren Diskontinuität an der Grenzfläche die Sauerstoffstöchiometrie in GAO/STO eine entscheidende Rolle spielt. Eine mögliche Erklärung für das 2DES im Rahmen dieser Beobachtung geben Chen *et al.* So wird das Elektronensystem als ein von fehlerstelleninduzierten Ladungsträgern dominiertes 2DES beschrieben, wobei die Fehlerstellen dabei einer chemischen Redox-Reaktion während des Wachstums zugeschrieben werden [10].

### Kationeninterdiffusion

Aufgrund der hohen kinetischen Energien der auf dem Substrat auftreffenden Teilchen und der bei der Herstellung von LAO/STO-Heterostrukturen meist verwendeten niedrigen Sauerstoffhintergrunddrücke während des PLD-Prozesses kann es zu einer Vermischung der Kationen an der Grenzfläche kommen [109, 110]. Hierbei diffundieren Sr und Ti in den Film bzw. La und Al in die ersten STO-Lagen. Eine solche Interdiffusion wurde experimentell mittels Oberflächenröntgenbeugung [110], Transmissionselektronenmikroskopie und Elektronenenergieverlustspektroskopie [7, 111] nachgewiesen. Insbesondere die Interdiffusion von La und Sr ist kritisch, da es hierbei zur Bildung von  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  kommen kann, welches über einen großen Bereich von  $x$  metallisches Verhalten zeigt und somit ebenfalls als mögliche Ursache für das 2DES diskutiert wird [110, 112]. Im Falle von GAO/STO kann es ebenfalls zu einer Interdiffusion von Al in das Substrat und Sr in den Film kommen. Zur Ausbildung einer metallischen Grenzfläche spielt dies allerdings eine untergeordnete Rolle. Dennoch zeigen EELS-Messungen eine erhöhte Diffusion von Ti aus dem Substrat, was auf die unterschiedliche Kristallstruktur von Film und Substrat zurückgeführt wird und für die reduzierte Leitfähigkeit für Proben oberhalb einer GAO-Dicke von 2.5 EZ verantwortlich sein könnte [10].

## 3.3 Wachstum von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ - und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen

Aufgrund der ähnlichen Kristallstruktur und des geringen Gitterfehlpasses von  $\approx 3\%$  ist epitaktisches Wachstum von LAO auf STO möglich. Hierbei wächst LAO bis zu Filmdicken von mehreren 10 EZ biaxial verspannt auf, bevor der Film relaxiert und die Gitterkonstante des Volumenmaterials annimmt [113]. Obwohl sich die Gitterkonstanten des Kationenuntergitters zwischen Spinell- und Perowskit-Struktur deutlich unterscheiden, beträgt der Gitterfehlpass zwischen den Sauerstoffuntergittern der GAO-Spinell-Struktur und der doppelten Gitterkonstanten der Perowskit-Struktur des STO lediglich  $\approx 1.2\%$ , wodurch auch in diesem Fall epitaktisches Filmwachstum möglich wird. Den-

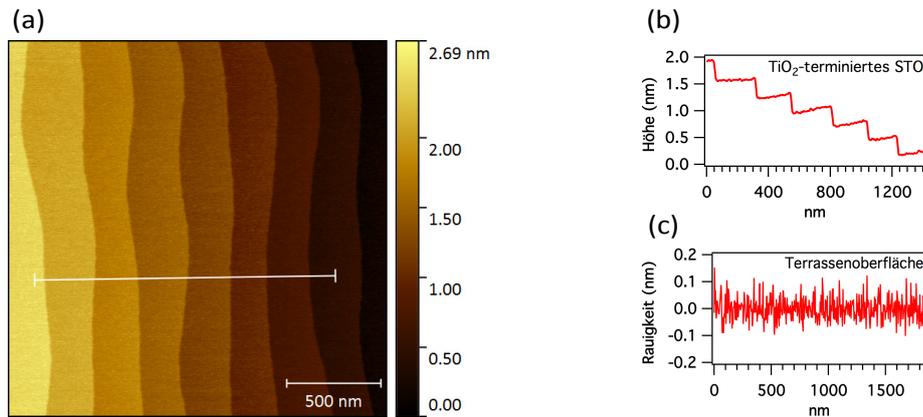
noch zeigen sich signifikante Unterschiede in der Elektronenbeugung während des Wachstums beider Heterostruktursysteme. In der vorliegenden Doktorarbeit konnte festgestellt werden, dass im Falle von GAO/STO die Beobachtung von RHEED-Oszillationen in der für LAO/STO etablierten Wachstumsgeometrie aufgrund der unterschiedlichen Kristallstruktur von Film und Substrat nicht möglich ist. Vielmehr konnte gezeigt werden, dass durch eine kleine Variation des Elektroneneinfallswinkels auch in diesem Fall die Beobachtung ausgeprägter Oszillationen möglich ist und so das epitaktische Schichtwachstum von GAO auf STO in Echtzeit verfolgt werden kann.

Der folgende Abschnitt gibt zunächst einen kurzen Überblick über die dem Probenwachstum vorangehende Substratpräparation. Darauf folgend wird das Wachstum der beiden Heterostruktursysteme sowie der Einfluss der Wachstumsparameter genauer erläutert, wobei der Schwerpunkt hier auf der Wachstumskontrolle mittels RHEED liegt. Dabei folgt der Abschnitt inhaltlich weitestgehend der darüber verfassten Publikation Ref. [114].

### 3.3.1 Substratterminierung

Ein entscheidender Punkt bei der Herstellung qualitativ hochwertiger Heterostrukturen ist die Präparation atomar glatter Oberflächen, wodurch epitaktisches Wachstum ermöglicht wird. Hinzu kommt die Tatsache, dass die Ausbildung eines 2DES in beiden hier untersuchten Systemen nur auf  $\text{TiO}_2$ -terminierten STO-Oberflächen beobachtet werden konnte. Um eine definierte  $\text{TiO}_2$ -Terminierung des Substrats zu erreichen, wurde entsprechend dem von Koster *et al.* entwickelten, nasschemischen Verfahren vorgegangen [115]. Hierbei werden die kommerziell erworbenen Substrate ohne definierte Terminierung zunächst in mehreren Schritten mittels Aceton und Ethanol gereinigt, bevor sie für 30 min in Reinstwasser getaucht werden. Bei diesem Schritt kommt es zur Hydroxilierung der SrO-Lagen. Die so behandelten Substrate werden anschließend für 30 s in Flusssäure geätzt, wobei sich der Strontiumhydroxid-Komplex löst und eine reine  $\text{TiO}_2$ -Terminierung übrig bleibt. Abschließend erfolgt ein Ausheilen der Oberfläche bei Temperaturen um die  $950^\circ\text{C}$  unter Sauerstofffluss. Die Dauer dieses letzten Schrittes ist maßgeblich von der Größe des Fehlschnitts abhängig und kann bis zu mehreren Stunden andauern. Abbildung 3.8 (a) zeigt eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme (*atomic force microscopy*, AFM) eines  $\text{TiO}_2$ -terminierten STO-Substrats. Der glatte Stufenkantenverlauf und die einheitliche Stufenhöhe [siehe Abb. 3.8 (b)], die im Rahmen der Messgenauigkeit der Gitterkonstante des STO entspricht, sowie die niedrige Oberflächenrauigkeit [siehe Abb. 3.8 (c)] sind Qualitätsmerkmale einer guten, einheitlichen Terminierung.

Die im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Proben wurden mittels PLD hergestellt. Verwendet wurden nur STO-Substrate, deren Oberfläche der (001)-Ebene des Kristalls mit einem Fehlschnitt zwischen  $0.07$  und  $0.13^\circ$  entsprach und die gemäß dem eben beschriebenen Verfahren präpariert wurden. Alle verwendeten Substrate wurden mittels AFM überprüft und weisen eine mit Abb. 3.8 vergleichbar hohe Qualität auf.

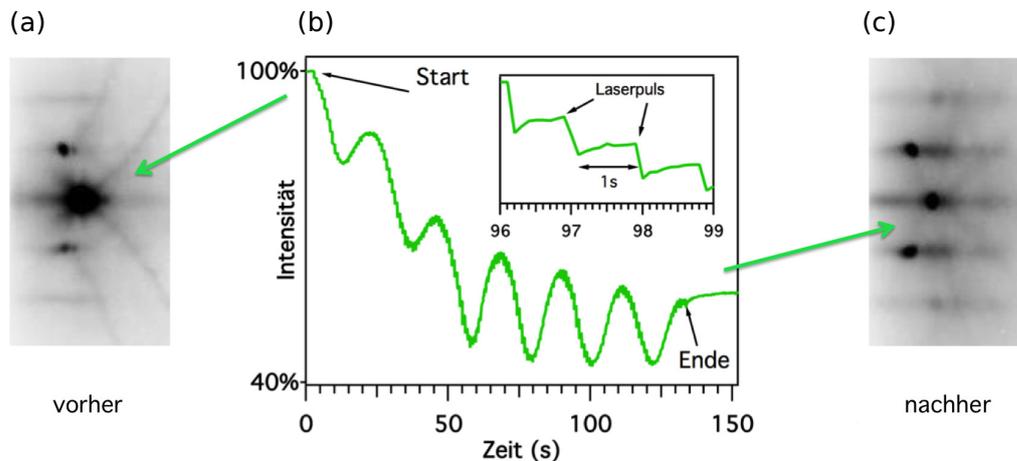


**Abbildung 3.8:** (a) Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der  $\text{TiO}_2$ -terminierten STO-Oberfläche. (b) Höhenprofil entlang der in (a) eingezeichneten Linie. Es ist klar die Terrassenstruktur mit einer Stufenhöhe von  $\approx 4 \text{ \AA}$  zu erkennen, was einer EZ des STO entspricht. (c) Oberflächenrauigkeit auf den Terrassenflächen. Der glatte Stufenkantenverlauf sowie die niedrige Oberflächenrauigkeit und die einheitliche Stufenhöhe belegen eine einheitliche Terminierung.

### 3.3.2 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Wachstum

Der Sauerstoffhintergrunddruck während des PLD-Prozesses ist neben der Substrattemperatur ein entscheidender Wachstumsparameter und hat einen starken Einfluss auf die strukturellen sowie elektronischen Eigenschaften von LAO/STO-Heterostrukturen [89, 116–121]. Neben der Sauerstoffdiffusionsrate in das Substrat hinein und aus dem Substrat heraus beeinflusst dieser Parameter wegen der unterschiedlich starke Wechselwirkung der Teilchen im Plasma mit den Sauerstoffatomen des Hintergrundgases essentiell die chemische Zusammensetzung des Plasmas sowie die Energieverteilung der auf dem Substrat ankommenden Teilchen. So existiert ein Übergang von pseudomorphem, Wachstum Lage für Lage hin zu Inselwachstum für Hintergrunddrücke in einer Größenordnung oberhalb von  $10^{-2}$  mbar [122]. Im Gegensatz dazu weisen Proben, welche in einem sehr niedrigen Hintergrunddruck ( $\leq 10^{-6}$  mbar) gewachsen werden, eine große Anzahl von Fehlstellen und Defekten auf [123].

Für die Herstellung der LAO/STO-Heterostrukturen wurde eine Substrattemperatur von  $780^\circ\text{C}$  und ein Sauerstoffhintergrunddruck von  $1 \times 10^{-3}$  mbar gewählt. Vergleichbare Parameter wurden in diversen vorangegangenen Studien für die Herstellung defektfreier Grenzflächen verwendet [7, 124, 125]. Die Repetitionsrate des Lasers wurde auf 1 Hz und der Laserfluss auf  $1.3 \text{ J/cm}^2$  festgelegt. Um eine möglichst homogene Intensitätsverteilung auf dem Target zu erhalten, wurde zudem eine  $12.5 \times 5 \text{ mm}^2$  große Maske in den Strahlengang eingebracht. Als Target diente ein geläppter  $\text{LaAlO}_3$ -Einkristall, welcher in einem Abstand von 56 mm gegenüber dem Substrat positioniert war. Zur Überwachung des Wachstumsprozesses und zur Kontrolle der Schichtdicke wird die Intensität des spekularen (0,0)-RHEED-Reflexes vor und während des Wachstums aufgezeichnet. Für das Wachstum von LAO wird hierbei der Einfallswinkel  $\theta$  des Elektronenstrahls



**Abbildung 3.9:** RHEED-Oszillationen während des Wachstums eines 6 EZ dicken LAO-Films auf STO: (a) RHEED-Beugungsbild vor dem Wachstum. (b) Intensitätsoszillationen des spektralen (0,0)-Reflexes (markiert durch grünen Pfeil) während des Filmwachstums. Jedes Maximum entspricht einer Einheitszelle LAO. In der Detailansicht ist die Intensitätsabnahme kurz nach jedem Laserpuls zu erkennen. Die Diffusion des Materials auf der Probenoberfläche bzw. dessen Kristallisation führt daran anschließend zu einer anteiligen Relaxation der RHEED-Intensität. (c) RHEED-Aufnahme nach dem Filmwachstum.

so gewählt, dass die spekulare Intensität maximal wird, was bei der Überschneidung des (0,0)-RHEED-Reflexes mit den Kikuchi-Linien der Fall ist [siehe grüner Pfeil in Abb. 3.9 (a)]. Diese Intensitätsanomalie beruht auf dem 1933 von Kikuchi und Nakagawa entdeckten Effekt der Resonanz von Oberflächenwellen (*surface-wave resonance*, SWR) in der Elektronenbeugung [126–128]. Dieser basiert auf der Vorstellung, dass es unter bestimmten Einfallswinkeln zur Totalreflexion des gebeugten Elektronenstrahls innerhalb der ersten Lagen aufgrund der Potentialbarriere an der Probenoberfläche kommt. Da für Materialien mit großen Bandlücken eine Ausbreitung in das Material nicht möglich ist, kommt es zur Ausbildung einer evaneszenten Welle an der Probenoberfläche. Aus diesem stark angeregten Oberflächenzustand kann es zu einem Energieübertrag auf den gebeugten Elektronenstrahl kommen, was zu der beobachteten Intensitätsüberhöhung führt [17].

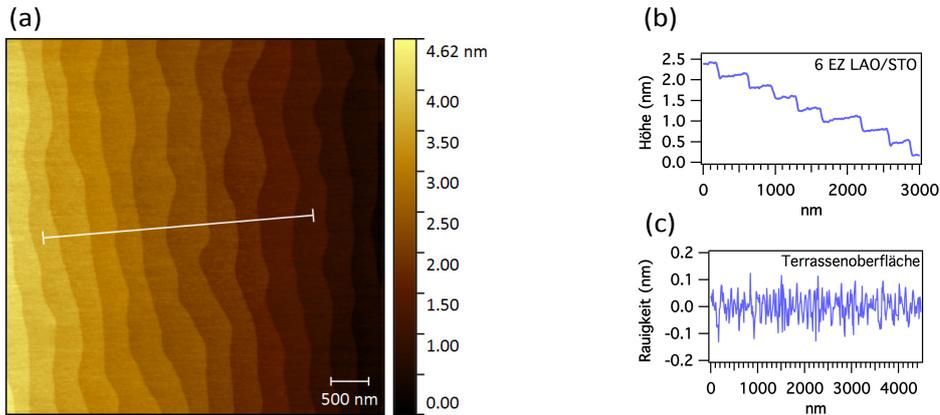
Abbildung 3.9 (b) zeigt repräsentativ Intensitätsoszillationen des (0,0)-Reflexes während des Wachstums eines LAO-Films. Da im Falle von epitaktischem Schichtwachstum Lage für Lage eine ganze Oszillation dem Aufwachsen des kleinsten, ladungsneutralen Bestandteils der EZ zugeordnet werden kann (siehe Kap. 2.1.2), entsprechen die sechs Oszillationen im Falle von LAO einer Schichtdicke von sechs EZ. In Abb. 3.9 (c) ist das RHEED-Beugungsbild nach dem Wachstumsvorgang gezeigt. Aufgrund der gleichen Oberflächengitterkonstanten zwischen LAO und STO bleibt das Beugungsbild qualitativ unverändert. Die durch die erhöhte Rauigkeit und das eventuelle Vorliegen von Defekten begrenzte langreichweitige Ordnung der Filmoberfläche führt zu einer Aufweitung der in Kap. 2.1.2 beschriebenen Stäbe entlang  $k_x$  und  $k_y$  des reziproken Raums, wodurch es

zu einer Ausschmierung der Beugungsreflexe in Streifen kommt. Die Beobachtung von Kikuchi-Linien bekräftigt dennoch die sehr gute kristalline Qualität der Probe.

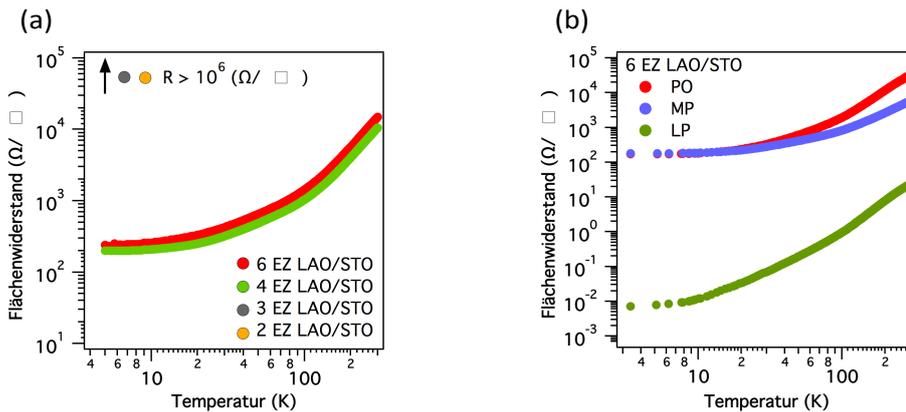
Aufgrund der für diese Form des Wachstum benötigten hohen Temperaturen kann trotz des eingestellten Hintergrunddrucks Sauerstoff leicht aus dem STO entweichen. Um diese extrinsischen Einflüsse zu unterdrücken, wird eine direkt an das Wachstum anschließende Sauerstoffnachbehandlung der Proben durchgeführt [7, 111, 116]. Hierbei erfolgt das Abkühlen der Probe in einer sauerstoffreichen Atmosphäre (Sauerstoffhintergrunddruck 500 mbar), wobei die Temperatur für 60 min bei 560°C, für 30 min bei 460°C und für weitere 30 min bei 360°C konstant gehalten wird. Proben, welche entsprechend diesem Vorgehen hergestellt wurden, sind im weiteren Verlauf dieser Doktorarbeit mit PO (*post oxidized*) gekennzeichnet bzw. ohne gesonderte Indizierung versehen.

Um den Einfluss von Sauerstofffehlstellen und unterschiedlichen Wachstumsbedingungen im Detail zu studieren, wurden neben Proben, welche der Sauerstoffnachbehandlung unterzogen wurden, auch Proben ohne diesen zusätzlichen Schritt hergestellt und lediglich in Wachstumsatmosphäre abgekühlt. Diese Proben sind mit MP (*medium pressure*) indiziert. Weitere Proben mit erhöhter Fehlstellendotierung wurden in einem niedrigerem Sauerstoffhintergrunddruck von  $5 \times 10^{-7}$  mbar gewachsen. Für diese wird die Kennzeichnung LP (*low pressure*) eingeführt. Da der Sauerstoffhintergrunddruck während des Wachstums im Vergleich zu den PO- und MP-Proben hier deutlich reduziert wurde, hat dies neben einer erhöhten Diffusion von Sauerstoff aus dem Substrat zudem einen signifikanten Einfluss auf die Wachstumskinetik. So tritt in diesem Fall weniger Streuung der Atome, Ionen und Elektronen innerhalb des Plasmakegels mit den Atomen des Hintergrundgases auf, wodurch sich die kinetische Energie der auf dem Substrat auftreffenden Teilchen erhöht. Dennoch zeigen auch diese Proben ausgeprägte RHEED-Oszillationen und mit dem in Abb. 3.9 (c) gezeigten Beugungsbild vergleichbare Ergebnisse, was auch in diesem Fall auf eine hohe kristalline Qualität hinweist. AFM-Untersuchungen der Probenoberfläche zeigen unabhängig von den verwendeten Wachstumsparametern eine atomar glatte Oberfläche mit einem kontinuierlichen Stufenkantenverlauf und einer Stufenhöhe von einer EZ, was auf Schichtwachstum Lage für Lage im Rahmen des hier abgedeckten großen Parameterraumes schließen lässt. Exemplarisch ist dies für die LAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 6 EZ, welche der Sauerstoffnachbehandlung unterzogen wurde, in Abb. 3.10 gezeigt.

Des Weiteren wurden die Proben hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften mittels temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen nach Van-der-Pauw charakterisiert. Die Ergebnisse der Proben, welche der Sauerstoffnachbehandlung unterzogen wurden, in Abhängigkeit der Schichtdicke sind in Abb. 3.11 (a) gezeigt. Das charakteristische Auftreten einer kritischen Schichtdicke für metallisches Verhalten von 4 EZ, wie es in der Literatur beschrieben ist [8], konnte hier reproduziert werden. Der Einfluss von Sauerstofffehlstellen-induzierten Ladungsträgern auf die Leitfähigkeit ist in Abb. 3.11 (b) dargestellt. Das Ergebnis einer Zunahme der Leitfähigkeit mit der Sauerstofffehlstellenkonzentration ist deutlich zu erkennen und in Übereinstimmung mit der Literatur [89, 117, 122, 129].



**Abbildung 3.10:** (a) Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer LAO/STO-Probe mit einer LAO-Schichtdicke von 6 EZ. (b) Höhenprofil entlang der in (a) eingezeichneten Linie. Es zeigt sich ein einheitlicher Verlauf mit einer Stufenhöhe, welche im Rahmen der Messgenauigkeit der Gitterkonstante von STO mit  $\approx 4 \text{ \AA}$  entspricht. (c) Rauigkeit auf den Terrassenoberflächen. Der glatte Stufenkantenverlauf sowie die einheitliche Stufenhöhe und niedrige Oberflächenrauigkeit belegen eine gute Filmqualität.

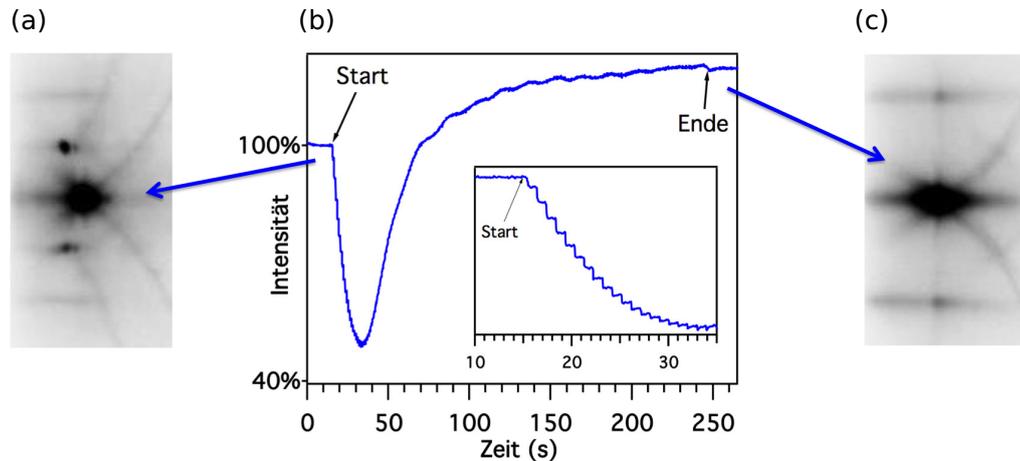


**Abbildung 3.11:** (a) Van-der-Pauw-Messungen an LAO/STO-Heterostrukturen in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die Ausbildung des 2DES und metallisches Verhalten ist erst ab einer kritischen Schichtdicke von 4 EZ beobachtbar. (b) Zunahme der Leitfähigkeit mit der Sauerstofffehlstellenkonzentration im STO-Substrat.

### 3.3.3 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>-Wachstum

Die Wachstumsparameter für die Herstellung von GAO/STO-Heterostrukturen wurden in Anlehnung an Ref. [10] gewählt und für das hier verwendete PLD-System optimiert. Dabei ergab sich die beste Probenqualität bei einer Subtrattemperatur von 600°C und einem Sauerstoffhintergrunddruck von  $1 \times 10^{-4}$  mbar. Unter Verwendung einer  $15 \times 2$  mm großen Maske wurde eine Laserspotgröße von  $1.5 \text{ mm}^2$  auf dem einkristallinen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Target erzielt. Der Laserfluss betrug bei allen Proben  $1.5 \text{ J/cm}^2$ .

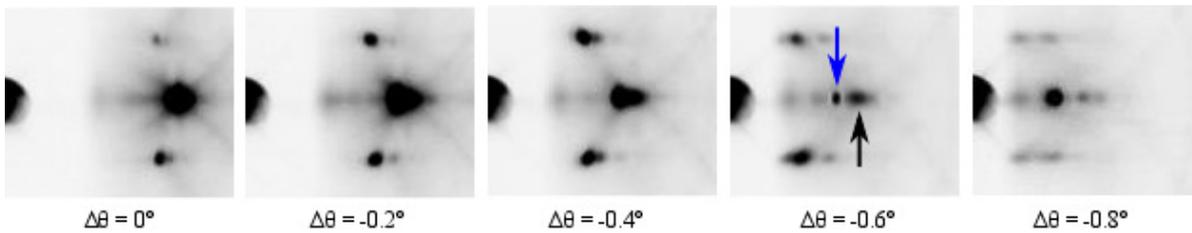
Zur Wachstumskontrolle wurde auch hier, analog zum Wachstum von LAO, die Inten-



**Abbildung 3.12:** RHEED-Messung während des GAO-Wachstums in der LAO/STO-Wachstumsgeometrie: (a) RHEED-Beugungsbild vor dem Wachstum. (b) Intensitätsverlauf des spektralen (0,0)-Reflexes (markiert durch blauen Pfeil) während des Filmwachstums. Zu Beginn des Wachstums ist eine Abnahme der Reflex-Intensität bis auf  $\approx 50\%$  des ursprünglichen Wertes zu beobachten. Im weiteren Verlauf steigt die Intensität erneut an und erreicht einen Wert von  $\approx 110\%$  des Anfangswertes. Zudem sind diesem Verlauf schwach ausgeprägte Oszillationen überlagert. (c) RHEED-Aufnahme nach dem Filmwachstum.

sität des spekularen (0,0)-RHEED-Reflexes [siehe blauer Pfeil in Abb. 3.12 (a)] ausgewertet. Die RHEED-Oszillationen bei zu LAO/STO äquivalenter Ausrichtung von Probe und Elektronenstrahl sind in Abb. 3.12 (b) gezeigt. Während sich diese Geometrie (Maximierung der Intensität des (0,0)-Reflexes) im Falle des LAO-Wachstums etabliert hat, zeigt sich im Falle des Wachstums der Spinell/Perowskit-Heterostruktur GAO/STO ein völlig unterschiedliches Verhalten. Zu Beginn des Wachstums führt das auf dem Substrat deponierte Material zu einer Abnahme der RHEED-Intensität auf 50 bis 60 % des Ausgangswertes. Nach Durchlaufen eines Minimums steigt die Intensität auf 110 bis 120 % an. Obwohl keine ausgeprägten Intensitätsoszillationen zu beobachten sind, deuten eine periodische Modulation der ansteigenden Intensität auf Schichtwachstum Lage für Lage und sehr deutlich sichtbare Kikuchi-Linien im Beugungsbild nach dem Wachstum auf eine hohe strukturelle Qualität hin. Aufgrund der nur schwachen Intensität dieser Modulation eignet sich diese jedoch nicht für eine gezielte Kontrolle der gewachsenen Schichtdicke, insbesondere für sehr dünne Filme.

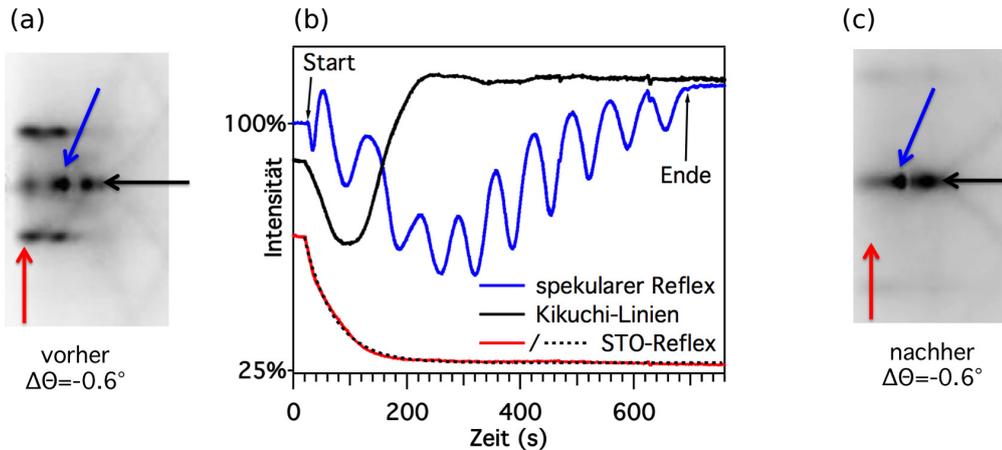
Der Einfluss des Einfallswinkels des Elektronenstrahls auf das Beugungsbild ist in Abb. 3.13 gezeigt. Bereits eine kleine Variation des Einfallswinkels weg von der für das LAO-Wachstum etablierten Position führt zu einer Aufspaltung des intensiven, resonant verstärkten Reflexes (SWR) in einen schwächer ausgeprägten (0,0)-Reflex und einen weiteren intensiven Spot, der einem Beugungsreflex ähnelt, bei dem es sich aber tatsächlich um einen Schnittpunkt der Kikuchi-Linien handelt. Bei einer Verkippung der Probe um  $\Delta\theta = -0.6^\circ$  sind beide Strukturen scharf begrenzt und klar getrennt voneinander zu beob-



**Abbildung 3.13:** RHEED-Beugungsbilder des reinen STO-Substrats vor dem Filmwachstum für unterschiedliche Einfallswinkel des Elektronenstrahls. Bereits kleine Änderungen der Geometrie weg von der für LAO/STO etablierten Ausrichtung von Probe und Elektronenstrahl führt zu einer Aufspaltung in den spekularen Reflex (blauer Pfeil) und einem Schnittpunkt der Kikuchi-Linien (schwarzer Pfeil). Die deutlichste Trennung der beiden Signale ist bei  $\Delta\theta = -0.6^\circ$  zu beobachten. Bei einer stärkeren Verkippung der Probe kommt es erneut zu einer Überschneidung des Reflexes mit einem weitere Paar von Kikuchi-Linien und zur Ausbildung einer SWR.

achten. Bei weiterer Verkippung kommt es bei  $\Delta\theta = -0.8^\circ$  erneut zu einer Überschneidung des spekularen Reflexes mit einem anderen Paar von Kikuchi-Linien und damit erneut zu einer resonanten Überhöhung der Intensität. Zwar hat die Verkippung der Probe um  $\Delta\theta = -0.6^\circ$  weg von der SWR einen signifikanten Einfluss auf das Beugungsbild, für das Filmwachstum ist diese leichte Veränderung in der Probenausrichtung allerdings zu vernachlässigen. Der Intensitätsverlauf des (0,0)-RHEED-Reflexes und des Schnittpunktes der Kikuchi-Linien während des GAO-Wachstums in dieser Geometrie ist in Abb. 3.14 gezeigt. Für den spekularen Reflex (blau) lassen sich deutliche Oszillationen beobachten, welche dem Abschluss ladungsneutraler Lagen zugeschrieben werden können. Da die EZ hier aus vier ladungsneutralen Lagen (jeweils Oktaeder + Tetraeder-Lage) besteht, entsprechen die 10 Oszillationen einer Filmdicke von 2.5 Spinell-EZ. Im Gegensatz dazu zeigt der Schnittpunkt der Kikuchi-Linien (schwarz) ein mit dem in Abb. 3.12 dargestellten Verlauf vergleichbares Ergebnis, jedoch ohne erkennbare Modulation. Diese Beobachtung lässt sich phänomenologisch durch den Ursprung der Kikuchi-Linien erklären. Wie bereits in Kap. 2.1.2 diskutiert, resultieren diese aus inelastischen Streuprozessen der Elektronen an Phononen und Plasmonen und anschließender Beugung am periodischen Kristallgitter. Daher hat die Rauigkeit der Oberfläche nur einen untergeordneten Einfluss auf deren Auftreten und es sind damit auch keine Intensitätsoszillationen zu beobachten.

Während bei LAO/STO-Heterostrukturen beide Materialien die gleiche Kristallstruktur besitzen, sind die Kristallebenen in STO (Perowskit) und GAO (Spinell), an welchen die inelastisch gestreuten Elektronen gebeugt werden können, nicht äquivalent. Während es zunächst zur Beugung am periodischen Gitter des Perowskit kommt, nimmt die Intensität der Kikuchi-Linien mit Beginn des Wachstums der Spinell-Struktur aufgrund der unterschiedlichen Kristallstruktur ab, bis die GAO-Filmdicke schließlich die RHEED-Informationstiefe übersteigt. Ab diesem Punkt findet Beugung am periodischen Kristallgitter des Spinells statt und die Intensität der Kikuchi-Linien steigt wieder an und wird schließlich maximal. Dies spiegelt sich auch in der exponentiellen Intensitätsab-

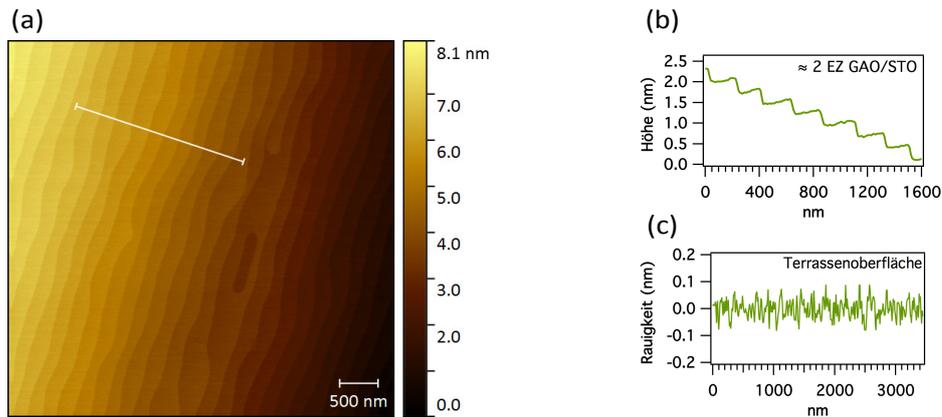


**Abbildung 3.14:** RHEED-Messung während des GAO-Wachstums unter einer Verkippung der Probe um  $\Delta\theta = -0.6^\circ$ : (a) RHEED-Beugungsbild vor dem Wachstum. (b) Intensitätsverlauf des spektralen (0,0)-Reflexes (blauer Pfeil), des Schnittpunktes der Kikuchi-Linien (schwarzer Pfeil) sowie des STO-(1,0)-Reflexes (roter Pfeil) während des Filmwachstums. In dieser Geometrie zeigen sich klar beobachtbare Oszillationen für den spektralen (0,0)-Reflex, wohingegen die Intensität der Kikuchi-Linien zunächst auf  $\approx 60\%$  abfällt und im weiteren Verlauf erneut auf  $\approx 120\%$  des ursprünglichen Wertes ansteigt. Die STO-Reflexe zeigen eine mit zunehmender GAO-Dicke exponentielle Intensitätsabnahme, was durch gestrichelte Modellkurve gezeigt ist. (c) RHEED-Aufnahme nach dem Filmwachstum.

nahme des STO (1,0)-RHEED-Reflexes wider (siehe Abb. 3.14, rot und Modellkurve in schwarz). So stimmen der Zeitpunkt der völligen Auslöschung des STO (1,0)-Reflexes und der erneuten Sättigung der Intensität des Schnittpunktes der Kikuchi-Linien genau überein. Hierdurch ist darüber hinaus gezeigt, dass das Verschwinden dieser Reflexe im Beugungsbild nach dem Wachstum [siehe Abb. 3.12 (c) und 3.14 (c)] kein Anzeichen für eine fehlende langreichweitige Ordnung auf der Oberfläche des Films ist, sondern lediglich den Unterschied der Oberflächengitterkonstanten von Spinell- und Perowskit-Struktur widerspiegelt.

Insgesamt lässt diese Beobachtung die Schlussfolgerung zu, dass es für das GAO-Wachstum mit einer Überwachung der Schichtdicke mit sub-Einheitszellen-Genauigkeit aufgrund der unterschiedlichen Kristallstruktur von Film und Substrat erforderlich ist, die geometrische Ausrichtung der Probe bzgl. des einfallenden Elektronenstrahls zu verändern, um so den Effekt der SWR zu unterdrücken. Scharfe Kikuchi-Linien in den Beugungsbildern nach dem Wachstum sowie eine atomar glatte Oberfläche mit Stufenkanten in der Höhe von einer Einheitszelle—hier repräsentativ anhand der AFM-Aufnahme einer GAO/STO-Probe mit einem  $\approx 2$  EZ dicken GAO-Film gezeigt (siehe Abb. 3.15)—bestätigen eine hohe strukturelle Qualität der unter den verwendeten Parametern gewachsenen Proben.

Auf Basis dieser Resultate konnte somit die Grundlage zur Herstellung von GAO/STO-Heterostrukturen mit hoher kristalliner Qualität am Lehrstuhl für Experimentelle Physik IV gelegt werden. Leider war es dennoch mit dem in Würzburg bestehenden PLD-Aufbau



**Abbildung 3.15:** (a) Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von  $\approx 2$  EZ. (b) Höhenprofil entlang der in (a) eingezeichneten Linie. Es ist klar die einheitliche Terrassenstruktur mit einer Stufenhöhe von  $\approx 4 \text{ \AA}$  zu erkennen, was im Rahmen der Messgenauigkeit der Gitterkonstante des STO entspricht. (c) Rauigkeit auf der Terrassenoberfläche. Insgesamt zeigen sich zu LAO/STO vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich Rauigkeit und Oberflächenqualität.

nicht möglich, die von Chen *et al.* publizierten elektronischen Eigenschaften der Proben [10] zu reproduzieren. Die besondere Schwierigkeit hierfür liegt speziell in der Reproduzierbarkeit von Proben, welche das in Kap. 3.2 beschriebene Maximum in der Ladungsträgerkonzentration und Beweglichkeit zeigen. Chen *et al.* zeigten, dass Proben mit den entsprechenden, besonderen Eigenschaften nur in einem sehr begrenzten Wachstumsparameterbereich auch im Hinblick auf die Wachstumsgeometrie (beispielsweise Target-Substrat-Abstand) realisiert werden können [11]. Aus diesem Grund wurden alle spektroskopischen Untersuchungen an GAO/STO der vorliegenden Arbeit an von Chen *et al.* (Arbeitsgruppe Prof. Nini Pryds, TU Dänemark in Kopenhagen) gewachsenen Proben durchgeführt. Die verwendeten Probensätze wurden nach dem in Ref. [10] beschriebenen Vorgehen hergestellt und zeigen die beschriebenen charakteristischen Eigenschaften.

## 4 Elektronenmikroskopische und -spektroskopische Analyse der $n$ -dotierten $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Grenzfläche\*

Ein entscheidender Parameter während des LAO-Wachstumsprozesses ist der Sauerstoffhintergrunddruck, da er einen starken Einfluss sowohl auf die elektronische Struktur als auch auf die strukturelle und kristalline Qualität der hergestellten Probe hat. Neben einem Einfluss auf die Sauerstoffdiffusionsrate im Substrat kann es zu einer Wechselwirkung des Plasmas mit den Teilchen des Hintergrundgases kommen. Damit lässt sich neben der kinetischen Energie der Teilchen auch die chemische Zusammensetzung des Plasmas variieren, was den Wachstumsprozess maßgeblich beeinflussen kann. So kann ein Übergang von epitaktischem Schichtwachstum Lage für Lage hin zu Inselwachstum für Sauerstoffhintergrunddrücke von mehr als  $10^{-2}$  mbar beobachtet werden [122]. Dem gegenüber finden Kalabukhov *et al.* eine große Anzahl von Fehlstellen, Stapelfehlern und Defekten an der Grenzfläche von Proben, welche in einem sehr niedrigem Hintergrunddruck in der Größenordnung von  $10^{-6}$  mbar Sauerstoff gewachsen werden [123]. In einem mittleren Druckbereich ist hingegen die Herstellung qualitativ hochwertiger Strukturen mit scharfen Grenzflächen möglich [7, 124]. Des Weiteren wenden verschiedene Gruppen eine Sauerstoffnachbehandlung an, um einerseits im STO vorhandene Sauerstofffehlstellen aufzufüllen und zum anderen die kristalline Qualität der Probe zu verbessern [7, 111, 116].

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der systematische Analyse der Kristall- sowie der elektronischen Struktur von LAO/STO in Abhängigkeit der Wachstumsbedingungen und Sauerstofffehlstellenkonzentration mit elektronenmikroskopischen und -spektroskopischen Messmethoden. Mithilfe einer Kombination von Rastertransmissionselektronenmikroskopie (*scanning transmission electron microscopy*, STEM) und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (*high-resolution transmission electron microscopy*, HRTEM) mit lagen aufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie (*electron-energy loss spectroscopy*, EELS) soll ein tieferer Einblick in die zugrundeliegenden Mechanismen gewonnen werden, welche zur Entstehung des 2DES in LAO/STO-Heterostrukturen führen. Zudem sollen diese Messungen die durchweg sehr hohe Qualität der Proben, welche im Rahmen dieser Doktorarbeit untersucht werden, aufzeigen. Hierfür werden zunächst die Schärfe der Grenzfläche mittels STEM und eine mögliche Kationeninterdif-

---

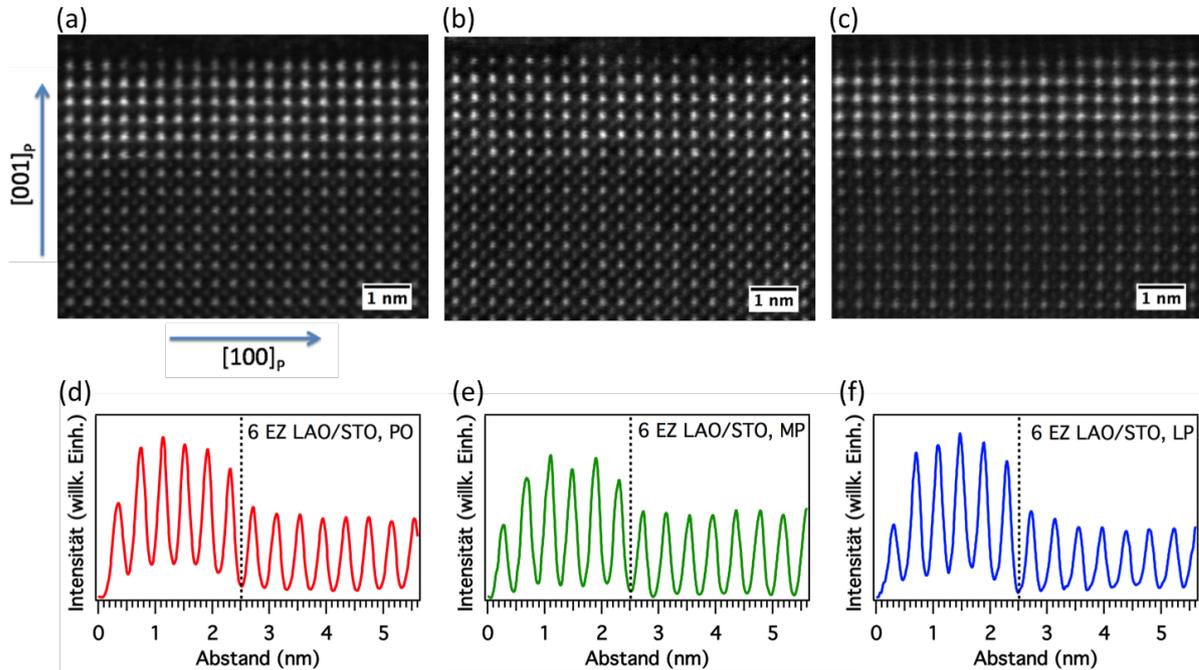
\*Die in diesem Kapitel diskutierten Messungen wurden am Ernst-Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen am Forschungszentrum Jülich durchgeführt (Projektnummer ER-C B-09).

fusion sowie die Ladungsträgerverteilung mittels EELS analysiert. Neben einer Untersuchung des Einflusses der rhomboedrischen LAO-Struktur auf die kubische Perowskit-Struktur des STO in Abhängigkeit von der Sauerstofffehlstellenkonzentration werden abschließend die aus HRTEM-Messungen gewonnenen Resultate hinsichtlich des zugrundeliegenden Mechanismus, welcher zur Entstehung des 2DES führt, diskutiert. Um den Einfluss der Wachstumsbedingungen und der Sauerstofffehlstellenkonzentration in LAO/STO detailliert zu studieren, wurde für die folgenden Messungen ein Satz LAO/STO-Proben mit einer Schichtdicke von 6 EZ und unterschiedlicher Sauerstoffstöchiometrie entsprechend dem in Kap. 3.3.2 beschriebenen Vorgehen hergestellt. Elektronentransparente Schnitte mit Orientierung entlang den kristallographischen, pseudokubischen  $[100]_P$ -,  $[110]_P$ - und  $[1\bar{1}0]_P$ -Richtungen des LAO wurden entsprechend dem in Kap. 2.2.5 beschriebenen Verfahren präpariert. Die Flächennormale der untersuchten TEM-Lamellen ist dabei in den Abschnitten 4.1 sowie 4.2 und 4.3 entlang der kristallographischen  $[010]_P$ -Richtung des LAO. Die Horizontale entspricht folglich in den Aufnahmen der  $[100]_P$ -Richtung des LAO-Films. Eine Diskussion der TEM-Lamellen mit der Flächennormalen entlang der  $[110]_P$ - bzw.  $[1\bar{1}0]_P$  erfolgt in Abschnitt 4.4. Die Proben unterschiedlicher Stöchiometrie sind in den folgenden Abschnitten farblich gekennzeichnet. Hierbei steht rot für die nachträglich mit Sauerstoff behandelte Probe (PO), grün für die Probe ohne Sauerstoffnachbehandlung (MP) und blau für die Probe (LP), welche in einem reduzierten Sauerstoffhintergrunddruck von  $5 \times 10^{-7}$  mbar gewachsen wurde. Inhaltlich folgt der nächste Abschnitt weitestgehend Ref. [130].

## 4.1 Probenqualität und Kationeninterdiffusion

### Weitwinkel-Dunkelfeldabbildungen mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie

Um eine qualitative Aussage über die Struktur der Grenzfläche machen zu können, wurden *Weitwinkel – Dunkelfeldabbildungen* (*high-angle annular dark field*, HAADF) mittels STEM aufgenommen. Repräsentative Aufnahmen der drei unterschiedlichen Proben sind in Abb. 4.1 (a) – (c) gezeigt. Aufgrund des Materialkontrastes (Intensität proportional zu  $Z^2$ ) [131] erscheinen die Atome hell auf dunklem Hintergrund, wobei La-Atome die höchste und Al die niedrigste Intensität liefern. Dazwischen liegen Sr und Ti. Für alle Proben lässt sich klar zwischen Film und Substrat unterscheiden. Ebenso bestätigen diese Aufnahmen die einheitliche Schichtdicke der Filme von 6 EZ. Abgesehen von der Probenoberfläche, welche durch das Aufbringen des Platinschutzbalkens während der Probenpräparation verändert wurde, zeigt sich anhand der periodischen Atomanordnung, dass der Film kohärent verspannt auf dem Substrat aufwächst, ohne Anzeichen von Defekten und Fehlstellen. Unter Berücksichtigung von Effekten wie beispielsweise Schwankungen in der Dicke der präparierten TEM-Lamelle, Beschädigungen und/oder Kontaminationen aufgrund der Probenpräparation sowie Bewegungen der



**Abbildung 4.1:** HAADF-STEM-Messungen an LAO/STO-Proben unterschiedlicher Sauerstoffstellenkonzentration mit einer Schichtdicke von 6 EZ: (a) PO, (b) MP und (c) LP. (d)–(f) HAADF-Intensitätsprofile der drei Proben. Für eine bessere Statistik wurde die Intensität entlang der  $[100]_p$ -Richtung aufsummiert. Die Grenzfläche ist jeweils durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet (links LAO, rechts STO). Aufgrund der Abhängigkeit des Kontrastes in STEM von der atomaren Ordnungszahl  $Z$  ist die Intensität dominiert von den La-Atomen im Film und Sr im Substrat. Die Abnahme der Intensität des La an der Grenzfläche und die entsprechende Intensitätszunahme des Sr bei allen drei Proben deutet auf eine Kationeninterdiffusion im Bereich von  $\pm 1$  EZ hin.

Probe während der Messung zeigen die Proben trotz unterschiedlicher Wachstumsparameter im Rahmen der experimentellen Auflösung eine vergleichbar scharfe Grenzfläche. Dies bestätigt, wie schon die im vorangegangene Kapitel beschriebenen Ergebnisse aus RHEED und AFM (siehe Kap. 3.3.2), eine vergleichbare Probenqualität.

Eine Aussage über eine mögliche Kationeninterdiffusion ist auf Basis der Intensitätsprofile der HAADF-STEM-Aufnahmen möglich [siehe Abb. 4.1 (d) bis (e)]. Für ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis wurde hierbei über den gesamten gezeigten HAADF-STEM-Ausschnitt der jeweiligen Probe in horizontaler Richtung gemittelt. Die Lage der Grenzfläche ist jeweils durch die vertikale Linie gekennzeichnet. Die Intensitätsabnahme hin zur Probenoberfläche lässt sich auf die bereits erwähnte Veränderung durch die Platindeposition (Interdiffusion, Defekte) zurückführen. Aufgrund der Sensitivität der Messmethode auf die Massenzahl der Atome können die einheitlichen Intensitätsmaxima innerhalb des Films und im Substrat klar den A-Kationen der Perowskit-Struktur zugeordnet werden. Dabei zeigen sich Abweichungen an der Grenzfläche. Die hier reduzierte La- und leicht überhöhte Sr-Intensität deutet auf eine Kationeninterdiffusion in

der Größenordnung von  $\pm 1$  EZ hin. Dieser Effekt ist für den gesamten Probensatz zu beobachten und bestätigt die gleichbleibende Qualität im Rahmen der hier verwendeten Wachstumsparameter.\*

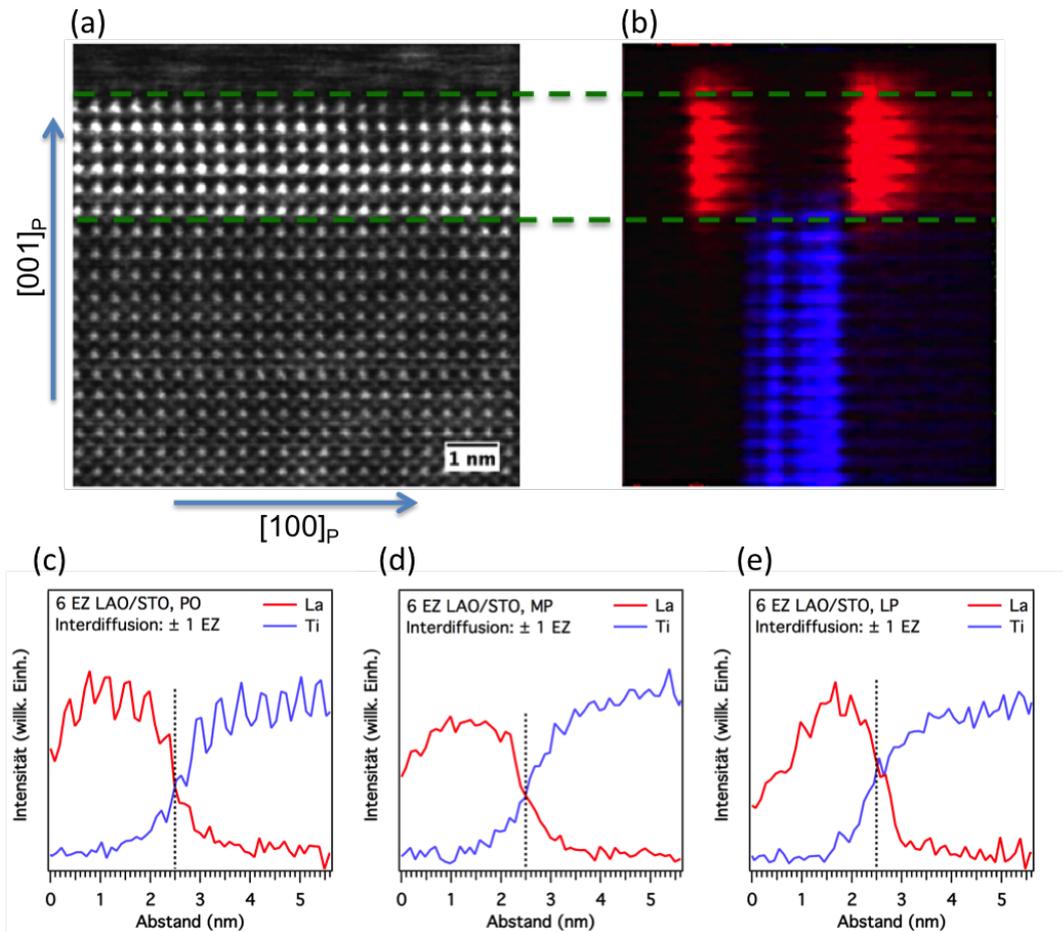
### stripeSTEM: Elektronenenergieverlustspektroskopie

Die bisherigen Messungen geben bereits einen guten Einblick in die mikroskopische Struktur an der Grenzfläche. Um noch detailliertere Informationen zu erhalten, wurden stripeSTEM-Messungen an den drei unterschiedlich präparierten Proben durchgeführt. Bei dieser Technik handelt es sich um eine am Ernst-Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen (ER-C) in Jülich entwickelte Methode, bei welcher simultan zu einem HAADF-STEM-Bild zu jedem Bildpunkt ein EELS-Spektrum aufgenommen wird [43]. Hierdurch erhält man neben Informationen über die Kristallstruktur der Proben orts aufgelöste Auskunft über die chemischen Zusammensetzung sowie die Valenzzustände der jeweiligen Atome. Da für die Messung eines EELS-Spektrums mit ausreichendem Signal-zu-Rausch-Verhältnis eine hinreichend lange Integrationszeit benötigt wird, in welcher instrumentelle Schwankungen nicht vernachlässigt werden können, müssen entsprechende Verzerrungen in der HAADF-STEM-Aufnahme berücksichtigt und korrigiert werden. Da dies nur bis zu einem gewissen Grad möglich ist, wird hierdurch die Größe des zu messenden Probenbereichs begrenzt. Zudem kann aus diesem Grund keine detaillierte Analyse der atomaren Struktur auf Basis des mit dieser Methode aufgenommenen HAADF-STEM-Bildes, wie es an den in Abb. 4.1 gezeigten Aufnahmen gemacht wurde, durchgeführt werden. Dennoch ist die Qualität einer solchen Aufnahme ausreichend, um die einzelnen, entlang der horizontalen Richtung gemittelten EELS-Spektren den jeweiligen Atomlagen zuzuordnen, wodurch man ein lagen aufgelöstes, chemisches Profil der Probe erhält.

Abbildung 4.2 (a) und (b) zeigen beispielhaft eine HAADF-STEM-Aufnahme der nachträglich mit Sauerstoff behandelten Probe sowie die dazugehörigen, lagen aufgelösten EELS-Spektren der Ti  $L_{3,2}$ - (blau) und La  $M_{5,4}$ -Kante (rot) in einer Falschfarbendarstellung. Die Energieauflösung bei diesen Messungen betrug  $\approx 1.5$  eV. Die Lage der Platin-Film- und Film-Substrat-Grenzfläche ist durch eine horizontale Linie gekennzeichnet. Entsprechend der chemischen Zusammensetzung der Probe ist innerhalb des Films lediglich Intensität der La-Atome und im Substrat der Ti-Atome sichtbar. Eine Analyse der Al- und Sr-EELS-Spektren ist im Rahmen der hier durchgeführten EELS-Messungen nicht möglich. Zwar liegen sowohl die Sr  $L_3$ - als auch die Al  $K$ -Kante im erreichbaren Energiebereich des Spektrometers, diese können aber aufgrund der niedrigen Intensität und der hierfür nicht ausreichenden experimentellen Auflösung nicht näher analysiert

---

\*Die leichte Abweichung der MP-Probe (reduzierte La-Intensität innerhalb des Films) kann auf die schlechtere Auflösung der Messung zurückgeführt werden. Für einen direkten Vergleich der Proben untereinander wurden in Abb. 4.1 Aufnahmen mit gleicher Vergrößerung und Kameralänge gewählt. Die MP-Probe zeigte hierbei aufgrund von Instabilität des Mikroskops und Kontaminationen eine leicht schlechtere Bildqualität.



**Abbildung 4.2:** stripeSTEM-Messung der PO-Probe: (a) HAADF-STEM-Aufnahme. (b) Simultan zu dieser Aufnahme gemessene, lagenaufgelöste EELS-Spektren der Ti *L*- (blau) und La *M*-Kante (rot). Die Grenzflächen zwischen Pt-Schutzstreifen-Film und Film-Substrat sind durch horizontale Linien gekennzeichnet. Durch einen direkten Vergleich der beiden Messungen kann das EELS-Signal den einzelnen Atomlagen zugeordnet werden. (c) – (e) EELS-Intensitätsprofil der Ti *L*- und La *M*-Kante, aufgetragen entlang der  $[001]_P$ -Richtung der drei unterschiedlichen LAO/STO-Proben. Die vertikale, gestrichelte Linie markiert jeweils die LAO/STO-Grenzfläche. Anhand des Intensitätsverlaufs der beiden EELS-Kanten lässt sich die Kationeninterdiffusion hieraus für alle drei Proben zu  $\pm 1$  EZ bestimmen.

werden. Analog zum HAADF-STEM-Intensitätsprofil ist auch in EELS die Beschädigung der Probenoberfläche durch eine Abnahme der Intensität der La *M*-Kante zu erkennen. Ebenfalls zeigen sich bei einem direkten Vergleich der Aufnahmen 4.2 (a) und (b) Hinweise auf eine Kationeninterdiffusion an der Film-Substrat-Grenzfläche. So ist sowohl endliche La-Intensität auf der Substratseite als auch Ti-Intensität auf der Seite des Films zu erkennen.

Abbildung 4.2 (c) bis (e) zeigen den über den gesamten Energiebereich integrierten EELS-Intensitätsverlauf der La *M*- (rot) und Ti *L*-Kante (blau) entlang der  $[001]_P$ -Richtung der drei Proben. Die Spektren wurden untergrundkorrigiert und auf eine ver-

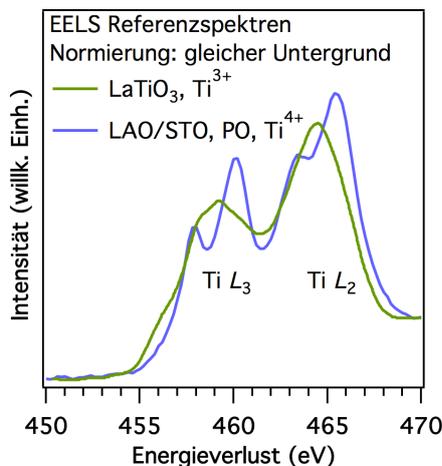
gleichbare Intensität skaliert. Für Details zur Untergrundkorrektur sei hier auf Ref. [132] verwiesen. Trotz unterschiedlicher Sauerstoffnachbehandlung sowie einer Reduzierung des Sauerstoffhintergrunddrucks zwischen PO- und MP-Probe auf der einen und der LP-Probe auf der anderen Seite liegt die Stärke der Kationeninterdiffusion an der Grenzfläche für alle Proben im Bereich von  $\pm 1$  EZ und ist damit in Übereinstimmung mit der Literatur [110, 111].

## 4.2 Ladungsträgerverteilung: Analyse der Ti $L$ -Kante

Zahlreiche Studien zeigen übereinstimmend, dass sich im Falle von LAO/STO das 2DES in den ersten Lagen des STO-Substrats ausbildet [6, 7, 116, 133–135]. Dort besetzen die zusätzlichen Elektronen die ansonsten unbesetzten Ti  $3d$ -Zustände, was lokal zu einer Valenzänderung von  $\text{Ti}^{4+}$  nach  $\text{Ti}^{3+}$  führt. Da sich die EELS-Spektren gemessen an der Ti  $L$ -Kante der beiden Ti-Valenzen signifikant voneinander unterscheiden (siehe Abb. 4.3), ermöglicht EELS durch die Modellierung der gemessenen Daten mit Referenzspektren eine Analyse der elektronischen Struktur an der Grenzfläche mit atomarer Auflösung. Bisherige Veröffentlichungen zeigen hierbei widersprüchliche Resultate. Während Nakagawa *et al.* einen deutlichen  $\text{Ti}^{3+}$ -Beitrag an der Grenzfläche zeigen [7], kann dies von einer anderen Studien nicht bestätigt werden [136]. Eine andere Gruppe wiederum zeigt eine starke Abhängigkeit des  $\text{Ti}^{3+}$ -Anteils vom verwendeten Sauerstoffhintergrunddruck während des Wachstumsprozesses [118]. Allerdings unterscheiden sich die untersuchten Proben sowohl innerhalb, als auch zwischen den einzelnen Studien stark hinsichtlich der verwendeten Wachstumsparameter sowie der Probenpräparation, so dass eine direkte Vergleichbarkeit in Frage zu stellen ist. Die in Kap. 3.3.2 und 4.1 gezeigten Ergebnisse belegen die vergleichbare kristalline Qualität der hier untersuchten Proben. Somit kann systematisch der Einfluss der Sauerstofffehlstellen auf die Ladungsträgerkonzentration und deren Verteilung mittels EELS untersucht werden.

Abbildung 4.3 zeigt ein EELS-Spektrum, gemessen an der Ti  $L_{3,2}$ -Kante, der Probe, welche der Sauerstoffnachbehandlung unterzogen wurde (blau). Dabei wurde das Spektrum 10 nm entfernt von der Grenzfläche aufgenommen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich um ein reines  $\text{Ti}^{4+}$ -Spektrum des STO-Substrats handelt. Zudem ist das Spektrum eines  $\text{LaTiO}_3$ -Einkristalls dargestellt (grün), welches als Referenz für die  $\text{Ti}^{3+}$ -Valenz dient (aus Ref. [137] entnommen). Die Spektren in dieser Darstellung wurden auf den gleichen Untergrund vor und nach der Ti  $L$ -Kante normiert. Da die gezeigte Dublettstruktur von Ti  $L_3$ - und Ti  $L_2$ -Kante lediglich aus Anregungen aus den Ti  $2p_{3/2}$ - bzw. Ti  $2p_{1/2}$ -Orbitalen resultiert, genügt im Folgenden eine Beschränkung auf die Analyse der Ti  $L_3$ -Kante.

Bedingt durch die Kristallfeldaufspaltung in STO sind zwei Absorptionsmaxima für die Ti  $L_3$ -Kante des tetravalenten Ti zu sehen. Diese resultieren aus Anregungen von

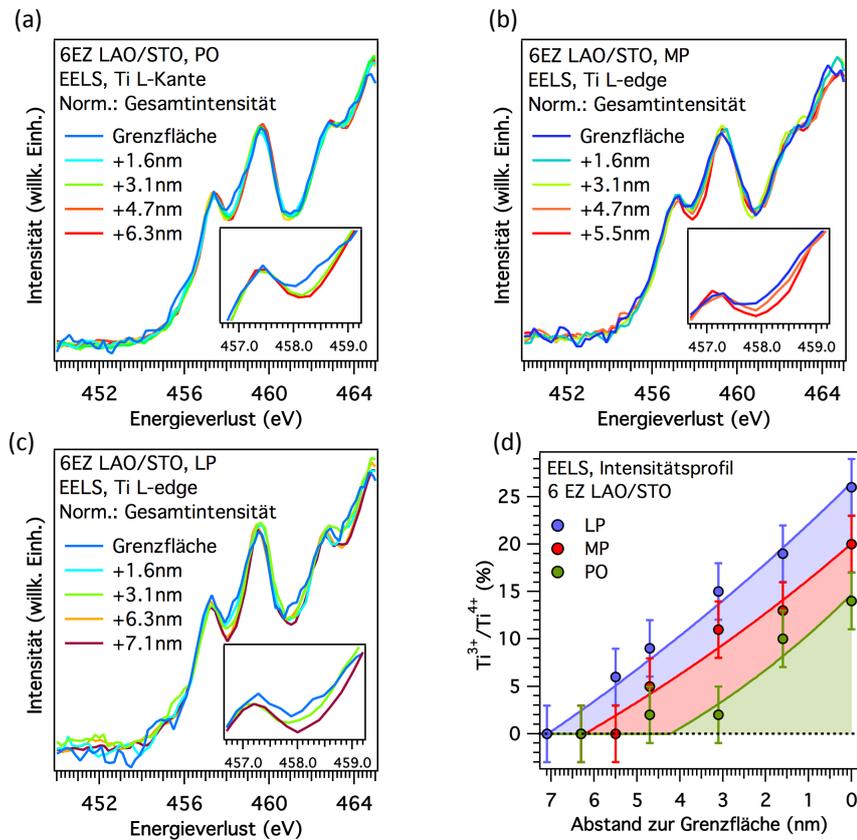


**Abbildung 4.3:** EELS-Referenzspektren der PO-Probe (blau) sowie einer LaTiO<sub>3</sub>-Probe, in welcher Ti in einer Ti<sup>3+</sup>-Valenz vorliegt (grün). Das Spektrum der LAO/STO-Probe wurde hier in einem Abstand von  $\approx 10$  nm zur Grenzfläche gemessen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich hierbei um ein reines Ti<sup>4+</sup>-Spektrum handelt. Die LaTiO<sub>3</sub>-Referenz wurde Ref. [137] entnommen. Für diese Darstellung wurden die Spektren auf gleichen Untergrund vor und nach der Ti L-Kante normiert.

einem  $|2p^63d^0\rangle$ -Grundzustand in einen  $|2p^53d_{t_{2g}}^1\rangle$ -Zustand bei niedrigeren und in einen  $|2p^53d_{e_g}^1\rangle$ -Zustand bei höheren Energien. Weil das Absorptionsmaximum der Ti L-Kante des trivalenten Ti zum tetravalenten Ti verschoben ist, führt eine Zunahme des Ti<sup>3+</sup>-Gehalts zu einer Ausschmierung dieser definierten Struktur. In Abb. 4.4 (a) – (c) sind EELS-Spektren an der Ti L-Kante der drei untersuchten Proben in Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzschicht zu sehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind zudem ausgewählte Spektren noch einmal vergrößert in den einzelnen Abbildungen eingefügt. Nach der Untergrundkorrektur wurden die Spektren auf die Gesamtintensität der Ti L<sub>3,2</sub>-Absorptionskante normiert. Die exakte Position der Grenzfläche wurde zuvor mittels HAADF-STEM bestimmt, um Beiträge von Ti zu vermeiden, das in den Film eindiffundiert ist. Aufgrund der veränderten chemischen Umgebung könnte sich die Linienform der Ti L-Absorptionskante hier unterscheiden und so das Ergebnis verfälschen. Die Energieauflösung beträgt hier  $\approx 0.85$  eV.

Qualitativ zeigen alle Proben eine Zunahme des Ti<sup>3+</sup>-Beitrags an der Grenzfläche. Während der Ti<sup>3+</sup>-Anteil für die nachträglich mit Sauerstoff behandelte Probe klein ist und bereits in geringem Abstand zur Grenzfläche die Linienform des Volumens erreicht wird [siehe Abb. 4.4 (a)], nimmt mit Zunahme der Sauerstofffehlstellenkonzentration für die MP-Probe sowohl der Ti<sup>3+</sup>-Anteil an der Grenzfläche als auch die räumliche Ausdehnung der Ladungsträger in das Substrat hinein zu [siehe Abb. 4.4 (b)]. Mit Reduzierung des Sauerstoffhintergrunddrucks während des Wachstums erhöht sich die Fehlstellenkonzentration weiter und damit auch der Anteil an Ti<sup>3+</sup>-Ionen sowie deren Ausdehnung im STO-Substrat [siehe Abb. 4.4 (c)].

Für eine quantitative Auswertung wurden die gemessenen Spektren durch Superpo-



**Abbildung 4.4:** (a) – (c) EELS-Spektren in Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzfläche der drei untersuchten LAO/STO-Proben unterschiedlicher Sauerstoffstöchiometrie, gemessen an der  $\text{Ti } L_3$ -Kante. Für einen direkten Vergleich sind die gezeigten Spektren auf die gleiche Gesamtintensität normiert. (d)  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Verhältnis als Funktion des Abstands zur Grenzfläche der drei Proben. Das Verhältnis wurde hier durch eine Modellierung der gemessenen EELS-Spektren mit einer Superposition der beiden Referenzspektren bestimmt.

sition der in Abb. 4.3 gezeigten  $\text{LaTiO}_3$ -Referenz und des  $\text{Ti}^{4+}$ -Spektrums des STO-Substrats mit dem größten Abstand zur Grenzfläche der jeweiligen Probe modelliert.\* Die Modellierung der Spektren erfolgte nach Untergrundkorrektur und Normierung der gemessenen Daten auf die Gesamtintensität.† Die daraus bestimmten Werte für das  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Verhältnis sind als Funktion des Abstands zur Grenzfläche in Abb. 4.4 (d) aufgetragen. Zudem sind die hieraus ermittelten  $\text{Ti}^{3+}$ -Konzentrationen der drei Proben

\*Die Verwendung einer einheitlichen  $\text{Ti}^{4+}$ -Referenz ist aufgrund leicht veränderter instrumenteller Bedingungen während der Messung der LP-Probe nicht möglich.

†Die verwendete Normierung sieht davon ab, dass die Gesamtzahl an unbesetzten Zuständen, was gleichbedeutend mit spektralem Gewicht im EELS-Spektrum ist, durch den zunehmenden  $\text{Ti}^{3+}$ -Anteil reduziert wird. Da dieser Anteil jedoch sehr klein gegenüber der absoluten Anzahl an unbesetzten  $\text{Ti } 3d$ -Zuständen ist, kann diese Näherung hier für eine quantitative Auswertung der lagenaufgelösten EELS-Spektren verwendet werden.

<b>6 EZ LAO/STO</b>	<b>PO</b>	<b>MP</b>	<b>LP</b>
Ti <sup>3+</sup> /Ti <sup>4+</sup> [%]	14 ± 3	20 ± 3	26 ± 3
Ausdehnung	≈ 3 nm	≈ 5 nm	≈ 6 nm

**Tabelle 4.1:** Quantitative Auswertung der EELS-Spektren: Übersicht über die Ergebnisse für das Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup>-Verhältnis an der Grenzfläche sowie die Ausdehnung der Ladungsträger in das STO-Substrat der drei LAO/STO-Proben.

sowie die vertikale Ausdehnung der Verteilung von Ti<sup>3+</sup>-Ionen in Tab. 4.1 zusammengefasst. Der Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup>-Anteil der PO-Probe ergibt sich an der Grenzfläche zu (14 ± 3) % und fällt innerhalb der ersten 3 nm im Rahmen der Messgenauigkeit auf Null ab. Im Gegensatz hierzu liegt dieser Anteil an der Grenzfläche der MP-Probe bei (20 ± 3) % und reicht bis zu 5 nm tief in das STO-Substrat hinein. Für tiefere Bereiche innerhalb des Substrats zeigt sich in den EELS-Spektren der PO- und MP-Probe keine weitere Änderung. Zudem ist die spektrale Linienform der als Ti<sup>4+</sup>-Referenz gewählten Spektren dieser beiden Proben im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei einem Sauerstoffhintergrunddruck von  $1 \times 10^{-3}$  mbar während des Wachstums Sauerstofffehlstellen im STO erzeugt werden, diese Dotierung des STO allerdings auf einen grenzflächennahen Bereich beschränkt bleibt und eine Volumendotierung des gesamten Substrates weitestgehend vermieden wird. Durch die anschließende Sauerstoffnachbehandlung der Probe werden die Sauerstofffehlstellen ausgeheilt, so dass der Ti<sup>3+</sup>-Gehalt in den Spektren der PO-Probe auf die intrinsischen Ladungsträger des 2DES an der Grenzfläche zurückgeführt werden kann. Ohne diese zusätzliche Oxidation der Probe, verbleiben die Sauerstofffehlstellen/zusätzliche fehlstelleninduzierte Ladungsträger im STO, was zu einer Erhöhung des Ti<sup>3+</sup>-Anteils führt.

Wie in den EELS-Daten der LP-Probe zu erkennen ist, führt eine Reduzierung des Wachstumsdrucks auf  $5 \times 10^{-7}$  mbar zu einer weiteren Erhöhung des Anteils an Ti<sup>3+</sup> an der Grenzfläche auf einen Wert von (26 ± 3) %. Die Ladungsträgerverteilung erstreckt sich zudem um mehr als 6 nm tief in das Substrat. Die große Anzahl an Sauerstofffehlstellen bzw. fehlstellendotierten Ladungsträgern macht sich in diesem Fall auch optisch bemerkbar. Während sowohl die PO- als auch die MP-Probe transparent erscheinen, weist die LP-Probe im Gegensatz dazu eine deutliche gräulich/schwarze Färbung auf, was ein charakteristische Merkmal für sauerstoffdefizitäres STO ist [86, 138]. Da sich darüber hinaus die Transportdaten der LP-Probe (siehe Kap. 3.3.2) mit der in der Literatur für volumendotierte LAO/STO-Proben decken [89, 116], ist davon auszugehen, dass Ladungsträger in tieferen Bereichen des Substrates vorhanden sind, welche mit der verwendeten Messmethode nicht mehr erreichbar sind. Dies wäre gleichbedeutend damit, dass ein Ti<sup>3+</sup>-Beitrag anteilig in der zur Auswertung der LP-Probe verwendeten Ti<sup>4+</sup>-Referenz enthalten ist, was somit zu einer Unterschätzung der Ausdehnung der Ladungsträgerverteilung führen würde. Aus diesem Grund ist hier zwar keine definiti-

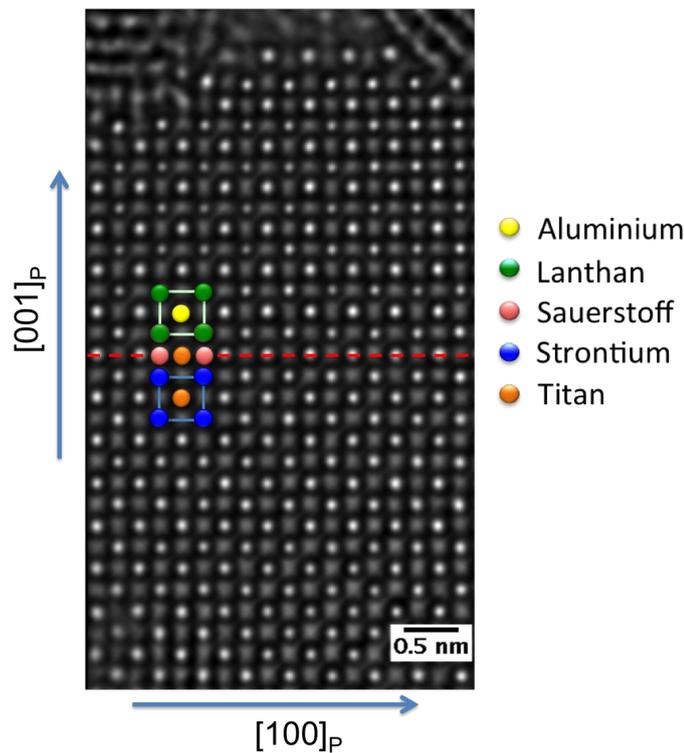
ve Aussage über die Ausdehnung der Ladungsträger im Falle der LP-Probe möglich, dennoch spiegelt der beobachtete Trend innerhalb der untersuchten Proben, nämlich die Zunahme der Ladungsträger und deren Ausdehnung innerhalb des Substrats mit Zunahme der Sauerstofffehlstellenkonzentration die Erwartungen wider und stimmt darüber hinaus mit Ergebnissen aus der Literatur überein [7, 109, 117, 122, 123].

### 4.3 Aberrations-korrigierte Transmissionselektronenmikroskopie

In der TEM erfolgt die Belichtung der Probe mit einem parallelen Elektronenstrahl, was die Aufnahmedauer im Vergleich zu STEM stark reduziert und somit diese Technik weniger anfällig für instrumentelle Instabilitäten macht. Hierdurch werden unerwünschte Artefakte minimiert, und somit eignet sich diese Technik in Kombination mit der sehr hohen Auflösung für die Auswertung von selbst kleinen Gitterverzerrungen. Ein neuartiges bildgebendes Verfahren in der HRTEM basiert auf der Verwendung eines negativen sphärischen Aberrationskoeffizienten der Objektivlinse sowie der Fokussierung auf eine virtuelle Ebene hinter dem Detektor (Überfokus) (*negative spherical aberration coefficient imaging*, NCSI). Diese Kombination führt zu hochauflösenden Bildern, in denen die Atome hell auf dunklem Hintergrund erscheinen [42]. Zudem wird durch diese Technik insbesondere der Kontrast leichter Elemente signifikant verstärkt, wodurch selbst Sauerstoffatome sichtbar werden [41]. Abbildung 4.5 zeigt beispielhaft eine NCSI-HRTEM-Aufnahme der LAO/STO-Probe ohne Sauerstoffnachbehandlung. Die Grenzfläche ist durch die horizontale rote Linie gekennzeichnet und wurde durch eine Fourier-Filterung der Aufnahme bestimmt (siehe Abschnitt 4.3.1, Abb. 4.7). Die kubische EZ des STO bzw. pseudokubische EZ des LAO sind in blau bzw. grün eingezeichnet. Passend zur angegebenen kristallographischen Orientierung lässt sich die alternierende Abfolge von  $\text{LaO}$ - und  $\text{AlO}_2$ -Lagen im Film bzw.  $\text{SrO}$ - und  $\text{TiO}_2$ -Atomlagen im Substrat klar erkennen. Im Folgenden wird daher diese Technik verwendet, um die vollständige Kristallstruktur in Abhängigkeit der verwendeten Wachstumsparameter im Detail zu analysieren.

#### 4.3.1 Strukturanalyse und Gitterverspannungen

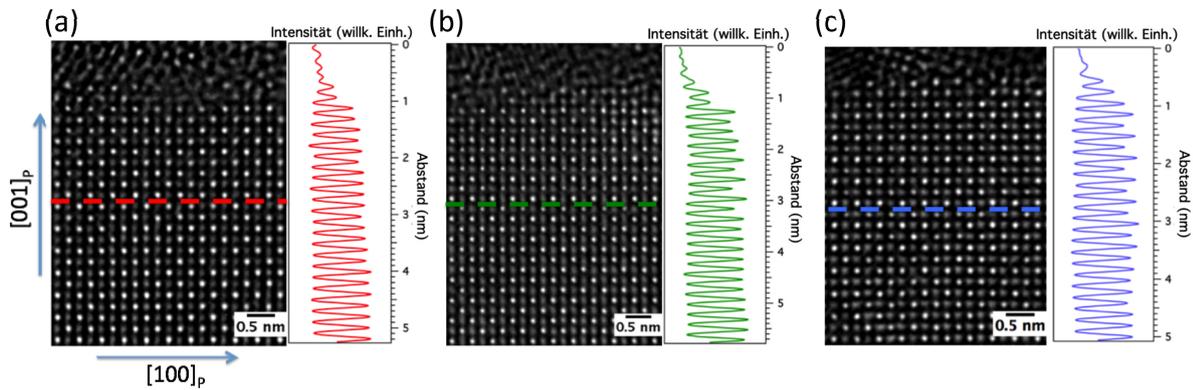
Eine Serie repräsentativer NCSI-HRTEM-Aufnahmen der drei Proben unterschiedlicher Sauerstoffstöchiometrie sind in Abb. 4.6 (a) bis (c) gezeigt und von links nach rechts mit zunehmender Sauerstofffehlstellenkonzentration angeordnet. Die Lage der Grenzfläche ist jeweils durch eine horizontale Linie gekennzeichnet. Für alle Proben lässt sich entlang der  $[001]_P$ -Richtung die für den kubischen Perowskit typische Abfolge aus  $\text{AO}$ - und  $\text{BO}_2$ -Lagen erkennen. Dem Augenschein nach zeigt sich qualitativ kein Unterschied zwischen den Proben hinsichtlich der Kristallstruktur. Intensitätsprofile gemittelt über den gesamten Bildausschnitt in horizontaler Richtung, sind neben der jeweiligen Aufnahme gezeigt. Bis auf kleinere Intensitätsschwankungen, welche auf leichte Inhomogenitäten in



**Abbildung 4.5:** NCSI-HRTEM-Aufnahme der LAO/STO-Probe ohne Sauerstoffnachbehandlung. Die Grenzfläche ist durch die horizontale rote Linie gekennzeichnet.

der Dicke der präparierten Lamelle zurückgeführt werden können, zeigen diese ebenfalls keine Hinweise auf eine erhöhte Defektdichte — weder im Film noch im Substrat oder an der Grenzfläche — in Abhängigkeit der Wachstumsparameter.

Der Unterschied in den Gitterkonstanten zwischen LAO und STO beträgt  $\approx 3\%$ , weshalb der LAO-Film bis zu einer Dicke von mehreren 10 EZ epitaktisch unter leichter Verspannung auf dem Substrat aufwächst [113]. Bei größeren Filmdicken relaxiert die Struktur und es bilden sich Risse und Versetzungen [139]. In Abhängigkeit der Wachstumsparameter kann es auch bereits bei dünnen Filmen zur Ausbildung von Defekten und Fehlstellen an der Grenzfläche kommen, was zu einer anteiligen Relaxation der Kristallstruktur führen kann [118, 123]. Um den Einfluss der unterschiedlichen Wachstumsbedingungen auf die Verspannungen sowohl entlang der  $[100]_P$  als auch in  $[001]_P$ -Richtung anhand der hergestellten LAO/STO-Proben unterschiedlicher Sauerstoffstöchiometrie im Detail zu studieren, wird im Folgenden die von Hýtch *et al.* entwickelte und auf einer Kombination aus Fourier-Transformation und Fourier-Filterung basierende Methode verwendet. Mit dieser Art der Auswertung ist es möglich, aus einer HRTEM-Aufnahme mit entsprechend hoher Auflösung eine Falschfarbendarstellung der Verspannung innerhalb eines gewählten Bildausschnittes zu extrahieren [140]. Hierbei wird ausgenutzt, dass eine Variation der Gitterkonstante zu einer Veränderung der Periodizität innerhalb

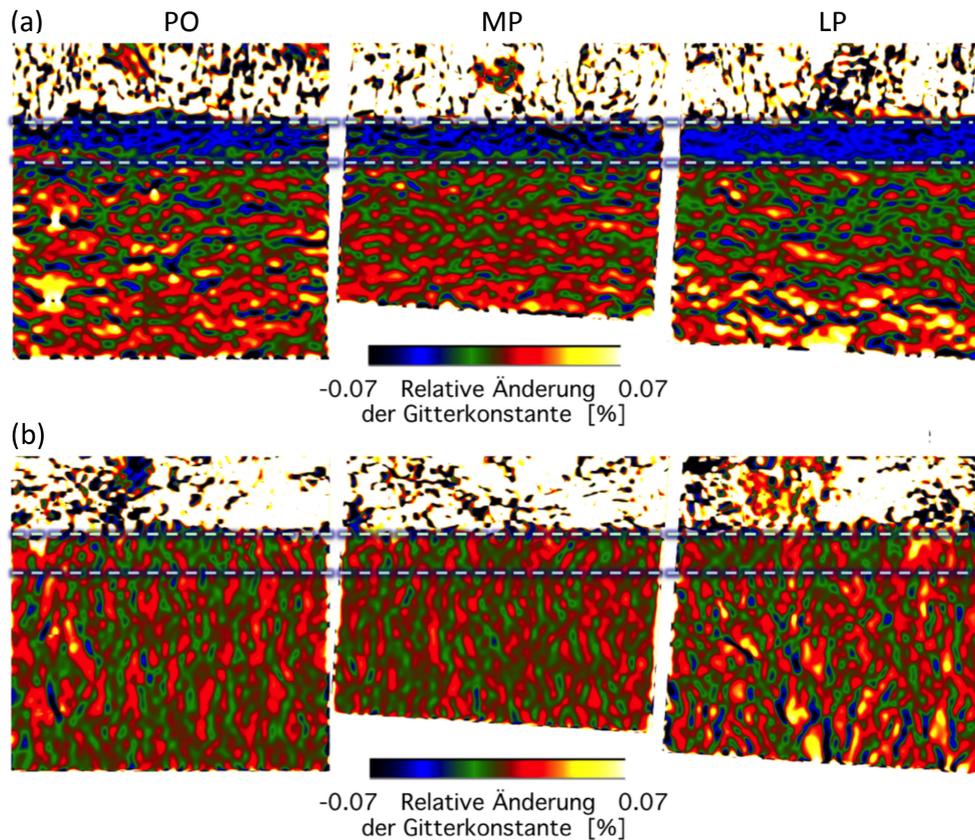


**Abbildung 4.6:** NCSI-HRTEM-Aufnahmen der drei LAO/STO-Proben unterschiedlicher Sauerstoffstöchiometrie mit den entsprechenden Intensitätsprofilen, gemittelt über den jeweils gezeigten Bildausschnitt in horizontaler Richtung: (a) PO, (b) MP und (c) LP.

des Kristallgitters führt, was durch Fourier-Filterung der HRTEM-Aufnahme relativ zu einem als Referenz definierten, idealerweise unverspannten Bereich sichtbar gemacht werden kann. Für homoepitaktisch-gewachsene Strukturen entspricht dies einer Analyse der Verspannung des Films auf dem Substrat. Für heteroepitaktische Systeme aus Materialien unterschiedlichen Einheitszellenvolumens ergibt sich eine Falschfarbendarstellung der relativen Gitterkonstantenänderung innerhalb der Probe. Aufgrund der hohen Sensitivität können so mit dieser Methode selbst kleinste Defekte sichtbar gemacht werden. Für weitere Details sei hier auf die Referenzen [140] und [141] verwiesen.

Der Bildausschnitt für die hier durchgeführte Analyse hatte für alle drei Proben eine Größe von  $18 \times 18 \text{ nm}^2$ . Als Referenz wurde ein Bereich des STO in einer Entfernung von mehr als 10 nm von der Grenzfläche gewählt. In Abb. 4.7 (a) ist die relative Gitterkonstantenänderung entlang der  $[001]_P$ -Richtung für den kompletten Probensatz gezeigt. Die Grenzflächen Platin-Film und Film-Substrat sind mit horizontalen Linien markiert. Aufgrund der unterschiedlichen Volumengitterkonstanten entlang der  $[001]_P$ -Richtung zeigt sich hier für LAO eine im Vergleich zum STO um  $\approx 3\%$  kleinere Gitterkonstante innerhalb des Films, was damit den Erwartungen entspricht. Dieses Ergebnis ist dabei im Rahmen der Auflösung von 0,5 nm innerhalb des Probensatzes konsistent. Messungen entlang der  $[100]_P$ -Orientierung der Probe sind in Abb. 4.7 (b) gezeigt. Auch in diesem Fall zeigen sich keine Unterschiede zwischen den untersuchten Proben. So adaptiert der Film in allen drei Fällen über den gesamten Bereich die laterale Gitterkonstante des Substrats und es lassen sich keine Anzeichen für Fehlstellen und/oder Gitterversätze erkennen.

Diese Ergebnisse demonstrieren, dass im Rahmen der hier verwendeten Wachstumsbedingungen der Film in der  $[100]_P/[010]_P$ -Ebene homogen verspannt auf dem STO-Substrat aufwächst und die LAO/STO-Heterostruktur stabil gegenüber Nachoxidation ist. Zudem konnte mit diesen Messungen erstmalig gezeigt werden, dass eine Herstellung von LAO/STO-Heterostrukturen mit atomar-scharfen Grenzflächen und einer



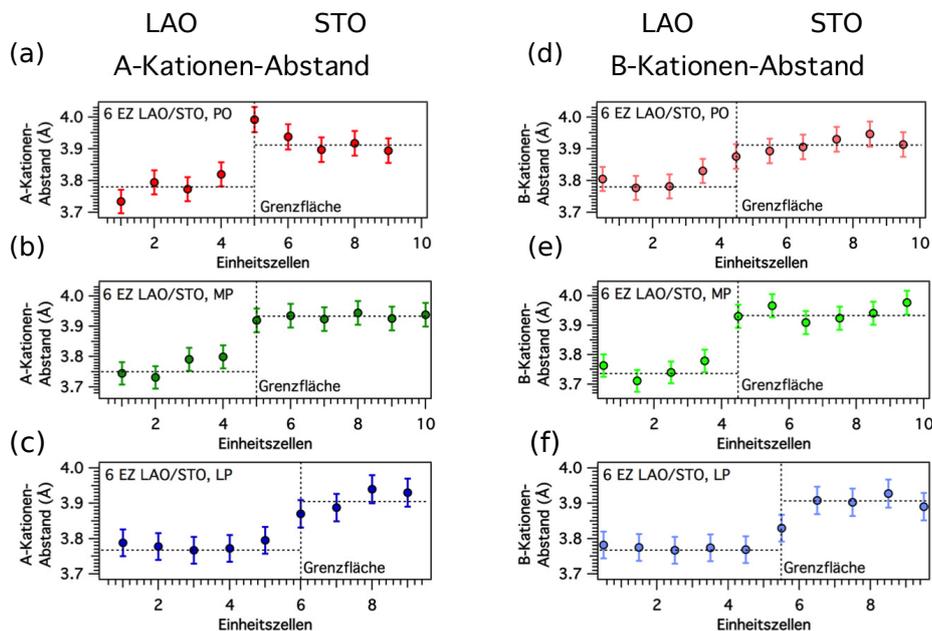
**Abbildung 4.7:** Analyse der Gitterkonstantenänderung relativ zu einem Bereich innerhalb des STO-Substrats mittels Fourier-Transformation und Fourier-Filterung: (a) Falschfarbendarstellung der Gitterkonstantenänderung relativ zu STO entlang der  $[001]_P$ -Richtung. Die Gitterkonstante innerhalb des Films ist im Vergleich zum STO um  $\approx 3\%$  reduziert was den Erwartungen aufgrund der unterschiedlichen Volumengitterkonstanten entspricht. (b) Relative Gitterkonstantenänderung entlang der  $[100]_P$ -Richtung. Der Film wächst vollverspannt auf dem Substrat auf und adaptiert die Volumengitterkonstante des STO. In beiden Fällen zeigen sich keine Unterschiede in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen.

sehr niedrigen Defektdichte auch in sehr niedrigen Sauerstoffhintergrunddruck möglich ist. Im Gegensatz dazu zeigen frühere elektronenmikroskopische Studien an LAO/STO-Heterostrukturen, gewachsen unter einer vergleichbaren, niedrigen Sauerstoffatmosphäre, eine große Anzahl von Defekten an der Grenzfläche sowie in der Filmstruktur [118, 123]. Eine mögliche Erklärung für diese unterschiedlichen Beobachtungen liegt in weiteren Wachstumsparametern, welche hier nicht näher diskutiert wurden. So können unter anderem der Abstand zwischen Target und Substrat, die Größe des Fokuspunktes des Lasers auf dem Target oder aber auch die Art des Lasers und dessen Energie hierbei eine Rolle spielen und zu einer unterschiedlichen Probenqualität trotz nominell gleichen Sauerstoffhintergrunddrucks und einer vergleichbaren Wachstumstemperatur führen [142–145].

### 4.3.2 Gitterverzerrungen innerhalb Filmstruktur

Da der LAO-Film entlang der  $[100]_P$ -Richtung die Gitterkonstante des Substrats adaptiert und verspannt in der Ebene aufwächst, führt diese Zugbelastung zu einer Stauchung der Kristallstruktur entlang der  $[001]_P$ -Richtung. Für ein vollständiges Verständnis der Kristallstruktur auf mikroskopischer Ebene ist daher das Verhalten entlang der  $[001]_P$ -Richtung sowie die genaue Form der Anpassung der Gitterkonstanten an der Grenzfläche von Interesse. Für die Auswertung der Gitterkonstanten, genauer des Kationenabstands, wird die exakte Position der Maxima in den Intensitätsprofilen der einzelnen Atomreihen senkrecht zur Grenzfläche der in Abb. 4.6 gezeigten Messungen durch eine Modellierung mit Gauß-Profilen bestimmt. Die so erhaltenen Werte entsprechen hier den Positionen der A- und B-Kationen. Für eine genauere Aussage wird über äquivalente Kationen in gleichen Atomlagen in horizontaler Richtung gemittelt und deren Abstand zur nächsten Atomreihe in  $[001]_P$ -Richtung bestimmt. Die so erhaltenen Werte für den A- und B-Kationen-Abstand der drei Proben entlang der  $[001]_P$ -Richtung sind in Abb. 4.8 dargestellt. Die Lage der Grenzfläche ist hier jeweils durch eine vertikale Linie gekennzeichnet.

Für beide sauerstoffdefizitären Proben erfolgt eine gleichmäßige Anpassung der Gitterkonstanten sowohl der A- als auch der B-Kationen über die Grenzfläche von LAO auf den Volumenwert des STO [siehe Abb. 4.8 (b) und (c) bzw. (e) und (f)]. Für den B-Kationen-Abstand ist ein mit den anderen beiden Proben vergleichbares Verhalten ebenso für die stöchiometrische PO-Probe zu beobachten [siehe Abb. 4.8 (d)]. Im Gegensatz dazu zeigt sich hier allerdings ein um  $\approx 4\%$  vergrößerter A-Kationen-Abstand an der Grenzfläche [siehe Abb. 4.8 (a)]. Diese eindeutig von den Wachstumsparametern abhängige Vergrößerung der A-Kationengitterkonstante deutet auf eine Auslenkung der La-Atome entlang der  $[001]_P$ -Richtung hin. Geht man von einer gleichförmigen Verschiebung aller La-Atome in Richtung der Probenoberfläche aus, so bleibt der Abstand zwischen den Kationen innerhalb des Films konstant. Allerdings zeigt sich ein vergrößerter Abstand zur ersten, unverzerrten Atomlage, welcher in diesem Fall der ersten SrO-Lage entspricht. Die Beobachtung eines elongierten A-Kationenabstandes für vermeintlich stöchiometrische, nachträglich mit Sauerstoff behandelte Proben konnten bereits andere Gruppen mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen [111, 121]. Bestätigt wird dieses Ergebnis zudem durch Röntgenabsorptions- und Oberflächenröntgenbeugungsexperimente an nachträglich oxidierten LAO/STO-Heterostrukturen, welche eine Verzerrung der O–La–O-Ketten innerhalb des LAO-Films zeigen [146, 147]. In den bisherigen Studien konnte allerdings keine Aussage bzgl. der Abhängigkeit dieser Gitterverzerrung von den verwendeten Wachstumsparametern, bzw. der Sauerstoffstöchiometrie der Probe getroffen werden. Dies ist erstmalig durch die hier präsentierten Daten möglich und kann im Rahmen eines komplexen Zusammenspiels aus polarer Diskontinuität, Sauerstofffehlstellen an der LAO-Oberfläche und Gitterverzerrungen als mögliche Ursache des 2DES erklärt werden. Dieses Szenario wird auch durch neuere Rechnungen mittels Dichtefunk-



**Abbildung 4.8:** (a) – (c) Abstand der A-Kationen und (d) – (f) Abstand der B-Kationen entlang der kristallographischen  $[001]_p$ -Richtung der drei LAO/STO-Proben unterschiedlicher Sauerstoffstellenkonzentration. Eine Einheitszelle ist hierbei definiert als der Abstand eines A- bzw. B-Kations zum Nächsten entlang der  $[001]_p$ -Richtung. Die Atompositionen wurden durch eine Modellierung der Intensitätsprofile der in Abb. 4.6 gezeigten NCSI-HRTEM-Aufnahmen bestimmt. Für eine bessere Statistik wurde hierbei über äquivalente Kationenpositionen in jeder Atomreihe gemittelt. Während für beide sauerstoffdefizitären Proben eine gleichmäßige Anpassung der Gitterkonstanten vom Wert des LAO auf den Wert des STO erfolgt, zeigt sich im Falle der PO-Probe ein um  $\approx 4\%$  vergrößerter A-Kationenabstand an der Grenzfläche.

tionaltheorie (DFT) nahe gelegt [104] und soll im folgenden näher ausgeführt werden.\*

Durch eine Verschiebung der Kationen relativ zu den Sauerstoff-Anionen in einer jeden Atomlage des Films kommt es zur Ausbildung von Dipolen, die dem internen elektrischen Feld entgegengesetzt sind und so die effektive Ladung pro Lage reduzieren. Da die interne Polarisation des LAO-Films jedoch nicht vollständig durch diese Gitterverzerrung ausgeglichen werden kann, bleibt ein Restfeld bestehen und die elektrostatische Energie steigt mit zunehmender Filmdicke an. Aus diesem Grund wird es ab einer kritischen Schichtdicke energetisch günstig sein, einen Sauerstoff-Defekt an der LAO-Oberfläche zu bilden und durch einen Ladungstransfer an die Grenzfläche die elektrostatische Energie des internen Feldes zu reduzieren [für Details siehe Kap. 3.2.1]. Diese Defekte können durch die an das Wachstum anschließende Sauerstoffnachbehandlung wieder teilweise ausgeglichen werden, was zu einer Reduzierung der Ladungsträgerkonzentration an der Grenzfläche führt und wodurch eine Rest-Polarisation innerhalb der Heterostruktur zurückbliebe

\*Rechnungen auf Basis der DFT zeigen zudem eine Verschiebung der Al-Atome in die der La-Atomen entgegengesetzter Richtung [104]. Diese ist allerdings signifikant schwächer ausgeprägt und kann daher hier nicht aufgelöst werden.

bzw. wieder aufgebaut würde. Diese wird schließlich durch die beobachtete Gitterverzerrung kompensiert, da keine Ladungsträger/Sauerstofffehlstellen an der LAO-Oberfläche mehr zur Verfügung stehen. Insgesamt wird in dieser Modellvorstellung also in stöchiometrischen Proben der LAO-Potentialgradient durch ein Zusammenspiel aus elektronischer Rekonstruktion und einer Verzerrung der Kristallstruktur des Films kompensiert. Da für sauerstoffdefizitäre Proben genügend Ladungsträger an der LAO-Oberfläche zur Verfügung stehen, kann hier die interne Polarisierung des LAO-Films vollständig durch einen Ladungstransfer von der Oberfläche an die Grenzfläche kompensiert werden, womit sich eine Gitterverzerrung erübrigt. Dieses Szenario wird unterstützt durch neuere Rechnungen auf Basis der DFT, welche eine vollständige Unterdrückung der Gitterverzerrung unter Berücksichtigung von Sauerstofffehlstellen an der LAO-Oberfläche zeigen [104].

Die hier präsentierten Daten liefern somit, gestützt durch die Dichtefunktionaltheorie, einen mikroskopischen Hinweis auf das Zusammenspiel mehrerer komplementärer Mechanismen, welche zur Entstehung des 2DES an der LAO/STO-Grenzfläche führen. Darüber hinaus bietet das obige Modell durch die Berücksichtigung von Gitterverzerrungen zur Kompensation des Potentialgradienten einen möglichen Erklärungsansatz für die im Vergleich zur idealen elektronischen Rekonstruktion zu niedrigen, gemessenen Ladungsträgerkonzentrationen in nachträglich mit Sauerstoff behandelten Proben [8, 117, 135].

## 4.4 Sauerstoffoktaeder-Rekonstruktion an der $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Grenzfläche

Bislang lag der Fokus auf der Analyse des Kationenabstands in Abhängigkeit der verwendeten Wachstumsparameter. Darüber hinaus ist die oktaedrische Anordnung der Sauerstoffatome um das kleinere der beiden Kationen ein wichtiges Element der Perowskit-Struktur. Die Rotation dieses Sauerstoffoktaeders lässt sich beispielsweise durch das Aufwachsen dünner Filme auf Substrate mit verschiedenen Gitterkonstanten kontrollieren. Da die lokale Symmetrie der Kristallstruktur entscheidenden Einfluss auf den physikalischen Grundzustand des Systems hat, lassen sich dadurch die elektronischen Eigenschaften beeinflussen. So ändern Verspannungen die Oktaederrotation in  $\text{LaNiO}_3$ , was sich auf die Leitfähigkeit dünner Nickelat-Filme auswirkt [148]. Neben dem Aufprägen von Verspannungen auf dünne Filme lässt sich eine strukturelle Kopplung der Oktaeder über die Grenzfläche hinweg erzeugen, falls Substrat und Film von unterschiedlicher Symmetrie sind. Ein Beispiel hierfür ist die Kopplung der Sauerstoffoktaeder-Rotation in  $\text{PbTiO}_3$  über die Grenzfläche hinweg in  $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Übergittern, wodurch es zu einer Stabilisierung einer besonderen Form der Ferroelektrizität und damit zu einer Koexistenz von Magnetismus und starker magnetoelektrischer Kopplung kommt [149, 150].

Aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie kann es auch zu einer strukturellen Kopp-

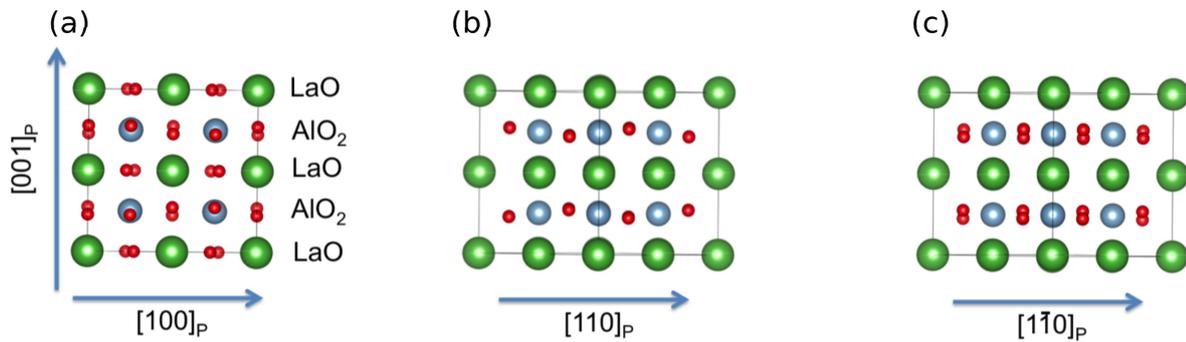
lung der Sauerstoffoktaeder an der Grenzfläche zwischen LAO und STO kommen. So konnten Jia *et al.* mittels NCSI-HRTEM eine Kopplung der Sauerstoffoktaeder-Rotation der pseudokubischen LAO-Struktur über die Grenzfläche bis zu 3 EZ tief in das STO-Substrat hinein nachweisen [151]. Im Folgenden wird nach einer separaten Betrachtung der Filmstruktur die Kopplung der Kristallstrukturen bzgl. der Sauerstoffoktaeder-Rotation über die Grenzfläche hinweg in den hergestellten Proben analysiert. Da, wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, die Wachstumsbedingungen einen Einfluss auf das Kristallgitter des LAO haben können, werden nachfolgend insbesondere Unterschiede in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen untersucht. Hierfür werden mit der nachträglich oxidierten und der in sehr niedrigem Sauerstoffhintergrunddruck gewachsenen Probe die beiden Grenzfälle des Probensatzes diskutiert.

#### 4.4.1 Analyse der Oktaederrotation im $\text{LaAlO}_3$ -Film

Die Rotation der Sauerstoffoktaeder in der pseudokubischen Kristallstruktur des LAO führt zu einer Verdopplung der Gitterkonstanten. Daher sind in Beugungsexperimenten im Gegensatz zur kubischen EZ des STO ganz- und halbzahlige Bragg-Reflexe zu beobachten. Die Intensität dieser halbzahligen Reflexe kann direkt mit dem Auftreten einer entsprechenden Oktaederrotation korreliert werden. Zudem kann über die Parität der Indizes die Art der Rotation bestimmt werden [78]. Durch eine Auswertung der Intensität und Halbwertsbreiten dieser Reflexe in Abhängigkeit von der Temperatur haben Fister *et al.* mittels synchrotronbasierter Röntgenbeugung Anzeichen für die Existenz verschiedener Domänen innerhalb der LAO-Struktur gefunden [152]. Zudem konnten sie unter der Annahme, dass aufgrund des epitaktischen Aufwachsens auf dem STO-Substrat die beiden Rotationswinkel  $\alpha$  (Rotation um  $[100]_P$ ) und  $\beta$  (Rotation um  $[010]_P$ ) identisch sind, die Art der Oktaederverdrehung entweder einer  $a^-a^-c^-$  oder einer  $a^-a^-c^0$ -Rotation zuordnen, wobei eine Auswertung der Linien-Halbwertsbreiten für letzteren Typ spricht.

Zur Veranschaulichung sind in Abb. 4.9 drei verschiedene pseudokubische Projektionen der idealen rhomboedrischen  $R\bar{3}c$ -LAO-Kristallstruktur gezeigt. Hierfür wurde ein in  $[100]_P$ - und  $[010]_P$ -Richtung biaxial verspannter LAO-Film angenommen. Die Gitterparameter der rhomboedrischen EZ wurden hierbei auf  $a = b = 7.81 \text{ \AA}$  und  $c = 7.54 \text{ \AA}$  festgelegt. Für die Oktaederverdrehung wird aufgrund der Ergebnisse von Fister *et al.* von einer Rotation vom Typ  $a^-a^-c^0$  mit den Rotationswinkeln  $\alpha = \beta = 5.5^\circ$  ausgegangen [152].

Äquivalent zu der Orientierung der Proben in Abb. 4.5 und Abb. 4.6 ist in Abb. 4.9 (a) ein Modell der LAO-Kristallstruktur gezeigt deren horizontale Richtung der  $[100]_P$ -Richtung entspricht. Wie anhand des Kristallstrukturmodells zu erkennen ist, kann für diese Orientierung keine Aussagen bzgl. der Rotation der Sauerstoffoktaeder in LAO und STO getroffen werden, da sich entlang der Blickrichtung (entlang der  $[010]_P$ -Richtung) gegenphasig rotierte Oktaeder überlagern. Hierdurch kommt es zu einem Verschmieren der Atomsäulen in der NCSI-HRTEM-Aufnahme und es kann nicht zwischen den einzelnen Sauerstoffatomen unterschieden werden. Dieser Effekt ist anhand der in Abb. 4.10 (a)

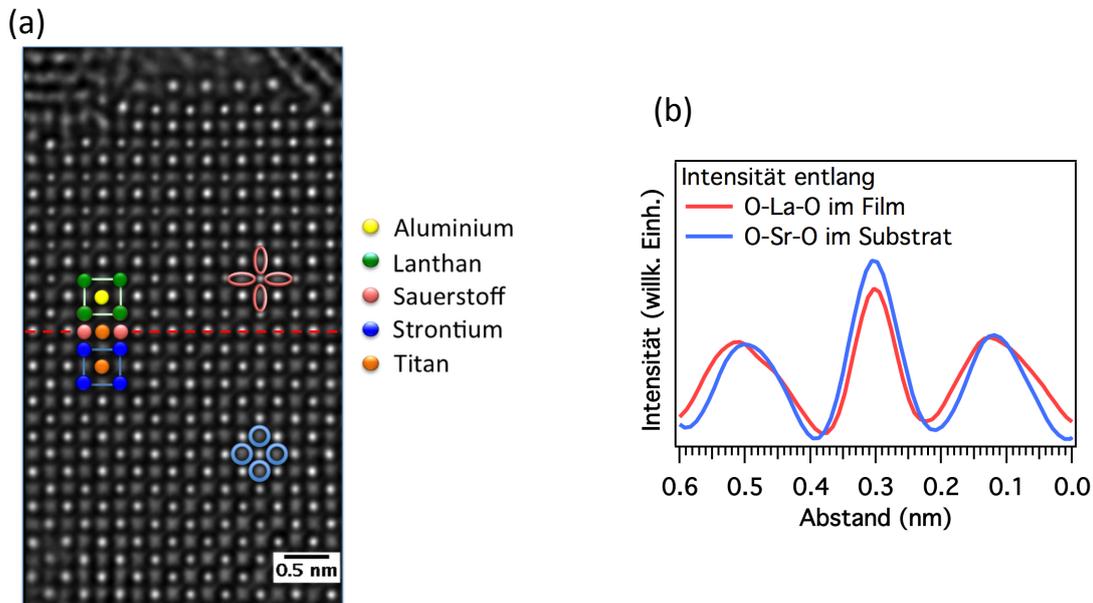


**Abbildung 4.9:** Pseudokubische Projektionen der Kristallstruktur des LAO. Die horizontale Richtung entspricht dabei in (a) der kristallographischen  $[100]_P$ -, in (b) der  $[110]_P$ - und (c) der  $[1\bar{1}0]_P$ -Richtung. Für die Modellierung wurde eine Oktaederrotation vom Typ  $a^-a^-c^0$  angenommen.

gezeigten NCSI-HRTEM-Aufnahme, welche bereits in Abb. 4.5 diskutiert wurde, noch einmal veranschaulicht. Zwar sind durch die Verwendung von NCSI-HRTEM auch die leichten Atome klar zu erkennen, allerdings erscheinen die Sauerstoffatome innerhalb der Filmstruktur bedingt durch die Oktaederrotation leicht elongiert (siehe eingezeichnete Ellipsen). Innerhalb des STO-Substrats hingegen sind die Sauerstoffatome entlang der  $[010]_P$ -Richtung nicht zueinander verschoben was zu einem kreisrunden Signal führt (markiert durch blaue Kreise). Verdeutlicht wird dies durch die in Abb. 4.10 (b) dargestellten Intensitätsprofile entlang der horizontalen Richtung (entlang  $[100]_P$ ) über die eingezeichneten Ellipsen innerhalb des Films bzw. entlang der blauen Kreise innerhalb des Substrats. So zeigt sich eine deutliche Verbreiterung des Signals der Sauerstoffatome in LAO im Vergleich mit dem Signal im STO.

Eine Projektion der Kristallstruktur senkrecht zur kristallographischen  $[110]_P$ -Richtung des LAO ist im Modell in Abb. 4.9 (b) gezeigt. Für diese Orientierung beobachtet man die Sauerstoffatome und das zentrale B-Kation in einer Atomlage und eine Überlagerung des Sauerstoffs mit dem A-Kation in den entlang  $[001]_P$ -Richtung angrenzenden Atomlagen. Da in diesem Fall die in der Zeichenebene hintereinanderliegenden Sauerstoffoktaeder in Phase rotieren, konnten Jia *et al.* an entsprechend präparierten Lamellen eine alternierende Verschiebung der Sauerstoffatome innerhalb der horizontalen O–Al–O-Lagen in ihren NCSI-HRTEM-Messungen beobachten und daraus die Stärke der Oktaederrotation im Film und den ersten STO-Lagen analysieren [151]. Betrachtet man im Gegensatz dazu die Projektion der LAO-Kristallstruktur senkrecht zur  $[1\bar{1}0]_P$ -Richtung [siehe Abb. 4.9 (c)], so überlagern sich die Sauerstoffatome nicht deckungsgleich, was für diese Orientierung ebenfalls zu einem Ausschmieren der Atomsäulen in der NCSI-HRTEM-Aufnahme führt.

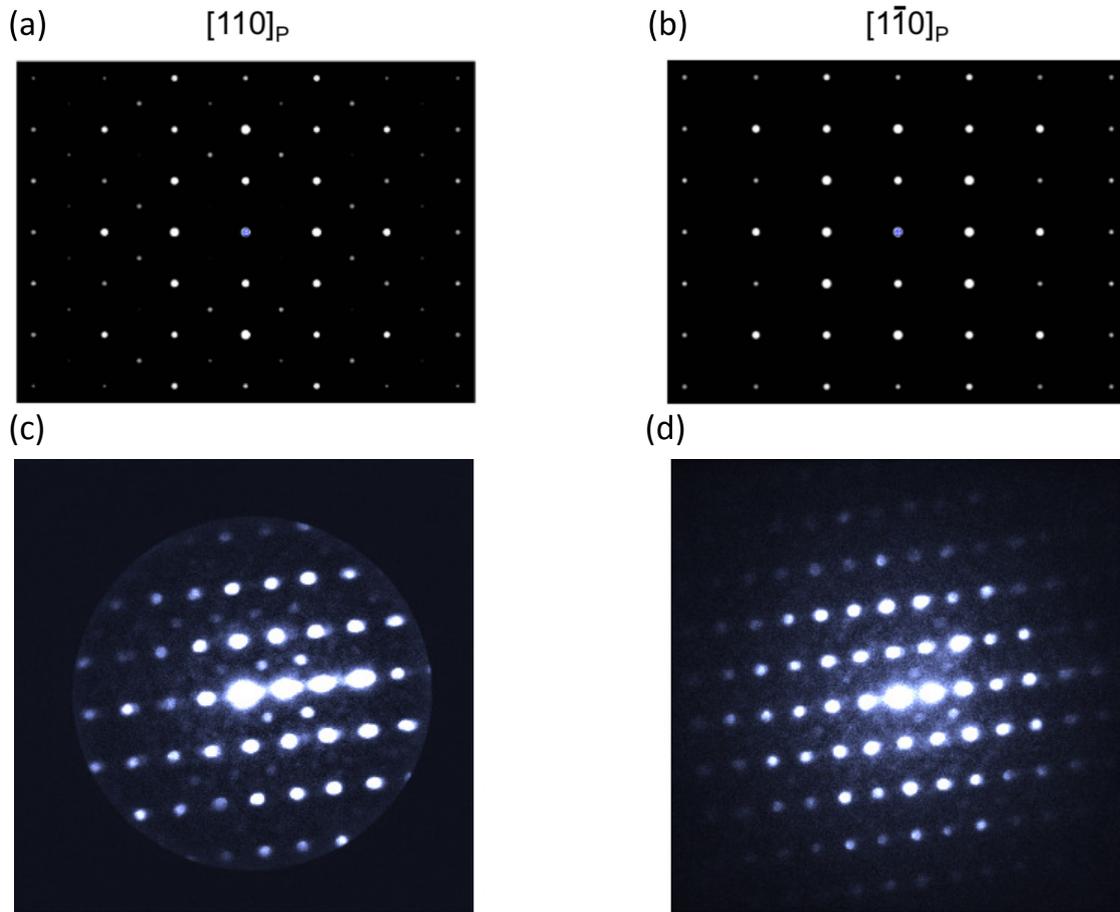
Dies zeigt, dass im Gegensatz zum kubischen Perowskit des STO ohne Oktaederverdrehung die beiden Raumrichtungen  $[110]_P$  und  $[1\bar{1}0]_P$  nicht äquivalent sind, was zu unterschiedlichen Resultaten in der Elektronenbeugung führt. Simulierte Elektronenbeugungsbilder für die verspannte, pseudokubische LAO-Struktur mit einer Oktaederrotati-



**Abbildung 4.10:** Analyse des Signals der Sauerstoffatome: NCSI-HRTEM-Aufnahme der LAO/STO-Probe ohne Sauerstoffnachbehandlung. Die horizontale Richtung entspricht hierbei der kristallographischen  $[100]_P$ -Richtung. Aufgrund der rhomboedrischen Kristallstruktur des LAO erscheinen entlang dieser Orientierung die Sauerstoffatome innerhalb des Films elongiert (siehe rote Ellipsen), so dass eine exakte Bestimmung der Atompositionen in diesem Fall nicht möglich ist. Innerhalb des Substrats hingegen zeigt sich ein kreisrundes Signal der Sauerstoffatome. (b) Intensitätsprofile entlang der horizontalen Richtung über die eingezeichneten Ellipsen innerhalb des LAO bzw. der blauen Kreise innerhalb des Substrats. Hierbei zeigt sich eine Verbreiterung des Signals der Sauerstoffatome im Film im Vergleich mit dem Substrat.

on vom Typ  $a^- a^- c^0$  (analog zum Kristallstrukturmodell in Abb. 4.9) für die beiden nicht äquivalenten kristallographischen Orientierungen  $[110]_P$  und  $[1\bar{1}0]_P$  sind in Abb. 4.11 dargestellt. Das Intensitätsverhältnis der Beugungsreflexe entspricht dabei dem real zu erwartenden Intensitätsverhältnis. Aufgrund der Verschiebung der Sauerstoffatome und der dadurch doppelt so großen, pseudokubischen Einheitszelle erscheinen zusätzliche, halbzahlige Reflexe im Falle der entlang der  $[110]_P$ -Richtung geschnittenen Lamelle [siehe Abb. 4.11 (a)]. Für einen Schnitt senkrecht dazu, also entlang der  $[1\bar{1}0]_P$ -Orientierung des Kristalls verschwinden die halbzahligen Reflexe hingegen [siehe Abb. 4.11 (b)]. Aus diesem Grund lässt sich mittels Elektronenbeugung klar zwischen diesen beiden Kristallorientierungen unterscheiden. Für weitere Details zur Korrelation zwischen dem Auftreten halbzahliger Reflexe in der Elektronenbeugung und der Sauerstoffoktaeder-Rotation in Perowskit-Strukturen sei auf Ref. [153] verwiesen.

Abbildung 4.11 (c) und (d) zeigt repräsentativ für den gesamten Probensatz Beugungsbilder für beide Kristallorientierungen, die mittels konvergenter Elektronenbeugung (*convergent electron beam diffraction*, CBED) an der MP-Probe gemessen wurden. Dabei entspricht Beugungsbild 4.11 (c) der  $[110]_P$ - und 4.11 (d) der  $[1\bar{1}0]_P$ -Orientierung.



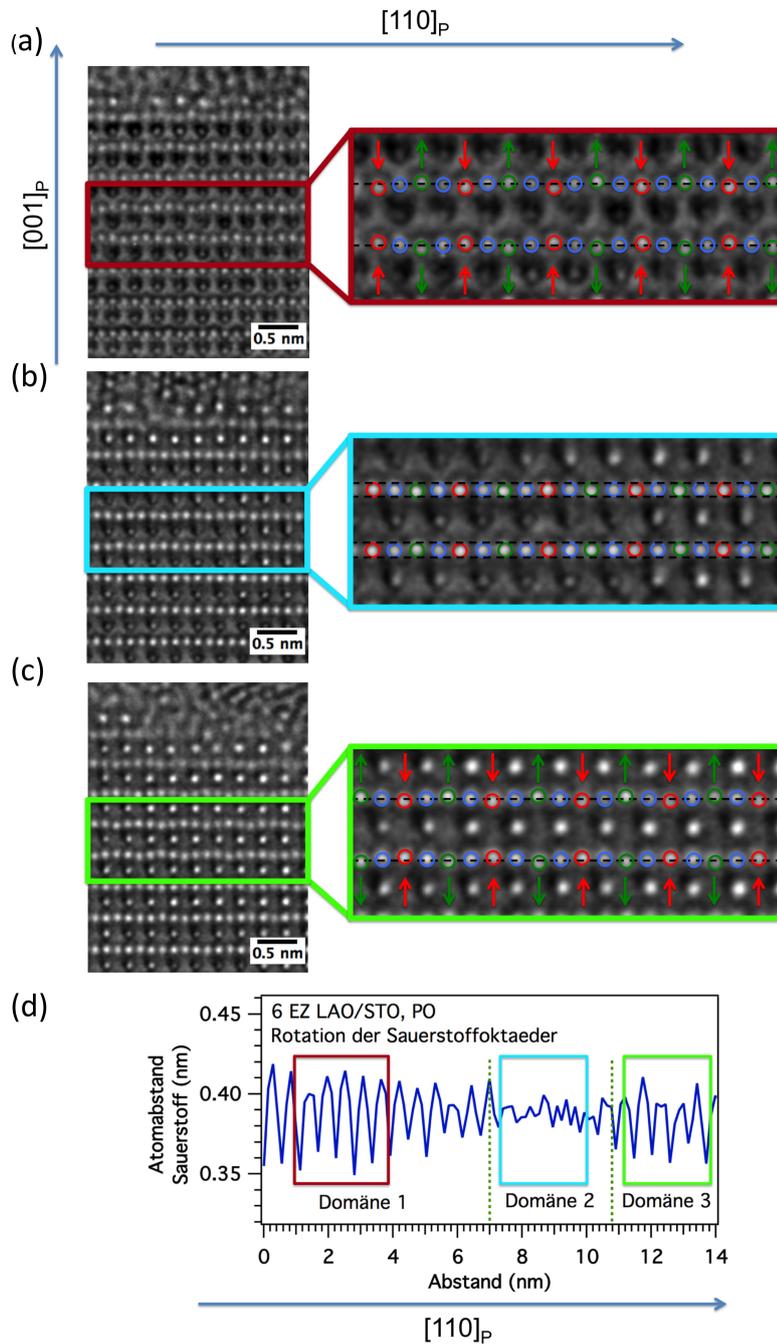
**Abbildung 4.11:** Simulierte Elektronenbeugungsbilder für die verspannte, pseudokubische LAO-Struktur der kristallographischen (a)  $[110]_P$ - und (b)  $[1\bar{1}0]_P$ -Orientierungen. Beugungsbilder der MP-Probe, gemessen mittels konvergenter Elektronenbeugung. Sowohl für die parallel zur (c)  $[110]_P$ - als auch die parallel zur (d)  $[1\bar{1}0]_P$ -Richtung des LAO geschnittenen Lamelle sind halbzahlige Reflexe zu beobachten.

Aufgrund der Verwendung eines konvergenten Elektronenstrahls anstelle eines endlich ausgedehnten Parallelstrahls kommt es zur Aufweitung der scharfen Beugungsreflexe in breite Scheiben. Vorteil dieser Methode ist aber, dass ein kleiner Bereich der Probe mit hoher Intensität beleuchtet werden kann. So können störende Einflüsse des Platinschutzstreifens auf der Probenoberfläche sowie Beiträge des Substrats minimiert werden, welche die Intensität der halbzahligen Reflexe reduzieren können. Zudem ist die Probe leicht bzgl. des einfallenden Elektronenstrahls verkippt. Hierdurch ist das Beugungsbild zwar nicht symmetrisch, allerdings wird die Intensität auf einer Seite des (0,0)-Reflexes überhöht, wodurch die Beobachtung der schwachen halbzahligen Reflexe erleichtert wird. Weitere Details zur verwendeten Messmethode sind in der Literatur zu finden [154, 155].

Entgegen den theoretischen Überlegungen, wonach im Falle der verspannten, pseudokubischen LAO-Kristallstruktur mit einer Sauerstoffoktaeder-Rotation vom Typ  $a^-a^-c^0$

halbzahlige Reflexe lediglich für die parallel zur  $[110]_P$ -Richtung geschnittenen Lamelle sichtbar sein sollten [siehe Abb. 4.11 (a), (b)], sind diese im Experiment klar für Schnitte entlang der beiden senkrecht aufeinander stehenden Kristallrichtungen zu erkennen [siehe Abb. 4.11 (c), (d)]. Diese Beobachtung erlaubt folgende Schlussfolgerung: Unter der Annahme, dass die Verzerrung der Perowskit-Struktur innerhalb des LAO vom Typ  $a^-a^-c^0$  ist, also der Sauerstoffoktaeder lediglich um die beiden Raumrichtungen  $[100]_P$  und  $[010]_P$  verdreht ist, würden die experimentellen Resultate auf die Existenz von  $90^\circ$ -Domänen hindeuten. Gleiches gilt entsprechend für eine Verzerrung des Gitters vom Typ  $a^-a^-c^-$ , also mit einer Verdrehung des Oktaeders um alle drei Raumrichtungen. Für diesen Gittertyp wären dann ebenfalls entlang beiden Kristallrichtungen halbzahlige Reflexe zu erkennen. Die gezeigten Daten sind somit in Übereinstimmung mit Röntgenbeugungsexperimenten von Fister *et al.*, wonach ebenfalls die beide diskutierten Oktaederverdrehungen im LAO-Film im Bereich des Möglichen liegen [152].

Einen direkten mikroskopischen Nachweis verschiedener Domänen innerhalb des LAO-Films liefern die hier durchgeführten NCSI-HRTEM-Messungen. Abbildung 4.12 (a) – (c) zeigt drei Detailaufnahmen aus einer Messung an einer parallel zur kristallographischen  $[110]_P$ -Richtung geschnittenen Lamelle einer PO-Probe. Aufnahme (a) entspricht hierbei dem linken Rand des Messfeldes, (b) der Mitte und (c) dem rechten Rand. Während in Abb. 4.12 (a) die Sauerstoffatome entlang der horizontalen O–Al–O-Lage aufgrund der Oktaederverdrehung alternierend in Richtung Oberfläche und in Richtung Grenzfläche verschoben sind, ist diese Verschiebung in Abb. 4.12 (b) signifikant schwächer ausgeprägt. Am rechten Bildausschnitt [siehe Abb. 4.12 (c)] ist diese alternierende Abfolge hingegen wieder klar zu erkennen. Um diesen Effekt noch zu verdeutlichen, wurde in Abb. 4.12 (d) der Abstand der Sauerstoffatome zweier benachbarter  $\text{AlO}_2$ -Lagen in der Mitte des Films bestimmt und entlang der horizontalen  $[110]_P$ -Richtung aufgetragen. Die Auswertung erfolgte analog zur Bestimmung des Kationenabstands durch eine Auswertung der Intensitätsprofile. Die farblich markierten Bereiche entsprechen den in Abb. 4.12 (a) bis (c) gezeigten Aufnahmen. Die Oktaederrotation führt im linken Teil (dunkelrot) zu einer Oszillation des Atomabstands der Sauerstoffatome um einen Wert von  $\approx 3.8 \text{ \AA}$ , welcher im Rahmen der experimentellen Auflösung mit der Gitterkonstante von LAO übereinstimmt. Im mittleren hellblau gekennzeichneten Bereich bleibt der Atomabstand nahezu konstant, wohingegen im rechten Teil (hellgrün) erneut eine alternierende Variation des Atomabstands klar zu erkennen ist. Wie anhand des Strukturmodells in Abb. 4.9 gezeigt wurde, lässt sich ausgehend von einer Sauerstoffoktaeder-Rotation vom Typ  $a^-a^-c^0$  eine Verschiebung der Sauerstoffatome nur für eine Projektion senkrecht zur  $[110]_P$ -Richtung beobachten. Somit könnte es sich unter dieser Annahme im mittleren Bereich der Messung um eine um  $90^\circ$  um die  $[001]_P$ -Achse verdrehte Domäne handeln. Zudem wäre auch eine Überlagerung zweier  $180^\circ$  Domänen denkbar, welche in der Zeichenebene zueinander verschoben sind und so hintereinander liegen. Hierdurch würde es in diesem Bereich zu einer Auslöschung der Oktaederrotation in der NCSI-HRTEM-Aufnahme kommen. Diese Daten belegen somit die Existenz verschiedener Domänen innerhalb der gewachsenen Heterostrukturen, welche in der vorliegenden Studie erstmalig auch direkt mikroskopisch



**Abbildung 4.12:** (a) – (c) Ausschnitte einer NCSI-HRTEM-Aufnahme einer parallel zur  $[110]_P$ -Richtung geschnittenen Lamelle der PO-Probe. In den Detailaufnahmen ist die Verschiebung der einzelnen Sauerstoffatome farblich markiert. Während im linken Teil des Messfeldes (a) klar die Oktaederverdrehung anhand des alternierend elongierten und reduzierten Abstands der Sauerstoffatome identifiziert werden kann, ist diese im mittleren Bereich (b) deutlich schwächer ausgeprägt. Im rechten Teil der Messung (c) zeigt sich erneut eine alternierende Verschiebung der Sauerstoffatome. (d) Abstand der Sauerstoffatome zweier benachbarter  $\text{AlO}_2$ -Atomlagen. Die in (a) gezeigten Bereiche sind durch die entsprechenden Farben gekennzeichnet.

nachgewiesen werden konnte.\*

Alle Proben liefern zu den gezeigten Daten vergleichbare Ergebnisse. Somit scheinen sowohl der Sauerstoffhintergrunddruck während des Wachstums als auch die Sauerstoffnachbehandlung eine untergeordnete Rolle für das Auftreten einer Domänenstruktur im LAO zu haben. Eine mögliche Erklärung könnte die hohe Wachstumstemperatur sein. So zeigen LAO-Einkristalle, welche über die Temperatur des rhomboedrisch-kubischen Phasenübergangs von  $541^\circ\text{C}$  erhitzt wurden, eine deutlich unterschiedliche Mikrostruktur mit unterschiedlichen Domänen und Domänengrenzen im Vergleich zu nicht nachträglich geheizten Proben [156–158]. Da die hier untersuchten Proben bei Temperaturen deutlich oberhalb der Übergangstemperatur gewachsen werden (Wachstumstemperatur  $780^\circ\text{C}$ ), ist die Vermutung naheliegend, dass es sich bei der beobachteten Domänenstruktur um eine intrinsische Eigenschaft des LAO und nicht um einen durch Sauerstofffehlstellen bzw. eine entsprechende Sauerstoffnachbehandlung hervorgerufenen Effekt handelt.

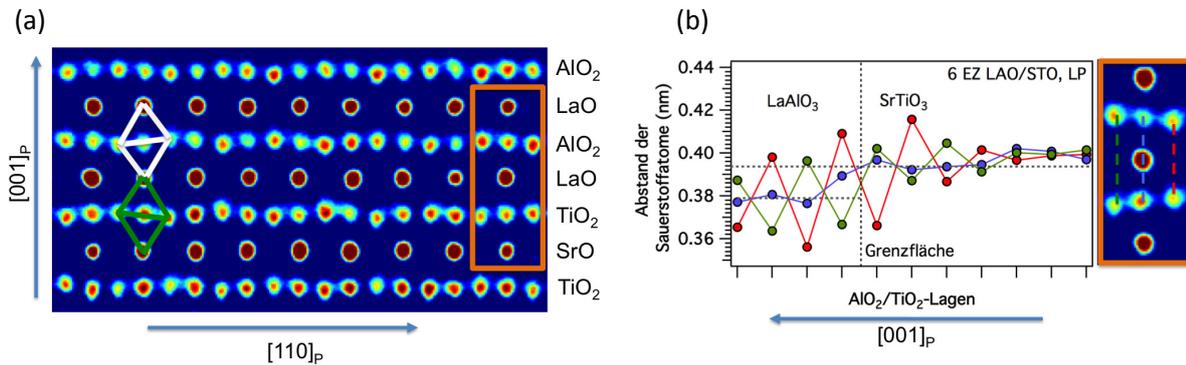
#### 4.4.2 Oktaeder-Kopplung und $\text{TiO}_6$ -Verzerrung

Röntgenbeugungsmessungen an  $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen zeigen einen signifikanten Einfluss der Kopplung der beiden unterschiedlichen Kristallstrukturen von Film und Substrat<sup>†</sup> wie auch der Sauerstofffehlstellenkonzentration auf die Oktaederrotation innerhalb des  $\text{SrRuO}_3$  [161]. Neben einem durch das Substrat induzierten, strukturellen Übergang des Films von einer monoklinen Phase mit einer Oktaederverdrehung vom Typ  $a^-b^+c^-$  zu einer tetragonalen Kristallstruktur mit einer Rotation vom Typ  $a^0a^0c^-$  konnte darüber hinaus auch ein Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften nachgewiesen werden. An der Grenzfläche zwischen LAO und STO kommt es ebenfalls zu einer strukturellen Kopplung der Sauerstoffoktaeder. Hierbei wird durch die rhomboedrisch verzerrte Perowskit-Struktur des LAO eine Rotation der Sauerstoffoktaeder in den ersten Lagen des STO-Substrates induziert, welche sich bis in eine Tiefe von mehreren EZ erstrecken kann [151, 162]. Im Folgenden liegt daher nun der Fokus auf einer quantitativen Analyse der Sauerstoffoktaeder-Rotation und deren Kopplung über die Grenzfläche in das Substrat hinein in Abhängigkeit von den Wachstumsbedingungen.

Eine NCSI-HRTEM-Messung der Grenzfläche der LP-Probe an einer parallel zur  $[110]_P$ -Richtung geschnittenen Lamelle ist in Abb. 4.13 (a) gezeigt. Wie in der Aufnahme zu erkennen ist, führt die Rotation der Oktaeder in LAO zu einer Verzerrung der Kristallstruktur in den ersten  $\text{TiO}_2$ -Lagen. Dies ist durch die eingezeichneten Oktaeder kenntlich gemacht. Für eine ausführliche Analyse der Stärke der Rotation sowie deren Ausdehnung in das STO-Substrat wurde der Abstand der Sauerstoffatome senkrecht zur Grenzfläche durch Anpassen von Gauß-Profilen an die aus der NCSI-HRTEM-

\*Wie bei der Diskussion der Beugungsbilder bereits erwähnt würde Gleiches entsprechend für eine Rotation vom Typ  $a^-a^-c^-$  gelten. An dieser Stelle kann daher keine der beiden unterschiedlichen Oktaederrotationen ausgeschlossen werden.

<sup>†</sup>Im Volumen besitzt  $\text{SrRuO}_3$  die orthorombische Raumgruppe  $\text{Pbnm}$  ( $\text{GdFeO}_3$ -Typ) [159, 160].  $\text{SrTiO}_3$  liegt hingegen in der Kristallraumgruppe  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  vor [74].



**Abbildung 4.13:** Oktaederrotation: (a) NCSI-HRTEM-Aufnahme der Grenzfläche der LP-Probe einer parallel zur  $[110]_P$ -Richtung geschnittenen Lamelle. Hierbei sei erwähnt, dass das in der Aufnahme zu beobachtende Signal nicht ausschließlich von Sauerstoffatomen stammt. So kommt es, wie bereits anhand des Kristallstrukturmodells in Abb. 4.9 beschrieben, in der Zeichenebene zu einer teilweisen Überlagerung des Signals der Sauerstoffatome mit den A- bzw. B-Kationen. (b) Abstand der Sauerstoffatome entlang der  $[001]_P$ -Richtung. Die unterschiedlichen Farben kennzeichnen hierbei die unterschiedlichen Positionen innerhalb des Sauerstoffoktaeders. Diese Zuordnung ist im rechten Teil der Abbildung veranschaulicht.

Aufnahme extrahierten Intensitätsprofile bestimmt. Hier sei angemerkt, dass aufgrund der Domänenstruktur, wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, die Oktaederrotation nicht homogen über den gesamten Bereich der Probe beobachtet werden kann. Daher wurde für die Auswertung ein Bereich mit einer horizontalen Ausdehnung von 7 nm gewählt, in welchem die Verschiebung der Sauerstoffatome in der NCSI-HRTEM-Messung konstant stark beobachtet werden kann. Um außerdem leichte Schwankungen in der Stärke der Verschiebung der Atome auszugleichen, wurde über äquivalente Sauerstoffpositionen innerhalb der Oktaeder entlang der horizontalen Richtung gemittelt. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind entlang der  $[001]_P$ -Richtung, also senkrecht zur Grenzfläche, in Abb. 4.13 (b) dargestellt. Die Farbkodierung beschreibt dabei die unterschiedlichen Positionen im Sauerstoffoktaeder, über welche gemittelt wurde (siehe rechten Teil der Abbildung). So steht rot für einen in der ersten Lage reduzierten und grün für einen elongierten Sauerstoffatomabstand. Der Abstand der Sauerstoffatome, welche in dieser Orientierung mit einem Al-Atom überlagert sind und deren Abstand entlang der  $[001]_P$ -Richtung durch die Rotation nicht beeinflusst wird, ist in blau eingezeichnet. Für deren Abstand ergibt sich innerhalb des LAO-Films ein Wert von  $\approx 3.8 \text{ \AA}$ . Vergleichbar mit dem beobachteten Verhalten des B-Kationenabstands (siehe Abschnitt 4.3.2), gleicht sich hier die Gitterkonstante über einen Bereich von 1 EZ über die Grenzfläche hinweg der Gitterkonstante des STO an. Der Abstand der Sauerstoffatome an den Ecken des Oktaeders ist entlang der  $[001]_P$ -Richtung alternierend gestaucht und gestreckt (rot bzw. grün). Diese Oszillationen erstrecken sich über die ersten 3 – 4 EZ in das STO hinein, bevor der Wert auch hier die Gitterkonstante von STO annimmt und innerhalb der experimentellen Auflösung konstant bleibt.

<b>Platin</b>		
<b>Atomlage</b>	<b>PO [pm]</b>	<b>LP [pm]</b>
1. $\text{AlO}_2$	$\pm 8.6$	$\pm 5.5$
2. $\text{AlO}_2$	$\pm 10.3$	$\pm 8.6$
3. $\text{AlO}_2$	$\pm 11.7$	$\pm 10.1$
4. $\text{AlO}_2$	$\pm 12.7$	$\pm 10.6$
<b>Grenzfläche</b>		
5. $\text{TiO}_2$	$\pm 11.6$	$\pm 8.9$
6. $\text{TiO}_2$	$\pm 7.8$	$\pm 7.1$
7. $\text{TiO}_2$	$\pm 3.0$	$\pm 4.5$
8. $\text{TiO}_2$	$\pm 2.6$	$\pm 2.6$
<b>Substrat</b>		

**Tabelle 4.2:** Verschiebung der Sauerstoffatome innerhalb der einzelnen Atomlagen der PO- und LP-Probe bzgl. des B-Kations. Aufgrund der Probenpräparation sind die oberen ein bis zwei Atomlagen verzerrt/beschädigt und können nicht näher analysiert werden. Daher sind hier nur die Ergebnisse für vier  $\text{AlO}_2$ -Atomlagen aufgeführt.

Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die Größe der Verschiebung der Sauerstoffatome in den einzelnen Atomlagen bzgl. des B-Kations bzw. des "mittleren" Sauerstoffatoms der PO- und LP-Probe. Die Abnahme der Verschiebung an der Probenoberfläche kann vermutlich auf Verspannungen oder auch Beschädigungen der obersten Lagen durch die Platindeposition während der Probenpräparation zurückgeführt werden. Trotz unterschiedlicher Wachstumsbedingungen zeigen beide Proben im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbare Werte. Die Verschiebung der Sauerstoffatome in der Mitte des Films liegt in beiden Fällen bei  $\approx \pm 10$  pm und ist damit vergleichbar mit Ergebnissen von Jia *et al.* [151]. Zudem lässt sich in beiden Fällen eine ähnlich starke Kopplung der Rotation der Sauerstoffoktaeder des LAO an die im Volumen nicht rotierten Oktaeder des STO beobachten. Diese Verzerrung des Gitters ist sowohl für die nachträglich oxidierte Probe als auch im Fall der stark sauerstoffdefizitären Probe bis zur dritten  $\text{TiO}_2$ -Lage zu erkennen.

Wie bereits in Abschnitt 4.2 diskutiert, zeigen EELS-Messungen für die PO-Probe, eine Begrenzung des 2DES auf die ersten 3 nm des STO. Somit lässt sich qualitativ keine Übereinstimmung mit der räumlichen Ausdehnung der Sauerstoffoktaeder-Rotation erkennen, welche innerhalb der ersten 1.5 nm im STO beobachtet werden kann. Im Vergleich dazu ergibt sich aus den EELS-Messungen der LP-Probe eine Ausdehnung des 2DES von mindestens 6 nm, was der Existenz von Sauerstofffehlstellen insbesondere auch in tieferen Bereichen des Substrats zugeschrieben werden kann. Dies rechtfertigt daher die Schlussfolgerung, dass die Sauerstoffoktaeder-Rotation nicht durch Sauerstoff-

fehlstellen im STO beeinflusst oder induziert wird, sondern es sich bei dem beobachteten Effekt lediglich um ein Resultat der Kopplung der rhomboedrischen LAO- und der kubischen STO-Struktur an der Grenzfläche handelt.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass Ergebnisse aus resonanter inelastischer Röntgenstreuung und Oberflächenröntgenbeugung einen Hinweis auf eine zusätzliche Stauchung des  $\text{TiO}_6$ -Oktaeders entlang der  $[001]$ -Richtung in den ersten STO-Lagen geben [163, 164]. Eine Überprüfung dieser Verzerrung ist anhand der parallel zur  $[110]_P$ -Richtung des Kristalls geschnittenen Lamelle, welche zur Analyse der Oktaederrotation in LAO und deren Kopplung über die Grenzfläche verwendet wurde, nicht möglich, da es für diese Orientierung zu einer Überlagerung des Sauerstoffatoms mit den A-Kationen kommt [siehe Abb. 4.9 (b)]. Dies verhindert daher eine genaue Bestimmung der Position dieser Sauerstoffatome und deren Abstand entlang der  $[001]$ -Richtung.

## 4.5 Zusammenfassung

Dieses Kapitel befasste sich mit der systematischen Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Wachstumsbedingungen, insbesondere dem Einfluss von Sauerstofffehlstellen, auf die mikroskopischen Eigenschaften von  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen. Die Kombination aus STEM, EELS und NCSI-HRTEM liefert dabei sowohl Informationen über die strukturelle Beschaffenheit als auch die chemische Zusammensetzung der Probe. So konnte mithilfe dieser Messungen gezeigt werden, dass die strukturelle Qualität der Probe durch eine an das Wachstum anschließende Sauerstoffbehandlung, bei welcher die Probe für einen längeren Zeitraum auf Temperaturen von mehreren  $100^\circ\text{C}$  in einem hohen Sauerstoffhintergrunddruck gehalten wird, nicht nachteilig verändert wird. Außerdem konnte erstmalig nachgewiesen werden, dass die Herstellung atomar scharfer Grenzflächen selbst in sehr niedrigem Sauerstoffhintergrunddruck möglich ist, obwohl sich hierdurch die kinetische Energie der auf dem Substrat auftreffenden Teilchen maßgeblich ändert.

Während EELS-Messungen sowohl eine Zunahme der Ladungsträgerkonzentration als auch eine zunehmend ausgedehnte, räumliche Verteilung der Ladungsträger mit der Sauerstofffehlstellenkonzentration zeigen, scheint der Effekt auf die Kristallstruktur vergleichsweise gering zu sein. Dennoch geben die durchgeführten NCSI-HRTEM-Messungen einen direkten mikroskopischen Hinweis auf das Zusammenspiel mehrerer komplementärer Mechanismen zur Reduzierung des internen, polaren Feldes und der Entstehung des 2DES. So legt die erstmalige mikroskopische Beobachtung einer von der Sauerstofffehlstellenkonzentration abhängigen Verzerrung der Kristallstruktur innerhalb des LAO-Films die Vermutung nahe, dass in stöchiometrischen Proben das aufgebaute Potential durch eine Verschiebung der La-Kationen in Richtung der Probenoberfläche reduziert wird. Dies liefert somit auch eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz zwischen experimentell bestimmten Ladungsträgerkonzentrationen und dem theoretischen Modell einer idealen elektronischen Rekonstruktion. In sauerstoffdefizitären

Proben hingegen kann der Potentialgradient vollständig durch einen Ladungstransfer kompensiert werden, was folglich zu einem Verschwinden der beobachteten Gitterverzerrung führt. Daher liefern diese Messungen, in Übereinstimmung mit Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie und früheren elektronenmikroskopischen Untersuchungen sowie Röntgenbeugungs- und Röntgenabsorptions-Experimenten, welche eine vergleichbare Gitterverzerrung an nachträglich mit Sauerstoff behandelten Proben zeigen, Anhaltspunkte für ein Zusammenspiel von elektronischer Rekonstruktion, Sauerstofffehlstellen an der LAO-Oberfläche und einer Gitterverzerrungen als Ursache für die Entstehung des 2DES in LAO/STO.

Neben diesen Ergebnissen konnte erstmals durch eine mikroskopische Analyse der Kristallstruktur des LAO die Existenz verschiedener Domänen innerhalb des LAO-Films nachgewiesen werden. So können die Beobachtungen aus NCSI-HRTEM und Elektronenbeugung entweder durch das Vorliegen einer Kristallstruktur mit einer Rotation der Sauerstoffoktaeder um alle drei Raumrichtungen (Glazer-Notation  $a^-a^-c^-$ ) oder mit einer Verdrehung vom Typ  $a^-a^-c^0$  jeweils mit  $90^\circ$ -Domänen erklärt werden. Darüber hinaus kann eine Rotation des  $\text{TiO}_6$ -Oktaeders in den ersten 3 – 4 EZ des STO-Substrats zweifelsfrei einer Kopplung mit dem rhomboedrisch verzerrten  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder des LAO zugeschrieben werden. Da die Domänenstruktur, ebenso wie die Kopplung der Oktaederrotation unabhängig von den Wachstumsparametern und der Sauerstofffehlstellenkonzentration innerhalb des hier verwendeten, großen Parameterraumes ist, können diese Ergebnisse intrinsischen Eigenschaften der LAO/STO-Kristallstruktur zugeschrieben werden. Zusammengefasst bestätigen somit alle hier vorgestellten Messungen die hohe strukturelle Qualität der gewachsenen LAO/STO-Heterostrukturen trotz unterschiedlicher Wachstumsbedingungen. Daher eignen sich diese für detaillierte spektroskopische Untersuchungen des 2DES an der LAO/STO-Grenzfläche und können als Modellsystem zum Vergleich mit anderen Heterostruktursystemen herangezogen werden.



## 5 Resonante inelastische Röntgenstreuung am zweidimensionalen Elektronensystem in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ \*

In beiden im Rahmen dieser Doktorarbeit untersuchten STO-basierten Heterostrukturen, LAO/STO und GAO/STO, kommt es oberhalb einer kritischen Schichtdicke zur Ausbildung eines 2DES in den ersten Atomlagen des Substrats [6, 8, 10]. Während bisher wenig über das 2DES an der Spinell/Perowskit-Grenzfläche in GAO/STO bekannt ist, sind trotz intensiver Studien an LAO/STO-Heterostrukturen auch in diesem System viele Fragen bislang ungeklärt. Dies betrifft beispielsweise die Frage nach der elektronischen Struktur von Proben unterhalb der kritischen Schichtdicke oder auch die Dichotomie aus mobilen und lokalisierten Ladungsträgern, welche zu einer Diskrepanz zwischen Transportmessungen und Spektroskopie führt und für die beobachtete Koexistenz von Supraleitung und Ferromagnetismus verantwortlich sein könnte. Letzterer wird dabei in theoretischen Studien meist auf lokale Momente, induziert durch Sauerstofffehlstellen, zurückgeführt [92, 98, 165, 166].

Generell stellen derartige Probensysteme eine große Herausforderung für Spektroskopiemethoden dar. So muss die verwendete Messmethode sowohl einen guten Kontrast für die Ladungsträger an der Grenzfläche bieten, als auch eine entsprechend große Informationstiefe besitzen. Die Photoelektronenspektroskopie beispielsweise bietet die Möglichkeit einer elementspezifischen Untersuchung der elektronischen Struktur und wurde bereits mehrfach an verschiedenen oxidischen Heterostrukturen für diesen Zweck angewendet [64, 88, 114, 133]. Aufgrund der relativ niedrigen Ausdringtiefe der Photoelektronen ist allerdings die Analyse vergrabener Grenzflächen nur bis zu einer gewissen Filmstärke möglich. Eine zur Photoemission komplementäre Methode ist die resonante inelastische Röntgenstreuung (*resonant inelastic x-ray scattering*, RIXS). Da es sich hierbei um eine rein auf Photonen basierte Spektroskopiemethode handelt, besitzt RIXS eine große Informationstiefe, welche lediglich durch die Eindringtiefe der Photonen begrenzt ist. Zudem können im Gegensatz zur Photoelektronenspektroskopie Aufladungseffekte hier vernachlässigt werden, was die Messung isolierender Proben ermöglicht.

In den hier untersuchten Heterostrukturen liefert die Ti  $3d^1$ -Konfiguration des 2DES, welches in den grenzflächennahen STO-Lagen lokalisiert ist, in RIXS einen guten spektroskopischen Kontrast zu den unbesetzten Ti  $3d^0$ -Orbitalen des Volumens. So konnten

---

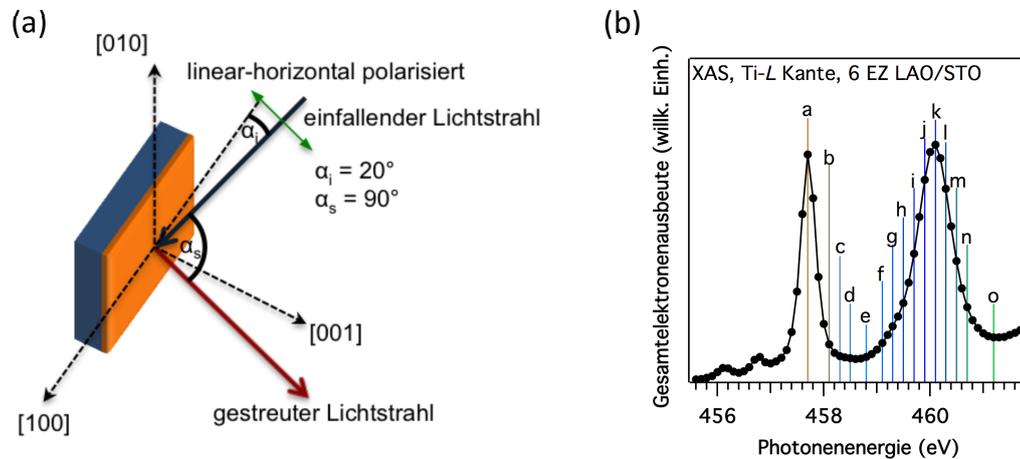
\*Die in diesem Kapitel diskutierten Messungen wurden am Strahlrohr BL07LSU der Universität Tokyo am Synchrotron SPring-8, Japan durchgeführt (Proposal-Nummer 2012A7429, 2012B7439 und 2013A7449).

vorangegangene Messungen bereits die Proportionalität der RIXS-Intensität zur Ti 3d-Ladungsträgerkonzentration in LAO/STO-Heterostrukturen in Übereinstimmung mit Photoemissionsexperimenten im harten Röntgenbereich nachweisen. Eine signifikante Diskrepanz zwischen den Ladungsträgerkonzentrationen, bestimmt mittels Spektroskopie einerseits und Transportmessungen andererseits, konnte hierbei beobachtet und auf mobile und lokalisierte Ladungsträger zurückgeführt werden [135]. Diese Beobachtung konnte ebenfalls in einer neueren RIXS-Studie an LAO/STO-Multilagen von Zhou *et al.*, in welcher die Abhängigkeit des RIXS-Signals von der Anregungsenergie untersucht wurde, bestätigt werden. Zudem konnten hierbei zwei Signale identifiziert werden, von denen eines bei einem konstanten Energieverlust auftrat, wohingegen die Energieposition des zweiten Signals unabhängig von der verwendeten Photonenenergie war. Diese beiden spektralen Strukturen ordnen Zhou *et al.* lokalisierten und mobilen Ladungsträgern im Grundzustand zu [163].

Mittels RIXS soll im Folgenden nach einer kurzen Erklärung des experimentellen Aufbaus sowie einer Beschreibung des RIXS-Prozesses am Beispiel LAO/STO zunächst die Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von der LAO-Schichtdicke und Sauerstofffehlstellenkonzentration untersucht werden. Darüber hinaus wird durch eine Variation der Photonenenergie zwischen den beiden Maxima im Absorptionsspektrum an der Ti *L*-Kante das Auftreten verschiedenartiger Strukturen, wie sie von Zhou *et al.* beobachtet wurden [163], überprüft und der Frage deren physikalischen Ursprungs nachgegangen. Komplementäre Messungen an GAO/STO sollen überdies einen ersten Einblick in die elektronische Struktur dieses neuartigen 2DES an einer Spinell/Perowskit-Grenzfläche geben.

Für die folgenden Messungen wurde ein Satz von LAO/STO-Proben mit unterschiedlicher Schichtdicke (2, 3, 4, 6, 8, 20 EZ) unter den in Kap. 3.3.2 beschriebenen Bedingungen hergestellt. Um extrinsische Einflüsse von Sauerstofffehlstellen zu minimieren, wurden alle Proben der an den Wachstumsprozess anschließenden Sauerstoffnachbehandlung unterzogen. Um den Einfluss von Sauerstofffehlstellen untersuchen zu können, wurden weitere Proben mit einer Schichtdicke von 6 EZ hergestellt, wobei zum einen auf eine Sauerstoffnachbehandlung verzichtet wurde (MP) und zum anderen Proben bei einem niedrigen Sauerstoffhintergrunddruck von  $5 \times 10^{-7}$  mbar hergestellt wurden (LP) (siehe Kap. 3.3.2). Wie im vorangegangenen Kapitel (siehe Kap. 4) demonstriert, zeigen bei den verwendeten Wachstumsparametern alle Proben eine vergleichbar gute kristalline Qualität und können daher für einen Vergleich der elektronischen Struktur und Ladungsträgerkonzentration untereinander herangezogen werden.

Für die RIXS-Messungen an GAO/STO wurden Proben unterschiedlicher Schichtdicke (1, 2, 2.5 EZ) an der Technischen Universität Dänemark in Kopenhagen in der Gruppe von N. Pryds hergestellt. Die genauen Wachstumsbedingungen sind der Literatur zu entnehmen [10]. Referenzmessungen wurden zudem an einem unbehandelten, einkristallinen (001)-STO-Substrat durchgeführt.



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der Messgeometrie der im Folgenden diskutierten XAS- und RIXS-Messungen. Der Einfallswinkel  $\alpha_i$  wurde zu  $20^\circ$  bzgl. der Probenoberfläche und der Streuwinkel  $\alpha_s$  zu  $90^\circ$  bzgl. des einfallenden Photonenstrahls gewählt. Der Polarisationsvektor des Lichts lag in der Streuebene (linear horizontal). (b) XAS-Spektrum einer LAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 6 EZ, gemessen mittels der Detektion der Gesamtelektronenausbeute. Die senkrechten Linien mit der Beschriftung a – o kennzeichnen die für die RIXS-Messungen verwendeten Photonenergien.

## 5.1 Experimenteller Aufbau

Die RIXS- und Röntgenabsorptionsmessungen (*x-ray absorption spectroscopy*, XAS) wurden am Strahlrohr BL07LSU der Universität Tokyo bei SPring-8 in Japan durchgeführt. Für eine genaue Beschreibung des Spektrometers sowie des Aufbaus des Strahlrohrs sei hier auf Ref. [167] verwiesen. Eine schematische Darstellung der Messgeometrie ist in Abb. 5.1 (a) gezeigt. Der Einfallswinkel des Röntgenstrahls bzgl. der Probenoberfläche betrug  $20^\circ$ , während der Winkel zwischen einfallendem Röntgenstrahl und dem RIXS-Spektrometer auf  $90^\circ$  festgelegt wurde. Der Polarisationsvektor des einfallenden Lichtstrahls lag bei den durchgeführten Experimenten in der Streuebene, aufgespannt durch die Wellenvektoren des einfallenden und gestreuten Lichtes. Die Gesamtenergieauflösung in den RIXS-Messungen wurde durch Anpassen eines Gauß-Profiles an die elastische Linie des STO-Einkristalls zu  $\approx 90$  meV bestimmt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

## 5.2 Resonante inelastische Röntgenstreuung an der Ti *L*-Kante

Bei RIXS handelt es sich um einen zweistufigen Prozess. Durch Absorption eines Photons kommt es zur Anregung eines Rumpfelektrons aus dem Grundzustand in das Leitungsband. Anschließend erfolgt der Zerfall dieses angeregten Zwischenzustands unter der erneuten Aussendung eines Photons. Im Folgenden wird nun zunächst die Röntgen-

absorption an der Ti  $L$ -Kante beschrieben, bevor näher auf die Entstehung der unterschiedlichen Signale im RIXS-Spektrum am Beispiel LAO/STO eingegangen wird.

### Röntgenabsorption an der Ti $L$ -Kante

Da das Hauptaugenmerk auf der Analyse der Ti  $3d$ -Ladungsträger liegt, werden für die folgenden Messungen die Dipolübergänge aus dem Ti  $2p$ -Rumpfniveau in die unbesetzten Ti  $3d$ -Zustände des Leitungsbandes betrachtet und dementsprechend die Absorption an der Ti  $L_{3,2}$ -Kante verwendet. Abbildung 5.1 (b) zeigt das Absorptionsspektrum an der Ti  $L_3$ -Kante einer LAO/STO-Probe mit einer Filmdicke von 6 EZ. Die vertikalen Linien mit den Indizes  $a - o$  markieren die für die späteren RIXS-Messungen verwendeten Photonenenergien. Wie bereits durch Messungen im vorangegangenen Kapitel angedeutet (siehe Kap. 4.2), ist die Anzahl an Ti  $3d$ -Ladungsträgern für Proben, welche einer Sauerstoffnachbehandlung unterzogen wurden, sehr gering. Aus diesem Grund und bedingt durch die hohe Informationstiefe der verwendeten Messmethode, ist für diese Proben das XAS-Spektrum im Rahmen der experimentellen Auflösung hier nicht von dem des reinen STO zu unterscheiden. Der Einfachheit halber wird daher für die Beschreibung des Absorptionsprozesses zunächst von einem  $3d^0$ -System ausgegangen.

Aufgrund des Kristallfeldes kommt es zu einer Aufspaltung der Ti  $3d$ -Zustände in energetisch abgesenkte  $t_{2g}$ - und energetisch angehobene  $e_g$ -Zustände. Daher sind klar zwei Absorptionsmaxima im Spektrum zu erkennen. Der Übergang bei niedrigeren Photonenenergien (Index  $a$ ) resultiert von einer Anregung aus einem  $|2p^6 3d^0\rangle$ - in einen  $|2p^5 3d_{t_{2g}}^1\rangle$ -Zustand ( $t_{2g}$ -Resonanz). Das zweite Maximum des XAS-Spektrums bei Anregungsenergien von ungefähr 460 eV (Index  $k$ ) kann einem Übergang in einen  $|2p^5 3d_{e_g}^1\rangle$ -Zustand zugeschrieben werden ( $e_g$ -Resonanz). Der energetische Unterschied der beiden Absorptionsmaxima spiegelt hierbei die Stärke der Kristallfeldaufspaltung wider.

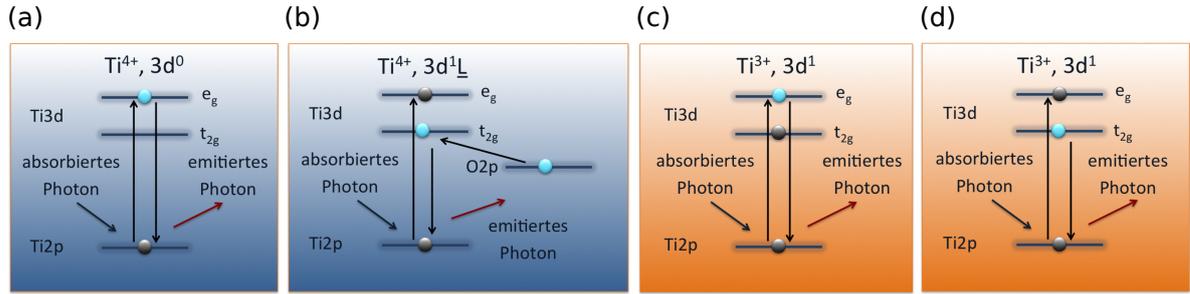
### Resonante inelastische Röntgenstreuung

Nach der eben beschriebenen Anregung aus dem kernnahen Ti  $2p$ -Orbital in die unbesetzten Ti  $3d$ -Zustände des Leitungsbandes durch Absorption eines Röntgenphotons kann es nun in Abhängigkeit von der elektronischen Konfiguration zu unterschiedlichen Rekombinationsprozessen und damit verschiedenen Endzuständen kommen. Abbildung 5.2 zeigt schematisch die verschiedenen, möglichen Prozesse ausgehend von einer Anregung in das  $e_g$ -Orbital.\* Die Elektronen, welche am strahlenden Rekombinationsprozess beteiligt sind, sind in hellblau eingezeichnet.

Betrachtet wird zunächst ein System mit einer Grundzustandskonfiguration vom Typ  $|2p^6 3d^0\rangle$ , wie es für reines STO der Fall ist. Die möglichen Prozesse sind in Abb. 5.2 in blau markiert. Nach der Absorption befindet sich das Atom in einem angeregten

---

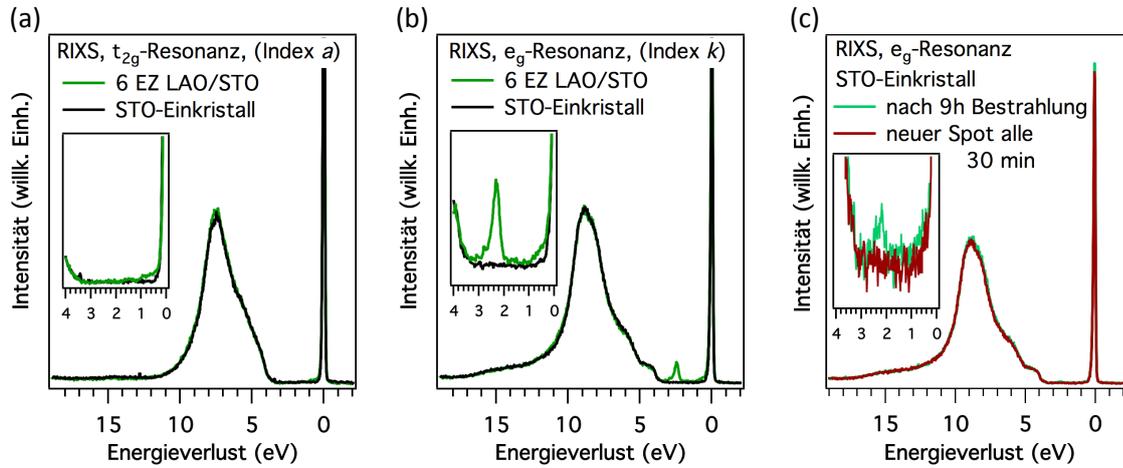
\* Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird von einer energetischen Entartung der  $d_{xy}$ -,  $d_{xz}$ -,  $d_{yz}$ - und  $d_{x^2-y^2}$ -,  $d_{z^2}$ -Orbitale und somit lediglich einer Aufspaltung in  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Zustände ausgegangen. Dieses Szenario ist gleichbedeutend mit der Messung an einem unverzerrten  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder.



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung der am RIXS-Prozess beteiligten elektronischen Übergänge: (a) Für ein reines  $d^0$ -System wird durch Rekombination des angeregten Elektrons mit dem Rumpfloch wieder der Grundzustand erreicht. (b) Zudem führt das entstandene Ti 2p-Rumpfloch zu einer Renormierung der 3d-Niveaus, wodurch ein Ladungstransfer vom O 2p-Liganden auf das Ti stattfinden kann, welches anschließend mit dem Loch rekombiniert. (c) Handelt es sich um ein System mit  $d^1$ -Konfiguration so kann zum einen elastische Streuung auftreten. Hier wird nach Relaxation der Grundzustand erneut erreicht. (d) Zudem kann der durch Absorption des Photons entstandene Ti 2p-Lochzustand durch das  $t_{2g}$ -Elektron aufgefüllt werden, wodurch ein angeregter Endzustand erreicht wird.

$|2p^5 3d^1\rangle$ -Zustand. Die anschließende Abregung erfolgt dann zurück zum ursprünglichen Grundzustand, so dass als Signal im RIXS-Spektrum nur eine elastische Linie zu sehen ist [Abb. 5.2 (a)]. Neben dieser elastischen Rekombination können zudem Prozesse stattfinden, bei denen das System in einem angeregten Zustand verbleibt. Dieser Fall ist in Abb. 5.2 (b) dargestellt. Durch die Anregung eines Elektrons in das unbesetzte  $e_g$ -Orbital verbleibt aufgrund der Ladungsneutralität der Probe ein Rumpfloch zurück, was zu einer reduzierten Abschirmung des Kernpotentials führt. Dies wiederum führt zu einer Renormierung der Ti 3d-Zustände und einer energetischen Absenkung der  $t_{2g}$ -Orbitale unter das O 2p-Niveau, wodurch ein Ladungstransfer von O nach Ti erfolgen kann. Nach der anschließenden Abregung via Dipolübergang verbleibt das System in einem angeregten Zustand vom Typ  $|2p^6 3d^1 \underline{L}\rangle$ , wobei  $\underline{L}$  ein Loch in der 2p-Schale des Sauerstoffliganden beschreibt.

Für die Diskussion von LAO/STO- und GAO/STO-Heterostrukturen ist zu beachten, dass in Abhängigkeit der Schichtdicke die Ti-Atome an der Grenzfläche in diesem Fall gemischt in tetra- und trivalenter Form vorliegen können. Dies führt in Abhängigkeit von der verwendeten Photonenenergie zu einem weiteren Signal im RIXS-Spektrum. Ausgehend von einem Grundzustand vom Typ  $|2p^6 3d^1\rangle$  werden durch Absorption eines Photons  $|2p^5 3d^2\rangle$ -Zwischenzustände erreicht, die je nach verwendeter Photonenenergie unterschiedlich besetzt sein können. Die Absorption an der  $t_{2g}$ -Resonanz führt so zu einem Zwischenzustand vom Typ  $|2p^5 3d_{t_{2g}}^2\rangle$  und damit zu zwei Elektronen im  $t_{2g}$ -Triplet. Nach Relaxation des angeregten Zustands wird erneut der Grundzustand  $|2p^6 3d_{t_{2g}}^1\rangle$  erreicht, was zur elastischen Linie führt. Wie in Abb. 5.3 (a) am Beispiel des STO-Einkristalls sowie der LAO/STO-Probe mit einem 6 EZ dicken LAO-Film gezeigt ist, unterscheiden sich daher die RIXS-Spektren für Messungen an der  $t_{2g}$ -Resonanz nicht signifikant voneinander. So sind in beiden Fällen neben der elastischen Linie bei einem Energiever-



**Abbildung 5.3:** RIXS-Spektrum der STO-Referenz und einer LAO/STO-Probe mit einem 6 EZ dicken LAO-Film, gemessen bei (a) der  $t_{2g}$ - und (b) der  $e_g$ -Resonanz und normiert auf die Intensität der  $3d^1\bar{L}$ -Ladungstransferanregungen. Die bei Messungen an der  $e_g$ -Resonanz auftretende Struktur bei  $\approx 2.3\text{ eV}$  kann einer  $dd$ -Anregung vom  $t_{2g}$ - in das  $e_g$ -Orbital zugeschrieben werden. (c) Aufgrund der Erzeugung von Sauerstofffehlstellen durch die hochintensive Synchrotronstrahlung lässt sich auch am reinen STO (stöchiometrisch,  $d^0$ -Konfiguration) ein inelastisches Signal durch intraatomare  $dd$ -Anregungen beobachten. Durch Verfahren der Probe während der Messung (alle 30 min um  $10\ \mu\text{m}$ ) kann dieser extrinsische Effekt auf ein Minimum reduziert werden. Die Normierung der Spektren erfolgte hier analog auf die  $3d^1\bar{L}$ -Ladungstransferanregungen. Die Messdauer der beiden gezeigten Spektren betrug 4.5 h.

lust von 0 eV zusätzlich nur die Ladungstransferanregungen in einem Energiebereich von 3.5 – 18 eV zu erkennen, welche aus einem  $3d^0$ -Zustand resultiert [siehe Abb. 5.2 (b)]. Die Einsatzkante der Ladungstransferanregungen bei einem Energiewert von 3.5 eV spiegelt dabei sehr gut die O  $2p$  – Ti  $3d$  Energielücke des STO wider [135]. Die Anregung mit höheren Photonenenergien im Bereich der  $e_g$ -Resonanz führt zu einem Zwischenzustand vom Typ  $|2p^6 3d^1_{t_{2g}e_g}\rangle$ . Hieraus ergeben sich zwei mögliche Endzustände, welche schematisch in Abb. 5.2 (c) und (d) dargestellt sind. Es kann durch Rekombination des zusätzlichen  $e_g$ -Elektrons mit dem Ti  $2p$ -Rumpfloch erneut der Grundzustand erreicht werden, was zur elastische Linie beiträgt [siehe Abb. 5.2 (c)]. Eine zweite Möglichkeit besteht durch Abregung des  $t_{2g}$ -Elektrons, wodurch das System in einem angeregten  $|2p^6 3d^1_{e_g}\rangle$ -Endzustand verbleibt [siehe Abb. 5.2 (d)]. Dies führt zu einem zusätzlichen Signal bei einer Energie von  $\approx 2.3\text{ eV}$  im RIXS-Spektrum. Die Raman-Verschiebung dieser  $dd$ -Anregung innerhalb der Ti  $3d$ -Zustände entspricht der Aufspaltung zwischen  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Resonanz in der Absorption und reflektiert somit die Kristallfeldaufspaltung. Wie bereits an LAO/STO-Heterostrukturen [135] und Multilagen [163] sowie anderen Titanaten [168, 169] gezeigt wurde, bietet diese Struktur einen spektroskopischen Kontrast für die zusätzlichen Ti  $3d$ -Ladungsträger an der LAO/STO- und GAO/STO-Grenzfläche. Dies wird durch die in Abb. 5.3 (b) gezeigten Messungen an der  $e_g$ -Resonanz an einem STO-Einkristall sowie der LAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 6 EZ deutlich. Während für das  $d^0$ -System STO lediglich die elastische Linie sowie die Ladungstrans-

feranregungen bei höheren Energien beobachtet werden können, tritt bei LAO/STO zusätzlich ein scharfes Signal bei einem Energieverlust von  $\approx 2.3$  eV auf.

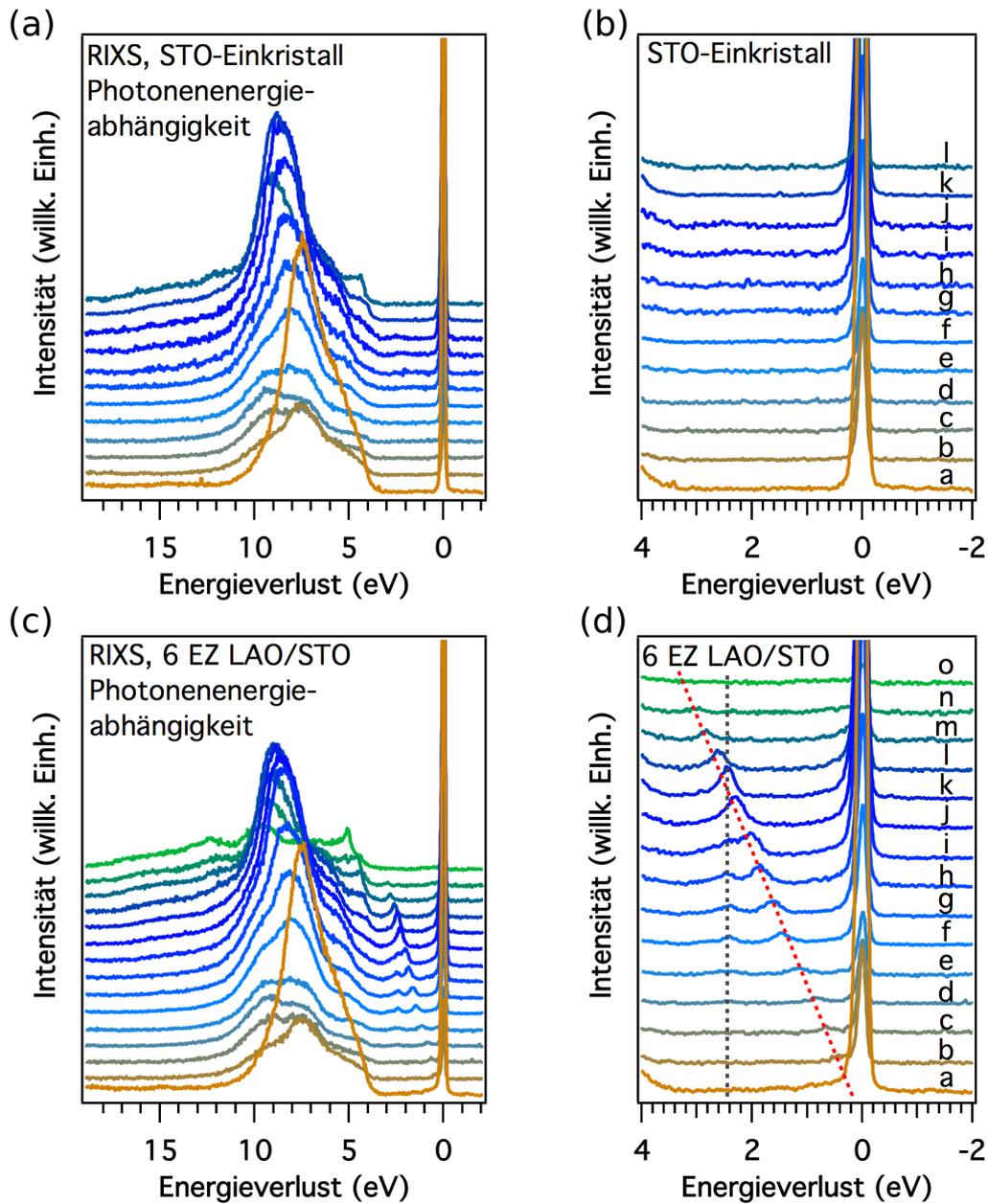
Aufgrund der hoch-intensiven Synchrotronstrahlung am Strahlrohr BL07LSU können zusätzliche Sauerstofffehlstellen im STO erzeugt werden, was zu einer unerwünschten Dotierung der Probe führt. So ist nach einer längeren Bestrahlung desselben Probenflecks eindeutig ein Signal auch am reinen STO-Substrat zu erkennen, welches Ti  $3d$ -Ladungsträgern zugeschrieben werden kann [siehe Abb. 5.3 (c)]. Um diesem Effekt vorzubeugen, wurde die Probe während der Messung alle 30 min um  $10 \mu\text{m}$  in vertikaler Richtung verfahren, was bei der geringen Ausdehnung des Synchrotronstrahlungsflecks einer vollständig neuen Stelle auf der Probe entspricht. Wie in Abb. 5.3 (c) eindeutig zu erkennen ist, kann hierdurch eine zusätzliche, extrinsische Dotierung der Probe durch fehlstelleninduzierte Ladungsträger vermieden werden.

## 5.3 Ladungsträgeranalyse von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen

Nachfolgender Abschnitt beruht inhaltlich weitestgehend auf Ref. [170] und behandelt die Resultate der Messungen an LAO/STO-Heterostrukturen. Die präsentierten Daten zeigen, vergleichbar mit Messungen an LAO/STO-Multilagenn [163], eine zweite, von der Photonenenergie unabhängige, fluoreszenzartige Struktur, welche bei Messungen an der  $e_g$ -Resonanz mit dem Signal der  $dd$ -Anregung überlappt. Entgegen bisheriger Interpretationen kann gezeigt werden, dass das Intensitätsverhältnis beider Strukturen die Wahrscheinlichkeiten für die Lokalisierung bzw. Delokalisierung der Elektronen im angeregten Zwischenzustand widerspiegelt und weniger auf Eigenschaften des Grundzustandes zurückgeführt werden kann.

### 5.3.1 Anregungsenergieabhängige Messungen

In Abb. 5.4 sind die RIXS-Spektren (a), (b) eines STO-Einkristalls sowie (c), (d) einer LAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 6 EZ dargestellt, welche bei verschiedenen Photonenenergien zwischen den beiden Absorptionsmaxima der Ti  $L$ -Kante gemessen wurden. Die Beschriftung  $a - o$  entspricht dabei den im XAS-Spektrum durch vertikale Linien markierten Energien [siehe Abb. 5.1 (b)]. Für einen qualitativen Vergleich wurden die Spektren auf gleiche Messzeit normiert. Da für undotiertes STO, in welchem Ti ausschließlich in tetravalenter Form vorliegt, der Endzustand entweder vom Typ  $|2p^6 3d^0\rangle$  oder  $|2p^6 3d^1 \underline{L}\rangle$  sein kann, sind für alle Photonenenergien nur die elastische Linie sowie die Ladungstransferanregungen zu beobachten [siehe Abb. 5.4 (a) und (b)]. Bei LAO/STO-Heterostrukturen ist bedingt durch die anteilige Besetzung der Ti  $3d$ -Orbitale an der Grenzfläche für Anregung an der  $e_g$ -Resonanz ein angeregter Endzustand vom Typ  $|2p^6 3d_{e_g}^1\rangle$  möglich. Somit tritt, wie bereits im Detail im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, eine zusätzliche inelastische Linie aufgrund einer intraatomaren



**Abbildung 5.4:** RIXS-Spektren in Abhängigkeit von der Anregungsenergie, normiert auf gleiche Messzeit: Die Photonenenergie wurde über den Bereich der Ti L-Absorptionskante variiert. (a) Messungen für die STO-Referenz. Eine Detailansicht des Bereichs zwischen elastischer Linie und Ladungstransferanregungen ist in (b) gezeigt. (c) Messungen der LAO/STO-Heterostruktur mit einem 6EZ dicken LAO-Film. (d) zeigt hier ebenfalls eine Detailansicht des Bereichs zwischen elastischer Linie und Ladungstransferanregungen. Die gestrichelten Linie markieren hier die unterschiedliche Abhängigkeit der  $dd$ -Anregung/Raman-Signal (grau) und des fluoreszenzartigen Signals (rot) von der verwendeten Photonenenergie.

$dd$ -Anregung (Raman-Streuung) bei einem Energieverlust von  $\approx 2.3\text{ eV}$  auf (Spektrum Index  $k$ ), welche die spektroskopische Sensitivität auf die Ti  $3d$ -Ladungsträger an der Grenzfläche liefert [siehe Abb. 5.4 (c) und (d)].

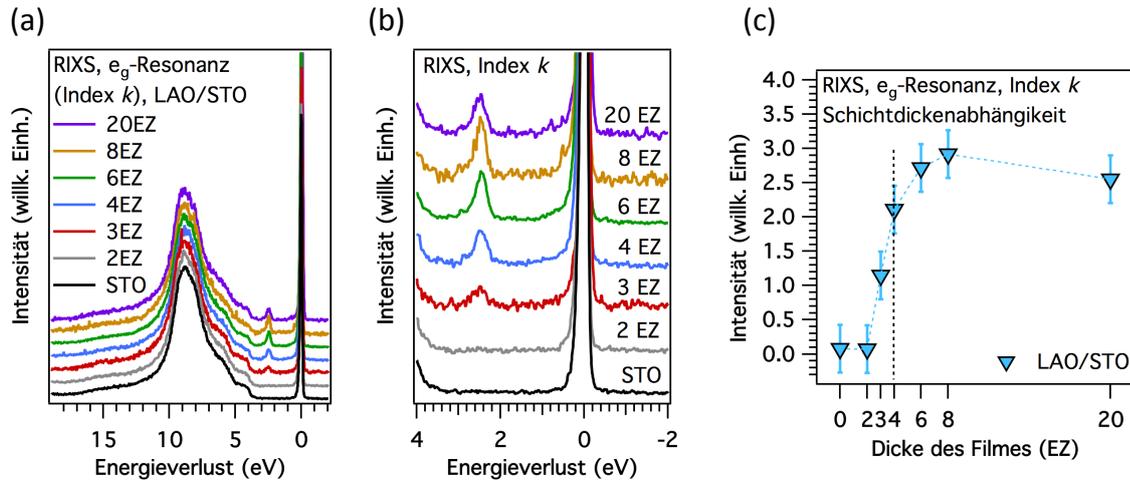
Bei einer kontinuierlichen Variation der Anregungsenergie zwischen  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Resonanz (Index  $a$  bis  $k$ ), lassen sich zwei unterschiedliche Signale identifizieren, welche sich bei der  $e_g$ -Resonanz deckungsgleich überlagern. Während ein Signal bei einem konstanten Energieverlust von  $\approx 2.3\text{ eV}$  auftritt (Raman-Signal), ist die Energieposition des zweiten Signals unabhängig von der eingestrahlten Photonenenergie. Dieses Signal zeigt somit ein Verhalten vergleichbar mit der Röntgenfluoreszenz, bei welcher ein Rumpfloch durch ein vorhandenes Valenzelektron wieder aufgefüllt wird, wobei das zuvor angeregte Elektron nicht als "Zuschauerelektron" am Ort des Atoms verweilt. Mögliche Interpretationen für ein solches Verhalten finden sich in der Literatur. So ordnen Zhou *et al.* ähnliche Strukturen in Messungen an LAO/STO-Multilagen unterschiedlichen Typen von Ladungsträgern zu [163]. Hierbei wird die fluoreszenzartige Struktur als Anteil der mobilen Ladungsträger interpretiert, während das Raman-Signal lokalisierten Ladungsträgern zugeschrieben wird. Yoshi *et al.* liefern hingegen eine alternative Auslegung von zwei Signalen in  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{BaSO}_3$ . Dabei wird der Ursprung eines Raman-Signals in den RIXS-Messungen einem Prozess zugeschrieben, in welchem das Elektron nach der Anregung in einen unbesetzten Zustand für die Dauer bis zur Relaxation am gleichen Ort lokalisiert bleibt. Im Gegensatz dazu wird die fluoreszenzartige Struktur mit einer Delokalisierung des Elektrons im Zwischenzustand auf der Zeitskala der Abregung erklärt [171].

### 5.3.2 Schichtdickenabhängigkeit des Spektrums

Um die Ursache der beiden Komponenten in den RIXS-Spektren systematisch zu analysieren, wurden Messungen an Proben unterschiedlicher LAO-Schichtdicke, welche einer Sauerstoffnachbehandlung unterzogen wurden, an der  $e_g$ -Resonanz durchgeführt.\* Um eine Vergleichbarkeit der Proben zu gewährleisten wurden die Spektren auf die integrale Intensität der  $3d^1\bar{L}$ -Ladungstransferanregungen normiert. Da dieses Signal vom  $3d^0$ -Beitrag des STO-Substrats dominiert ist, sollte dieses für alle Proben nahezu identisch sein.

Wie in Abb. 5.5 (a), (b) eindeutig zu erkennen ist, zeigt das RIXS-Signal zwischen elastischer Linie und dem Signal der Ladungstransferanregungen eine starke Abhängigkeit von der Dicke des LAO-Films. Für eine detaillierte Auswertung wurde nach Abzug eines linearen Untergrunds die integrale Fläche unter diesem RIXS-Signal des jeweiligen Spektrums mittels Anpassung eines Gauß-Profiles bestimmt. Die daraus erhaltenen Werte sind als Funktion der LAO-Schichtdicke in Abb. 5.5 (c) aufgetragen. Das Nichtvorhandensein von spektralem Gewicht zwischen elastischer Linie und dem Signal der

\*Da es bei dieser Anregungsenergie zu einer Überlagerung von Raman-Komponente und fluoreszenzartigem Signal bei einem Energieverlust von  $\approx 2.3\text{ eV}$  kommt, wird diese Struktur im RIXS-Spektrum im folgenden allgemein als RIXS-Signal bezeichnet.



**Abbildung 5.5:** (a) RIXS-Spektren der STO-Referenz und von LAO/STO-Proben unterschiedlicher Schichtdicke, gemessen auf der  $e_g$ -Resonanz. Die Spektren wurden hier auf die Intensität der  $3d^1 L$ -Ladungstransferanregungen normiert. (b) Detailansicht des Bereichs zwischen elastischer Linie und Ladungstransferanregungen der in (a) gezeigten Spektren. (c) Intensität des RIXS-Signals aufgetragen als Funktion der LAO-Schichtdicke. Die Intensität wurde durch Anpassung eines Gauß-Profiles an das RIXS-Signal nach Abzug eines linearen Untergrunds bestimmt.

Ladungstransferanregungen im Falle des reinen STO und der LAO/STO-Probe mit einem 2 EZ dicken LAO-Film zeigt das Fehlen von Ti-Atomen mit  $3d^1$ -Konfiguration, also das Fehlen von zusätzliche Ladungsträgern an der Grenzfläche, an. Da die Filmdicke unterhalb des kritischen Werts für metallisches Verhalten liegt, entspricht dies den Erwartungen. Eine Diskrepanz zu früheren RIXS-Messungen, welche ein endliches RIXS-Signal bei einem Energieverlust von  $\approx 2.3$  eV bei einer LAO-Schichtdicke von 2 EZ zeigen [135], könnte vermutlich auf extrinsische Effekte zurückgeführt werden. Da bei den früheren Messungen die Probe während der Messung nicht verfahren wurde, könnte ein Teil der beobachteten Ladungsträger aus einer fehlerstelleninduzierten Dotierung durch die Synchrotronstrahlung resultieren. In der vorliegenden Studie konnte eine solche, extrinsische Dotierung offenbar vermieden werden, weshalb im Folgenden das Auftreten eines inelastischen Signals als intrinsisch für die jeweilige Heterostruktur angesehen werden kann.

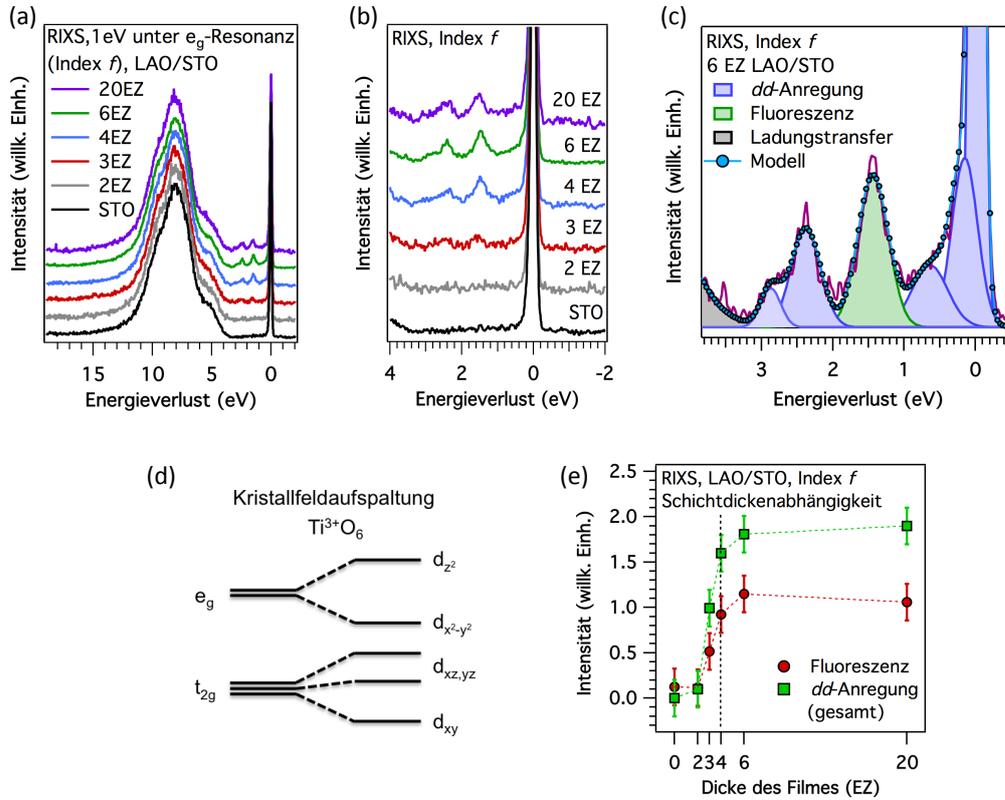
Bemerkenswert ist daher die Beobachtung von signifikantem spektralen Gewicht in diesem Bereich für die *isolierende* Probe mit einer Schichtdicke von 3 EZ (vergleiche Kap. 3.3.2). Eine mögliche Erklärung könnte darin bestehen, dass die Elektronen in der zur Beobachtung dieser Struktur notwendigen  $d^1$ -Konfiguration im Grundzustand lokalisiert sind. Dieses Resultat wäre somit im Einklang mit der Beobachtung einer kritischen Schichtdicke für das Auftreten von Ferromagnetismus in LAO/STO. So konnten Kaliski *et al.* mittels SQUID-Messungen ferromagnetische Bereiche, welche lokalen Ti  $3d$ -Momenten zugeschrieben werden, bereits ab einer LAO-Dicke von 3 EZ nachweisen [93]. Zudem wird dieses Ergebnis durch Photoemissionsmessungen gestützt, welche

das Einsetzen eines Metal-Isolator-Übergangs durch die Beobachtung eines endlichen  $\text{Ti}^{3+}$ -Signals unterhalb der kritischen Schichtdicke belegen [172].

Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Intensität des RIXS-Signals und damit die totale Ladungsträgerkonzentration weiter an und sättigt ab einer Filmdicke von 6 EZ. Im Gegensatz dazu zeigen Transportmessungen einen sprunghaften Anstieg der Ladungsträgerkonzentration bei 4 EZ, die oberhalb dieser Dicke konstant bleibt [8]. Diese Diskrepanz zwischen Spektroskopie und Transport wurde bereits in früheren Messungen und theoretischen Arbeiten beobachtet und der Dichotomie von lokalisierten und mobilen Ladungsträgern zugeschrieben, von denen ausschließlich letztere zum Transport beitragen [94, 98, 135, 173].

Wie die anregungsenergieabhängigen Messungen gezeigt haben, ist das inelastische Signal für Messungen an der  $e_g$ -Resonanz (Index  $k$ ) eine Überlagerung zweier unterschiedlicher Komponenten. Um diese getrennt voneinander zu untersuchen, liegt der Fokus im Folgenden auf Messungen mit einer Anregungsenergie 1 eV unterhalb der  $e_g$ -Resonanz (Index  $f$ ), bei welcher die Raman-Komponente und das fluoreszenzartige Signal klar voneinander getrennt sind. Abbildungen 5.6 (a), (b) zeigen die gemessenen Spektren in Abhängigkeit von der LAO-Schichtdicke, normiert auf die  $3d^1 L$ -Ladungstransferanregungen. Analog zu den Messungen an der  $e_g$ -Resonanz lässt sich auch hier qualitativ direkt der Einfluss der Schichtdicke auf das RIXS-Spektrum erkennen. Wie am Beispiel der Probe mit dem 6 EZ dicken LAO-Film in Abb. 5.6 (c) dargestellt ist, ermöglicht die hohe Auflösung des Experiments zudem die Identifikation weiterer Signale. So lassen sich neben dem fluoreszenzartigen Signal bei einem Energieverlust von  $\approx 1.40$  eV (grün) klar vier unterschiedliche  $dd$ -Anregungen erkennen (lila). Dies lässt darauf schließen, dass die Entartung der  $3d$ -Orbitale vollständig aufgehoben ist, was auf eine Oktaederverzerrung zurückzuführen ist. Für eine quantitative Bestimmung der vollständigen Kristallfeldaufspaltung wurde die exakte Position der einzelnen  $dd$ -Anregungen mithilfe von Gauß-Profilen bestimmt und auf Basis der in Abb. 5.6 (d) skizzierten Aufspaltung des  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitals, in Anlehnung an Ref. [163], den jeweiligen Zuständen zugeordnet. Hieraus ergeben sich elektronische  $dd$ -Anregungen für die  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen bei Energieverlusten von 0.20, 0.60, 2.40 und 2.90 eV mit einer Genauigkeit von  $\approx \pm 0.10$  eV. Diese können den elektronischen Übergängen ausgehend von einem  $d_{xy}$ -Orbital (siehe Kap. 3.1) in eine geeignete Linearkombination aus  $d_{xz}/d_{yz}$ , sowie von  $d_{xy}$  in das  $d_{x^2-y^2}$ - und das  $d_{z^2}$ -Orbital zugeordnet werden. Insgesamt ergibt sich somit eine Aufspaltung zwischen dem energetisch niedrigsten und höchsten  $t_{2g}$ -Orbital von  $(0.60 \pm 0.10)$  eV sowie eine intra- $e_g$ -Aufspaltung von  $(0.50 \pm 0.10)$  eV, was im Rahmen der experimentellen Genauigkeit mit Resultaten an LAO/STO-Multilagen übereinstimmt. Gestützt auf theoretische Rechnungen, konnte die Kristallfeldaufspaltung hier einem entlang der [001]-Richtung gestauchten, orthorombisch-verzerrten  $\text{Ti}^{3+}\text{O}_6$ -Oktaeder zugeordnet werden [163]. Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt, war eine nähere Überprüfung dieser Verzerrung auf Basis der durchgeführten TEM-Messungen nicht möglich [siehe Abb. 4.13 in Kap. 4.4.2].

Für eine quantitative Analyse des Intensitätsverhältnisses zwischen Raman-Komponente



**Abbildung 5.6:** (a) RIXS-Spektren von reinem STO und LAO/STO-Heterostrukturen als Funktion der Schichtdicke, normiert auf die integrierte Intensität der  $3d^1L$ -Ladungstransferanregungen. Zur separaten Analyse der beiden RIXS-Komponenten in Abhängigkeit der LAO-Dicke wurden die Messungen bei einer Anregungsenergie 1 eV unterhalb der  $e_g$ -Resonanz durchgeführt, bei welcher Raman- und fluoreszenzartige Struktur klar getrennt voneinander sind. (b) Detailansicht des Bereichs zwischen elastischer Linie und Ladungstransferanregungen der in (a) gezeigten Spektren. (c) Modellierung der gemessenen Spektren zur Bestimmung der inelastischen Gesamtintensität und Kristallfeldaufspaltung am Beispiel der Probe mit dem 6EZ dicken LAO-Film. (d) Schematische Darstellung der Kristallfeldaufspaltung im Falle eines entlang der  $[001]$ -Richtung gestauchten  $\text{Ti}^{3+}\text{O}_6$ -Oktaeders. (e) Spektrales Gewicht der Raman- und fluoreszenzartigen Struktur, aufgetragen als Funktion der Schichtdicke. Alle  $dd$ -Anregungen zeigen hier die gleiche Abhängigkeit von der Dicke des LAO-Films und wurden daher aus Gründen der Übersichtlichkeit und einer besseren Statistik aufsummiert.

(dem Signal lokaler  $dd$ -Anregungen) und fluoreszenzartiger Struktur werden nach Abzug eines linearen Untergrunds sieben Gauß-Profile verwendet, um die gemessenen Spektren zu simulieren. Hierbei repräsentieren vier Linien die kristallfeldaufgespaltenen  $dd$ -Anregungen sowie je ein Gauß-Profil die elastische Linie und die fluoreszenzartige Struktur. Um eine Verfälschung der Ergebnisse aufgrund von Beiträgen der  $3d^1L$ -Ladungstransferanregungen zu vermeiden, wurde die Einsatzkante bei einem Energieverlust von  $\approx 3.5$  eV durch ein weiteres Gauß-Profil mit berücksichtigt [siehe Abb. 5.6 (c)]. Die Ergebnisse sind als Funktion der LAO-Schichtdicke in Abb. 5.6 (e) dargestellt. Da alle vier  $dd$ -Anregungen die gleiche Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigen, wurden die Einzel-

signale aus Gründen der Übersichtlichkeit und einer besseren Statistik zusammengefasst.

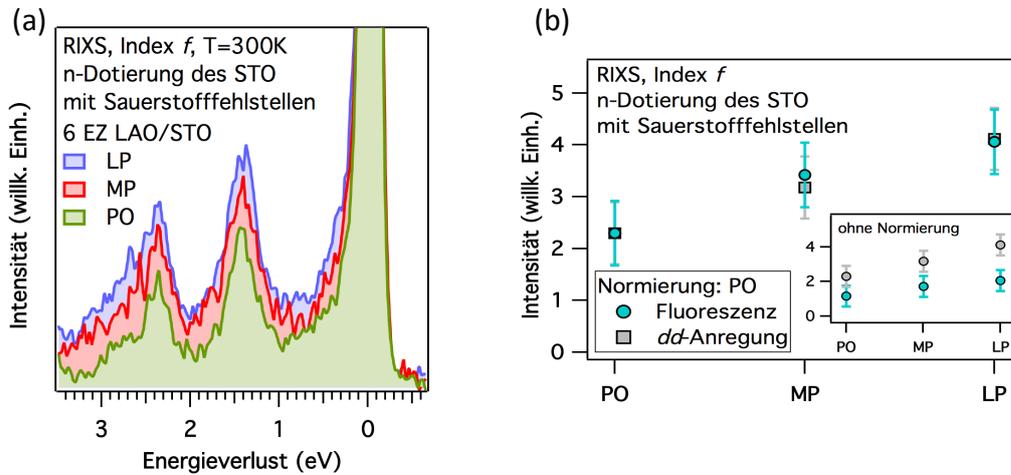
Bis auf einen vernachlässigbaren, kleinen Beitrag, welcher vermutlich trotz eines Verfahrens der Probe auf strahlungsinduzierte Sauerstofffehlstellen zurückgeführt werden kann, tritt sowohl für das reine Substrat als auch für die unterkritische Probe mit einer Schichtdicke von 2 EZ kein spektrales Gewicht im Bereich zwischen elastischer Linie und dem Signal der Ladungstransferanregungen im Rahmen der Messgenauigkeit auf. Analog zu Beobachtungen bei Messungen an der  $e_g$ -Resonanz lässt sich ab einer Schichtdicke von 3 EZ endliches spektrales Gewicht erkennen, welches mit zunehmender Schichtdicke ansteigt und bei einer LAO-Dicke von 6 EZ sättigt. Dabei bleibt das Verhältnis zwischen Raman-Komponente und fluoreszenzartigem Signal im Rahmen der experimentellen Genauigkeit konstant.

Die Resultate der hier gezeigten spektroskopischen Daten ziehen eine Zuordnung der beiden Signale zu lokalisierten und mobilen Ladungsträgern im Grundzustand in Zweifel. So widerlegt bereits das Auftreten des Raman- und des fluoreszenzartigen Signals im Falle der unterkritischen, isolierenden Probe mit einem 3 EZ dicken LAO-Film diese Hypothese. Die identische Skalierung deutet vielmehr auf den gleichen Informationsgehalt von Raman- und fluoreszenzartiger Struktur hin. Da zudem die Intensität beider Komponenten bis zu einer LAO-Schichtdicke von 6 EZ ansteigt, während Transportmessungen einen sprunghaften Anstieg und eine Sättigung der mobilen Ladungsträgerkonzentration bereits bei einer Filmdicke von 4 EZ zeigen, liegt die Vermutung nahe, dass die beiden in RIXS beobachteten Signale die totale Ladungsträgerkonzentration widerspiegeln.\*

### 5.3.3 Einfluss der Sauerstoffstöchiometrie

Die Ladungsträgerkonzentration in LAO/STO kann gezielt durch eine Dotierung des Substrats mit Sauerstofffehlstellen beeinflusst werden. Um weitere Anhaltspunkte für die Natur der beiden RIXS-Komponenten zu gewinnen, werden im Folgenden daher LAO/STO-Proben mit einer Schichtdicke von 6 EZ und unterschiedlicher Sauerstofffehlstellenkonzentration analysiert. Dabei nimmt die Fehlstellenkonzentration von der nachträglich mit Sauerstoff behandelten Probe (PO) über die ohne Sauerstoffnachbehandlung (MP) bis zu der Probe, welche in niedrigem Sauerstoffhintergrunddruck gewachsen wurde (LP), zu. Dies wird durch die lagen aufgelösten EELS-Messungen am selben Probensatz im vorangegangenen Kapitel bestätigt (siehe Kap. 4.2). Die RIXS-Spektren der drei Proben, gemessen 1 eV unterhalb der  $e_g$ -Resonanz und normiert auf die  $3d^1\bar{L}$ -Ladungstransferanregungen, sind in Abb. 5.7 (a) gezeigt. Betrachtet man zunächst die Intensität qualitativ, so lässt sich eine deutliche Zunahme an inelastischem, spektralem Gewicht mit Zunahme der Sauerstofffehlstellenkonzentration erkennen. Ebenso zeigt sich, dass die Anzahl der Sauerstofffehlstellen und damit die Anzahl der Ladungsträger keinen wesentlichen Effekt auf die Kristallfeldaufspaltung hat. Dies bestätigt die

\*An dieser Stelle sei erwähnt, dass photogenerierte Ladungsträger als mögliche Ursache für diese Diskrepanz zwischen Transport und Spektroskopie aufgrund der fehlenden spektralen Intensität im Falle der Probe mit einer Schichtdicke von 2 EZ ausgeschlossen werden können.



**Abbildung 5.7:** (a) RIXS-Spektren der drei LAO/STO-Proben unterschiedlicher Sauerstofffehlstellenkonzentration und einer Schichtdicke von 6EZ, normiert auf die integrale Intensität der  $3d^1\bar{L}$ -Ladungstransferanregungen. Zur Analyse des Intensitätsverhältnisses von Raman- und fluoreszenzartiger Struktur wurde eine Photonenenergie 1 eV unterhalb der  $e_g$ -Resonanz gewählt, bei welcher beide Signale klar getrennt sind. (b) Intensität der Raman-Komponente (Summe aller  $dd$ -Anregungen) sowie der fluoreszenzartigen Struktur. Zur Veranschaulichung sind die Fluoreszenz-Intensitäten auf die Intensität der Raman-Struktur der PO-Probe hochskaliert.

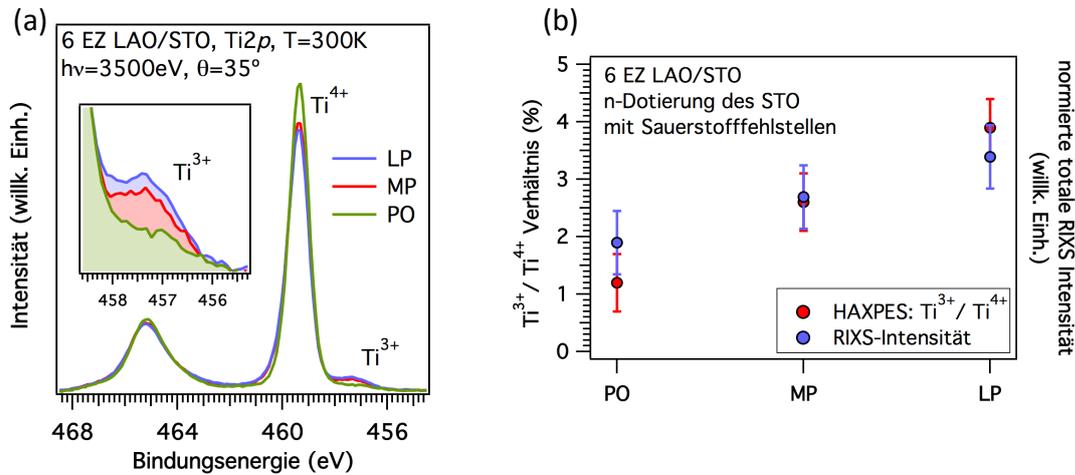
in Kap. 4 gezeigte, gleichbleibende Grenzflächenqualität sowie eine identische Verzerrung der Sauerstoffoktaeder im STO-Substrat unabhängig von den verwendeten Wachstumsparametern. Um eine quantitative Aussage über die Intensitäten bzw. das Intensitätsverhältnis zwischen Raman-Struktur und fluoreszenzartigem Signal machen zu können, wurden die gezeigten Spektren äquivalent zur Auswertung im vorherigen Abschnitt mit sieben Gauß-Profilen modelliert. Das Ergebnis ist in Abb. 5.7 (b) gezeigt. Wie zu erkennen ist, nimmt die Intensität sowohl der Raman-Komponente/Summe der  $dd$ -Anregungen als auch der fluoreszenzartigen Struktur mit der Sauerstofffehlstellenkonzentration zu. Zur besseren Veranschaulichung sind die Daten auf die Intensitäten der PO-Probe normiert. Hieraus zeigt sich, dass beide Signale in gleichem Maße zunehmen und somit beide RIXS-Komponenten proportional zur Anzahl an Sauerstofffehlstellen sind.

Da bei der Erzeugung einer Sauerstofffehlstelle aufgrund der Ladungsneutralität kein zweifach negativ geladenes Ion sondern ein neutrales Sauerstoffatom aus dem Kristall gelöst wird, werden mit jeder Fehlstelle zwei Elektronen in das System eingebracht. Nach Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie in Ref. [174] induziert eine Sauerstofffehlstelle in STO ein Energieniveau mit Ti  $3d$ -Charakter innerhalb der Bandlücke, auf welchem ein Elektron lokalisiert bleibt. Das zweite Elektron wird mobil, da eine Doppelbesetzung des gleichen Energieniveaus aufgrund der örtlich großen Coulomb-Wechselwirkung nicht möglich ist. Da beide RIXS-Komponenten in gleichem Maße mit der Fehlstellenkonzentration ansteigen könnte dies dazu verleiten Raman- und fluores-

zenzartiges Signal *lokalisierten* und *mobilen* Elektronen im Grundzustand zuzuschreiben und somit diese theoretische Ladungsträgerverteilung zu bestätigen. Allerdings kann dieses Szenario aufgrund der bisherigen Beobachtungen, wie dem Auftreten beider RIXS-Komponenten für die unterkritische Probe mit einer LAO-Schichtdicke von 3 EZ oder dem Anstieg der RIXS-Intensität als Funktion der Schichtdicke bis zur Probe mit einem 6 EZ dicken LAO-Film, bereits ausgeschlossen werden (siehe Abschnitt 5.3.2).

Eine zu RIXS komplementäre Methode ist die Photoelektronenspektroskopie. Sie bietet die Möglichkeit einer elementspezifischen Untersuchung der elektronischen Struktur der Probe. Da es sich bei konventioneller Photoelektronenspektroskopie mit weicher Röntgenstrahlung, wie sie für RIXS verwendet wurde, um eine sehr oberflächensensitive Messmethode handelt, ist aufgrund der geringen Ausdringtiefe der Photoelektronen eine Aussage über die Ladungsträgerverteilung an der Grenzfläche nur begrenzt möglich. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, ist die Verwendung von Photonen im harten Röntgenbereich (HAXPES). Hierdurch erhöht sich die inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen (siehe universelle Kurve in Kap. 2.3.3) und damit deren Ausdringtiefe. Ein Nachteil ist hierbei die Reduzierung der Photoionisationswirkungsquerschnitte, weshalb keine direkte spektroskopische Untersuchung der Ti  $3d$ -Zustände mehr möglich ist. Aussagen über die Ti  $3d$ -Ladungsträger können jedoch indirekt über eine Analyse des Ti  $2p$ -Rumpfniveaus gemacht werden. Das zusätzliche Elektron in der  $3d$ -Schale führt zu einer Änderung der Ti-Valenz von  $\text{Ti}^{4+}$  nach  $\text{Ti}^{3+}$ , was als chemisch verschobenes spektrales Gewicht im Photoemissionspektrum des Ti  $2p$ -Rumpfniveaus sichtbar ist. Dieses Signal ist somit ein Maß für die zusätzlichen Elektronen, welche die Ti  $3d$ -Zustände in STO besetzen, und somit direkt proportional zur totalen Ladungsträgerkonzentration [133]. Um einen ähnlichen Zusammenhang für die beiden RIXS-Komponenten zu überprüfen, wurden HAXPES-Messungen am gleichen Probensatz am Strahlrohr P09 bei PETRA 3 (DESY, Hamburg), das mit einem SPECS Phoibos 220 Elektronenspektrometer ausgestattet ist, durchgeführt. Eine genaue Beschreibung des experimentellen Aufbaus und des Strahlrohrs findet sich in Ref. [175]. Um die nötige Informationstiefe zu gewährleisten wurde eine Photonenenergie von 3.5 keV gewählt. Die Gesamtenergieauflösung betrug hierbei 0.45 eV. Mithilfe des Au 4f-Rumpfniveaus einer Goldreferenzprobe wurde die Bindungsenergie kalibriert.

Die gemessenen HAXPES-Spektren des Ti  $2p$ -Rumpfniveaus der drei Proben sind normiert auf die integrierte Gesamtintensität und nach Abzug des Sekundärelektronenuntergrunds in Abb. 5.8 (a) gezeigt. Neben der sehr intensiven Ti  $2p_{3/2}$ -Linie, welche dem tetravalenten Ti-Atomen des STO-Substrats zugeordnet werden kann und hauptsächlich aus dem Volumen des Substrats stammt, ist deutlich eine chemisch um 2.2 eV zu geringerer Bindungsenergie verschobene trivalente Ti-Komponente für alle Proben zu erkennen. Mit einer Zunahme der Sauerstofffehlstellenkonzentration wird das STO-Substrat  $n$ -dotiert und die Anzahl der Ti  $3d$ -Ladungsträger steigt an. Dies spiegelt sich in den HAXPES-Spektren in einer zunehmenden  $\text{Ti}^{3+}$ -Intensität wider. Für eine quantitative Auswertung des  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Verhältnisses müssen die integralen Flächen unter den jeweiligen Linien bestimmt werden. Hierfür werden die Spektren mit vier Doniach-Sunjić-



**Abbildung 5.8:** (a)  $\text{Ti } 2p$ -HAXPES-Spektren der drei LAO/STO-Proben mit unterschiedlicher Sauerstofffehlstellenkonzentration gemessen unter einem Emissionswinkel von  $\theta = 35^\circ$  und normiert auf die integrierte Gesamtintensität. (b) Vergleich des  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Verhältnisses und der aufsummierten RIXS-Intensität (Raman + fluoreszenzartiger-Struktur). Hierbei wurden die RIXS-Daten auf die HAXPES-Daten durch Minimierung der mittleren quadratischen Abweichung normiert.

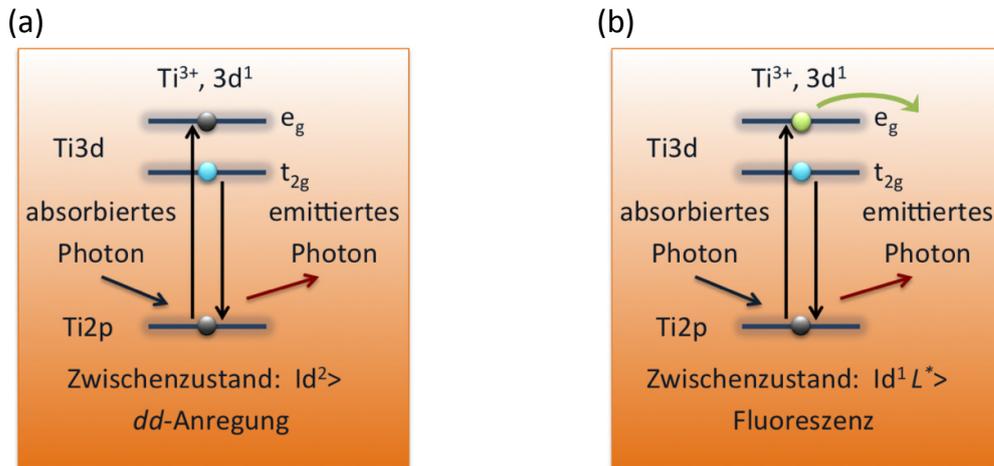
Profilen (jeweils zwei für die  $\text{Ti } 2p_{3/2}$ - und  $\text{Ti } 2p_{1/2}$ -Linie) mit kleiner Asymmetrie modelliert und so das spektrale Gewicht der  $\text{Ti}^{3+}$ - und  $\text{Ti}^{4+}$ -Komponenten bestimmt. Die Intensitätsverhältnisse, ausgewertet am  $\text{Ti } 2p_{3/2}$ -Rumpfniveau, sind in Abb. 5.8 (b) aufgetragen. Der Fehler in dieser Art der Auswertung wurde hier vergleichbar mit Ref. [133] zu 20% des Absolutwertes abgeschätzt. Um die beiden unabhängigen spektroskopischen Methoden miteinander vergleichen zu können, werden die RIXS-Daten auf die HAXPES-Daten normiert. Hierfür wurde die mittlere quadratische Abweichung zwischen den totalen RIXS-Intensitäten (Summe aller  $dd$ -Anregungen und der fluoreszenzartigen Struktur, legitim aufgrund der gleichen Abhängigkeit von Raman- und fluoreszenzartigem Signal von der Sauerstofffehlstellenkonzentration [siehe Abb. 5.7 (b)]) und den aus den HAXPES-Spektren bestimmten  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Verhältnissen minimiert. Das Ergebnis ist in Abb. 5.8 (b) gezeigt. Wie der Grafik zu entnehmen ist, stimmen die Ergebnisse beider Messmethoden im Rahmen der experimentellen Genauigkeit qualitativ überein. Dieses Resultat legt die Vermutung nahe, dass die *totale* RIXS-Intensität (ebenso die Einzelintensitäten) vergleichbar mit dem  $\text{Ti}^{3+}$ -Gewicht in der Photoemission ebenfalls die *totale* Ladungsträgerkonzentration widerspiegelt.

Ein Vergleich der RIXS-Daten mit Transportmessungen liefert ein weiteres Argument gegen eine Zuordnung der beiden RIXS-Komponenten zu *lokalisierten* und *mobilen* Elektronen im Grundzustand. Van-der-Pauw-Messungen der drei Proben unterschiedlicher Sauerstoffstöchiometrie wurden bereits in Kap. 3.3.2 in Abb. 3.11 (b) gezeigt. Ein Vergleich der PO- und der MP-Probe lässt hier erkennen, dass der Einfluss der Sauerstoffnachbehandlung auf den Raumtemperaturwiderstand eher gering ist. Hingegen zeigt sich eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit bei einer Reduzierung des Wachstumsdrucks

von  $1 \times 10^{-3}$  mbar auf  $5 \times 10^{-7}$  mbar. Da die Ladungsträgermobilität bei Raumtemperatur für alle Proben nahezu identisch ist [176], repräsentiert dieses Verhalten im wesentlichen die Konzentration der mobilen Ladungsträger, welche sich mittels Hall-Messungen zu  $4.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  für die PO-Probe und  $2.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  für die MP-Probe bestimmen lässt. Eine weitere Zunahme der Sauerstofffehlstellenkonzentration führt zu einem starken Anstieg der Konzentration mobiler Ladungsträger auf  $6.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  bei der LP-Probe. Für den Fall, beschrieben von Lin und Demkov, von einem mobilen und einem lokalisierten Elektron pro Sauerstofffehlstelle [174] und unter der Annahme, dass die beiden beobachteten RIXS-Komponenten diesen beiden Arten von Ladungsträgern zugeordnet werden können, müsste der Anstieg der RIXS-Intensität zwischen MP- und LP-Probe erheblich stärker ausgeprägt sein als zwischen PO- und MP-Probe, was allerdings nicht der Fall ist. Vergleicht man darüber hinaus die Entwicklung der totalen Ti  $3d$ -Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der Fehlstellendotierung aus den HAXPES-Daten und den Trend in den mobilen Ladungsträgern aus den Transportmessungen, so legen diese Ergebnisse eine Abweichung von der „1:1-Regel“ speziell für große Fehlstellenkonzentrationen derart nahe, dass überproportional viele Ladungsträger mobil werden. Dies könnte sich auf die Bildung von verschiedenen Fehlstellen-Clustern zurückführen lassen, was ebenso wie der Trend hin zu einer erhöhten Konzentration an mobilen Ladungsträgern für hohe Fehlstellenkonzentrationen durch neuere Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen gestärkt wird [177]. In diesem Fall würde sich bei oben angenommener Zuordnung die Intensität zwischen Raman-Komponente und fluoreszenzartiger Struktur ändern. Dieses Verhalten spiegelt sich aber nicht in den gemessenen RIXS-Daten wider, was ebenfalls auf einen anderen Ursprung der beiden Signale schließen lässt.

### 5.3.4 Diskussion des Ursprungs der beiden spektralen Komponenten

Berücksichtigt man den Umstand, dass RIXS nicht den Grundzustand, sondern über das emittierte Photon den Zerfallsprozess eines angeregten Zwischenzustands misst, so können die gezeigten Daten mit dem nachfolgenden Szenario erklärt werden. Hierfür werden zwei unterschiedliche Arten von Zwischenzuständen angenommen, welche in Abb. 5.9 schematisch dargestellt sind. Auf der einen Seite wird nach der Anregung des Elektrons aus dem Ti  $2p$ -Rumpfniveau ein Zwischenzustand vom Typ  $|2p^5 3d^2\rangle$  erreicht [siehe Abb. 5.9 (a)]. In diesem Fall wird davon ausgegangen, dass beide Elektronen am Ort des gleichen Atoms lokalisiert bleiben. Nach der Rekombination eines Ti  $3d$ -Elektrons mit dem Ti  $2p$ -Rumpfloch verbleibt das System in einem angeregten Endzustand vom Typ  $|2p^6 3d_{e_g}^1\rangle$ . Somit resultiert aus diesem Zerfall ein inelastisches Signal bei einem konstanten Energieverlust, welches einer Anregung zwischen dem  $3d_{t_{2g}}$ -Triplet und dem  $e_g$ -Duplett zugeschrieben werden kann. Für diesen Fall ist der Energieverlust unabhängig von der Anregungsenergie und repräsentiert die Aufspaltung zwischen den  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitalen.



**Abbildung 5.9:** Schematische Darstellung der beiden möglichen Zwischenzustände im RIXS-Prozess: (a) Das angeregte Elektron bleibt am Ort des Atoms lokalisiert. Dies führt nach der Rekombination zu einem angeregten Endzustand (dd-Anregung, Raman-Komponente). (b) Das angeregte Ti 2p-Elektron delokalisiert, wodurch nach der Relaxation des angeregten Zwischenzustands ein Endzustand vergleichbar mit der Röntgenfluoreszenz erreicht wird (fluoreszenzartige Struktur).

Unter der Annahme, dass eines der Ti 3d-Elektronen nach der Absorption eines Photons delokalisiert, wird ein Zwischenzustand vom Typ  $|2p^5 3d^1 L^*\rangle$  erreicht. Hierbei beschreibt  $L^*$  ein benachbartes Atom mit einem zusätzliche Elektron. Dieses Szenario ist in Abb. 5.9 (b) skizziert. Nach dem Zerfall unter Aussendung eines Photons ist der Endzustand des Atoms vom Typ  $|2p^6 3d^0\rangle$  und entspricht einem Röntgenfluoreszenz-Endzustand (*x-ray fluorescence*, XRF). Bei der XRF wird durch Absorption eines Photons ein Elektron oberhalb der Fermi-Energie angehoben. Das dadurch entstandene Rumpfloch wird schließlich durch ein vorhandenes Valenzelektron wieder aufgefüllt. Die Energie des dabei emittierten Photons ist unabhängig von der verwendeten Anregungsenergie, und es wird im Wesentlichen die besetzte Zustandsdichte gemessen, welche sich in der Intensität der emittierten Strahlung widerspiegelt. Der Zwischenzustand für die RIXS-Experimente lässt sich in diesem Szenario somit als Linearkombination der beiden Fälle,  $\alpha |2p^5 3d^2\rangle + \beta |2p^5 3d^1 L^*\rangle$ , schreiben. Die relative Intensität des Raman-Signals und der fluoreszenzartigen Struktur sind hierbei durch  $|\alpha|^2/|\beta|^2$  gegeben, wobei  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$  gelten muss und  $|\alpha|^2$  die Wahrscheinlichkeit der Lokalisierung bzw.  $|\beta|^2$  der Delokalisierung eines Elektrons im Zwischenzustands repräsentiert.

Die hier präsentierten Ergebnisse sowie die Interpretation der zwei unterschiedlichen RIXS-Komponenten stimmen mit experimentellen Studien an  $\text{BaTiO}_3$  und  $\text{BaSO}_4$  überein [171]. Des Weiteren unterstützen theoretische Arbeiten von Ide und Kotani diese Auslegung, welche den Einfluss der Clustergröße auf resonante Röntgenstreuungsspektren diskutieren [178, 179]. Hierbei zeigt sich, dass für kleine Cluster, beginnend mit einem einzelnen Atom, an welchem der Streuprozess stattfindet, das angeregte Elektron zwangsläufig am Ort des Atoms lokalisiert bleibt und lediglich das Signal einer

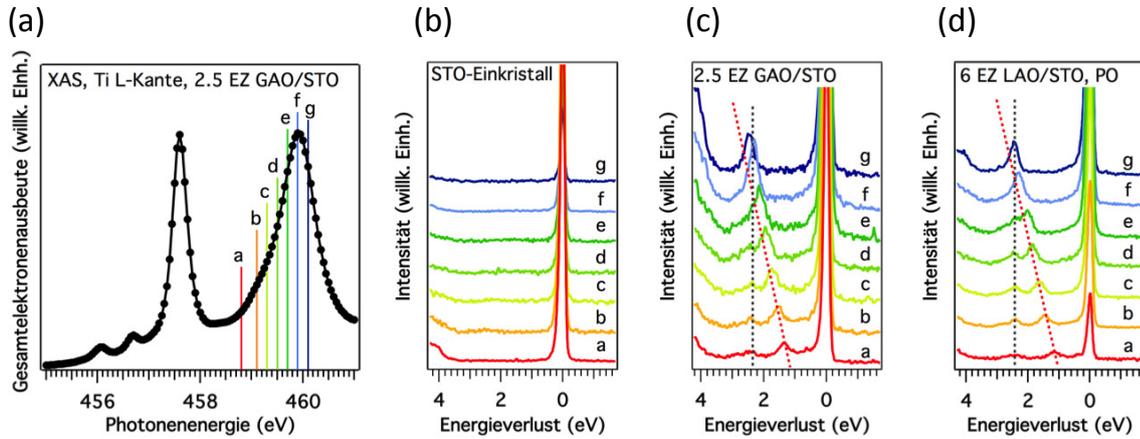
lokalen intraatomaren Anregung (z.B.  $d \rightarrow d$ ) beobachtet werden kann. Bei Verwendung größerer Cluster kann es zu Zwischenzuständen kommen, in welchen das Elektron räumlich delokalisiert, so dass beim Zerfall des angeregten Zustands Fluoreszenz auftritt, welche sich als zweite Struktur in den Spektren zeigt. Dieses Ergebnis ermöglicht die Schlussfolgerung, dass die Beobachtung einer Raman- und/oder einer fluoreszenzartigen RIXS-Komponente auf den elektronischen Charakter des Zwischenstands zurückgeführt werden muss und weniger den Charakter der Ti 3*d*-Elektronen im Grundzustand widerspiegelt. Gleichzeitig rechtfertigt dies somit auch die Annahme dass die Signalstärke der  $e_g$ - $dd$ -Anregung trotz der Überlagerung zweier Signale ein gutes Maß für die Konzentration der Ti 3*d*-Elektronen an der Grenzfläche ist.

### 5.3.5 Zusammenfassung

Dieses Kapitel befasste sich mit der Untersuchung der elektronischen Struktur des 2DES an der Grenzfläche in LAO/STO-Heterostrukturen in Abhängigkeit von der LAO-Schichtdicke sowie der Sauerstofffehlstellenkonzentration durch resonante inelastische Röntgenstreuung. Mit dieser Messmethode konnte inelastisches spektrales Gewicht, welches ein Maß für die *totale* Ladungsträgerkonzentration ist, bereits für unterkritische Proben ab einer LAO-Schichtdicke von 3 EZ nachgewiesen werden. Dies deutet auf die Existenz von lokalisierten Ladungsträgern vor dem Einsetzen metallischen Verhaltens hin. Da diese lokale magnetische Momente tragen, würde dieses Resultat mit der Beobachtung von ferromagnetischen Bereichen ab einer Filmdicke von 3 EZ übereinstimmen. Darüber hinaus konnten zwei RIXS-Komponenten identifiziert werden, welche eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Anregungsenergie zeigen. Eine Analyse der Schichtdickenabhängigkeit sowie der Abhängigkeit beider Signale von der Sauerstofffehlstellenkonzentration in Kombination mit Photoemission im harten Röntgenbereich sowie Transportmessungen konnte eine bisherige Zuordnung der beiden RIXS-Komponenten zu *lokalisierten* und *mobilen* Ladungsträgern im Grundzustand nicht bestätigen. Vielmehr konnte gezeigt werden, dass das Auftreten einer Raman- und einer fluoreszenzartigen Struktur die Wahrscheinlichkeit einer Delokalisierung des angeregten Ti 2*p*-Elektrons im Zwischenzustand widerspiegelt. Somit repräsentieren diese beiden Signale den elektronischen Charakter des Zwischenzustands und weniger Grundzustandseigenschaften. Überdies konnte ein direkter Vergleich zwischen RIXS und Photoemission zeigen, dass die *totale* RIXS-Intensität im Rahmen der experimentellen Genauigkeit ein gutes Maß für die *totale* Ladungsträgerkonzentration ist.

## 5.4 Resonante inelastische Röntgenstreuung an $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>

Die in Abschnitt 5.3 gezeigten Ergebnisse haben einen guten Einblick in die elektronische Struktur der LAO/STO-Grenzfläche gegeben. Im folgenden Abschnitt werden Resulta-



**Abbildung 5.10:** (a) XAS-Spektrum der Ti  $L$ -Kante der GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.5 EZ, gemessen durch Aufzeichnung der Gesamtelektronenausbeute. Die für die RIXS-Messungen verwendeten Photonenergien sind durch vertikale Linien und die Indizierung a – g markiert. Des Weiteren sind Serien von RIXS-Spektren der (b) STO-Referenz- sowie (c) der GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.5 EZ und (d) der LAO/STO-Probe mit einem 6 EZ dicken LAO-Film in Abhängigkeit von der Photonenergie gezeigt. Die Beschriftung a – g entspricht den im XAS-Spektrum (a) markierten Photonenergien. Die Spektren wurden in dieser Darstellung auf gleiche Messdauer normiert. Der Verlauf der beiden RIXS-Komponenten in den Spektren der GAO/STO- und LAO/STO-Probe ist durch die graue und rote Linie gekennzeichnet.

te vergleichbarer Messungen an der bisher weit weniger untersuchten Heterostruktur GAO/STO präsentiert. Dabei soll ein Einblick in mögliche Unterschiede und Gemeinsamkeiten von beiden Heterostruktursystemen gegeben werden. So stützt das auch in GAO/STO beobachtete Auftreten zweier unterschiedlicher RIXS-Komponenten und deren Analyse als Funktion der GAO-Schichtdicke das im vorangegangenen Abschnitt diskutierte Szenario bzgl. deren Ursprungs. Darüber hinaus ergeben sich Hinweise auf lokalisierte Ladungsträger bereits unterhalb der kritischen Schichtdicke für metallisches Verhalten, was ein erstes Indiz für Grenzflächenmagnetismus vergleichbar zu LAO/STO sein könnte. Inhaltlich folgt dieser Abschnitt weitestgehend Ref. [180].

### 5.4.1 Raman- und fluoreszenzartiges Signal in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$

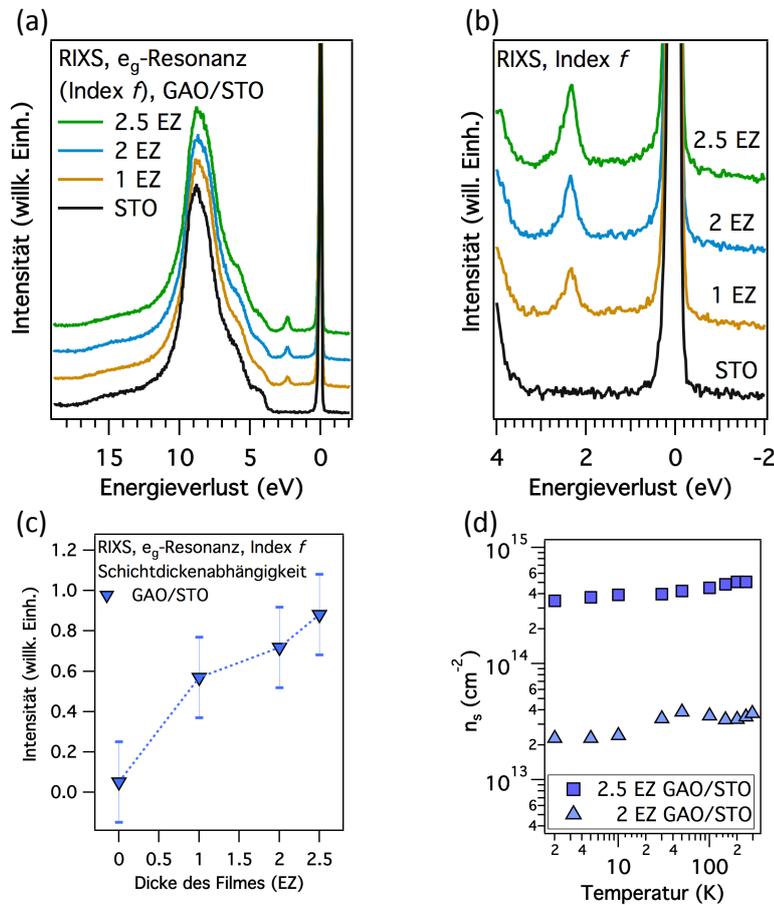
Abbildung 5.10 (a) zeigt das Ti  $L$ -Kanten Absorptionsspektrum einer GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.5 EZ. Analog zu Messungen am LAO/STO-Heterostruktursystem wurde die Anregungsenergie zwischen der  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Resonanz variiert. Die verwendeten Photonenergien sind durch vertikale Linien mit den Indizes a – g in das XAS-Spektrum eingezeichnet. Die bei den eingezeichneten Energien gemessenen und auf gleiche Messzeit normierten RIXS-Spektren für reines STO und die GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.5 EZ sind in Abb. 5.10 (b) und (c) gezeigt. Zum Vergleich sind entsprechende Messungen einer LAO/STO-Probe mit einem 6 EZ dicken LAO-Film in Abb. 5.10 (d) dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 5.3.1 im Detail dis-

kutiert, tritt für das undotierte STO neben der elastischen Linie und den  $|2p^6 3d^1 \underline{L}\rangle$ -Ladungstransferanregungen unabhängig von der verwendeten Photonenenergie kein inelastisches Signal auf. Aufgrund des zusätzlichen Elektrons in der Ti 3d-Schale an der Grenzfläche von GAO/STO-Heterostrukturen oberhalb der kritischen Schichtdicke ist bei genügend hoher Anregungsenergie in der Nähe der  $e_g$ -Resonanz zudem ein inelastisches Signal bei einem Energieverlust von  $\approx 2.3$  eV zu beobachten, welches intraatomaren  $dd$ -Anregungen zugeschrieben werden kann und dessen Energieabstand zur elastischen Linie die Aufspaltung zwischen  $t_{2g}$ -Triplet und  $e_g$ -Duplett widerspiegelt.

Bei Variation der Anregungsenergie zeigt sich, vergleichbar mit LAO/STO [siehe Abb. 5.10 (d)], dass das RIXS-Signal für Messungen an der  $e_g$ -Resonanz auch in diesem System aus einer Superposition zweier unterschiedliche Komponenten besteht, von denen eine als Raman-Struktur bei einem konstanten Energieverlust von  $\approx 2.3$  eV und die zweite als fluoreszenzartiges Signal identifiziert werden kann, deren Energieposition unabhängig von der verwendeten Photonenenergie ist. Trotz deutlicher Unterschiede in Ladungsträgermobilität und -konzentration zwischen GAO/STO und LAO/STO [8, 10, 94, 113] zeigt eine direkte Gegenüberstellung beider Heterostruktursysteme ein vergleichbares Verhältnis beider Signale und eine nahezu identische Abhängigkeit von der Photonenenergie. Dies stützt somit die vorherige Interpretation, dass diese beiden Komponenten dem elektronischen Charakter des Zwischenzustands, genauer einer Lokalisierung oder Delokalisierung des angeregten Ti 2p-Elektrons, zugeschrieben werden können.

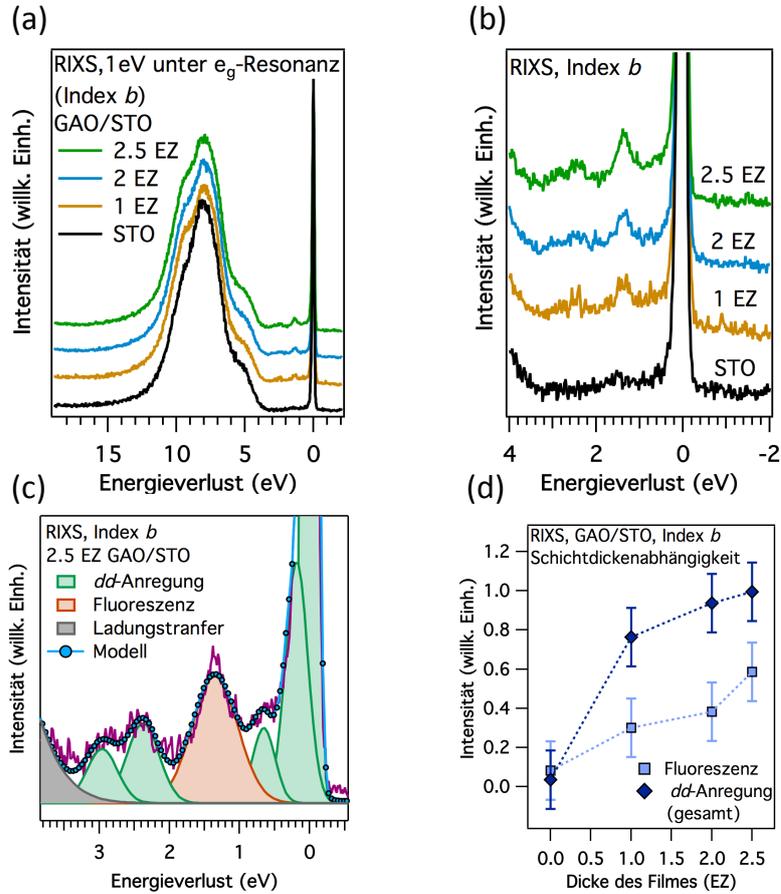
### 5.4.2 Abhängigkeit des spektralen Gewichts von der Schichtdicke

Um die Abhängigkeit der totalen Ladungsträgerkonzentration von der Schichtdicke des aufgewachsenen Films, wie es in LAO/STO-Heterostrukturen beobachtet wurde (siehe Abschnitt 5.3.2), zu analysieren, wurden GAO/STO-Proben mit einer Filmdicke von 1, 2 und 2.5 EZ bei einer Anregungsenergie auf der  $e_g$ -Resonanz (Index  $f$ ) untersucht. Für einen direkten Vergleich erfolgten zudem äquivalente Messungen an reinem STO. Die gemessenen Daten sind in Abb. 5.11 (a) und (b) zu sehen. Die Spektren wurden auf die  $|2p^6 3d^1 \underline{L}\rangle$ -Ladungstransferanregungen normiert. So dargestellt, spiegelt die Intensität des RIXS-Signals sehr gut die Ti 3d-Ladungsträgerkonzentration wider (siehe vorherigen Abschnitt). Wie in Abb. 5.11 (a) und (b) zu erkennen ist, zeigt das spektrale Gewicht zwischen elastischer Linie und dem Signal der Ladungstransferanregungen eine klare Abhängigkeit von der GAO-Schichtdicke. Um dies zu verdeutlichen, wurden nach Abzug eines linearen Untergrunds Gauß-Profile an die jeweiligen Spektren angepasst und so die integrale Fläche unter dem RIXS-Signal bei  $\approx 2.3$  eV bestimmt. Das spektrale Gewicht ist als Funktion der Filmdicke in Einheitszellen in Abb. 5.11 (c) aufgetragen. Der klare Trend einer Zunahme der Intensität des RIXS-Signals mit der GAO-Schichtdicke bis hin zu einer GAO-Dicke von 2.5 EZ ist deutlich zu sehen. Ein entsprechender An-



**Abbildung 5.11:** (a) RIXS-Spektren von GAO/STO-Proben unterschiedlicher GAO-Schichtdicke, gemessen an der  $e_g$ -Resonanz. Zum Vergleich ist zudem das RIXS-Spektrum der STO-Referenzprobe gezeigt. Die Spektren wurden auf die integrale Fläche der  $3d^1\bar{L}$ -Ladungstransferanregungen normiert. (b) Detailansicht des Bereichs zwischen elastischer Linie und den Ladungstransferanregungen der in (a) gezeigten Spektren. (c) Integrale Fläche unter dem inelastischen Signal als Funktion der Schichtdicke. Diese wurde nach Abzug eines linearen Untergrunds durch eine Modellierung des RIXS-Signals mit einem Gauß-Profil bestimmt. (d) Temperaturabhängige Ladungsträgerkonzentrationen der GAO/STO-Proben mit Schichtdicken von 2 und 2.5 EZ, bestimmt durch Hall-Messungen.

stieg in der Konzentration mobiler Ladungsträger zeigt sich qualitativ ebenso in Hall-Messungen an den Proben mit einer GAO-Schichtdicke von 2 und 2.5 EZ, dargestellt in Abb. 5.11 (d). In den RIXS-Messungen ist zudem bereits für die unterkritische Probe mit einer Schichtdicke von 1 EZ signifikantes spektrales Gewicht bei  $\approx 2.3$  eV zu erkennen. Da durch ein Verfahren der Probe während der Messung Strahlenschäden als mögliche Ursache für diese Struktur ausgeschlossen werden können, lässt diese Beobachtung aufgrund des isolierenden Charakters der Probe auf das Vorhandensein von lokalisierten Ladungsträgern vergleichbar mit der unterkritischen LAO/STO-Probe mit einer LAO-Dicke von 3 EZ schließen und könnte ein allererster Hinweis auf Magnetismus ebenso in



**Abbildung 5.12:** (a) RIXS-Spektren von GAO/STO-Proben mit unterschiedlicher GAO-Schichtdicke, gemessen mit einer Photonenenergie 1 eV unterhalb der  $e_g$ -Resonanz. Zum Vergleich ist ein RIXS-Spektrum der STO-Referenzprobe gezeigt. Die Spektren sind auf die  $3d^1\bar{L}$ -Ladungstransferanregungen normiert. (b) Detailausschnitt des Bereichs zwischen elastischer Linie und den Ladungstransferanregungen der in (a) gezeigten Spektren. (c) Modellierung der gemessenen Spektren am Beispiel der GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.5 EZ zur Bestimmung der Kristallfeldaufspaltung. (d) Integrierte inelastische Intensität der Raman- und fluoreszenzartigen Struktur, bestimmt durch eine Modellierung der Spektren. Die einzelnen  $dd$ -Linien wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit und einer besseren Statistik aufsummiert.

GAO/STO sein.

Um das Verhältnis von Raman- und fluoreszenzartigem Signal zu analysieren und deren Abhängigkeit von der Schichtdicke zu überprüfen, liegt der Fokus im Folgenden auf Messungen 1 eV unterhalb der  $e_g$ -Resonanz (Index  $b$ ). Bei dieser Photonenenergie sind die beiden Strukturen klar voneinander getrennt. Die gemessenen Daten, normiert auf die Ladungstransferanregungen, sind in Abb. 5.12 (a) und (b) dargestellt. Wie im Detail für die GAO/STO-Probe mit einer GAO-Dicke von 2.5 EZ in Abb. 5.12 (c) gezeigt, sind durch die hohe experimentelle Auflösung neben der fluoreszenzartigen Struktur bei einem Energieverlust von  $\approx 1.40$  eV (rot) vier lokalisierte intra- $t_{2g}$  und inter- $t_{2g}$ - $e_g$ -Anregungen

(grün) zu erkennen. Dies zeigt, dass auch hier die Entartung der Ti  $3d$ -Zustände an der Grenzfläche vollständig aufgehoben ist. Eine quantitative Auswertung der Aufspaltung der Energieniveaus mittels Modellierung analog zu Abschnitt 5.3.2 ergibt mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.10$  eV lokalisierte  $dd$ -Anregungen bei Energien von 0.20, 0.70, 2.40 und 3.00 eV. Hieraus lässt sich eine intra- $t_{2g}$ -Aufspaltung zwischen dem energetisch tiefsten und höchsten Orbital des  $t_{2g}$ -Triplets von  $\approx 0.70$  eV und eine intra- $e_g$ -Aufspaltung von  $\approx 0.60$  eV bestimmen. Diese stimmt somit innerhalb der Genauigkeit des Experimentes mit der für LAO/STO-Heterostrukturen und Multilagen [163] überein, was auf eine vergleichbare Verzerrung des  $\text{Ti}^{3+}\text{O}_6$ -Oktaeders in beiden Systemen hindeutet. Aufgrund dieser Daten kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass sich das Kristallgitter der ersten STO-Lage durch die unterschiedliche Kristallstruktur des Films und der damit verbundenen anderen chemischen Umgebung (Atomsorte und Abstand) signifikant von der LAO/STO-Grenzfläche unterscheidet. Wegen der großen Informationstiefe der verwendeten Messmethode wird über die gesamte räumliche Ausdehnung des Elektronensystems gemittelt, wodurch kleine lokale Effekte direkt an der Grenzfläche nicht aufgelöst werden können.

Die Intensität der Einzelsignale wurde nach Abzug eines linearen Untergrunds durch Anpassung von sieben Gauß-Profilen für die verschiedenen  $dd$ -Anregungen, das fluoreszenzartige Signal, die elastische Linie sowie für Beiträge der  $|2p^6 3d^1 \underline{L}\rangle$ -Ladungstransferanregungen an die gezeigten Spektren bestimmt und als Funktion der GAO-Schichtdicke in Abb. 5.12 (d) aufgetragen. Da die einzelnen  $dd$ -Anregungen die gleiche Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigen, wurden diese aus Gründen der Übersichtlichkeit und einer besseren Statistik zusammengefasst. Bis auf einen vernachlässigbaren Beitrag, welcher, wie bereits im vorherigen Abschnitt dargelegt, vermutlich auf strahlungsinduzierte Sauerstofffehlstellen zurückgeführt werden kann, tritt kein spektrales Gewicht zwischen elastischer Linie und dem Signal der Ladungstransferanregungen für das undotierte STO auf. Bereits bei der isolierenden, unterkritischen Probe mit einer Schichtdicke von 1 EZ findet sich hingegen sowohl endliches spektrales Gewicht der Raman-Struktur (dem Signal lokaler  $dd$ -Anregungen) als auch des fluoreszenzartigen Signals. Darüber hinaus steigt die Intensität beider Signale mit zunehmender Schichtdicke an, wobei das Verhältnis der beiden RIXS-Komponenten im Rahmen der experimentellen Genauigkeit nahezu konstant bleibt. Dies bestätigt zum einen die Interpretation aus Abschnitt 5.3.4 für den Ursprung der beiden RIXS-Komponenten und belegt zum anderen, dass auch hier die Signalstärke der  $e_g$ - $dd$ -Anregung trotz der Überlagerung zweier Signale ein gutes Maß für die Ti  $3d$ -Ladungsträgerkonzentration an der Grenzfläche ist.

### Ladungsträgerdichotomie in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$

Die spektroskopische Untersuchung von GAO/STO-Heterostrukturen mittels RIXS liefert Erkenntnisse hinsichtlich der elektronischen Struktur der grenzflächennahen STO-Lagen. Ein entscheidendes Ergebnis ist dabei die Beobachtung von endlichem spektralem Gewicht des RIXS-Signals für die isolierende Probe mit einer GAO-Dicke von 1 EZ. Dies

deutet auf die Existenz von lokalisierten Ladungsträgern an der Grenzfläche hin, noch bevor oberhalb der kritischen Schichtdicke metallisches Verhalten beobachtet werden kann. Die Intensität des RIXS-Signals, welches entsprechend der Darstellung in Abb. 5.11 (a) und (b) die Konzentration der Ti  $3d$ -Elektronen widerspiegelt, steigt zudem als Funktion der Schichtdicke an.

Vergleicht man nun die Hall-Messungen der GAO/STO-Proben mit einer Schichtdicke von 2 und 2.5 EZ miteinander, so zeigt sich ein Anstieg der Konzentration der mobilen Ladungsträger um mehr als das 14-fache [siehe Abb. 5.11 (d)]. Ausgehend von der Hypothese, dass alle in der Heterostruktur vorhandenen Ti  $3d$ -Elektronen zum Transport beitragen, sollte sich dieses Verhalten direkt in der gemessenen Intensität des RIXS-Signals zeigen. Da hier das spektrale Gewicht zwar mit der Schichtdicke ansteigt, der Effekt aber vergleichsweise gering ausfällt, deutet dies auf eine Koexistenz von lokalisierten und mobilen Ladungsträgern hin, deren Verhältnis sich erheblich mit der Schichtdicke ändert.

### 5.4.3 Zusammenfassung

Dieses Kapitel zur spektroskopischen Analyse des GAO/STO-Heterostruktursystems mit RIXS beschäftigte sich mit der Untersuchung der elektronischen Struktur in Abhängigkeit von der Filmdicke. Hierbei bietet RIXS die Möglichkeit, neben metallischen Proben auch Proben unterhalb der kritischen Schichtdicke zu untersuchen und so diesen Übergang näher zu analysieren. Die RIXS-Messungen zeigen hierbei inelastisches spektrales Gewicht zwischen elastischer Linie und dem Signal der Ladungstransferanregungen, welches ein Maß für die Anzahl der Ti  $3d$ -Ladungsträger ist, bereits für die unterkritische, isolierende Probe mit einer GAO-Dicke von 1 EZ. Dies deutet auf lokalisierte Ladungsträger hin und könnte somit ein erster Hinweis auf eine mögliche Form von Grenzflächenmagnetismus in GAO/STO sein. Ein Vergleich der Schichtdickenabhängigkeit des inelastischen Signals mit Transportmessungen, welche direkten Zugang zur Konzentration der mobilen Ladungsträger bieten, legt darüber hinaus die Vermutung einer Dichotomie von lokalisierten und mobilen Ladungsträgern an der GAO/STO-Grenzfläche nahe, welche sich signifikant mit der Schichtdicke des aufgewachsenen Films ändert. Dies könnte somit ein Hinweis auf die Existenz eines Grundzustands vergleichbar mit dem in LAO/STO sein, wo Supraleitung und Ferromagnetismus an der Grenzfläche koexistieren.

Wie am Perowskit/Perowskit-Heterostruktursystem LAO/STO treten auch bei der Spinell/Perowskit-Heterostruktur GAO/STO in Abhängigkeit von der Photonenenergie eine Raman-Struktur und ein fluoreszenzartiges Signal im RIXS-Spektrum auf. Da endliches spektrales Gewicht beider Komponenten bereits bei der isolierenden Probe nachzuweisen ist und beide Signale eine identische Abhängigkeit von der Filmdicke zeigen, obwohl sich das Verhältnis von mobilen und lokalisierten Ladungsträger signifikant ändert, stärkt diese Beobachtung die Interpretation des vorangegangenen Kapitels, dass beide Signale den elektronischen Charakter des Zwischenzustands widerspiegeln.



## 6 Resonante Photoemission an $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ \*

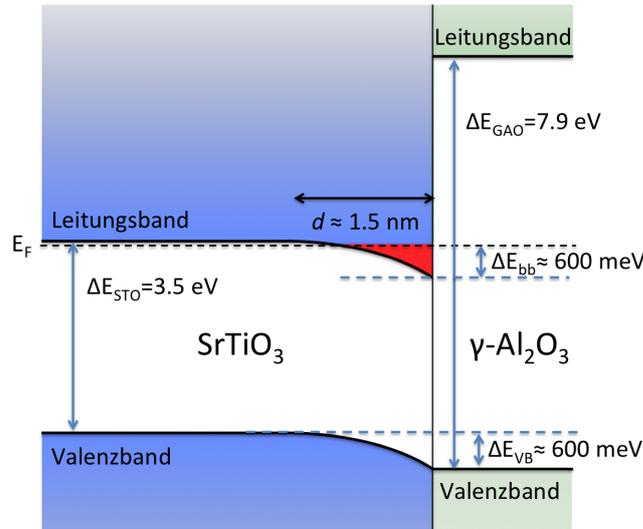
Die im vorangegangene Kapitel präsentierten RIXS-Daten haben bereits einen guten Einblick in die elektronische Struktur der beiden Heterostruktursysteme LAO/STO und GAO/STO gegeben. So konnten durch eine Analyse des inelastischen Signals lokaler, intraatomarer  $dd$ -Anregungen Aussagen über die Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der Schichtdicke und die Kristallfeldaufspaltung innerhalb des STO-Substrats an der Grenzfläche gemacht werden.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden darüber hinaus Messungen mittels Photoemission im harten Röntgenbereich (HAXPES) durchgeführt, welche komplementäre Informationen zu RIXS liefern. Aufgrund der erhöhten Ausdringtiefe der Photoelektronen durch die Verwendung harter Röntgenstrahlung wird mit dieser Technik eine spektroskopische Untersuchung der besetzten elektronischen Struktur von Film und Substrat ermöglicht. Basierend auf dieser Methode konnten die Bandanordnung an der GAO/STO-Grenzfläche sowie die Ausdehnung des 2DES analysiert werden. Die Resultate sollen an dieser Stelle zusammengefasst dargestellt werden. Für detailliertere Informationen sei auf die darüber verfasste Publikation Ref. [181] verwiesen.

Das sich aus den Messungen ergebende Bandschema ist in Abb. 6.1 zu sehen. Neben dem Flachbandverhalten innerhalb des Films, was einen direkten Widerspruch zum einfachen Modell der elektronischen Rekonstruktion nach Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) darstellt, konnte eine Bandverbiegung innerhalb des STO mit einer Tiefe von  $\approx 600$  meV und einer Ausdehnung von 3 – 5 EZ in das Substrat bestimmt werden. Da hierdurch die unbesetzten Ti  $3d$ -Zustände des Leitungsbandes in diesem Bereich unterhalb des Fermi-niveaus liegen, kommt es zur Ausbildung eines Potentialtopfes und einer Lokalisierung der Ti  $3d$ -Ladungsträger an der Grenzfläche. Durch eine Auswertung des  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Verhältnisses am Ti  $2p$ -Rumpfniveau — eine direkte Analyse der Ti  $3d$ -Zustände ist aufgrund der niedrigen Photoionisationswirkungsquerschnitte im harten Röntgenbereich nicht möglich (siehe Kap. 2.3.3) — konnte die Ladungsträgerkonzentration und deren Verteilung bestimmt werden, welche im Rahmen der experimentellen Auflösung mit der Tiefe des Potentialtopfes übereinstimmt. Eine Auswertung des Valenzbandversatzes über die Grenzfläche zeigt darüber hinaus, dass das Valenzbandmaximum des GAO unterhalb des Valenzbandmaximums von STO liegt, was zusammen mit

---

\*Die in diesem Kapitel diskutierten Messungen unter Verwendung linear polarisierten Lichts wurden am ADDRESS-Strahlrohr der Swiss Light Source in Villigen, Schweiz durchgeführt (Proposal-Nummer 20130458). Weitere Messungen mittels unpolarisierter Strahlung wurden am Strahlrohr BL23SU bei SPring-8 in Japan durchgeführt (Proposal-Nummer 2013A3881, 2013B3881 und 2014B3883).



**Abbildung 6.1:** Bandanordnung an der GAO/STO-Grenzfläche. Das Valenzbandmaximum des GAO liegt in diesem Fall unterhalb des Valenzbandmaximums des STO, was zusammen mit der großen Energielücke zu einer Typ-I Grenzfläche führt. Für Details siehe Ref. [181].

der großen Energielücke von  $\approx 7.9$  eV für GAO [82] im Vergleich zu  $\approx 3.5$  eV für STO [85] zu einer Typ-I Grenzfläche führt (siehe Abb. 6.1).

Eine entsprechende vorangegangene Studie an LAO/STO von Berner *et al.* liefert vergleichbare Ergebnisse [102]. So konnte auch in diesem Fall Flachbandverhalten innerhalb des Films nachgewiesen sowie die Ausdehnung des 2DES mittels winkelabhängiger Messungen des Ti  $2p$ -Rumpfniveaus bestimmt werden. Zwar konnte im Rahmen der zur Verfügung stehenden experimentellen Möglichkeiten hier keine Bandverbiegung im Substrat verifiziert werden, dennoch zeigt die Abhängigkeit des  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ -Verhältnisses vom Emissionswinkel eine Lokalisierung der Ladungsträger an der Grenzfläche an. Ebenso konnte die Art der Grenzfläche typisiert werden. Da in diesem Fall das Valenzbandmaximum des LAO oberhalb des Valenzbandmaximums von STO liegt, handelt es sich im Gegensatz zu GAO/STO um eine Typ-II Grenzfläche.

Aufgrund der niedrigen Photoionisationswirkungsquerschnitte ist eine direkte Analyse der Ti  $3d$ -Zustände an der vergrabenen Grenzfläche mittels HAXPES nicht möglich. Eine Methode, welche sowohl sensitiv auf die Valenzzustände ist, als auch eine entsprechende Informationstiefe bietet, um die Ladungsträger an der Grenzfläche zu erreichen, ist die resonante Photoemission (ResPES). Unter Ausnutzung der resonanten Verstärkung des Photoelektronensignals für Anregungsenergien an der Ti  $L$ -Kante wird hier im Gegensatz zu HAXPES eine direkte Messung der Ti  $3d$ -Zustände möglich [65, 66]. Da zudem bei der Verwendung von weicher Röntgenstrahlung zur Bestimmung von  $E(\mathbf{k})$  die Durchführung von  $\mathbf{k}$ -aufgelösten Messungen möglich ist, können hiermit die Fermi-Fläche der vergrabenen Grenzfläche gemessen und Aussagen über die Bandstruktur der untersuchten Proben getroffen werden. Dies konnte erstmalig von Berner *et al.* an LAO/STO gezeigt werden

[64]. Darüber hinaus konnten in dieser Studie zwei Strukturen mit Ti  $3d$ -Charakter innerhalb der Bandlücke mit leicht unterschiedlichem Resonanzverhalten identifiziert und lokalisierten und mobilen Ladungsträgern zugeordnet werden.

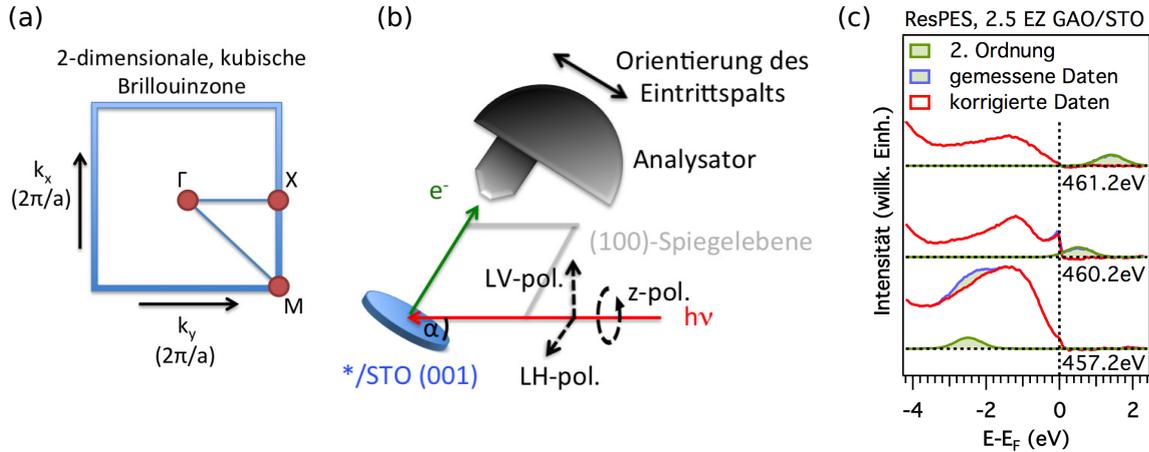
Im anschließenden Kapitel erfolgt nach einer kurzen Beschreibung wichtiger Details der Messmethode sowie der den Messungen vorangegangenen Probenpräparation eine Analyse der Ti  $3d$ -Zustände an der Grenzfläche in LAO/STO und GAO/STO mittels ResPES. Diese Daten sollen mögliche Unterschiede zwischen beiden Systemen aufzeigen und einen tieferen Einblick in die elektronische Struktur der beiden Grenzflächen liefern. Ein direkter Vergleich der Spektren zeigt trotz eines vergleichbaren Resonanzverhaltens signifikante Unterschiede zwischen beiden Systemen auf. Während für LAO/STO in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Berner *et al.* ein Zustand bei  $\approx 1.3$  eV Bindungsenergie sowie ein Signal mobiler Ladungsträger am chemischen Potential zu beobachten ist [64], treten für GAO/STO — neben einem schwach ausgeprägten Quasiteilchen-Signal an der Fermi-Energie — zwei Strukturen innerhalb der Bandlücke auf. Da diese Zustände innerhalb der Energielücke auf Sauerstofffehlstellen zurückgeführt werden können, ist dies ein erstes Indiz für die besondere Bedeutung von Sauerstofffehlstellen für die Entstehung des 2DES in GAO/STO. Einen tieferen Einblick in die Bandstruktur liefern darüber hinaus  $\mathbf{k}$ -aufgelöste Messungen der Ti  $3d$ -Zustände. Ein Vergleich der Fermi-Flächen untereinander und mit Daten aus der Literatur zeigt deutliche Unterschiede hinsichtlich der Intensitätsverteilung in beiden Heterostruktursystemen, welche im Rahmen von Matrixelementeffekten und im Hinblick auf Symmetrieunterschiede diskutiert werden. Dabei folgt das Kapitel inhaltlich weitestgehend Ref. [182] und [183].

## 6.1 Experimentelle Details und Probenpräparation

### 6.1.1 Beschreibung des Experiments und Datenaufbereitung

Für Untersuchungen mittels ResPES ist eine in der Photonenenergie durchstimmbare Lichtquelle erforderlich. Bedingt durch die geringe inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen angeregt mit weicher Röntgenstrahlung wird zudem ein sehr hoher Photonenfluss benötigt, da das Signal von der Grenzfläche durch die darüberliegenden Schichten des Films stark gedämpft wird. Aus diesem Grund sind Experimente mit Photonen über den Bereich der Ti  $L$ -Kante hinweg nur an Synchrotron-Lichtquellen realisierbar. Die im folgenden Kapitel vorgestellten Messungen wurden an zwei unterschiedlichen Strahlrohren durchgeführt.

Am ADDRESS-Strahlrohr an der Swiss Light Source in Villigen, Schweiz, wurden die im nächsten Abschnitt präsentierten  $\mathbf{k}$ -integrierten ResPES-Messungen mit linearhorizontal polarisiertem Licht (d.h. der elektrische Feldvektor liegt in der Bahnebene der Elektronen im Speicherring) sowie die winkelaufgelösten Messungen mit unterschiedlicher Lichtpolarisation durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung des Strahlrohrs und des Spektrometers findet sich in Ref. [184]. Die Energieauflösung betrug hier unter



**Abbildung 6.2:** (a) Zweidimensionale Brillouin-Zone des kubischen Gitters mit Hochsymmetriepunkten. (b) Schematische Darstellung der verwendeten Messgeometrie. Am ADDRESS-Strahlrohr der Swiss Light Source in der Schweiz wurden alle Messungen sowohl  $\mathbf{k}$ -integriert als auch  $\mathbf{k}$ -aufgelöst unter Verwendung von linear horizontal polarisiertem Licht ( $s$ -polarisiert) sowie linear vertikal polarisiertem Licht ( $p$ -polarisiert) durchgeführt. Der Einfallswinkel  $\alpha$  war hierbei auf  $20^\circ$  relativ zur Oberfläche der Probe festgelegt. Die Messungen erfolgten hierbei entlang  $\Gamma$ -X. Messungen mittels unpolarisiertem Licht entlang  $\Gamma$ -M wurden zudem am Strahlrohr BL23SU bei SPring-8 in Japan durchgeführt. (c) Einfluss der Strahlung zweiter Ordnung: Das Signal des Ti  $2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus, angeregt durch Strahlung zweiter Ordnung, überlappt in Abhängigkeit von der Photonenenergie mit dem Signal erster Ordnung an der Fermi-Energie und kann durch Abziehen eines angepassten Gauß-Profiles korrigiert werden. Dies ist exemplarisch für drei unterschiedliche Anregungsenergien gezeigt.

Berücksichtigung der Auflösung von Monochromator und Analysator  $\approx 85$  meV. Die Proben temperatur bei allen Messungen lag bei  $\approx 11$  K. Sämtliche Messungen am ADDRESS-Strahlrohr wurden entlang  $\Gamma$ -X durchgeführt. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 6.2 (a) die zweidimensionale Brillouin-Zone (BZ) des kubischen Gitters mit den entsprechenden Hochsymmetrierichtungen dargestellt. Die verwendete Messgeometrie ist zudem in Abb. 6.2 (b) gezeigt. In der verwendeten Geometrie deckt sich die Messebene mit der (100)-Spiegelebene des Kristalls. Diese wird durch die kristallographische [001]- und die [010]-Richtung aufgespannt.

Weitere  $\mathbf{k}$ -aufgelöste sowie  $\mathbf{k}$ -integrierte Messungen entlang  $\Gamma$ -M wurden am Strahlrohr BL23SU bei SPring-8 in Japan durchgeführt. Das Licht an diesem Strahlrohr wird durch zwei hintereinander angeordnete, helikale Undulatoren erzeugt. In der hier verwendeten Konfiguration kommt es zu einer inkohärenten Überlagerung von rechts-zirkular polarisiertem Licht des ersten mit links-zirkular polarisiertem Licht des zweiten Undulators. Zwar ist aufgrund der Überlagerung der beiden Polarisationsrichtungen ohne definierte Phasenbeziehung das Licht nicht vollständig unpolarisiert, kann jedoch näherungsweise als solches betrachtet werden. Somit gelten für diese Messungen keine Symmetrierauswahlregeln für die untersuchten Ti  $3d$ -Zustände, und es sollten alle besetzten Orbitale zum Spektrum beitragen. Für weitere Details zur Messgeometrie und zum exakten Aufbau des Experimentes sei hier auf Ref. [185] verwiesen. Zudem sind weitere Details

zu den Polarisationszuständen des Lichts helikaler Undulatoren in Ref. [186] zu finden. Bei den durchgeführten Messungen betrug die Energieauflösung im winkelaufgelösten Modus  $\approx 160$  meV und bei  $\mathbf{k}$ -integrierten-Messungen  $\approx 110$  meV. Die Winkelauflösung betrug in diesem Fall in Spaltrichtung  $0.2^\circ$  und  $0.5^\circ$  senkrecht dazu. Für hochauflösende Messungen wurde die Auflösung auf Kosten der Intensität senkrecht zum Spalt auf  $0.3^\circ$  erhöht. Sämtliche Messungen wurden bei einer Proben temperatur von 20 K durchgeführt. Die Kalibrierung der Fermi-Energie wurde anhand der Fermikante eines *in situ* aufgedampften Goldfilms durchgeführt.

Wegen der Verwendung eines Gittermonochromators zur Monochromatisierung der Röntgenstrahlung an beiden Strahlrohren bleibt Strahlung zweiter Ordnung erhalten. Diese liegt bei dem Doppelten der eingestellten Photonenenergie und führt so bei Anregungsenergien von  $\approx 460$  eV zu einem Signal des Ti  $2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus im Bereich der Fermi-Energie. Eine Verschiebung des Signals erster Ordnung um den Betrag  $\Delta h\nu$  führt zu einer Verschiebung des Beitrags zweiter Ordnung um  $2\Delta h\nu$ . Daher kommt es für Photonenenergien unterhalb von 460 eV zu einem Überlapp dieser Struktur mit dem Valenzband, welches von der Strahlung erster Ordnung herrührt. Aus diesem Grund müssen für eine korrekte Darstellung und Interpretation der gemessenen Spektren die Beiträge durch Strahlung zweiter Ordnung korrigiert werden. Bei einer Photonenenergie von  $\geq 460$  eV liegt der Beitrag der Strahlung zweiter Ordnung vollständig oberhalb von  $E_F$  und kann durch ein Gauß-Profil modelliert werden. Da die Linienform dieses Beitrags sowie deren Intensität für alle Photonenenergien nahezu identisch ist, lässt sich unter Berücksichtigung der relativen Verschiebung des Signals der Beitrag zweiter Ordnung aus allen Spektren korrigieren. Dies ist exemplarisch an einer GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.5 EZ für drei Photonenenergien in Abb. 6.2 (c) dargestellt. Weitere Details sind in Ref. [64] zu finden. Entsprechend diesem Vorgehen wurden alle im folgenden Kapitel gezeigten Daten korrigiert. Wie in Ref. [64] gezeigt, eignet sich zudem die Anregung des Ti  $2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus durch die zweite Ordnung für eine absolute Kalibrierung der Photonenenergie mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.1$  eV. Eine entsprechende Energiekalibrierung wurde anhand der in Japan gemessenen Daten durchgeführt und die in der Schweiz durchgeführten Messungen an diese über einen Vergleich der XAS-Spektren angepasst. Auf diese Weise ist eine direkte Vergleichbarkeit der beiden Datensätze gewährleistet.

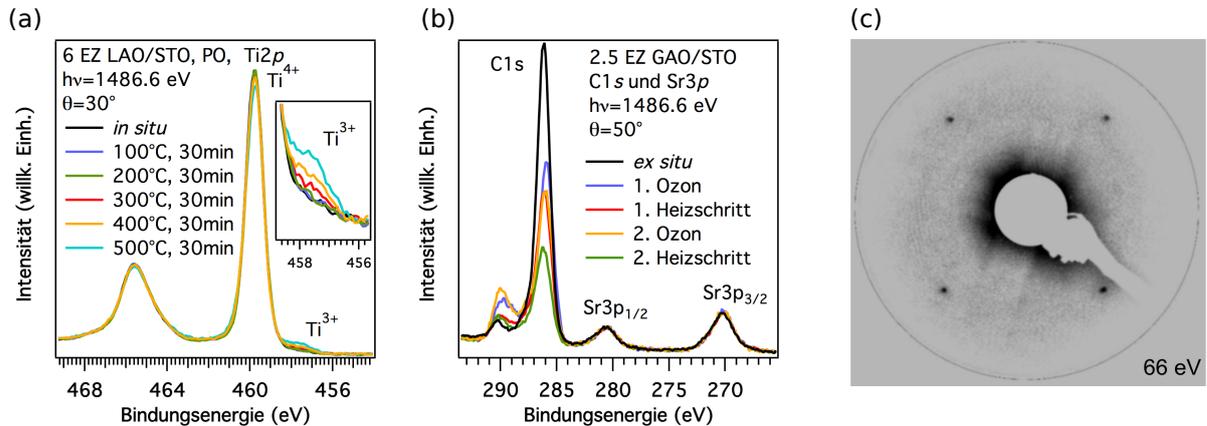
### 6.1.2 Probenpräparation

Die Informationstiefe für Photoemission im weichen Röntgenbereich ist aufgrund von inelastischen Streuprozessen der Photoelektronen auf einen Bereich von  $\approx 30$  Å begrenzt [187]. Da die Schichtdicke der Proben bereits in einem Bereich von 10 – 25 Å liegt, können Oberflächenverunreinigungen, welche in der vorliegenden Dissertation bedingt durch den *ex situ* Transport der Proben an eine Synchrotronstrahlungsquelle nicht zu vermeiden waren, die Photoelektronenintensität stark reduzieren und sogar dazu führen, dass Messungen an den grenzflächennahen Schichten nicht mehr durchführbar sind. Da zudem

die hier untersuchten GAO/STO-Heterostrukturen nicht selbst hergestellt sondern aus der Arbeitsgruppe von Prof. Nini Pryds (TU Dänemark, Kopenhagen) bezogen wurde und diese längere Zeit (mehrere Monate) *ex situ* gelagert waren, war eine entsprechende Probenpräparation nötig um Kontaminationen der Oberfläche zu reduzieren, ohne aber dabei die elektronischen Eigenschaften der Probe zu beeinflussen. Ein mögliches Verfahren ist eine Ozonbehandlung mit anschließendem Heizen der Probe im Vakuum [188, 189]. Berner *et al.* konnte mit dieser Methode bereits erfolgreich *ex situ* gelagerte oxidische Heterostrukturen präparieren und anschließend oberflächensensitive Messungen an diesen Proben durchführen [64, 190]. Dennoch ist die Anwendbarkeit dieses Verfahrens für die hier untersuchten oxidischen Heterostruktursysteme zunächst in Frage zu stellen. Zum einen könnte das hoch-reaktive Ozon ( $\text{O}_3$ ) die Sauerstofffehlstellenkonzentration in GAO/STO beeinflussen, welche hier eine entscheidende Rolle zu spielen scheint [10]. Des Weiteren könnte durch das Heizen der Probe im Vakuum unter anderem leicht Sauerstoff aus dem STO-Substrat entweichen. Durch die damit verbundene *n*-Dotierung des Substrats könnten wiederum die physikalischen Eigenschaften der Probe nachhaltig verändert werden. Im Folgenden wird daher zunächst der Einfluss der Heiztemperatur auf die Sauerstofffehlstellenkonzentration in STO anhand einer Heizserie einer LAO/STO-Probe mit einem 6 EZ dicken LAO-Film mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (*x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) bei einer Photonenenergie von 1486.6 eV untersucht.

### Einfluss der Heiztemperatur

Abbildung 6.3 (a) zeigt die Messungen des Ti  $2p$ -Rumpfniveaus als Funktion der Heiztemperatur. Die Spektren sind normiert auf die integrierte Gesamtintensität. Die einzelnen Heizschritte wurden dabei bei einem Hintergrunddruck von  $< 10^{-10}$  mbar durchgeführt und die Temperatur für jeweils 30 min konstant gehalten. Neben der Ti  $2p_{3/2}$ -Hauptlinie, welche den tetravalenten Ti-Ionen zugeschrieben werden kann, tritt eine zweite, chemisch zu niedrigerer Bindungsenergie verschobene Komponente auf, die trivalenten Ti-Ionen zuzuordnen ist und welche direkt die zusätzlichen Ti  $3d$ -Elektronen und damit die physikalischen Eigenschaften des 2DES widerspiegelt [133]. Wie in Abb. 6.3 (a) zu erkennen ist, zeigt sich erst ab einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  eine Zunahme des  $\text{Ti}^{3+}$ -Gehalts im Spektrum, was auf die Erzeugung von Sauerstofffehlstellen im STO zurückgeführt werden kann. Da sich keine Anzeichen einer Sauerstofffehlstellen-induzierten Dotierung des Substrats bis zu einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  zeigen, wird die Temperatur für den im Rahmen der nachfolgend beschriebenen Ozonbehandlung durchgeführten Heizschritt auf  $180^\circ\text{C}$  festgelegt. Dabei wird der Sauerstoffhintergrunddruck in der Vakuumkammer zusätzlich auf  $1 \times 10^{-5}$  mbar während der Heizschritte erhöht, um eine eventuelle Diffusion von Sauerstoff aus dem Substrat weiter zu minimieren.



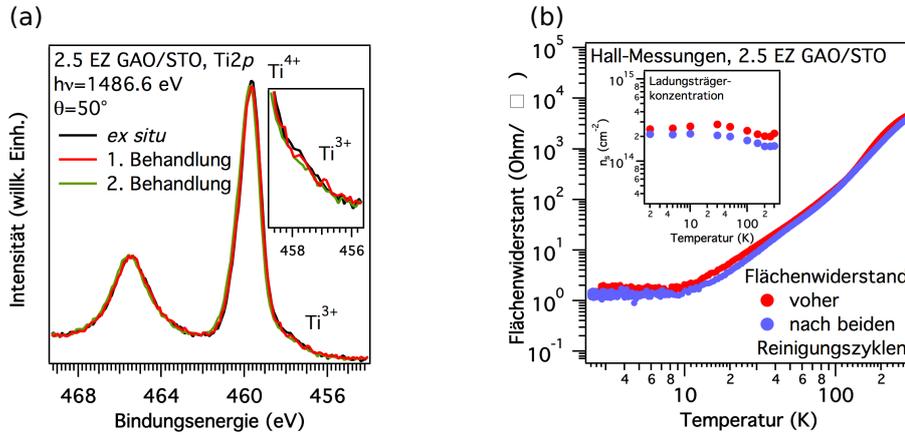
**Abbildung 6.3:** (a) Einfluss der Heiztemperatur auf das Ti 2p-Spektrum einer LAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 6 EZ: Die Heizschritte erfolgten bei einem Hintergrunddruck von  $<10^{-10}$  mbar. Bis zu einer Temperatur von 200°C zeigt sich keine Veränderung im Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup>-Verhältnis. Für höhere Temperaturen kommt es zur verstärkten Erzeugung von Sauerstofffehlstellen im STO und einer Zunahme des Ti<sup>3+</sup>-Gehalts. Für diese Darstellung wurden die Spektren auf die integrale Gesamtintensität normiert. (b) C 1s-Spektrum einer *ex situ* gelagerten GAO/STO-Probe mit einer Filmdicke von 2.5 EZ vor, nach und zwischen zwei Reinigungszyklen, normiert auf die Intensität des Sr 2p-Rumpfniveaus. Der Kontakt der Oberfläche mit dem Ozon führt zu einem Aufbruch von Kohlenwasserstoffketten auf der Probe und zur Reaktion zu teilweise flüchtigen Verbindungen. Der anschließende Heizschritt führt zu einer weiteren Abnahme der C 1s-Intensität. (c) LEED-Aufnahme nach erfolgter Ozonbehandlung.

## Ozonbehandlung

Die Reinigung der Proben erfolgt in mehreren Schritten. Zunächst werden die Proben für eine Dauer von 30 min in einen Ozonfluss von 5 l/min gehalten.\* Anschließend lagern die Proben für weitere 30 min in einem mit O<sub>3</sub>-gefüllten Glaskolben, bevor sie anschließend in die Vakuumkammer eingeschleust werden. Nach Einbringen der Probe in die Kammer erfolgt ein Heizschritt für 45 min bei 180°C und einem Sauerstoffhintergrunddruck von  $1 \times 10^{-5}$  mbar. Je nach Qualität der Probenoberfläche nach der Präparation wird das Verfahren in einem weiteren Reinigungszyklus wiederholt.

Abbildung 6.3 (b) zeigt das XPS-Spektrum des C 1s-Rumpfniveaus einer *ex situ* gelagerten GAO/STO-Probe mit einem 2.5 EZ dicken GAO-Film vor, zwischen und nach zwei Reinigungszyklen. Um die Oberflächenpräparation zu beurteilen, wurden die Spektren auf die Intensität des benachbarten Sr 3p, eines Substrat-Rumpfniveaus normiert. Der Kontakt der Probenoberfläche mit O<sub>3</sub> führt zu einem Aufbruch von Kohlenwasserstoffketten auf der Probe, die in der Folge zu teilweise flüchtigen Verbindungen wie CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O reagieren [189]. Dies zeigt sich in einer Abnahme der ursprünglichen C 1s-Hauptlinie sowie der Zunahme einer chemisch zu höherer Bindungsenergie verschobenen C 1s-Komponente, welche auf die Reaktionsprodukte zurückgeführt werden

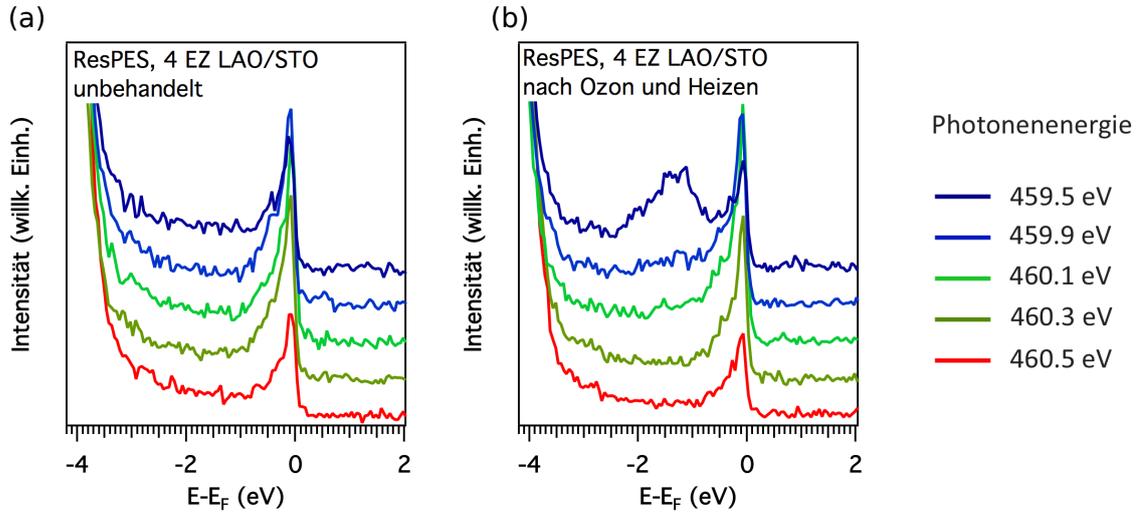
\*Die Erzeugung des Ozon erfolgte mit einem handelsüblichen Ozongenerator, welcher Sauerstoff in Ozon unter Verwendung von UV-Strahlung umwandelt.



**Abbildung 6.4:** (a)  $Ti\ 2p$ -Spektrum der GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.5 EZ vor und nach der Ozonbehandlung, normiert auf die integrale Gesamtintensität. Dabei zeigt sich keine Veränderung des  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ -Verhältnisses, weshalb davon ausgegangen wird, dass die elektronische Struktur durch die Oberflächenpräparation nicht signifikant verändert wird. (b) Transportmessungen vor und nach den beiden Reinigungszyklen der selben GAO/STO-Probe. Auch hier zeigt sich keine signifikante Veränderung, was das Ergebnis der XPS-Messungen stützt.

kann. Der anschließende Heizschritt führt sowohl zu einer weiteren Abnahme des C 1s-Signals als auch zu einer signifikanten Reduzierung der zweiten Kohlenstoffkomponente. Nach dem zweiten Reinigungszyklus zeigt sich insgesamt noch ein Kohlenstoffsignal von 40% der ursprünglichen Intensität. Eine derart gereinigte Oberfläche ermöglicht selbst sehr oberflächensensitive Messungen wie beispielsweise die Beugung niederenergetischer Elektronen (*low energy electron diffraction*, LEED), was vor der Reinigung aufgrund der Kontamination der Probenoberfläche nicht möglich war. Eine LEED-Aufnahme der solchermaßen gereinigten GAO-Oberfläche zeigt Abb. 6.3 (b). Die scharfen Reflexe und der sehr niedrige Untergrund weisen auf eine saubere Oberfläche mit langreichweitiger Ordnung hin. Ein Vergleich der  $Ti\ 2p$ -Spektren vor und nach der Ozonbehandlung, welche in Abb. 6.4 (b) dargestellt sind, zeigt darüber hinaus keine Veränderung des  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ -Verhältnisses. Dies deutet darauf hin, dass die elektronischen Eigenschaften der Probe durch die Oberflächenpräparation nicht signifikant beeinflusst werden. Dies wird ebenfalls durch die in Abb. 6.4 (c) gezeigten Hall-Messungen vor und nach den beiden Reinigungszyklen bestätigt. Daher wird diese Methode im Folgenden angewendet, um die Oberflächenqualität der Probe und damit die Signalqualität in den Photoemissionsexperimenten zu verbessern.

Sensitiver als der indirekte Nachweis von  $Ti\ 3d$ -Gewicht in den  $Ti\ 2p$ -Spektren ist die direkte Messung der Valenzbandzustände mittels ResPES an der  $Ti\ L$ -Kante. Abbildung 6.5 zeigt spätere, im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführte  $\mathbf{k}$ -integrierte ResPES-Messungen des Bereichs in der Nähe des chemischen Potentials einer frisch hergestellten, wenige Tage alten LAO/STO-Probe mit einem 4 EZ dicken LAO-Film vor und nach der Ozonbehandlung, normiert auf gleiche Messzeit. Während vor der



**Abbildung 6.5:** ResPES-Spektren einer LAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 4 EZ (a) vor und (b) nach Ozonbehandlung für verschiedene Anregungsenergien an der Ti L-Kante normiert auf gleiche Messzeit. Während vor der Probenpräparation lediglich spektrales Gewicht am chemischen Potential beobachtet wird, welches mobilen Ladungsträgern zugeschrieben werden kann, zeigt sich nach der Behandlung ein Signal von durch Sauerstoffdefektzuständen induzierten Defektzuständen.

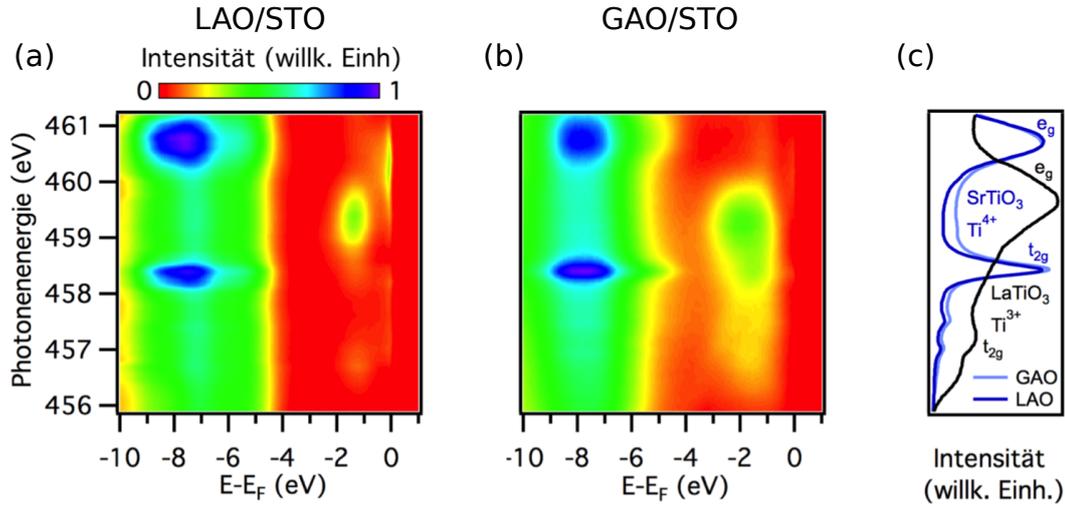
Oberflächenpräparation lediglich spektrales Gewicht am chemischen Potential auftritt, das mobilen Ladungsträgern zugeschrieben werden kann [siehe Abb. 6.5 (a)], lässt sich nach der Ozonbehandlung neben dem Quasiteilchen-Signal eine zusätzliche Struktur bei einer Bindungsenergie von  $\approx 1.3$  eV beobachten [siehe Abb. 6.5 (b)]. Diese Resultate zeigen, dass zum einen durch eine Minimierung der Exposition der Proben an Luft mittels ResPES die Ti 3d-Zustände am chemischen Potential auch ohne eine zusätzliche Ozonbehandlung der Probe spektroskopiert werden können. Zudem deutet die Beobachtung der Struktur bei  $\approx 1.3$  eV auf die Erzeugung von Sauerstoffdefektstellen innerhalb des STO durch die Oberflächenpräparation hin [64, 191]. Diese Diskrepanz zu den in Abb. 6.4 (a) gezeigten XPS-Daten, wonach kein zusätzliches spektrales  $\text{Ti}^{3+}$ -Gewicht nach der Probenpräparation zu erkennen ist, lässt sich auf die sehr große Überhöhung des Ti 3d-Signals in ResPES zurückführen, wodurch sich eine extrem hohe Sensitivität auf die Ti 3d-Zustände am chemischen Potential sowie in der Energielücke ergibt. Dieses Signal ist allerdings aufgrund der Nichtlinearität der resonanten Verstärkung kein direktes Maß für die tatsächlich durch die Oberflächenpräparation erzeugte Sauerstoffdefektstellenkonzentration. Da sich, wie bereits diskutiert, keine signifikante Veränderung im Ti 2p-Spektrum sowie in der Leitfähigkeit der Probe nach erfolgter Oberflächenpräparation zeigen kann, davon ausgegangen werden, dass der Anteil an defektstelleninduzierten Ladungsträgern, welche durch die Probenpräparation erzeugt werden, sehr gering ist und daher für die folgende Diskussion vernachlässigt werden kann.

## 6.2 Resonanzverhalten in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$

Ein direkter Zugang zur Bandstruktur, welcher für das Verständnis der elektronischen Struktur von LAO/STO- und GAO/STO-Heterostrukturen benötigt wird, kann unter Ausnutzung der resonanten Verstärkung des Ti  $3d$ -Signals mit ResPES realisiert werden. Die erfolgreiche Anwendung dieser Technik an LAO/STO konnte bereits von verschiedenen Gruppen gezeigt werden [64–66]. Im Folgenden werden mit dieser Technik die Spektren einer LAO/STO-Probe mit einem 4EZ dicken LAO-Film sowie einer GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.5EZ GAO hinsichtlich ihres Unterschieds in der Ti  $3d$ -Intensität und dem Resonanzverhalten untersucht. Die Wachstumsbedingungen der Proben sind Kap. 3.3.2 und Ref. [10] zu entnehmen.

Abbildung 6.6 zeigt in einer Falschfarbendarstellung eine Übersicht der ResPES-Spektren der (a) LAO/STO-Probe mit einem 4EZ dicken Film und (b) der GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.5EZ GAO über einen Energiebereich von -10 bis 1 eV, wobei die Intensität farbkodiert ist. Die Einzelspektren sind nach Korrektur der Beiträge zweiter Ordnung sowie eines inelastischen Untergrunds auf gleiche Messzeit normiert, so dass die unterschiedliche Intensität direkt das unterschiedliche Resonanzverhalten widerspiegelt. Die Photonenenergie wurde von 455.7 eV bis 461.2 eV über die Ti  $L$ -Kante variiert. Für einen direkten Vergleich sind zudem die Röntgenabsorptionsspektren beider Proben in Abb. 6.6 (c) gezeigt. Des Weiteren ist das XAS-Spektrum von  $\text{LaTiO}_3$  (LTO), in welchem Ti in trivalenter Form vorliegt, eingezeichnet. Dieses Spektrum wurde Ref. [134] entnommen. Da die XAS-Signale für LAO/STO und GAO/STO vom tetravalenten Ti-Signal des STO-Substrats dominiert sind, zeigen beide Proben ein nahezu identisches Absorptionsspektrum. Daher ist für eine Korrelation des Resonanzverhaltens in der Photoemission mit dem XAS-Spektrum die Beschränkung auf eines der beiden Spektren im folgenden Abschnitt ausreichend. Sowohl für das STO als auch das LTO-Spektrum ist zudem klar die Kristallfeldaufspaltung der Ti  $3d$ -Orbitale in  $t_{2g}$  und  $e_g$  zu erkennen, wobei das  $e_g$ -Absorptionsmaximum des LTO zwischen den beiden Maxima des STO liegt.

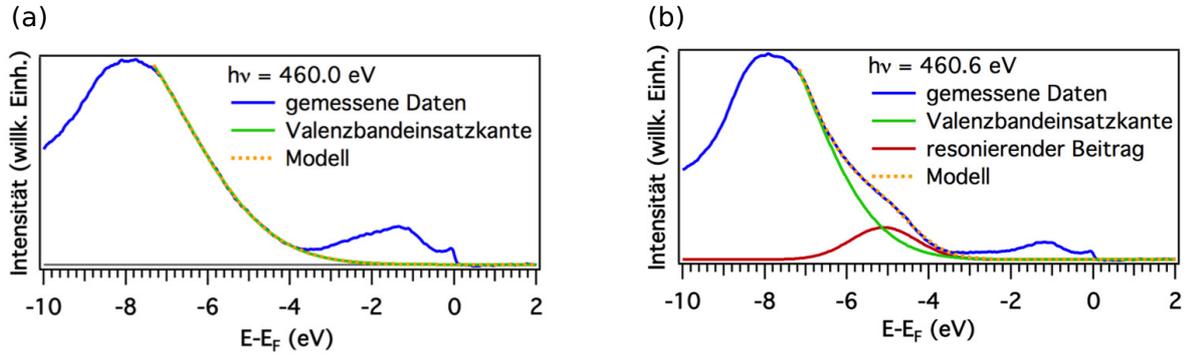
Die gezeigten ResPES-Spektren lassen sich in zwei relevante Bereiche unterteilen. Der erste umfasst den Energiebereich unterhalb von -4 eV, in welchem die Valenzbänder von Substrat- und Filmmaterial liegen. Aufgrund der geringen Informationstiefe der verwendeten Messmethode ist das Signal des Valenzbandes maßgeblich vom jeweiligen Filmmaterial dominiert. Ein direkter Vergleich der beiden Falschfarbenplots zeigt hier die bereits in der Einleitung dieses Kapitels erwähnte, unterschiedliche Lage der Valenzbandmaxima von LAO und GAO bzgl. des Valenzbandmaximums des STO-Substrats (LAO/STO Typ-II Grenzfläche, GAO/STO Typ-I Grenzfläche), was zur unterschiedlichen Form in den Spektren im Bereich der Valenzbandeinsatzkante führt. Überdies zeigen sich Resonanzüberhöhungen in dem von O  $2p$ -Zuständen abgeleiteten Valenzbandbereich in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Die Resonanzmaxima stimmen hier für beide



**Abbildung 6.6:** ResPES-Serie des Valenzbandes für Anregungsenergien über die Ti  $L$ -Kante. In den Spektren wurden Beiträge des Signals zweiter Ordnung sowie eines inelastischen Untergrunds korrigiert und die Daten auf gleiche Messzeit normiert: (a) LAO/STO (Schichtdicke 4EZ) und (b) GAO/STO (Schichtdicke 2.5EZ). (c) Ti  $L$ -Kanten-Absorptionsspektren der beiden mittels ResPES untersuchten Proben. Zudem ist eine  $\text{LaTiO}_3$ -Referenz, entnommen aus Ref. [134], eingezeichnet.

Materialien mit den Absorptionsmaxima des  $\text{Ti}^{4+}$ -XAS-Spektrums überein und können daher auf das STO-Substrat zurückgeführt werden. Diese Beobachtung lässt sich auf die Hybridisierung des O  $2p$ -Bandes, welches das Valenzband bildet, mit den benachbarten Ti  $3d$ -Orbitalen zurückführen und lässt sich durch ein einfaches Cluster-Modell beschreiben. Hierbei besteht jeder Cluster aus einem  $3d$ -Übergangsmetallion umgeben von Sauerstoffliganden. Der Grundzustand dieses Modellsystems kann folglich geschrieben werden als Linearkombination der beiden Zustände  $\alpha|3d^0L\rangle$  und  $\beta|3d^1\bar{L}\rangle$  wobei  $L$  die Elektronenkonfiguration des Liganden beschreibt. Entsprechend kennzeichnet  $\bar{L}$  das Fehlen eines Elektrons auf dem benachbarten Liganden. Je nach Stärke der Hybridisierung, variiert das Verhältnis von  $\alpha$  und  $\beta$ . Der resonierende Teil des Valenzbandes lässt sich auf den  $\beta|3d^1\bar{L}\rangle$ -Anteil zurückführen.

Der zweite Bereich des in Abb. 6.6 gezeigten Valenzbandausschnittes liegt zwischen  $E_F$  und  $-4\text{eV}$ . Hier liegen die Ti  $3d$ -abgeleiteten Zustände, die folglich beim Durchstimmen der Photonenenergie durch die Ti  $L$ -Kante resonant überhöht werden. Dabei zeigen sich bereits in der Falschfarbenauftragung deutliche Unterschiede — insbesondere bei der relativen Intensität der verschiedenen auftretenden Strukturen — zwischen den beiden Heterostruktursystemen, was insofern bemerkenswert ist, weil es sich bei dem 2DES in beiden Fällen um dotiertes STO an der Grenzfläche der beiden Materialien handelt. So scheint spektrales Gewicht innerhalb der Energielücke, welches in LAO/STO auf Sauerstofffehlstellen-induzierte Ladungsträger zurückgeführt werden kann (siehe Abschnitt 6.1.2), in GAO/STO relativ zum Quasiteilchen-Signal der mobilen Ladungsträger am chemischen Potential deutlich stärker ausgeprägt zu sein. Dies könnte auf eine be-



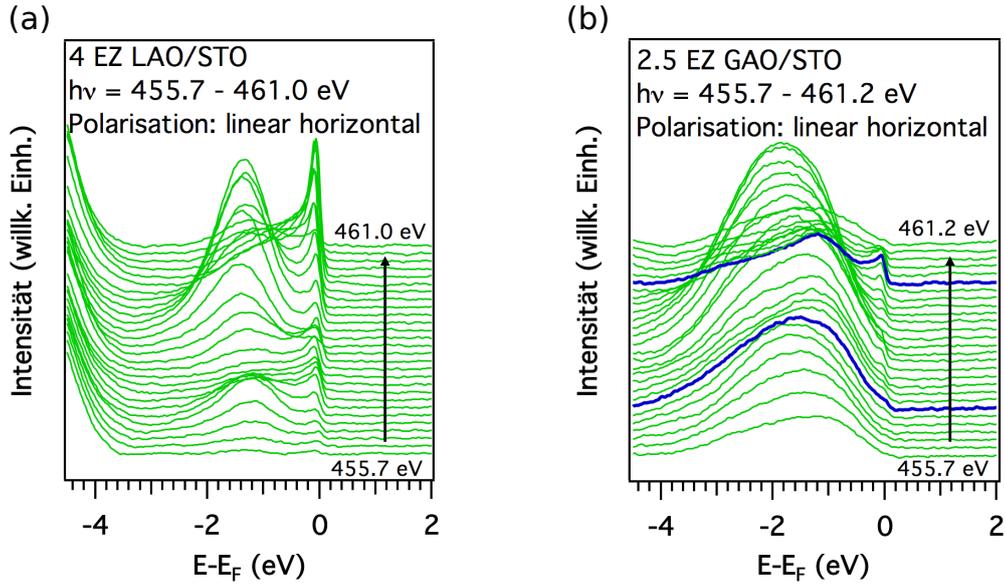
**Abbildung 6.7:** Modellierung der Valenzbandeinsatzkante in den ResPES-Spektren der GAO/STO-Probe mit einem 2.5EZ dicken GAO-Film, exemplarisch gezeigt für zwei Photonenenergien: (a) Hier kann die Valenzbandkante mittels eines einzelnen Gauß-Profiles angepasst werden. (b) Aufgrund des resonierenden Anteils der partiellen Ti 3d-Zustandsdichte wird für die Korrektur ein weiteres Gauß-Profil bei -5 eV benötigt.

sondere Bedeutung von Sauerstofffehlstellen in dieser Heterostruktur und auf einen anderen Mechanismus, welcher zur Entstehung des 2DES führt, hindeuten. Im folgenden Abschnitt liegt der Fokus auf der Auswertung und Analyse eben dieser Unterschiede.

### 6.2.1 Analyse der Signale innerhalb der Energielücke

Während das spektrale Gewicht innerhalb der Energielücke im Falle des LAO/STO deutlich von der Valenzbandeinsatzkante separiert ist (siehe auch Abb. 6.11), verhindert für GAO/STO eine Überlagerung beider Strukturen eine individuelle Analyse (siehe auch Abb. 6.9). Für eine gezielte Auswertung des Signals innerhalb der ersten 4 eV unterhalb der Fermi-Energie müssen die Spektren daher entsprechend korrigiert werden. Bedingt durch das anteilige Resonanzverhalten des Valenzbandes besitzt die Einsatzkante keine gleichbleibende spektrale Form über den gesamten Photonenenergiebereich. Dies ist am Beispiel von zwei Spektren in Abb. 6.7 gezeigt. Während in Abb. 6.7 (a) eine Anpassung eines Gauß-Profiles an die Valenzbandeinsatzkante ausreichend ist, muss der resonierende Anteil der partiellen Ti 3d-Zustandsdichte in Abb. 6.7 (b) mit einem weiteren Gauß-Profil bei einer Energie von -5 eV angepasst werden. Mithilfe dieses empirischen Modells lässt sich die Valenzbandkante für alle Photonenenergien mittels einer relativen Variation der Intensitäten der Gauß-Profile in Abhängigkeit von der Anregungsenergie modellieren. Somit können entsprechende Beiträge zum spektralen Gewicht in der Bandlücke korrigiert werden.

Abbildung 6.8 zeigt Photoemissionsspektren des Signals innerhalb der Bandlücke nach Korrektur der Beiträge zweiter Ordnung sowie Abzug eines inelastischen Untergrunds einer LAO/STO-Probe mit einer LAO-Dicke von 4EZ und einer GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.5EZ, jeweils normiert auf gleiche Messzeit. Für GAO/STO wurden zudem, entsprechend dem obigen Modell, die Beiträge der Valenzbandeinsatzkante



**Abbildung 6.8:** ResPES-Serie des Bereichs am chemischen Potential nach Korrektur der Beiträge zweiter Ordnung und Abzug eines inelastischen Untergrunds von (a) der LAO/STO-Probe mit einer LAO-Dicke von 4 EZ und (b) der GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.5 EZ, normiert jeweils auf gleiche Messzeit. Für GAO/STO wurden zudem die Beiträge der Valenzbandeinsatzkante abgezogen: In den Spektren zeigen sich neben deutlichen Unterschieden hinsichtlich des relativen Intensitätsverhältnisses der Signale am chemischen Potential und innerhalb der Energielücke zudem Änderungen der spektralen Linienform des Gewichts in der Energielücke in GAO/STO (siehe blau markierte Spektren).

abgezogen. Die Photonenergien wurden in dieser Serie in Schritten von  $\Delta h\nu = 0.2 \text{ eV}$  über den gesamten Bereich der Ti  $L$ -Kante variiert. Neben spektralem Gewicht innerhalb der Bandlücke tritt in beiden Fällen zusätzliches Gewicht am chemischen Potential auf, welches durch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion abgeschnitten ist. Hierbei zeigen sich signifikante Unterschiede hinsichtlich des relativen Verhältnisses der Intensitäten innerhalb der Bandlücke und dem Quasiteilchen-Signal am chemischen Potential zwischen beiden Heterostruktursystemen. Wie anhand der blau markierten Spektren in Abb 6.8 (b) zu erkennen ist, zeigt sich zudem für die GAO/STO-Probe eine deutliche Veränderung in der Linienform des spektralen Gewichts innerhalb der Energielücke mit einer Variation der Photonenergie. Im Gegensatz dazu bleibt das Signal in LAO/STO bei  $\approx -1.3 \text{ eV}$  in seiner spektralen Form unverändert. Dies könnte auf eine große Anzahl von Sauerstofffehlstellen und die Bildung unterschiedlicher Fehlstellencluster in GAO/STO hindeuten. Alternative Erklärungsansätze könnten zudem Sauerstofffehlstellen mit unterschiedlicher atomarer Koordination oder aber Korrelationseffekte sein. In letzterem Szenario würde ein Teil des spektralen Gewichts innerhalb der Energielücke vom unteren Hubbard-Band herrühren. Im Folgenden werden die in Abb. 6.8 dargestellten Spektren bzgl. dieser Unterschiede im Hinblick auf eine mögliche Erklärung für deren physikalischen Ursprungs im Detail untersucht. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf einer Modellierung der ge-

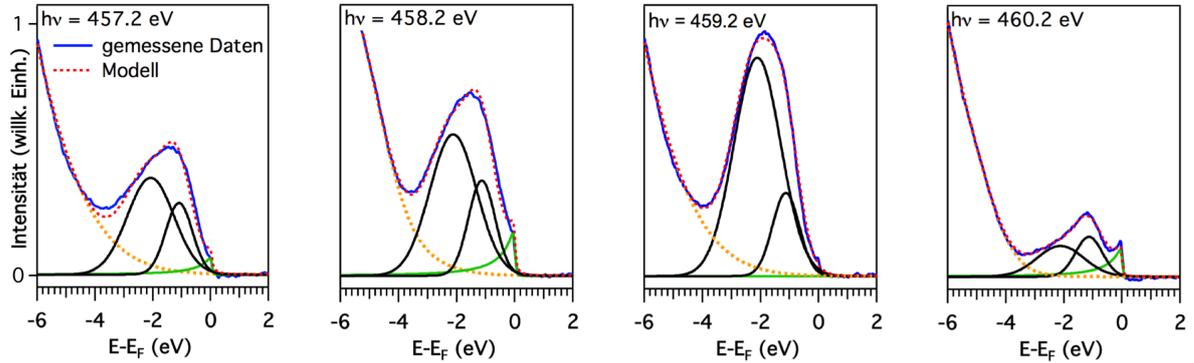
zeigten Struktur und einer Analyse der Einzelkomponenten.

Zunächst wird hierfür die minimale Anzahl an Gauß-Profilen bestimmt, welche über den gesamten Bereich der Photonenenergie hinweg die Spektren wiedergibt. Dies geschieht mit einer Modellierung, in welcher gleichzeitig alle Spektren der Serie angepasst und dabei die Parameter Halbwertsbreite und Energieposition relativ zum chemischen Potential der einzelnen Komponenten konstant gehalten und lediglich deren Intensität variiert wird. Aus diesem Datensatz werden die Resonanzkurven, sogenannte *Constant Initial State* (CIS)-Spektren, erzeugt, welche die Abhängigkeit der Intensität der einzelnen Beiträge von der verwendeten Photonenenergie widerspiegeln. Durch einen Vergleich dieser Resonanzkurven mit den jeweiligen XAS-Spektren sollen im folgenden Abschnitt nähere Informationen über den physikalischen Ursprung dieser Zustände gewonnen werden.

### Resonanzverhalten in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$

Wie bereits an den beiden in blau markierten Spektren in Abb. 6.8 (b) zu erkennen ist, lässt sich das Signal innerhalb der Bandlücke für GAO/STO nicht mit einer einzelnen Linie modellieren. Vielmehr besteht hier das spektrale Gewicht offenbar aus (mindestens) zwei Komponenten bei  $-1.2\text{ eV}$  und  $-2.1\text{ eV}$ , welche jeweils mit einem Gauß-Profil angepasst werden müssen. Zudem wird ein weiteres Gauß-Profil multipliziert mit einer Fermi-Dirac-Funktion benötigt, um das Quasiteilchen-Signal bei  $E_F$  zu modellieren. Des Weiteren werden Beiträge der Valenzbandeinsatzkante durch das beschriebene empirische Modell mitberücksichtigt. Dies ist in Abb. 6.9 für vier repräsentative Spektren für unterschiedliche Photonenenergien dargestellt und veranschaulicht die Zerlegung der GAO/STO-Spektren in drei unabhängige Einzelkomponenten. In den gezeigten Spektren ist der  $y$ -Achsenabschnitt der Spektren identisch skaliert und die unterschiedliche Intensität lediglich auf das Resonanzverhalten zurückzuführen.

Für eine genaue Analyse des Resonanzverhaltens der Einzelkomponenten wurden aus den integrierten Intensitäten der einzelnen Linien CIS-Kurven erstellt, welche in Abb. 6.10 gezeigt sind. Die CIS-Kurven wurden hier so skaliert, dass der Intensitätsverlauf in Abhängigkeit der Photonenenergie für alle Einzelsignale gut zu erkennen ist. Zudem sind für einen direkten Vergleich die Referenz-XAS-Spektren für tri- und tetravalente Ti-Ionen dargestellt. Während der Intensitätsverlauf der  $-2.1\text{ eV}$ -Komponente gut mit dem XAS-Spektrum des LTO übereinstimmt, kann das Resonanzverhalten des  $-1.2\text{ eV}$ -Signals keinem der beiden Spektren direkt zugeordnet werden. Hier zeigt sich über den Bereich der Ti  $L$ -Kante eine leichte Zunahme in der Intensität mit einem sehr schwachen Maximum an der  $\text{Ti}_{t_{2g}}^{4+}$ -Absorptionskante. Anschließend fällt die Intensität wieder mit zunehmender Photonenenergie. Zwar ist der Gesamtverlauf der Resonanz eher unspezifisch, jedoch scheint der breite Intensitätsverlauf dieser Komponente ebenso wie der Verlauf des Signals bei  $-2.1\text{ eV}$  eher dem  $\text{Ti}^{3+}$ -XAS-Spektrum zu folgen, was auf den gleichen physikalischen Ursprung beider Signale innerhalb der Energielücke hindeutet.



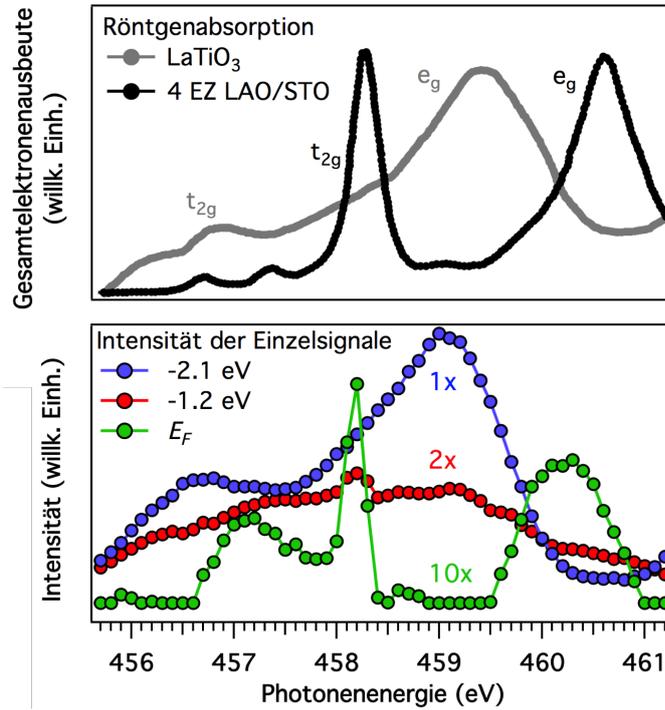
**Abbildung 6.9:** Modellierung der ResPES-Spektren der GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.5 EZ repräsentativ gezeigt für vier unterschiedliche Photonenenergien: Das Signal innerhalb der Energielücke wird durch zwei Gauß-Profile bei  $-1.2\text{ eV}$  und  $-2.1\text{ eV}$  modelliert. Zudem wird ein weiteres Gauß-Profil multipliziert mit der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion verwendet, um das spektrale Gewicht am chemischen Potential zu modellieren.

Für die Resonanz des Quasiteilchen-Signals lassen sich trotz der sehr schwachen Gesamtintensität drei Bereiche identifizieren. So lässt sich hier ebenfalls — allerdings deutlich ausgeprägter — ein Maximum an der  $\text{Ti}_{t_{2g}}^{4+}$ -Absorptionskante erkennen. Daneben zeigen sich zwei weitere, breite Strukturen bei Energien von  $\approx 457.2\text{ eV}$  und  $\approx 460.2\text{ eV}$ . Insgesamt ist die Resonanz des Quasiteilchen-Signals um  $1\text{ eV}$  zum Intensitätsverlauf des Signals in der Energielücke zu höheren Photonenenergien verschoben und folgt eher dem XAS-Spektrum des tetravalenten Titans.

### Resonanzverhalten in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$

Für einen direkten Vergleich der CIS-Kurven der beiden Systeme wird eine analoge Modellierung des Quasiteilchens und dem spektralen Gewicht in der Energielücke für LAO/STO durchgeführt. Repräsentative ResPES-Spektren für vier verschiedene Photonenenergien sind in Abb. 6.11 gezeigt. Im Gegensatz zu GAO/STO zeigt sich hier, dass für LAO/STO das spektrale Gewicht innerhalb der Energielücke mit einem einzigen Gauß-Profil angepasst werden kann. Neben diesem Signal tritt zudem ein intensives Quasiteilchen-Signal bei  $E_F$  auf.

Angemerkt sei hier, dass das Signal am chemischen Potential nicht mit einem einzigen Gauß-Profil modelliert werden kann. Für ein akkurates Modell der Linienform wird ein zweites Gauß-Profil bei  $-0.8\text{ eV}$  unterhalb von  $E_F$  angenommen, welches ein Anzeichen für mehrere Quantentrogzustände oder aber ein Resultat polaronischer Wechselwirkung der Elektronen sein könnte (siehe grüner Pfeil in Abb. 6.11) [192]. Für eine Auswertung des Resonanzverhaltens wird die so erzeugte Linienform aus der Superposition der beiden Gauß-Profile, abgeschnitten am chemischen Potential durch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion, konstant gehalten und lediglich ihre Gesamtintensität variiert. Die extrahierten CIS-Kurven für LAO/STO sind in Abb. 6.12 gezeigt. Hierbei stimmt das

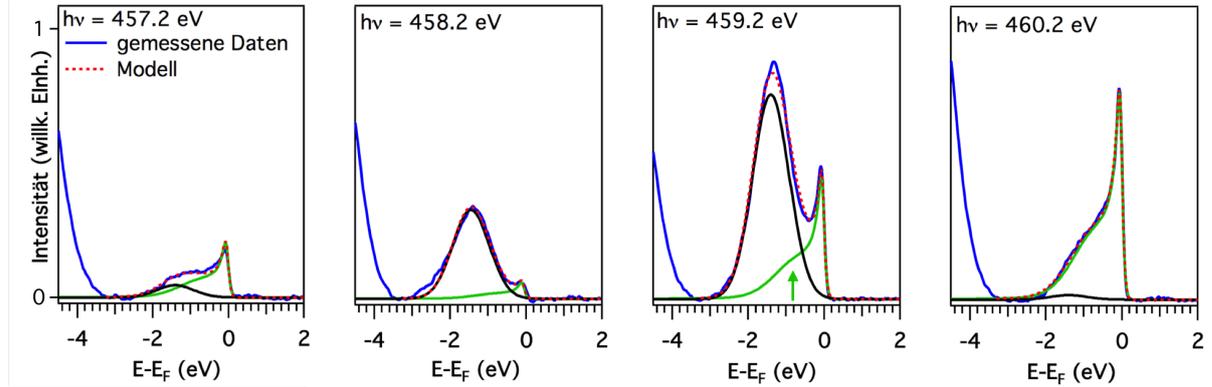


**Abbildung 6.10:** CIS-Kurven der drei Einzelkomponenten in GAO/STO. Zudem sind für einen direkten Vergleich die XAS-Spektren für tri- und tetravalentes Titan dargestellt. Die LTO-Referenz wurde Ref. [134] entnommen: Während der Intensitätsverlauf der  $-2.1\text{ eV}$  Komponente dem LTO-XAS-Spektrum folgt, kann das eher unspezifische Resonanzverhalten des  $-1.2\text{ eV}$  Signals keinem der beiden Spektren direkt zugeordnet werden. Allerdings scheint der breite Intensitätsverlauf dieser Komponente ebenso wie der Verlauf des Signals bei  $-2.1\text{ eV}$  eher dem  $\text{Ti}^{3+}$ -XAS-Spektrum zu folgen. Trotz der geringen Intensität lassen sich für das Quasiteilchen-Signal am chemischen Potential ein Intensitätsmaximum bei der  $\text{Ti}_{t_{2g}}^{4+}$ -Absorptionskante sowie zwei breite Strukturen bei Energien von  $\approx 457.2\text{ eV}$  und  $\approx 460.2\text{ eV}$  erkennen, wodurch das Resonanzverhalten eher dem XAS-Spektrum des tetravalenten Titans folgt.

Resonanzverhalten der  $-1.3\text{ eV}$ -Struktur analog zum Signal bei  $-2.1\text{ eV}$  in GAO/STO sehr gut mit dem  $\text{Ti}^{3+}$ -XAS-Spektrum überein. Ebenso zeigt das Quasiteilchen-Signal ein mit GAO/STO-vergleichbares Verhalten mit Maxima bei  $457.2\text{ eV}$  und  $460.2\text{ eV}$  sowie am  $\text{Ti}_{t_{2g}}^{4+}$ -Absorptionsmaximum.

## 6.2.2 Diskussion und Vergleich der $k$ -integrierten-ResPES-Messungen

Trotz signifikanter Unterschiede hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse, zeigen sowohl das Quasiteilchen-Signal am chemischen Potential als auch das spektrale Gewicht innerhalb der Energielücke beider Heterostruktursysteme ein vergleichbares Resonanzverhalten. In der folgenden Diskussion des Ursprungs der Ti  $3d$ -artigen Zustände ist aufgrund des eher unspezifischen Intensitätsverlaufs die Struktur bei  $-1.2\text{ eV}$  für GAO/STO



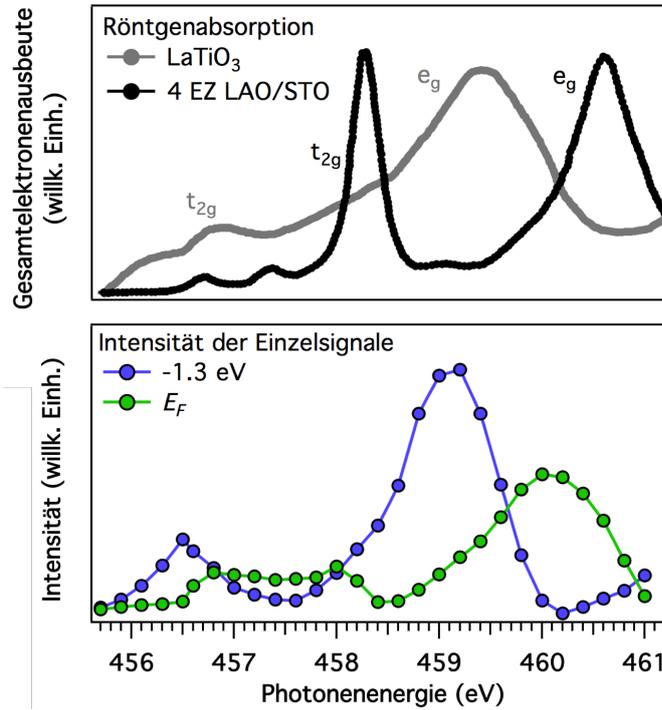
**Abbildung 6.11:** Modellierung der ResPES-Spektren der LAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 4 EZ analog zum Vorgehen bei GAO/STO, repräsentativ gezeigt für vier unterschiedliche Photonenenergien: Das Signal innerhalb der Energielücke kann durch ein Gauß-Profil bei  $-1.3\text{ eV}$  angepasst werden. Zudem wird ein weiteres Gauß-Profil, multipliziert mit der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion, verwendet, um das Quasiteilchen-Signal am chemischen Potential zu simulieren. Für eine akkurate Modellierung der Linienform des Gewichts am Fermi-niveau wird ein zweites Gauß-Profil bei  $-0.8\text{ eV}$  verwendet (siehe grüner Pfeil). Für eine Auswertung des Resonanzverhaltens wird die Linienform aus der Superposition der beiden Gauß-Profile konstant gehalten und lediglich die Gesamtintensität variiert.

zunächst ausgenommen und wird in einem separaten Abschnitt behandelt.

### Ursprung der Ti $3d$ -artigen Zustände

Die Tatsache, dass das Maximum der Resonanz des Quasiteilchens und des  $-1.3\text{ eV}$  bzw.  $-2.1\text{ eV}$ -Signals bei unterschiedlichen Photonenenergien liegen, erlaubt die Schlussfolgerung, dass beide Signale zwar Ti  $3d$ -artigen Charakter besitzen, aber unterschiedlichen elektronischen Zuständen zugeordnet werden müssen. Vergleicht man die CIS-Kurven mit den XAS-Spektren, so zeigt sich, dass beide Signale innerhalb der Energielücke (bei  $-1.3\text{ eV}$  für LAO/STO und  $-2.1\text{ eV}$  für GAO/STO) sehr gut mit dem Verlauf des  $\text{Ti}^{3+}$ -XAS-Spektrums übereinstimmen. Da eine  $3d^1$ -Konfiguration des Ions als Grundlage für eine resonante Verstärkung entscheidend ist und demnach nur das Signal von  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen resonant überhört werden kann folgt diese Beobachtung den Erwartungen. Die maximale, resonante Verstärkung des spektralen Gewichts am chemischen Potential hingegen liegt bei  $\approx 1\text{ eV}$  höheren Photonenenergien und stimmt somit mit früheren Messungen an LAO/STO-Heterostrukturen überein [64].

In den hier gezeigten Messungen an LAO/STO tritt im Gegensatz zu GAO/STO spektrales Gewicht innerhalb der Bandlücke nur nach erfolgter Ozonbehandlung auf (siehe Abb. 6.5 in Abschnitt 6.1.2). Daher liegt die Vermutung nahe, dass Sauerstofffehlstellen durch das Heizen der Probe induziert werden, was so zur Ausbildung *lokalisierter* Zustände mit einer  $d^1$ -Konfiguration führt [174]. Gestützt wird dieses Szenario zum einen durch Bandstrukturechnungen auf Basis der DFT, welche in Abhängigkeit der Sauerstofffehlstellenkonzentration und -konfiguration vergleichbare Strukturen in einem



**Abbildung 6.12:** CIS-Kurven der beiden Signale in LAO/STO. Für einen direkten Vergleich sind analog zu Abb. 6.10 die XAS-Spektren für tri- und tetravalentes Titan dargestellt: Der Intensitätsverlauf der  $-1.3\text{ eV}$  Komponente folgt, vergleichbar mit der  $-2.1\text{ eV}$  Komponente des GAO/STO, dem LTO-XAS-Spektrum. Das Quasiteilchen-Signal am chemischen Potential zeigt ebenfalls ein mit GAO/STO vergleichbares Resonanzverhalten, mit einem schwachen Intensitätsmaximum bei der  $\text{Ti}_{t_{2g}}^{4+}$ -Resonanz sowie zwei breiten Strukturen bei Energien von  $\approx 457.2\text{ eV}$  und  $\approx 460.2\text{ eV}$ .

Energiebereich von  $-1$  bis  $-2\text{ eV}$  in der Zustandsdichte zeigen [92, 177]. Zum anderen zeigen neue ResPES-Messungen an LAO/STO (001) und (111) Heterostrukturen sowie der reinen STO-Oberfläche ein strahlungsinduziertes Signal im Spektrum bei  $\approx -1.3\text{ eV}$ , welches sich durch einen erhöhten Sauerstoffdruck an der Probenoberfläche vollständig unterdrücken lässt und daher auf Sauerstofffehlstellen im STO zurückgeführt werden kann [193–196]. Auf Basis dieser Resultate und aufgrund des vergleichbaren Resonanzverhaltens und der energetischen Position innerhalb der Energielücke (bei  $-1.3\text{ eV}$  für LAO/STO und  $-2.1\text{ eV}$  für GAO/STO) ist daher die Vermutung naheliegend, dass bei beiden Strukturen lokalisierten Ti  $3d$ -Zuständen, induziert durch Sauerstofffehlstellen, zugeschrieben werden können.

Neben der relativ zum spektralen Gewicht innerhalb der Energielücke um  $\approx 1\text{ eV}$  zu höheren Photonenenergien verschobenen Resonanz des Quasiteilchen-Signals zeigt sich in beiden Heterostrukturen eine resonante Verstärkung des Signals am chemischen Potential auch am  $3d_{t_{2g}}^0$ -Absorptionsmaximum. Diese Beobachtungen sind vergleichbar mit der Resonanz des Valenzbandes und können ebenfalls im Rahmen eines Zusammenspiels zweier Zustände — im Fall des Quasiteilchen-Signals eines intrinsischen  $3d^0$ -Terms sowie

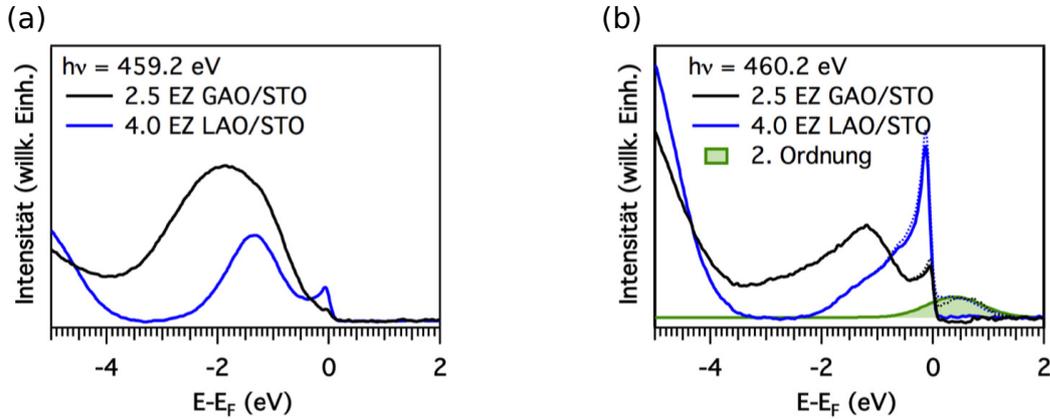
eines  $3d^1$ -Dotierungsterms — erklärt werden, wobei letzterer auf das 2DES zurückgeführt werden kann. Hieraus ergibt sich ein entsprechender Zustand vom Typ  $\alpha|d^0\rangle + \beta|d^1\rangle$ . Der Dotierungsterm ist in diesem Fall für die Ti  $3d$ -Resonanz des Quasiteilchens am chemischen Potential verantwortlich, wohingegen der  $|d^0\rangle$ -Term die Resonanzenergie dieses Zustands am  $\text{Ti}^{4+}$ -Absorptionsmaximum festlegt.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass ein Beitrag strahlungsinduzierter Sauerstofffehlstellen im STO in den hier präsentierten Daten nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. Da die Resultate von Gabel *et al.* an LAO/STO allerdings ein simultanes Anwachsen der Signale bei  $-1.3\text{ eV}$  und des spektralen Gewichts des Quasiteilchens durch die strahlungsinduzierte Erzeugung von Sauerstofffehlstellen zeigen, würde dies hier lediglich die Gesamtintensität beeinflussen, nicht aber das relative Verhältnis der einzelnen Strukturen [193]. Da zudem die experimentellen Bedingungen wie Bestrahlungsdauer oder auch die Proben-temperatur und vorangegangene Oberflächenbehandlung für beide Proben-systeme identisch waren, eignet sich der präsentierte Datensatz für einen quantitativen und qualitativen Vergleich der beiden Heterostruktursysteme.

### Korrelation mit der Ladungsträgerkonzentration aus Transportmessungen

Während die verschiedenen Strukturen in beide Heterostruktursystemen ein ähnliches Resonanzverhalten zeigen, lassen sich signifikante Unterschiede hinsichtlich der relativen Intensitäten der einzelnen Komponenten erkennen. Für einen direkten Vergleich sind in Abb. 6.13 die ResPES-Spektren der beiden Proben gezeigt, gemessen (a) an der Resonanz des Defektzustands bei  $-1.3$  bzw.  $-2.1\text{ eV}$  ( $h\nu = 459.2\text{ eV}$ ) und (b) an der Resonanz des Quasiteilchen-Signals ( $h\nu = 460.2\text{ eV}$ ). Hierbei sind die Spektren auf das Signal der Anregung des Ti  $2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus durch die zweite Ordnung normiert. Betrachtet man zunächst Abb. 6.13 (a), so zeigt sich ein deutlicher Intensitätsunterschied zwischen den beiden Strukturen bei  $-1.3\text{ eV}$  (LAO/STO) und  $-2.1\text{ eV}$  (GAO/STO). Wie bereits beschrieben, lassen sich diese Signale auf lokalisierte Ti  $3d$ -Zustände zurückführen, welche durch Sauerstofffehlstellen im STO erzeugt werden. Die signifikant höhere Intensität für GAO/STO deutet somit auf eine größere Anzahl an Sauerstofffehlstellen in dieser Heterostruktur hin. Diese Beobachtung stimmt mit bisherigen Resultaten überein, welche die besondere Bedeutung von Sauerstofffehlstellen in GAO/STO zur Entstehung des 2DES belegen. So zeigen beispielsweise GAO/STO-Proben, welche einer zu LAO/STO äquivalenten Sauerstoffnachbehandlung unterzogen wurden, isolierendes Verhalten. Auf Basis dieser Erkenntnisse führen Chen *et al.* den Ursprung des 2DES in GAO/STO auf Sauerstofffehlstellen zurück, welche als Folge einer Redox-Reaktion an der Grenzfläche während des Filmwachstums entstehen [10].

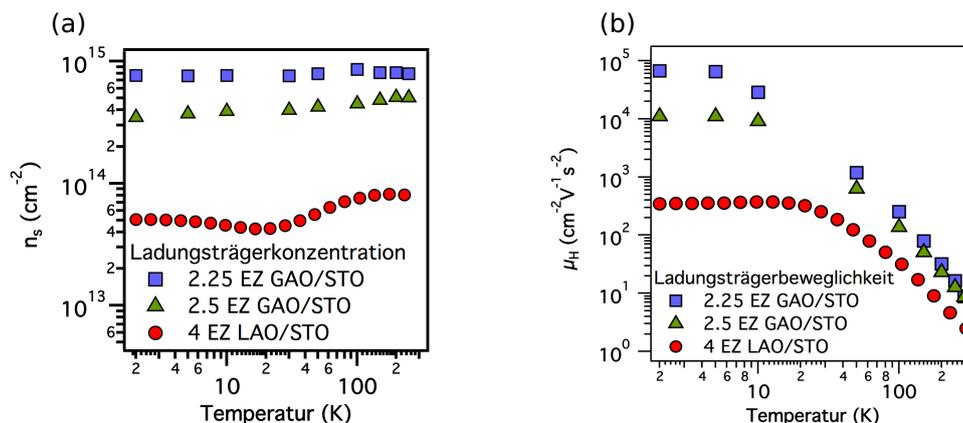
Das spektrale Gewicht am chemischen Potential wird den mobilen Ladungsträgern des 2DES zugeschrieben. Über den gesamten Bereich der Ti  $L$ -Kante liegt hier die Intensität für LAO/STO deutlich oberhalb der von GAO/STO und übersteigt diese an der Resonanz bei  $h\nu = 460.2\text{ eV}$  um fast das Dreifache [siehe Abb. 6.13 (b)]. Dies ist umso überraschender, als die Ladungsträgerkonzentration in GAO/STO deut-



**Abbildung 6.13:** ResPES-Spektren von LAO/STO mit einer Schichtdicke von 4EZ und GAO/STO mit einem 2.5EZ dicken GAO-Film, gemessen (a) an der Resonanz des Defektzustands in der Energielücke und (b) der Resonanz des Quasiteilchen-Signals. Die Spektren sind normiert auf die Intensität der Anregung zweiter Ordnung. Anschließend wurde die Anregung zweiter Ordnung aus den Spektren korrigiert. In (b) sind zudem die unkorrigierten Spektren als gepunktete Linien eingezeichnet.

lich über der in LAO/STO liegt. So liefern Hall-Messungen an der hier untersuchten GAO/STO-Probe mit einem 2.5EZ dicken GAO-Film eine Ladungsträgerkonzentration bei 10K von  $n_s = (4.5 \pm 1.0) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  im Vergleich zu  $n_s = (4.2 \pm 1.0) \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  für die LAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 4EZ, was einen Widerspruch zu den diskutierten spektroskopischen Beobachtungen darstellt. Ein entsprechender Vergleich der temperaturabhängigen Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten einer LAO/STO-Probe mit einem 4EZ dicken LAO-Film und einer GAO/STO-Probe mit einer GAO-Dicke von 2.5EZ sowie einer weiteren GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.25EZ ist zur Veranschaulichung in Abb. 6.14 zu sehen. Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz könnte in Korrelationseffekten liegen. Ausgehend von der Hypothese, dass alle Ladungsträger des 2DES in der ersten STO-Lage lokalisiert sind, würde eine Ladungsträgerkonzentration von  $\approx 6.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  ein Ti 3d-Elektron pro Einheitszelle bedeuten. Dies würde, unter der Annahme, dass lediglich ein Orbital pro Ti-Gitterplatz besetzt ist, halber Bandfüllung entsprechen. Folglich könnte das 2DES in GAO/STO nahe an einem bandfüllungsinduzierten Metall-Isolator-Übergang liegen und dadurch ein Teil des spektralen Gewichts aufgrund der kurzreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung in einen inkohärenten Anteil verschoben sein.

Ein alternativer Erklärungsansatz für die beobachteten Unterschiede hinsichtlich der Quasiteilchen-Intensität besteht in Matrixelementeffekten. In der hier verwendeten Messgeometrie wird im reziproken Raum über einen entlang  $k_y$  zwei BZ langen Streifen — die Breite entlang  $k_x$  ist dabei durch die Breite des Analysatorspaltes gegeben — integriert und die Intensität als Funktion der kinetischen Energie aufgetragen. Aufgrund von Matrixelementeffekten wie in Kap. 2.3.2 beschrieben kann die Intensität in den verschiedenen BZ verschieden stark ausgeprägt sein. Beispielsweise spielen hier sowohl der Grundzu-



**Abbildung 6.14:** Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit einer LAO/STO-Probe mit einem 4EZ dicken LAO-Film sowie einer GAO/STO-Probe mit einer GAO-Dicke von 2.5 EZ. Zudem ist eine weitere GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.25 EZ eingezeichnet.

stand als auch die atomare Koordination des emittierenden Atoms eine entscheidende Rolle. Somit könnten diese Effekte für GAO/STO und LAO/STO unterschiedlich ausgeprägt sein, was bei einer Integration über die verschiedenen BZs so zu einer unterschiedlichen Gesamtintensität führen würde. Näheren Aufschluss über diesen Sachverhalt liefern im späteren Verlauf dieses Kapitels die durchgeführten, winkelaufgelösten Messungen.

### Mögliche Interpretationen des zweiten Defektzustands

Da das Resonanzverhalten der  $-1.2\text{eV}$ -Komponente in GAO/STO einen breiten, eher unspezifischen Verlauf zeigt, wurde diese Struktur bislang nicht diskutiert. Im Rahmen der verschiedenen, oben diskutierten Szenarien lassen sich mögliche Ursachen für dieses Signal finden. So liefern wieder Korrelationseffekte einen möglichen Ansatzpunkt. In diesem Fall könnte es sich um den Anteil spektralen Gewichts handeln, welcher vom chemischen Potential hin zu höherer Bindungsenergie verschoben ist. Um dies zu verifizieren, sind allerdings weitere, detaillierte Messungen beispielsweise an unterschiedlich stark dotierten GAO/STO-Proben nötig. Eine alternative Erklärung könnte in der Anzahl an Sauerstofffehlstellen in GAO/STO begründet sein. So zeigen Rechnungen mittels DFT die Ausbildung einer Vielzahl unterschiedlicher, lokalisierter Defektzustände in einem Bereich von  $-1$  bis  $-2\text{eV}$  aufgrund von unterschiedlichen Fehlstellen-Clustern bei hohen Sauerstofffehlstellenkonzentrationen [177].

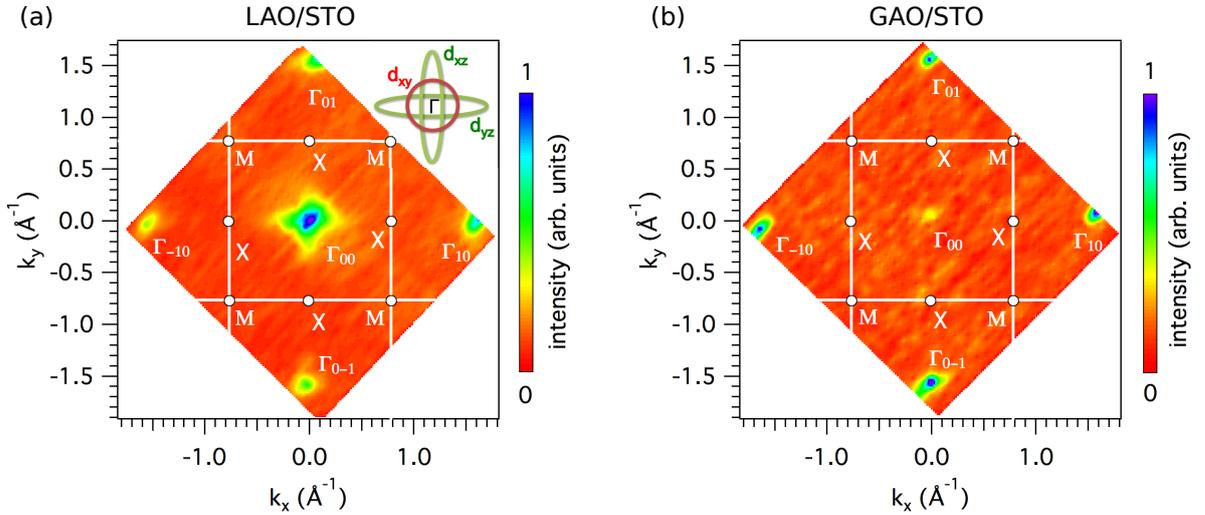
### Neuere Messungen

Eine detaillierte Studie der Abhängigkeit der spektralen Intensität des Ti  $3d$ -Gewichts in GAO/STO von der Sauerstofffehlstellenkonzentration von Schütz *et al.* deutet allerdings auf einen anderen möglichen Erklärungsansatz für den Ursprung der beiden Signale in-

nerhalb der Energielücke hin [182]. Während sich in ResPES-Messungen das Signal bei höherer Bindungsenergie durch einen erhöhten Sauerstoffdruck an der Probenoberfläche vollständig unterdrücken läßt, kann die Intensität der -1.2 eV-Struktur lediglich reduziert werden. Dies wird auf die bei niedrigen Temperaturen stark reduzierte Sauerstoffdiffusionsrate im STO-Substrat zurückgeführt [197] und als ein Anzeichen für zwei räumlich unterschiedlich verteilte Sauerstofffehlstellenarten interpretiert. Da sich der Zustand bei -2.1 eV vollständig unterdrücken läßt, scheint dieser im Rahmen dieser Interpretation in einem grenzflächennahen Bereich lokalisiert zu sein, wohingegen der zweite Zustand in vertikaler Richtung räumlich weiter ausgedehnt ist. Eine Erklärung der unterschiedlichen Bindungsenergien liefert eine Betrachtung der unterschiedlichen lokalen Symmetrie an der Grenzfläche und im Volumen des Materials. Betrachtet man hier die räumliche Koordination um eine Sauerstofffehlstelle, so werden die Unterschiede zwischen LAO/STO und GAO/STO deutlich. Während sich für LAO/STO die lokale Koordination einer Sauerstofffehlstelle zwischen Grenzfläche und Volumen nur marginal ändert (zwei  $\text{La}^{3+}$ - und zwei  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen an der Grenzfläche im Gegensatz zu vier  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen im Volumen), zeigen sich für GAO/STO signifikante Unterschiede zwischen Grenzfläche und Volumen. So ist eine Sauerstofffehlstelle in der ersten  $\text{TiO}_2$ -Lage des Substrats aufgrund der Spinell-Struktur des GAO von zwei  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen sowie zwei  $\text{O}^{2-}$ -Ionen umgeben. Hinzu kommt noch ein  $\text{Al}^{3+}$ -Ion für jede zweite Sauerstofffehlstelle. Dies könnte zu einer Absenkung der Energie eines Defektzustands an der Grenzfläche gegenüber der im Volumen des STO führen. Entsprechend müsste der Zustand bei -2.1 eV an der Grenzfläche lokalisiert sein, was mit der Beobachtung der Sauerstoff-Experimente übereinstimmt. Schütz *et al.* konnten dies darüber hinaus mittels winkelabhängiger Photoemission direkt spektroskopisch erhärten [182].

### 6.3 $k$ -aufgelöste Photoemission der vergrabenen Bandstruktur

Durch die Verwendung weicher Röntgenstrahlung kann mit ResPES auch die impuls-aufgelöste elektronische Struktur an der Grenzfläche der beiden Materialien vermessen werden. Dadurch ist es möglich, einen tieferen Einblick in die Bandstruktur der beiden Systeme zu erhalten. Im Folgenden werden daher zunächst die Fermi-Flächen einer LAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 4 EZ und einer GAO/STO-Probe mit einem 2.25 EZ dicken GAO-Film, gemessen mit unpolarisiertem Licht und einer Photonenenergie von 460.2 eV, analysiert. Die daraus erhaltenen Resultate werden nachfolgend im Hinblick auf Matrixelementeffekte und Symmetrieüberlegungen diskutiert. Abschließend soll mittels Verwendung von linear-polarisiertem Licht der Beitrag der einzelnen Bänder zur Fermi-Fläche am Beispiel einer GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.5 EZ untersucht werden.

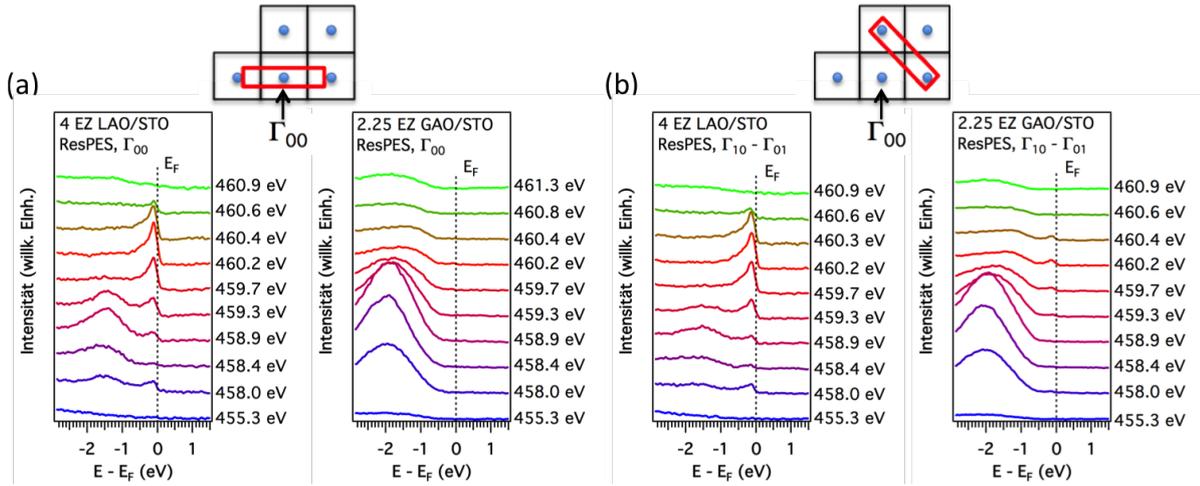


**Abbildung 6.15:** Fermi-Fläche der (a) LAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 4 EZ und (b) der GAO/STO-Probe mit einem 2.25 EZ dicken GAO-Film, gemessen mit unpolarisiertem Licht und einer Photonenenergie von 460.2 eV. Für diese Darstellung wurden für jeden  $k$ -Punkt die Energieverteilungskurve im Bereich von  $\pm 0.10$  eV um  $E_F$  integriert.

### 6.3.1 Die Fermi-Flächen von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$

Abbildung 6.15 zeigt die Fermi-Fläche der LAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 4 EZ. Für diese Darstellung wurden für jeden  $k$ -Punkt die Energieverteilungskurven im Bereich von  $\pm 0.10$  eV um  $E_F$  integriert. Dabei zeigt sich eine hohe, isotrop verteilte Intensität, zentriert um den  $\Gamma$ -Punkt der ersten BZ. Dieser sind zwei deutlich in ihrer Intensität reduzierte Beiträge überlagert, welche in Richtung der X-Punkte elongiert sind und im  $\Gamma$ -Punkt senkrecht aufeinander stehen. Während diese an Zigarren erinnernden Strukturen am  $\Gamma$ -Punkt der ersten BZ ( $\Gamma_{00}$ ) klar zu erkennen sind, ist ihre Intensität in den nächsthöheren BZs deutlich schwächer ausgeprägt, was auf Matrixelementeffekte zurückgeführt werden kann. Ebenso zeigt sich, vergleichbar mit früheren Messungen an LAO/STO sowie der reinen STO-Oberfläche, kein spektrales Gewicht an den X- und M-Punkten am BZ-Rand [64, 88, 196]. Durch einen Vergleich mit den Daten von Berner *et al.* sowie mit der mittels DFT berechneten theoretischen Fermi-Fläche können die gemessenen Strukturen den verschiedenen beteiligten Bändern zugeordnet werden [64]. Diese Zuordnung ist in Abb. 6.15 (a) schematisch eingezeichnet. So kann die isotrope Intensitätsverteilung um den  $\Gamma$ -Punkt dem leichten Ti  $3d_{xy}$ -Band zugeschrieben werden, wohingegen die beiden zigarrenförmigen Strukturen den schweren Ti  $3d_{xz/yz}$ -Bändern zuzuordnen sind.

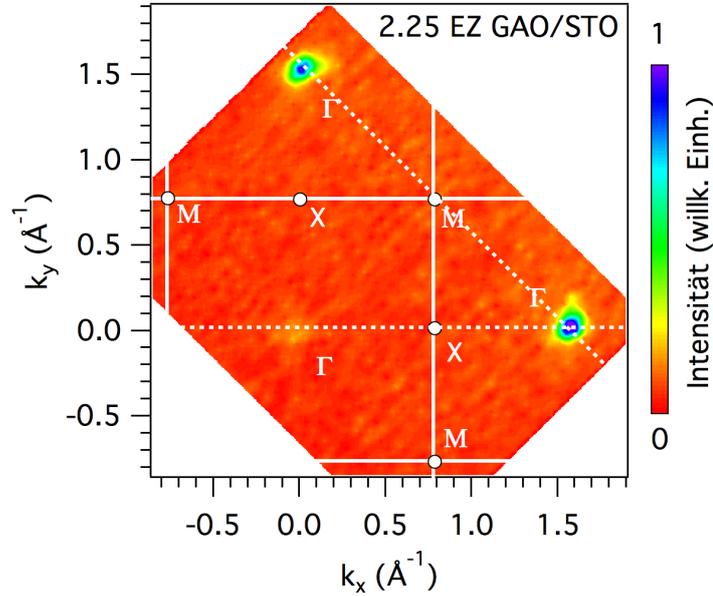
Die Fermi-Fläche der GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.25 EZ ist in Abb. 6.15 (b) dargestellt. Im Gegensatz zur LAO/STO-Probe zeigt sich hier nahezu keine Intensität bei  $\Gamma_{00}$ . Betrachtet man die  $\Gamma$ -Punkte in den nächsthöheren BZ, so lässt



**Abbildung 6.16:** ResPES-Serien der LAO/STO-Probe mit einer LAO-Schichtdicke von 4EZ und der GAO/STO-Probe mit einem 2.25EZ dicken GAO-Film, integriert entlang unterschiedlicher  $\mathbf{k}$ -Raum Orientierungen: (a) Spektren integriert entlang  $X-\Gamma_{00}-X$ . Hierbei zeigt sich aufgrund der unterdrückten Intensität bei  $\Gamma_{00}$  für GAO/STO nur ein sehr schwaches Quasiteilchen-Signal am chemischen Potential. (b) Spektren gemessen entlang  $\Gamma_{10}-M-\Gamma_{01}$ . Dabei zeigt sich klar im Vergleich zur Messung entlang  $X-\Gamma_{00}-X$  das veränderte Intensitätsverhältnis zwischen dem Quasiteilchen-Signal und dem spektralen Gewicht bei  $-1.3\text{ eV}$  für LAO/STO und  $-2.1\text{ eV}$  für GAO/STO.

sich auch hier eine isotrope Intensitätsverteilung zentriert um die Mitte der BZ, sowie dieser Intensität überlagert, zwei schwache, zigarrenförmige Strukturen beobachten. Ebenso ist, vergleichbar mit LAO/STO, keine Intensität an den M- und X-Punkten zu beobachten.

Die reduzierte Intensität am  $\Gamma_{00}$ -Punkt liefert eine mögliche Erklärung für die reduzierte Intensität am chemischen Potential in den  $\mathbf{k}$ -integrierten Messungen an GAO/STO im Vergleich zu LAO/STO trotz gegenteiliger Beobachtungen in Transportmessungen. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt angedeutet, wurden die in Abb. 6.8 gezeigten Spektren entlang  $\Gamma_{00}-X-\Gamma_{01}$  gemessen, was somit einer Integration über zwei  $\Gamma$ -Punkte entspricht. Wie anhand der Fermi-Flächen in Abb. 6.15 zu erkennen ist, zeigt sich am  $\Gamma_{00}$ -Punkt für LAO/STO eine hohe Intensität am chemischen Potential, wohingegen diese im Falle von GAO/STO unterdrückt ist. Zur Veranschaulichung dieses Effekts auf die  $\mathbf{k}$ -integrierten Messungen sind in Abb. 6.16 (a) und (b) ResPES-Spektren entlang  $X-\Gamma_{00}-X$  und  $\Gamma_{10}-M-\Gamma_{01}$  der LAO/STO-Probe mit einem 4EZ dicken LAO-Film und der GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.25EZ gezeigt. Zudem sind die entsprechenden Bereiche des  $\mathbf{k}$ -Raums, über welche integriert wurde, schematisch dargestellt. Für LAO/STO lässt sich entlang  $X-\Gamma_{00}-X$  sowohl der Defektzustand bei  $-1.3\text{ eV}$ , induziert durch die Oberflächenbehandlung, sowie spektrales Gewicht am chemischen Potential beobachten. Im Gegensatz dazu erscheint für GAO/STO ein nur sehr schwaches Quasiteilchen-Signal. Wird nun über die gleiche Fläche im  $\mathbf{k}$ -Raum integriert, aber entlang  $\Gamma_{10}-M-\Gamma_{01}$  gemessen (z.B. durch eine Rotation der Probe unter dem

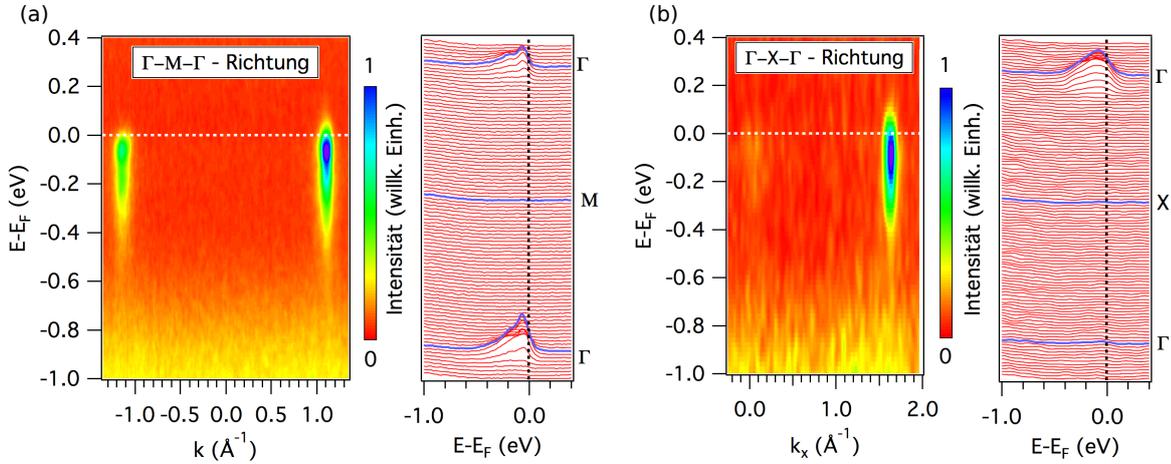


**Abbildung 6.17:** Hochauflösende Fermi-Fläche der GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.25 EZ, gemessen mit unpolarisiertem Licht und einer Photonenenergie von 460.2 eV. Es zeigt sich eine isotrope Intensitätsverteilung an den  $\Gamma$ -Punkten der höheren BZ, welcher schwere Bänder mit schwacher aber endlicher Intensität, elongiert in Richtung der X-Punkte, überlagert sind.

Analysatorspalt um  $45^\circ$  um die Oberflächennormale), führt dies zu einer Veränderung des relativen Verhältnisses zwischen dem nicht-dispergierenden spektralen Gewicht innerhalb der Bandlücke und dem Quasiteilchen-Signal am chemischen Potential. So lässt sich an LAO/STO klar das veränderte Verhältnis der beiden resonierenden Strukturen in Abb. 6.16 nachvollziehen. Da im Falle von GAO/STO an den beiden  $\Gamma$ -Punkten in den nächsthöheren BZs ( $\Gamma_{10}$  und  $\Gamma_{01}$ ) im Gegensatz zu  $\Gamma_{00}$  eine endliche Intensität zu beobachten ist [siehe Abb. 6.15 (b)], zeigt sich entlang dieser Orientierung auch für dieses System deutliches spektrales Gewicht am chemischen Potential, was somit die Diskrepanz im relativen Verhältnis von Quasiteilchen-Signal und dem spektralen Gewicht in der Energielücke der vorangegangenen ResPES-Messungen zumindest teilweise erklärt.

### 6.3.2 Winkelaufgelöste Photoemission an $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>

Zur genaueren Analyse des 2DES in GAO/STO und im Hinblick auf die eben beschriebenen Unterschiede zu LAO/STO wurden winkelaufgelöste Messungen an der GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.25 EZ mit hoher Auflösung unter Verwendung von unpolarisiertem Licht durchgeführt. Die resultierende Fermi-Fläche ist in Abb. 6.17 zu sehen. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben, zeigt sich eine hohe, im wesentlichen isotrop-verteilte Intensität um  $\Gamma_{10}$  und  $\Gamma_{01}$ . Zudem ist dieser Intensität ein schwaches aber endliches Signal zigarrenförmiger Bänder überlagert, welche in Richtung



**Abbildung 6.18:**  $E(\mathbf{k})$ -Intensitätsverteilungsgraphen und die dazugehörigen Energieverteilungskurven der GAO/STO-Probe mit einer GAO-Dicke von 2.25 EZ gemessen entlang (a) der  $\Gamma - M - \Gamma$ -Richtung sowie (b)  $\Gamma - X - \Gamma$ -Richtung. Die Daten wurden bei einer Photonenenergie von 460.2 eV mit unpolarisiertem Licht gemessen.

der X-Punkte zeigen. Ebenso zeigt sich auch bei der Messung mit hoher Auflösung nur sehr geringes spektrales Gewicht bei Normalemission ( $\Gamma_{00}$ ), welches aufgrund der geringen Intensität keinen spezifischen Bändern zugeordnet werden kann.  $E(\mathbf{k})$ -Intensitätsverteilungsgraphen und die dazugehörigen Energieverteilungskurven (*energy distribution curve*, EDC) entlang der beiden Hochsymmetrierichtungen  $\Gamma_{01} - M - \Gamma_{10}$  und  $\Gamma_{00} - X - \Gamma_{10}$  sind in Abb. 6.18 (a) und (b) gezeigt. Die besetzte Bandbreite lässt sich hieraus zu  $\approx 0.35$  eV bestimmen, was innerhalb der Genauigkeit der Messung mit den Werten für LAO/STO von Berner *et al.* übereinstimmt [64]. Somit bestätigen diese Messungen den metallischen Charakter der Zustände des 2DES am chemischen Potential. Aufgrund der experimentellen Verbreiterung ist es nicht möglich verschiedene Quantenzustände aufzulösen. Allerdings lässt die Erhebung in den EDCs, welche  $\approx 0.1 - 0.2$  eV unterhalb von  $E_F$  zu erkennen ist [siehe Abb. 6.18 (a)], auf die Existenz von mindestens zwei Bändern schließen. Eine andere mögliche Erklärung für diese Struktur könnten polaronische Effekte sein, wie sie bereits an LAO/STO-Heterostrukturen diskutiert wurden [192]. Diese Effekte werden zudem von Cancellieri *et al.* als Erklärung für die reduzierte Ladungsträgermobilität bei höheren Temperaturen diskutiert, wie sie ebenso in GAO/STO zu beobachten ist [siehe Abb. 6.14 (b)]. Eine dritte Möglichkeit wäre die Existenz schwerer Bänder, welche einen tieferen Bandboden besitzen und dem leichten Band überlagert sind. Anzeichen für dieses Szenario sind in der Fermi-Fläche in Abb. 6.17 anhand der schwachen, zigarrenförmigen Intensitäten zu erkennen.

Obwohl in beiden Heterostrukturen das Elektronensystem in den ersten  $\text{TiO}_2$ -Lagen des STO-Substrats lokalisiert ist, zeigen sich deutliche Unterschiede der spektralen Intensität bei  $E_F$ . Dieser Effekt ist am stärksten am  $\Gamma$ -Punkt der ersten BZ zu beobachten. Für eine genaue Diskussion der verschiedenen möglichen Ursachen wird im Folgenden

zunächst der Einfluss der einzelnen Schritte des Drei-Stufen-Modells auf die gemessene Photoelektronenintensität erläutert.

### 6.3.3 Diskussion der beobachteten Unterschiede

In der Näherung der *„sudden approximation“* ist die Intensität der Photoelektronen  $I(\mathbf{k}, \omega)$  in Abhängigkeit vom (Quasi-)Impuls des Endzustandes im Kristall  $\mathbf{k}$  und der Energie  $\omega$  im ersten Schritt des Photoemissionsprozesses gegeben durch

$$I(\mathbf{k}, \omega) \propto \sum_{\mathbf{k}_i} |M_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_i}|^2 A(\mathbf{k}_i, \omega). \quad (6.1)$$

Dabei ist  $A(\mathbf{k}_i, \omega)$  die Einteilchen-Spektralfunktion und  $M_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_i}$  das sogenannte Matrixelement, welches den Grundzustand mit dem Endzustand verknüpft. Das Matrixelement wiederum kann in den Photoemissionsstrukturfaktor (PSF)  $F(\mathbf{k})$  und die Winkelverteilung der Photoelektronen aufgrund der räumlichen Ausrichtung der Atomorbitale  $\Omega$  (*angular distribution from atomic orbitals*, ADAO) wie folgt zerlegt werden [198–200]:

$$|M|^2 = |F(\mathbf{k})|^2 |\Omega|^2. \quad (6.2)$$

Der PSF ist unabhängig von der Polarisation des einfallenden Lichtes und führt zu einem Effekt, welcher als *„Brillouin zone selection effect“* bezeichnet wird. Dieser kann auf die konstruktive Interferenz der auslaufenden Photoelektronenwellen zweier nicht äquivalenter Atomplätze innerhalb einer Einheitszelle in der einen und die destruktive Interferenz in der nächsten BZ zurückgeführt werden und resultiert so in einer Modulation der Photoelektronenintensitäten in verschiedenen BZs [55]. Der Beitrag der ADAO zur Gesamtintensität hingegen ist durch die Symmetrie des Anfangs- und Endzustandes bzgl. der Polarisation des einfallenden Lichtes festgelegt und wird daher im Folgenden als *„ADAO-Effekt“* bezeichnet.

Im zweiten Schritt des Photoemissionsprozesses muss ebenfalls der Einfluss der Kristallstruktur der Probe auf die Photoelektronenintensität berücksichtigt werden. So kann es während des Transports des Elektrons an die Probenoberfläche zu elastischer Streuung der Photoelektronenwellen an benachbarten Atomen kommen. Dies wiederum führt zu ausgeprägten Intensitätsmodulationen entlang spezifischer Hochsymmetrierichtungen des Kristalls und wird als *Photoelektronendiffraktion* (*x-ray photoelectron diffraction*, XPD) bezeichnet. Im Folgenden werden diese drei Mechanismen (Photoelektronendiffraktion, Photoemissionsstrukturfaktor sowie der ADAO-Effekt) im Hinblick auf die beobachteten Unterschiede zwischen LAO/STO und GAO/STO diskutiert.

#### Photoelektronendiffraktion

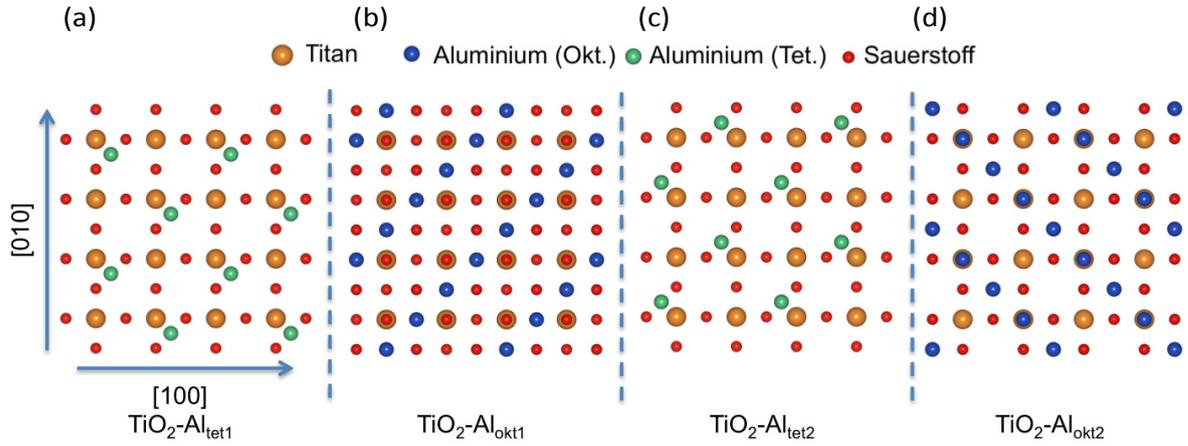
Die Photoelektronendiffraktion geht auf Beobachtungen von K. Siegbahn im Jahre 1970 zurück, welcher starke Modulationen der Photoelektronenintensität entlang dichtgepackter Kristallachsen der Probe (in diesem Fall ein NaCl-Einkristall) beobachten konnte

[201, 202]. Eine Erklärung hierfür liefert der 1984 von Poon und Tong beschriebene Effekt des „*forward-focussing*“ [203]. Ausgangspunkt ist hier die von einem Atom nach dem PES-Prozess auslaufende Elektronenwelle, welche elastisch an den Potentialrümpfen der benachbarten Atome gestreut wird. Durch die kohärente Überlagerung der gestreuten Teilwellen mit der ungestreuten Photoelektronenwelle kommt es zu Interferenz und der Entstehung eines von der Kristallstruktur abhängigen Interferenzmusters. Aufgrund der geringen inelastischen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen tragen im Wesentlichen nur die 3 – 5 nächsten Nachbarn um das emittierende Atom zur Entstehung eines Diffraktionsmusters bei [204]. Zurückführen lässt sich dieser Effekt auf den energie- und winkelabhängigen komplexen Streufaktor  $f(\theta) = |f(\theta)|e^{i\Psi(\theta)}$ , dessen Amplitude für den Bereich der weichen Röntgenstrahlung ein klares Maximum entlang  $\theta$  besitzt [205]. Insgesamt hängt somit die räumliche Anisotropie des Photoelektronenstromes neben Faktoren wie der kristallographischen und chemischen Umgebung des emittierenden Atoms auch von der kinetischen Energie der Photoelektronen ab.

Aufgrund der Lokalisierung der Ti  $3d$ -Ladungsträger in den grenzflächennahen STO-Lagen in LAO/STO und GAO/STO sowie der verwendeten weichen Röntgenstrahlung und der damit verbundenen geringen Informationstiefe könnte die unterschiedliche Kristallstruktur des Filmmaterials hier einen Einfluss auf die Photoelektronenintensität haben. So könnte die Perowskit-Struktur des LAO auf der einen und die Spinell-Struktur des GAO auf der anderen Seite zu einer unterschiedlichen Streuung der Photoelektronen führen und somit XPD für die beobachteten Intensitätsunterschiede an den  $\Gamma$ -Punkten, insbesondere der fast vollständigen Auslöschung in Normalemission ( $\Gamma_{00}$ ) bei GAO/STO, von Bedeutung sein. Bei Verwendung von weicher Röntgenstrahlung, also nicht zu hohen kinetischen Energien der Photoelektronen von einigen 100 eV, ist bedingt durch die Komplexität des XPD-Prozesses eine einfache phänomenologische Beschreibung auf Basis der lokalen Kristallstruktur allerdings nicht möglich. Vielmehr würde dies Simulationen unter Berücksichtigung der genauen Gitteranpassung an den Grenzflächen sowie etwaiger Interferenzeffekte und Vielfachstreuung erfordern, was den Rahmen dieser Arbeit übersteigt. Es sei lediglich darauf verwiesen, dass XPD eine Modulation der Photoelektronenintensität entlang bestimmter Raumrichtungen bewirkt, welche allerdings keine strikte  $\mathbf{k}$ -Raum-Periodizität aufweisen muss. Hierdurch unterscheidet sich XPD von dem im Folgenden diskutierten Effekt des Photoemissionsstrukturfaktors.

## Der Photoemissionsstrukturfaktor

Intensitätsunterschiede an den  $\Gamma$ -Punkten verschiedener BZs können durch den PSF erklärt werden [55, 199]. Dieser beschreibt die Interferenz von Photoelektronenwellen ausgehend von den Valenzband-Atomorbitalen der Einheitszelle. Für Graphit beispielsweise besteht die Einheitszelle aus zwei nicht äquivalenten Kohlenstoffatomen. Die Photoelektronenwellen, ausgehend von jedem der beiden Atomorbitale, können nun in einer BZ konstruktiv und in der nächsten destruktiv interferieren, wodurch es zu einer Modulation der Intensität in den BZs kommt. Für detaillierte Informationen sei hier auf Ref. [55]



**Abbildung 6.19:** Atomare Koordination der aufgewachsenen GAO-Lagen bzgl. der obersten  $\text{TiO}_2$ -Lage des Substrats entlang der  $[001]$ -Richtung: (a) Anordnung der ersten auf dem Substrat aufwachsenden GAO-Lage. Hier zeigt sich, dass lediglich jedes zweite Ti-Atom an ein Al-Atom angrenzt. (b) Anordnung der zweiten Lage mit Al-Atomen auf Oktaederplätzen. (c) Aufwachsen der dritten Atomlage, in der erneut Al-Atome auf Tetraederzwischenplätzen sitzen. Analog zum ersten Schritt existieren bzgl. dieser Atomlage erneut zwei unterschiedliche Ti-Plätze. (d) Die vierte Atomlage entspricht erneut einer Lage mit Al-Atomen auf Oktaederplätzen.

und [198] verwiesen.

Betrachtet man die Oberflächeneinheitszelle von STO, so zeigt sich, dass alle Ti-Atome äquivalent sind. Daher ist davon auszugehen, dass für reines STO der PSF im Gegensatz zu Graphit keine Rolle spielt. Gleiches gilt entsprechend für LAO/STO. Da hier der LAO-Film in der gleichen Kristallstruktur wie das STO-Substrat gitterangepasst aufwächst, ist die atomare Koordination aller Ti-Atome gleich (siehe hierzu auch Kap. 4.3). In Abb. 6.19 ist nun der Fall der Spinell/Perowskit-Grenzfläche in GAO/STO schematisch dargestellt. Hierbei ist jeweils die Superposition der obersten  $\text{TiO}_2$ -Lage des STO-Substrats und der vier verschiedenen GAO-Atomlagen in  $[001]$ -Richtung skizziert. Abbildung 6.19 (a) zeigt hier die als erstes auf dem STO aufwachsende GAO-Atomlage, welche aus Al-Atomen auf Tetraederplätzen besteht. Anschließend kommt alternierend zunächst eine Aluminium-Sauerstoff-Lage mit den Al-Atomen auf Oktaederplätzen (b), bevor eine weitere Al-Tetraederlage (c) und darauf folgend die nächste Oktaederlage (d) anschließt. Wie anhand der Betrachtung der  $[100]/[010]$ -Ebene in Abb. 6.19 zu erkennen ist, existieren bzgl. der atomaren Koordination entlang der  $[001]$ -Richtung unter Berücksichtigung der ersten GAO-Atomlage zwei nicht-äquivalente Ti-Plätze. Ausgehend hiervon könnte im Falle von GAO/STO der PSF durchaus eine Rolle spielen und zu Intensitätsunterschieden in verschiedenen BZs beitragen. Der PSF selbst ist nach Gl. 6.3 definiert zu

$$F(\mathbf{k}) = \sum_n \exp(-i\mathbf{G}\boldsymbol{\tau}_n) a_n(\mathbf{q}). \quad (6.3)$$

wobei  $\mathbf{G}$  einen reziproken Gittervektor,  $\boldsymbol{\tau}_n$  die Position des  $n$ -ten Atoms innerhalb der

Einheitszelle sowie  $a_n(\mathbf{q})$  den atomaren Streufaktor bezeichnet. Es gilt dabei der Zusammenhang  $\mathbf{G} = \mathbf{k} - \mathbf{q}$ , dass also die Differenz aus dem Wellenvektor des Endzustands  $\mathbf{k}$  und dem des Anfangszustands  $\mathbf{q}$  einem reziproken Gittervektor entspricht. Unter der Annahme, dass alle Photoelektronen von Ti-Atomen emittiert werden, gilt  $a_i(\mathbf{q}) = a(\mathbf{q}) = 1$ . Für den  $\Gamma$ -Punkt der ersten BZ gilt wiederum, dass  $\mathbf{G} = 0$ . Hieraus wird sofort ersichtlich, dass die Überlagerung entlang Normalemission hier immer konstruktiv ist und in diesem einfachen Bild keine Auslöschung der Intensität bei  $\Gamma_{00}$  durch den PSF und hiermit die Unterschiede zwischen LAO/STO und GAO/STO erklärt werden können.

Ausgehend von der Hypothese, dass die benachbarten Al-Atome der ersten GAO-Atomlage allerdings zu einer signifikanten Verzerrung des Gitters und/oder einer starken lokalen Variation der Elektronenverteilung um das jeweilige Ti-Atom führen und somit  $a_1(\mathbf{q}) \neq a_2(\mathbf{q})$  gilt, könnte der PSF dennoch einen Einfluss auf die Intensität in verschiedenen BZ haben. Um hierüber allerdings Aussagen treffen zu können, sind Rechnungen mittels DFT zur Bestimmung der exakten Atomposition nötig, um auf Basis derer den PSF simulieren zu können.

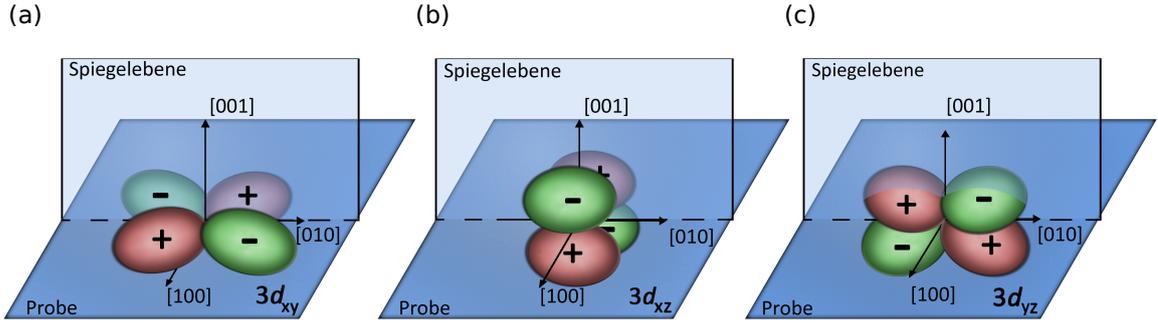
Die beiden bisher beschriebenen Effekte sind von der Polarisierung des einfallenden Lichts unabhängig und können daher auch bei  $\mathbf{k}$ -aufgelösten Messungen mit unpolarisiertem Licht, wie sie bisher präsentiert wurden, von Bedeutung sein und die Photoelektronenintensität beeinflussen. Im Gegensatz dazu hängt der im Folgende diskutierte ADAO-Effekt von der Symmetrie der Orbitale und deren Ausrichtung bzgl. des Polarisationsvektors des einfallenden Lichtes ab und führt somit nur bei Messungen unter Verwendung unterschiedlich polarisierter Strahlung zu einer relativen Variation der Photoelektronenintensität.

## Der ADAO-Effekt

Anhand des Übergangsmatrixelements

$$\Omega \propto \langle \Phi_f | \mathbf{d} | \Phi_i \rangle, \quad (6.4)$$

das den Endzustand  $\Phi_f$  mit dem Anfangszustand  $\Phi_i$  über den Dipoloperator  $\mathbf{d} = \mathbf{A}\mathbf{p}$  verknüpft, können Symmetriebedingungen analog zu Ref. [49] formuliert werden: Entsprechend der Messgeometrie in Abb. 6.2 (a) ist die Messebene, welche durch den Vektor des einfallenden Lichts und den des ausgelösten Photoelektrons aufgespannt wird, in diesem Fall die  $[010]/[001]$ -Ebene, was der  $(100)$ -Spiegelebene des Kristalls entspricht. Um eine endliche Photoelektronenintensität zu erhalten, muss der gesamte Integrand in Gl. 6.4 gerade Parität bzgl. einer Spiegelung an der Messebene besitzen [49]. Betrachtet man die beiden möglichen linearen Polarisationsrichtungen, so steht für linearhorizontale Polarisierung (LH) der Polarisationsvektor senkrecht auf der Spiegelebene, wohingegen er für linear vertikal (LV)-polarisiertes Licht in dieser Ebene liegt. Dementsprechend besitzt die Polarisierung für LH eine ungerade Parität, im Folgenden mit  $(-)$  bezeichnet, und eine gerade für LV  $(+)$ . Der Photoelektronen-Endzustand entspricht dabei immer einer ebenen Welle mit gerader Parität. Ausgehend davon, dass lediglich



**Abbildung 6.20:** Graphische Darstellung der Ausrichtung der drei  $3d_{t_{2g}}$ -Orbitale: (a)  $3d_{xy}$ , (b)  $3d_{xz}$  und (c)  $3d_{yz}$ . Die Messebene, welche durch den Vektor des einfallenden Lichts und des ausgelösten Photoelektrons aufgespannt wird, entspricht hier der (100)-Spiegelebene des Kristalls.

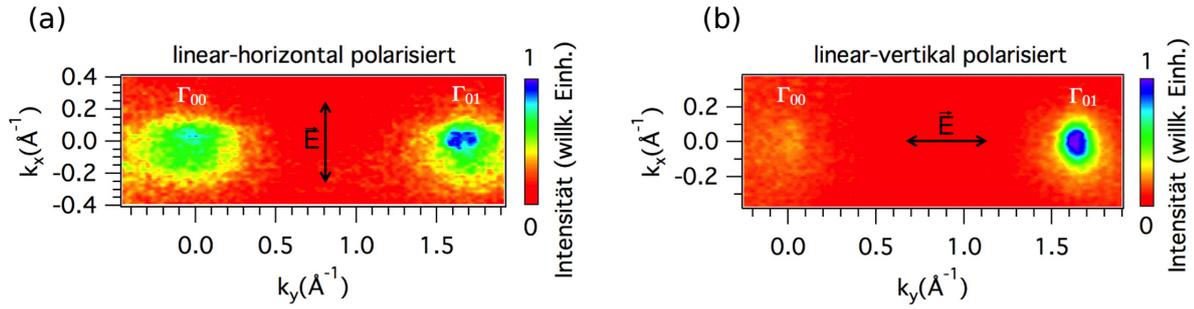
Orbital	LH entlang $\Gamma$ -X	LV entlang $\Gamma$ -X	unpol. entlang $\Gamma$ -M
$3d_{xy}$	+	-	+/-
$3d_{xz}$	+	-	+/-
$3d_{yz}$	-	+	+/-

**Tabelle 6.1:** ADAO der  $3d_{t_{2g}}$ -Orbitale für LH- ( $s$ -pol.) und LV-polarisiertes Licht ( $p$ -pol.) entlang  $\Gamma$ -X sowie für unpolarisiertes Licht entlang  $\Gamma$ -M.

die Ti  $3d_{t_{2g}}$ -Orbitale besetzt sind, zeigt Abb. 6.20 die drei unterschiedlichen Anfangszustände. Bezüglich der Spiegelebene ergibt sich eine ungerade Parität  $|- \rangle$  für das  $d_{xy}$  in (a) und das  $d_{xz}$ -Orbital in (b), während das  $d_{yz}$ -Orbital in (c) gerade Parität  $|+ \rangle$  besitzt. Entsprechend kann nach dem Vorgehen in Ref. [49] die ADAO um  $\Gamma_{00}$  bestimmt werden. Für das  $d_{xy}$ - und  $d_{xz}$ -Orbital und LH-polarisiertes Licht ergibt sich:

$$\Omega \propto \langle + | - | - \rangle \quad (6.5)$$

Demnach ist  $\Omega$  insgesamt gerade und das Matrixelement verschwindet nicht. Entsprechendes ergibt sich für das  $d_{yz}$ -Orbital und LV-polarisiertes Licht. Aus diesen Überlegungen zeigt sich, dass je nach orbitaler Besetzung, Messgeometrie (Lage der Messebene/Spiegelebene) und Polarisation des Lichtes unterschiedliche Intensitäten am  $\Gamma$ -Punkt der ersten BZ auftreten können. In Tab. 6.1 sind die ADAO für jedes der einzelnen  $3d_{t_{2g}}$ -Orbitale für die verwendeten Messgeometrien und Polarisationen des Lichts zusammengefasst. Für die einzelnen Bänder in den höheren BZs gilt diese strikte Zuordnung nicht mehr, da aufgrund der zur Messung nötigen Verkippung der Probe *immer* eine senkrecht auf der Probenoberfläche stehende Komponente des Polarisationsvektors anteilig in das Matrixelement mit eingeht. Ausnahme hierfür bilden  $\Gamma$ -Punkte in der gleichen Messebene wie  $\Gamma_{00}$ , welche simultan, also ohne eine Variation der Messgeometrie spektroskopiert werden können.



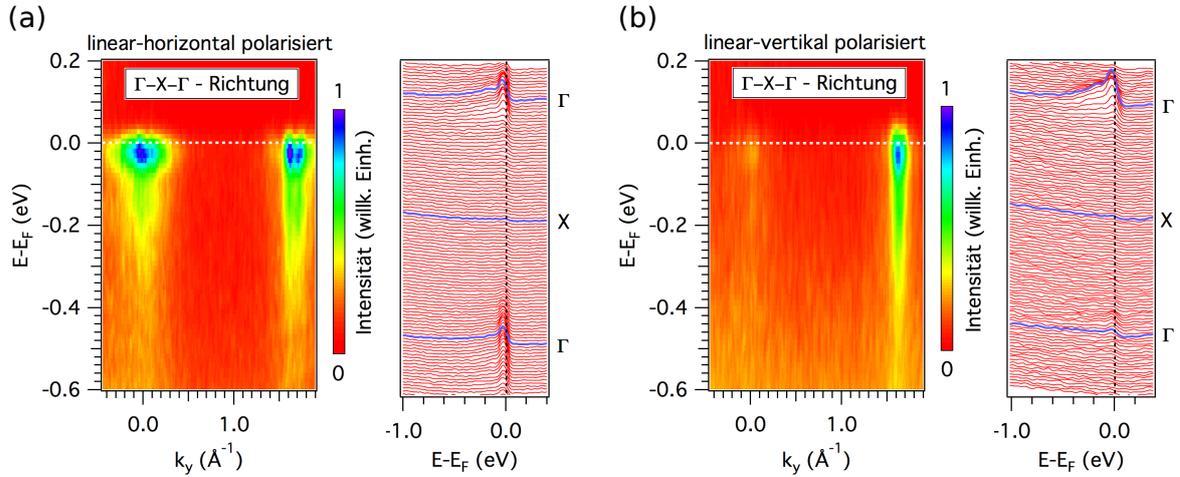
**Abbildung 6.21:** Fermi-Flächen der GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.5 EZ, gemessen mit einer Photonenenergie von 460.2 eV mit (a) LH- (*s*-polarisiert) und (b) LV-polarisiertem Licht (*p*-polarisiert). Der Polarisationsvektor, bzw. die Projektion des Polarisationsvektors auf die Probenoberfläche für LV-polarisiertes Licht ist hier in schwarz eingezeichnet.

Für die bislang präsentierten  $\mathbf{k}$ -aufgelösten Daten wurde unpolarisiertes Licht verwendet, weshalb auf Basis dieser Messungen keine Aussagen über eine unterschiedliche Besetzung der Bänder in LAO/STO und GAO/STO getroffen werden können. Vielmehr sollten in der verwendeten Messgeometrie (Messung entlang  $\Gamma$ -M) und Polarisation zu einem gewissen Maße alle besetzten Orbitale sichtbar sein. Dies ist im Gegensatz zu GAO/STO für LAO/STO auch bei  $\Gamma_{00}$  eindeutig zu erkennen. Somit schließen die präsentierten Daten eine im Vergleich zu LAO/STO stark unterschiedliche Bandbesetzung als Ursache für die unterdrückte Intensität entlang Normalemission bei GAO/STO hier bereits aus. Ebenso kann der Photoemissionsstrukturfaktor als Grund für diese Beobachtung bei  $\Gamma_{00}$  ausgeschlossen werden, da dieser zwar eine Auslöschung der Intensität an  $\Gamma$ -Punkten in verschiedenen BZs verursachen kann, allerdings nicht am  $\Gamma$ -Punkt der ersten BZ. Insgesamt legen daher die gezeigten Daten vielmehr die Vermutung nahe, dass XPD für die in GAO/STO reduzierte Intensität entlang Normalemission eine entscheidende Rolle spielen könnte.

### Polarisationsabhängige Messungen: Orbitale Besetzung in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$

Um dennoch eine möglicherweise unterschiedliche orbitale Besetzung zwischen LAO/STO und GAO/STO gezielt zu überprüfen und um den Einfluss von Matrixelementeffekten auf die Intensitäten der einzelnen BZs näher zu analysieren, wurden  $\mathbf{k}$ -aufgelöste Messungen mit linear-polarisiertem Licht an einer GAO/STO-Probe mit einer Schichtdicke von 2.5 EZ mit Verwendung der im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Messgeometrie [siehe Abb. 6.2 (b)] durchgeführt. Resultate von vergleichbaren Messungen an LAO/STO sind in der Literatur zu finden. So konnten Cancellieri *et al.* in LAO/STO unter Verwendung von LH- und LV-polarisiertem Licht hiermit die Besetzung aller drei  $t_{2g}$ -Orbitale sowie die Entartung des  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitals nachweisen [88].

In Abb. 6.21 sind die gemessenen Fermi-Flächen für (a) LH- und (b) LV-polarisiertes Licht der GAO/STO-Probe mit einem 2.5 EZ dicken GAO-Film zu sehen. Zudem ist der Polarisationsvektor des einfallenden Lichtes, bzw. — für LV-polarisiertes Licht — die



**Abbildung 6.22:**  $E(\mathbf{k})$ -Intensitätsverteilungsgraphen entlang der  $\Gamma_{00} - X - \Gamma_{01}$ -Richtung in der BZ und die entsprechende Darstellung als Energieverteilungskurven für (a) LH- ( $s$ -polarisiert) und (b) LV-polarisiertes Licht ( $p$ -polarisiert).

Projektion des Polarisationsvektors jeweils in schwarz eingezeichnet. Es zeigen sich je nach Polarisation der einfallenden Strahlung signifikant unterschiedliche Intensitätsverteilungen. Im Widerspruch zu den Messungen des vorangegangenen Abschnitts mit unpolarisiertem Licht, wonach die Intensität entlang Normalemission vermutlich durch XPD-Effekte unterdrückt ist, lässt sich für LH-polarisiertes Licht an beiden  $\Gamma$ -Punkten eine isotrope Intensitätsverteilung erkennen, welcher zigarrenförmig entlang  $k_y$  elongiertes spektrales Gewicht überlagert ist [siehe Abb. 6.21 (a)]. Im Gegensatz dazu tritt für LV-polarisiertes Licht nur sehr wenig spektrales Gewicht bei  $\Gamma_{00}$  auf. Am  $\Gamma$ -Punkt der nächsten BZ ist hingegen eine hohe, kreisförmige Intensitätsverteilung zu erkennen [Abb. 6.21 (b)]. Aufgrund der Resultate aus Abschnitt 6.3.1 und der eben beschriebenen Diskrepanz zwischen den Messungen mit LH-polarisiertem und unpolarisiertem Licht wird der  $\Gamma$ -Punkt der ersten BZ für eine Diskussion der Besetzung der einzelnen Ti  $3d$ -Orbitale ausgenommen und eine Analyse erfolgt an  $\Gamma_{01}$ . Da beide  $\Gamma$ -Punkte in der Messebene liegen, gelten an diesem Punkt die gleichen Symmetrierauswahlregeln wie entlang Normalemission.

Die mit unterschiedlicher Polarisation gemessenen  $E(\mathbf{k})$ -Intensitätsverteilungsgraphen entlang der  $\Gamma_{00} - X - \Gamma_{01}$ -Hochsymmetrierichtung und die dazugehörigen Energieverteilungskurven sind in Abb. 6.22 (a) und (b) gezeigt und geben einen detaillierteren Einblick in die an der Fermi-Fläche beteiligten Bänder. So ist für LH-polarisiertes Licht klar ein flaches, schweres Band zu sehen, welches der zigarrenförmigen Intensität in der Fermi-Fläche zugeordnet werden kann. Dem überlagert ist ein intensives leichtes Band zu erkennen. Die gesamte besetzte Bandbreite von  $\approx 0.35$  eV stimmt hier im Rahmen der experimentellen Auflösung mit der in Abschnitt 6.3.2 bestimmten überein. Die Ergebnisse der Messungen mit LV-polarisiertem Licht sind in Abb. 6.22 (b) zu sehen. Hierbei zeigt sich entsprechend den Messungen der Fermi-Fläche klar ein besetztes Band mit

einer Bandbreite von  $\approx 0.35\text{ eV}$ . Auf Basis der Symmetrieüberlegungen unter Berücksichtigung des Polarisationsvektors der einfallenden Strahlung und der Messgeometrie können die beobachteten Intensitäten den einzelnen  $3d_{t_{2g}}$ -Orbitalen zugeordnet werden (für die ADAO der einzelnen Orbitale siehe Tab. 6.1). Entsprechend dieser Überlegungen können die beiden Bänder in den Messungen mit LH-polarisiertem Licht dem  $d_{xy}$ - und  $d_{xz}$ -Orbital, sowie das in den Messungen mit LV-polarisiertem Licht beobachtete Band dem  $d_{yz}$ -Orbital zugeordnet werden. Somit stimmen diese Beobachtungen qualitativ mit den Messungen an LAO/STO von Cancellieri *et al.* überein [88] und untermauern das Resultat der Messungen mit unpolarisiertem Licht an GAO/STO, wonach eine stark unterschiedliche Besetzung der Ti  $3d$ -Orbitale nicht für die beobachteten Unterschiede zwischen GAO/STO und LAO/STO bei  $\Gamma_{00}$  verantwortlich sein kann.

Wie bereits bei der Beschreibung der Messergebnisse erwähnt, widerspricht die Beobachtung von spektralem Gewicht bei  $\Gamma_{00}$  unter Verwendung LH-polarisierten Lichts den bisherigen Resultaten. Diese Diskrepanz lässt sich nicht mit einem der in Abschnitt 6.3.3 beschriebenen Effekte erklären. Da  $\Gamma_{00}$  und  $\Gamma_{01}$  in Abb. 6.21 und 6.22 simultan ohne eine Variation der Messgeometrie gemessen wurden und somit die Orbitale in beiden BZs die gleiche Symmetrie bzgl. des Polarisationsvektors der einfallenden Strahlung und der Messebene besitzen, sollten beide  $\Gamma$ -Punkte die gleiche Abhängigkeit von der verwendeten Polarisation zeigen. Da dies nicht der Fall ist, kann der ADAO-Effekt für die widersprüchlichen Resultate nicht verantwortlich sein. An dieser Stelle sei ebenso angemerkt, dass weder die Diskrepanz zwischen den Messungen mittels LH- und unpolarisiertem noch die zwischen LH- und LV-polarisiertem Licht durch XPD oder den PSF erklärt werden können, da wie bereits erwähnt, beide Effekte unabhängig von der verwendeten Polarisation des Lichts sind. Ebenso scheidet eine möglicherweise zusätzliche, strahlungsinduzierte Dotierung der Probe mit Sauerstofffehlstellen als mögliche Ursache aus, da sich die gesamte besetzte Bandbreite — im Vergleich zu den Messungen mit unpolarisiertem Licht, bei welchen aufgrund der niedrigeren Intensität am Strahlrohr in Japan Strahlenschäden ausgeschlossen werden können — im Rahmen der experimentellen Auflösung nicht ändert.

Die Frage nach der Ursache für die spektrale Intensität bei  $\Gamma_{00}$  unter Verwendung LH-polarisierten Lichts muss an dieser Stelle offen bleiben. Während die Resultate der Messungen mit unpolarisiertem Licht mehrfach reproduziert werden konnten, war es leider im Rahmen dieser Dissertation nicht möglich, weitere Messzeit an einem geeigneten Strahlrohr zu bekommen, um Experimente mit linear polarisiertem Licht durchzuführen und damit die Echtheit des Signals bei  $\Gamma_{00}$  zu überprüfen und die Ursache für die beschriebene Diskrepanz zwischen den einzelnen Messungen aufzuklären. Zwar würden die an  $\Gamma_{01}$  beobachteten Polarisationseffekte die bisherigen Daten bestätigen, allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Ursache für die Intensität entlang Normalemission ebenfalls einen Einfluss auf die Intensität an den weiteren  $\Gamma$ -Punkten hat. Aus diesem Grund sind die Resultate der Messungen mit linear polarisiertem Licht zunächst unter Vorbehalt zu stellen und müssen durch weitere Messungen noch bestätigt werden.

## 6.4 Zusammenfassung und Ausblick

Dieses Kapitel befasste sich mit der spektroskopischen Analyse der elektronischen Struktur in LAO/STO und GAO/STO mittels resonanter Photoemission an der Ti  $L$ -Kante. Dieses Verfahren bietet durch eine resonante Verstärkung des Photoemissionssignals einen direkten Zugang zur Spektroskopie der grenzflächennahen Ti  $3d$ -Zustände. Hierüber wird eine vergleichende Analyse beider Systeme im Hinblick auf mögliche Unterschiede in der elektronischen Struktur und des grundlegenden Mechanismus, welcher zur Entstehung des 2DES führt, ermöglicht. Um diesen Sachverhalt zu analysieren, wurden sowohl  $\mathbf{k}$ -integrierte Messungen durchgeführt, als auch im  $\mathbf{k}$ -aufgelösten Modus die Fermi-Fläche beider Systeme aufgenommen und die besetzte Bandbreite ausgewertet.

Beide Typen von Heterostrukturen zeigen in Abhängigkeit der Anregungsenergie sowohl spektrale Intensität innerhalb der Energielücke als auch am chemischen Potential. Für einen Vergleich beider Systeme wurde das spektrale Gewicht vom Fermi-Niveau bis  $\approx -3.0$  eV in einzelne Komponenten, welche ein unterschiedliches Resonanzverhalten zeigen, zerlegt und die Resonanzkurven mit den XAS-Spektren von tri- und tetravalentem Ti verglichen. So konnte für LAO/STO ein Signal innerhalb der Bandlücke bei  $-1.3$  eV, dessen Resonanzverhalten sehr gut mit dem  $\text{Ti}^{3+}$ -XAS-Spektrum übereinstimmt, Sauerstofffehlstellen-induzierten, *lokalisierten* Ti  $3d$ -Zuständen zugeschrieben werden. Die Entstehung der Sauerstofffehlstellen wiederum ist auf die den Messungen vorangegangene Oberflächenpräparation zurückzuführen. Im Gegensatz dazu kann das Quasiteilchen-Signal am chemischen Potential, welches ein im Vergleich zum spektralen Gewicht innerhalb der Energielücke verzögertes Resonanzverhalten zeigt und eher dem XAS-Spektrum des tetravalenten Ti folgt, den *mobilen* Ladungsträgern des 2DES zugeordnet werden.

Trotz eines im Allgemeinen vergleichbaren Resonanzverhaltens sind signifikante Unterschiede in den Spektren der beiden Heterostrukturen zu erkennen. So zeigt sich in GAO/STO zum einen die Existenz von zwei Strukturen bei  $-1.2$  eV und  $-2.1$  eV mit unterschiedlicher Abhängigkeit von der Photonenenergie, welche durch neuere Messungen von Schütz *et al.* vermutlich auf unterschiedliche Arten von Sauerstofffehlstellen zurückgeführt werden können. Diese Messungen zeigen darüber hinaus, dass diese nicht erst durch eine Oberflächenpräparation induziert werden [182]. Zum anderen ist im Vergleich zu LAO/STO die Quasiteilchen-Intensität am chemischen Potential für GAO/STO unterdrückt, während im Gegensatz hierzu das Gewicht innerhalb der Energielücke eine deutlich höhere Intensität als in LAO/STO aufweist. Dies deutet auf die besondere Bedeutung von Sauerstofffehlstellen in GAO/STO hin und stützt somit die Vermutung eines auf Sauerstofffehlstellen basierenden 2DES. Da in LAO/STO Sauerstofffehlstellen-induzierte lokalisierte Ladungsträger häufig als eine mögliche Ursache für den beobachteten Ferromagnetismus in diesem Heterostrukturen diskutiert werden [92], wäre aufgrund dieser Ergebnisse eine Analyse der magnetischen Eigenschaften von GAO/STO von Interesse. Wie anhand der gezeigten ResPES-Messungen zu erkennen ist, treten vergleichbare Zustände ebenso in GAO/STO auf und liefern somit neben den Resultaten der

RIXS-Messungen des vorangegangenen Kapitels einen weiteren Hinweis auf möglichen Grenzflächenmagnetismus in der Heterostruktur GAO/STO.

Die hohen Ladungsträgerkonzentrationen an der GAO/STO-Grenzfläche legen zudem die Vermutung nahe, dass Korrelationseffekte in diesem System eine Rolle spielen könnten. So könnte die kurzreichweitige Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen zu einer Umverteilung von spektralem Gewicht vom Quasiteilchen-Signal in einen inkohärenten Anteil bei höherer Bindungsenergie führen, was somit eine alternative Erklärung für die Struktur bei  $-1.2\text{ eV}$  darstellt. Dies bietet somit einen weiteren Ansatzpunkt für theoretische Studien.

Eine mögliche Erklärung für das im Vergleich zu LAO/STO nur schwach ausgeprägte spektrale Gewicht bei  $E_F$  in den  $\mathbf{k}$ -integrierten Messungen liefern  $\mathbf{k}$ -aufgelöste Daten. Hier zeigt sich überraschenderweise, dass die Intensität am  $\Gamma$ -Punkt der ersten BZ im Falle von GAO/STO unterdrückt ist. Im Gegensatz hierzu ist dies für LAO/STO der  $\Gamma$ -Punkt mit der höchsten Intensität. In  $\mathbf{k}$ -integrierten Messungen, welche diesen Bereich des reziproken Raums mit beinhalten, führt dies zu einer unterschiedlichen Intensität am chemischen Potential, welche somit für GAO/STO nicht direkt mit den Transportdaten korreliert werden kann.

Die hier gezeigten  $\mathbf{k}$ -aufgelösten Daten geben einen ersten Einblick in die Fermi-Fläche des vergrabenen 2DES in GAO/STO und zeigen, obwohl es sich hier wie im Falle von LAO/STO um Ti  $3d$ -Ladungsträger innerhalb der ersten Lagen des STO-Substrats handelt, deutliche Unterschiede zur bereits intensiv untersuchten Perowskit/Perowskit-Heterostruktur. So ist, wie bereits erwähnt, die spektrale Intensität am chemischen Potential entlang Normalemission für GAO/STO stark unterdrückt. Die Ursache hierfür konnte im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht gänzlich geklärt werden. Dennoch bieten die hier gezeigten Daten und diskutierten Szenarien eine gute Grundlage für weitreichende, zukünftige, experimentelle und theoretische Studien an diesem bislang noch weitgehend unerforschten Heterostruktursystem. So könnte eine systematische Studie der Fermi-Fläche über mehrere Brillouin-Zonen in Abhängigkeit der Lichtpolarisation und Messgeometrie einen tieferen Einblick in die elektronische Struktur von GAO/STO und dem Einfluss der ADAO auf die PES-Intensität geben. Zudem könnten theoretische Berechnungen der Spektralfunktion an beiden Heterostruktursystemen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Kristallstruktur des Filmmaterials und der damit verbundenen unterschiedlichen Grenzfläche spezifische Aussagen über den Einfluss der Beugung der Photoelektronen am Kristallgitter sowie des Photoemissionsstrukturfaktors ermöglichen und somit diesen Sachverhalt aufklären helfen.

## 7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Doktorarbeit wurde das Wachstum der beiden oxidischen Heterostrukturen  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  mittels gepulster Laserablation sowie deren elektronische Struktur untersucht und hinsichtlich charakteristischer Unterschiede analysiert. Zwar handelt es sich bei allen drei Materialien um Bandisolatoren, dennoch kommt es in beiden Systemen unter gewissen Bedingungen zur Ausbildung eines zweidimensionalen Elektronensystems an der Grenzfläche. Obwohl sich das Elektronensystem in beiden Heterostrukturen in den ersten Lagen des  $\text{SrTiO}_3$ -Substrats ausbildet und mit dem Auftreten einer kritischen Schichtdicke vergleichbare Eigenschaften zeigt, liegt sowohl die Ladungsträgerkonzentration als auch deren Beweglichkeit in  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  um mehr als eine Größenordnung oberhalb der höchsten, bislang in  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  erzielten Werte, wodurch  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  für eine zukünftige Anwendung im Bereich der Oxidelektronik von Relevanz sein könnte.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit konnte gezeigt werden, dass im Vergleich zur Herstellung der Perowskit/Perowskit-Heterostruktur  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  die Geometrie bei der Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (RHEED) zur Überwachung des Wachstumsprozesses für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches in der  $\gamma$ -Phase der Spinell-Struktur kristallisiert, modifiziert und angepasst werden muss, um Atomlagen-genau das Wachstum beobachten zu können. Während für  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  die Resonanz zwischen den Kikuchi-Linien und dem spekularen Reflex ausgenutzt wird, um eine möglichst hohe RHEED-Intensität zu erhalten, können aufgrund der Änderung der Kristallperiodizität mit Beginn des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Wachstums und der damit verbundenen starken Abnahme der Intensität der Kikuchi-Linien in dieser Geometrie keine RHEED-Oszillationen beobachtet werden. Vielmehr konnte gezeigt werden, dass durch eine kleine Variation des Elektroneneinfallswinkels weg von der Resonanzbedingung dieses Problem vermieden werden kann und somit ausgeprägte Intensitätsmodulationen auch im Falle der Spinell/Perowskit-Heterostruktur zu beobachten sind. Eine entsprechende Charakterisierung der Qualität der Probenoberfläche mittels Rasterkraftmikroskopie sowie das RHEED-Beugungsbild nach dem Wachstum bestätigen eine gute kristalline Qualität der Proben mit langreichweitiger Ordnung. Somit liefert diese Doktorarbeit einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des Wachstums mittels gepulster Laserablation und zur Verwendung von RHEED zur Beobachtung des Wachstumsprozesses in Echtzeit bei Heterostrukturen mit unterschiedlicher Kristallsymmetrie.

Trotz intensiver Studien an  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  ist der zugrundeliegende Mechanismus für die Entstehung des zweidimensionalen Elektronensystems bis heute noch nicht zweifelsfrei geklärt. Neben dem einfachen Bild der elektronischen Rekonstruktion, welches auf die

polare Diskontinuität an der Grenzfläche zurückgeführt werden kann, zeigt sich zudem ein signifikanter Einfluss der Wachstumsparameter, insbesondere des Sauerstoffhintergrunddrucks, während des Wachstumsprozesses auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der gewachsenen Heterostruktur. Aus diesem Grund befasste sich der zweite Teil dieser Doktorarbeit mit der elektronenmikroskopischen und -spektroskopischen Charakterisierung der kristallinen Qualität von Film und Grenzfläche in LAO/STO sowie der Analyse der Ausdehnung des Elektronengases in Abhängigkeit des Wachstumsdrucks bzw. einer anschließenden Sauerstoffnachbehandlung. Obwohl die untersuchten Proben einen großen Wachstumsparameterraum abdecken, zeigen alle Proben eine vergleichbar hohe kristalline Qualität. So lässt sich weder bei einer starken Reduzierung des Sauerstoffhintergrunddrucks während des Wachstums von  $1 \times 10^{-3}$  mbar auf  $5 \times 10^{-7}$  mbar noch bei einer an das Wachstum anschließenden Sauerstoffnachbehandlung der Probe eine erhöhte Anzahl an Fehlstellen oder eine verstärkte Kationeninterdiffusion beobachten. Der Einfluss der Sauerstofffehlstellen-induzierten Ladungsträger auf die elektronischen Eigenschaften konnte ergänzend mittels lagen aufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie analysiert werden und manifestiert sich sowohl in einer mit der Fehlstellenkonzentration zunehmenden Ladungsträgerkonzentration an der Grenzfläche als auch in einer größeren räumlichen Ausdehnung der Ladungsträger innerhalb des SrTiO<sub>3</sub>-Substrats. Somit konnte mit der vorliegenden Studie erstmalig gezeigt werden, dass die Herstellung atomar scharfer Grenzflächen mit einer sehr geringen Defektdichte in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>-Heterostrukturen selbst in sehr niedriger Wachstumsatmosphäre möglich ist.

In Übereinstimmung mit Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie konnte eine Verschiebung der La-Atome in Richtung Probenoberfläche für stöchiometrische Proben erstmals experimentell nachgewiesen werden. Der sich durch diese Verzerrung aufbauende Dipol ist dem internen Feld entgegengerichtet und führt so zu einer Reduzierung der Ladung der einzelnen Atomlagen und damit des aufgebauten Potentials. Somit liefern diese Daten eine mögliche Erklärung für die im Vergleich zum einfachen Modell der elektronischen Rekonstruktion reduzierte Ladungsträgerkonzentration in stöchiometrischen Proben sowie Hinweise auf das Zusammenspiel mehrerer komplementärer Mechanismen zur Kompensation des Potentialgradienten in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>. Weitere hochauflösende Messungen ermöglichten zudem eine Analyse der Sauerstoffoktaeder-Rotation der rhomboedrischen LaAlO<sub>3</sub>-Struktur und deren Einfluss auf die kubische Perowskit-Struktur des SrTiO<sub>3</sub> nahe der Grenzfläche. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Kristallstruktur des LaAlO<sub>3</sub> unabhängig von der Sauerstofffehlstellenkonzentration eine Rotation der Sauerstoffoktaeder im Substrat über mehrere Atomlagen induziert, bevor die Volumenstruktur des SrTiO<sub>3</sub> eingenommen wird. Des Weiteren geben die durchgeführten Messungen zum ersten mal einen direkten mikroskopischen Nachweis der Existenz unterschiedlicher Domänen innerhalb des LaAlO<sub>3</sub>-Films und liefern somit einen entscheidenden Beitrag zum grundlegenden Verständnis dieses Materialsystems und seiner Kristallstruktur.

Neben der Frage nach dem grundlegenden Mechanismus, welcher zur Entstehung der

---

metallischen Grenzfläche im  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktursystem führt, sind viele weitere Punkte bislang ungeklärt. So bleibt beispielsweise die Frage nach der elektronischen Struktur von Proben unterhalb der kritischen Schichtdicke oder auch nach der Ursache der Dichotomie von mobilen und lokalisierten Ladungsträgern, welche zu einer Diskrepanz zwischen Transportmessungen und Spektroskopie führt und für die beobachtete Koexistenz von Supraleitung und Ferromagnetismus verantwortlich sein könnte. An diesen Punkten setzten die hier durchgeführten Messungen mittels resonanter inelastischer Röntgenstreuung an. So belegt die endliche Intensität einer  $dd$ -Anregung für die isolierende  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Probe mit einer Schichtdicke von 3 Einheitszellen (EZ) — während das reine  $\text{SrTiO}_3$  und die Probe mit einem 2 EZ dicken  $\text{LaAlO}_3$ -Film kein inelastisches Signal zeigen — die Existenz von lokalisierten Ladungsträgern, bevor metallisches Verhalten beobachtet werden kann. Diese Beobachtung stimmt mit der kritischen Schichtdicke für Ferromagnetismus von 3 EZ  $\text{LaAlO}_3$  überein. Das inelastische Signal, welches die Ti  $3d$ -Ladungsträger innerhalb der Probe widerspiegelt, steigt des weiteren als Funktion der  $\text{LaAlO}_3$ -Schichtdicke bis zu einer Filmdicke von 6 EZ an, wodurch bisherige Studien bestätigt werden. Durch eine Variation der Photonenenergie über den Bereich der Ti  $L$ -Absorptionskante konnte die Existenz zweier unterschiedlicher inelastischer Signale nachgewiesen werden, von denen eines einer Raman-Struktur zugeordnet werden kann, wohingegen das zweite Signal fluoreszenzartiges Verhalten zeigt. Entgegen bisherigen Ergebnissen widerlegen die durchgeführten Messungen eine Zuordnung der beiden Signale zu *lokalisierten* und *mobilen* Ti  $3d$ -Elektronen im Grundzustand. Vielmehr konnte gezeigt werden, dass die Summe aus Raman- und fluoreszenzartigem Signal die *totale* Ti  $3d$ -Ladungsträgerkonzentration widerspiegelt, wobei das Verhältnis der beiden Signale die Wahrscheinlichkeit der Delokalisierung eines Ti  $3d$ -Elektrons im angeregten Zwischenzustand repräsentiert. Diese Interpretation wird gestützt durch vergleichbare Ergebnisse an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$ . Zudem konnte auch hier inelastisches, spektrales Gewicht bereits für die isolierende Probe mit einer Schichtdicke von 1 EZ beobachtet werden. Somit könnte dieses Signal, vergleichbar mit der endlichen Intensität der  $dd$ -Anregung für die  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Probe mit einer Schichtdicke von 3 EZ, im Falle von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  ein allererster Hinweis für eine Form von Grenzflächenmagnetismus in diesem System sein. Diese Beobachtung bietet somit einen Ansatzpunkt für weiterführende Messungen zur Klärung dieses Sachverhalts.

Ein Vergleich der Ti  $3d$ -Ladungsträger in  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SrTiO}_3$  wurde unter Verwendung der resonanten Photoelektronenspektroskopie im weichen Röntgenbereich an der Ti  $L$ -Kante durchgeführt. In beiden Fällen beobachtet man in den  $\mathbf{k}$ -integrierten Valenzbandmessungen spektrales Gewicht am chemischen Potential, welches durch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion abgeschnitten ist und den mobilen Ladungsträgern des zweidimensionalen Elektronensystems zugeschrieben werden kann. Zudem kann eine weitere Struktur innerhalb der Energielücke wenige eV unterhalb des chemischen Potentials Sauerstofffehlstellen induzierten lokalisierten Ti  $3d$ -Zuständen zugeordnet werden. Trotz auf den ersten Blick ähnlichen Resonanzverhaltens lassen sich deutliche Unterschiede zwischen beiden Systemen beobachten. Zum einen scheint die

Intensität des Quasiteilchens am Fermi-Niveau trotz einer um mehr als eine Größenordnung höheren Ladungsträgerkonzentration in Transportmessungen für  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> signifikant schwächer ausgeprägt zu sein. Zudem lassen sich innerhalb des deutlich intensiveren spektralen Gewichts innerhalb der Bandlücke für  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> zwei unterschiedliche Komponenten identifizieren, wohingegen in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> lediglich eine Struktur innerhalb der Energielücke zu erkennen ist. Diese hohe spektrale Intensität unterstreicht die besondere Bedeutung von Sauerstofffehlstellen in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>. Die Existenz von zwei Komponenten innerhalb der Energielücke erlaubt unterschiedliche Erklärungsansätze. So könnten zum einen aufgrund der annähernd halben Bandfüllung Korrelationseffekte zu einer Umverteilung von spektralem Gewicht vom chemischen Potential hin zu höherer Bindungsenergie eine Rolle spielen. Gestützt von Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie wäre ebenso die Formierung von Sauerstofffehlstellen-Clustern und/oder Sauerstofffehlstellen in anderer chemischer Umgebung, welche zu unterschiedlichen lokalisierten Ti 3*d*-Zuständen führen, eine mögliche Erklärung.

Mittels *k*-aufgelösten Messungen konnte an beiden Systemen die Fermi-Fläche der vergrabenen Grenzfläche gemessen werden. Hierbei zeigen sich neben einer vergleichbaren besetzten Bandbreite deutliche Unterschiede hinsichtlich der Intensitäten am  $\Gamma$ -Punkt der ersten Brillouin-Zone. So ist im Gegensatz zu LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> bei  $\Gamma_{00}$  nur sehr geringes spektrales Gewicht bei  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> zu erkennen, was eine Erklärung für die beobachteten Unterschiede des Quasiteilchen-Signals in den *k*-integrierten Messungen liefert. Als mögliche Ursachen für den Unterschied in den *k*-aufgelösten Messungen wurden Matrixelementeffekte wie der "ADAO-Effekt", welcher die Besetzung der Orbitale und deren Orientierung relativ zum Polarisationsvektor der einfallenden Strahlung und der Messebene beschreibt, ebenso wie Photoelektronenbeugung und der Photoemissionsstrukturfaktor, welche beide unter anderem die unterschiedliche Kristallstruktur des Films widerspiegeln, diskutiert. Da sowohl der ADAO-Effekt als auch ein Einfluss des Photoemissionsstrukturfaktors in diesem Fall mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden können, legen die gezeigten Daten die Vermutung nahe, dass Photoelektronenbeugung für die unterdrückte Intensität am  $\Gamma$ -Punkt der ersten Brillouin-Zone in GAO/STO verantwortlich sein könnte. Für eine endgültige Klärung dieses Sachverhalts sind allerdings noch theoretische Rechnung auf Basis der Dichtefunktionaltheorie und eine direkte Berechnung der Spektralfunktion nötig.

Die ähnlichen Gitterkonstanten der Perowskit-Übergangsmetalloxide eröffnet ein breites Spektrum an unterschiedlichen Kombinationsmöglichkeiten, um die neuartigen Phänomene, welche an der Grenzfläche zweier Materialien entstehen können, gezielt zu manipulieren und zu studieren. Durch die Kombination zweier Materialien der beiden größten Oxid-Kristallstrukturklassen, den Spinellen und den Perowskiten, wird diese Vielfalt weiter erhöht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Heterostrukturen, in welchen es zur Ausbildung eines zweidimensionalen Elektronensystems an der Grenzfläche kommt, mit mikroskopischen und spektroskopischen Methoden untersucht. Obwohl sich das Elektronensystem in beiden Fällen in den ersten Atomlagen des Substrats befindet, zeigen spektroskopische Ergebnisse signifikante Unterschiede in

---

der elektronischen Struktur, welche in dieser Arbeit im Detail untersucht wurden. Die vorliegende Studie gibt damit einen Einblick in dieses faszinierende Forschungsgebiet und liefert mit ihren Ergebnissen einen wichtigen Beitrag zur Erforschung und zum Verständnis sowohl der Eigenschaften und Mechanismen in oxidischen Mehrschichtsystemen als auch zu diversen experimentellen Aspekten, welche für zukünftige Studien von Relevanz sind.



# Literaturverzeichnis

- [1] J. Kilby, Electron Devices, IEEE Transactions on **23**, 648 (1976).
- [2] G. E. Moore, Electronics **38**, 8 (1965).
- [3] P. Rechenberg and G. Pomberger, *Informatik-Handbuch*, Carl Hanser Verlag, 1999.
- [4] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, and J.-M. Triscone, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **2**, 141 (2011).
- [5] J. Bednorz and K. Müller, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **64**, 189 (1986).
- [6] A. Ohtomo and H. Y. Hwang, Nature **427**, 423 (2004).
- [7] N. Nakagawa, H. Y. Hwang, and D. A. Muller, Nature Mater. **5**, 204 (2006).
- [8] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider, and J. Mannhart, Science **313**, 1942 (2006).
- [9] A. D. Caviglia et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 236802 (2010).
- [10] Y. Z. Chen et al., Nat. Commun. **4**, 1371 (2013).
- [11] Y. Z. Chen et al., Adv. Mater. **26**, 1462 (2014).
- [12] R. K. Singh and J. Narayan, Phys. Rev. B **41**, 8843 (1990).
- [13] D. B. Geohagen, Appl. Phys. Lett. **60**, 2732 (1992).
- [14] L. de Broglie, Ann. Phys. **3**, 22 (1925).
- [15] Z. G. Pinsker, *Electron diffraction*, Butterworth Scientific Publications, London, 1953.
- [16] I. Hernández-Calderón and H. Höchst, Phys. Rev. B **27**, 4961 (1983).
- [17] A. Ichimiya and P. I. Cohen, *Reflection High Energy Electron Diffraction*, Cambridge University Press, 2004.
- [18] T. Terashima et al., Phys. Rev. Lett. **65**, 2684 (1990).

- [19] Z. H. Barber, *J. Mater. Chem.* **16**, 334 (2006).
- [20] D. Reisinger et al., *Appl. Phys. A* **77**, 619 (2003).
- [21] M. C. Sullivan et al., *J. Appl. Phys.* **106**, 031604 (2015).
- [22] Y. Horio, Y. Hashimoto, and A. Ichimiya, *Appl. Surf. Sci.* **100–101**, 292 (1996).
- [23] S. Nishikawa and S. Kikuchi, *Nature* **121**, 1019 (1928).
- [24] S. Nishikawa and S. Kikuchi, *Proc. Roy. Soc.* **117**, 600 (1928).
- [25] E. Abbe, *Archiv für mikroskopische Anatomie* **9**, 413 (1873).
- [26] M. Knoll and E. Ruska, *Zeitschrift für Physik* **78**, 318 (1932).
- [27] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer, 2009.
- [28] S. J. Pennycook and P. D. Nellist, *Scanning Transmission Electron Microscopy*, Springer-Verlag New York, 2011.
- [29] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Springer US, 2011.
- [30] E. Rutherford, *Philosophical Magazine* **21**, 669 (1911).
- [31] J. Thomas and T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*, Springer, 2013.
- [32] R. Erni, *Aberration-Corrected Imaging in Transmission Electron Microscopy*, Imperial College Pres, 2010.
- [33] R. H. Wade and J. Frank, *Optik* **49**, 81 (1977).
- [34] P. Buseck, J. Cowley, and L. Eyring, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*, Oxford University Press, 1989.
- [35] M. Vulcovic, L. M. Voortman, L. J. van Vliet, and B. Rieger, *Ultramicroscopy* **136**, 61 (2014).
- [36] M. V. Sidorov, Ctf explorer, <http://www.maxsidorov.com/ctfexplorer/index.htm>.
- [37] O. Scherzer, *J. Appl. Phys.* **20**, 20 (1949).
- [38] J. M. Cowley, *Diffraction Physics*, Elsevier, 1975.
- [39] M. Haider et al., *Nature* **392**, 768 (1998).

- 
- [40] K. Urban, B. Kabius, M. Haider, and H. Rose, *J. Electron Microsc* **48(6)**, 821 (1999).
- [41] C. L. Jia, M. Lentzen, and K. Urban, *Science* **299**, 870 (2003).
- [42] C. L. Jia, M. Lentzen, and K. Urban, *Microsc. Microanal.* **10**, 174 (2004).
- [43] M. Heidelmann, J. Barthel, and L. Houben, *Ultramicroscopy* **109**, 1447 (2009).
- [44] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*, Springer, 2003.
- [45] S. Suga and A. Sekiyama, *Photoelectron spectroscopy: Bulk and Surface Electronic Structures*, Springer Series in Optical Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
- [46] H. Hertz, *Ann. Phys.* **267**, 983 (1887).
- [47] A. Einstein, *Ann. Phys.* **14**, 164 (2005).
- [48] S. Doniach and M. Sunjic, *J. Phys. C* **3**, 285 (1970).
- [49] A. Damascelli, *Physica Scripta* **T109**, 61 (2004).
- [50] W. E. Spicer and A. Herrera-Gomez, *Proc. SPIE* **2022**, 18 (1993).
- [51] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solids*, Springer Series in Surface Science, 1993.
- [52] T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- [53] G. Ertl and J. Küppers, *Zeitschrift für Chemie* **15**, 499 (1975).
- [54] S. Tougaard and B. Jørgensen, *Surf. Interface Anal.* **7**, 17 (1985).
- [55] E. L. Shirley, L. J. Terminello, A. Santoni, and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **51**, 13614 (1995).
- [56] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
- [57] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [58] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **21**, 165 (1994).
- [59] J. Fink et al., *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **66**, 395 (1994).
- [60] J. W. Allen, *Resonant Photoemission of Solids with Strongly Correlated Electrons*, pages 253–323, Springer US, Boston, MA, 1992.

- [61] U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
- [62] U. Fano and J. W. Cooper, Phys. Rev. **137**, A1364 (1965).
- [63] F. de Groot and A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.
- [64] G. Berner et al., Phys. Rev. Lett. **110**, 247601 (2013).
- [65] A. Koitzsch et al., Phys. Rev. B **84**, 245121 (2011).
- [66] G. Drera et al., Appl. Phys. Lett. **98**, 5 (2011).
- [67] A. Kotani and S. Shin, Rev. Mod. Phys. **73**, 203 (2001).
- [68] F. Scheck, *Theoretische Physik 4: Quantisierte Felder*, Springer, 2001.
- [69] J. J. Sakurai, *Advanced quantum mechanics*, Addison-Wesley, 1967.
- [70] H. Kramers and W. Heisenberg, Zeitschrift für Physik **31**, 681 (1925).
- [71] J. Tulkki and T. Aberg, J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys. **13**, 3341 (1980).
- [72] H. Ågren and F. Gel'mukhanov, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **110–111**, 153 (2000).
- [73] L. J. P. Ament, M. van Veenendaal, T. P. Devereaux, J. P. Hill, and J. van den Brink, Rev. Mod. Phys. **83**, 2 (2011).
- [74] Y. A. Abramov, V. G. Tsirelson, V. E. Zavodnik, S. A. Ivanov, and I. D. Brown, Acta Cryst. **B51**, 942 (1995).
- [75] S. Geller and V. B. Bala, Acta Cryst. **9**, 1019 (1956).
- [76] H. Lehnert et al., Z. Kristallogr. **215**, 536 (2000).
- [77] K. A. Müller, W. Berlinger, and F. Waldner, Phys. Rev. Lett. **21**, 814 (1968).
- [78] A. M. Glazer, Acta Cryst. **A31**, 756 (1975).
- [79] H. Lehnert, H. Boysen, P. Dreier, and Y. Yu, Z. Kristallogr. **215**, 145 (2000).
- [80] P. W. Tasker, J. Phys. C: Solid State Phys. **12**, 22 (1979).
- [81] R.-S. Zhou and R. L. Snyder, Acta Cryst. **47**, 617 (1991).
- [82] B. Ealet, M. Elyakhloufi, E. Gillet, and M. Ricci, Thin Solid Films **250**, 92 (1994).
- [83] S.-D. Mo, Y.-N. Xu, and W.-Y. Ching, J. Am. Ceram. Soc. **80**, 1193 (1997).

- [84] S.-G. Lim et al., *J. Appl. Phys.* **91**, 4500 (2002).
- [85] S. Chambers, T. Droubay, T. Kaspar, M. Gutowski, and M. van Schilfgaarde, *Surf. Sci.* **554**, 81 (2004).
- [86] A. F. Santander-Syro et al., *Nature* **469**, 189 (2011).
- [87] G. Berner, *Funktionelle oxidische Heterostrukturen aus dem Blickwinkel der Spektroskopie*, PhD thesis, Universität Würzburg, 2015.
- [88] C. Cancellieri et al., *Phys. Rev. B* **89**, 121412(R) (2014).
- [89] A. Brinkman et al., *Nature Mater.* **6**, 493 (2007).
- [90] L. Li, C. Richter, J. Mannhart, and R. C. Ashoori, *Nat. Phys.* **7**, 762 (2011).
- [91] J. A. Bert et al., *Nat. Phys.* **7**, 767 (2011).
- [92] N. Pavlenko, T. Kopp, E. Y. Tsymbal, G. A. Sawatzky, and J. Mannhart, *Phys. Rev. B* **85**, 020407 (R) (2012).
- [93] B. Kalisky et al., *Nat. commun.* **3**, 922 (2012).
- [94] A. D. Caviglia et al., *Nature* **456**, 624 (2008).
- [95] M. Ben Shalom, A. Ron, A. Palevski, and Y. Dagan, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 206401 (2010).
- [96] C. Noguera, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, R367 (2000).
- [97] W. A. Harrison and J. Tersoff, *J. Vac. Sci. Technol.* **4**, 1068 (1986).
- [98] Z. S. Popovic, S. Satpathy, and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 256801 (2008).
- [99] J. Lee and A. A. Demkov, *Phys. Rev. B* **78**, 193104 (2008).
- [100] R. Pentcheva and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **78**, 205106 (2008).
- [101] Y. Li and J. Yu, *J. Appl. Phys.* **108**, 1 (2010).
- [102] G. Berner et al., *Phys. Rev. B* **88**, 115111 (2013).
- [103] G. Drera et al., *Phys. Rev. B* **87**, 075435 (2013).
- [104] J. Zhou et al., *Phys. Rev. B* **92**, 125423 (2015).
- [105] Y. Li, S. N. Phattalung, S. Limpijumnong, J. Kim, and J. Yu, *Phys. Rev. B* **84**, 245307 (2011).

- [106] L. Yu and A. Zunger, Nat. commun. **5**, 5118 (2014).
- [107] P. Schütz, *Growth and characterization of the oxide heterostructure  $\gamma$ - $Al_2O_3/SrTiO_3$* , Master's thesis, Universität Würzburg, 2014.
- [108] A. Mueller, *Towards functional oxide heterostructures*, PhD thesis, Universität Würzburg, 2012.
- [109] W. Siemons et al., Phys. Rev. B **76**, 155111 (2007).
- [110] P. R. Willmott et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 155502 (2007).
- [111] C. Cantoni et al., Adv. Mater. **24**, 3952 (2012).
- [112] Y. Tokura et al., Phys. Rev. Lett. **70**, 2126 (1993).
- [113] P. Scheiderer et al., Phys. Rev. B **92**, 195422 (2015).
- [114] P. Schütz, F. Pfaff, P. Scheiderer, M. Sing, and R. Claessen, Appl. Phys. Lett. **106**, 063108 (2015).
- [115] G. Koster, D. H. A. B. B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, and H. Rogalla, Appl. Phys. Lett. **73**, 20 (1998).
- [116] M. Basletic et al., Nature Mater. **7**, 621 (2008).
- [117] C. Cancellieri et al., Europhys. Lett. **91**, 17004 (2010).
- [118] J.-L. Maurice et al., Europhys. Lett. **82**, 17003 (2008).
- [119] C. Aurta et al., Appl. Phys. Lett. **97**, 252105 (2010).
- [120] A. N. Khodan, S. G. J.-P. Contour, D.-G. Crete, E. Jacquet, and K. Bouzehouande, Thin Solid Films **515**, 16 (2007).
- [121] J.-L. Maurice et al., Mater. Sci. Eng. B **144**, 1 (2007).
- [122] M. Huijben et al., Advanced Materials **21**, 1665 (2009).
- [123] A. Kalabukhov et al., Phys. Rev. B **75**, 121404(R) (2007).
- [124] N. Reyren et al., Science **317**, 1196 (2007).
- [125] W. S. Choi et al., Advanced Materials **24**, 6423 (2012).
- [126] S. Kikuchi and S. Nakagawa, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo , 256 (1933).
- [127] E. G. McRae and P. J. Jennings, Surf. Sci. **15**, 345 (1969).

- 
- [128] S. Miyake and K. Hayakawa, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **26**, 60 (1970).
- [129] Z. Q. Liu et al., *Phys. Rev. X* **3**, 021010 (2013).
- [130] F. Pfaff et al., Preprint (2016).
- [131] P. Nellist and S. Pennycook, *Ultramicroscopy* **78**, 111 (1999).
- [132] P. Cueva, R. Hovden, J. A. Mundy, H. L. Xin, and D. Muller, *Microsc Microanal* **18**, 667 (2012).
- [133] M. Sing et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 176805 (2009).
- [134] M. Salluzzo et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 166804 (2009).
- [135] G. Berner et al., *Phys. Rev. B* **82**, 241405(R) (2010).
- [136] J. Verbeeck et al., *Phys. Rev. B* **81**, 085113 (2010).
- [137] D. A. Muller, N. Nakagawa, A. Ohtomo, J. L. Grazul, and H. Y. Hwang, *Nature* **430**, 657 (2004).
- [138] J. Mannhart and D. G. Schlom, *Nature* **430**, 620 (2004).
- [139] S. Thiel, *Study of Interface Properties in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Heterostructures*, PhD thesis, Universität Augsburg, 2009.
- [140] M. J. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas, *Ultramicroscopy* **74**, 131 (1998).
- [141] M. J. Hÿtch, J.-L. Putaux, and J.-M. Penisson, *Nature* **423**, 270 (2003).
- [142] R. Castro-Rodríguez et al., *Appl. Phys. A* **81**, 1503 (2005).
- [143] H. S. Kim and H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2234 (1992).
- [144] J. H. Song, T. Susaki, and H. Y. Hwang, *Adv. Mater.* **20**, 2528 (2008).
- [145] K. L. Saenger, *J. Appl. Phys.* **70**, 5629 (1991).
- [146] M. Salluzzo et al., *Adv. Mater.* **25**, 2333 (2013).
- [147] S. A. Pauli et al., *Phys. Rev. Lett.* **106**, 036101 (2011).
- [148] S. J. May et al., *Phys. Rev. B* **82**, 014110 (2010).
- [149] E. Bousquet et al., *Nature* **452**, 732 (2008).
- [150] N. A. Benedek and C. J. Fennie, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 107204 (2011).

- [151] C. L. Jia et al., Phys. Rev. B **79**, 081405 (2009).
- [152] T. T. Fister et al., APL Mater. **2**, 021102 (2014).
- [153] D. I. Woodward and I. M. Reaney, Acta Cryst. **B61**, 387 (2005).
- [154] J. Steeds, *Convergent Beam Electron Diffraction*, pages 387–422, Springer US, 1979.
- [155] M. Tanaka, *Convergent-Beam Electron Diffraction*, volume 347, pages 77–113, Springer Netherlands, 1997.
- [156] S. Bueble, K. Knorr, E. Brecht, and W. W. Schmahl, Surf. Sci. **400**, 345 (1998).
- [157] J. Chrosch and E. K. H. Salje, J. Appl. Phys. **85**, 722 (1999).
- [158] S. A. Hayward, S. A. T. Redfern, and E. K. H. Salje, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 10131 (2002).
- [159] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures Vol.2*, Krieger, Malabar, 1986.
- [160] S. Geller and M. A. Gilleo, Acta Crystallographica **10**, 239 (1957).
- [161] W. Lu, P. Yang, W. D. Song, G. M. Chow, and J. S. Chen, Phys. Rev. B **88**, 214115 (2013).
- [162] J. E. Boschker et al., Phys. Rev. B **84**, 205418 (2011).
- [163] K.-J. Zhou et al., Phys. Rev. B **83**, 201402 (R) (2011).
- [164] V. Vonk et al., Phys. Rev. B **75**, 235417 (2007).
- [165] C.-K. Chan, P. Werner, and A. J. Millis, Phys. Rev. B **80**, 235114 (2009).
- [166] I. S. Elfimov, S. Yunoki, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **89**, 216403 (2002).
- [167] Y. Harada et al., Rev. Sci. Instrum. **83**, 013116 (2012).
- [168] C. Ulrich et al., Phys. Rev. B **77**, 113102 (2008).
- [169] T. Higuchi et al., Phys. Rev. B **60**, 7711 (1999).
- [170] F. Pfaff et al., Preprint (2016).
- [171] K. Yoshii et al., J. Phys. Chem. Solids **73**, 1106 (2012).
- [172] M. Takizawa, S. Tsuda, T. Susaki, H. Y. Hwang, and A. Fujimori, Phys. Rev. B **84**, 245124 (2011).

- 
- [173] W. j. Son, E. Cho, B. Lee, J. Lee, and S. Han, Phys. Rev. B **79**, 245411 (2009).
- [174] C. Lin and A. A. Demkov, Phys. Rev. Lett. **111**, 217601 (2013).
- [175] J. Strempler et al., J. Synchrotron Radiat. **20**, 541 (2013).
- [176] A. Spinelli, M. A. Torija, C. Liu, C. Jan, and C. Leighton, Phys. Rev. B **81**, 155110 (2010).
- [177] H. O. Jeschke, J. Shen, and R. Valenti, New J. Phys. **7**, 023034 (2015).
- [178] T. Ide and A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3621 (1998).
- [179] T. Ide and A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1895 (2000).
- [180] F. Pfaff et al., Preprint (2016).
- [181] P. Schütz et al., Phys. Rev. B **91**, 165118 (2015).
- [182] P. Schütz et al., Preprint (2016).
- [183] F. Pfaff et al., Preprint (2016).
- [184] V. N. Strocov et al., J. Synchrotron Radiat. **17**, 631 (2010).
- [185] Y. Saitoh et al., J. Synchrotron Radiat. **19**, 388 (2012).
- [186] T. Hara et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **498**, 496 (2003).
- [187] N. S. R. Database, Version 1.1 .
- [188] N. S. McIntyre et al., J. Vac. Sci. Technol. **A 9**, 1355 (1991).
- [189] S. R. Kasi and M. Liehr, Appl. Phys. Lett. **57**, 2095 (1990).
- [190] G. Berner et al., Phys. Rev. B **92**, 125130 (2015).
- [191] Y. Airua et al., Surf. Sci. **515**, 61 (2002).
- [192] C. Cancellieri et al., Nat. commun. **7**, 10386 (2016).
- [193] J. Gabel et al., to be submitted (2016).
- [194] L. Dudy et al., Adv. Mater. **10.1002/adma.201600046** (2016).
- [195] W. Meevasana et al., Nature Materials **10**, 114 (2011).
- [196] S. M. Walker et al., Phys. Rev. Lett. **113**, 177601 (2014).
- [197] A. Yamaji, J. Am. Ceram. Soc. **58**, 152 (1975).

- [198] F. Matsui, T. Matsushita, and H. Daimon, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **195**, 347 (2014).
- [199] H. Daimon, S. I. H. Nishimoto, and S. Suga, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **76**, 487 (1995).
- [200] H. Nishimoto et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 2715 (1996).
- [201] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn, and E. Olson, *Physics Letters A* **32**, 221 (1970).
- [202] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn, and E. Olson, *Physica Scripta* **1**, 272 (1970).
- [203] H. C. Poon and S. Y. Tong, *Phys. Rev. B* **30**, 6211 (1984).
- [204] C. Fadley, *The Study of Surface Structures by Photoelectron Diffraction and Auger Electron Diffraction*, volume 1, Springer, 1992.
- [205] T. Straub, *Winkelaufgelöste Photoemission an Übergangsmetalldichalkogeniden*, PhD thesis, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1998.

## Liste eigener Publikationen und Preprints

- **F. Pfaff**, L. Dudy, P. Schütz, Y. Z. Chen, N. Pryds, A. Yasui, Y. Saitoh, V. Rogalev, V. N. Strocov, A. Yamasaki, A. Sekiyama, J. Miyawaki, S. Suga, M. Sing, and R. Claessen, *Soft x-ray angle-resolved photoemission spectroscopy on  $\gamma$ - $Al_2O_3/SrTiO_3$  and  $LaAlO_3/SrTiO_3$  heterostructures: Matrix element effects*, Preprint (2016)
- **F. Pfaff**, M. Kamp, L. Jin, V. Zabolotnyy, N. Tarakina, C. L. Jia, M. Sing, and R. Claessen, *Systematic investigation of  $LaAlO_3/SrTiO_3$  heterostructures with various oxygen vacancy concentrations: microscopic interface properties studied by STEM, EELS and HRTEM*, Preprint (2016)
- **F. Pfaff**, H. Fujiwara, H. Niwa, A. Yamasaki, H. Niwa, Y. Z. Chen, N. Pryds, A. Sekiyama, J. Miyawaki, Y. Harada, S. Suga, M. Sing, and R. Claessen, *Resonant inelastic soft x-ray scattering study of the two-dimensional electron system in  $\gamma$ - $Al_2O_3/SrTiO_3$  heterostructures*, Preprint (2016)
- **F. Pfaff**, H. Fujiwara, G. Berner, A. Yamasaki, H. Niwa, H. Kiuchi, A. Hloskovskyy, W. Drube, O. Kirilmaz, A. Sekiyama, J. Miyawaki, Y. Harada, S. Suga, M. Sing, and R. Claessen, *Raman and fluorescence-like components in resonant soft x-ray scattering on  $LaAlO_3/SrTiO_3$  heterostructures*, Preprint (2016)
- P. Scheiderer, **F. Pfaff**, J. Gabel, M. Kamp, M. Sing, and R. Claessen, *Surface-interface coupling in an oxide heterostructure: Impact of adsorbates on  $LaAlO_3/SrTiO_3$* , Phys. Rev. B **92**, 195422 (2015)
- 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)
- P. Schütz, **F. Pfaff**, P. Scheiderer, Y. Z. Chen, N. Pryds, M. Gorgoi, M. Sing, and R. Claessen, *Band bending and alignment at the spinel/perovskite  $\gamma$ - $Al_2O_3/SrTiO_3$  heterointerface*, Phys. Rev. B **91**, 165118 (2015)
- P. Schütz, **F. Pfaff**, P. Scheiderer, M. Sing, and R. Claessen, *Monitoring non-pseudomorphic epitaxial growth of spinel/perovskite oxide heterostructures by reflection high-energy electron diffraction*, Appl. Phys. Lett. **106**, 063108 (2015)

- J. E. Kleibeuker, Z. Zhong, H. Nishikawa, J. Gabel, A. Müller, **F. Pfaff**, M. Sing, K. Held, R. Claessen, G. Koster, and G. Rijnders, *Electronic reconstruction at the isopolar  $\text{LaTiO}_3/\text{LaFeO}_3$  interface: An x-ray photoemission and density-functional theory study*, Phys. Rev. Lett **113**, 237402 (2014)
- A. Yamasaki, H. Fujiwara, A. Higashiya, A. Irizawa, O. Kirilmaz, **F. Pfaff**, P. Scheiderer, J. Gabel, M. Sing, T. Muro, M. Yabashi, K. Tamasaku, H. Sato, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Hloskovskyy, H. Yoshida, H. Okabe, M. Isobe, J. Akimitsu, W. Drube, R. Claessen, T. Ishikawa, S. Imada, A. Sekiyama, and S. Suga, *Bulk nature of layered perovskite iridates beyond the Mott scenario: An approach from a bulk-sensitive photoemission study*, Phys. Rev. B **89**, 121111(R) (2014)
- 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  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  oxide heterostructures inferred from hard x-ray photoelectron spectroscopy*, Phys. Rev. B **88**, 115111 (2013)
- G. Berner, S. Glawion, J. Walde, **F. Pfaff**, H. Hollmark, L.C. Duda, S. Paetel, C. Richter, J. Mannhart, M. Sing und R. Claessen,  *$\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  oxide heterostructures studied by resonant inelastic x-ray scattering*, Phys. Rev. B **82**, 241405 (2010)

# Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. R. Claessen für die Möglichkeit bedanken, dass ich in seiner Arbeitsgruppe diese Promotion durchführen durfte sowie für die wissenschaftliche Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit. Ebenso danke ich an dieser Stelle für die zahlreichen Gelegenheiten, Messungen an Großforschungseinrichtungen im In- und Ausland durchzuführen und meine Ergebnisse auf nationalen und internationalen Konferenzen zu präsentieren.

Ebenso danke ich Prof. Dr. M. Sing, der mich zusammen mit Prof. Claessen in dieses faszinierende Themengebiet der Festkörperphysik eingeführt hat, für die unzähligen wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Diskussionen in den letzten Jahren. Nochmals vielen Dank auch für das ausführliche Korrekturlesen dieser Arbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. J. Geurts für die Erstellung des Zweitgutachtens bedanken. Zudem ergeht mein Dank an Prof. Dr. G. Sangiovanni für seine Bereitschaft, dritter Prüfer bei der Doktorprüfung zu sein.

Ich möchte mich bei all den netten Kollegen recht herzlich bedanken, die mich bei meiner Promotion unterstützt und auf unterschiedlichste Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Besonderer Dank gilt Götz Berner für die gute Zusammenarbeit auf den Messzeiten und das tolle Arbeitsklima auch abseits der Strahlrohre dieser Welt. Ein großes Dankeschön auch nochmal für das Korrekturlesen.
- Ebenso danke ich Lenart Dudy für die angenehmen Gespräche und witzigen Momente sowie die Unterstützung bei den Messzeiten und seine Hilfe bei größeren und kleineren IGOR-Problemen.
- Ein großer Dank gilt meinen ehemaligen Masteranden/Jung-Doktoranden Philipp Schütz, Philipp Scheiderer und Judith Gabel für die Unterstützung, die erfolgreiche Zusammenarbeit und das äußerst harmonische Büro-, Gästehaus- und Strahlzeitleben sowie Michael Zapf und Martin Stübinger für die schöne gemeinsame Zeit. Vielen Dank auch noch einmal an Judith für das Korrekturlesen. Ein Dankeschön auch an Ozan Kirilmaz für die gemeinsamen Mittagspausen und kurzweiligen Gespräche sowie für die Unterstützung bei den zahlreichen Messzeiten der vergangenen Jahre. Des Weiteren danke ich den ehemaligen Doktoranden Andi Müller, Andi Ruff, Markus Paul und Josée Kleibeuker für alles, was ich von ihnen lernen durfte.

- Ebenfalls danke ich den japanischen Kollegen, insbesondere Prof. Dr. S. Suga, für die Möglichkeit, RIXS und SXARPES Messungen in Japan durchzuführen sowie für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen. Ein besonderer Dank gilt Hidenori Fujiwara für seine stets unermüdliche, aufmunternde Art und großartige Unterstützung. Ebenso danke ich Atsushi Yamasaki sowie den Teams der Strahlrohre BL07LSU und BL23SU bei SPring-8, allen voran Yoshi Harada und Yuji Saitoh, für die tolle Zusammenarbeit.
- Weiterer Dank gilt Prof. C. Jia und Lei Jin vom ER-C und PGI-5 des Forschungszentrums Jülich sowie Nadezda Tarakina für die Unterstützung bei den TEM-Messungen.
- Ein großes Dankeschön geht an Martin Kamp für seine Unterstützung bei der Probenpräparation und den TEM-Messungen in Würzburg und Jülich. Zudem möchte ich mich für das Korrekturlesen der Arbeit bedanken.
- Mein nächster Dank gilt Mihaela Gorgoi von BESSY für ihre Unterstützung bei den HAXPES-Experimenten.
- Gleiches gilt für die Hamburger Kollegen von DESY: Andrei Gloskovskii, Sebastian Thiess, Heiko Schulz-Ritter, Frank Okrent und Wolfgang Drube.
- Dank sagen möchte ich auch Vladimir Strocov vom ADRESS-Strahlrohr an der Swiss Light Source für die erfolgreichen Messzeiten.
- Ebenso möchte ich mich bei Yunzhong Chen und Prof. Dr. N. Pryds von der TU Dänemark für die  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>-Proben bedanken.
- Und natürlich vielen lieben Dank an die gesamte EP4, insbesondere an Moni Seifer, für ihre herzliche Art und ihre fortwährende Hilfsbereitschaft.

An dieser Stelle möchte ich mich außerdem besonders bei meinen Eltern bedanken, die mir mein Studium ermöglicht haben und mir immer aufmunternd und unterstützend zur Seite standen.

Ein großer Dank geht zudem an meine Frau Katharina, die mich immer bedingungslos unterstützt hat. Sie und allen voran unsere Tochter Luisa haben mir die nötige Kraft und Ausdauer gegeben, die letzten Wochen und Monate zu meistern.