

GEORG-AUGUST-UNIVERSITÄT  
GÖTTINGEN



---

Künstliche und selbstorganisierte  
Nanokomposite  
basierend auf oxidischen  
Verbindungen

---

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
"Doctor rerum naturalium"  
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

S v e n S c h n i t t g e r

aus Bremen

Göttingen, 2011

D7

Referent: Prof. Dr. Christian Jooß

Korreferent: Prof. Dr. Markus Münzenberg

Tag der mündlichen Prüfung: 18.08.2011

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Physikalische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Nanokompositmaterialien . . . . .	5
2.2. Nanokomposite in der Literatur . . . . .	7
2.3. Verwendete oxidische Materialien . . . . .	10
2.3.1. Spinell . . . . .	11
2.3.2. Perowskit . . . . .	13
2.4. Thermodynamik der Nanokomposite . . . . .	21
2.5. Schichtwachstum . . . . .	30
2.5.1. Keimbildung / Spinodale Entmischung . . . . .	30
2.5.2. Mechanische Spannungen . . . . .	34
2.6. Kinetik . . . . .	39
<b>3. Methoden</b>	<b>43</b>
3.1. Herstellung der Dünnschichten . . . . .	43
3.2. Röntgendiffraktometrie . . . . .	44
3.3. Elektronenmikroskopie . . . . .	45
3.4. Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion . . . . .	46
3.5. Sekundärionen-Massenspektrometrie . . . . .	46
3.6. Superconducting Quantum Interference Device . . . . .	47
3.7. Elektronenstrahl-Lithografie . . . . .	47
3.8. Messung der elektrischen Leitfähigkeit . . . . .	48
3.9. Rasterkraftmikroskopie . . . . .	48
<b>4. 2-2 Komposite</b>	<b>49</b>
4.1. Substrateinfluss . . . . .	49

4.2.	Perowskit-Dünnschichten . . . . .	56
4.2.1.	Manganat . . . . .	56
4.2.2.	Kobaltat . . . . .	58
4.2.3.	Ferrat . . . . .	61
4.3.	Zwischenfazit der Dünnschichten . . . . .	62
4.4.	2-2 Komposite aus Spinell und Perowskit . . . . .	63
4.4.1.	Kobaltferrit / Manganat . . . . .	63
4.4.2.	Kobaltferrit / Kobaltat . . . . .	65
4.4.3.	Kobaltferrit / Ferrat . . . . .	69
4.5.	Fazit der 2-2 Komposite . . . . .	72
<b>5.</b>	<b>3-1 Komposite</b>	<b>73</b>
5.1.	Kodeponierte 3-1 Nanokomposite . . . . .	74
5.1.1.	Kobaltferrit / Ferrat . . . . .	76
5.1.2.	Kobaltferrit / Kobaltat . . . . .	80
5.1.3.	Kobaltferrit / Manganat . . . . .	92
5.1.4.	<i>In-situ</i> -Beobachtung des Wachstumsprozesses . . . . .	99
5.1.5.	Zwischenfazit zur Entmischung . . . . .	101
5.2.	Künstlich strukturierte 3-1 Komposite . . . . .	102
5.2.1.	Strukturierungsprozess . . . . .	103
5.2.2.	Strukturierte Kobaltferrit-Filme . . . . .	105
5.2.3.	Rekristallisation von Perowskitfilmen . . . . .	106
5.2.4.	Strukturierte Zweiphasensysteme . . . . .	107
<b>6.</b>	<b>Diskussion</b>	<b>111</b>
6.1.	Thermodynamik der Nanokomposite . . . . .	112
6.1.1.	Phasenbildung . . . . .	112
6.1.2.	Mechanische Spannungen . . . . .	118
6.1.3.	Fazit zur Thermodynamik . . . . .	123
6.2.	Die Morphologie von Nanokompositen . . . . .	124
6.2.1.	Kinetik der Nanokomposite . . . . .	124
6.2.2.	Geometrisches Wachstumsmodell . . . . .	126
6.2.3.	Morphologie der 3-1 Komposite . . . . .	132
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>137</b>



<b>A. Targetherstellung</b>	<b>139</b>
<b>B. Bachelorarbeit B. Jasper</b>	<b>143</b>
B.1. Targetherstellung . . . . .	143
B.2. Spinell-Perowskit . . . . .	144
B.3. Perowskit-Perowskit . . . . .	147
B.4. Fazit . . . . .	149
<b>C. Kopplungseffekte</b>	<b>151</b>
C.1. Eigenschaften der Komponenten . . . . .	151
C.2. Strukturierte Zweiphasensysteme . . . . .	154
C.2.1. Qualität der Manganat-Stege . . . . .	154
C.2.2. Eingebettete Bereiche . . . . .	156
C.3. Fazit der künstlichen Strukturen . . . . .	166
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>167</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1. Photokatalytischer Effekt eines Nanokomposits. . . . .	3
2.1. Typen von Kompositmaterialien. . . . .	6
2.2. Morphologie eines 3-1 Nanokomposits aus Kobaltferrit und Wismutferrit. . . . .	7
2.3. Morphologie von Nanokompositen aus Kobaltferrit und verschiedenen Perowskiten. . . . .	9
2.4. Kristallstruktur von Spinell. . . . .	11
2.5. Umgebung eines Sauerstoffatoms in der Spinell-Struktur. . . . .	12
2.6. Perowskit-Einheitszellen. . . . .	14
2.7. Abhängigkeit der Perowskitstruktur vom Toleranzfaktor. . . . .	15
2.8. Phasendiagramm von Lanthan-Strontium-Manganat. . . . .	17
2.9. Phasendiagramm von Lanthan-Strontium-Ferrat. . . . .	18
2.10. Phasendiagramm von Lanthan-Strontium-Kobaltat. . . . .	20
2.11. Temperaturabhängigkeit der (Freien) Enthalpien einiger Oxide. . . . .	22
2.12. Freie Bildungsenthalpien von undotierten Perowskiten. . . . .	25
2.13. Standardbildungsenthalpien einiger A-Platz-dotierter Perowskite. . . . .	26
2.14. $pT$ -Phasendiagramm von Kobaltmonoxid und Kobaltspinell. . . . .	27
2.15. Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsänderung bei Keimbildung und spinodaler Entmischung. . . . .	30
2.16. Gleichgewichtsformen von Perowskit und Spinell. . . . .	33
2.17. Winterbottom-Konstruktion eines Spinell-Perowskit-Komposits. . . . .	33
2.18. Grenzflächen in Zweiphasennanokompositen. . . . .	37
2.19. Elastische Energie einer Ausscheidung nach Nabarro. . . . .	38
4.1. Grenzfläche zwischen Kobaltferrit und Strontiumtitanat. . . . .	50
4.2. Magnesiumgehalt in Kobaltferritschichten. . . . .	51
4.3. Röntgendiffraktogramme von Kobaltferrit auf Strontiumtitanat. . . . .	52

---

4.4. Magnetisierungskurven von Kobaltferrit auf Magnesiumoxid. . . . .	54
4.5. Magnetisierungsrichtungen von Kobaltferrit auf Magnesiumoxid. . .	54
4.6. Eigenschaften von Kobaltferrit auf verschiedenen Substraten. . . . .	55
4.7. REM-Aufnahme eines Manganatfilms. . . . .	56
4.8. Röntgendiffraktogramm eines Manganatfilms. . . . .	57
4.9. $\varphi$ -Scan des (202)-Reflexes eines Manganatfilms. . . . .	58
4.10. REM-Aufnahmen von Kobaltatfilmen. . . . .	59
4.11. REM-Aufnahme eines langsam abgekühlten Kobaltatfilms. . . . .	60
4.12. Röntgendiffraktogramme der Kobaltat-Temperaturserie. . . . .	60
4.13. Röntgendiffraktogramm eines Ferratfilms. . . . .	61
4.14. 2-2 Komposite aus Kobaltferrit und Manganat. . . . .	63
4.15. Röntgendiffraktogramm eines 2-2 Komposits aus Kobaltferrit und Manganat auf Magnesiumoxid. . . . .	64
4.16. Röntgendiffraktogramm eines 2-2 Komposits aus Kobaltferrit und Manganat auf Strontiumtitanat. . . . .	65
4.17. REM-Aufnahme eines 2-2 Komposits aus Kobaltferrit und Kobaltat. . . . .	66
4.18. Chemisches Profil der 2-2 Komposite aus Kobaltferrit und Kobaltat. . . . .	67
4.19. Querschnittsaufnahmen der 2-2 Komposite aus Kobaltferrit und Kobaltat. . . . .	68
4.20. Röntgendiffraktogramme von 2-2 Kompositen aus Kobaltferrit und Kobaltat. . . . .	69
4.21. REM-Aufnahmen der 2-2 Komposite aus Kobaltferrit und Ferrat. . . . .	70
4.22. Röntgendiffraktogramme von 2-2 Kompositen aus Kobaltferrit und Ferrat. . . . .	71
5.1. REM-Aufnahme eines eisenreichen 3-1 Komposits. . . . .	76
5.2. TEM-Aufnahmen eines eisenreichen 3-1 Komposits. . . . .	77
5.3. REM-Aufnahme eines ausgelagerten eisenreichen 3-1 Komposits. . . . .	78
5.4. Histogramm der Ausscheidungsgrößen. . . . .	78
5.5. Röntgendiffraktogramme der eisenreichen 3-1 Komposite. . . . .	79
5.6. REM-Aufnahme eines kobaltreichen 3-1 Komposits. . . . .	80
5.7. REM-Übersichtsbild eines kobaltreichen 3-1 Komposits. . . . .	81
5.8. TEM-Aufnahmen eines Einschlusses im kobaltreichen 3-1 Komposit. . . . .	82
5.9. Dunkelfeldaufnahmen eines kobaltreichen 3-1 Komposits. . . . .	83
5.10. EDX-Analyse des kobaltreichen 3-1 Komposits. . . . .	84

---

5.11. STEM-Bild eines kobaltreichen 3-1 Komposits. . . . .	85
5.12. Röntgendiffraktogramm eines kobaltreichen Nanokomposits. . . . .	86
5.13. REM-Aufnahmen von kobaltreichen 3-1 Kompositen. . . . .	87
5.14. Fouriertransformationen von Ausschnitten der REM-Aufnahmen von Oberflächen in kobaltreichen 3-1 Kompositen. . . . .	88
5.15. Röntgendiffraktogramme der Temperaturserie von kobaltreichen 3-1 Kompositen. . . . .	89
5.16. Röntgendiffraktogramme zur Auslagerung von kobaltreichen 3-1 Kompositen. . . . .	90
5.17. REM-Aufnahmen zur Auslagerung von kobaltreichen 3-1 Kompo- siten. . . . .	91
5.18. REM-Aufnahmen der manganreichen Komposite. . . . .	92
5.19. TEM-Aufnahmen der manganreichen Komposite. . . . .	93
5.20. HRTEM-Aufnahme eines Einschlusses im manganreichen Komposit. . . . .	94
5.21. TEM-Aufnahmen eines manganreichen Komposits. . . . .	95
5.22. EDX-Analyse eines manganreichen Komposits. . . . .	96
5.23. Röntgendiffraktogramm eines manganreichen Komposits. . . . .	97
5.24. REM-Aufnahmen der manganreichen Komposite. . . . .	98
5.25. Röntgendiffraktogramme der manganreichen Komposite mit Ober- flächenausscheidungen. . . . .	99
5.26. RHEED-Aufnahmen des aufwachsenden eisenreichen 3-1 Komposits. . . . .	100
5.27. Entwicklung der Gitterkonstante des Spinells. . . . .	101
5.28. Herstellungsprozess. . . . .	103
5.29. Skizze des künstlich strukturierten 3-1 Kompositen. . . . .	104
5.30. REM-Aufnahmen von Aluminium-Ätzmasken. . . . .	105
5.31. Röntgendiffraktogramm einer rekristallisierten Manganatschicht. . . . .	106
5.32. REM-Aufnahme der Oberfläche der rekristallisierten Manganat- schicht auf Strontiumtitanat. . . . .	107
5.33. REM-Aufnahmen eines künstlich strukturierten 3-1 Komposits. . . . .	108
5.34. Grenzfläche zwischen Kobaltferrit und Manganat. . . . .	109
6.1. Standardbildungsenthalpie einiger Spinelle aus $Mn$ , $Fe$ , $Co$ . . . . .	113
6.2. Phasendiagramm von $Co-Fe-O$ in Abhängigkeit von $p_{O_2}$ . . . . .	114
6.3. Standardbildungsenthalpien von möglichen Phasen im Falle der manganreichen Einwaage. . . . .	116

---

6.4. Phasengleichdiagramme von $LaMnO_3$ - $SrMnO_3$ - $LaFeO_3$ - $SrFeO_3$ bei 1100 °C an Luft nach Filonova <i>et al.</i> und $Co-Mn-Fe-O$ bei 1473 K und $10^{-6}$ bar nach Weiland. . . . .	117
6.5. Zur Aktivierungsenergie der Diffusion in kobaltreichen Nanokompositen. . . . .	124
6.6. Skizze des Ankeimprozesses der ersten Monolagen. . . . .	126
6.7. Diffusionspfade beim selbstähnlichen Wachstum. . . . .	127
6.8. Modellrechnung zur Geometrie der Einschlüsse in der Matrix. . . . .	128
6.9. Verlauf von Oberflächenenergie und Spannungsenergie eines wachsenden Kobaltferritkeims in Bariumtitanat. . . . .	132
6.10. Typische Morphologien in den drei Kompositen. . . . .	133
A.1. Röntgendiffraktogramme der Target-Pulver. . . . .	140
B.1. REM-Aufnahmen der $CoFe_2O_4$ - $BaTiO_3$ -Nanokomposite. . . . .	145
B.2. Röntgendiffraktogramme der $CoFe_2O_4$ - $BaTiO_3$ -Nanokomposite. . . . .	146
B.3. Beugungsbilder eines $CoFe_2O_4$ - $BaTiO_3$ -Nanokomposits. . . . .	146
B.4. REM-Aufnahmen der aus dem Kobaltat-Titanat deponierten 3-1 Komposite auf verschiedenen Substraten. . . . .	148
B.5. Röntgendiffraktogramme der aus dem Kobaltat-Titanat deponierten 3-1 Komposite verschiedenen Substraten. . . . .	149
C.1. MFM-Aufnahmen von strukturierten Kobaltferrit-Dünnschichten. . . . .	152
C.2. Physikalische Eigenschaften von bei Raumtemperatur abgeschiedenen und rekristallisierten Manganatfilmen. . . . .	153
C.3. Spezifische Widerstände der Manganat-Stege in den künstlichen Kompositen. . . . .	154
C.4. Skizze zur Geometrie der Einbettungen. . . . .	157
C.5. $R(T)/R(300)$ der unmagnetisierten künstlichen Strukturen. . . . .	159
C.6. $R(T,M)/R(300\text{ K},0\text{ T})$ von Probe A. . . . .	161
C.7. $R(T,M)/R(300\text{ K},0\text{ T})$ von Probe B. . . . .	162
C.8. $R(T,M)/R(300\text{ K},0\text{ T})$ von Probe C. . . . .	163
C.9. Magnetowiderstände der künstlichen Kompositensysteme bei 300 K. . . . .	164
C.10. Tieftemperatur-MFM-Aufnahmen eines künstlichen Komposits. . . . .	165

# Tabellenverzeichnis

2.1. Parameter einiger in der Literatur hergestellter Nanokomposite. . .	10
2.2. Literaturwerte der Gitterparameter der verwendeten Perowskite. . .	15
2.3. Physikalische Eigenschaften der verwendeten Perowskite. . . . .	16
2.4. Standardbildungsenthalpien möglicher Phasen im quinären System <i>Fe-Co-Ti-Ba-O</i> . . . . .	24
2.5. Radien der im Komposit Kobaltferrit-Bariumtitanat auftretenden Ionen. . . . .	24
2.6. Standardbildungsenthalpien der Eisen- und Kobalt-Oxide. . . . .	26
2.7. Oberflächenenergien verschiedener Kristallebenen von Eisen. . . . .	31
2.8. Oberflächenenergien einiger Perowskite und Spinelle. . . . .	32
2.9. Aktivierungsenergien der Selbstdiffusion in Spinellen. . . . .	40
2.10. Aktivierungsenergien der Volumendiffusion in <i>LaFeO<sub>3</sub></i> . . . . .	41
2.11. Diffusionsparameter von <sup>44</sup> Ca in <i>La<sub>0,75</sub>Ca<sub>0,25</sub>CrO<sub>3</sub></i> . . . . .	41
2.12. Diffusionsparameter einiger Isotope in <i>(Co<sub>x</sub>Fe<sub>2y</sub>Mn<sub>y</sub>)<sub>3-δ</sub>O<sub>4</sub></i> . . . . .	41
3.1. Für die Elektronenstrahl-Lithografie verwendete Chemikalien. . . . .	47
4.1. Magnetische Parameter der Kobaltferrit-Serie. . . . .	53
4.2. In Kobaltatfilmen auftretende Phasen. . . . .	61
4.3. Fehlpassungen der Dünnschichten zum Substrat. . . . .	62
4.4. Phasen in den 2-2 Kompositen aus Kobaltferrit und Kobaltat. . . . .	69
4.5. Gitterparameter und Abweichungen der 2-2 Komposite aus Ko- baltferrit und Ferrat. . . . .	71
5.1. Ausgangskombinationen der 3-1 Komposite. . . . .	75
5.2. Mittlere Größe der Einschlüsse in den eisenreichen 3-1 Kompositen. . . . .	77
5.3. Gitterparameter der eisenreichen 3-1 Komposite. . . . .	79
5.4. Phasen im kobaltreichen 3-1 Komposit. . . . .	86

---

5.5. Chemische Zusammensetzung des kobaltreichen 3-1 Komposits. . .	86
5.6. Strukturdaten der Temperaturserie. . . . .	89
5.7. Strukturelle Daten der eisenreichen 3-1 Komposite. . . . .	90
5.8. Chemische Zusammensetzungen des manganreichen Komposits. . .	95
5.9. Strukturelle Daten des manganreichen Komposits. . . . .	97
6.1. Gebildete Phasen bei der Kodeposition. . . . .	112
6.2. Dehnungen in den kobalt- und eisenreichen Kompositen. . . . .	120
6.3. Aktivierungsenergien der Diffusion in Komposit-Systemen. . . . .	125
6.4. Ober- und Grenzflächenenergien eines Kobaltferriteinschlusses in einer Bariumtitanatmatrix auf Strontiumtitanat. . . . .	131
A.1. Gitterkonstanten der hergestellten Pulver. . . . .	141
C.1. Spezifische Widerstände der strukturierten Proben bei 300 K. . . .	156
C.2. Überblick über die strukturierten Proben. . . . .	156
C.3. Spezifische Widerstände der Kompositbereiche bei 300 K. . . . .	158
C.4. Kritische Temperaturen in den Widerstandsverläufen der künstlich strukturierten Proben. . . . .	160





# 1. Einleitung

Das Auftreten von neuen Funktionalitäten und Anwendungsmöglichkeiten durch wohldefinierte Strukturen auf der Nanometerskala sorgt seit einigen Jahren für reges Interesse seitens der Materialforschung [1]. Nicht nur in der Halbleiter- und Speichertechnologie sind Strukturierungsprozesse von immanenter Bedeutung für die fortwährende Miniaturisierung der Komponenten [2]. Sogenannte „*top-down*“-Methoden sind aber stets aufwendig und kostenintensiv, da beispielsweise mehrstufige lithografische Prozesse eingesetzt werden müssen [3]. Zusätzlich gelangt die Lithografie an ihre technologischen Grenzen, da beispielsweise in einer ferromagnetischen Festplatte die *bit*-Größen über den superparamagnetischen Effekt eingeschränkt sind.

Ein wesentliches Merkmal von Nanokompositmaterialien ist die sehr kleine individuelle Korngröße, die unter einen charakteristischen Wert wie z.B. die Streulänge oder die Kohärenzlänge eines Quasipartikels fallen kann. Weiter kann eine hohe Anzahl an Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Materialien erreicht werden, welche für Anwendungen genutzt werden können. Ein Beispiel hierfür ist der *pn*-Kontakt aus Materialien mit niedriger Ladungsträgermobilität [4]. Weitere mögliche Anwendungen bestehen in der Katalyse, beispielsweise der Anordnung von Wasserstoff- und Sauerstoff-Entwicklungszentren in einer photokatalytischen Zelle [5]. Hier ist besonders die hohe Anzahl an Tripelpunkten aus zwei Phasen im Nanokomposit und einem Elektrolyten interessant, welche eine hohe Effektivität verspricht.

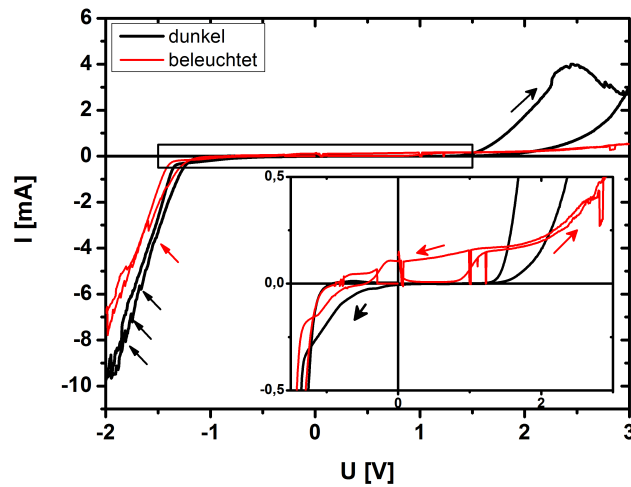
In einem mehrphasigen Nanokompositsystem kann es durch die Kopplung zwischen den involvierten Phasen über die Parameter der Einzelphasen hinaus zu Produkteigenschaften kommen, die in den Einzelkomponenten nicht auftreten [6]. Beispiele sind Kombinationen aus einem piezoelektrischen Perowskit und einem magnetostriktiven Spinell, in denen über eine elastische Kopplung zwischen den oxidischen Phasen ein multiferroisches Material erhalten wird [7, 8, 9]. Ein

mögliches magnetoelektrisches Material muss nicht zwangsläufig eine remanente Polarisation oder Magnetisierung besitzen. Anwendungen für solche gekoppelten Komposite sind beispielsweise in der Computerspeicher- oder auch der Sensortechnik denkbar. Mit einem magnetoelektrischen Sensor können Magnetfelder detektiert und als elektrisches Signal ausgelesen werden. Der Schreibprozess in einem magnetoelektrischen Komposit-Speicherbit könnte über die piezoelektrische Phase mit geringen Strömen geschehen, wohingegen das Lesen über die Zustände der magnetischen Phase erfolgt, da hier schwächere Magnetfelder genügen.

Eine sehr elegante Methode zur Herstellung von wohldefinierten geordneten Nanostrukturen sind selbstorganisierte Prozesse. Bei diesem „*bottom-up*“-Verfahren entsteht die Ordnung während der Herstellung ohne weitere Prozessierung. Dies wird beispielsweise beim heteroepitaktischen Wachstum von mehrkomponentigen Systemen beobachtet [10]. In einem Multiphasennanokomposit können definierte Anordnungen der entmischt aufwachsenden Materialien erhalten werden [11, 12]. Um wohldefinierte Anordnungen zu erhalten, müssen sowohl das thermodynamische und kinetische Verhalten der einzelnen Komponenten des gewünschten Komposits als auch ihre Wechselwirkungen miteinander bekannt sein. Diese Wechselwirkungen sind aber vor allem für eine Vielzahl vom Standpunkt der Anwendungen interessanter Kombinationen nicht bekannt.

Bisher in der Literatur beschriebene Nanokompositsysteme aus Oxiden behandeln stets ein thermodynamisch stabiles Zweiphasengemisch, in dem zwei unmischbare, strukturell verschiedene, nicht-dotierte Phasen nebeneinander vorliegen. Sehr häufig sind dies ein magnetostriktiver Spinell und ein piezoelektrischer Perowskit, die elastisch aneinander gekoppelt sind [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18]. Von besonderem Interesse für mögliche Anwendungen sind aber gerade auch dotierte Materialien. So weisen dotierte Perowskite eine Vielzahl von Freiheitsgraden und interessante physikalische Phänomene auf. Beispiele sind die elektrische Leitfähigkeit und das magnetische Verhalten in Selten-Erd-Perowskit-Verbindungen, welche über die Dotierung auf dem *A*-Platz gesteuert werden können [19, 20, 21]. Im Spinell Kobaltferrit kann über das Kobalt/Eisen-Verhältnis der Charakter der Leitfähigkeit (*p*- oder *n*-dotiert) variiert werden, stöchiometrisches Kobaltferrit ist je nach Ordnungsgrad der Ionenverteilung isolierend bis halbleitend [22].

Ein solches Beispiel, wo besondere elektrische und optische Eigenschaften gefordert sind, zeigt Abbildung 1.1. Hier wird mittels eines Nanokomposits aus Kobaltferrit, dotiertem Ferrat und Kobaltwüstit eine photokatalytische Reaktion erhalten. Bei hinreichend hohen elektrischen Spannungen tritt am Komposit eine Gasentwicklung durch Wasserspaltung auf. Unter Beleuchtung verschiebt sich die Kennlinie zu höheren Strömen, was auf den photokatalytischen Effekt hinweist.



**Abbildung 1.1.:** Photokatalytischer Effekt an einer Nanokomposit-Dünnschicht aus Kobaltferrit, Kobaltwüstit und Strontium-dotiertem Lanthanferrat auf Niob-dotiertem Strontiumtitanat. Schwarz: unbeleuchtet, rot: mit einer 150 W Xe UV-Lampe beleuchtet. Die Einbrüche der beleuchteten Kennlinie stammen von kurzzeitigen Verdunkelungen. Die Pfeile in der vergrößerten Ansicht weisen auf die Richtung der Durchführung hin. Die im Übersichtsbild links mit Pfeilen markierten Stellen bei hohen Strömen deuten auf das Abplatzen von Gasblasen von der Probenoberfläche hin.

Kombinationen aus dotierten Spinellen und Perowskiten bestehen aus mindestens vier verschiedenen Elementen (der Sauerstoff wird hier nicht mitgezählt). Laut der Gibbsschen Phasenregel für die Phasenkoexistenz im Gleichgewicht unter isobaren Bedingungen sollten fünf Komponenten mit fünf Phasen nur einen Freiheitsgrad, die Temperatur, besitzen. Bei nur zwei Phasen wie in den hier erwähnten Kombinationen treten neben der Temperatur drei zusätzliche Freiheitsgrade auf: die der unabhängigen Konzentrationen. Im Falle der Zweiphasennanokomposite, bei denen eine völlige Unlösbarkeit der Phasen beobachtet wird, müssen also noch andere Zwangsbedingungen wie z.B. die Ionenradien der beteiligten Elemente oder ihre Valenzzustände maßgeblich für die Phasenbildung sein.

Diese Arbeit widmet sich den thermodynamischen und kinetischen Prozessen, welche die Entmischung bei der Kodeposition von mehrphasigen Nanokompositmaterialien antreiben. Dabei werden Kombinationen des Spinells Kobaltferrit mit drei verschiedenen dotierten Perowskiten untersucht (Manganat, Kobaltat und Ferrat). Zum besseren Vergleich der drei Kombinationen ist die A-Platz Dotierung der Perowskite für alle drei Systeme identisch. Alle vier Materialien werden für katalytische Anwendungen (Festoxidbrennstoffzellen) eingesetzt [23, 24, 25]. Nachdem zunächst in Kapitel 2 grundlegende Konzepte der Nanokomposite einschließlich der Materialien vorgestellt werden, aus denen im Rahmen dieser Arbeit Nanokomposite hergestellt wurden, wird die Thermodynamik von Nanokompositen betrachtet. Anschließend wird das Wachstum von dünnen Schichten und Nanokompositen behandelt. Den Abschluss des Grundlagenteils bildet eine Betrachtung der kinetischen Prozesse in Nanokompositen.

In Kapitel 3 werden die zur Herstellung und Analyse der Komposite benötigten Methoden vorgestellt.

Voruntersuchungen zur Stabilität der einzelnen Phasen und von Grenzflächen werden in Abschnitt 4 präsentiert. Die Beobachtungen bei der Entmischung der kodeponierten Kompositmaterialien werden in Abschnitt 5.1 aufgeführt. Die Entwicklung der Phasen und ihre Morphologie in Kapitel 6 diskutiert. Dabei wird die Frage der Vorhersagbarkeit der Phasenbildung kritisch evaluiert. Eine andere Herangehensweise zur Herstellung eines zweiphasigen Komposits bietet ein im Rahmen dieser Arbeit entwickelter lithografischer Prozess (Abschnitt 5.2). Die Unterschiede zu selbstorganisiert wachsenden Nanokompositen werden herausgearbeitet. Die erhaltenen Erkenntnisse werden in Kapitel 7 zusammengefasst.

In Anhang A der Arbeit werden experimentelle Details zur Targetherstellung erläutert. Die Ergebnisse einer im Rahmen dieser Arbeit betreuten Bachelorarbeit werden in Anhang B präsentiert. B. Jasper beschäftigte sich dabei ebenfalls mit der Herstellung und Analyse von selbstorganisiert entmischenden Nanokompositen. Die im künstlich strukturierten Komposit erhaltenen Kopplungseffekte werden in Anhang C betrachtet.

## 2. Physikalische Grundlagen

Dieses Kapitel widmet sich grundlegenden Phänomenen zum Verständnis der in dieser Arbeit diskutierten Nanokomposite. Dazu zählen vor allem Wachstumsprozesse von Dünnschichten, von denen mehrphasige Nanokomposite einen besonders interessanten Sonderfall darstellen.

Zuerst werden der Begriff eines Nanokomposits erläutert (Abschnitt 2.1) und einige Beispiele von Nanokompositen aus der Literatur präsentiert (Abschnitt 2.2). Anschließend werden die Materialien vorgestellt, aus denen im Rahmen dieser Arbeit mittels verschiedener Herstellungsprozesse Nanokomposite hergestellt wurden (Abschnitt 2.3). Die weiteren Kapitel befassen sich mit der Thermodynamik der Phasenbildung (Abschnitt 2.4), den Grundlagen zum Schichtwachstum (Abschnitt 2.5) sowie den kinetischen Aspekten der Entmischung in Nanokompositen (Abschnitt 2.6).

### 2.1. Nanokompositmaterialien

Als Kompositmaterialien werden Stoffe bezeichnet, die aus mindestens zwei Phasen bestehen, die sich in Zusammensetzung, Gitterkonstante und physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Durch die Vielzahl an Grenzflächen und die kleinen Abmessungen können in Nanokompositmaterialien neuartige physikalische Effekte hervorgerufen werden, die in ihren einzelnen Komponenten nicht auftreten.

Abbildung 2.1 zeigt drei mögliche Typen von zweiphasigen Nanokompositen: Einschlüsse in einer Volumenmatrix (3-0), Multilagen (2-2) sowie säulenförmige Einschlüsse in einer Volumenmatrix (3-1), wobei die Säulen vom Substrat bis zur Oberfläche reichen. Die Nomenklatur bezieht sich auf die Dimensionalität der beteiligten Phasen.

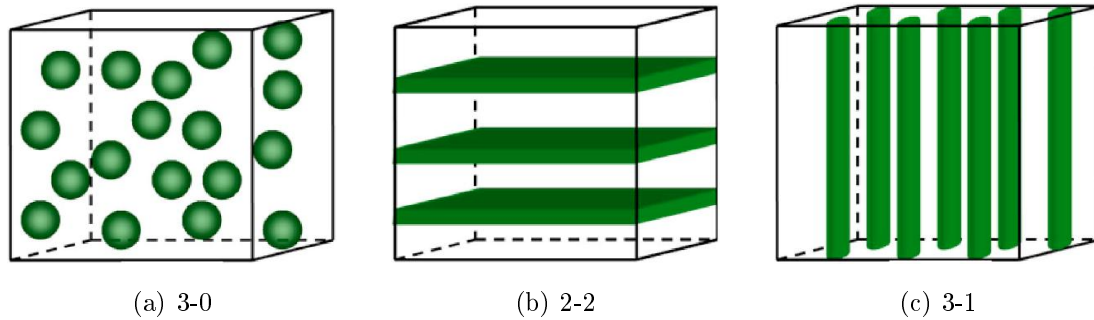


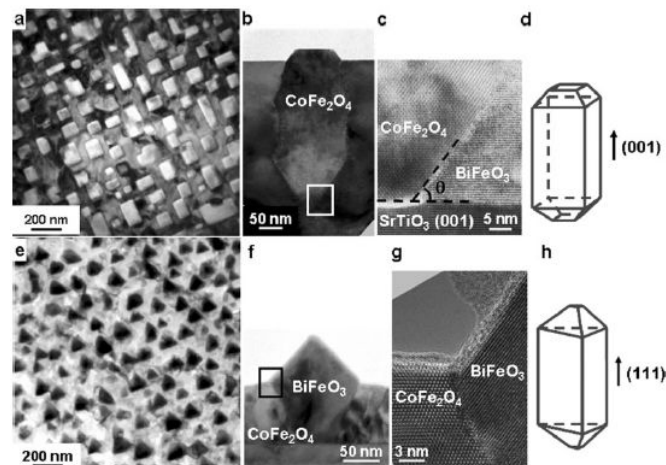
Abbildung 2.1.: Typen von Kompositmaterialien.

Zur Herstellung von Nanokompositmaterialien können zwei wesentlich verschiedene Wege gegangen werden, für die sich zwei englische Begriffe bewährt haben: *top-down* und *bottom-up*. Eine *top-down*-Methode sind beispielsweise lithografische Prozesse, welche die Strukturierung eines Dünnschichtmittels mittels Ätzprozessen ermöglichen. Diese Methode erreicht bereits die Grenze der technischen Machbarkeit bezüglich der Miniaturisierung. Allgemein kann man sagen: Je feiner der beschreibende Lithografiestrahler gewählt werden kann (neben weiteren Parametern wie beispielsweise der mechanischen Stabilität des Aufbaus oder der Dicke des verwendeten Lithografielackes), umso kleiner sind die erreichbaren Strukturgrößen. Über optisch- und elektronenstrahl-lithografische Methoden hinaus sind auch fokussierte Ionen-Strahlen und extrem kurzwelliges UV-Licht zur Herstellung immer kleinerer, wohldefinierter Strukturen in Verwendung [26]. Es handelt sich jedoch stets um serielle Strukturierungsmethoden, welche daher entsprechend langsam, aufwändig und kostenintensiv sind. Ein Beispiel für einen solchen Prozess zur Herstellung von definierten Anordnungen von zweiphasigen Kompositen wird in Abschnitt 5.2 dieser Arbeit gezeigt.

Eine sehr elegante Methode zur Herstellung von Kompositmaterialien sind Selbstorganisationsprozesse während des Schichtwachstums, bei denen die genannten Einschränkungen durch die aufwändigen Prozessführungen nicht auftreten. Mittels dieser *bottom-up*-Methode können sehr kleine Strukturgrößen im sub-Mikrometer-Bereich beim Wachstum von mehrphasigen Dünnschichten erreicht werden. Die Möglichkeiten der gezielten Herstellung von Nanokompositmaterialien werden allerdings durch thermodynamische und kinetische Randbedingungen eingeschränkt, wie in den Abschnitten 2.4 und 2.5 erläutert wird.

## 2.2. Nanokomposite in der Literatur

Seit einigen Jahren werden selbstorganisiert entmischende 3-1 Nanokomposite aus oxidischen Materialien intensiv untersucht. Auf den Arbeiten von van Suchtelen *et al.* aufbauend, welche die Entmischung von Bariumtitanat und Kobaltferrit in Volumenproben vorschlugen [6], und von van den Boomgaard *et al.*, welche diese Kombination in Volumenproben experimentell analysierten [7], erhielten Zheng *et al.* die Entmischung dieser beiden Materialien bei der Kodeposition mittels gepulster Laserdeposition [13]. Das Ziel ihrer Arbeit war eine elastische Kopplung zwischen dem piezoelektrischen Perowskit Bariumtitanat und dem magnetostriktiven Spinell Kobaltferrit, welche zu einem magnetoelektrischen Effekt führt. Mittlerweile sind einige Kombinationen von entmischenden kodeponierten Oxiden bekannt, in denen häufig ein Spinell und ein Perowskit kombiniert werden (z.B.  $CoFe_2O_4$ - $BaTiO_3$  [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33],  $CoFe_2O_4$ - $BiFeO_3$  [11, 12, 16, 34, 35, 36],  $NiFe_2O_4$ - $BaTiO_3$  [18, 37] und  $CoFe_2O_4$ - $PbTiO_3$ , [38]). Aber auch Kombinationen aus Perowskit ( $(La, Sr)MnO_3$ ) und Wurtzit ( $ZnO$ ) [39] sowie Perowskit ( $BiFeO_3$ ) und Bixbyit ( $Sm_2O_3$ ) [39] werden untersucht.

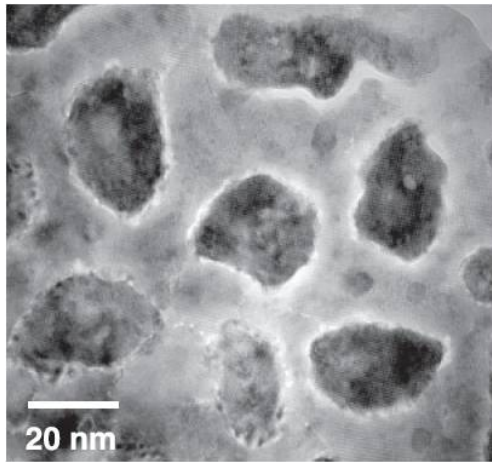


**Abbildung 2.2.:**  $CoFe_2O_4$ - $BiFeO_3$ -Nanokomposite auf verschiedenen orientierten Substraten [12]: a-d) (001), e-h) (111). a) Hellfeld-Aufnahme von Spinell-Einschlüssen (hell) in der Perowskit-Matrix (dunkel). b) Dunkelfeld-Aufnahme eines Einschlusses. c) Hochauflösende Aufnahme der in b) markierten Stelle. d) Schemaskizze der Spinell-Säule. e) Hellfeld-Aufnahme der dreieckigen Perowskit-Säulen in der Spinell-Matrix. f) Dunkelfeld-Aufnahme eines Perowskit-Einschlusses. g) Hochauflösende Aufnahme der in f) markierten Stelle. h) Schemaskizze einer Perowskit-Säule.

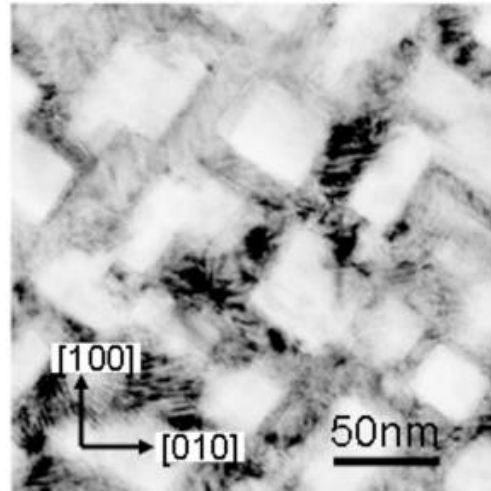
Abbildung 2.2 zeigt ein Nanokomposit aus Kobaltferrit und Wismutferrit auf einem Strontiumtitanat-Substrat. Welche Phase die Matrix und welche die Einschlüsse bildet, hängt bei gegebenem Mischungsverhältnis von der Orientierung des Substrates ab (siehe Abschnitt 2.5).

Ein auffälliges Merkmal in unterschiedlichen Systemen sind weiterhin die Formen der Einschlüsse (siehe Abbildung 2.3). Zheng *et al.* erhalten runde Einschlüsse in Bariumtitanat [13], Fina *et al.* finden bei einer deutlich niedrigeren Rate ( $3 \text{ \AA}/\text{s}$  anstelle von  $10 \text{ \AA}/\text{s}$ ) und ansonsten sehr ähnlich gehaltenen Depositionsparametern wie Temperatur, Substrat, Sauerstoff-Partialdruck und Volumenanteil der Spinellphase eckige Einschlüsse identischer Größe in demselben System [40]. In der Literatur werden runde Einschlüsse üblicherweise mit inkohärenten Grenzflächen begründet (siehe Abschnitt 2.5). Aufgrund der hohen Spannungen tendieren diese Systeme zu einer Minimierung der Grenzfläche. Die runden Säulen können fein facettierte Oberflächen aufweisen, um die Grenzflächenenergie zu verringern. Sämtliche in Abbildung 2.3 gezeigten Kombinationen besitzen nominelle Fehlpassungen im Bereich 5-7%, die sich aus der Kombination von Spinell (Gitterkonstanten im Bereich  $8\text{-}8,4 \text{ \AA}$ ) und Perowskit (Gitterkonstanten im Bereich  $3,8\text{-}4,0 \text{ \AA}$ ) ergeben. Die nominelle Fehlpassung lässt also kaum den Schluss auf den realen Verzerrungszustand zu. Auch die Form des Einschlusses ist nur als Indiz, nicht als Indikator für inkohärente Grenzflächen zu werten. Wie das Beispiel mit der  $BaTiO_3$ -Matrix zeigt, hängt die Form der gebildeten Einschlüsse auch von kinetischen Aspekten wie der Depositionsrate ab.

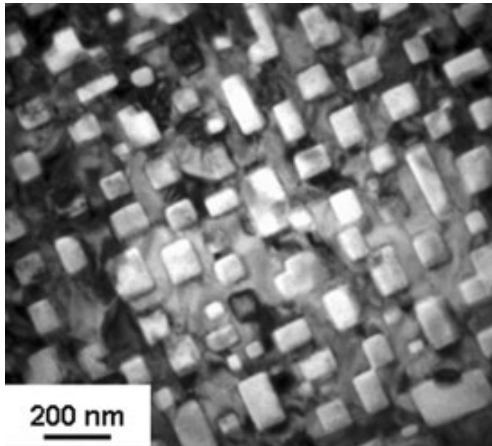




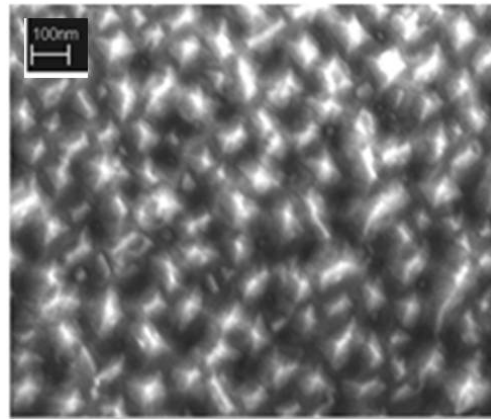
(a)  $BaTiO_3$  [13]



(b)  $(Pb, Zn)TiO_3$  [38]



(c)  $BiFeO_3$  [12]



(d)  $SrTiO_3$  [41]

**Abbildung 2.3.:** Morphologie von Nanokompositen aus Kobaltferrit und verschiedenen Perowskiten.

Die Größe der Einschlüsse scheint hauptsächlich mit der Schmelztemperatur der Matrix zu skalieren. So sind die Einschlüsse in Wismutferrit bei ähnlichen Depositionstemperaturen deutlich größer als in Bariumtitanat. Die Schmelztemperatur eines Materials gibt aber Hinweise auf die Beweglichkeit der beteiligten Ionen bei der Diffusion. Wesentliche Parameter verschiedener Nanokomposite sind in der Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Matrix	$T_{melt}$ [°C]	$T_{dep}$ [°C]	Anteil	Form	$d$ [nm]	$r$ [Å/s]	Quelle
$PbTiO_3$	1285 [42]	630	0,5	rund	30	unbek.	[43]
$BaTiO_3$	1620 [44]	800-850	0,5	eckig	25	1,5-3	[40]
$BaTiO_3$		750	0,61	rund	9	10	[14]
		800		rund	16		
		850		rund	22		
		900		rund	28		
		950		rund	36		
$BiFeO_3$	930 [45]	600	0,54	eckig	40	5,4	[17]
		650		eckig	90		
		700		eckig	170		
$BiFeO_3$		535		eckig	26	4	[11]
		600		eckig	55		
		630		eckig	116		
		670		eckig	148		
		730		eckig	207		
$BiFeO_3$		700	0,43	eckig	80	2,5	[46]

**Tabelle 2.1.:** Parameter einiger in der Literatur betrachteter Nanokomposite. Es sind angegeben: Schmelztemperatur  $T_{melt}$  der Matrix, Depositionstemperatur  $T_{dep}$ , Volumenanteil der Spinellphase, Form und Durchmesser der Einschlüsse sowie Depositionsrate  $r$ . Als Einschluss wurde stets der Spinell  $CoFe_2O_4$  eingesetzt ( $T_{melt}$ : 1567°C [47]).

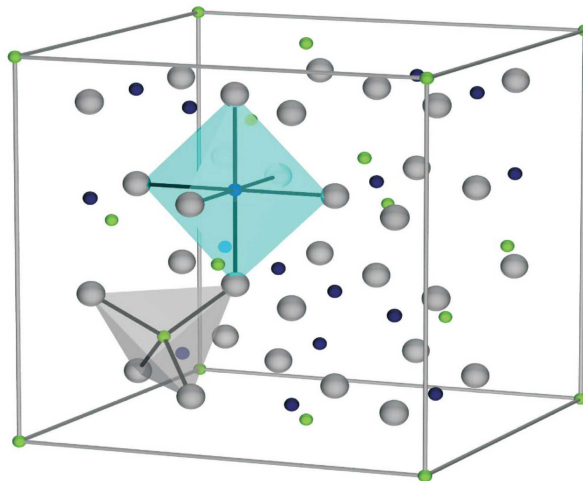
## 2.3. Verwendete oxidische Materialien

In allen in dieser Arbeit betrachteten Nanokompositen wird der Spinell Kobaltferrit verwendet. Die zweite Komponente ist jeweils ein Perowskit. Die strukturellen sowie einige physikalische Eigenschaften dieser beiden Materialklassen werden im Folgenden kurz beschrieben.

### 2.3.1. Spinell

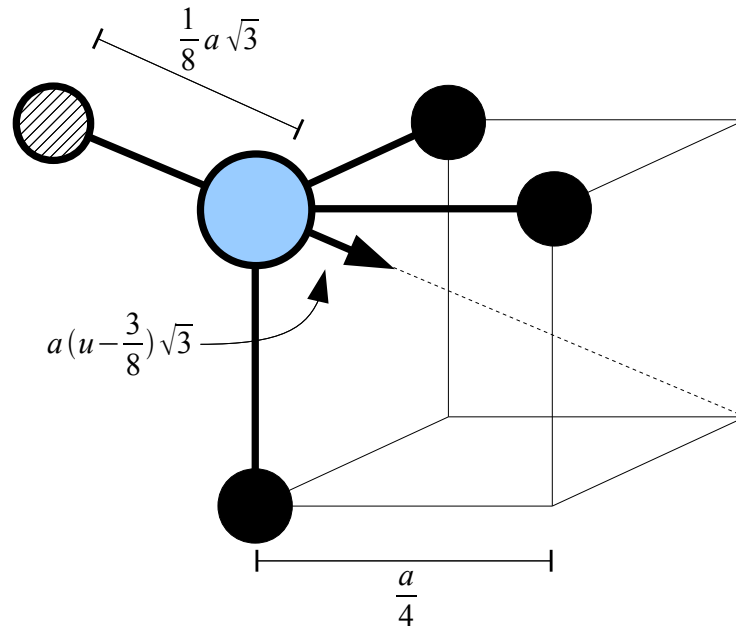
#### Struktur, Magnetismus und Leitfähigkeit

Ein Spinellgitter kann als kubisch flächenzentriertes Gitter aus Sauerstoff-Ionen dargestellt werden, dessen Oktaeder- und Tetraederlücken teilweise von Metall-Ionen gefüllt sind. Auf  $1/8$  der Tetraeder- und  $1/4$  der Oktaederlücken ((*A*)- und *B*-Plätze) befinden sich Kationen. Dies führt zu einer im Vergleich zu anderen Oxiden wie dem Perowskit (siehe Abschnitt 2.3.2) sehr offenen Struktur. Es ergibt sich als Summenformel  $AB_2O_4$ . Abbildung 2.4 zeigt die skizzierte Elementarzelle eines Spinells,  $a$  bezeichnet die Gitterkonstante. Sie beträgt bei Kobaltferrit  $8,391 \text{ \AA}$  [48].



**Abbildung 2.4.:** Kristallstruktur von Spinell. Gitterplätze: Sauerstoff (dunkelgrau), Oktaeder- (dunkelblau) und Tetraederplätze (grün). Die Oktaeder (hellblau) und Tetraeder (hellgrau) aus Sauerstoff-Ionen sind als Polyeder eingezeichnet [49].

Abbildung 2.5 zeigt die Umgebung eines einzelnen Sauerstoffions. Die Sauerstoffionen befinden sich meist nicht auf den exakten Gitterpositionen sondern sind um  $a(u - 3/8)\sqrt{3}$  aus der tetraedrischen Koordination verschoben. Der Betrag von  $u$  ist durch die Größe und Ladung der weiteren Kationen bestimmt.



**Abbildung 2.5.:** Umgebung eines Sauerstoffatoms in der Spinell-Struktur mit Bezeichnung der Auslenkung [50].

Für die Radien der verschiedenen Zwischengitterlücken ergeben sich aus einfachen geometrischen Überlegungen mit dem Radius der Sauerstoffionen  $r_O$ :

$$r_{\text{Oktaeder}} = \left(\frac{5}{8} - u\right) \cdot a - r_O \quad (2.1)$$

$$r_{\text{Tetraeder}} = \left(u - \frac{1}{4}\right) \cdot a \cdot \sqrt{3} - r_O \quad (2.2)$$

Die Radien der Zwischengitterlücken sind meist kleiner als berechnete Radien der enthaltenen Ionen [50]. Auch hat die Verschiebung Auswirkungen auf die Lücken: Wenn ihre Volumina sich einander annähern, kann eine statistische Mischung der  $A$ - und  $B$ -Ionen ermöglicht werden. Es sind dennoch nur gewisse Kombinationen von Kationen möglich, die sich aus den Ladungen der beteiligten Ionen ergeben, da die Gesamtladung der Einheitszelle verschwindet.

Man unterscheidet weiterhin zwischen normalem und inversem Spinell. Bei einem normalen Spinell sind die Oktaeder- und Tetraedergitter von jeweils einer Ionenart besetzt. Ein Beispiel hierfür ist der namensgebende  $MgAl_2O_4$ , wobei Magne-

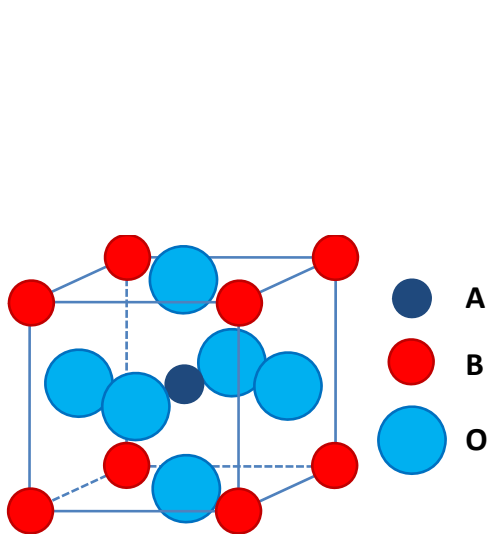
sium auf den  $A$ -Plätzen zwei-, Aluminium auf den  $B$ -Plätzen dreiwertig positiv geladen ist. Der in dieser Arbeit verwendete Spinell Kobaltferrit ist invers. Hier befinden sich  $Co^{2+}$ -Ionen in den Oktaederlücken, wobei  $Fe^{3+}$ -Ionen je zur Hälfte Tetraeder- und Oktaederplätzen besetzen. Insgesamt ist somit wieder die Platzbesetzung wie im normalen Spinell erreicht. Das Oktaeder-Untergitter ist statistisch mit Kobalt und Eisen besetzt, welche unterschiedliche Ladungen besitzen. Die magnetischen Momente der Ionen auf den jeweiligen Untergittern sind durch Doppelaustausch ferromagnetisch geordnet, die Untergitter zueinander antiparallel. Insgesamt ergibt sich ein ferrimagnetisches Moment von  $n(A) - n(B) = 3 \mu_B$ . Experimentell wird mit  $3,7 \mu_B$  ein größeres Moment beobachtet, was mit dem hohen Bahnmoment von Kobalt und Unordnung auf den Untergittern begründet wird [50, 51]. Die Curie-Temperatur liegt bei 796 K [52].

Kobaltferrit zeichnet sich nicht nur durch seinen ferrimagnetischen Charakter aus, es besitzt auch eine recht hohe Sättigungsmagnetostriktion von  $\lambda_S = -110 \times 10^{-6}$  für polykristallines Material [51]. Die Magnetostriktion in Kobaltferrit ist stark richtungsabhängig ( $\lambda_{100} = -590 \times 10^{-6}$  und  $\lambda_{111} = 120 \times 10^{-6}$  [27]).

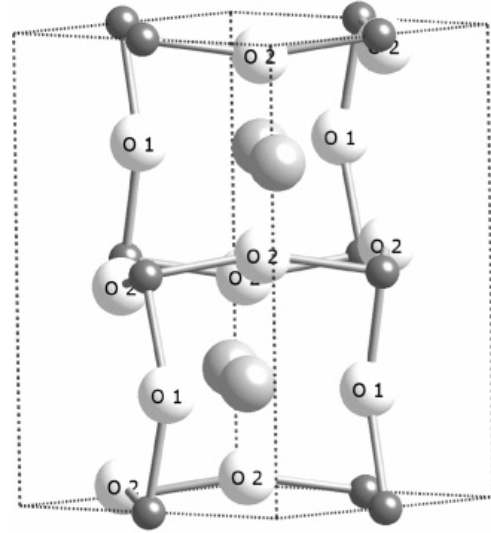
Der spezifische elektrische Widerstand von polykristallinem Kobaltferrit wurde von Jonker *et al.* als Funktion der Dotierung bei Raumtemperatur ermittelt [22]. Eine Abweichung der Platzbesetzung durch Fehldotierung oder auch durch Unordnung in den Untergittern führt zu einer Zunahme der Leitfähigkeit [52]. Dabei ist der Charakter der Leitung (Loch- oder Elektronen-Leiter) durch den Überschuss der jeweiligen Wertigkeit gegeben: Ein Überschuss von Eisen bedeutet Elektronendotierung, wohingegen mehr Kobalt zu Lochdotierung führt [22].

### 2.3.2. Perowskit

Analog zum Spinell kann man einen Perowskit-Kristall auch als ein modifiziertes kubisch-flächenzentriertes Gitter der Sauerstoff-Anionen beschreiben (Abbildung 2.6). Die Summenformel lautet  $ABO_3$ , wobei  $A$  für ein Element der II. oder III. Hauptgruppe,  $B$  für ein Übergangsmetallkation steht. Die  $B$ -Ionen werden oktaedrisch von Sauerstoff umgeben. In den Lücken dieses Oktaeder-Netzes befinden sich die größeren  $A$ -Ionen, welche eine zwölfache Koordination besitzen. Je nach Größe der Ionen kommt es zu einer Verzerrung der Einheitszelle, die mit dem von Goldschmidt eingeführten Toleranzfaktor angegeben wird [53]:



(a) Kubische Einheitszelle ( $t = 1$ ). Ein Beispiel hierfür ist  $SrTiO_3$ , dessen Gitterkonstante  $3,905 \text{ \AA}$  beträgt.

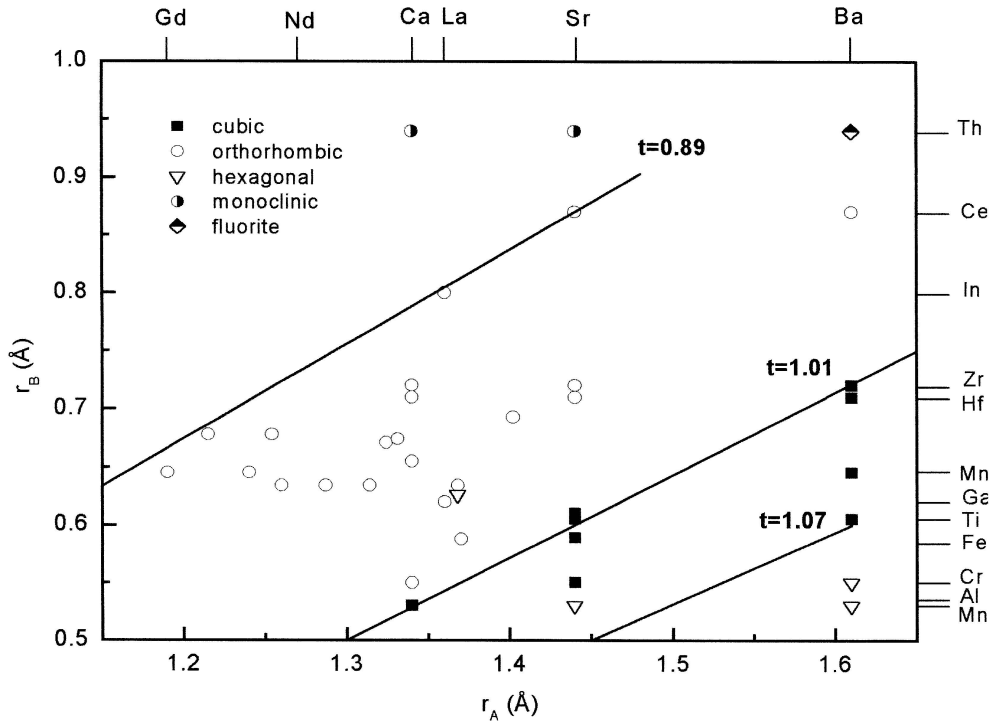


(b) Orthorhombische Einheitszelle ( $t \neq 1$ ) von  $LaFeO_3$  [54]. Die Verzerrung führt zu einer niedrigeren orthorhombischen Symmetrie mit den Gitterkonstanten  $a = 5,600 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,862 \text{ \AA}$  und  $c = 5,557 \text{ \AA}$ . Für die pseudokubische Einheitszelle wird  $a_{kub} = 3,920 \text{ \AA}$  angegeben [55].

**Abbildung 2.6.:** Perowskit-Einheitszellen. Die Ecken der kubisch flächenzentrierten Gitter aus Sauerstoff sind mit Übergangsmetall-Ionen besetzt, die Mitte mit einem Ion der II. oder III. Hauptgruppe. Je nach Größe der Ionen kommt es zu einer Verzerrung der Struktur, die über den Goldschmidt-Faktor  $t$  angegeben wird (Gleichung 2.3).

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.3)$$

Abbildung 2.7 zeigt die Existenzbereiche der durch die Verzerrung hervorgerufenen Gitterstrukturen [56]. Die kubische Phase findet man für Toleranzfaktoren zwischen 1,01 und 1,07. Zwischen 0,89 und 1,01 bilden sich orthorhombische Phasen aus, oberhalb von 1,07 liegen hexagonale Phasen vor. Unterhalb von 0,89 werden monokline Phasen gefunden.



**Abbildung 2.7.:** Existenzbereiche der verschiedenen Perowskit-Strukturen in Abhängigkeit des Toleranzfaktors [56].

Die Besetzung der  $A$ - und  $B$ -Plätze kann durch Dotierung verändert werden. Die mittlere Verzerrung kann dann aus dem über beide Ionenradien gemittelten Wert erhalten werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Perowskit-Materialien sind Strontium-dotiertes Lanthan-Manganat, -Kobaltat und -Ferrit. Für alle drei Perowskite wurde dieselbe Besetzung der Ionen auf den  $A$ -Plätzen (60 % Lanthan, 40 % Strontium) gewählt.

Material	$a_{exp}$ [Å]
$La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$	3,891 [19]
$La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_3$	3,883 [57]
$La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$	3,822 [58]

**Tabelle 2.2.:** Literaturwerte der Gitterparameter der verwendeten Perowskite.

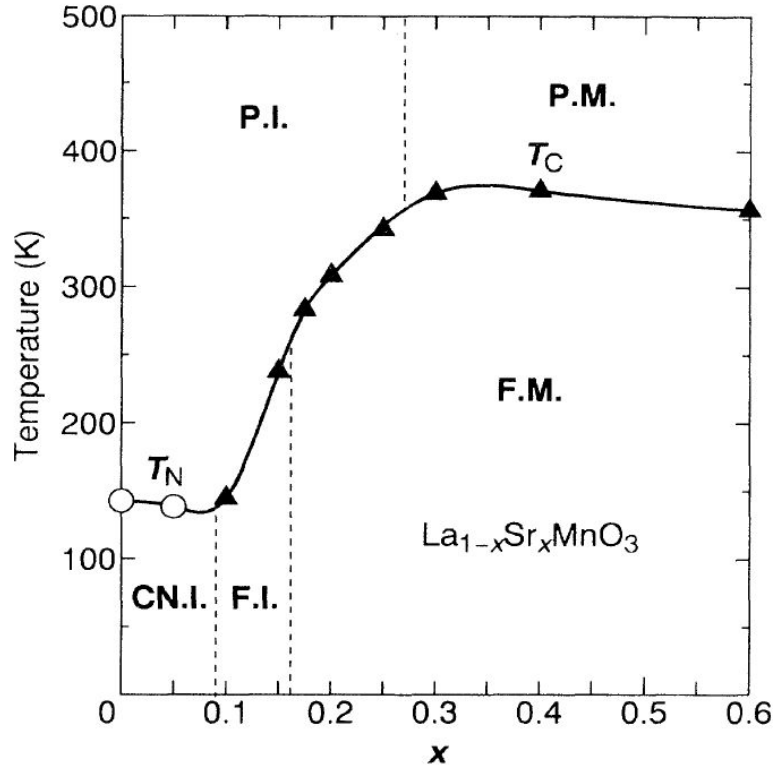
Die in Bezug auf ihre räumlichen Struktur sehr ähnlichen Materialien weisen bei Raumtemperatur völlig andere physikalische Eigenschaften auf. Die pseudo-binären Phasendiagramme der Perowskite, welche die physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Strontium-Dotierung und Temperatur zeigen, werden im Folgenden kurz diskutiert. Trotz ihrer Unterschiede werden viele Mitglieder dieser Materialklasse als Kathoden in Festoxidbrennstoffzellen eingesetzt [24, 59, 60, 61, 62], meist bei Temperaturen oberhalb von 900 °C. Für diese Anwendungen müssen die Perowskite sowohl ionen- als auch elektronenleitend sein.

Material	Magnetismus	$T_{kritisch}$	$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	Quelle
$La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$	ferro	$T_C = 360$ K	$1 \times 10^{-3}$	[19]
$La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_3$	antiferro	$T_N = 320$ K	isolierend	[63]
$La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$	para	$T_C = 250$ K	$5,35 \times 10^{-3}$	[21, 64]

**Tabelle 2.3.:** Physikalische Eigenschaften der verwendeten Perowskite. Der bei Raumtemperatur auftretende Magnetismus, die dazu gehörige kritische Temperatur (Curie oder Néel) sowie der spezifische elektrische Widerstand sind angegeben.



## Lanthan-Strontium-Manganat

Abbildung 2.8.: Phasendiagramm von  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  [19].

Strontium-dotiertes Lanthan-Manganat ist ein bekanntes Beispiel für das Auftreten von Ferromagnetismus durch Doppelaustausch. Eine ausführliche Beschreibung der physikalischen Prozesse findet sich bei Urushibara *et al.* [19]. Undotiertes  $LaMnO_3$  ist über einen weiten Temperaturbereich isolierend (siehe Abbildung 2.8). Das Mangan-Ion mit dreifach positiver Ladung besitzt die Elektronenkonfiguration  $t_{2g}^3e_g^1$ . Elektrische Leitung erfolgt mittels Transportprozessen zwischen Sauerstoff- $2p$ -Zuständen und Mangan- $3d$ -Zuständen. Die  $t_{2g}^3$ -Zustände können als lokaler Spin mit  $S = 3/2$  aufgrund der schwachen Hybridisierung mit den  $2p$ -Zuständen aufgefasst werden. Der stärker hybridisierte  $e_g^1$ -Zustand kann itinerant oder lokalisiert sein. Eine Dotierung mit zweiwertig positiv geladenen  $Sr$ -Ionen entspricht einer effektiven Loch-Dotierung des Systems und führt zu einem Metall-Isolator-Übergang. Die nun hinzugekommenen itineranten  $e_g$ -Elektronen (oder Löcher) zeigen eine starke Austausch-Wechselwirkung mit den lokalen  $t_{2g}$ -Spins, welche die elektrischen Eigenschaften dominiert.

In dieser Arbeit wurde die Dotierung  $x = 0,4$  verwendet. Laut dem von Urushibara *et al.* veröffentlichten Phasendiagramm liegt bei diesem Strontium-Gehalt in Volumenproben die höchste Curie-Temperatur vor, so dass ein Manganat mit dieser Dotierung bei Raumtemperatur ferromagnetisch ist. Zusätzlich ist es metallisch leitfähig und besitzt einen negativen Magnetowiderstand. Weiterhin zeigt es eine anisotrope Magnetostriktion [65]. Nanokomposite mit dieser Komponente sollten daher eine Kopplung zwischen Magnetismus, mechanischen Spannungen und elektrischer Leitfähigkeit zulassen.

### Lanthan-Strontium-Ferrat

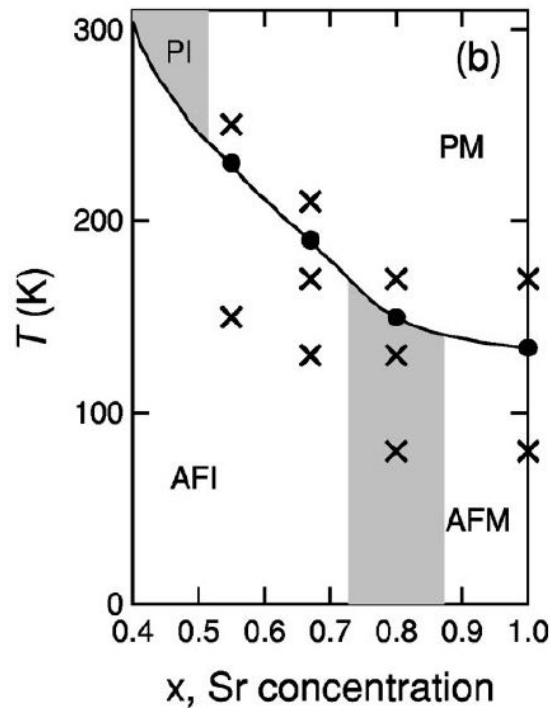


Abbildung 2.9.: Phasendiagramm von  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$  [20].

Substituiert man das Ion auf dem  $B$ -Platz durch Eisen, erhält man bei identischer  $A$ -Platz-Dotierung und Struktur andere physikalischen Eigenschaften [20]. Das Einsetzen des Antiferromagnetismus wird mit einer Ladungsdisproportionierung des vierwertigen Eisens begründet, welche mit einem Metall-Isolator-Übergang einhergeht [66].



Im undotierten  $CaFeO_3$  wurde eine ähnliche Disproportionierung beobachtet, die zu einer antiferromagnetischen Kopplung unterhalb von 290 K führt [67]. Reines  $SrFeO_3$  hingegen ist bei Temperaturen oberhalb von 4 K metallisch leitfähig und unterhalb von 134 K antiferromagnetisch ohne Anzeichen von Ladungsordnung [68]. Dieses Phänomen lässt sich nach Bocquet *et al.* wie folgt verstehen: Aus Photoemissionsdaten wurde auf eine kleine, negative Ladungstransferenergie der  $Fe^{4+}$ -Oxide geschlossen, denen zufolge der nominelle  $Fe^{4+}$ -Grundzustand von einer Kombination aus  $d^5$ -Zustand und einem Loch im Sauerstoff- $2p$ -Band dominiert wird [69]. Durch den kleinen Betrag der Ladungstransferenergie, welche einer kleinen Bandlücke entspricht, kann die Bandlücke kollabieren wie beim vierwertigen  $SrFeO_3$  oder disproportionieren wie beim zweiwertigen  $CaFeO_3$ . Somit erhält man einen Metall-Isolator-Übergang in Abhängigkeit der Dotierung. Bei  $x = 0,4$  ist dieses Material antiferromagnetisch und isolierend.

## Lanthan-Strontium-Kobaltat

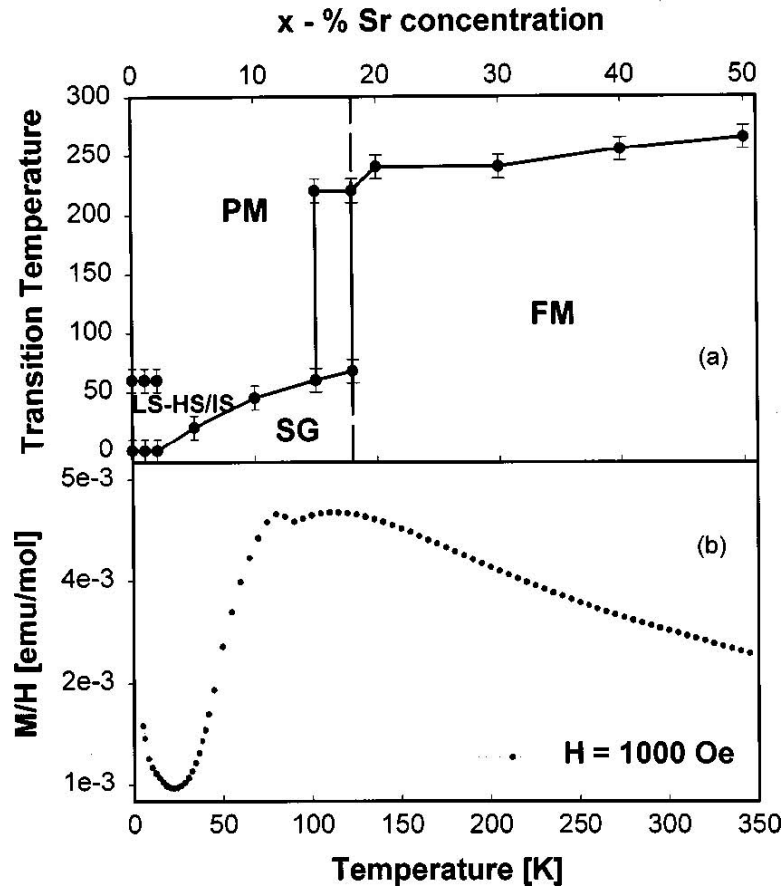


Abbildung 2.10.: Phasendiagramm von  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  [21]. Der untere Teil zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von undotiertem  $LaCoO_3$ .

Im Vergleich zum Jahn-Teller-aktiven Mangan und zum ladungsdisproportionierenden Eisen kommt beim Kobaltat noch ein weiterer Effekt hinzu: der Spinzustand. Das Phasendiagramm wird im Folgenden anhand der Arbeiten von Louca *et al.* [21] und Samal *et al.* [70] diskutiert.

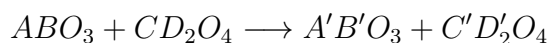
Das undotierte  $LaCoO_3$  ist wie das verwandte  $LaFeO_3$  ein Ladungstransfer-Isolator mit einer Bandlücke zwischen den Sauerstoff- $2p$ -Zuständen und den unbesetzten Kobalt- $3d$ -Zuständen. Das magnetische Verhalten wird durch verschiedene Spinzustände des Kobalt-Ions bestimmt. In der Verbindung  $LaCoO_3$  liegt das vierwertig positive Kobalt in  $t_{2g}^6e_g^0$ -Spinkonfiguration vor, der Gesamtspin ist  $S = 0$ . Die Konfiguration ist allerdings temperaturabhängig, wie in Abbildung 2.10(b) zu sehen ist: Hier ist die magnetische Suszeptibilität von  $LaCoO_3$  gegen-

über der Temperatur aufgetragen, das breite Maximum deutet auf eine thermische Aktivierung des *high-spin*-Zustandes ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $S = 2$ ) oder auch des *intermediate-spin*-Zustandes hin ( $t_{2g}^5 e_g^1$ ,  $S = 1$ ) [70]. Die Dotierung führt zu Lochdotierung. Bei  $x < 0,18$  verhält sich das System wie ein halbleitendes Spin-Glas, bei höherem Strontium-Gehalt wird es metallisch leitend mit langreichweitiger magnetischer Ordnung.

## 2.4. Thermodynamik der Nanokomposite

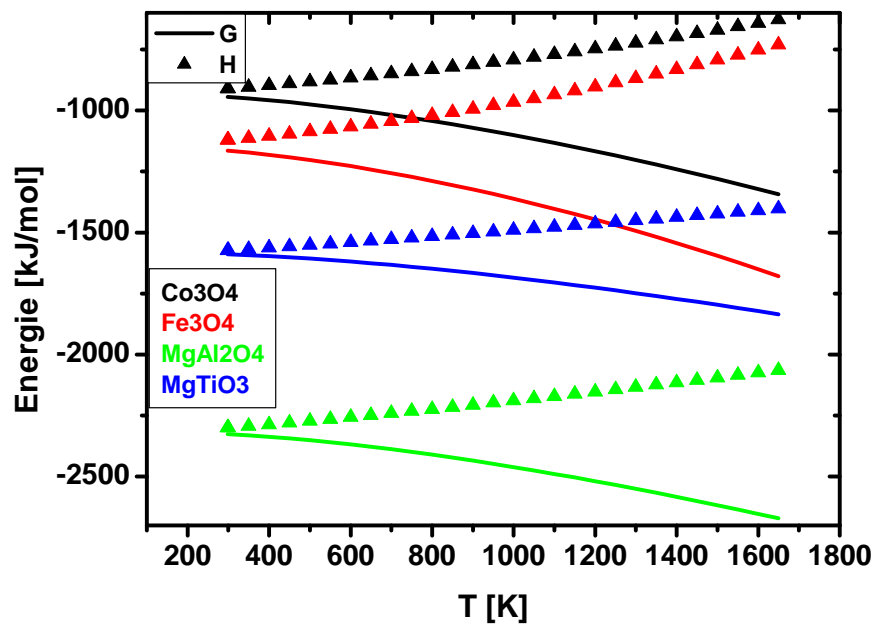
Die Herstellung von Nanokompositen unterliegt starken Einschränkungen durch thermodynamische Randbedingungen. Diese schlagen sich in der Phasenbildung nieder, da nicht alle gewünschten Kombinationen als thermodynamisch stabiles Phasengemisch vorliegen können. Weiterhin ist die gezielte Ausbildung der Morphologie, welche durch die Grenzflächen und Fehlpassungen der Materialien beeinflusst wird, von großem Interesse. Dieses Kapitel fasst einige thermodynamische Aspekte zusammen.

Die Kodeposition kann vereinfacht durch eine „Reaktionsgleichung“ dargestellt werden. Dabei wird hier davon ausgegangen, dass eine Dünnschicht aus Spinell und Perowskit aus einem Target aus Spinell und Perowskit abgeschieden wird. Üblicherweise wird bei der Deposition mittels gepulster Laserdeposition oder Ionenstrahl-Sputtern das Targetmaterial vollständig zerstäubt und kondensiert auf dem Substrat.



Diese Reaktion besitzt eine Freie Bildungsenthalpie  $\Delta G^{\text{Bildung}}$ , welche von den Reaktionsbedingungen wie Sauerstoff-Partialdruck und Temperatur abhängt und sich aus den Freien Bildungsenthalpien der beteiligten Materialien ermitteln lässt. Für die Freie Bildungsenthalpie  $G$  gilt  $G = H - TS$ , wobei sowohl die Bildungsentropie  $S$  als auch die Bildungsenthalpie  $H$  wiederum von Temperatur und Druck abhängen. Diese Abhängigkeiten können allerdings in guter Näherung vernachlässigt werden.

Da sich typische Bildungsenthalpien in der Größenordnung 1000 kJ/mol bewegen [71], die Bildungsentropien aber meist im Bereich von 100 J/molK liegen [71], treten Abweichungen zwischen  $G$  und  $H$  erst bei hohen Temperaturen auf, wie Abbildung 2.11 verdeutlicht.



**Abbildung 2.11.:** Temperaturabhängigkeit der Enthalpien und Freien Enthalpien einiger Oxide: Kobaltspinell ( $Co_3O_4$ ), Eisenspinell ( $Fe_3O_4$ ), Spinell ( $MgAl_2O_4$ ) und Magnesiumtitanat ( $MgTiO_3$ ) [71]. Es wird jeweils die Bildung aus den allotropen Formen der Elemente betrachtet.

Da sich  $G$  und  $H$  bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit kaum unterscheiden, ist eine Einordnung der relativen Stabilität anhand der in der Literatur häufiger verfügbaren Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H_0^{298}$  möglich. Hiermit ist die bei der Bildung der Oxide aus der stabilen allotropen Form der Elemente bei 298 K und einem Luftdruck von 1013,25 hPa frei werdende (negatives Vorzeichen) oder aufzubringende (positives Vorzeichen) Energie gemeint. Die absolute Druckabhängigkeit der Bildungsenthalpie ist ebenfalls zu vernachlässigen:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\
 &= V(1 - \alpha \cdot T) \\
 \Rightarrow dH_T &= [V(1 - \alpha \cdot T)]dp \\
 \Rightarrow H(p_2) - H(p_1) &= \int_{p_1}^{p_2} [V(1 - \alpha \cdot T)]dp \\
 &= (p_2 - p_1) \cdot [V \cdot (1 - \alpha \cdot T)]
 \end{aligned}$$

Sowohl das Volumen  $V$  als auch der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  von Festkörpern sind in guter Näherung druckunabhängig. Bei einem Druckunterschied von  $(p_2 - p_1) = 10^7$  Pa (Standarddruck zu Depositionsbedingungen) ergibt sich für Kobaltferrit bei einem Ausdehnungskoeffizienten von  $1,3 \cdot 10^{-5}$  /K [72] und einem Volumen von  $44,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$  eine vernachlässigbare Enthalpiedifferenz von  $4,4 \text{ J/mol}$  bei  $1000 \text{ K}$ . Der Sauerstoff-Partialdruck hat hingegen einen großen Einfluss, da über die Möglichkeit des Einbaus von Sauerstoffleerstellen eine starke Druckabhängigkeit der Enthalpie erhalten wird.

Ebenfalls eher klein ist der Beitrag der Konfigurationsentropie. Fasst man einen dotierten Perowskiten als ideale Lösung auf, so kann der Beitrag der Mischungsentropie mit maximal

$$S^M = -R(\nu_A \ln \nu_A + \nu_B \ln \nu_B) \approx -5,6 \text{ J/molK} \quad (2.5)$$

abgeschätzt werden. Hier sind  $R$  die Gaskonstante,  $\nu_{A,B}$  der Anteil der  $A$ - und  $B$ -Ionen. Für die Phasenbildung ist also in guter Näherung ein Vergleich der Standardbildungsenthalpien ausreichend.

Für das in der Literatur gut bekannte System Kobaltferrit-Bariumtitanat findet man im quinären Phasendiagramm von  $Fe-Co-Ti-Ba-O$  zwar mehrere Phasen vor, von denen aber laut van den Boomgaard *et al.* nur zwei zu beachten sind [7]: Das piezoelektrische Bariumtitanat und das magnetostriktive Kobaltferrit. An diesem Beispiel wird deutlich, dass die Gesamtenthalpie zu berücksichtigen ist. Im Vergleich der drei möglichen Spinelle ist Kobaltferrit am instabilsten, der Perowskit Bariumtitanat scheint die Phasenbildung zu treiben (siehe Tabelle 2.4).

Phase	$\Delta H_0^{298}$ [kJ/mol]	Quelle
$BaTiO_3$	-1700	[73]
$BaFeO_3$	-770	[74]
$FeTiO_3$	-1237	[75]
$CoTiO_3$	-1202	[76]
$CoFe_2O_4$	-1087	[77]
$Fe_2TiO_4$	-1512	[75]
$Co_2TiO_4$	-1439	[76]

**Tabelle 2.4.:** Standardbildungsenthalpien möglicher Phasen im quinären System  $Fe-Co-Ti-Ba-O$ .

Um eine gemischte Besetzung der Kationenplätzen beider Phasen zu vermeiden, sind unterschiedliche Radien der beteiligten Ionen sinnvoll. Durch die Kristallstrukturen ist die Art der Elemente, welche auf den verschiedenen Gitterplätzen Platz finden kann, vorgegeben. In einem Perowskit befinden sich Seltene Erden oder Lanthanoide auf den größeren  $A$ -Plätzen, die Übergangsmetalle auf den  $B$ -Plätzen. Ein Spinell besteht nur aus Übergangsmetall-Kationen in den Oktaeder- und Tetraederlücken des kubisch flächenzentrierten Gitters aus Sauerstoffionen. Eine Besetzung der Spinellplätze durch große Ionen ist also nicht zu erwarten. Als Beispiel sind in Tabelle 2.5 die Ionenradien des quinären Systems  $Fe-Co-Ti-Ba-O$  aufgeführt.

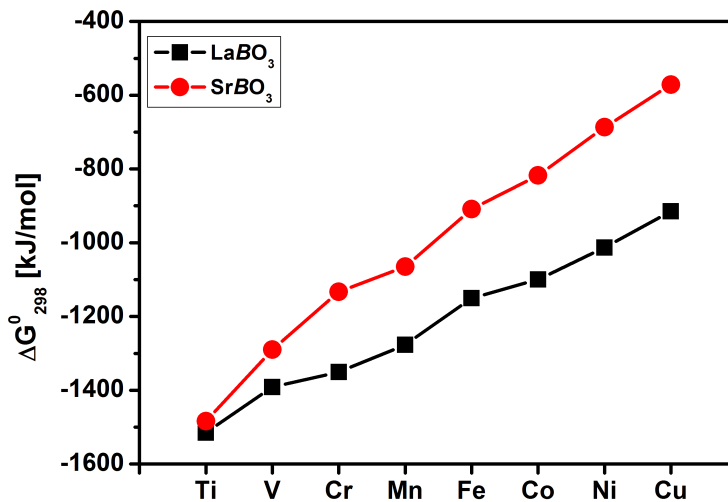
Ion	KZ	Radius [Å]	Ion	KZ	Radius [Å]	Ion	KZ	Radius [Å]
$Ba^{2+}$	12	1,61	$Fe^{3+}$	4	0,49	$Co^{2+}$	4	0,58
$Ti^{4+}$	6	0,605	$Fe^{3+}$	6	0,645	$Co^{2+}$	6	0,745

**Tabelle 2.5.:** Radien der im Komposit Kobaltferrit-Bariumtitanat auftretenden Ionen [78]. Eine Koordinationszahl (KZ) von 4 steht für eine tetraedrische, KZ=6 für eine oktaedrische Umgebung. Für Eisen und Kobalt sind die Radien nach Jiang *et al.* im *high-spin*-Zustand angegeben [79].



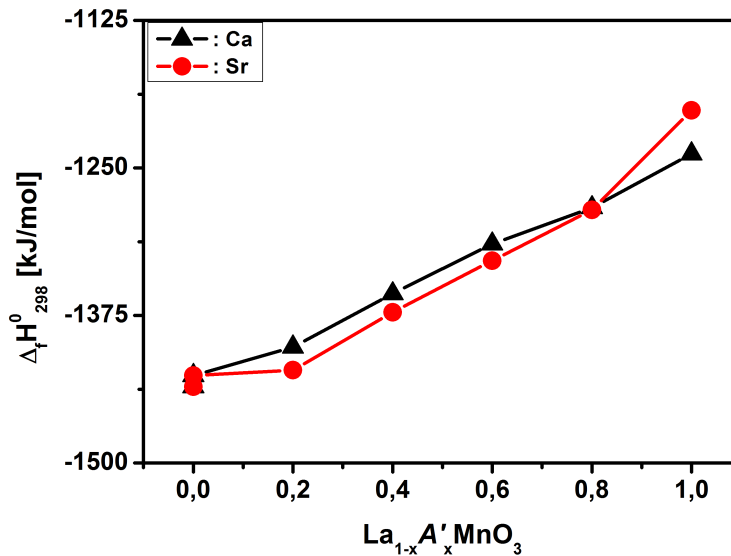
In der Kombination aus Kobaltferrit und Bariumtitanat könnte Titan wegen seines kleinen Radius ins Spinell diffundieren, laut Inakagi *et al.* zerfällt Kobalttitanit aber unterhalb von 1000 K in Kobalttitanat ( $CoTiO_3$ ) und Kobaltspinell ( $Co_3O_4$ ) [80].

In der Literatur wird häufig die Bildungsenthalpie aus den primären Oxiden angegeben. Da aber beim Sputterprozess nur wenige oxidische Fragmente im Sinne von Metalloxid-Molekülen übertragen werden [81, 82], sollte die Bildungsenthalpie aus den Elementen ein besseres Maß sein. Calle-Vallejo *et al.* haben mittels DFT-Methoden Freie Standardbildungsenthalpien von verschiedenen undotierten Perowskiten ( $LaBO_3$  und  $SrBO_3$ ) aus den Elementen bestimmt. Sie erhalten eine Abnahme des Betrages mit zunehmender Ordnungszahl des Übergangsmetalls (Abbildung 2.12), von ihnen zusammengetragene experimentelle Werte zeigen einen identischen Verlauf (hier nicht gezeigt) [83].



**Abbildung 2.12.:** Freie Bildungsenthalpien von undotierten Perowskiten [83]. Der Unterschied zwischen  $G$  und  $H$  bei Raumtemperatur ist zu vernachlässigen.

Aus den Untersuchungen von Rørmark *et al.* ist bekannt, dass die Standardbildungsenthalpien von Kalzium- und Strontium-dotiertem Lanthan-Manganat nicht einer idealen Lösung folgen (siehe Abbildung 2.13) [84], die Mischungsenthalpie liegt in der Größenordnung von 100 kJ/mol.



**Abbildung 2.13.:** Abhängigkeit der Standardbildungsenthalpie von der *A*-Platz-Dotierung einiger Perowskite [84].

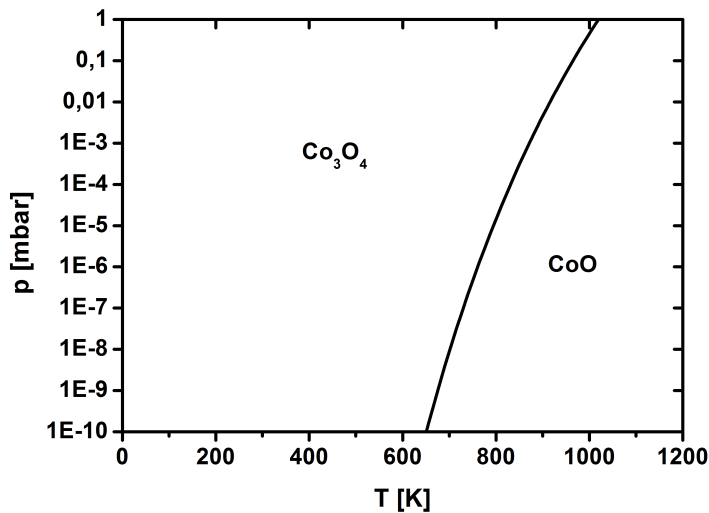
Für die Beurteilung der thermodynamischen Stabilität von Spinellen ist es zunächst nützlich, die Bildungsenthalpien der möglichen Oxide aus den *B*-Ionen (Monoxide, Sesquioxide, Spinelle) zu betrachten. So besitzen die schwächer oxidierten Verbindungen wie Monoxide und Sesquioxide deutlich geringere Standardbildungsenthalpien (siehe Tabelle 2.6) [71]. Die Standardbildungsenthalpie der Spinelle liegt im Bereich der Perowskite.

Verbindung	$\Delta_f H_{298}^0$ [kJ/mol]
<i>FeO</i>	-272,04
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	-825,50
<i>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	-1120,89
<i>CoO</i>	-237,74
<i>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	-910,02

**Tabelle 2.6.:** Standardbildungsenthalpien der Eisen- und Kobalt-Oxide [71].

Die Sauerstoffaktivität, welche über den Partialdruck festgelegt wird, kann die gebildeten Phasen jedoch stark beeinflussen. So wird für das Gleichgewicht zwischen Kobaltmonoxid und Kobaltspinell von Narducci *et al.* als Funktion von Druck und Temperatur die Gleichung 2.6 erhalten [85], welche das in Abbildung 2.14 dargestellte  $pT$ -Phasendiagramm liefert. Ein Vergleich dieser beiden Phasen kann bei anderen Drücken als dem Standarddruck nicht mehr aus der Standardbildungsenthalpie erhalten werden. Identische Kristallstrukturen sind hingegen vergleichbar.

$$\log(p_{O_2} [\text{bar}]) = -\frac{1}{T [\text{K}]}(17985 \pm 130) + 14,64 \quad (2.6)$$



**Abbildung 2.14.:** Druck-Temperatur-Phasendiagramm von Kobaltmonoxid und Kobaltspinell. Die dritte mögliche Oxidphase (Sesquioxid,  $Co_2O_3$ ) ist nur unter hohen Drücken oder niedrigen Temperaturen stabil [86].

Die Freie Enthalpie der gebildeten Nanokomposite besitzt neben der Bildungsenthalpie weitere Beiträge. In der Literatur wird die Form der Einschlüsse mittels Wulff-Konstruktionen, also über eine Minimierung der Oberflächenenergien, erhalten. Allgemein gilt für ein zweiphasiges System aus Spinell ( $S$ ) und Perowskit ( $P$ ) auf einem Substrat ( $Sub$ ):

$$\begin{aligned}
 \Delta G^{\text{Fläche}} &= \sum_{hkl} \gamma_{hkl}(P) \cdot A_{hkl}(P) \\
 &+ \sum_{hkl} \gamma_{hkl}(S) \cdot A_{hkl}(S) \\
 &+ \sum_{hkl,mno} \gamma_{hkl}(S/P) \cdot A_{hkl/mno}(S/P) \\
 &+ \sum_{hkl,001} \gamma_{hkl}(S/Sub) \cdot A_{hkl/001}(S/Sub) \\
 &+ \sum_{hkl,001} \gamma_{hkl}(P/Sub) \cdot A_{hkl/001}(P/Sub) \quad (2.7)
 \end{aligned}$$

Die spezifischen Oberflächenenergien  $\gamma_{hkl}$  sind von der chemischen Zusammensetzung der Phasen und der Orientierung der Oberflächen abhängig. Zusätzlich zu den Oberflächen treten Grenzflächen  $A_{hkl,mno}$  mit spezifischen Grenzflächenenergien  $\gamma_{hkl,mno}$  zwischen den Phasen auf. Am Substrat müssen nur die Grenzflächen zu dessen (001)-Ebene betrachtet werden.

Während für die Oberflächenenergien von Spinell und Perowskit einige Literaturdaten vorliegen (siehe Tabelle 2.8), ist über die Grenzflächenenergien wenig bekannt. Prinzipiell gibt es nach dem Cahn-Hilliard-Modell zwei wesentliche Kenngrößen für die Grenzflächenenergie. Betrachtet man das einfache Modell der regulären Lösung, so ergibt sich in einem Zweikomponentensystem (beispielsweise einer binären Legierung aus  $A$  und  $B$ ) mischendes oder entmischendes Verhalten in Abhängigkeit vom Vorzeichen des Wechselwirkungsparameter  $E$ :

$$E = E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) \quad (2.8)$$

$E_{AA}$ ,  $E_{BB}$  und  $E_{AB}$  bezeichnen die Bindungsstärken. Nach dem Cahn-Hilliard-Modell hängt die Grenzflächenenergie auch vom chemischen Gradienten ab: Eine chemisch scharfe Grenzfläche weist eine höhere Grenzflächenenergie auf als eine chemisch durchmischte [87]. Die Grenzflächenenergie in Oxiden wird sich, z.B. durch Berücksichtigung der kationischen Konfigurationspolyeder, wesentlich komplexer darstellen. Man kann aber sicherlich davon ausgehen, dass chemisch scharfe Grenzflächen in nichtmischenden Oxiden ebenfalls zu relevanten Grenzflächenenergien führen.

An den Grenzflächen führen die Fehlpassungen  $\varepsilon$  zwischen den unterschiedlichen Gitterparametern der beteiligten Phasen zur Ausbildung von Spannungen  $\sigma$ . Die hierbei auftretenden elastischen Energien können zu einer Freien Enthalpie  $\Delta G^{\text{Spannung}}$  zusammengefasst werden, wobei die beiden Grenzflächenbeiträge (elastisch und chemisch) kaum voneinander zu trennen sind: Die Fehlpassungen mit den sich ergebenden Spannungen sowie die  $E$ -Module sind von den Zusammensetzungen der Phasen abhängig.

$$\begin{aligned} \Delta G^{\text{Spannung}} &= \frac{1}{2}(\sigma_P \cdot \varepsilon_P + \sigma_S \cdot \varepsilon_S + \sigma_W \cdot \varepsilon_W) \\ \text{mit } \sigma &= \varepsilon \cdot E \end{aligned} \quad (2.9)$$

Aus diesen einfachen Überlegungen erhält man aus den verschiedenen Beiträgen für die Freie Enthalpie  $\Delta G$  eines Nanokomposits:

$$\Delta G = \Delta G^{\text{Bildung}} + \Delta G^{\text{Fläche}} + \Delta G^{\text{Spannung}} \quad (2.10)$$

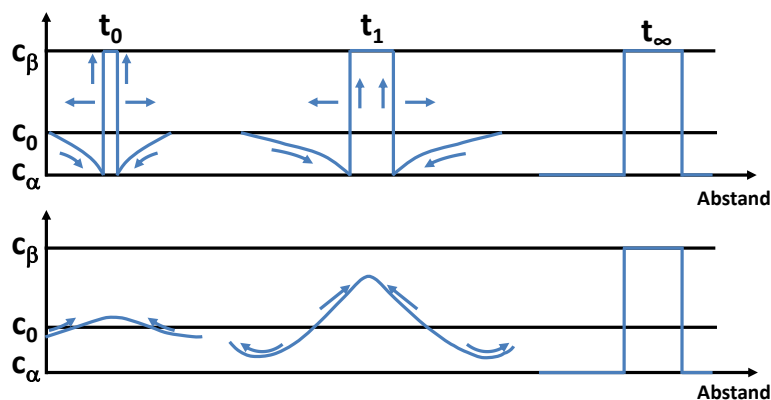
Diese Auflistung beinhaltet bereits eine Fülle von Parametern, welche verschiedenste Abhängigkeiten aufweisen. Betrachtet man weiterhin Nanokompositmaterialien mit ferroischen Komponenten, so tragen auch diese Eigenschaften zur Gesamtenthalpie des Systems bei. In einer Kombination aus einem magnetischen und einem ferroelektrischen Material sind dies beispielsweise magnetokristalline Anisotropie, magnetische Austauschenergie, magnetostatische Energie, ferroelektrische Volumenenergie, ferroelektrische Domänenwandenergie und elektrostatische Energie. Bei extern angelegten magnetischen oder elektrischen Feldern kommen weitere Beiträge hinzu.

Üblicherweise ergibt eine Suche nach dem Minimum der gesamten Freien Enthalpie ( $\delta G = 0$ ) die gebildete stabile Konfiguration. Aufgrund der Menge an Beiträgen und der geringen Verfügbarkeit von Literaturdaten ist diese Abschätzung *a priori* kaum zu leisten. Anhand der in dieser Arbeit erhaltenen experimentellen Beobachtungen lassen sich dennoch einige Schlüsse über die treibenden Beiträge für die Ausbildung von kodierten 3-1 Kompositen ziehen.

## 2.5. Schichtwachstum

### 2.5.1. Keimbildung / Spinodale Entmischung

Bei der Deposition einer Dünnschicht wird im Allgemeinen zunächst eine Übersättigung in der Gasphase erreicht, welche auf einem Substrat kondensiert. Bei mehrkomponentigen Materialien, bei denen potenziell Mischbarkeit herrscht, kann eine Entmischung ähnlich wie in Festkörpern beschrieben werden [88]. Sie kann entweder durch Bildung von Keimen der Gleichgewichtszusammensetzung und deren Wachstum oder durch spinodale Entmischung stattfinden. Beim Prozess der Keimbildung wächst ein Keim der Gleichgewichtskonzentration mit der Zeit an, bei der spinodalen Entmischung ändert sich die chemische Zusammensetzung des Keims mit der Zeit (Abbildung 2.15). Die Endzustände unterscheiden sich chemisch nicht, ihre Morphologie weist aber große Unterschiede auf. So wird durch spinodale Entmischung ein lamellares Gefüge gebildet, wohingegen eine durch Keimbildung geprägte Morphologie verteilte Ausscheidungen besitzt.



**Abbildung 2.15.:** Zeitlicher Verlauf der Konzentrationsänderung bei Keimbildung (oben) und spinodaler Entmischung (unten) (nach [88]).

Eine spinodale Entmischung wird üblicherweise im Zusammenhang mit strukturell identischen, aber chemisch unterschiedlichen Materialkombinationen diskutiert. Ein Beispiel hierfür ist die Kombination von Strontiumtitanat ( $SrTiO_3$ ) und Bariumtitanat ( $BaTiO_3$ ). Fuks *et al.* berechnen eine Entmischung in bariumreiche und -arme Gebiete bei Temperaturen unterhalb von  $300^\circ\text{C}$  [89]. Eine übersättigte Perowskitphase bei der Ko-deposition von Spinell und Perowskit,

welche spinodal entmischen könnte, wird von Zheng *et al.* bei hohen Depositionsraten oder tiefen Temperaturen beschrieben [11]. Ein Beispiel für ein spinodal entmischendes Spinell ist  $Zn(Mn, Ga)_2O_4$ , welches in ein geordnetes Netz aus manganreichen und manganarmen Säulen entmischt [90].

Im Perowskit werden die  $B$ -Plätze von Übergangsmetall-Atomen in oktaedrischer Koordination von Sauerstoff besetzt. Die  $A$ -Plätze besitzen zwölfache Koordination, der Radius dieser Erdalkali-Atome oder Seltenen Erden ist wesentlich größer. Die Kombination mit einem Spinell, welches nur kleine Übergangsmetall-Atome einbringt, führt zu einer starken Instabilität der gemischten Phase, da zu wenige  $A$ -Atome für die ausschließliche Bildung einer Perowskitphase vorliegen. MacManus-Driscoll weist darauf hin, dass spinodale Prozesse in langzeitausgelagerten Volumenproben von Gemischen aus Spinell und Perowskit auftreten können, diese aber nicht als Erklärung für die beobachteten Morphologien in kopolymerisierten Multiphasen-Kompositen heranzuziehen sind [91].

Ein besserer Ansatz zur Beschreibung der Topologie von Nanokomposit-Dünnschichten ist daher die Keimbildungstheorie dünner Filme mit ihren Grenzfällen von Insel- und Lagenwachstum. Die hierfür relevanten Beiträge sind die Ober- beziehungsweise Grenzflächenenergien. Reale kristalline Festkörper besitzen meist anisotrope Oberflächenenergien, wie Tabelle 2.7 beispielhaft für die kubisch-flächen- und raumzentrierten Modifikationen von Eisen zeigt [92].

Modifikation	$\gamma_{hkl}$ [eV/Atom]		
	(100)	(110)	(111)
$\alpha$ -Fe ( <i>krz</i> )	1,261	0,8717	2,355
$\gamma$ -Fe ( <i>kfz</i> )	0,91	1,288	0,79

**Tabelle 2.7.:** Oberflächenenergien verschiedener Kristallebenen von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Eisen [92]. Die Werte wurden durch *ab-initio*-Rechnungen der relaxierten Strukturen erhalten.

Durch die unterschiedliche Koordinationszahl der Ebenen treten unterschiedliche Oberflächen niedrigster Energie auf: Bei der *kfz*-Modifikation handelt es sich um (111)-Ebenen, wohingegen die *krz*-Modifikation (110)-orientierte Oberflächen geringster Energie aufweist. Beim Wachstum von Inseln können Oberflächen ungünstiger Oberflächenenergie vorkommen. Diese können durch Facettierung in

Oberflächen mit einer niedrigeren Oberflächenenergie modifiziert werden, was zu einer Verringerung der gesamten Oberflächenenergie führt. Die Grenzflächenenergie ist durch die Bindungen zwischen den beiden Komponenten meist geringer als das Mittel der beiden einzelnen Oberflächenenergien, welches aber bei Metallen eine gute Abschätzung ist [93].

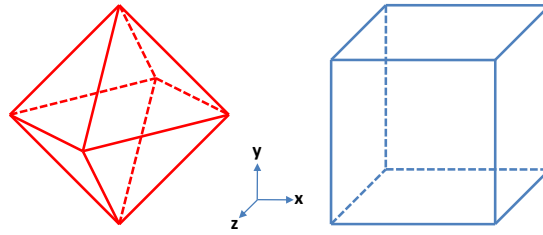
Betrachtet man die Oberflächenenergien für verschiedene Kristallebenen der hier verwendeten Materialien, so findet man beim Spinell (111)-Flächen niedrigster und (001)-Flächen höchster Energie [94, 95]; bei einem Perowskit ist es umgekehrt [11, 96]. Eine einfache Erklärung z.B. anhand der Polarität der Oberflächen ist nicht möglich, da beispielsweise in einem Spinell sowohl die hochenergetische (001)- als auch die niederenergetische (111)-Oberfläche polar sind, ebenso wie die hochenergetische (111)-Oberfläche des Perowskits [97].

Tabelle 2.8 listet einige Parameter von Spinellen und Perowskiten auf. Aus ihnen ergeben sich die Gleichgewichtsformen der Materialien in Abbildung 2.16.

Struktur	Material	Oberflächenenergie [ $J/m^2$ ]	
		(111)	(001)
Perowskit	$SrTiO_3$	2,5 [11]	1,2 [96]
	$PbTiO_3$	2 [11]	0,954 [96]
	$BaTiO_3$		1,26 [96]
	$BiFeO_3$	2,54 [98]	
Spinell	$CoFe_2O_4$	0,208 [11]	1,486 [11]
	$Fe_3O_4$	0,223 [94]	1,451 [94]
	$NiFe_2O_4$	0,207 [94]	1,161 [94]
	$MgAl_2O_4$	0,298 [94]	1,446 [94]

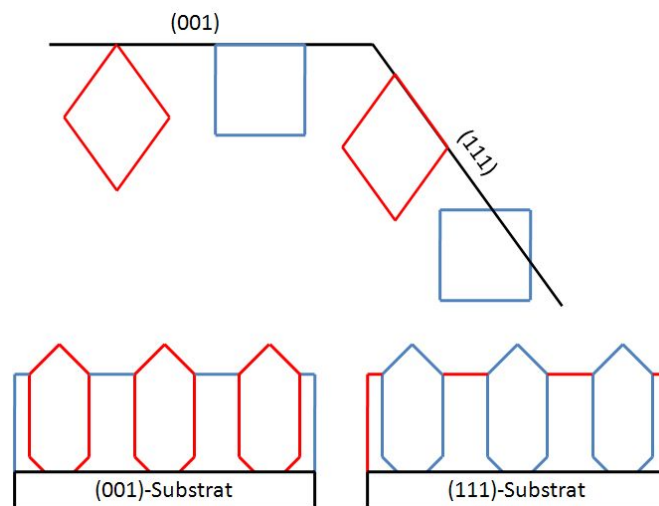
**Tabelle 2.8.:** Oberflächenenergien einiger Perowskite und Spinelle.





**Abbildung 2.16.:** Gleichgewichtsformen der geringsten Oberflächenenergie von Perowskit (blau) und Spinell (rot).

Unter der Gleichgewichtsform versteht man dabei die Gestalt eines Körpers, für die  $\sum_i A_i \gamma_i$  minimal ist. Die  $A_i$  bzw.  $\gamma_i$  sind dabei die Flächen und Oberflächenenergien der die Form bildenden Facetten. Die Gleichgewichtsform bildet die Grundlage für die anisotrope Erweiterung des einfachen Tröpfchenmodells. Anhand der Winterbottom-Konstruktion [99] lässt sich auf die Morphologie der aufwachsenden Materialien schließen (siehe Abbildung 2.17) [11]. Dazu wird ein Schnitt entlang der Substratoberfläche durch die Kristallformen gelegt. Auf einem (001)-orientierten Substrat wächst ein Perowskit benetzend im Lagenwachstum, während ein Spinell oktaederförmige Inseln bildet, deren Oberflächen aus (111)-Ebenen bestehen. Auf einem (111)-orientierten Substrat hingegen kann der Spinell (111)-orientiert in Lagen wachsen, während der (111)-orientierte Perowskit dreieckige Inseln bildet.



**Abbildung 2.17.:** Winterbottom-Konstruktion der Morphologie eines 3-1 Komposits aus Spinell und Perowskit [11].

Zheng *et al.* begründen die Entstehung einer Matrix mit Einschlüssen mit der unterschiedlichen Oberflächenenergie [11]. Demzufolge sollte auf einem Perowskitsubstrat eine Perowskitmatrix, auf einem Spinell- oder einem dem Spinell verwandten Periklas-Substrat ( $MgO$ ) aber eine Spinellmatrix zu finden sein. Die Architektur von Spinell-Einschlüssen in einer Perowskitmatrix auf (001)-orientierten Substraten wird aber unabhängig von der Kristallstruktur des Substrates (Periklas, Perowskit, Spinell) gefunden [11, 34]. Die Benetzung der Phasen auf dem Substrat kann daher nicht die Begründung für die gefundene Architektur sein.

### 2.5.2. Mechanische Spannungen

Für viele Anwendungen ist es wünschenswert, dass die Grenzflächen zwischen den Materialien keinen ausgeprägten strukturellen Defekt wie eine Großwinkelkorngrenze darstellen. Dies wird in der Regel durch ein epitaktisches Wachstum erreicht.

Betrachtet man das epitaktische Wachstum eines Materials auf einem Substrat, so spricht man von *Homoepitaxie*, wenn beide Materialien identisch sind. Handelt es sich um verschiedene Materialien, bezeichnet man dies als *Heteroepitaxie*. Bei heteroepitaktischen Kombinationen tritt durch unterschiedliche Kristallgitter bzw. Gitterkonstanten von Schicht  $a_{Schicht}$  und Substrat  $a_{Substrat}$  eine Fehlpassung  $\varepsilon$  zwischen ihnen auf.

$$\varepsilon = \frac{a_{Film} - a_{Substrat}}{a_{Substrat}} \quad (2.11)$$

Das Substrat ist aufgrund seiner Dicke als nicht dehnbar anzunehmen. Die aufwachsende Schicht nimmt die Gitterkonstante des Substrates an, muss dazu aber elastische Energie aufbringen [100]. Isotroper Näherung ergibt sich für die elastische Energie  $E_{Spannung}$ :

$$E_{Spannung} = \frac{E}{1 - \nu} \cdot \varepsilon^2 \cdot V \quad (2.12)$$

Dabei sind  $E$  der  $E$ -Modul,  $\nu$  die Poissonzahl und  $V$  das gedehnte Volumen. Die im Verzerrungsfeld einer Versetzung gespeicherte elastische Energie ist proportional zum natürlichen Logarithmus der Schichtdicke ( $E_V \propto \ln h$ ), wohingegen für die elastische Energie des unrelaxierten Gitters  $E \propto h$  gilt. Daraus ergibt sich eine kritische Dicke  $h_c$ , ab welcher der Einbau von Versetzungen energetisch begünstigt wird. Hirsch gibt als kritische Schichtdicke  $h_c$  für den Einbau von Stufenversetzungen an [101]:

$$h_c = \frac{b}{8\pi\varepsilon(1+\nu)} \cdot \ln \frac{\alpha h_c}{r_c} \quad (2.13)$$

Dabei bezeichnet  $b$  den Burgersvektor,  $\alpha$  eine numerische Konstante, welche die im Versetzungskern gespeicherte Energie beinhaltet. Diese Angaben beziehen sich auf das thermodynamische Gleichgewicht. In realen Situationen tritt eine Vergrößerung der kritischen Schichtdicke durch verschiedene Einschränkungen auf, wie beispielsweise der Überwindung einer Nukleationsbarriere der Versetzungen oder ihre eingeschränkte Beweglichkeit. Es sind aber auch andere Mechanismen möglich, die zu einer Spannungsrelaxation führen wie die Ausbildung von Wachstumszwillingen, Anti-Site-Effekte, Lehrstellen oder Variationen im Oktaeder-Kipp-System der Perowskite.

Sun *et al.* untersuchten das Wachstum von sehr dünnen (2-20 nm) Bariumtitanat-Filmen auf Strontiumtitanat. Die nominelle Fehlpassung beträgt 2,2% und ist damit etwas größer als die nominelle Fehlpassung zwischen den in dieser Arbeit vorliegenden Perowskiten und dem verwendeten Substrat (maximal -1,8% im Falle des Kobaltats). Sun *et al.* erhalten eine kritische Schichtdicke von 2-4 nm. Durch die deutlich höhere nominelle Fehlpassung zwischen Spinell und Perowskit (bei Kobaltferrit auf Strontiumtitanat sind dies 7,3%) werden auch hier an den Grenzflächen auftretende Spannungen durch Versetzungen abgebaut. Axelsson *et al.* ermitteln für Kobaltferrit auf Strontiumtitanat eine kritische Schichtdicke von 4 nm [102], die sich kaum von der des Perowskites unterscheidet.

Die mechanischen Spannungen haben einen großen Einfluss auf die Wachstumsmodi und die Topologie. Die Spannungen können durch das Ausbilden von Wachstumsinseln abgebaut werden. Ein sehr dünner heteroepitaktischer Film ist üblicherweise instabil. Der Zerfall in Inseln wirkt dieser elastischen Energie entgegen,

da die obersten Atomlagen durch die fehlenden Bindungen freier relaxieren können [100, 103]. Je schmaler die Basis der Inseln ist und je höher diese sind, desto besser können sie relaxieren. Dadurch wird jedoch die Oberfläche der aufgetragenen Schicht vergrößert. Das Wechselspiel zwischen Aufbringen von Oberflächenenergie und Abbauen von elastischer Energie bewirkt den Übergang von Insel- zu Lagenwachstum.

Ein weiterer Beitrag zum Abbau der elastischen Energie kommt durch die Wechselwirkung einer Insel mit dem Substrat zustande. Durch die Diskontinuität des Spannungstensors  $\sigma_{\alpha\beta}$  an der Kante der Insel wirken dort effektive Kräfte  $F_\alpha = \sigma_{\alpha\beta} h m_\beta$  ( $h$  ist die Höhe der Inseln,  $m_\beta$  ein zweidimensionaler Einheitsvektor senkrecht zur Inselkante) auf das Substrat [103]. Die Kräfte bewirken Spannungsfelder im Substrat. Dabei auftretende Vertiefungen wurden an verschiedenen Systemen beobachtet, beispielsweise neben Inseln aus Germanium oder Silizium-Germanium auf Silizium [104, 105]. Die dadurch hervorgerufene Dehnung verringert die elastische Energie der Anordnung.

Die Gleichgewichtsform einer Insel hängt somit von verschiedenen Parametern wie den jeweiligen Oberflächenenergien, der Dehnung, dem Grad der Bedeckung und Depositionsparametern wie beispielsweise der Substrattemperatur und der Aufwachsrate ab. Durch die Verzerrungsfelder an der Basis der Inseln ist ein Wachstum in die Höhe bevorzugt. Während des Wachstumsprozesses kann durch das zunehmende Volumen die Gleichgewichtsform variieren [106, 107, 108].

Zwischen Inseln kommt es zu Wechselwirkungen durch die Verzerrungsfelder. Die auftretenden Wechselwirkungen in einem elastisch isotropen Medium (auf einem elastisch isotropen Substrat) können im Rahmen von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beschrieben werden [109]:

$$E_{WW}(R_i) = 2\pi\beta\sum_{i\neq j} \frac{R_i^2 R_j^2}{D_{ij}^3}. \quad (2.14)$$

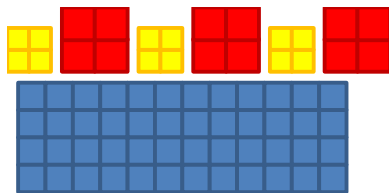
Dabei sind  $R_{i,j}$  der Radius der Insel,  $D_{ij}$  der mittlere Abstand und  $\beta$  ein Faktor, welcher die erwähnte Kraft an der Kante beinhaltet. Da die Inseln im Allgemeinen nicht rund sind, sollte die Richtung der Wechselwirkung mit in die Überlegungen einbezogen werden [103]:

$$E_{WW} = \frac{C_0}{2\pi} \cdot V^2 \cdot \frac{B_1 + 15B_2(1 - 8m_x^2 m_y^2)}{R^3} \quad (2.15)$$

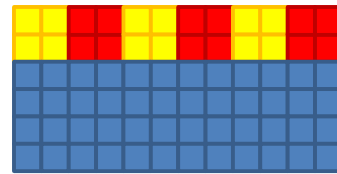
Hier sind  $V$  das Volumen der Insel,  $R$  der Abstand zwischen zwei Inseln und  $\vec{m} = (m_x, m_y)$  der Einheits-Verbindungsvektor zwischen den Inseln.  $B_1$  und  $B_2$  sind Komponenten des Greenschen Verzerrungstensors,  $C_0$  ein Faktor, welcher die elastischen Konstanten  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  und  $c_{44}$  enthält. In einem elastisch isotropen Medium ist  $B_2 = 0$ , Gleichung 2.15 wird zu Gleichung 2.14. Eine elastische Anisotropie des Substrates kann dazu führen, dass sich Inseln entlang der elastisch weichen Richtungen anordnen [103].

Neben den elastischen Wechselwirkungen zwischen den Inseln und dem Substrat treten aber auch Wechselwirkungen zwischen Matrix und Einschluss auf. Deren Berücksichtigung führt in Phasenfeldmodellen zu einer guten Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentell beobachteten Morphologien [110].

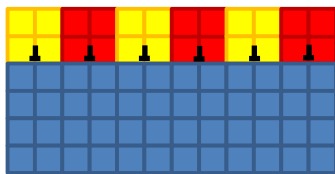
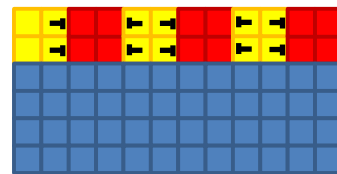
Für das Wachstum von oxidischen Nanokompositsystemen wurden von MacManus-Driscoll einige allgemeine Regeln zusammengefasst [39]. So sollten die gewünschten Komponenten epitaktisch auf dem gewählten Substrat wachsen können. Auch die Epitaxiebeziehung der beiden Komponenten zueinander ist geeignet zu wählen, um wohldefinierte Grenzflächen zwischen den Komponenten zu erhalten (siehe Abbildung 2.18).



(a) Ausgangssituation.



(b) Kohärente Grenzflächen.

(c) Semikohärente Grenzflächen:  
Relaxation am Substrat.(d) Semikohärente Grenzflächen:  
Relaxation in der elastisch weichen Phase.

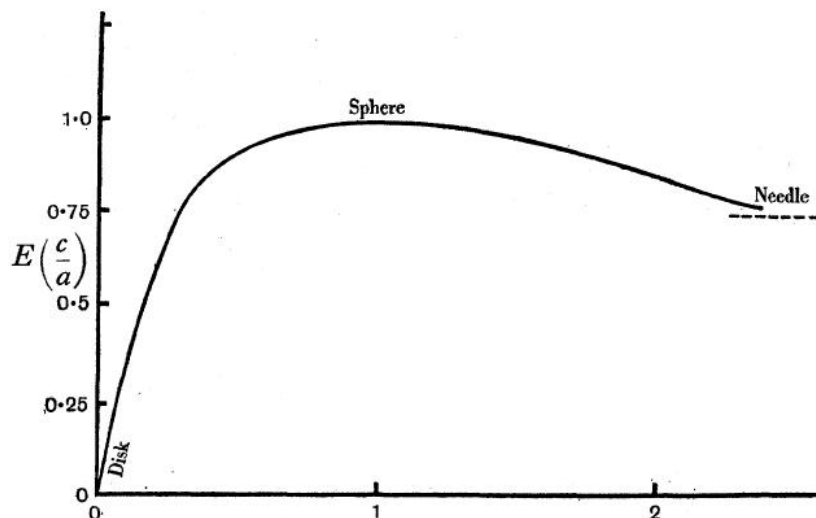
**Abbildung 2.18.:** Skizze von Zweiphasenkompositen nach Slutsker *et al.* [110]. Je nach Gitterparameter der beteiligten Phasen sind verschiedene Szenarien der Anpassung möglich, deren Grenzfälle hier gezeigt sind. Bei kohärenten Grenzflächen können beide Phasen ohne den Einbau von Versetzungen ein Komposit bilden. Sind die Fehlpassungen größer, können die Spannungen durch Versetzungen abgebaut werden.

Die Frage, welches Szenario im Nanokomposit realisiert ist, wird in der Literatur unter dem Schlagwort *vertical strain control* diskutiert. Darunter wird verstanden, dass in hinreichend dicken Schichten die Fehlpassung zwischen Komposit und Substrat eine immer geringere Rolle spielt und dass die Fehlpassung zwischen den Komponenten dominiert. Dieses Problem kann man in einer gewissen Analogie zur Formabhängigkeit bei der homogenen Keimbildung beschreiben.

Die elastische Verzerrungsenergie eines elastisch harten Einschlusses  $\beta$  in einer weichen Matrix  $\alpha$  ist [88, 111]:

$$E_{Spannung} = \frac{E_\alpha \delta^2}{1 - \nu_\alpha} \cdot (c_\beta - c_\alpha)^2 \cdot \varphi \left( \frac{c}{b} \right) \quad (2.16)$$

Die Konzentration in den Phasen wird mit  $c_{\alpha,\beta}$  bezeichnet,  $E_\alpha$  ist der Elastizitätsmodul und  $\nu_\alpha$  die Querkontraktionszahl der umgebenden Matrix;  $\delta = \frac{d \ln a}{d c_\beta}$  die Verzerrung, welche aus der konzentrationsabhängigen Gitterkonstante  $a$  folgt.  $\varphi$  ist ein Formfaktor. Nabarro betrachtete die elastischen Energie  $E_{Spannung}$  eines Einschlusses in einer Matrix und erhielt die Abhängigkeit dieses Formfaktors (von Nabarro mit  $E(\frac{c}{a})$  bezeichnet) vom Achsenverhältnis der Ausscheidung (Abbildung 2.19) [112].



**Abbildung 2.19.:** Abhängigkeit der elastischen Energie einer Ausscheidung vom Achsenverhältnis  $c/a$  [112].

Für die Freie Enthalpie ergibt sich bei kugelförmigen Einschlüssen:

$$\Delta G(r) = (-\Delta g_u + E_{Spannung}) \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + \gamma \cdot 4\pi r^2 \quad (2.17)$$

$\Delta g_u$  bezeichnet die freie Umwandlungsenthalpie je Volumeneinheit,  $\gamma$  die spezifische Grenzflächenenergie. Man erhält einen kritischen Radius für den Einschluss:

$$r_0 = \frac{2\gamma}{\Delta g_u - E_{Spannung}} \quad (2.18)$$

Nach dieser Überlegung würde man also z.B. ein 3-0 Komposit erwarten, wenn eine hohe Grenzflächenenergien und kohärente Grenzflächen vorliegen. Ein 2-2 Komposit wäre durch relativ geringe Grenzflächenenergien und kohärente Grenzflächen gekennzeichnet, wie sie beispielsweise bei plattenförmigen Ausscheidungen in einer Matrix bekannt sind. Nadelförmige Ausscheidungen, wie sie in 3-1 Kompositen auftreten, sind dieser Logik zufolge mit semikohärenten Grenzflächen verbunden. Solche Grenzflächen sind experimentell auch beobachtet worden [39]. Die Morphologie der Einschlüsse ist aber nicht allein durch thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen festgelegt. Nach MacManus-Driscoll erfordert die Bildung eines 3-1 Komposits z.B. auch vergleichbare Wachstumsraten beider Komponenten um ein Überwachsen zu verhindern.

## 2.6. Kinetik

Die Entmischung während der Kodeposition erfordert Transportprozesse der Ad-Atome über relativ lange Strecken, typischerweise über den halben Partikelabstand. Einige typische Aktivierungsenergien der Volumen-Selbstdiffusion in Spinellen sind in Tabelle 2.9 aufgeführt [113]. Dabei ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der Koordination des Ions und der Aktivierungsenergie: Die Diffusion der tetragonal koordinierten Ionen weist Aktivierungsenergien  $>3$  eV auf, wohingegen die Selbstdiffusion der oktaedrisch umgebenen B-Ionen eine geringe Aktivierungsenergie besitzt. In einem inversen Spinell können die in beiden Untergittern vorkommenden Ionen in beiden Gittern diffundieren.

Verbindung	Ion	$T$ [°C]	$E_a$ [eV]	Quelle	Ionenverteilung [114]
$MgAl_2O_4$	$^{28}Mg$	900-1400	3,74	[115]	normal
$NiAl_2O_4$	$^{63}Ni$	900-1400	2,31	[115]	invers
$NiAl_2O_4$	$^{63}Ni$	1000-1400	2,39	[116]	invers
$ZnAl_2O_4$	$^{65}Zn$	1000-1400	3,39	[116]	normal
$CoCr_2O_4$	$^{60}Co$	1400-1600	2,22	[117]	normal
$CoCr_2O_4$	$^{51}Cr$	1400-1600	3,04	[117]	normal
$NiCr_2O_4$	$^{63}Ni$	900-1250	2,66	[115]	normal
$NiCr_2O_4$	$^{65}Ni$	1150-1500	3,24	[116]	normal
$NiCr_2O_4$	$^{51}Cr$	950-1400	3,15	[116]	normal
$NiCr_2O_4$	$^{18}O$	1200-1550	2,84	[118]	normal
$ZnCr_2O_4$	$^{65}Zn$	1000-1400	3,72	[116]	normal
$ZnCr_2O_4$	$^{51}Cr$	1000-1200	3,52	[116]	normal
$FeFe_2O_4$	$^{55}Fe$	800-1000	2,38	[119]	invers
$NiFe_2O_4$	$^{55}Fe$	850-1200	3,56	[120]	invers
$NiFe_2O_4$	$^{18}O$	1100-1350	2,65	[121]	invers
$ZnFe_2O_4$	$^{65}Zn$	900-1350	3,74	[115]	normal
$ZnFe_2O_4$	$^{59}Fe$	750-1300	3,56	[122]	normal

**Tabelle 2.9.:** Aktivierungsenergien der Selbstdiffusion in Spinellen.

Die Aktivierungsenergie der Volumendiffusion in  $LaFeO_3$  wurde von Jones *et al.* berechnet [54], die Werte sind in Tabelle 2.10 aufgeführt. Für die Volumendiffusion von Sauerstoff in  $La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_3$  wurde von ten Elshof *et al.* ein Wert von 1,56 eV ermittelt [123].



Ion	$E_a$ [eV]
$La^{3+}$	4,00
$Fe^{3+}$	3,25

**Tabelle 2.10.:** Aktivierungsenergien der Volumendiffusion in  $LaFeO_3$  [54].

Der Prozess der Volumendiffusion ist deutlich langsamer als die Ober- oder Grenzflächendiffusion. Für die Beurteilung der Phasenbildung ist es nützlich, sich die mittleren Diffusionslängen  $\bar{s}$  anzuschauen. Horita *et al.* untersuchten die Diffusion von  $^{44}Ca$  in  $(La, Ca)SrO_3$  und erhielten aus Diffusionsprofilen die in Tabelle 2.11 aufgeführten Diffusionskoeffizienten für die Volumen- und die Korngrenzendiffusion.

Pfad	$D$ [ $cm^2/s$ ]	$\bar{s}$ [nm]
Volumen	$4,1 \times 10^{-15}$	0,2
Korngrenze	$4,2 \times 10^{-9}$	158,7

**Tabelle 2.11.:** Diffusionsparameter von  $^{44}Ca$  in  $La_{0,75}Ca_{0,25}CrO_3$  entlang verschiedener Pfade.

Lu und Dieckmann bestimmten mittels Tracerdiffusion die Diffusionskonstanten verschiedener Isotope in  $(Co_xFe_{2y}Mn_y)_{3-\delta}O_4$  [124]. Aus ihnen lässt sich ebenfalls eine mittlere Diffusionsstrecke der Atome ermitteln, welche erheblich größer ist als im Falle des Perowskits. Hier macht sich die relativ offene Struktur des Spinells deutlich.

Ion	$D$ [ $cm^2/s$ ]	$\bar{s}$ [nm]
$^{54}Mn$	$1,56 \cdot 10^{-10}$	30
$^{59}Fe$	$6,26 \cdot 10^{-11}$	19
$^{60}Co$	$3,62 \cdot 10^{-10}$	47

**Tabelle 2.12.:** Diffusionsparameter einiger Isotope in  $(Co_xFe_{2y}Mn_y)_{3-\delta}O_4$  [124].



## 3. Methoden

Dieses Kapitel dient der Vorstellung der verwendeten Methoden zur Probenpräparation und Analyse. Zunächst wird die zur Herstellung der Dünnschichten verwendete Sputterdeposition vorgestellt. Im Anschluss folgen die zur Analyse verwendeten Methoden. Es werden dazu kurz Röntgendiffraktometrie (XRD), Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM, TEM), Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) sowie die Beugung von hochenergetischen Elektronen bei Reflexion (RHEED) beschrieben.

Künstliche Zweiphasensysteme wurden mittels des in Abschnitt 5.2.1 geschilderten Elektronenstrahl-Lithografie-Prozesses strukturiert. Die zu ihrer Analyse eingesetzten Methoden sind Rasterkraftmikroskopie (AFM und MFM), SQUID-Magnetometrie sowie die Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

### 3.1. Herstellung der Dünnschichten

Alle Dünnschichtproben wurden mittels reaktiver Sputterdeposition hergestellt [82]. Es wurden Komposittargete verwendet, deren Herstellungsprozess in Anhang A erläutert ist. Der Basisdruck in der Kammer war stets kleiner als  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar. Die Plasmaquelle wurde mit einem Xenon-Partialdruck von  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mbar betrieben, die Oxidation der Proben wurde durch einen zusätzlichen Sauerstoff-Partialdruck von  $1,4 \cdot 10^{-4}$  mbar in der Kammer erhalten. Eine erhöhte Substrattemperatur konnte durch Aufbringen der Proben auf einen Widerstandsheizler, dessen Temperatur über ein angebrachtes Thermoelement geregelt und mit einem Zweistrahlpyrometer überprüft wurde, gewährleistet werden. Mittels einer geeigneten Fixierung konnte der Winkel zwischen Substrat und Target verändert werden um den materialabhängigen Abtragswinkel vom Target zu korrigieren.

## 3.2. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist eine Standardmethode zur Analyse von Phasen, Kristallstrukturen, Epitaxie-Beziehungen, Gitterkonstanten sowie Texturierung von Materialien [125]. Möglichst monochromatische Röntgenstrahlung wird auf die Probe gelenkt, dort an den Gitterebenen der Probe gebeugt und in einem geeignet aufgestellten Detektor aufgefangen. Aus den Winkeln maximaler Intensität kann über die Bragg-Beziehung auf den Gitterabstand der beugenden Kristallebenen geschlossen werden.

Dabei muss auf apparative geometrische Verfälschungen bei kleinen Streuwinkeln geachtet werden, welche mit der Diffraktometer-Ausgleichsformel (Gleichung 3.1) korrigiert werden können. Eine Auftragung der ermittelten Gitterparameter  $d$  gegen den Korrekturfaktor  $f(\theta)$  liefert den wahren Gitterparameter als  $y$ -Achsenabschnitt.

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \cdot (\cot^2 \theta + \cot \theta \cdot \cos \theta) \quad (3.1)$$

Da bei der Messung der Streuvektor senkrecht zur Probeneben liegt, erhält man demzufolge die Gitterparameter in dieser Richtung, die Fehlpassung zwischen Schicht und Substrat müssen aber in der Ebene betrachtet werden. Daher müssen die Beträge umgerechnet werden. Betrachtet man biaxiale Spannungszustände in einem eingespannten kubischen Film auf dem Substrat mit (001)-Orientierung, so ergibt sich die senkrechte Dehnung  $\varepsilon_{oop}$  aus der Fehlpassung in der Ebene  $\varepsilon_{ip}$  und der Poissonzahl  $\nu$ :

$$\varepsilon_{oop} = -\frac{2\nu}{1-\nu} \cdot \varepsilon_{ip} \quad (3.2)$$

Die in dieser Arbeit genutzten Geräte waren ein Siemens D500 sowie ein Philips X'Pert, die verwendeten Röntgenstrahlungen stammten beim Philips-Gerät aus einer Kobalt-Quelle, im Siemens D500 waren sowohl Kupfer- als auch Kobaltquellen im Einsatz ( $\lambda_{Co\alpha} = 1,7902 \text{ \AA}$  und  $\lambda_{Cu\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

### 3.3. Elektronenmikroskopie

In einem Elektronenmikroskop werden durch die Wechselwirkung eines fokussierten Elektronenstrahls mit der Probe verschiedene Informationen erhalten. Es wurden zwei verschiedene Techniken eingesetzt: Raster- (REM) und Tunnelmikroskopie (TEM). Mittels eines Rasterelektronenmikroskops kann die Oberflächenmorphologie einer Probe sichtbar gemacht werden. Die Oberfläche der Probe wird dazu mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Durch die Wechselwirkung mit der Probe emittierte Sekundär- oder rückgestreute Elektronen werden detektiert und zur Bildgebung genutzt. Die durch den Elektronenstrahl ausgelösten Sekundärelektronen besitzen niedrige Energien und ermöglichen eine hohe Ortsauflösung der Oberflächenmorphologie. Rückgestreute Elektronen des Primärstrahls werden an schweren Elementen stärker gestreut und bewirken somit einen chemischen Kontrast der Oberfläche.

In dieser Arbeit wurde ein LEO Supra 35 Gemini mit Feldemissionskathode verwendet. Die Beschleunigungsspannung konnte zwischen 5-20 kV variiert werden. Um nicht nur Informationen der Oberflächen zu erhalten, kann in einem Transmissionselektronenmikroskop mit einem stärker beschleunigten Elektronenstrahl eine sehr dünne Probe durchstrahlt werden. Üblicherweise wird dazu eine dünne Lamelle aus der Probe geschnitten, so dass eine Dünnschicht im Querschnitt betrachtet werden kann. Diese Lamellen besitzen eine Dicke von etwa 50 nm und eine Länge von etwa 4  $\mu\text{m}$ . Die Wechselwirkung der Probe mit dem Elektronenstrahl lässt Rückschlüsse auf ihre Zusammensetzung zu, eine Auflösung der Kristallebenen ist bei geeigneter Beschleunigungsspannung und Probenqualität möglich. Somit kann lokal die Orientierung der Körner beobachtet werden. Beugungsbilder ermöglichen die Identifikation der Raumgruppen der gebeugten Bereiche. Für die TEM-Aufnahmen in dieser Arbeit wurden ein Siemens CM12 und ein CM30 verwendet.

Die in beiden Fällen (REM und TEM) durch den Beschuss mit Elektronen entstehende Röntgenstrahlung kann zur Analyse der chemischen Zusammensetzung (energie-dispersive Röntgenspektroskopie, EDX) genutzt werden.

### 3.4. Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion

Eine geeignete Methode zur Untersuchung von Oberflächen während der Beschichtung um Aussagen über das Wachstum zu erhalten ist die Beugung von hochenergetischen Elektronen in niedrigem Einfallswinkel (RHEED, Näheres z.B. in [126]). Je nach Beschaffenheit der Probenoberfläche kommt es dabei zu charakteristischen Beugungsmustern, welche an einem geeignet angebrachten Leuchtschirm detektiert werden können. Durch *in-situ*-Aufnahmen während der Deposition können das Ankeimverhalten und die Evolution der aufwachsenden Schicht sowie chemische, elastische oder morphologische Veränderungen beobachtet werden. Für die Analyse wurde eine Beschleunigungsspannung von 30 kV verwendet.

### 3.5. Sekundärionen-Massenspektrometrie

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ist ein geeignetes Werkzeug zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung einer Probe. Dazu wird mit einem gepulsten Gallium-Ionenstrahl die Oberfläche der Probe im Hochvakuum abgetragen, freie Kationen werden durch eine negative Extraktionsspannung abgezogen und auf eine Detektorplatte gelenkt. Sie durchlaufen dabei ein Magnetfeld, sodass je nach Ablenkung ein Massenspektrum erhalten wird. Ein Tiefenprofil der Probe kann mit Hilfe eines gepulsten Argon-Ionenstrahls erstellt werden.

Das Messsignal besteht aus der Anzahl der detektierten Ionen in Abhängigkeit der Experimentierzeit. Bei einer chemisch nicht scharfen Doppellage mit veränderlicher und unbekannter Abtragsrate ist die abgetragene Schichtdicke nicht anzugeben, so dass eine quantitative Aussage nicht sinnvoll ist. Zur Untersuchung der Grenzflächenchemie wurde daher eine qualitative Auswertung vorgezogen, die in Kombination mit der Röntgendiffraktometrie schlüssige Aussagen über Diffusion und Phasenbildung ermöglicht. Die Prozesse während der Analyse von bei hohen Temperaturen deponierten 2-2 Kompositen werden von Thees zusammenfassend beschrieben [127].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein TOF-SIMS der Firma Ion-Flight benutzt, welches über die Messung der Flugzeit die Tiefenauflösung ermöglicht.

## 3.6. Superconducting Quantum Interference Device

Mit einem SQUID können magnetische Eigenschaften (Sättigungsmagnetisierung  $M_S$ , Koerzitivität  $H_C$ , Remanenz  $M_R$ ) einer Probe in Abhängigkeit eines angelegten Magnetfeldes und der Temperatur bestimmt werden. Es handelt sich bei dem verwendeten Gerät um ein AC-RF-SQUID mit MPMS Controller der Firma Quantum Design, die Messungen geschahen in Zusammenarbeit mit Dr. Sibylle Sievers an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig.

## 3.7. Elektronenstrahl-Lithografie

Die Elektronenstrahl-Lithografie ist eine Standardmethode zur Präparation von Strukturen im Sub-Mikrometer-Bereich. Auf eine elektrisch leitfähige Probe wird ein Polymer, dessen Dicke zwischen 20-1000 nm liegen kann, aufgebracht. Dieses Polymer ändert durch Belichtung mittels eines rasternd über die Probe gefahrenen Elektronenstrahls seine Vernetzung. Je nachdem, ob diese zu- oder abnimmt, spricht man von einem Negativ- oder Positiv-Lack, da bei der anschließenden Entwicklung in einer geeigneten Lösung die weniger vernetzten Bereiche aufgelöst werden und die stärker vernetzten stehen bleiben. Man erhält ein Negativ- oder Positiv-Bild von den geschriebenen Strukturen. Nach der Belichtung kann durch Temperaturbehandlung die Ätzbeständigkeit des Lackes erhöht werden, um so die Strukturen mit chemischen oder physikalischen Ätzprozessen in die unter dem strukturierten Polymerfilm befindliche Schicht zu übertragen. In dieser Arbeit wurden die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Chemikalien der Firma Allresist verwendet.

Chemikalie	Bezeichnung
Photolack	AR-P 671.05
Entwickler	AR-P 600.56
Stopper	AR-P 600.60

**Tabelle 3.1.:** Für die Elektronenstrahl-Lithografie verwendete Chemikalien.

### 3.8. Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Um den elektrischen Widerstand der strukturierten Proben zu vermessen, wird eine gute elektrische Kontaktierung benötigt. Dazu wurden Goldkontakte bei 200 °C mittels Sputterdeposition durch eine Schattenmaske aufgebracht. Diese Kontakte wurden dann über Gold-Drähte mit der jeweilige Anlage verbunden. Ein eingesetztes Gerät war das *Physical Properties Measurement System* (PPMS) der Firma Quantum Design. Die elektrischen Transporteigenschaften der Proben können hier in einem Temperaturbereich zwischen 300 K und 10 K sowie in externen Magnetfeldern bis zu 9 T vermessen werden. Durch geeignete Halter kann das Magnetfeld während der Messung sowohl in als auch senkrecht zur Probenebene angelegt werden.

Eine zweite Möglichkeit der Widerstandsmessung bestand an einem weiteren Messstand, der in einer evakuierten Kammer Vier-Punkt-Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 15 K bis Raumtemperatur ermöglicht. An beiden Messplätzen wurden Widerstands-, Strom- und Spannungsmessgeräte der Firma Keithley verwendet (Typen-Nummern 2430 und 2700).

### 3.9. Rasterkraftmikroskopie

Mittels eines Rasterkraftmikroskops kann die Topographie einer Oberfläche sehr genau abgebildet werden. Um zusätzlich einen magnetischen Kontrast zu erhalten, wird eine magnetische Spitze im *tapping mode* zeilenweise über die Probenoberfläche gefahren. Das Höhenprofil wird dabei über die Wechselwirkung mit der Oberfläche detektiert. Das ermittelte Profil wird in einer konstanten Höhe erneut abgerastert (*lift mode*), dabei wird die Phasenverschiebung der Schwingung gemessen, welche sich je nach Abstoßung oder Anziehung im Gradienten des Streufeldes oberhalb der Probe ändert und so das magnetische Streufeld oberhalb der Probe detektiert.

Messungen an den künstlich hergestellten Kompositen bei tiefen Temperaturen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Ulrike Wolff und Dr. Volker Neu am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung durchgeführt. Diese Messungen fanden unter einem Vakuum von  $1,8 \times 10^{-8}$  mbar statt.



## 4. 2-2 Komposite

Dieses Kapitel widmet sich der Phasenbildung und Morphologie von Dünnschichten und 2-2 Kompositen. Es wird der Frage nachgegangen, ob die gewünschten Materialien (Perowskit und Spinell) bei den herrschenden Depositionsbedingungen (siehe Kapitel 3.1) als epitaktische Dünnschichten aufzubringen sind oder ob sich Fremdphasen bilden. Weiterhin sind die Grenzflächen der Materialien sowohl zum Substrat als auch zueinander von großer Bedeutung, da sich beispielsweise durch diffusive Prozesse an den Grenzflächen die physikalischen Eigenschaften der Materialien ändern würden.

Bestandteil aller in dieser Arbeit untersuchten Komposite ist der Spinell Kobaltferrit. Als zweite Phase werden Lanthan-Perowskite mit identischer Strontium-Dotierung eingesetzt (Manganat, Ferrat, Kobaltat). Daher werden zunächst der Einfluss des Substrates auf die Deposition der einzelnen Materialien untersucht (Abschnitt 4.1) sowie die Wachstumsparameter ermittelt, bei denen ein epitaktisches Wachstum möglich ist (Abschnitt 4.2). Des Weiteren werden in 2-2 Kompositen sowohl die Chemie der Grenzflächen als auch die Epitaxiebeziehungen zwischen den Perowskiten und dem Spinell betrachtet (Abschnitt 4.4).

### 4.1. Einfluss des Substrates auf Dünnschichten

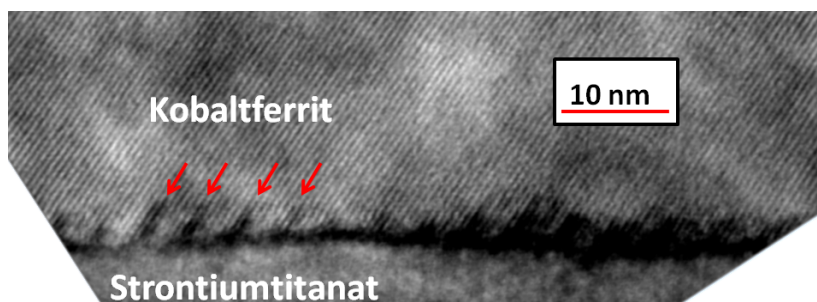
Um epitaktische Filme herzustellen ist die Wechselwirkung mit dem Substrat von großer Bedeutung. So wird üblicherweise ein Substrat mit einer geringen Gitterfehlpassung zur Schicht gewählt um nahezu unverspannte Schichten in der gewünschten epitaktischen Wachstumsrichtung zu erhalten. Allerdings kann gerade diese geringe Fehlpassung dazu führen, dass die resultierenden Verspannungen der Schicht zu gering sind um den Einbau von Versetzungen energetisch zu begünstigen. Im vorliegenden Fall des magnetostriktiven Kobaltferrit kann bereits eine

geringe Dehnung zu großen Effekten im magnetischen Verhalten führen. Nutzt man ein Substrat mit größerer Fehlpassung, kann die entstehende Dehnung des Films durch den Einbau von Versetzungen kompensiert werden, so dass wiederum epitaktisches Wachstum möglich ist (vergleiche Abschnitt 2.5).

Die beiden in dieser Arbeit untersuchten Substrate für die Deposition von Kobaltferrit sind Magnesiumoxid und Strontiumtitanat. (001)-orientiertes Magnesiumoxid ist in der Literatur zur Deposition von Kobaltferrit bekannt [72, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136], wobei einige Gruppen Zwischenschichten wie  $MgAl_2O_4$  einbringen um die Fehlpassung der Schichten sukzessive abzubauen. Die Gitterkonstante von Magnesiumoxid beträgt 4,21 Å. Eine daraus folgende Fehlpassung zu Kobaltferrit ( $a=8,379$  Å, siehe Anhang A) von -0,48 % führt zu Zugspannungen in der Filmebene bzw. zu einer Druckspannung +0,41 % senkrecht zur Filmebene. Diese hat Einfluss auf die Magnetisierung der Schicht.

Bei Strontiumtitanat sind andere Effekte zu berücksichtigen [128, 102, 137]. Hier erhält man bei einer Gitterkonstante des Substrates von 3,905 Å zwar eine hohe nominelle Fehlpassung in der Substratebene von  $\varepsilon = 7,3$  % zu Kobaltferrit, die resultierenden Spannungen werden aber durch ein Versetzungsnetzwerk abgebaut, wie von Xie *et al.* anhand von HRTEM-Untersuchungen gezeigt werden konnte [137]. Eigene Untersuchungen dazu haben den Einfluss des Substrates auf die physikalischen Eigenschaften der Kobaltferrit-Dünnschichten verfolgt [138].

Abbildung 4.1 zeigt eine HRTEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Kobaltferrit und Strontiumtitanat. Es sind zwar keine Gitterebenen des Substrates auszumachen, die dunklen Kontraste in regelmäßigen Abständen sind aber starke Hinweise auf ein Versetzungsnetzwerk.

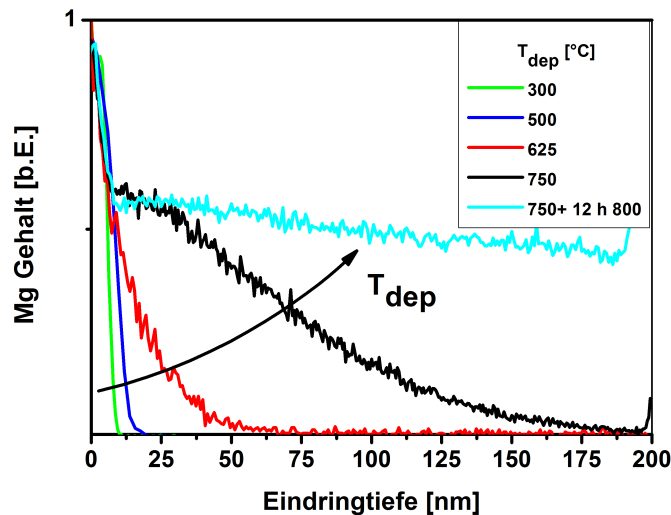


**Abbildung 4.1.:** Grenzfläche zwischen Kobaltferrit und Strontiumtitanat. Die Aufnahme stammt aus einem 3-1 Komposit aus Kobaltferrit und Lanthan-Strontium-Ferrat (siehe Kapitel 5.1). Der regelmäßige dunkle Kontrast an der Grenzfläche ist ein Hinweis auf ein Versetzungsnetzwerk.

Die Depositionstemperatur der Schichten auf Magnesiumoxid wurde zwischen 300 °C und 750 °C variiert, zusätzlich wurde eine bei 750 °C hergestellte Schicht für zehn Stunden bei 800 °C und 200 mbar Sauerstoff-Partialdruck ausgelagert. Für die Deposition auf Strontiumtitanat wurde die von Axelsson *et al.* vorgeschlagene Deposition [128] nachvollzogen: Dünnschichten auf Strontiumtitanat wurden nach der Deposition bei etwa 700 °C eine Stunde bei 700 °C an Luft ausgelagert. Axelsson *et al.* berichten, so habe man Sauerstoffleerstellen und die Unordnung im Kationengitter ausgeheilt und die magnetischen Eigenschaften verbessert. Die Probe wurde innerhalb von einer Stunde auf 700 °C gebracht, die Abkühlung auf Raumtemperatur dauerte offenbeding etwa sechs Stunden.

### Interdiffusion zwischen $MgO$ und $CoFe_2O_4$

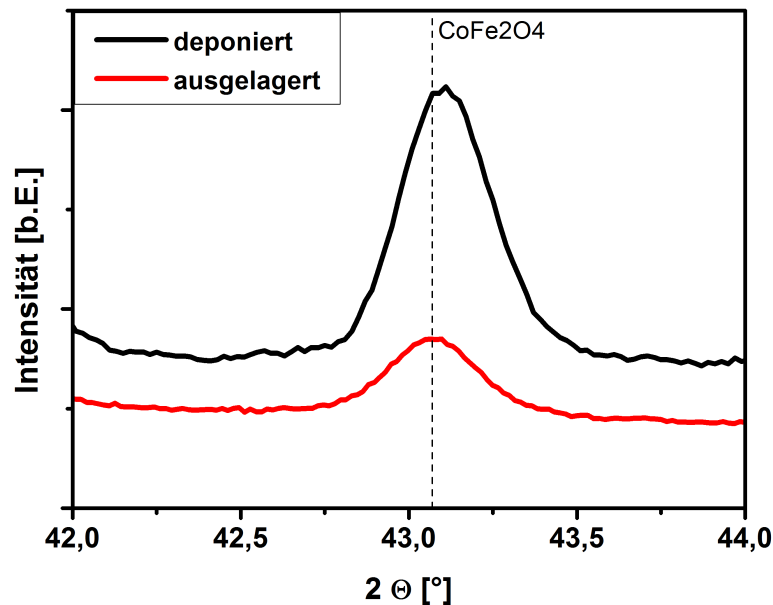
Bei der Deposition von Kobaltferrit-Dünnschichten kommt es zu einer massiven Interdiffusion von Kobalt und Magnesium an der Grenzfläche. In Abbildung 4.2 ist der Magnesiumgehalt der Kobaltferritschichten auf Magnesiumoxid gegenüber der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur aufgetragen. Das Messsignal wurde jeweils auf das Magnesiumsignal des Substrates normiert.



**Abbildung 4.2.:** Magnesiumgehalt in Kobaltferrit nach verschiedenen Temperaturbehandlungen, deponiert auf Magnesiumoxid.

Üblicherweise sollten bei einer Auslagerung ohne Interdiffusion durch z.B. Sauerstoffbeladung und Diffusion in den beteiligten Schichten Ausheilungseffekte zu beobachten sein. Mit zunehmender Depositionstemperatur diffundiert Magnesium aus dem Substrat in die Schicht, während Kobalt von der Schicht in das Substrat diffundiert. Es findet also ein Platzwechsel der beiden Elemente statt. Hierdurch ist eine Röntgenauswertung nicht mehr sinnvoll.

Bei Dünnschichten auf Strontiumtitanat tritt eine im Vergleich zur nominellen Fehlpassung sehr geringe Dehnung des Films senkrecht zur Substratebene von nur  $-0,08\%$  auf, die nach der Auslagerung abgebaut ist ( $<0,01\%$ ) 4.3).



**Abbildung 4.3.:** Röntgendiffraktogramme von Kobaltferrit-Filmen auf Strontiumtitanat, deponiert bei  $700\text{ °C}$  sowie nach 2 h Auslagerung bei  $700\text{ °C}$ .

### **Einfluss der Zusammensetzung auf die magnetischen Eigenschaften**

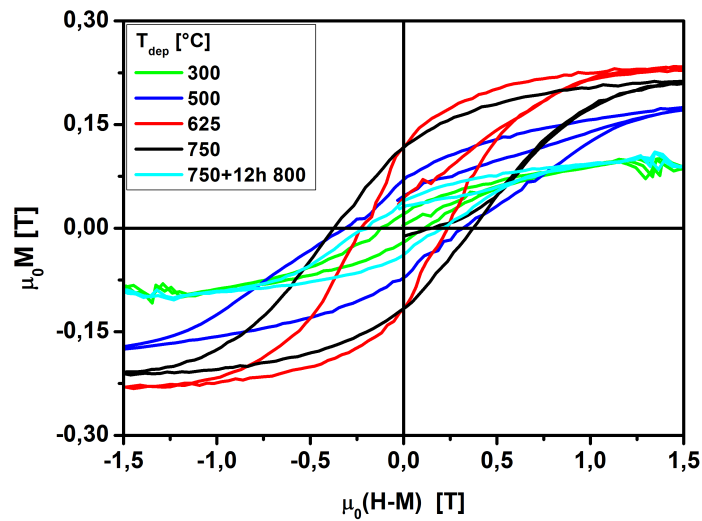
Die Bildung der Fremdphasen durch Interdiffusion am Substrat hat einen starken Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Schicht beziehungsweise des sich bildenden Schichtpaketes. In Abbildung 4.4 sind Magnetisierungskurven von Kobaltferrit auf Magnesiumoxid dargestellt. Sowohl das angelegte Feld als auch die Messrichtung liegen hier senkrecht zur Probenoberfläche. Ein Maß für die Gü-

te der Schichten sind die Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  und die Remanenz  $M_R$ . Die Koerzitivfeldstärke  $H_C$  gibt Auskunft über die Qualität des Schichtwachstums. Bei sehr rauen Schichten koppeln die einzelnen Körner verstärkt antiparallel zueinander, was das Koerzitivfeld erhöht und die Remanenz verringert. Die Parameter der Kobaltferritschichten auf Magnesiumoxid sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

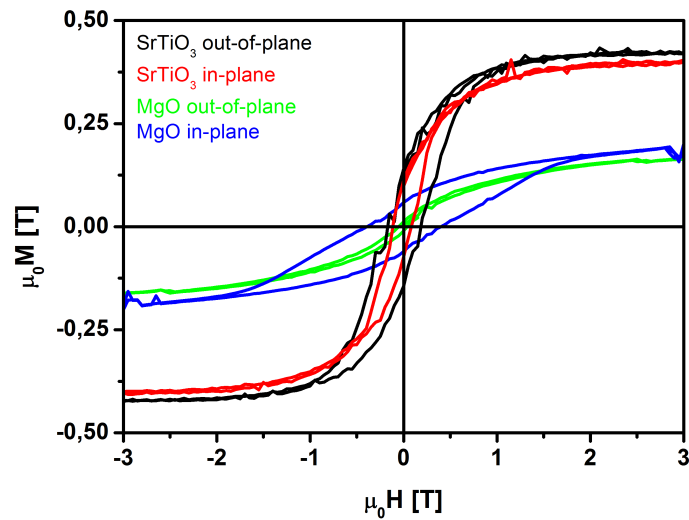
Die Sättigungsmagnetisierung von Kobaltferrit beträgt 500 mT [139]. Mögliche Abweichungen sind auf verschiedene Effekte zurückzuführen. Die Diffusion treibt die chemische Zusammensetzung in Richtung Magnesiumferrit und Kobaltwüstit, die entweder antiferromagnetisch sind ( $CoO$  [140]) oder eine deutlich geringere Sättigungsmagnetisierung aufweisen ( $MgFe_2O_4$  [50]). Zusätzlich können bei der Deposition auf Magnesiumoxid Stapelfehler im Spinell auftreten [133]. Die magnetische Kopplung über die dabei entstehenden Antiphasengrenzen verringert das magnetische Moment des Films. Weiterhin können Sauerstoff-Leerstellen gebildet werden oder Unordnung auf den Untergittern entstehen, diese beiden Störungen können durch eine nachträgliche Sauerstoffbeladung beziehungsweise Auslagerung ausgeglichen werden [128]. Eine nachträgliche Auslagerung der Schichten auf Magnesiumoxid verstärkt allerdings die Interdiffusion und verringert auf diesem Wege die Sättigungsmagnetisierung anstatt sie zu verbessern.

Substrat	$T_{dep}$ [°C]	$\mu_0 M_S$ [mT]	$\mu_0 M_R$ [mT]	$\mu_0 H_C$ [mT]	$\varepsilon$ [%]
<i>MgO</i>	300	120	18	150	-
<i>MgO</i>	500	180	60	400	0,29
<i>MgO</i>	625	230	85	290	0,27
<i>MgO</i>	750	210	98	470	0,32
<i>MgO</i>	750*	95	34	260	0,40
<i>SrTiO<sub>3</sub></i>	700	410	42	45	-0,08
<i>SrTiO<sub>3</sub></i>	700**	420	142	160	<0,01

**Tabelle 4.1.:** Parameter von Kobaltferrit-Dünnschichten: Depositionstemperatur  $T_{dep}$ , Sättigungsmagnetisierung  $\mu_0 M_S$ , Remanenz  $\mu_0 M_R$ , Koerzitivität  $H_C$  und Dehnung  $\varepsilon$  relativ zum Literaturwert von Kobaltferrit. Auslagerungen: \*12 h bei 800 °C, \*\*1 h bei 700 °C.



**Abbildung 4.4.:** Magnetisierungskurven von Kobaltferritschichten auf Magnesiumoxid, deponiert bei verschiedenen Substrattemperaturen. Messrichtung und angelegtes Feld lagen senkrecht zur Probenoberfläche.

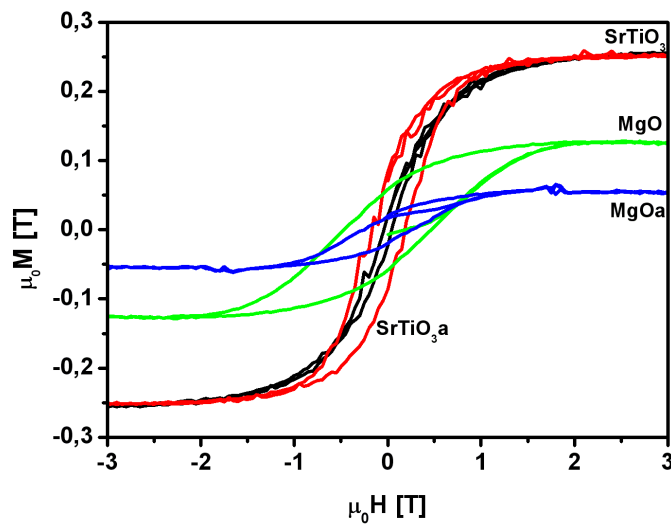


**Abbildung 4.5.:** Vergleich der Magnetisierungsrichtungen von Kobaltferrit auf Magnesiumoxid.  $T_{dep}$ : 625 °C auf *MgO*, 700 °C auf *SrTiO<sub>3</sub>*.

Abbildung 4.5 zeigt die magnetokristalline Anisotropie der Schichten auf beiden Substraten. Bei einer Magnetostriktion von  $\lambda_{001} = -250 \times 10^{-6}$  hat die durch die Gitterfehlpassung zum Magnesiumoxid-Substrat hervorgerufene Dehnung im

Prozentbereich einen Einfluss auf die Magnetisierung. Die Magnetisierungskurven der Schichten auf Magnesiumoxid weisen in der Tat einen deutlicheren Unterschied zwischen beiden Richtungen auf als die der Schichten auf Strontiumtitanat, welche durch die eingebauten Versetzungen kaum gedehnt sind. Mechanische Spannungen und die Mikrostruktur haben einen großen Einfluss auf das Magnetisierungsverhalten der Schicht.

In Abbildung 4.6 sind vier Varianten miteinander verglichen: beide Substrate, jeweils dazu eine ausgelagerte Probe. Im Falle des Magnesiumoxid-Substrates ist die Abnahme der Sättigungsmagnetisierung durch die an der Grenzfläche gebildeten Fremdphasen zu erkennen, auf Strontiumtitanat nimmt die Sättigung durch die Ausheilung von Defekten wie von Axelsson *et al.* beschrieben noch etwas zu [128]. Für die Deposition von wohldefinierten Kobaltferrit-Schichten ist Strontiumtitanat das geeignetere Substrat.



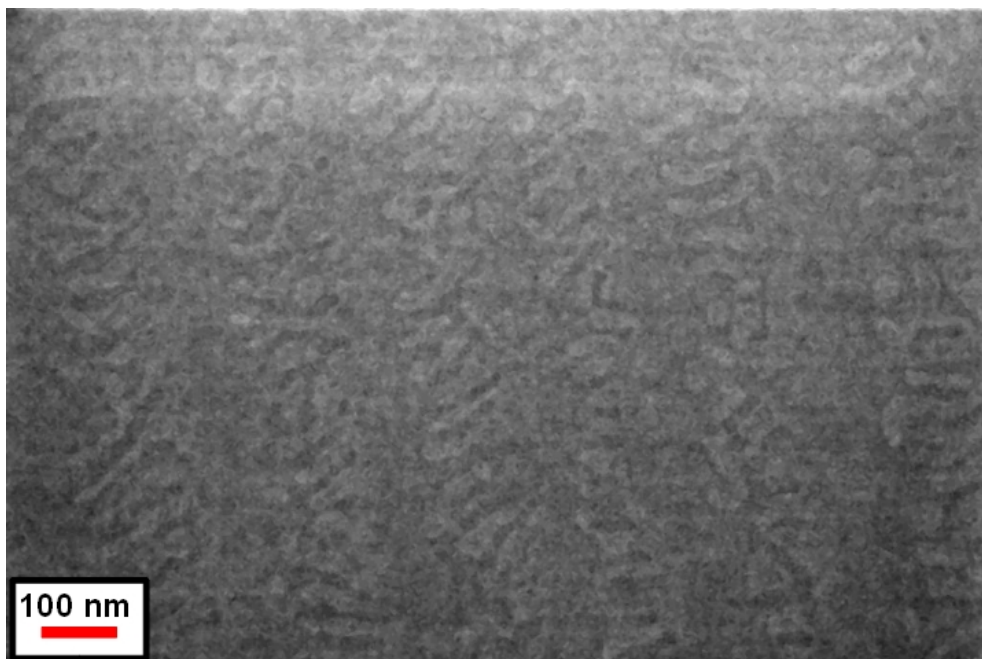
**Abbildung 4.6.:** Vergleich der magnetischen Eigenschaften von Kobaltferritfilmen auf  $MgO$  und  $SrTiO_3$ : wie deponiert und zusätzlich ausgelagert.

## 4.2. Wachstumsparameter von Perowskitdünnschichten

Aus dem vorigen Abschnitt ist deutlich geworden, dass Magnesiumoxid als Substrat für die Deposition von Kobaltferrit-Schichten ungeeignet ist. Zudem ist Strontiumtitanat das am häufigsten verwendete Substrat für die Deposition von Perowskiten. Die Grenzfläche zwischen dem Perowskit-Substrat und Perowskit-Dünnschichten ist aber ebenfalls chemisch nicht stabil: In der Dissertation von Peter Moschkau wurden Praseodym-Kalzium-Manganat-Dünnschichten auf Strontiumtitanat abgeschieden und einer Auslagerung bei 800 °C für 80 h unterzogen [141]. Dabei wurde mittels SIMS eine Interdiffusion in einer Tiefe von bis zu 50 nm in die aufgebraute Dünnschicht gefunden.

Im Folgenden werden die Depositionsbedingungen der drei verwendeten Perowskite Manganat, Kobaltat und Ferrat untersucht. Die *A*-Platz-Besetzung betrug jeweils  $La:Sr=60:40$ .

### 4.2.1. Manganat



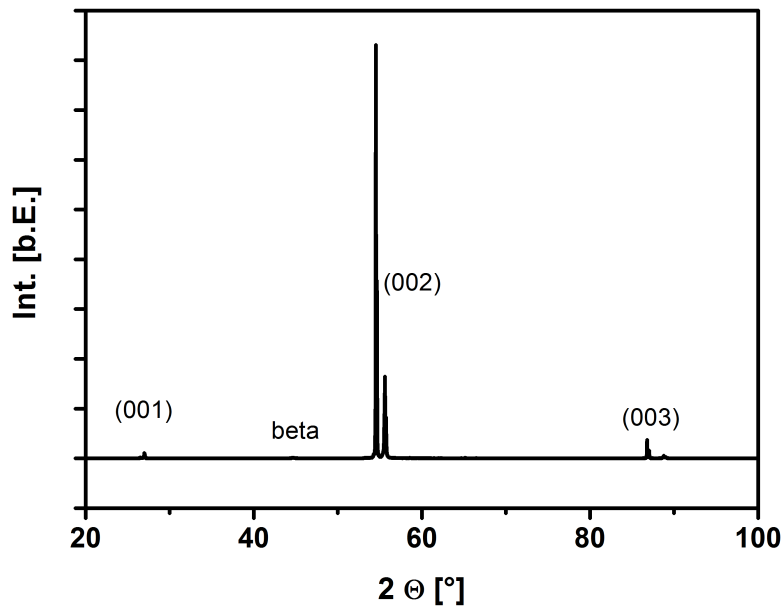
**Abbildung 4.7.:** REM-Aufnahme eines bei 820 °C abgeschiedenen Manganatfilms auf Strontiumtitanat.



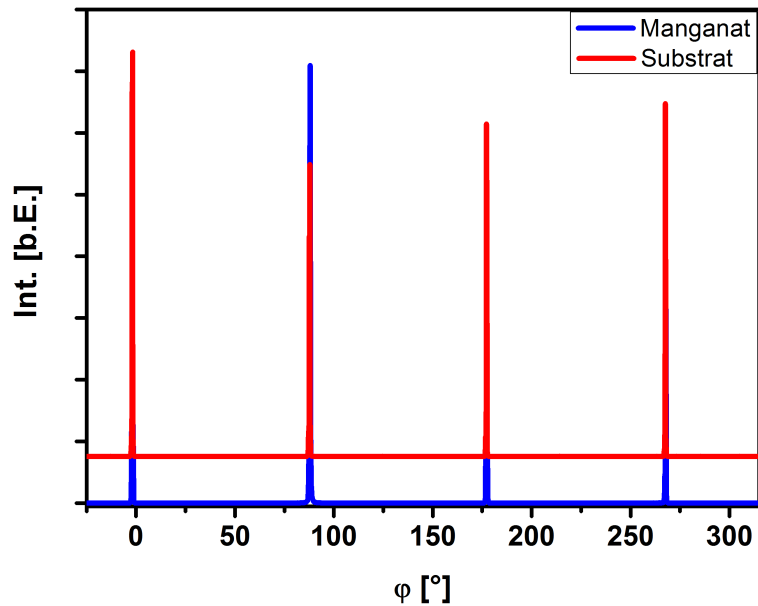
Abbildung 4.7 zeigt die Oberfläche einer bei 820 °C auf Strontiumtitanat deponierten Manganatschicht. Die etwa 300 nm dicke Schicht wächst in Lagen auf dem Substrat auf, wie an den Stufen zu erkennen ist, die sich auch auf dem Substrat finden. Im Röntgendiffraktogramm treten nur (00l)-Reflexe auf, welche von texturiertem Wachstum zeugen (Abbildung 4.8). Durch den in Abbildung 4.9 dargestellten  $\varphi$ -Scan des (202)-Reflexes kann das epitaktische Wachstum des Filmes bestätigt werden.

Der senkrecht zur Substratebene bestimmten Gitterparameter 3,837 Å weicht vom Ausgangswert des Target-Materials (siehe Anhang A) um -0,9 % ab. Weiter erhält man eine Fehlpassung von +1,8 % in der Substratebene unter der Annahme von biaxialen Spannungen ( $\nu = 0,33$ ).

Einige physikalische Eigenschaften von Manganatfilmen (elektrische Leitfähigkeit, Magnetisierung) werden in Anhang C beschrieben.



**Abbildung 4.8.:** Röntgendiffraktogramm eines bei 820 °C abgeschiedenen Manganatfilms auf Strontiumtitanat.



**Abbildung 4.9.:**  $\varphi$ -Scan eines (202)-Reflexes eines bei 820 °C abgeschiedenen Manganatfilms auf Strontiumtitanat.

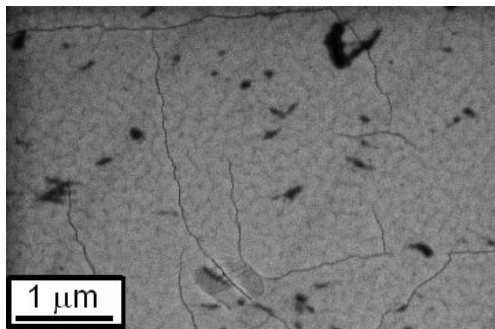
#### 4.2.2. Kobaltat

Bei diesem Perowskit wurde der Einfluss der Temperatur auf das Wachstum detaillierter untersucht, da Materialien mit Kobaltionen für *spin-flip*-Übergänge und Anomalien im thermischen Ausdehnungsverhalten bekannt sind [142]. Abbildung 4.10 zeigt REM-Aufnahmen einer Serie von Dünnschichten auf Strontiumtitanat. Die Depositionstemperatur wurde zwischen 700 °C und 920 °C variiert, die Proben wurden in etwa einer Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Dünnschichten sind in Abbildung 4.12 zusammengefasst.

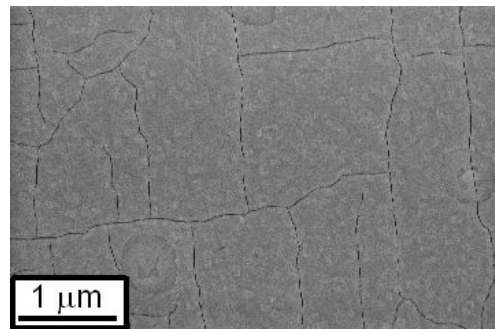
Bei den beiden tiefsten Depositionstemperaturen wächst zwar ein epitaktischer Kobaltatfilm auf, der aber Rissbildung aufweist. Diese Risse treten bei höheren Temperaturen zwar nicht auf, dafür werden Fremdphasen gebildet. Die beobachteten Reflexe entsprechen einer Ruddlesden-Popper-Phase ( $AA'BO_4$ ) und Wüstit. Diese Phase ist notwendig, um die eingebrachte Stöchiometrie des Targetmaterials zu erhalten: In der Perowskitphase ist das Verhältnis von  $A$ - zu

*B*-Ionen 1:1, wohingegen in einer Ruddlesden-Popper-Phase das Verhältnis von *A*- zu *B*-Ionen 2:1 beträgt.

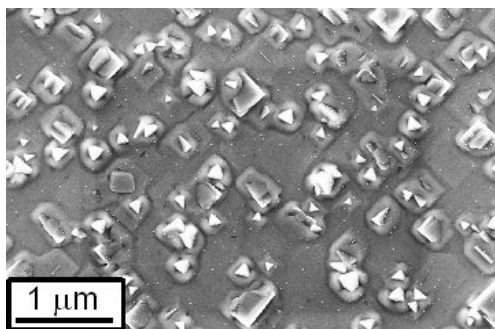
Die Phasenentwicklung in Abhängigkeit der Temperatur kann anhand der Wanderung der Reflexe im Röntgendiffraktogramm nachvollzogen werden. Tabelle 4.2 listet die erhaltenen Gitterparameter auf. Rissfreie einphasige Perowskitfilme können durch eine veränderte Abkühlprozedur erhalten werden (Abbildung 4.11). Dazu wurden im Abkühlprozess von der Depositionstemperatur (740 °C) zweistündigen Haltestufen bei 500 °C und 300 °C eingesetzt, wobei der Sauerstoff-Partialdruck von  $1,4 \cdot 10^{-4}$  bar beibehalten wurde. Die senkrecht zum Substrat bestimmte Gitterkonstante des einphasigen epitaktischen Kobaltatfilms ( $a = 3,791 \text{ \AA}$ ) weist dann eine Abweichung von -0,8 % vom Target-Material (Anhang A) und eine berechnete Fehlpassung zum Substrat von +2,1 % mit  $\nu = 0,33$  auf, wiederum unter der Annahme von biaxialen Spannungen.



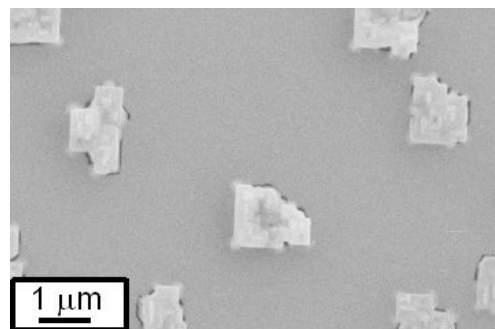
(a) 740 °C.



(b) 820 °C.

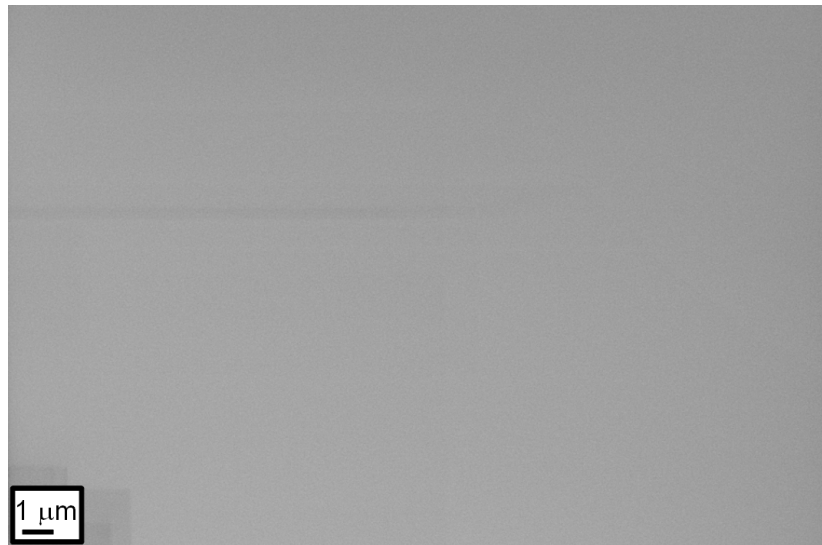


(c) 860 °C.

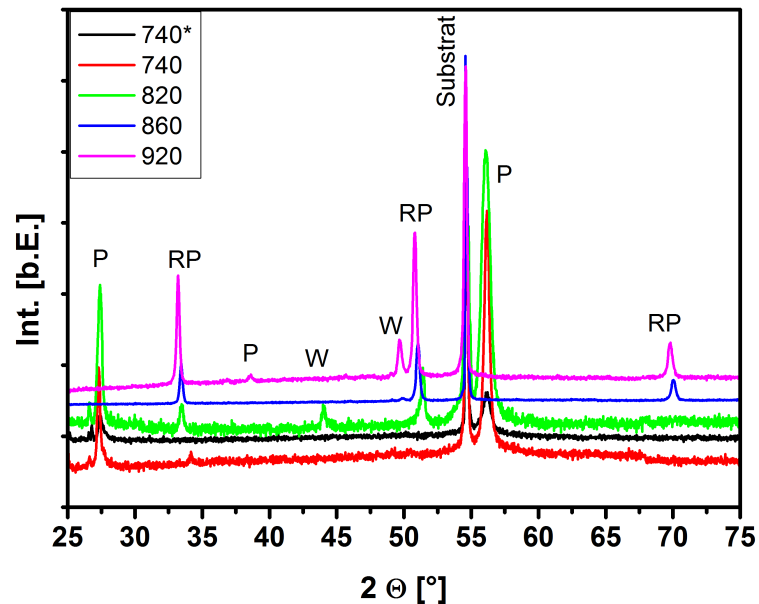


(d) 920 °C.

**Abbildung 4.10.:** REM-Aufnahmen von Kobaltatfilmen auf Strontiumtitanat, deponiert bei verschiedenen Substrattemperaturen. Bei tiefen Temperaturen sind hohe Spannungen in den Filmen durch Rissbildung abgebaut, bei hohen Temperaturen werden Fremdphasen gebildet.



**Abbildung 4.11.:** REM-Aufnahme des langsam abgekühlten Kobaltatfilms. Von der Depositionstemperatur (740 °C) wurden zweistündige Haltestufen bei 500 °C und 300 °C eingeführt.



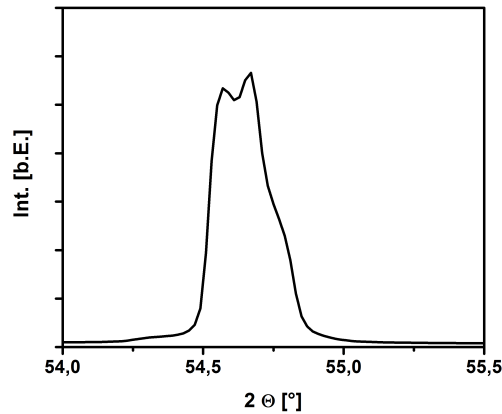
**Abbildung 4.12.:** Röntgendiffraktogramme der Kobaltat-Temperaturserie. *W*: Wüstit, *RP*: Ruddlesden-Popper-Phase, *P*: Perowskit.

$T_{dep}$ [°C]	$a_P$ [Å]	$a_{RP}$ [Å]	$a_W$ [Å]
740	3,796	(12,183)	-
820	3,818	12,478	-
860	-	12,622	4,252
920	(3,831)	12,629	4,260
740*	3,791	-	-

**Tabelle 4.2.:** Detektierte Phasen in Kobaltatfilmen, abgeschiedenen bei verschiedenen Depositionstemperaturen. Die Werte in Klammern sind an kleinen Volumina bestimmt, die Perowskitphase bei 920 °C an der Orientierung (110). \*: langsame Abkühlung mit zweistündigen Haltephasen bei 500 und 300 °C. *P*: Perowskit, *RP*: Ruddlesden-Popper, *W*: Wüstit.

### 4.2.3. Ferrat

Dieses Perowskit ist wie das Manganat als epitaktischer rissfreier Film herzustellen. Ein Dünnsfilm wurde bei 860 °C deponiert und mittels XRD und REM untersucht. Der Film wächst glatt auf, aus der Röntgenanalyse ergibt sich senkrecht zum Substrat eine Gitterkonstante von 3,920 Å, die um +6,1 % vom Pulverwert abweicht und einer Fehlpassung von -0,3 % in der Ebene mit  $\nu = 0,33$  entspricht. Auch hier wurde biaxial gerechnet.



**Abbildung 4.13.:** Röntgendiffraktogramm eines Ferratfilms auf Strontiumtitanat. Es treten keine Reflexe von Fehlorientierungen oder Fremdphasen auf. Die Depositionstemperatur betrug 860 °C.

Auch hier wurde biaxial gerechnet.

### 4.3. Zwischenfazit der Dünnschichten

Aus den obigen Untersuchungen ergeben sich einige wertvolle Erkenntnisse für die weiteren Experimente. Durch die Instabilität der Grenzfläche zwischen Magnesiumoxid und Kobaltferrit, welche sich durch die Interdiffusion von Magnesium und Kobalt bemerkbar macht, ist Strontiumtitanat als deutlich geeigneter für die Deposition von Kompositmaterialien aus Spinell und Perowskit anzusehen. Spannungen im Spinell können durch Versetzungen abgebaut werden. Perowskite können epitaktisch aufwachsen, wobei sie Dehnungen aufweisen, die üblicherweise nicht nur durch die nominelle Fehlpassung zu erklären sind. Die durch den Sputterprozess eingebrachten Defekte tragen zu den Dehnungen bei [82].

Die Untersuchungen der Wachstumsparameter ergeben für die Dünnschichten von Manganat und Ferrat eher unkompliziertes Verhalten. Beide Filme können epitaktisch und rissfrei auf Strontiumtitanat aufgebracht werden, weisen aber Dehnungen auf. Das Kobaltat erweist sich als instabiler gegenüber der Wachstumstemperatur und der Abkühlgeschwindigkeit, hier treten Fremdphasen und Risse auf. Bei langsamer Abkühlung kann dies jedoch verhindert werden. Der Grund für die Rissbildung kann in der Anomalie des thermischen Ausdehnungskoeffizienten liegen, die bei *spin-flip*-Prozessen auftritt [142]. Tabelle 4.3 fasst die senkrecht zum Substrat gemessenen Gitterparameter, ihre Abweichungen von den Referenzwerten und die biaxial berechneten Fehlpassungen der Dünnschichten zum Substrat zusammen.

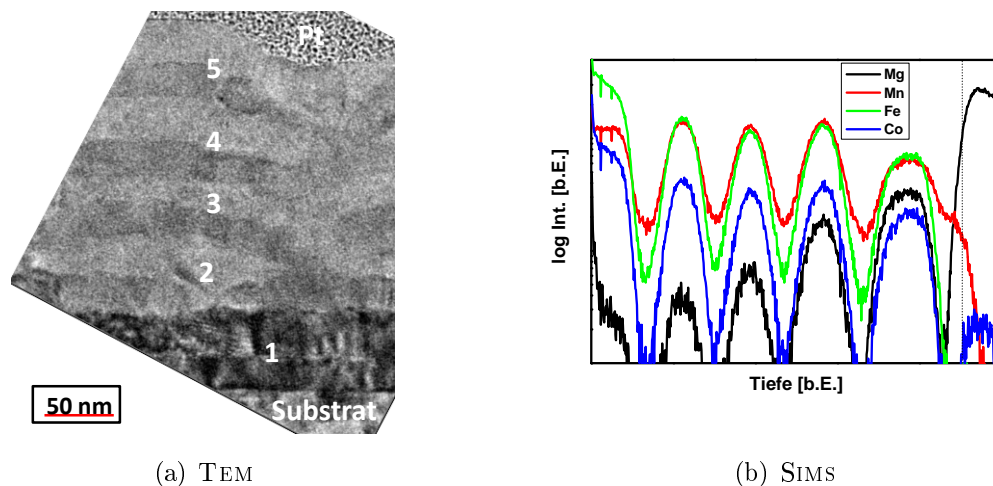
Material	$a_{Target}$ [Å]	$a_{Film}$ [Å]	Abweichung [%]	Fehlpassung [%]
Kobaltferrit	8,372	8,379	-0,08	+7,3
Manganat	3,872	3,837	-0,9	+1,8
Kobaltat	3,864	3,791	-0,8	+2,1
Ferrat	3,835	3,922	+6,1	-0,3

**Tabelle 4.3.:** Aus den senkrecht zur Substratebene vermessenen Gitterkonstanten erhaltene Abweichungen von den Target-Materialien und Fehlpassungen der Dünnschichten zum Substrat. Es wurden verschiedene Depositionstemperaturen verwendet.

## 4.4. Grenzflächen in 2-2 Kompositen aus Kobaltferrit und A-Platz-dotierten Perowskiten

Eine wichtige Voruntersuchung für die Herstellung von Kompositmaterialien ist die Analyse der Grenzflächen in 2-2 Kompositen. Dieser Abschnitt befasst sich mit dem Wachstum der Materialien aufeinander, auch die chemische Zusammensetzung der Grenzflächen wird untersucht; hier ist besonders die Frage nach möglicher Interdiffusion von Interesse.

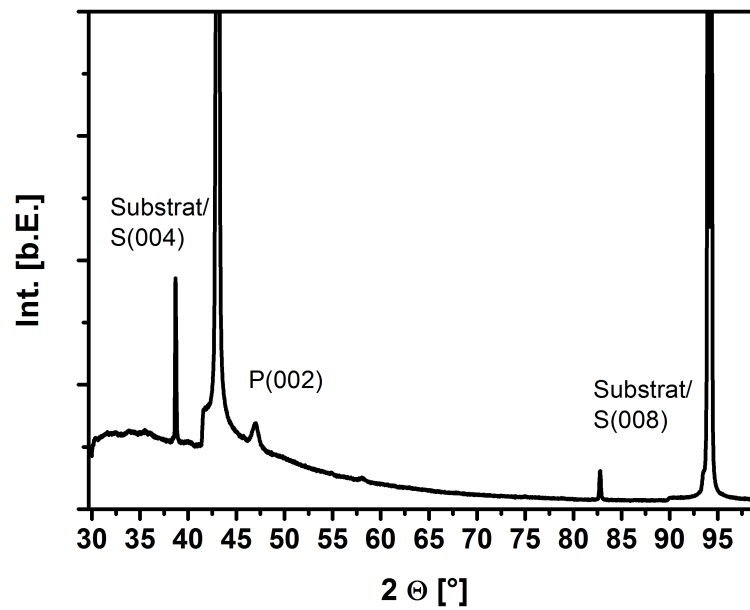
### 4.4.1. Kobaltferrit / Manganat



**Abbildung 4.14.:** 2-2 Komposite aus Kobaltferrit und Manganat. Abgebildet sind ein TEM-Querschnitt und das chemische Profil einer Multilage. Die erste Doppellage scheint dunkler, was an der Dicke oder an ihrer Zusammensetzung liegen kann. Das chemische Profil ist mittels SIMS von der Oberfläche in Richtung Substrat aufgenommen, die Substratoberfläche ist durch die gestrichelte Linie angedeutet.

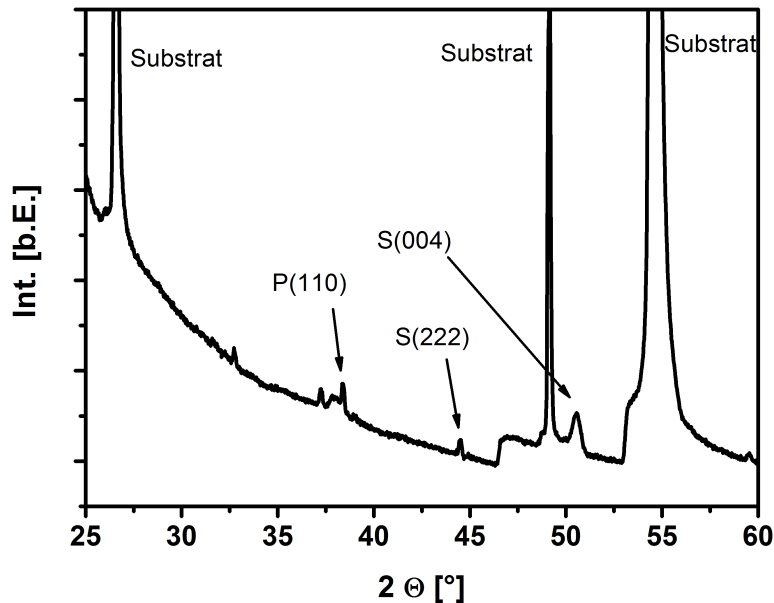
Abbildung 4.14(a) zeigt eine TEM-Aufnahme der Lagenstruktur. Die erste Doppellage (zuerst Spinell, dann Perowskit) scheint dunkler, was an der Schichtdicke oder der chemischen Zusammensetzung liegen kann. Die Einschnürung im mittleren Bildbereich stammt von der Präparation der Lamelle, die Schichten wachsen glatt aufeinander auf.

Der relative Konzentrationsverlauf der Elemente Magnesium, Mangan, Eisen und Kobalt in Abbildung 4.14(b) zeigt, dass Mangan nicht in den aufgetragenen Manganatfilmen bleibt sondern in das Kobaltferrit diffundiert. Der Einbau von Mangan in den Spinell ist ähnlich wie bei der bereits in Abschnitt 4.1 beschrieben Interdiffusion von Magnesium und Kobalt zu sehen, welche hier ebenfalls zu beobachten ist.



**Abbildung 4.15.:** Röntgendiffraktogramm eines 2-2 Komposit aus Kobaltferrit und Manganat auf Magnesiumoxid, vermessen mit einer Kupferquelle. Die Depositionstemperatur betrug 820 °C. *S*: Spinell, *P*: Perowskit.





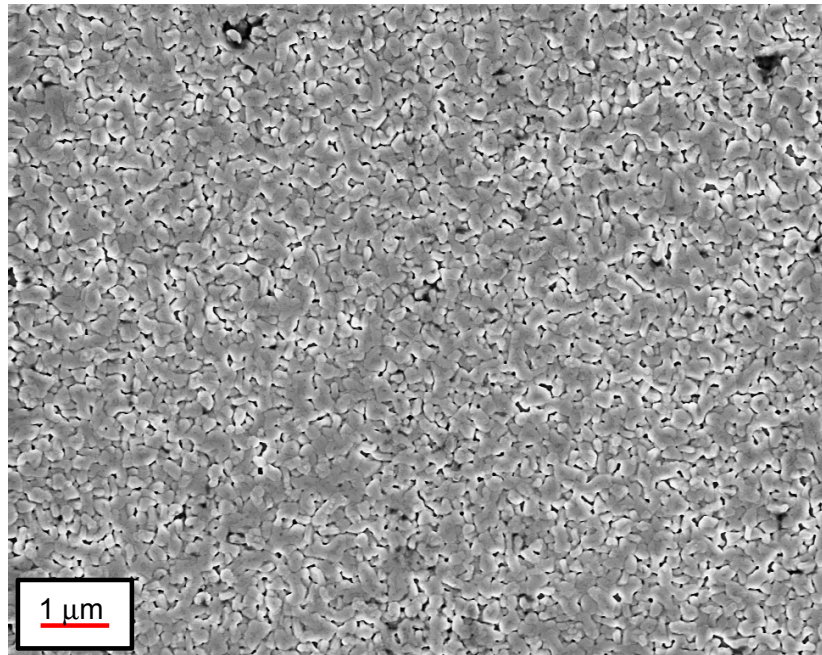
**Abbildung 4.16.:** Röntgendiffraktogramm eines 2-2 Komposits aus Kobaltferrit und Manganat auf Strontiumtitanat, vermessen mit einer Kobaltquelle. Die Depositionstemperatur betrug 820 °C. *S*: Spinell, *P*: Perowskit.

Trotz der chemischen Instabilität der Grenzflächen wachsen die Lagen texturiert auf (Abbildungen 4.15 und 4.16). Die erste Lage ist stets Kobaltferrit. Beim Wachstum auf dem Perowskitesubstrat sind Fehlorientierungen zu beobachten, die auf dem Periklassubstrat nicht detektiert werden. Eine quantitative Auswertung der Gitterkonstanten ist aufgrund der veränderten chemischen Zusammensetzung durch die Interdiffusion nicht sinnvoll. Man kann also schon an dieser Stelle den Schluss ziehen, dass sich ein Nanokomposit, welches nominell einer Kombination von Manganat und Kobaltferrit entspricht, nicht herstellen lässt.

#### 4.4.2. Kobaltferrit / Kobaltat

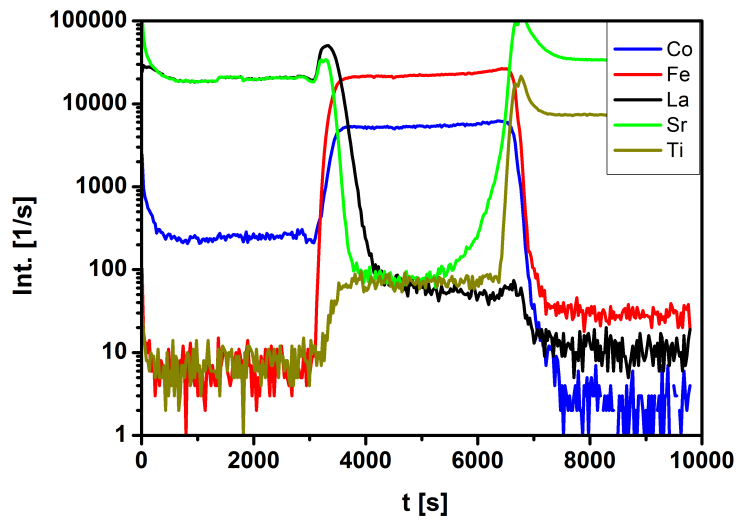
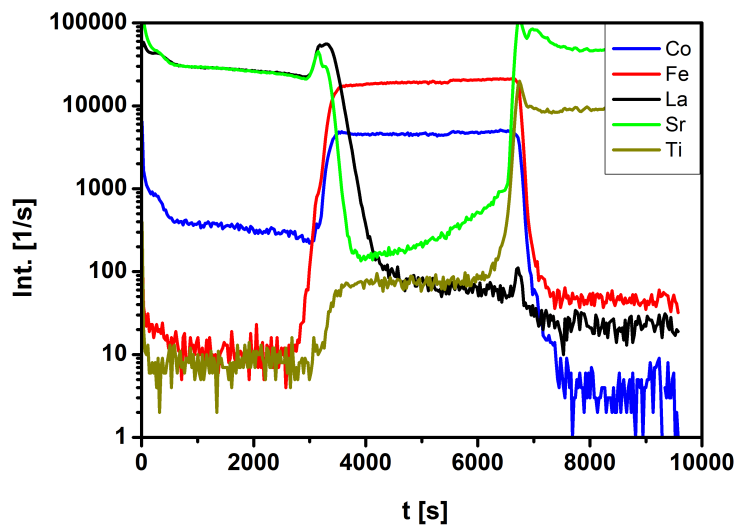
Um Grenzflächen zwischen Kobaltferrit und Kobaltat zu untersuchen, wurden Doppellagen aus Einzelschichten der Dicke 100 nm bei 300 °C, 500 °C und 700 °C abgeschieden. Die bei tieferen Temperaturen deponierten 2-2 Komposite weisen glatte Oberflächen auf, wohingegen in Abbildung 4.17 ein Inselwachstum des bei höchsten Temperaturen deponierten Films zu beobachten ist, welche eine sinn-

volle Bestimmung des chemischen Profils mittels SIMS erschwert. Eine detaillierte Auswertung dieser Schichten wurde von C. Thees im Rahmen ihrer Diplomarbeit durchgeführt [127].

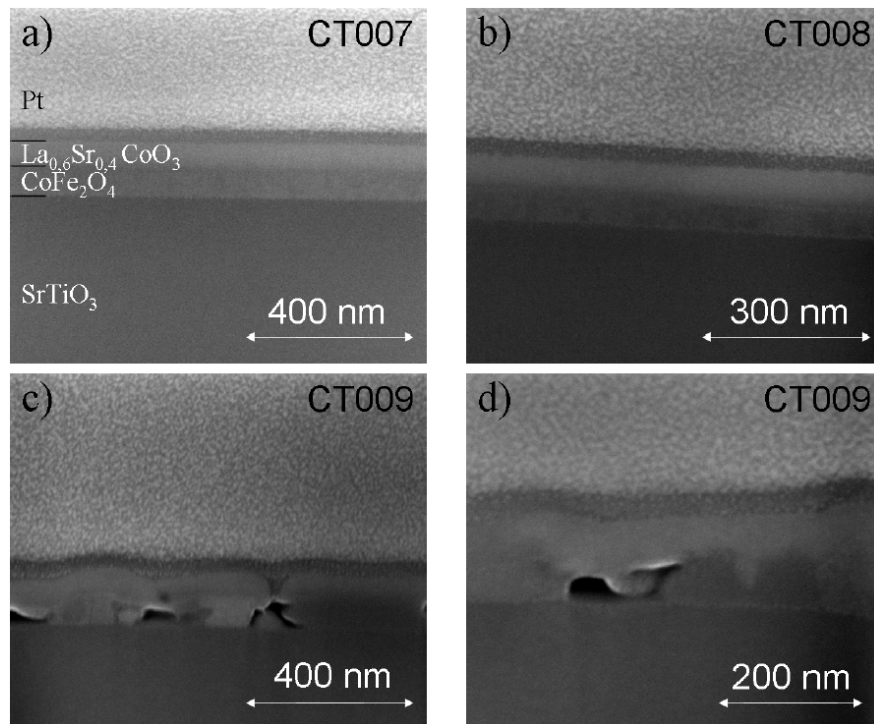


**Abbildung 4.17.:** REM-Aufnahme eines 2-2 Komposits aus Kobaltat und Kobaltferrit,  $T_{dep}$ : 700 °C. Die Dicke der einzelnen Schichten beträgt 100 nm.

Die chemischen Profile der beiden glatten 2-2 Komposite sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Hier ist festzustellen, dass Eisen aus dem Kobaltferrit in das Kobaltat diffundiert. Auch die Grenzfläche zum Substrat ist chemisch nicht stabil, Strontium wird im Kobaltferrit detektiert. Die Abtragsrate des Substrates ist deutlich geringer als die der deponierten Schichten, was durch Profilometriemessungen der Messfläche erhalten wurde [127]. Abbildung 4.19 zeigt REM-Querschnittsaufnahmen der bei den höchsten Depositionstemperaturen abgeschiedenen Doppellage. Die Rauigkeit ist am Kontrast deutlich zu erkennen und ist nicht alleine durch Interdiffusion zu erklären.

(a)  $T_{dep} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b)  $T_{dep} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 

**Abbildung 4.18.:** Chemisches Profil der 2-2 Komposite aus Kobaltferrit und Kobaltat auf Strontiumtitanat. Gezeigt sind die Elementverteilungen von Kobalt, Eisen, Lanthan und Strontium als Funktion der Messzeit. Die Schichtdicke der Einzellagen beträgt jeweils 100 nm [127]. Mit freundlicher Genehmigung von C. Thees.

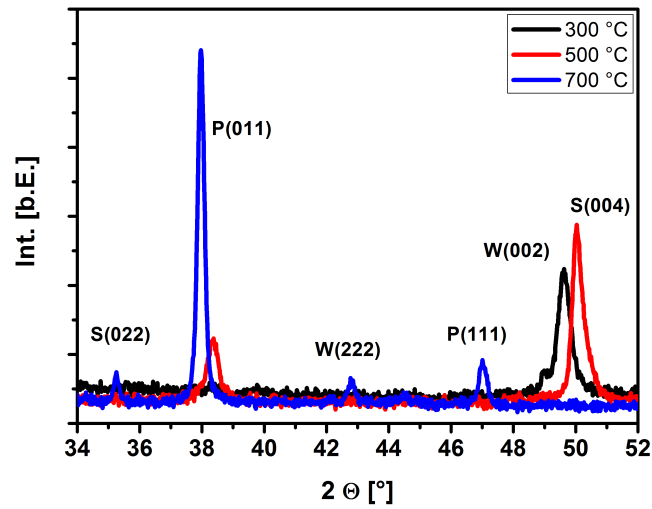


**Abbildung 4.19.:** REM-Querschnitts-Aufnahmen der 2-2 Komposite aus Kobaltferrit und Kobaltat auf Strontiumtitanat [127] [127]. Mit freundlicher Genehmigung von C. Thees.

Röntgendiffraktogramme der 2-2 Komposite sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Es haben sich die in Tabelle 4.4 aufgeführten Phasen gebildet. Ebenfalls angegeben sind die Abweichungen der Gitterparameter von den Ausgangsmaterialien, wobei der Wüstitreflex auf Kobaltmonoxid bezogen wird, welches bereits bei der Deposition von reinen Kobaltatschichten auftrat.

Bei der niedrigen Depositionstemperatur entspricht der zusätzlich zum Kobaltferrit gemessene Reflex einer Wüstitstruktur. Bei der mittleren Temperatur werden nur die erwarteten Spinell- und Perowskitreflexe detektiert, wohingegen bei der höchsten Depositionstemperatur auch ein zusätzlicher Wüstitreflex auftritt. Hier scheint das Wachstum bzw. die Phasenbildung deutlicher gestört. Die Volumenanteile der Fremdphasen sind jeweils eher gering.

Für die Kodeposition dieser beiden Materialien (Kobaltferrit und Kobaltat) wird also eine Interdiffusion von Eisen in das Kobaltat erwartet. Außerdem können Fremdphasen wie Kobaltwüstit auftreten.



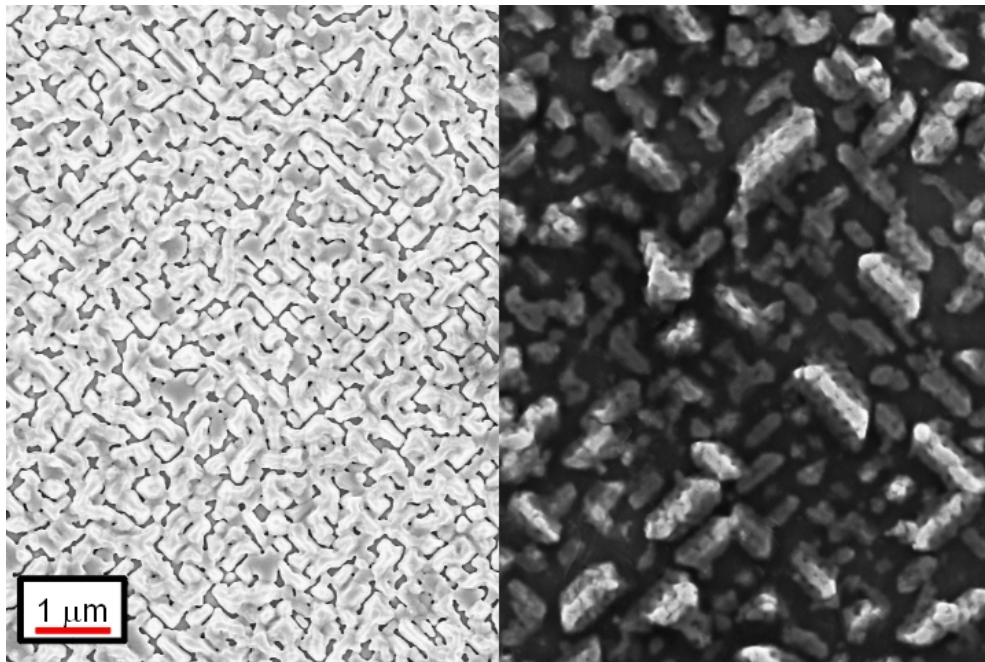
**Abbildung 4.20.:** Röntgendiffraktogramme von 2-2 Kompositen aus Kobaltferrit und Kobaltat auf Strontiumtitanat.

$T_{dep}$ [°C]	$a_S$ [Å]	$\varepsilon$ [%]	$a_P$ [Å]	$\varepsilon$ [%]	$a_W$ [Å]	$\varepsilon$ [%]
300	-		3,901	+1,7	4,245	-0,4
500	8,385	0,1	3,828	-0,3	-	-
700	8,337	-0,5	3,874	+1,0	4,237	-5,4

**Tabelle 4.4.:** In den 2-2 Kompositen aus Kobaltferrit und Kobaltat detektierte Phasen, ihre berechneten Gitterparameter in Abhängigkeit der Depositionstemperatur und die Abweichungen von den Referenzwerten. *S*: Spinell, *P*: Perowskit, *W*: Wüstit.

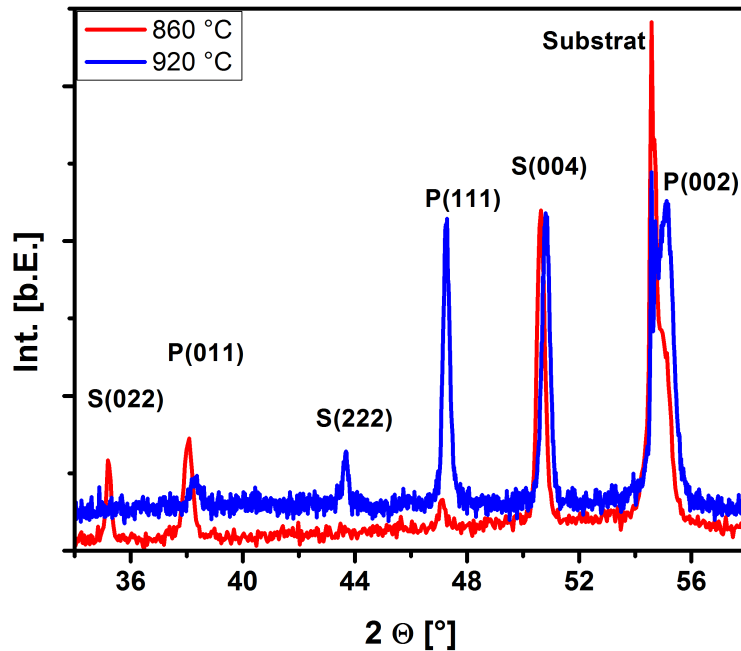
### 4.4.3. Kobaltferrit / Ferrat

Da in den bisherigen Kombinationen jeweils Kobalt und Mangan diffundieren und Eisen im Perowskit verbleibt, wurden höhere Depositionstemperaturen von 860 °C und 920 °C zur Untersuchung der Grenzflächen in 2-2 Kompositen aus Kobaltferrit und Ferrat gewählt. Abbildung 4.21 zeigt REM-Aufnahmen der Probenoberflächen. Bei den hohen Substrattemperaturen findet wie beim Kobaltat ausgeprägtes Inselwachstum statt, die Strukturen sind bei 920 °C deutlich größer.



**Abbildung 4.21.:** REM-Aufnahmen der 2-2 Komposite aus Kobaltferrit und Ferrat auf Strontiumtitanat, deponiert bei 860 (links) und 920 °C (rechts). Die Strukturen sind bei 920 °C deutlich größer.

Auf der rauen Oberfläche wächst Ferrat texturiert auf Kobaltferrit, wie die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 4.22 zeigen. Aus den Reflexlagen folgen die in Tabelle 4.5 zusammengefassten Gitterparameter und ihre Abweichungen von den Referenzwerten. Da die Deposition des Perowskites auf dem Spinell erfolgt, welches ebenfalls leicht verspannt ist, ist die Angabe von nominellen Fehlpassungen zu einem Substrat nicht sinnvoll. Es werden keine Fremdphasen detektiert.



**Abbildung 4.22.:** Röntgendiffraktogramme von 2-2 Kompositen aus Kobaltferrit und Ferrat auf Strontiumtitanat, deponiert bei 860 °C und 920 °C. *S*: Spinell, *P*: Perowskit.

$T_{dep}$ [°C]	$a_S$ [Å]	$\varepsilon$ [%]	$a_P$ [Å]	$\varepsilon$ [%]
860	8,362	-0,2	3,873	+0,2
920	8,334	-0,5	3,841	-0,6

**Tabelle 4.5.:** Gitterparameter und Abweichungen der 2-2 Komposite aus Kobaltferrit und Ferrat auf Strontiumtitanat, deponiert bei 860 °C und 920 °C. *S*: Spinell, *P*: Perowskit.

Ähnlich wie bei den 2-2 Kompositen von Kobaltat auf Kobaltferrit werden auch hier zusätzliche Orientierungen erhalten. In beiden Fällen tritt eine (004)-Orientierung des Spinells auf. Zusätzlich tritt bei 820 °C ein (022)-Reflex auf, bei der höheren Temperatur ist dieser verschwunden, die Fehlorientierung ist nun (222). Wiederum ist der Volumenanteil eher gering.

## 4.5. Fazit der 2-2 Komposite

Anhand der Untersuchungen der Dünnschichten und der 2-2 Komposite kann ein Zwischenfazit für die Herstellung von Nanokompositmaterialien bezüglich der Stabilität von Kombinationen aus Spinell und Perowskit gezogen werden. Alle drei Perowskite lassen sich als epitaktische Schichten auf Strontiumtitanat herstellen, wobei das Kobaltat aufgrund der *spin-flip*-Übergänge des Kobalt-Ions nach der Deposition bei hohen Temperaturen langsam abzukühlen ist. Bei hohen Temperaturen bildet sich hier eine Ruddlesden-Popper-Phase, das überschüssige Kobalt liegt in oxidiert Form vor. Das Ferrat ist dagegen auch zu hohen Temperaturen stabil.

In den 2-2 Kompositen diffundieren Mangan und Kobalt, wobei das System mit Kobaltat wiederum eher zur Bildung der Fremdphasen neigt. Die Manganat-Komposite zeigen trotz der Diffusion texturiertes Wachstum von Spinell und Perowskit. Das Ferrat wächst auf dem Kobaltferrit auf, ohne dass es zur Bildung von Fremdphasen kommt. Abweichende Wachstumsrichtungen mit geringen Volumenanteilen werden beobachtet, was an der Rauigkeit durch die hohen Depositionstemperaturen liegen kann.

Bei der Herstellung von Kompositmaterialien aus Manganat und Kobaltferrit sind Interdiffusionseffekte zu erwarten. In einer Kombination aus Kobaltferrit und Kobaltat könnten bei hohen Temperaturen Fremdphasen entstehen, wohingegen eine Kobaltferrit-Ferrat-Kombination stabiler sein sollte.

Durch das Wachstum der Perowskitphase auf der Spinellphase, welche bereits verschiedene Orientierungen aufweist, treten auch in der Perowskitphase unterschiedliche Orientierungen auf. Beim Wachstum einer entmischenden kodelponierten Nanokompositschicht kann dies wiederum unterdrückt sein, wenn die Perowskitphase auf dem Perowskitsubstrat aufwachsen kann.



## 5. 3-1 Komposite

Um aus zwei Materialien 3-1 Komposite herzustellen, sind wie in Kapitel 2.1 erwähnt zwei prinzipiell verschiedene Wege möglich, welche jeweils Vor- und Nachteile bieten. Dies sind die Kodeposition mit selbstorganisiertem Wachstum von heteroepitaktischen Nanokompositen sowie die künstliche Strukturierung mittels Lithografieprozessen.

Die Voruntersuchungen in Kapitel 4 zur Grenzflächenstabilität zeigen, dass bei den gewählten Materialien Interdiffusionseffekte an den Grenzflächen auftreten können, welche zur Bildung von Fremdphasen führen. Ein Kompositmaterial aus zwei dieser potenziell mischenden Materialien kann also bei der Kodeposition ebenfalls Fremdphasen ausbilden, wobei *a priori* nicht bekannt ist, welche Phasen überhaupt gebildet werden. Die in der Literatur betrachteten Kombinationen, welche zu wohldefinierten 3-1 Kompositen führen, sind die thermodynamisch stabilen Phasen und neigen nicht zur Mischung (siehe Abschnitt 2.4). Sie bestehen häufig aus einem Spinell und einem Perowskit und werden meist mittels gepulster Laserdeposition (PLD) aus einem Mischtarget kodeponiert (siehe Abschnitt 2.2). Von besonderem Interesse für Anwendungen sind über die bisher untersuchten, meist nicht mischenden Systeme hinaus Kombinationen von dotierten Oxiden. Durch Kationen-Dotierung können beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit oder das magnetische Verhalten variiert werden. Dotierte Oxide besitzen oft eine geringere Stabilität als undotierte, da Ionen anderer Wertigkeit zu Gitterfehlern führen können. Um den Kristall elektrisch neutral zu halten, können Sauerstoffleerstellen eingebaut oder die Ladungen anderer Kationen variiert werden. Dadurch können sich andere Phasen als im Target bilden. Ein Beispiel hierfür ist das in Kapitel 4 untersuchte Kobaltat. Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten experimentellen Beobachtungen bei der Kodeposition aus Spinell/Perowskit-Komposittargets und der anschließenden Bildung von 3-1 Kompositen werden in Abschnitt 5.1 zusammengefasst. Hierbei werden die Zusammensetzung der gebil-

deten Phasen und ihre Morphologie sowie die Stabilität gegenüber Langzeitauslagerungen analysiert.

Die Voruntersuchungen der 2-2 Komposite haben gezeigt, dass besonders in der Kombination von Kobaltferrit und Manganat Diffusionseffekte an den Grenzflächen zu beobachten sind. Mögliche auftretende Kopplungseffekte sind aber gerade zwischen diesen beiden Materialien durch ihre physikalischen Eigenschaften bei Raumtemperatur zu erwarten: Manganat ist bei der gewählten Dotierung ferromagnetisch und leitfähig, Kobaltferrit isolierend und ferrimagnetisch. Daher wurde ein in Abschnitt 5.2.1 detailliert beschriebener Strukturierungsprozess entwickelt, um einen künstlich strukturierten 3-1 Kompositen aus Kobaltferrit und Manganat zu erhalten. In Abschnitt 5.2 wird auf die strukturellen Eigenschaften der künstlich hergestellten 3-1 Komposite und die Unterschiede zu den in Abschnitt 5.1 untersuchten selbstorganisierten kodeponierten 3-1 Komposite eingegangen. Die Vor- und Nachteile der künstlichen Strukturierung werden beleuchtet. Die erhaltenen Kopplungseffekte werden in Anhang C beschrieben.

### 5.1. Kodeponierte 3-1 Nanokomposite

In diesem Abschnitt werden die Beobachtungen an 3-1 Kompositen zusammengefasst, welche durch Kodeposition aus der Gasphase erhalten wurden. Ziel der Untersuchung ist, die wirkenden thermodynamischen und kinetischen Prozesse zu verstehen, um Kriterien für die gezielte Herstellung von 3-1 Kompositen aus oxidischen Materialien zu finden und über die Materialkombinationen die nutzbaren physikalischen Eigenschaften der Komponenten und ihrer Kopplung gezielt auswählen zu können.

Dazu wurden drei Sputtertargets hergestellt, die jeweils zwei Oxide beinhalten (Perowskit und Spinell, siehe Anhang A). Die eingewogene Zusammensetzung und der Auftragswinkel während der Deposition bestimmen über die Zusammensetzung der Schicht. Es wurden die in Tabelle 5.1 aufgeführten Kombinationen gewählt.

Spinell	Perowskit	$\rho_P$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$V_S$ [%]
$CoFe_2O_4$	$La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$	6,33	55,8
$CoFe_2O_4$	$La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_3$	6,40	54,6
$CoFe_2O_4$	$La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$	6,63	54,9

**Tabelle 5.1.:** Für die Herstellung der kodeponierten 3-1 Komposite eingesetzte Ausgangskombinationen. Durch die unterschiedlichen Dichten von Kobaltferrit ( $\rho_S=5,26$  g/cm<sup>3</sup>) und der Perowskite ( $\rho_P$ ) ergeben sich bei identisch eingewogenen Massen die angegebenen Volumenanteile des Spinells ( $V_S$ ) in den Einwaagen.

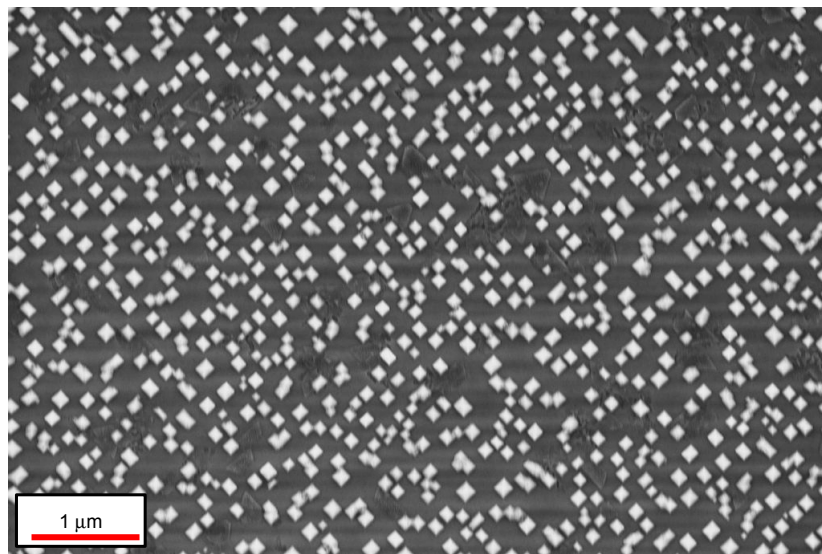
Das Massenverhältnis zwischen Spinell und Perowskit in den Einwaagen beträgt 1:1. Durch unterschiedliche Dichten der Oxide ergeben sich die in Tabelle 5.1 aufgeführten Volumenverhältnisse. Es ist stets ein geringer Überschuss an Spinell enthalten. Die im Folgenden verwendete Nomenklatur der Kombinationen bezieht sich auf die Einwaage. Eine Reaktion der Materialien zu Fremdphasen bei der Targetherstellung konnte mittels Röntgendiffraktogrammen von Pulvermischungen der Edukte, welche die identischen Auslagerungsprozesse wie das Targetmaterial durchliefen, ausgeschlossen werden. Auch eine Veränderung der Gitterkonstanten der beteiligten Phasen, welche für eine Interdiffusion sprechen würde, wurde im Rahmen der Messgenauigkeiten nicht beobachtet.

Das Substratmaterial (Strontiumtitanat), dessen Orientierung (001) sowie der Sauerstoff-Partialdruck während der Deposition ( $1,4 \cdot 10^{-4}$  mbar) wurden für alle Proben beibehalten. Auch die Depositionsraten der drei Zweiphasentargets unterscheiden sich kaum, so dass die Depositionsbedingungen für die im Folgenden analysierten Kombinationen nahezu identisch waren. Neben dem Einfluss der Depositionstemperatur auf das Wachstum der 3-1 Komposite, welche für die Phasenbildung und deren Verteilung auf dem Substrat maßgeblich ist, wurden die Stabilität der Komposite sowie die Frühphase des Wachstums untersucht.

Aus den Untersuchungen der 2-2 Komposite ist bekannt, dass die Kombination aus Kobaltferrit und Ferrat relativ stabil ist. Die Kombination mit Kobalt ergab eine Interdiffusion von Eisen aus dem Kobaltferrit in den Perowskit, wohingegen bei der Kombination aus Kobaltferrit und Manganat sowohl Eisen als auch Mangan diffundierten. Die Reihenfolge der beschriebenen Systeme in diesem Abschnitt orientiert sich an der erwarteten Stabilität.

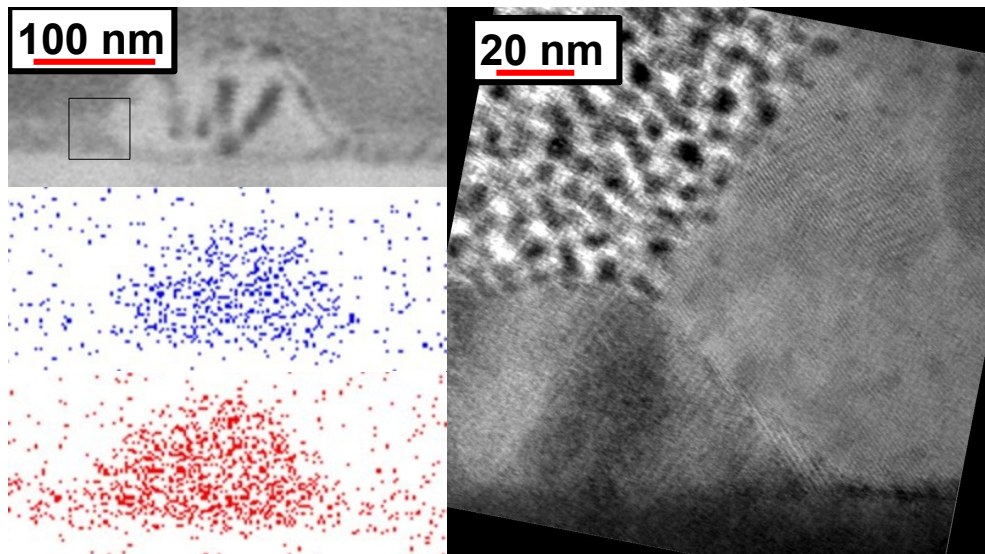
### 5.1.1. Kobaltferrit / Ferrat

Die in Kapitel 4 betrachteten 2-2 Komposite aus Kobaltferrit und Ferrat zeigten keine Bildung von Fremdphasen sondern zusätzliche Wachstumsorientierungen bei hohen Temperaturen, was durch die zunehmende Rauigkeit begründet werden konnte. Es wurde daher eine hohe Depositionstemperatur für die Kodeposition beider Materialien gewählt, die Stabilität der gebildeten Schicht wurde zusätzlich durch eine Auslagerung überprüft.



**Abbildung 5.1.:** REM-Aufnahme eines eisenreichen 3-1 Komposits auf Strontiumtitanat, deponiert bei 920 °C.

Abbildung 5.1 zeigt REM-Aufnahmen eines eisenreichen 3-1 Komposits. Die Depositionstemperatur betrug 920 °C. Die Kanten der hellen, quadratischen Ausscheidungen sind entlang der [110]-Richtungen des Substrates orientiert. Die Zusammensetzung wurde anhand von Querschnitts-Lamellen überprüft. Abbildung 5.2 zeigt einen Ausschnitt der in [110]-Richtung geschnittenen Lamelle aus der wie hergestellten Probe. Das Komposit besteht aus einer lanthan-, strontium- und eisenhaltigen Matrix mit kobalt- und eisenhaltigen Einschlüssen. Es wurde kein Hinweis auf eine weitere Entmischung der Einschlüsse gefunden. Die Spinell-Partikel sind zur Hälfte eingebettet und bilden {111}-Grenzflächen zur Matrix und an der Oberfläche aus. Am Tripelpunkt an der Oberfläche treffen sich zwei solcher {111}-Ebenen.

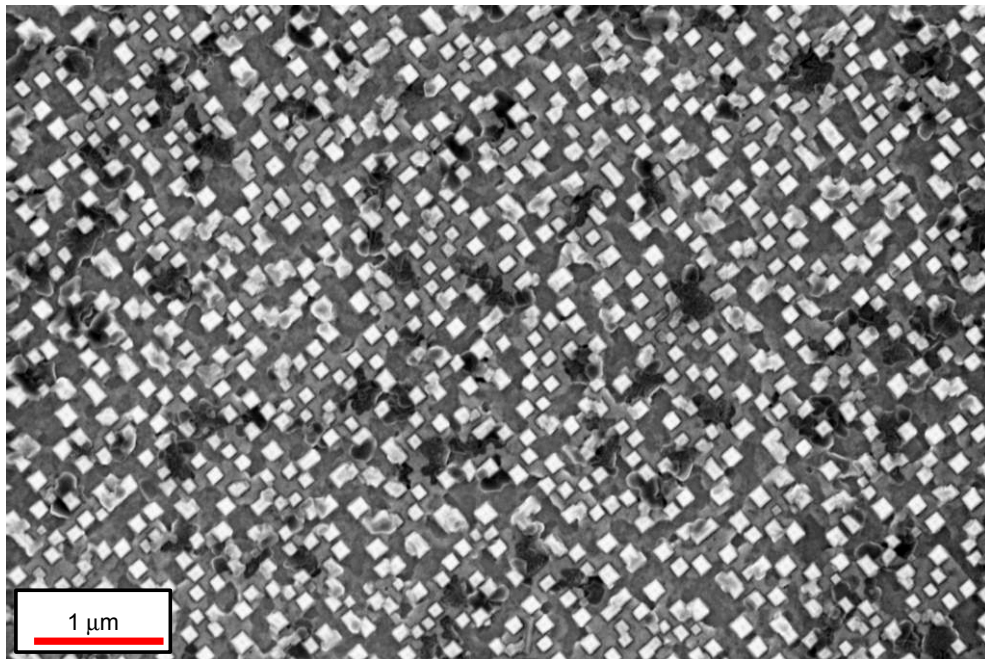


**Abbildung 5.2.:** TEM-Aufnahmen eines eisenreichen 3-1 Komposits. Links oben befindet sich das Hellfeldbild zu den dargestellten EDX-Daten, welche die Verteilung von Kobalt (blau) und Eisen (rot) in Matrix und Einschluss zeigen. Von der markierten Stelle wurde eine HRTEM-Aufnahme angefertigt, welche die  $\{111\}$ -Ebenen des Spinell-Einschlusses (rechts im Bild) zeigt.

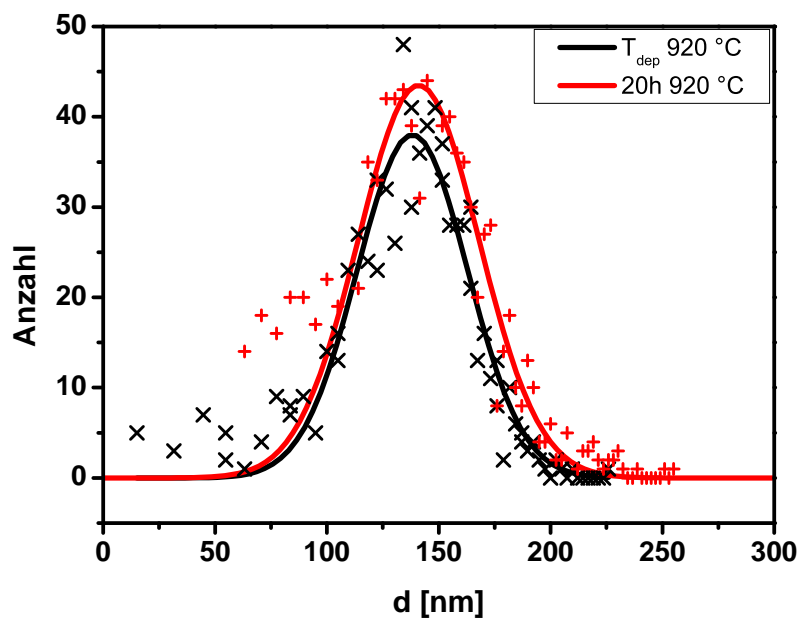
Eine zusätzliche Auslagerung der Probe für 20 h bei  $920\text{ }^{\circ}\text{C}$  an Luft zeigt keine wesentliche Veränderung der Morphologie oder Zusammensetzung (siehe Abbildung 5.3). Die Größenverteilung der Einschlüsse ändert sich durch die Auslagerung kaum (Abbildung 5.4 und Tabelle 5.2).

Zustand	Größe [nm]
$920\text{ }^{\circ}\text{C}$	$142\pm 2$
+20 h bei $920\text{ }^{\circ}\text{C}$	$141,2\pm 1,2$

**Tabelle 5.2.:** Mittlere Größe der Einschlüsse in den eisenreichen 3-1 Kompositen in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung (siehe Abbildung 5.4).

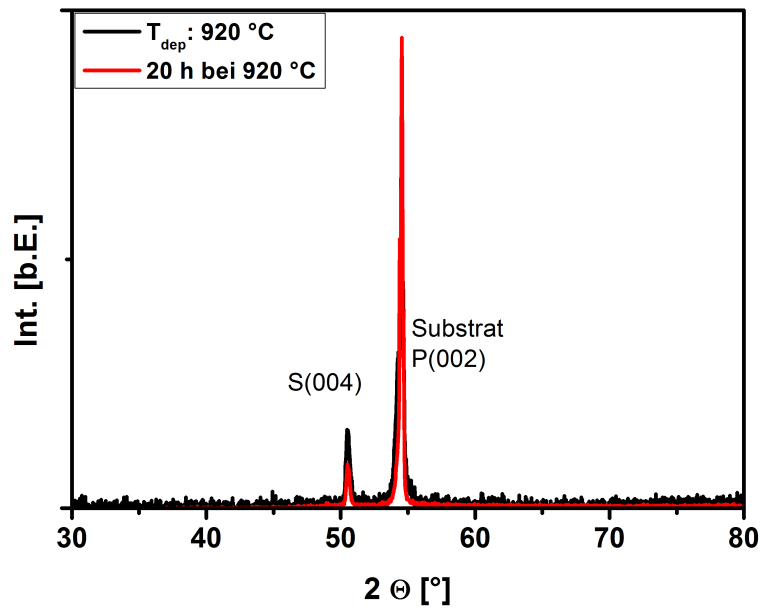


**Abbildung 5.3.:** REM-Aufnahme des eisenreichen 3-1 Komposits, deponiert bei 920 °C und für 20 h bei 920 °C ausgelagert.



**Abbildung 5.4.:** Histogramm der Ausscheidungsgrößen, entnommen den REM-Aufnahmen in Abbildung 5.1 und 5.3.

Röntgendiffraktogramme der Komposite sind in Abbildung 5.5 gezeigt. Dem Reflex des Perowskit-Substrats ist ein zweiter Perowskit-Reflex überlagert, zusätzlich tritt ein (004)-Spinell-Reflex auf. Die Strukturdaten sind in Tabelle 5.3 zusammengetragen.



**Abbildung 5.5.:** Röntgendiffraktogramme der eisenreichen 3-1 Komposite auf Strontiumtitanat in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung. *S*: Spinell, *P*: Perowskit.

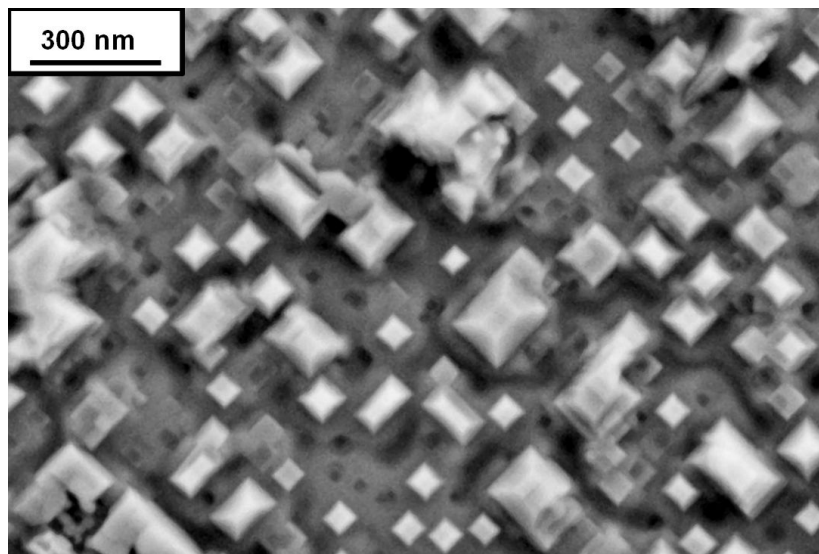
Probe	$a_S$ [Å]	$\varepsilon$ [%]	$a_P$ [Å]	$\varepsilon$ [%]
$T_{dep} = 920$ °C	8,372	-0,08	3,911	1,22
20 h bei $T_{dep}$ ausgelagert	8,369	-0,12	3,914	1,29

**Tabelle 5.3.:** Gitterparameter der eisenreichen 3-1 Komposite.

Die Morphologie zeigt sich stabil. Die Abweichungen der senkrecht zur Substratoberfläche gemessenen Gitterparameter von den Referenzwerten des Targetmaterials verringert sich im Falle des Ferrats von 1,22 % zu 1,19 %. Das Kobaltferrit ist deutlich schwächer gestaucht, seine Stauchung nimmt bei der Auslagerung zu.

### 5.1.2. Kobaltferrit / Kobaltat

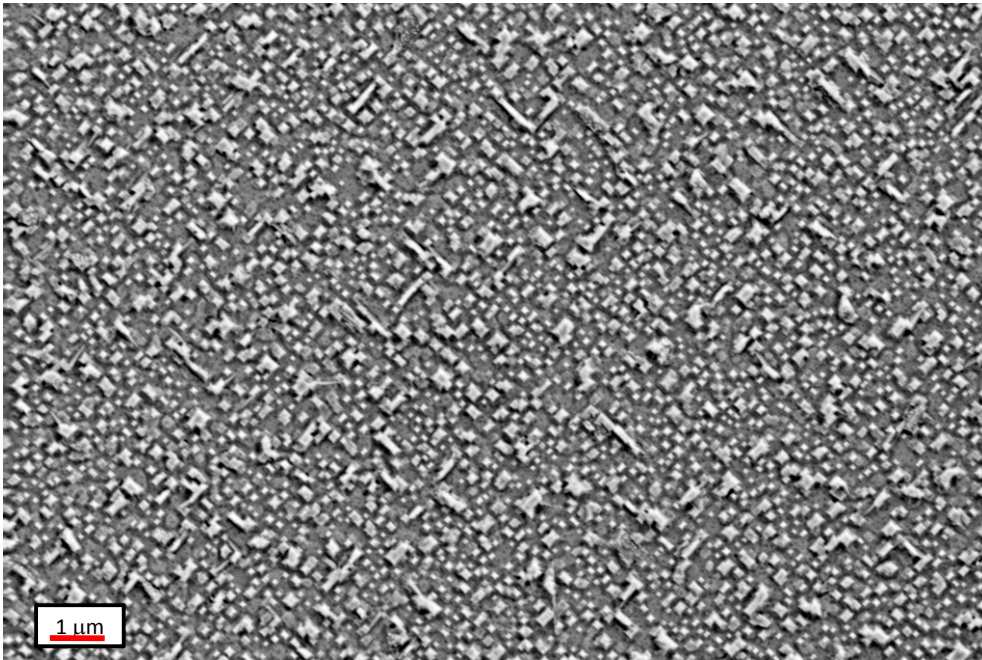
Bei der Herstellung der 2-2 Komposite aus Kobaltferrit und Kobaltat wurde beobachtet, dass die Rauigkeit bei höheren Temperaturen von 820 °C deutlich zunimmt. Auch wurden zusätzliche Orientierungen sowie Fremdphasen (Kobaltwüstit) festgestellt. Der Einfluss der Temperatur auf die Phasenbildung bei der Kodeposition wird bei dieser Kombination daher gezielter analysiert.



**Abbildung 5.6.:** REM-Aufnahme eines kobaltreichen 3-1 Komposits auf Strontiumtitanat, deponiert bei 920 °C.

Abbildung 5.6 zeigt eine REM-Aufnahme eines bei 920 °C abgeschiedenen 3-1 Komposits. Es bilden sich wie in der eisenreichen Einwaage Einschlüsse in einer Matrix, deren Kanten entlang der  $[110]$ -Richtungen des Substrates liegen. Bei den größeren Ausscheidungen ist die Form einer abgestumpften Pyramide an der Oberfläche zu erkennen, diese wird auch von den kleineren Ausscheidungen angenommen. Die Einschlüsse weisen eine bimodale Größenverteilung auf, die kleineren Einschlüsse besitzen eine mittlere Größe von etwa 100 nm. Die Größeren sind häufig entlang einer  $[110]$ -Richtung verlängert (siehe Abbildung 5.7).



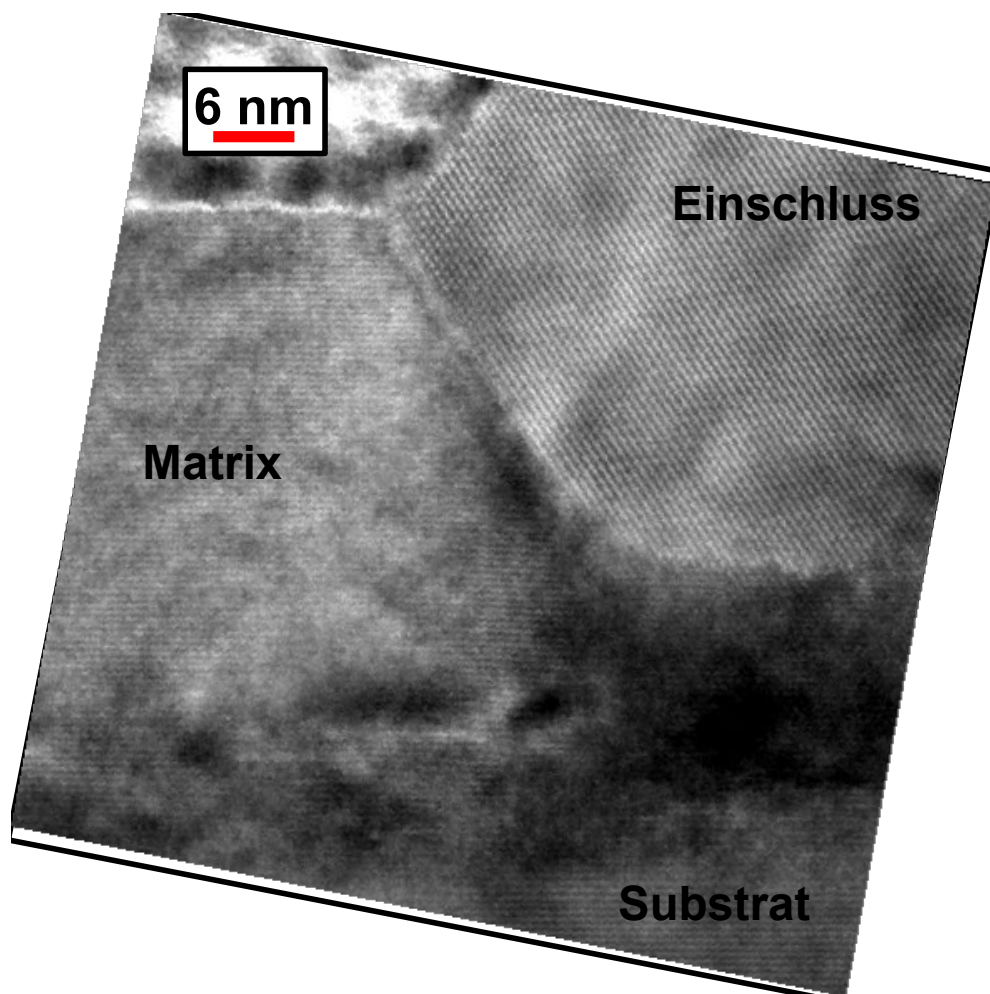


**Abbildung 5.7.:** REM-Übersichtsaufnahme eines kobaltreichen 3-1 Komposits auf Strontiumtitanat, deponiert bei 920 °C. Einige der Einschlüsse sind entlang der [110]-Richtungen verlängert.

Einen detaillierteren Einblick in die Struktur der Einschlüsse und der umgebenden Matrix sowie die Grenzflächen zwischen ihnen bieten TEM-Aufnahmen. Der in Abbildung 5.8 gezeigte Teil der Lamelle wurde in [110]-Richtung des Substrates geschnitten, so dass die Kanten der Einschlüsse senkrecht zur Lamelle liegen. Aus den Winkeln der Einschlüsse zur Matrix folgt, dass die Grenzflächen wie im Falle der eisenreichen Einwaage {111}-Ebenen sind. Die Unterseite der Einschlüsse ist nicht eindeutig zu erkennen, sie liegt parallel zur Substratoberfläche und scheint nicht weiter facettiert zu sein. Die Einschlüsse scheinen teilweise nicht direkt auf dem Substrat anzukeimen, es befindet sich dann eine Matrix-Schicht unter ihnen. Dies kann durch die Präparation der Lamelle bedingt sein, da die {111}-Seitenflächen geneigt sind. Die Orientierung der Matrix entspricht der des Substrates, wie in Hochauflösungsaufnahmen zu sehen ist.

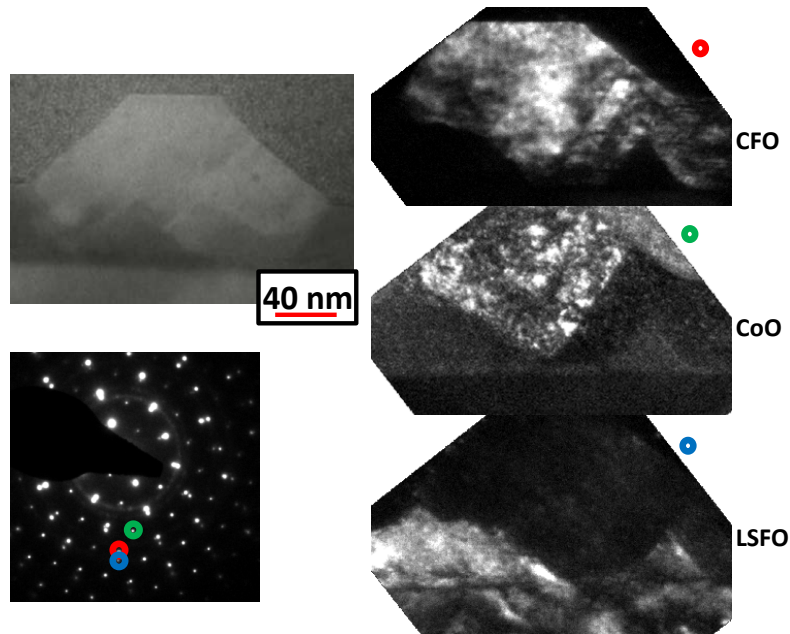


(a) TEM.



(b) HRTEM.

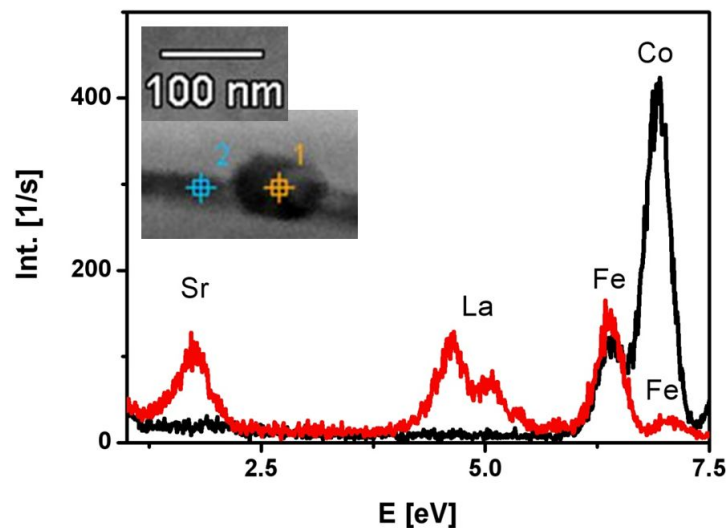
**Abbildung 5.8.:** TEM-Bilder zeigen den Querschnitt eines Einschlusses im kobaltreichen 3-1 Komposit, abgeschieden bei 920 °C auf Strontiumtitanat. Im Hochauflösungsbild sind die Orientierungen der Einschluss-Oberflächen und der Matrix zu erkennen.



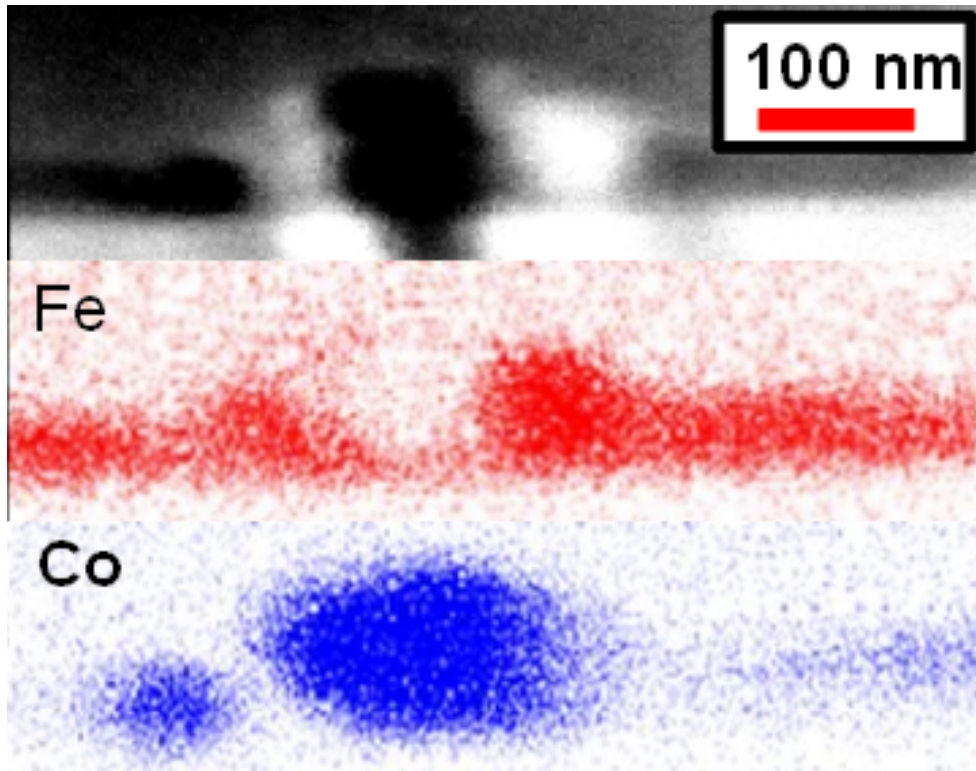
**Abbildung 5.9.:** TEM-Aufnahmen eines kobaltreichen 3-1 Komposits, deponiert bei 920 °C auf Strontiumtitanat. Oben links: Hellfeld-Aufnahme des nicht verkippten Bereiches. Links unten: Beugungsbild eines Bereiches, in dem Reflexe aller Phasen auftauchen. Die drei Dunkelfeldaufnahmen wurden mittels der farblich markierten Beugungsreflexe angefertigt.

Für weitere Aussagen über die Verteilung der verschiedenen Phasen wurden Beugungsbilder und Dunkelfeldaufnahmen angefertigt (Abbildung 5.9). Im Beugungsmodus sind drei verschiedene Phasen auszumachen. Neben dem kubischen Perowskit-Substrat (rot) treten weitere kubische Phase auf (blau und grün), deren Gitterkonstanten etwas größer sind. In Dunkelfeldaufnahmen zeigt sich, dass die Einschlüsse aus zwei verschiedenen Phasen bestehen: Ein Teilbereich des Einschlusses ist nur bei Beugung des blauen Reflexes angeregt, wohingegen der gesamte Einschluss zum grünen Beugungsreflex beiträgt. Wird der Perowskitreflex gebeugt (rot), so wird aus Bereichen um die Einschlüsse Intensität erhalten, so dass von einer die Einschlüsse umgebenden Perowskitphase ausgegangen werden kann.

Die Abbildungen 5.10 und 5.11 zeigen eine EDX-Analyse der im TEM unterscheidbaren Phasen. In beiden Abbildungen ist eine Hellfeldaufnahme eines Einschlusses in der Matrix gezeigt. Für die Analyse wurde die Probe um  $30^\circ$  gekippt, demzufolge ist die Aufnahme in Abbildung 5.11 unscharf. Abbildung 5.10 zeigt das energiedispersive Röntgenspektrum einer Messung in der Mitte des Einschlusses und in der umgebenden Matrix. In der Matrix (rot) ist kein Kobalt zu detektieren, wohingegen die Zusammensetzung des Einschlusses (schwarz) von stöchiometrischem Kobaltferrit abweicht. Es ist deutlich mehr Kobalt enthalten, das  $Co:Fe$ -Verhältnis beträgt 78:22. Dies kann ein Hinweis auf die bereits in den 2-2 Kompositen gefundene Kobaltwüstit-Phase sein. Die räumliche Auflösung erlaubt hier keine feinere Analyse. Daher wurde bei einem anderen Einschluss in Abbildung 5.11 eine qualitative Analyse durchgeführt, welche zeigt, dass der innere Bereich des Einschlusses kaum Eisen enthält, der daran anschließende Bereich des Einschlusses beinhaltet sowohl Eisen als auch Kobalt. Der Kobaltgehalt in der Matrix ist vernachlässigbar klein ( $< 0,5\%$  laut den quantitativen Analysen). Vergleicht man die Dichte der beiden eisenhaltigen Materialien (Spinell und Perowskit), so befindet sich in einer Einheitszelle Perowskit ein Eisen-Ion, wohingegen eine Struktureinheit Kobaltferrit zwei Eisenionen enthält. Dies erklärt die unterschiedliche Intensität des qualitativen Eisen-Signals in beiden Bereichen.



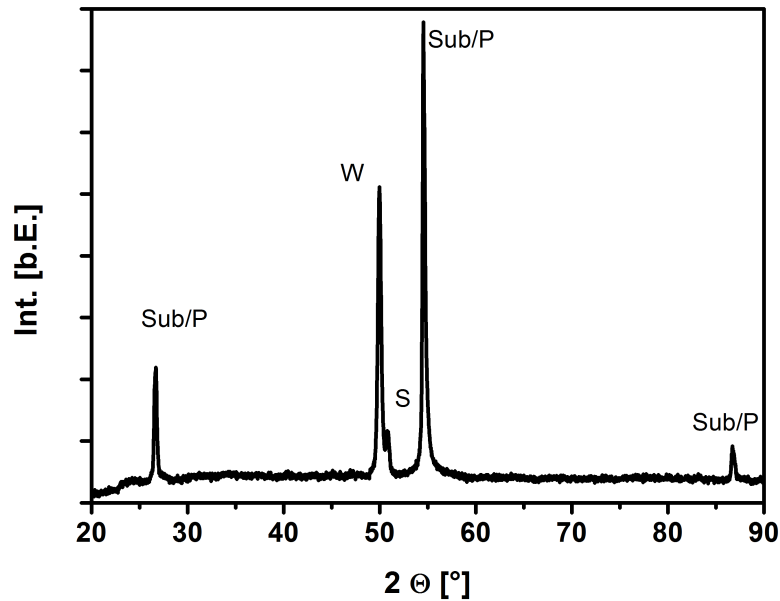
**Abbildung 5.10.:** Energiedispersives Röntgenspektrum im Zentrum (schwarz) eines möglicherweise zweiphasigen Einschlusses und der umgebenden Matrix (rot). Das Komposit wurde bei  $920^\circ\text{C}$  abgeschieden.



**Abbildung 5.11.:** STEM-Bild eines zweiphasigen Einschlusses im Perowskit und die Elementverteilungen von Kobalt (blau) und Eisen (rot), abgeschieden bei 920 °C.

Zur weiteren Analyse wurden Röntgendiffraktogramme erstellt (Abbildung 5.12). Die im bei 920 °C abgeschiedenen kobaltreichen 3-1 Komposit erhaltenen Phasen sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Durch die HRTEM-Dunkelfeldbilder ist bekannt, dass neben den entmischten, möglicherweise strukturell verschiedenen Einschlüssen eine weitere Perowskitphase als umgebende Matrix vorliegt. Ein zweiter Perowskitreflex neben dem Substrat kann hier nicht getrennt erhalten werden. Die beiden weiteren Phasen besitzen Spinell- und Wüstitstruktur.

Betrachtet man die Abweichungen der Gitterparameter von den Referenzwerten der Targetmaterialien und dem Literaturwert von Kobaltwüstit, so ergeben sich für die Einschlüsse Stauchungen und die Matrix Dehnungen senkrecht zur Substratebene.



**Abbildung 5.12.:** Röntgendiffraktogramm eines kobaltreichen Nanokomposits auf Strontiumtitanat, deponiert bei 920 °C. *W*: Wüstit, *S*: Spinell, *P*: Perowskit.

Material	$a$ [Å]	Abweichung [%]
Perowskit	3,888	+0,6
Wüstit	4,239	-0,5
Spinell	8,345	-0,4

**Tabelle 5.4.:** Gitterparameter der Phasen im kobaltreichen 3-1 Komposit auf Strontiumtitanat, deponiert bei 920 °C. Die Abweichungen von den Referenzwerten ist angegeben, wobei die Volumengitterkonstante von Wüstit mit 4,260 Å angesetzt wurde (PDF-Nr. 09-0402).

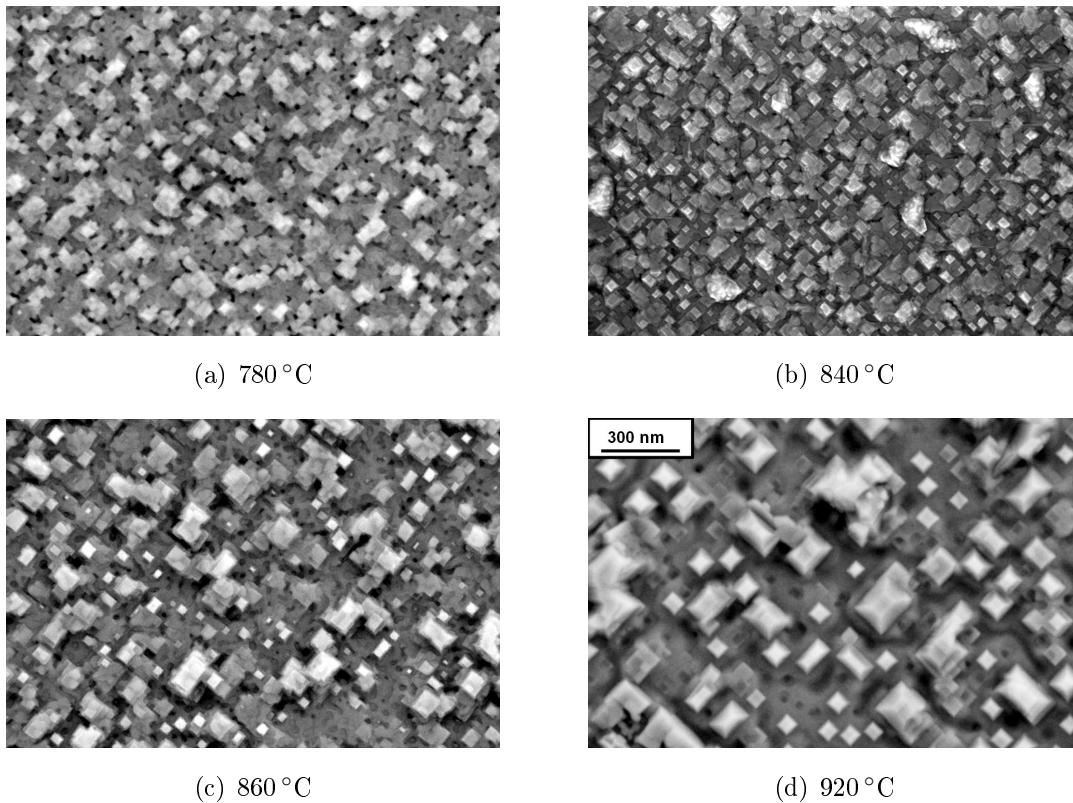
Bereich	La	Sr	Co	Fe
Einschluss	0,6 ± 0,7	< 0,1%	78 ± 4	21 ± 3
Matrix	31 ± 2	21,8 ± 1,2	< 0,5%	47 ± 6

**Tabelle 5.5.:** Zusammensetzung der markierten Bereiche aus Abbildung 5.10.

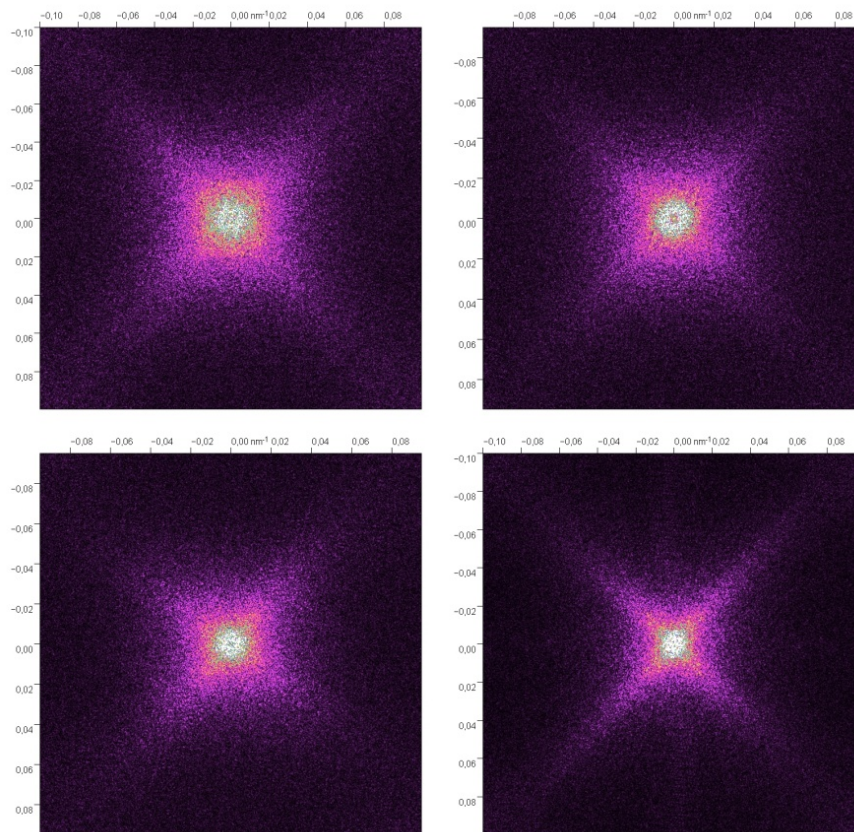


### Einfluss der Depositionstemperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die Phasenbildung zu untersuchen, wurde die Substrattemperatur zwischen 780 °C und 920 °C variiert. Abbildung 5.13 zeigt REM-Bilder der erhaltenen 3-1 Komposite. Mit steigender Depositionstemperatur nimmt die Größe der gebildeten Einschlüsse zu. Zusätzlich werden ihre Kanten definierter, wie die Fouriertransformationen (Abbildung 5.14) zeigen. Die kleineren Einschlüsse scheinen heller als die größeren, welche aber dieselbe Orientierung auf dem Substrat besitzen. Dies lässt auf eine unterschiedliche Zusammensetzung bei ähnlicher Struktur schließen.



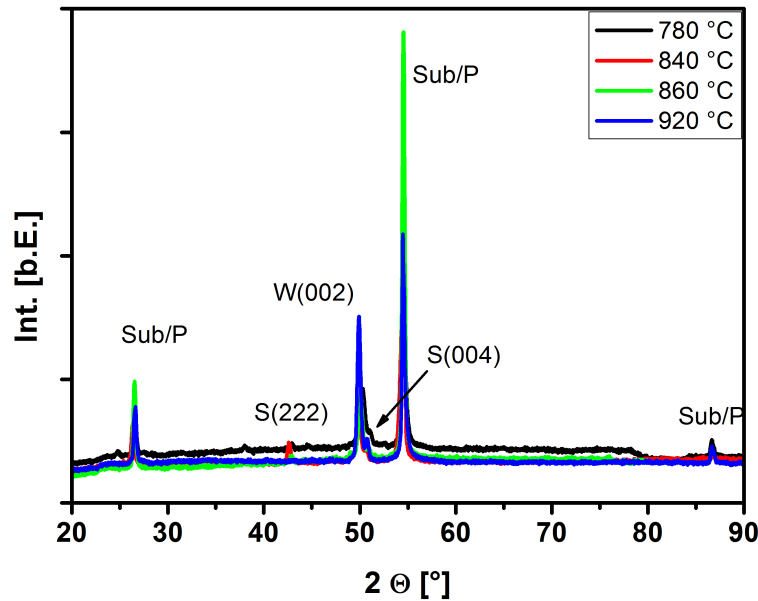
**Abbildung 5.13.:** REM-Aufnahmen von kobaltreichen 3-1 Kompositen auf Strontiumtitanat, deponiert bei verschiedenen Substrattemperaturen. Der Maßstab in (d) gilt für alle Aufnahmen.



**Abbildung 5.14.:** Fouriertransformationen von Ausschnitten der REM-Aufnahmen in Abbildung 5.13. Die zunehmende Schärfe der Streifen entlang der Diagonalen zeugt von einer zunehmenden Ausrichtung der Einschlüsse.

In Abbildung 5.15 sind Röntgendiffraktogramme der bei verschiedenen Temperaturen abgeschiedenen 3-1 Komposite gezeigt. Es treten verschiedene Reflexe auf, deren Positionen mit der Depositionstemperatur variieren. Eine zweite Perowskitphase neben dem Substrat lässt sich als Flanke am Substratreflex ermitteln. Anhand der EDX-Analyse und im Vergleich mit Literaturdaten werden die Reflexe einer Spinellphase und zwei Wüstitorientierungen zugeordnet, wobei der Volumenanteil der zweiten Orientierung und des Spinells gering ist. Die berechneten Gitterkonstanten sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.





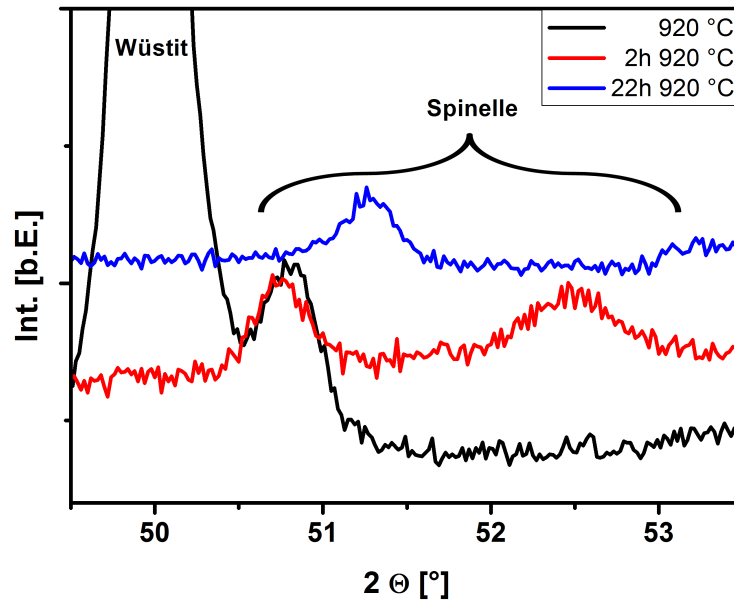
**Abbildung 5.15.:** Röntgendiffraktogramme der Temperaturserie von kobaltreichen 3-1 Kompositen auf Strontiumtitanat. *S*: Spinell, *W*: Wüstit, *P*: Perowskit.

$T_{dep}$ [°C]	$a_W(002)$ [Å]	$a_S(004)$ [Å]	$a_P(002)$ [Å]
780 °C	4,194	8,261	3,889
820 °C	4,225	8,334	3,893
860 °C	4,215	8,312	3,884
920 °C	4,239	8,345	3,888

**Tabelle 5.6.:** Strukturdaten der kobaltreichen 3-1 Komposite auf Strontiumtitanat in Abhängigkeit der Depositionstemperatur. *W*: Wüstit, *S*: Spinell, *P*: Perowskit.

### Stabilität des dreiphasigen kobaltreichen Nanokomposits

Um die Stabilität des gebildeten dreiphasigen 3-1 Komposits aus Spinell, Wüstit und Perowskit zu untersuchen, wurden zwei zusätzliche Auslagerungen bei der Depositionstemperatur an Luft vorgenommen, zunächst für zwei, anschließend für 20 h. Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 5.16 gezeigt, die ermittelten Gitterparameter in Tabelle 5.7 aufgeführt.



**Abbildung 5.16.:** Röntgendiffraktogramme der Auslagerungsserie von kobaltreichen 3-1 Kompositen.

Material	$a$ [Å]		
	$T_{dep}$ : 920 °C	2 h 920 °C	22 h 920 °C
Kobaltwüstit	4,239	-	-
Kobaltferrit	8,345	8,356	8,273
Kobaltspinell	-	8,099	-

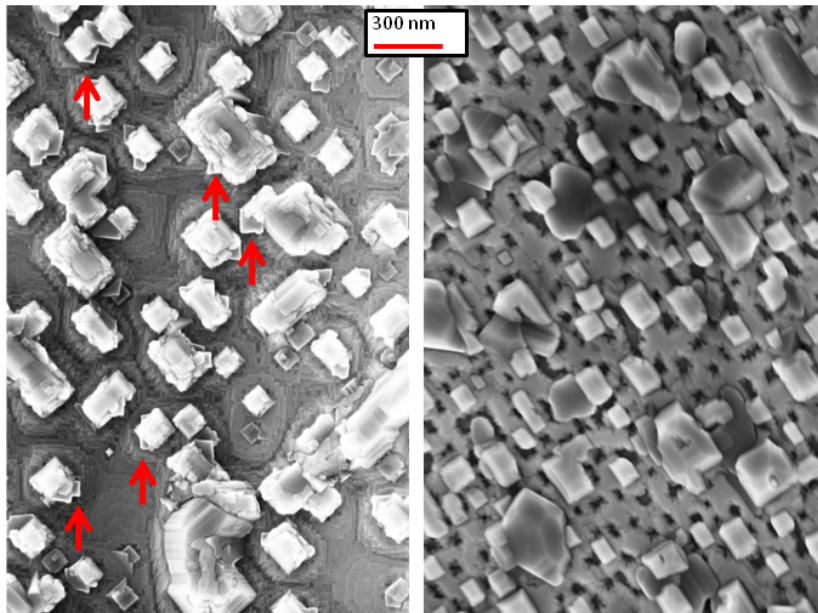
**Tabelle 5.7.:** Gitterparameter der  $B$ -Oxide in kobaltreichen 3-1 Kompositen in Abhängigkeit der Temperaturbehandlung.

Die ausgelagerten Komposite weisen kein Wüstit mehr auf. Dafür erscheint zuerst ein zusätzlicher Spinell-Reflex, welcher einer höher oxidierten Kobalt-Phase ( $Co_3O_4$ ) entspricht. Im langzeitausgelagerten Komposit tritt nur noch ein Spinellreflex auf.

Es bleibt also nach der ersten Auslagerung bei einem Dreiphasengemisch aus Kobaltferrit, Ferrat und einem Kobaltoxid, welches nun aber eine höhere Oxidationsstufe von Kobalt beinhaltet. Nach der zweiten, längeren Auslagerung wird

kein drittes Oxid neben Spinell und der Perowskitmatrix detektiert, es handelt sich nun um ein Zweiphasengemisch.

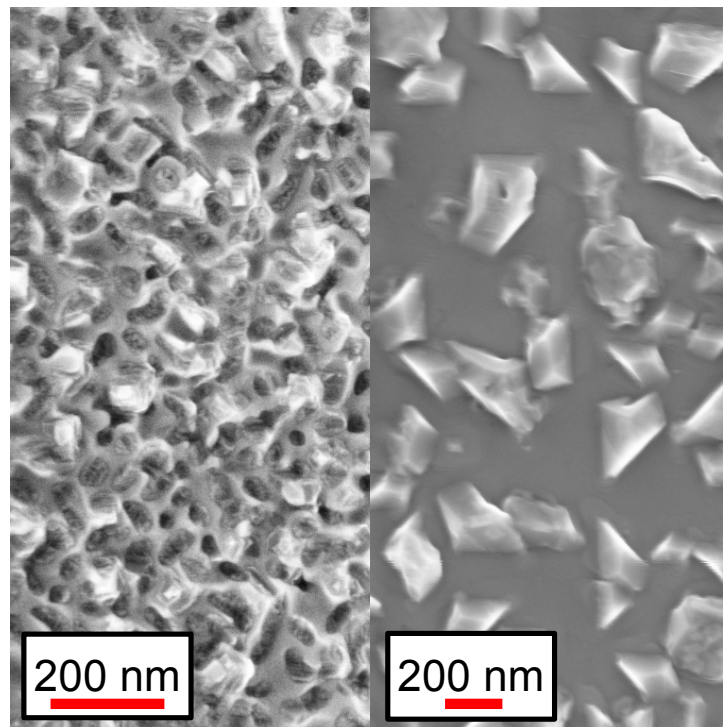
Abbildung 5.17 zeigt REM-Aufnahmen der Oberflächen der ausgelagerten Schichten. Die Orientierung der Einschlüsse und ihre Größe haben sich kaum verändert. Nach der ersten Auslagerung sind die Einschlüsse sowie die Matrix stärker facettiert. Einige Bereiche der Einschlüsse haben Facetten entlang der [001]-Richtungen angenommen, diese sind in der Abbildungen mit roten Pfeilen markiert. Nach der zweiten Auslagerung sind diese Facettierungen nicht mehr sichtbar. Zwischen den Einschlüssen haben sich Poren in der Matrix mit einem Abstand von zirka 100 nm gebildet. Einige größere Einschlüsse treten auf, sie sind aber ebenfalls ähnlich wie die kleineren Einschlüsse facettiert.



**Abbildung 5.17.:** REM-Aufnahmen der Auslagerungsserie der kobaltreichen 3-1 Komposite. Links: nach 2 h, rechts: nach insgesamt 22 h bei 920 °C.

### 5.1.3. Kobaltferrit / Manganat

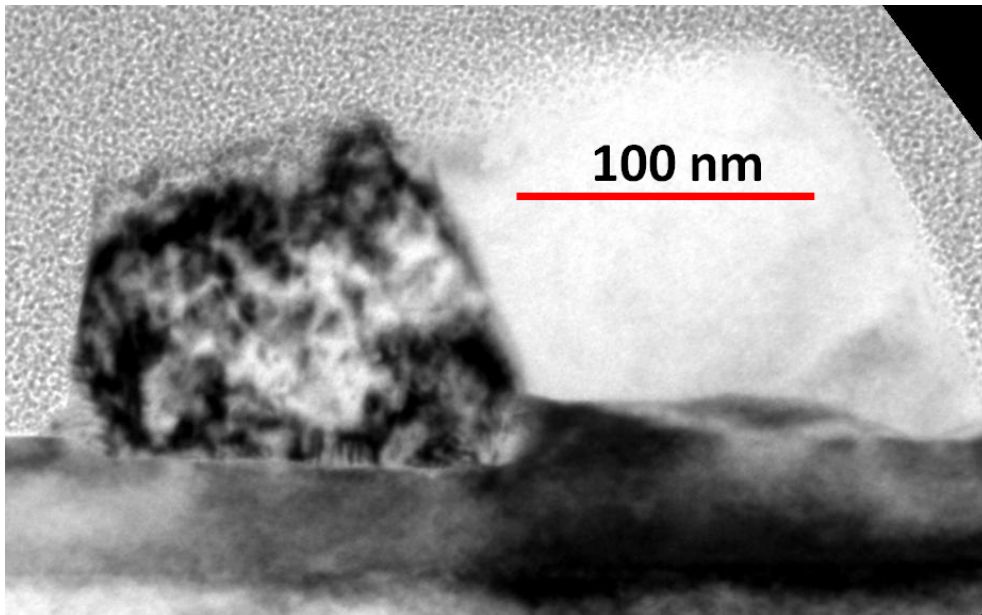
Die Untersuchung der 2-2 Komposite zeigte neben der Diffusion von Eisen, welche ebenfalls beim Kobaltat beobachtet wurde, zusätzlich die Diffusion von Mangan in den Spinell. Um den Einfluss der Depositionstemperatur auf die Phasenbildung während der Kodeposition aus dem Komposittarget zu untersuchen, wurden Komposite bei verschiedenen Temperaturen abgeschieden. REM-Aufnahmen der Oberflächen sind in Abbildung 5.18 dargestellt.



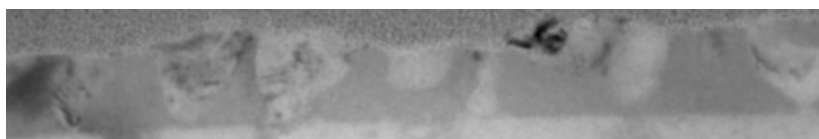
**Abbildung 5.18.:** REM-Aufnahmen der bei 860 °C und 920 °C abgeschiedenen manganreichen Komposite. Die Aufnahmen besitzen verschiedene Maßstäbe.

Im bei 860 °C deponierten Komposit sind verschiedene Strukturen erkennbar. Einschlüsse mit runder Querschnittsfläche sind in eine Matrix eingebettet. Diese Einschlüsse besitzen eine mittlere Größe von etwa 50 nm. Eine Orientierung und teilweise Elongation entlang der [110]-Richtungen ist erkennbar. Weiterhin sind neben den dunklen auch vereinzelt sehr helle Ausscheidungen auf der Schicht auszumachen. Das bei 920 °C hergestellte Komposit weist andere Strukturen auf. Hier haben sich eckige Ausscheidungen, die im REM-Bild aus einer Phase bestehen zu scheinen, und eine homogene Matrix gebildet. Ein wesentlicher Unterschied

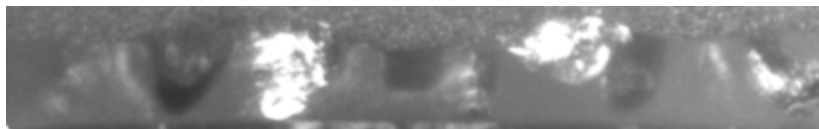
zwischen den beiden Depositionstemperaturen ist, dass die Ausscheidungen nach  $T_{dep} = 920\text{ °C}$  auf der Matrix liegen (Abbildung 5.19(a)), wohingegen sie nach  $T_{dep} = 860\text{ °C}$  vollständig in sie eingebettet sind (Abbildung 5.19(b)). Die Struktur der vollständig eingebetteten Einschlüsse ist in Abbildung 5.20 gezeigt, hier sind wie in den beiden anderen Systemen  $\{111\}$ -orientierte Ebenen zu erkennen.



(a)  $T_{dep} = 920\text{ °C}$ . Die zweiphasigen Ausscheidungen liegen auf der Matrix.

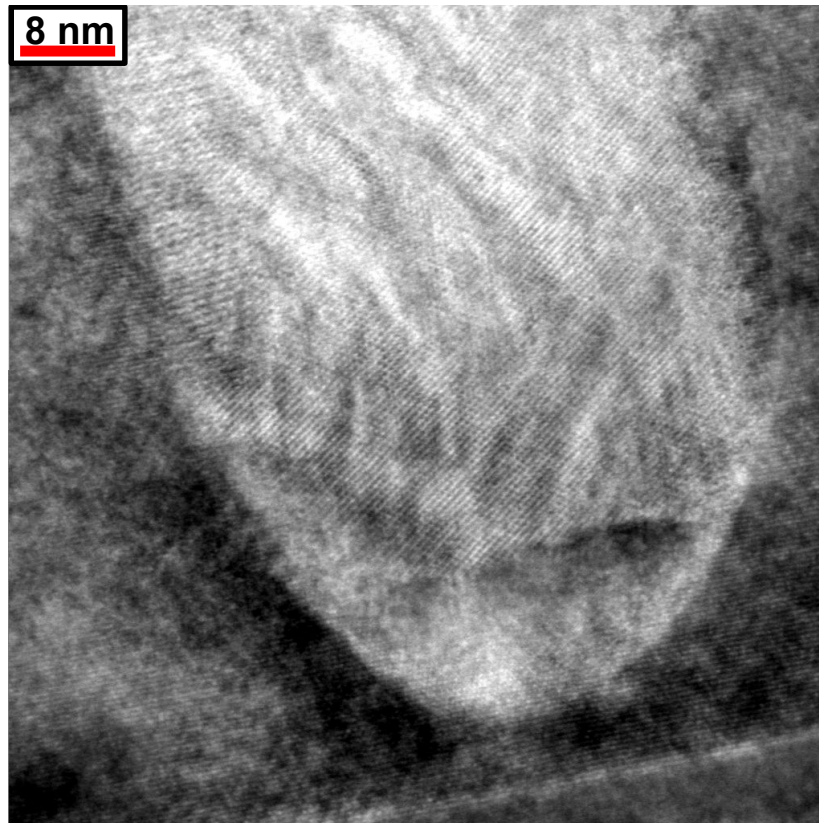


100 nm



(b)  $T_{dep} = 860\text{ °C}$ . Oben: Hellfeld-, unten: Dunkelfeld-Aufnahme. Die zweiphasigen Einschlüsse stehen nicht aus der Matrix heraus.

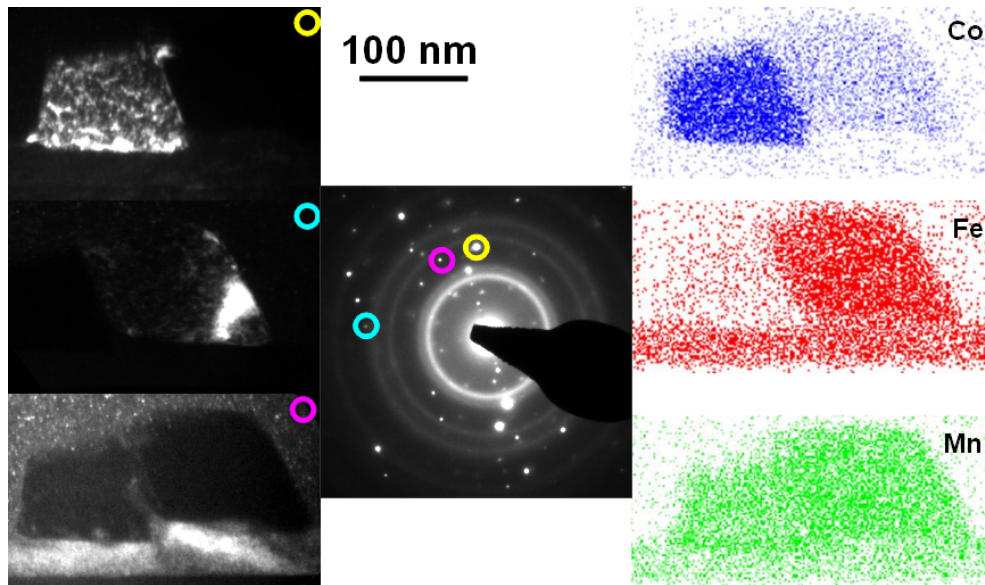
**Abbildung 5.19.:** TEM-Aufnahmen der manganreichen Komposite auf Strontiumtitanat.



**Abbildung 5.20.:** HRTEM-Aufnahme eines einzelnen Einschlusses im manganreichen Komposit,  $T_{dep}$ : 860 °C. Das Substrat befindet sich unten rechts. Die Orientierung weist auf identische Kristallstrukturen wie in den beiden anderen Systemen (kobalt-, eisenreich) hin.

Um näheren Aufschluss über die Zusammensetzungen der Komposite zu erhalten, wurden EDX-Analysen angefertigt (Abbildungen 5.21 und 5.22). Die bestimmte qualitative Verteilung der Elemente wird in den kolorierten Bildern dargestellt. Es sind in beiden Konfigurationen ähnliche Beobachtungen zur qualitativen Zusammensetzung zu machen.





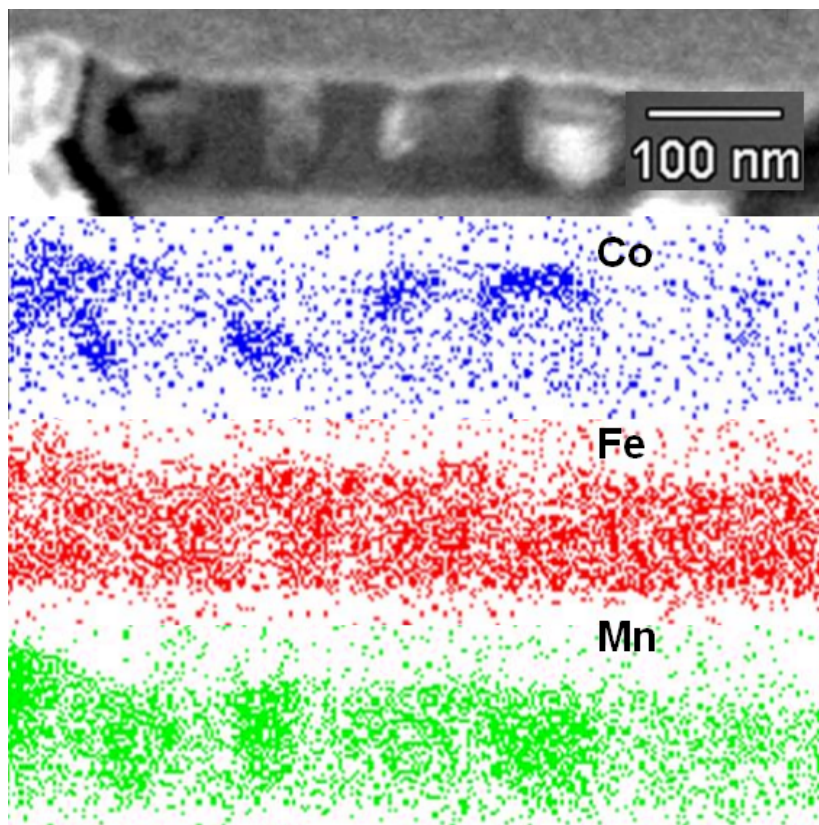
**Abbildung 5.21.:** TEM-Aufnahmen einer Ausscheidung in einem bei 920 °C auf Strontiumtitanat abgeschiedenen manganreichen Komposit (siehe Abbildung 5.19(a)). Die Dunkelfeldbilder der im Beugungsbild farbig markierten Bereiche sind links dargestellt, die Verteilung der Elemente Kobalt (blau), Eisen (rot) und Mangan (grün) rechts. Der untere Maßstab gilt für alle Aufnahmen.

Abbildung 5.21 zeigt eine typische Ausscheidung in einem bei 920 °C abgeschiedenen Komposit. Diese besteht aus zwei chemisch verschiedenen Phasen, im REM-Bild scheinen die Ausscheidungen homogen (Abbildung 5.18). Anhand der Beugungsbilder ist keine klare Indizierung zu erhalten, die Dunkelfeldbilder zeugen jedoch von unterschiedlichen Strukturen. Die chemische Zusammensetzung der drei Phasen ist in Tabelle 5.8 zusammengefasst, hier wird nur die *B*-Ionenbesetzung angegeben. Die *A*-Platz-Dotierung der Matrix entspricht der Einwaage, in den Oberflächenausscheidungen werden diese Ionen (Lanthan und Strontium) nicht gefunden.

Phase	at.% <i>Mn</i>	at.% <i>Co</i>	at.% <i>Fe</i>
Matrix	48	50	2
Einschluss 1	44	36	20
Einschluss 2	39	21	40

**Tabelle 5.8.:** Chemische Zusammensetzungen der drei Phasen im manganreichen Komposit, abgeschieden bei 920 °C.

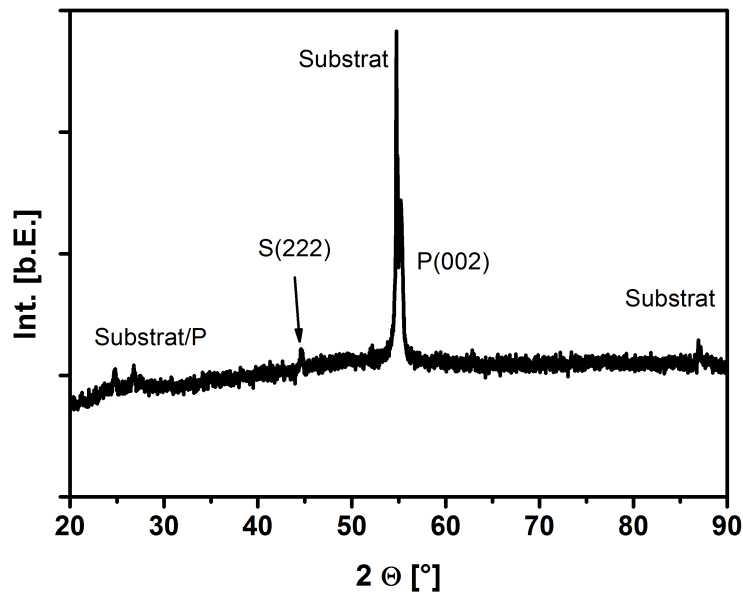
Die qualitativen EDX-Analysen (Abbildung 5.22) zeigen, dass auch im Komposit mit den kleinen Einschlüssen beide Phasen sowohl Mangan (grün) als auch Eisen (rot) und Kobalt (blau) enthalten und sich im Eisen- und Kobalt-Gehalt deutlich voneinander unterscheiden. In der Matrix sind Eisen und Mangan enthalten, die manganhaltigen Einschlüsse sind mit Eisen oder Kobalt angereichert. Die Phasengrenze in den Einschlüssen verläuft beim hellen Einschluss rechts im Abbildung 5.22 parallel zur Oberfläche des Films, wobei der kobaltreiche Teil oben liegt, beim etwas dunkleren Einschluss (der zweite von links) sind die entmischten Bereiche anders orientiert. Weitere entmischte Bereiche zeigen andere Orientierungen der Grenzfläche, es ist keine Vorzugsanordnung zu erkennen. Die HRTEM-Aufnahme eines dieser Einschlüsse zeigt, dass die Konfiguration denen der beiden vorigen Kombinationen ähnelt (siehe Abbildung 5.20): Die Matrix ist in Lagen auf dem Substrat gewachsen, der Einschluss sieht wie die Spinelleinschlüsse in der Ferratmatrix aus.



**Abbildung 5.22.:** EDX-Analyse des bei 860 °C abgeschiedenen manganreichen Komposits auf Strontiumtitanat. Von oben nach unten: TEM-Hellfeld (um 20° verkippt); Elementverteilungen von Kobalt (blau), Eisen (rot), Mangan (grün).



Abbildung 5.23 zeigt ein Röntgendiffraktogramm des bei 920 °C abgeschiedenen manganreichen Komposits. Neben den Substratreflexen sind ein breiter Reflex bei ca. 44° und ein Perowskitreflex ( $P$ ) neben dem Substrat zu erkennen. Der zusätzliche Reflex entspricht von der Position eher (222)-Spinell als einem Wüstit. Aufgrund der Breite des Reflexes könnte er aber auch die zweite im TEM beobachtete Phase beinhalten. Beim kälter abgeschiedenen Komposit sind keine Reflexe neben den Substratreflexen auszumachen. Die berechneten Gitterparameter des bei 920 °C deponierten Komposits sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst. Durch die gemischte Zusammensetzung kann kein Referenzwert angegeben werden.



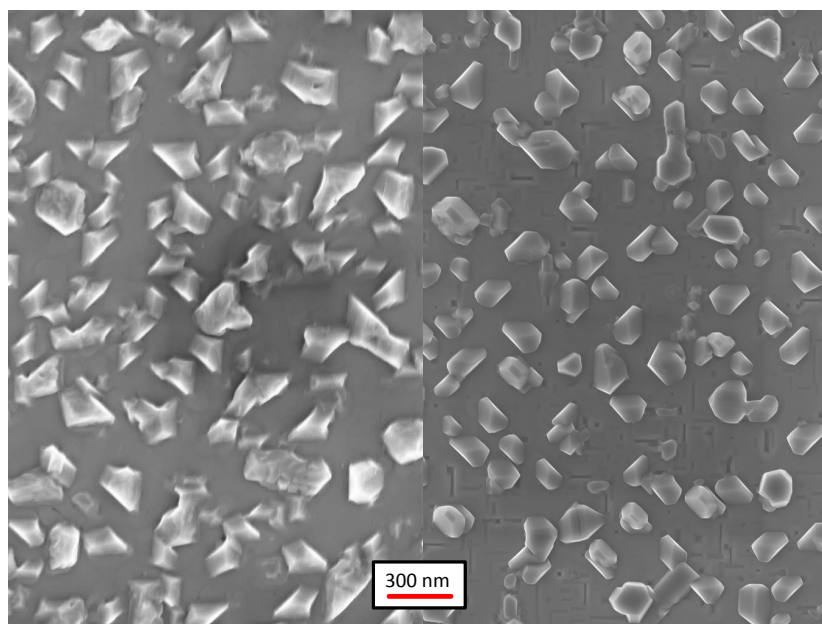
**Abbildung 5.23.:** Röntgendiffraktogramm des bei 920 °C abgeschiedenen manganreichen Komposits.  $S$ : Spinell,  $P$ : Perowskit

Phase	( $hkl$ )	$a$ [Å]
$B$ -Oxid	( $hhh$ )	8,124/4,062
Perowskit	(002)	3,873

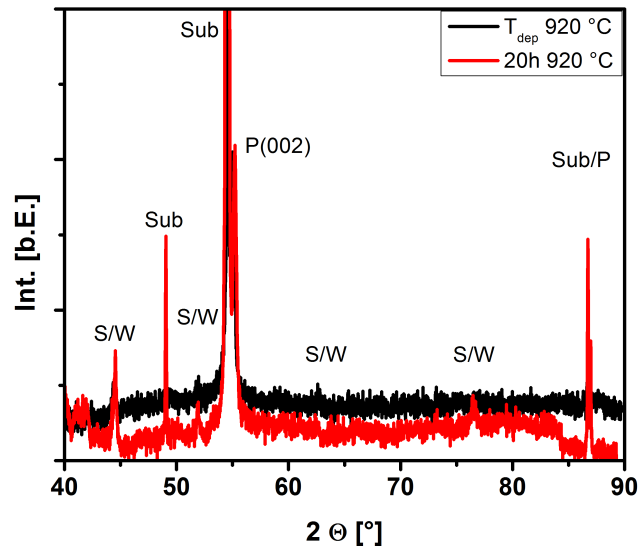
**Tabelle 5.9.:** Strukturelle Daten des manganreichen Komposits,  $T_{dep}=920$  °C. Der gefundene Reflex könnte einer (222)-Spinell-Phase oder einem (111)-Wüstit entsprechen. Für das bei tieferen Temperaturen (860 °C) abgeschiedene Komposit können keine Reflexe ausgemacht werden.

Zur Analyse der Stabilität des bei 920 °C abgeschiedenen Komposits wurde dieses 20 h bei 920 °C an Luft ausgelagert. Abbildung 5.24 zeigt REM-Aufnahmen der Oberflächen, in Abbildung 5.25 sind Röntgendiffraktogramme dargestellt.

Die Morphologie des entmischten Komposits ist kaum verändert. Die Größe der Ausscheidungen hat etwas abgenommen, ihre Form ist regelmäßiger geworden. Nachträgliche Auslagerungen führen also im Wesentlichen zu einer gleichmäßigen Topologie. Der bereits vor der Auslagerung detektierte Reflex wird schärfer und intensiver, zusätzliche Reflexe können detektiert werden.



**Abbildung 5.24.:** REM-Aufnahmen der Oberflächen von wie hergestellten (bei 920 °C) und ausgelagerten (20 h bei 920 °C) manganreichen Komposite auf Strontiumtitanat.

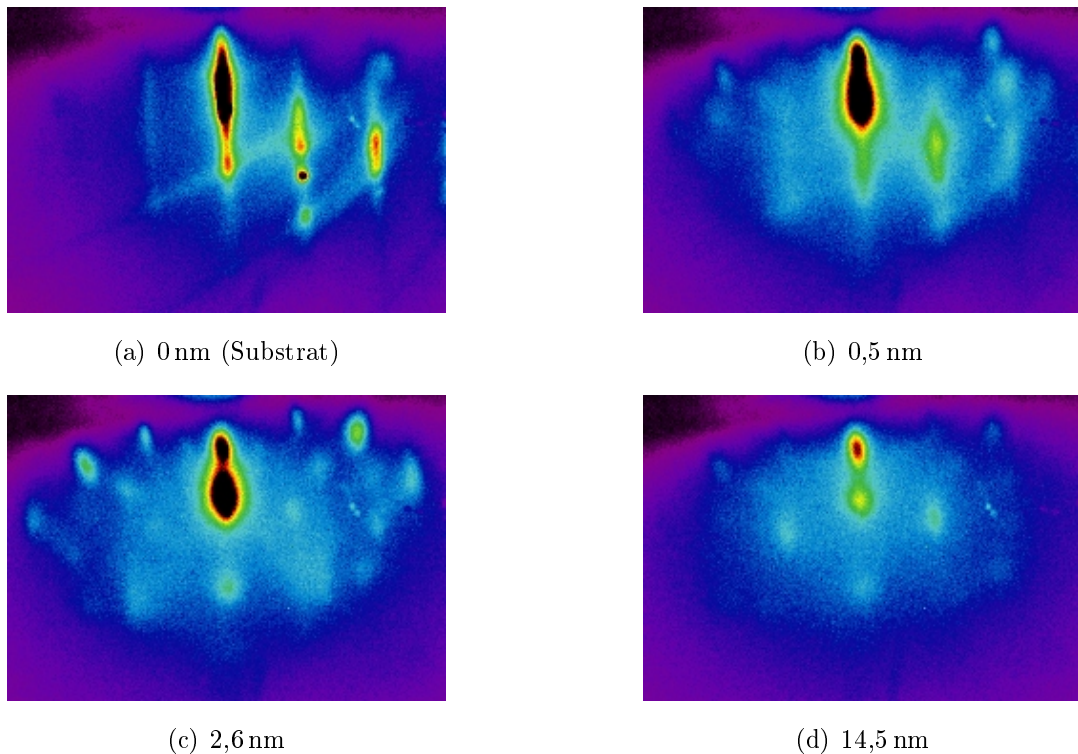


**Abbildung 5.25.:** XRD-Diagramme von wie hergestellten (bei 920 °C) und ausgelagerten (20 h bei 920 °C) manganreichen Komposite auf Strontiumtitanat. *S*: Spinell, *W*: Wüstit, *P*: Perowskit

#### 5.1.4. *In-situ*-Beobachtung des Wachstumsprozesses

Die Motivation zu dieser Untersuchung ist die Beobachtung von Zheng *et al.*, dass bei niedrigen Temperaturen oder hohen Raten eine übersättigte metastabile Perowskitphase anstelle eines zweiphasigen 3-1 Komposits erhalten wird [11]. Die Messung wurde in einer zweiten Ionensputteranlage durchgeführt, die prinzipiellen Depositionsparameter sind aber vergleichbar. Um Einflüsse der Phasenbildung durch die zusätzlichen chemischen Freiheitsgrade einzuschränken, wurden die Untersuchungen am zweiphasigen System Kobaltferrit-Ferrat durchgeführt.

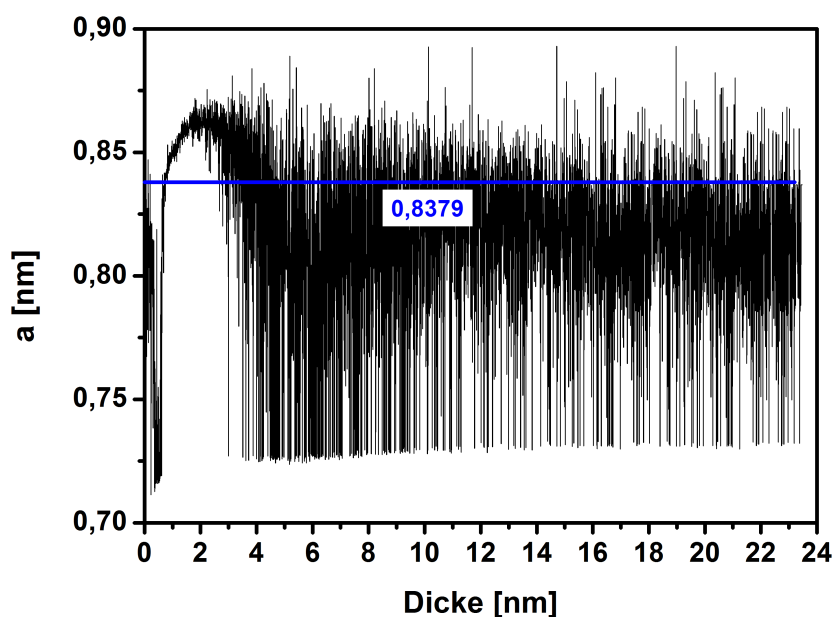
Abbildung 5.26 zeigt Ausschnitte aus RHEED-Aufnahmen, die während der ersten Minuten der Deposition des eisenreichen 3-1 Komposits bei einer Substrattemperatur von etwa 750 °C hergestellt wurden. Diese ist damit tiefer als bei den in Abschnitt 5.1.1 betrachteten 3-1 Kompositen. Es wird eine für alle Bilder identische geeichte Farbskala verwendet, um Intensitätsänderungen nachzuvollziehen.



**Abbildung 5.26.:** RHEED-Aufnahmen des bei 750 °C aufwachsenden eisenreichen 3-1 Komposits. Zur besseren Sichtbarkeit wurde eine für alle Bilder identische Farbskala verwendet.

In Abbildung 5.26(a) sind Beugungsstreifen des Substrates zu Beginn der Deposition zu sehen. Anhand der bekannten Gitterkonstante von Strontiumtitanat lässt sich eine quantitative Eichung des Beugungsbildes erhalten. Bereits nach einer nominellen Schichtdicke von etwa 0,5 nm, welche 0,6 Einheitszellen Kobaltferrit oder 1,3 Einheitszellen Ferrat entspricht, sind Reflexe der aufwachsenden Phasen auszumachen (Abbildung 5.26(b)). Diese können im weiteren Verlauf der Spinellphase zugeordnet werden und verändern mit zunehmender Schichtdicke ihre Position und Intensität.

In Abbildung 5.27 ist die aus den Reflexlagen berechnete Gitterkonstante des Spinells während des Wachstums aufgetragen. Obwohl die Gitterkonstante durch den verwendeten Elektronenstrahl nicht genau anzugeben ist, ist die relative Entwicklung aus diesen Messungen zu bekommen. Bis zu einer nominellen Dicke von etwa 2 nm steigt der Wert an, fällt bis zu etwa 5-6 nm und nimmt dann im Beobachtungszeitraum in etwa einen konstanten Wert an.



**Abbildung 5.27.:** Aus RHEED-Messungen erhaltene Entwicklung der Spinell-Gitterkonstante während der Deposition.

Zu Beginn der Untersuchung sind die Reflexe des Substrates als Streifen erkennbar. Da die ersten Monolagen des Perowskites sich gedehnt an diese anpassen, sind Perowskitreflexe erst zu einem späteren Zeitpunkt zu erkennen. Die Wachstumsprozesse von Einschluss und Matrix können als gleichzeitig auftretendes Insel- und Lagenwachstum betrachtet werden. Die heraus stehenden Keime können vom Elektronenstrahl durchleuchtet werden, so dass die RHEED-Beugungsbedingung zu einer THEED-Bedingung wird (Transmission anstelle von Reflexion).

### 5.1.5. Zwischenfazit zur Entmischung

Die RHEED-Untersuchungen zeigen, dass die kodeponierten zweiphasigen Komposite mittels Keimbildung und nicht über spinodale Entmischung einer übersättigten Perowskitphase aufwachsen. Weiterhin zeigt sich, dass die eisenreiche Kombination stabile zweiphasige 3-1 Komposite ergibt, wohingegen die Verwendung von Kobaltat anstelle von Ferrat eine erhebliche Störung auf die Phasenbildung darstellt, es wird ein dreiphasiges 3-1 Komposit gefunden. Dabei zeigen

sowohl die Größe der Einschlüsse als auch die Gitterkonstante eine Abhängigkeit von der Temperatur, die Morphologie der Filme ändert sich nicht wesentlich. Beim manganreichen System erhält man ebenfalls ein dreiphasiges Komposit, welches allerdings zusätzliche Effekte aufweist. Die Topologie dieses Komposits ändert sich von runden Säulen in einer Matrix zu eckigen Einschlüssen auf einem kontinuierlichen Film.

## 5.2. Künstlich strukturierte 3-1 Komposite

In den Kapiteln 4 und 5.1 wurden Grenzflächen in 2-2 Kompositen sowie entmischte aufwachsende 3-1 Komposite aus oxidischen Materialien betrachtet. Dabei wurde deutlich, dass die thermodynamischen und kinetischen Prozesse während des Wachstums die Morphologie und chemische Zusammensetzung der erhaltenen 3-1 Komposite entscheidend beeinflussen. Dies führt zu Einschränkungen bei der Auswahl der Materialien für eine kontrollierte Kodeposition, welche z.B. in der Bildung der Ferrat-Perowskit-Phase in den 3-1 Kompositen oder auch der Interdiffusion in den 2-2 Kompositen sichtbar wurde. Um diese zu umgehen, wurde ein in der dieser Dissertation vorangehenden Diplomarbeit [143] für künstlich strukturierte, metallische Zweiphasenkompositmaterialien entwickelter lithografischer Prozesses modifiziert um isolierende Oxide zu strukturieren. Zunächst wird der Strukturierungsprozess vorgestellt, anschließend wird die strukturelle Qualität der Kompositmaterialien diskutiert.

Als Einschlussmaterial wurde Kobaltferrit gewählt. Auf die Herstellung dieses Spinells und seine Eigenschaften wurde in Kapitel 4 eingegangen. Als zweite Komponente des Komposits wurde A-Platz-dotiertes Manganat ( $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ ) verwendet. Dieses Material besitzt interessante magnetische und elektrische Eigenschaften: Es ist bei Raumtemperatur ferromagnetisch und elektrisch leitfähig (siehe Abschnitt 2.3.2). Eine Änderung des physikalischen Verhaltens des Manganatfilms durch die Einschlüsse über die Kopplung an das magnetostriktive Kobaltferrit ist Ziel dieser Kombination. Dazu wird in Anhang C das Widerstandsverhalten der künstlichen 3-1 Komposite in Abhängigkeit von Temperatur und angelegtem Magnetfeld mit freien Manganatfilmen verglichen, in diesem Abschnitt werden die strukturellen Eigenschaften der künstlichen Komposite vorgestellt.

### 5.2.1. Strukturierungsprozess

Die Strukturierung der Filme erfolgte über den in Abbildung 5.28 dargestellten mehrstufigen Elektronenstrahl-Lithografie-Prozess. Das isolierende Strontiumtitanat-Substrat mit einem isolierenden Kobaltferritfilm wurde mit einer 60 nm dicken Aluminiumschicht durch Ionenstrahl-Sputtern versehen, um Aufladungseffekte während der Belichtung des Lackes durch den Elektronenstrahl zu vermeiden. Auf diese Doppellage wurde der Lithografie-Lack *AR-P 671.05* mittels Rotationsbeschichtung 60 s bei 6000 U/min aufgetragen und auf einer Heizplatte für 3 min 30 s bei 165 °C ausgebacken. Die so erhaltene Schichtdicke des Lackes betrug etwa 400 nm.

Die Belichtung des Filmes erfolgte mit einer Dosis von 200 C/m<sup>2</sup>. Zur Entwicklung wurde der belichtete Filme 3 min in den Entwickler *AR-P 600-56* getaucht, die Entwicklung wurde durch Eintauchen in den Stopper *AR-P 600-60* beendet. In die geschriebenen Strukturen hinein wurde ein 225 nm dicker Aluminiumfilm gesputtert, die Lack-Maske mit dem darauf befindlichen Aluminium wurde in Aceton abgelöst. Die Ätzmaske wurde mittels Ionenstrahlätzen in den Kobaltferritfilm übertragen, wobei durch geeignete Wahl der Ätzparameter nur der Kobaltferrit-Film abgetragen und möglichst nicht in das Substrat hinein geätzt wurde. Eine anschließende Überprüfung mittels magnetischer Kraftmikroskopie bestätigte den erfolgreichen Ätzprozess, da magnetische Elemente auf einem nicht-magnetischen Substrat übrig blieben. Um diese Strukturen einzubetten wurde durch eine Schattenmaske ein Manganatfilm bei Raumtemperatur aufgetragen. Nach dem Ablösen der Ätzmaske in Natronlauge wurde der Manganatsteg zwei Stunden bei 800 °C und 200 mbar Sauerstoff-Partialdruck ausgelagert, um den Perowskit zu rekristallisieren. Goldkontakte für elektrische Transport-

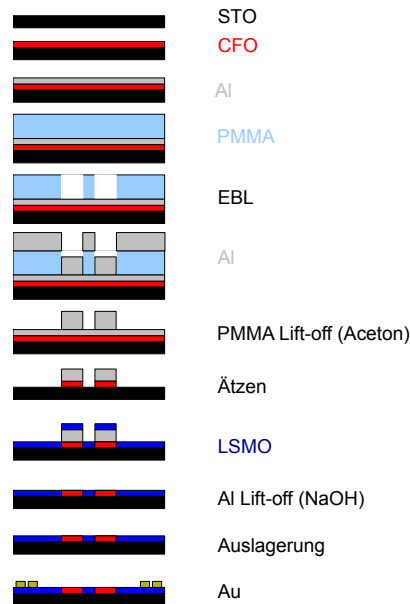
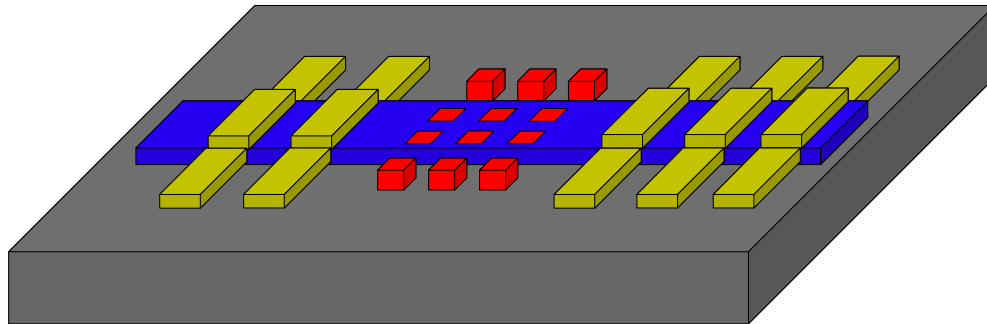


Abbildung 5.28.: Herstellungsprozess.

messungen wurden bei einer Probertemperatur von 200 °C ebenfalls durch eine Schattenmaske aufgetragen. In Abbildung 5.29 ist die schlussendlich erhaltene Probe skizziert.



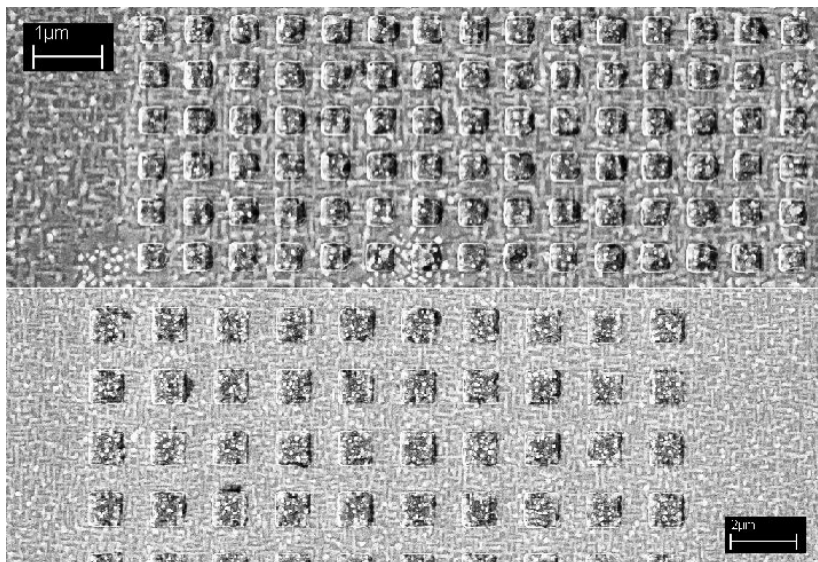
**Abbildung 5.29.:** Skizze des künstlich strukturierten 3-1 Kompositen: Kobaltferriteinschlüsse (rot) in einem Manganatsteg (blau), elektrische Kontakte (gelb). Bei geeigneter Kontaktierung können mittels Vierpunktmessungen der Widerstand des Kompositbereichs und der Widerstand des freien Manganatsteges erhalten werden.

In der Literatur werden zur Strukturierung von oxidischen Dünnschichten mitunter andere Wege beschrieben, welche Vor- und Nachteile bergen. So wurde von Tsai *et al.* bei niedrigen Temperaturen, die einer thermischen Zersetzung des Lackes vorbeugen, ein Kobaltferritfilm in eine lithografisch erzeugte Lackmaske deponiert, der nach einem Ablöseschritt durch Auslagerung rekristallisiert wurde [144]. Dabei nimmt die Rauigkeit der Strukturen zwar nicht stark zu, aber die Möglichkeit des Auftragens einer umgebenden Matrix und somit des Erhaltens eines Zweiphasensystems ist auf diese Weise nicht gegeben. Eine andere Möglichkeit der Herstellung von 3-1 Kompositen ist beispielsweise der Ionenbeschuss eines ferromagnetischen Films um damit die ferromagnetische Ordnung lokal zu zerstören, ohne den Film dabei stark strukturell zu schädigen [145, 146, 147]. Dabei können zwar strukturierte Dünnschichten hergestellt werden, man ist aber auf das eingesetzte Material und seine möglichen Phasen beschränkt.



### 5.2.2. Strukturierte Kobaltferrit-Filme

Mittels des beschriebenen Strukturierungsprozesses wurden zunächst verschiedene Anordnungen von Kobaltferrit-Elementen hergestellt. Der 50 nm dünne Film wurde dazu in Felder aus quadratischen Elementen, deren Kantenlänge im Mikrometerbereich lag, unterteilt. Auf die gewählten Maße der strukturierten Bereiche wird in Abschnitt 5.2.4 eingegangen. In Abbildung 5.30 sind Beispiele von Ätzmasken gezeigt. Man erkennt die Oberflächenstruktur des Kobaltferritfilms, welche sich auf die 60 nm dicke Aluminium-Schicht durchsetzt. Die Kantenrauigkeit der strukturierten Elemente kann dadurch nicht besser werden als durch die Oberfläche des rauen Kobaltferrit-Filmes vorgegeben wird. Da die Körner des Kobaltferrits eine Breite von bis zu 200 nm annehmen, wird eine Strukturierung von sehr kleinen Elementen mittels dieses Prozesses keine definierten Kanten der Strukturen nach sich ziehen. Es lassen sich wohldefinierte Anordnungen von größeren Kobaltferrit-Elementen elektronenstrahl-lithografisch herstellen.

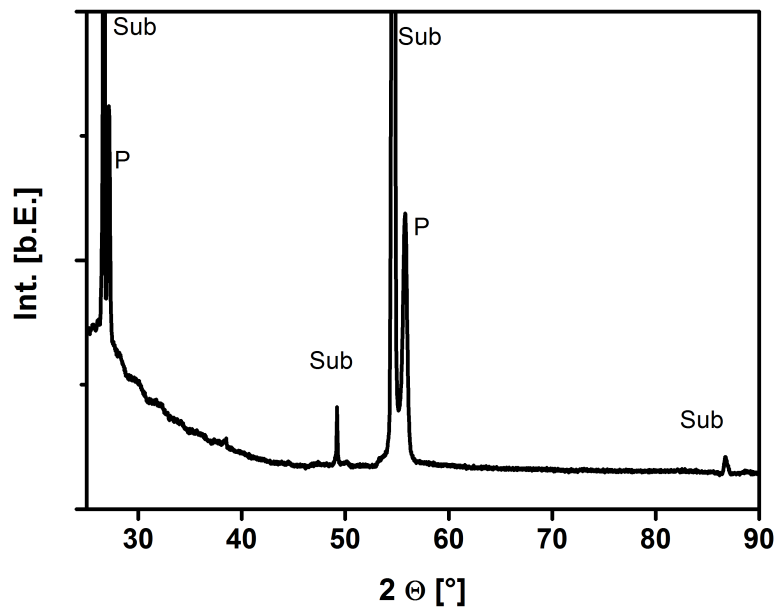


**Abbildung 5.30.:** REM-Aufnahmen von Aluminium-Ätzmasken auf Kobaltferritfilmen nach dem Ablöseprozess in Aceton. Das Kobaltferrit wurde bei 700 °C abgeschieden, 2 h bei 700 °C ausgelagert und bei Raumtemperatur mit einem 60 nm dicken Aluminium-Film gegen elektrostatische Aufladung während der Belichtung versehen.

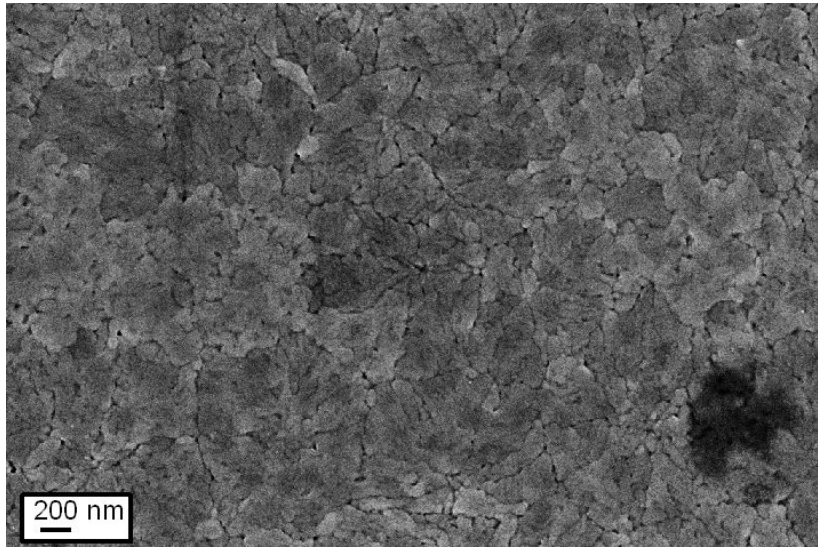
### 5.2.3. Rekristallisation von Perowskitfilmen

Kristalline Manganatfilme werden üblicherweise bei hohen Substrattemperaturen deponiert (siehe Kapitel 4). Für den Lithografieprozess muss die Manganat-Schicht jedoch bei Raumtemperatur um die Aluminiummaske gebracht werden. Eine Auslagerung nach dem Ablöseprozess der Maske soll den Film rekristallisieren und zu den gewünschten physikalischen Eigenschaften führen.

Die Deposition des Manganats erfolgte abgesehen von der Depositionstemperatur wie in den Kapiteln 3 und 4 beschrieben. Die Kompositschicht wurde anschließend für zwei Stunden bei 800 °C an Luft ausgelagert. In Abbildung 5.31 ist ein Röntgendiffraktogramm der Schicht dargestellt. Es tauchen nur (001)-Reflexe auf. Die Gitterkonstante ergibt sich zu 3,836 Å und entspricht damit der Gitterkonstanten von einer bei hohen Temperaturen deponierten Schicht (siehe Kapitel 4). Abbildung 5.32 zeigt die Oberfläche des Films. Deponiert man Manganat bei hohen Temperaturen, zeigt sich eine glatte Oberfläche (siehe Kapitel 4), hier wird eine deutlich körnigere Schicht erhalten.



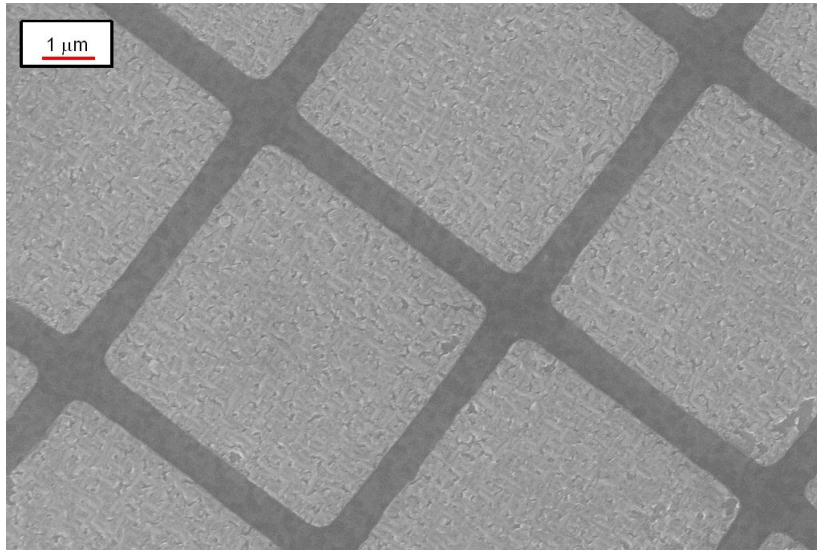
**Abbildung 5.31.:** Röntgendiffraktogramm einer rekristallisierten Manganatschicht auf Strontiumtitanat. Die Schicht wurde bei Raumtemperatur deponiert und 2 h bei 800 °C ausgelagert.



**Abbildung 5.32.:** REM-Aufnahme der Oberfläche der rekristallisierten Manganatschicht auf Strontiumtitanat. Die Schicht wurde bei Raumtemperatur deponiert und 2 h bei 800 °C ausgelagert.

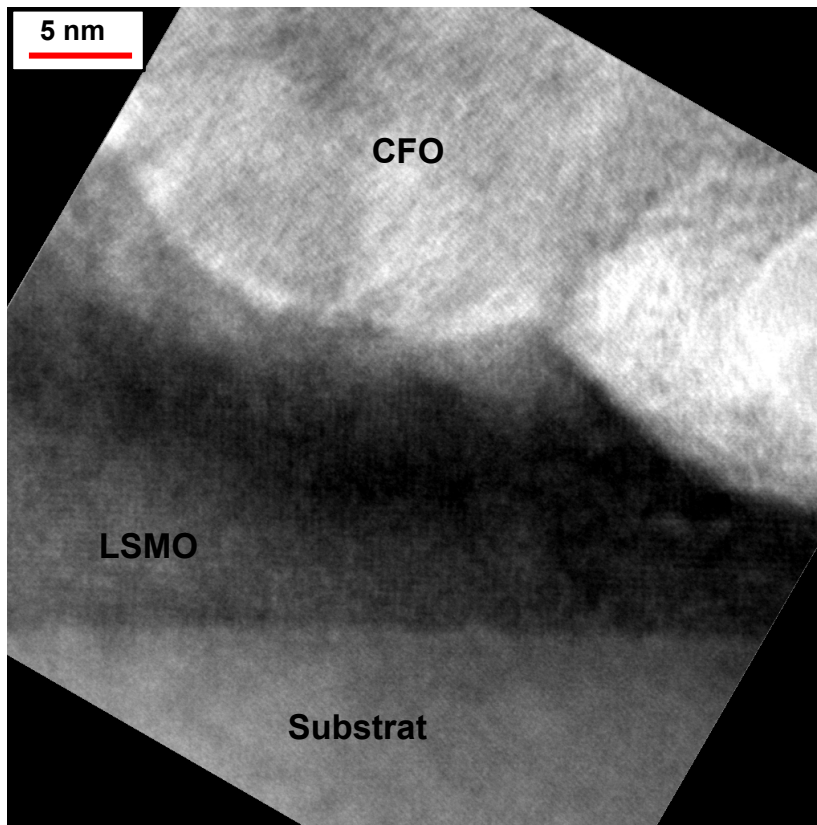
### 5.2.4. Strukturierte Zweiphasensysteme

Nach Ablösung der Ätzmaske mit dem darauf befindlichen Manganat durch vorsichtiges Spülen in Natronlauge und anschließender Auslagerung des Manganates erhält man ein künstlich strukturiertes 3-1 Komposit aus einem Manganatsteg mit definiert angeordneten Kobaltferrit-Einschlüssen. Abbildung 5.33 zeigt eine REM-Aufnahme eines der Filme. Die Kristallinität der Kobaltferrit-Elemente ist zu erkennen, ebenso die Morphologie der sie umgebenden rekristallisierten Manganatschicht. Die Kanten sind gerade, die Ecken hingegen etwas abgerundet. Diese Rundung ist im Lithografieprozess nicht zu vermeiden.



**Abbildung 5.33.:** REM-Aufnahmen eines künstlich strukturierten 3-1 Komposits aus Kobaltferrit-Einschlüssen in einer Manganat-Matrix.

Um in Anhang C eine Kopplung der beiden Materialien diskutieren zu können, muss zunächst auf die Qualität ihrer Grenzfläche eingegangen werden. Da der strukturierte Kobaltferritfilm bei Raumtemperatur mit dem Manganatfilm versehen wurde, kann die Grenzfläche zwischen den Einbettungen und dem nachträglich rekristallisierten Film Verunreinigungen aufweisen, welche eine Kopplung beeinflussen können. Abbildung 5.34 zeigt eine solche Grenzfläche im Querschnitt. Einfachen geometrischen Überlegungen zum Ätzprozess folgend müsste die Grenzfläche zwischen beiden Phasen senkrecht zur Substratoberfläche verlaufen. Dies scheint hier nicht der Fall zu sein: Das geätzte Kobaltferrit besitzt einen bis zu 30 nm tiefen Unterschnitt. Diese Form stammt vom Inselwachstum des Films, welche für die Minimierung der Oberflächenenergie wie in Abschnitt 2.3 gezeigt auf einem Perowskit-Substrat Inseln mit  $\{111\}$ -Oberflächen ausbildet. Diese Form wurde ebenfalls in kodeponierten 3-1 Kompositen erhalten (siehe Abbildung 5.2), wobei die Grenzflächen in den Nanokompositen glatter sind.



**Abbildung 5.34.:** Analyse der Grenzfläche zwischen Manganat und Kobaltferrit in einem künstlich strukturierten 3-1 Komposit. Dargestellt ist der Tripelpunkt zwischen Substrat, Matrix und Einschluss in etwa der Mitte eines Einschlusses von Probe C (siehe Skizze).

Der freie Bereich des Substrats unter dem Kobaltferrit wurde bei der nachträglichen Auslagerung vom rekristallisierten Manganat bedeckt. Es sind keine Verunreinigungen an der Grenzfläche zu erkennen. Somit kann von einer Kopplung der beiden Phasen nicht nur durch magnetische Streufelder ausgegangen werden, sondern auch über Spannungen, wie sie durch Magnetostriktion auftreten können.



## 6. Diskussion

Diese Arbeit befasst sich mit der Frage, welche Mechanismen die Phasenbildung und die Morphologie der kodeponierten 3-1 Komposite bestimmen. Vor allem stellt sich die Frage nach einer möglichen Vorhersagbarkeit der Phasenbildung aus der chemischen Zusammensetzung der Einwaage.

Der erste Abschnitt dieses Kapitels widmet sich der Thermodynamik der Komposite und der Rolle von mechanischen Spannungen. Zunächst wird die Phasenbildung anhand der chemischen Zusammensetzungen der drei kodeponierten 3-1 Komposite analysiert. Dazu werden sowohl Standardbildungsenthalpien als auch bekannte Phasendiagramme analysiert. Zu den thermodynamischen Beiträgen sind auch die Grenzflächenenergien zwischen Spinell und Perowskit zu zählen, über die allerdings wenig bekannt ist.

In Abschnitt 6.1.2 werden die mechanischen Spannungen diskutiert, welche über die elastische Energie ebenfalls zur Thermodynamik beitragen. Bei typischen Dehnungen im Bereich von 1% ergeben sich mit typischen E-Modulen im Bereich von 100-200 GPa für Perowskite und Spinelle [148, 149] elastische Energien im Bereich von maximal 1 kJ/mol. Dieser Beitrag ist zwar klein im Vergleich zu den typischen Standardbildungsenthalpien aus den Elementen von 1000 kJ/mol, kann aber einen subtilen Beitrag zu den Löslichkeiten darstellen, da die Mischungsenthalpien eher in der Größenordnung 100 kJ/mol liegen (siehe Abschnitt 2.4).

In Abschnitt 6.2 werden die Morphologien der gebildeten 3-1 Komposite betrachtet. Die Rollen von Spannungen und Grenzflächenenergien werden beleuchtet, deren Beiträge von Größe und Abstand der Einschlüsse abhängen. Die Form scheint nicht nur von diesen Faktoren bestimmt zu sein: In der Literatur werden beim System Kobaltferrit-Bariumtitanat bei hohen Depositionsraten runde [13], bei niedrigen aber eckige Einschlüsse gefunden [40] (siehe Abschnitt 2.2). Ein wesentliches Merkmal der unterschiedlichen Systeme ist die vertikale Entmischung des manganreichen 3-1 Komposits bei hohen Depositionstemperaturen.

## 6.1. Thermodynamik der Nanokomposite

### 6.1.1. Phasenbildung

Fasst man die Beobachtungen zur chemischen Zusammensetzung der 3-1 Komposite aus Abschnitt 5.1 zusammen, so ergeben sich die in Tabelle 6.1 aufgeführten Kombinationen. Nur im Fall der eisenreichen Einwaage wurde ein Zweiphasensystem aus einem Spinell und einem Perowskit erhalten, die beiden übrigen Kombinationen liefern Dreiphasengemische aus Perowskit, Spinell und Wüstit. Die eisen- und kobaltreiche Einwaage führt jeweils zu einer Ferratmatrix, deren Kobaltgehalt vernachlässigbar ist. Im Falle der manganreichen Einwaage wird eine Perowskitmatrix gefunden, die annähernd 50 % Eisen und Mangan beinhaltet, der Kobaltgehalt liegt bei weniger als 2 %.

Einwaage	gebildete Phasen		
	Spinell	Perowskit	Wüstit
Ferrat	$CoFe_2O_4$	$(La, Sr)FeO_3$	-
Kobaltat	$CoFe_2O_4$	$(La, Sr)FeO_3$	$CoO$
Manganat	$(Mn, Fe, Co)_3O_4$	$(La, Sr)(Mn, Fe)O_3$	$(Mn, Fe, Co)O$

**Tabelle 6.1.:** Gebildete Phasen bei der Kodeposition in den drei Kombinationen aus Kobaltferrit und Perowskit.

Einen Anhaltspunkt zur Phasenbildung bieten die Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H_{298}^0$  der Oxide (vergleiche Kapitel 2.4), welche für einige Verbindungen aus der Literatur zu erhalten sind. Der Verlauf der Standardbildungsenthalpie in Perowskiten wurde in Abbildung 2.12 gezeigt, mit zunehmender Ordnungszahl des  $B$ -Ions nimmt die Stabilität des Perowskits ab. Abbildung 6.1 zeigt einige Standardbildungsenthalpien von Spinellen der in dieser Arbeit verwendeten  $B$ -Ionen.



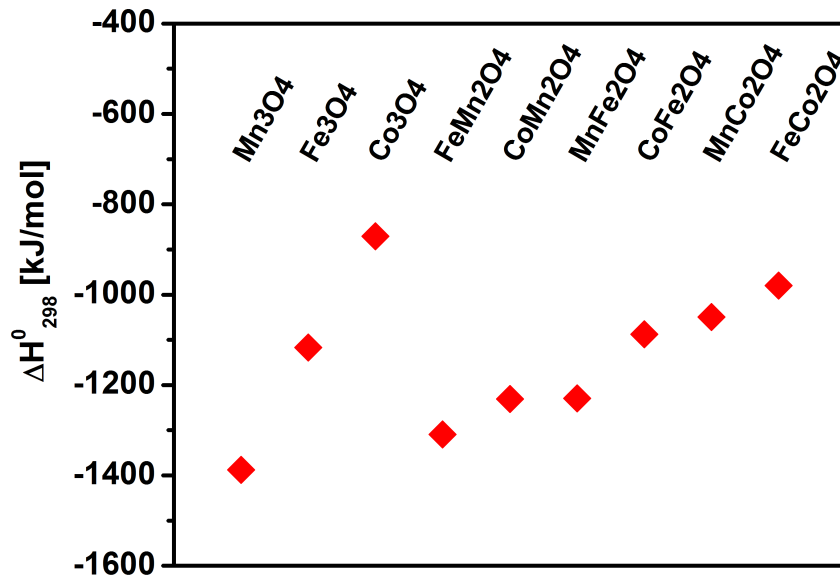
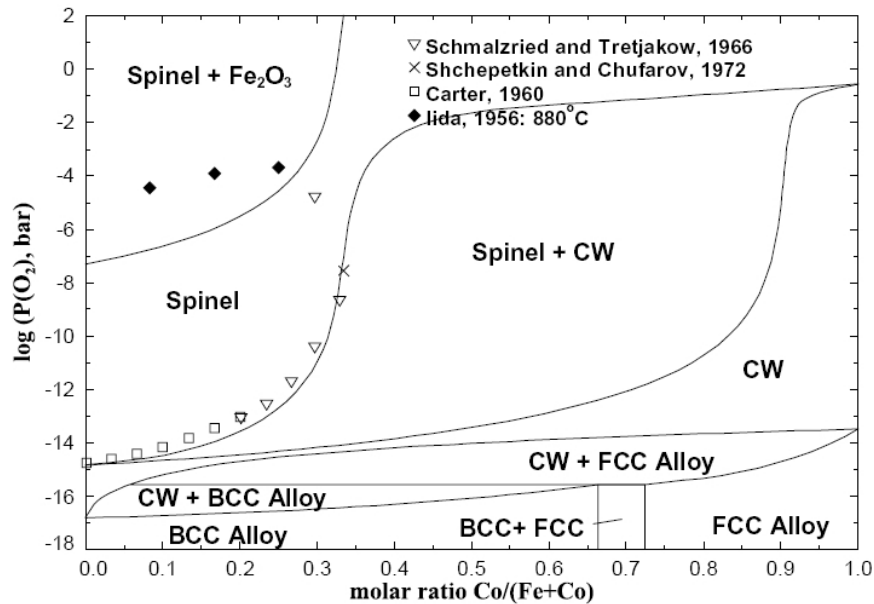


Abbildung 6.1.: Standardbildungsenthalpie einiger Spinelle aus *Mn*, *Fe*, *Co*.

Im Zweiphasensystem aus Kobaltferrit und Ferrat würde ein *Fe/Co*-Austausch zwischen den Phasen Spinell und Perowskit die Bildungsenthalpie im Perowskit ( $H_{ACoO_3} > H_{AFeO_3}$ ) verringern, ohne dass eine deutliche Vergrößerung im Spinell auftritt ( $H_{CoFe_2O_4} \approx H_{Fe_3O_4}$ ).

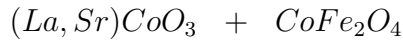
Für die kobaltreiche Einwaage muss zusätzlich die Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck berücksichtigt werden. In Abbildung 6.2 ist das von Jung *et al.* erhaltene Phasendiagramm von Kobaltferrit als Funktion des Sauerstoffdrucks bei einer Temperatur von 900 °C gezeigt [150]. Das Mengenverhältnis der Ionen bildet die Abszisse, der linke Rand entspricht reinem  $\alpha$ -Ferrit ( $Fe_2O_3$ ), der rechte reinem Kobaltwüstit ( $CoO$ ), die Zusammensetzung  $CoFe_2O_4$  liegt also bei  $x = 0,33$  vor. Die Temperatur im Phasendiagramm entspricht in etwa der Depositionstemperatur, bei anderen Temperaturen verschieben sich die Phasengrenzen: Bildet sich die Spinellphase bei 900 °C und  $x = 0,33$  bei einem Druck von  $\approx 1 \times 10^{-7}$  bar, so verschiebt sich dieser Übergang bei 1300 °C zu  $\approx 1 \times 10^{-2}$  bar.



**Abbildung 6.2.:** Phasendiagramm von  $Co-Fe-O$  in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck bei  $900\text{ °C}$  nach Jung *et al.* [150].

Die Entmischung im kobaltreichen 3-1 Komposit kann anhand dieses Phasendiagramms verstanden werden. Es wird wie in der eisenreichen Einwaage eine Ferrat-Perowskitphase aus Lanthan, Strontium und Eisen gebildet. Dadurch wird das Verhältnis der Kobalt- und Eisenionen im Vergleich zur Einwaage jedoch verschoben. Bei dem niedrigen Sauerstoff-Partialdruck entsteht ein Phasengemisch aus stöchiometrischem Kobaltferrit und Kobaltwüstit. Der eingebrachte Spinel „entmischt“ bei der Kodeposition in Kobaltferrit und Kobaltwüstit, dessen Volumenanteil in den Einschlüssen sich zu  $61,8\text{ Vol } \%$  ergibt.

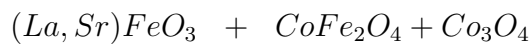
In diesem System ist Kobaltwüstit nicht die stabile Phase bei Normaldruck. Die weiteren Phasenumwandlungen sind ebenfalls anhand des Phasendiagramms von freiem Kobaltferrit nachzuvollziehen. Zunächst wird das Kobaltwüstit durch den höheren Sauerstoff-Partialdruck oxidiert und bildet Kobaltspinel. Die Oxidation ist deutlich schneller als die Volumendiffusion, welche nach der längeren Auslagerung von insgesamt 22 h zur Bildung einer kobaltreichen Spinellphase geführt hat (siehe Abbildung 5.16). Im Phasendiagramm von Jung *et al.* liegt bei der Auslagerungstemperatur und Normaldruck keine Mischungslücke mehr vor. Die Matrix bleibt stets in ihrer stabilen Ferrat-Form und nimmt auch bei den Langzeitauslagerungen kein Kobalt auf. Als Reaktionsgleichung formuliert:



↓ Deposition bei 920 °C



↓ 2 h bei 920 °C



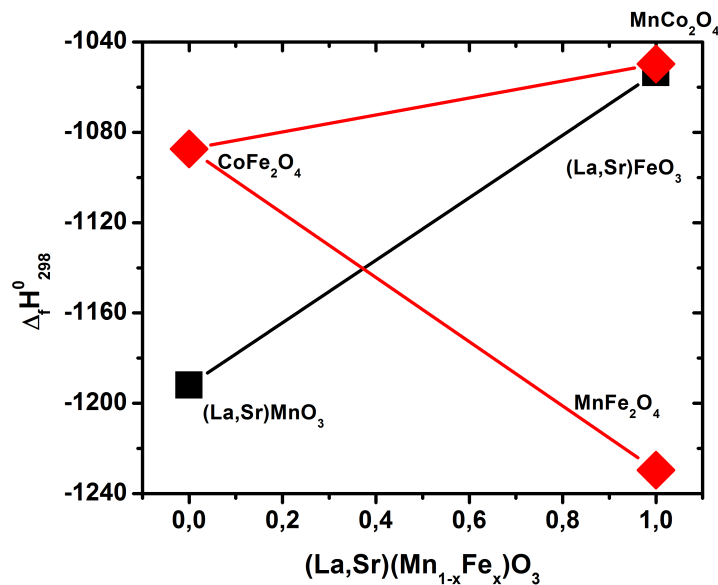
↓ 20 h bei 920 °C



In diesem System stellt die Stabilität des Ferrats die wesentliche chemische Triebkraft dar. Der resultierende Kobalt-Überschuss führt zu einer Phasenbildung, die im Rahmen des *Co-Fe-O*-Phasendiagramms beschrieben werden kann.

Im Falle der manganreichen Einwaage tritt ein zusätzliches Element hinzu. Die Perowskit-Matrix enthält in etwa gleich viel Eisen und Mangan sowie kaum Kobalt. Die Einschlüsse werden durch zwei Oxidphasen gebildet, deren Mangangehalt identisch ist, die sich bezüglich ihres Eisen- und Kobaltgehaltes entgegengesetzt verhalten. Das Verhältnis ist jedoch stets etwa 1:2.

Abbildung 6.3 verdeutlicht den Enthalpiegewinn bei der Bildung eines *B*-Platzdotierten Mangan-Eisen-Perowskits und von Mangan-Eisen- sowie Mangan-Kobalt-Spinell-Verbindungen anhand der Standardbildungsenthalpien.



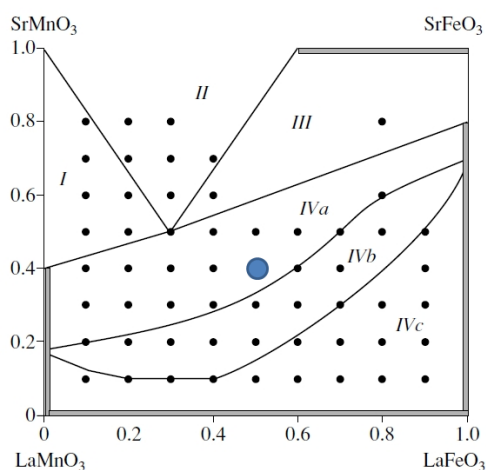
**Abbildung 6.3.:** Standardbildungsenthalpien einiger möglicher Phasen im Falle der manganreichen Einwaage. Die eingezeichneten Linien entsprechen einem idealen Lösungsverhalten.

Hier stellt die Bildung von  $MnFe_2O_4$  eine starke treibende Kraft für den Austausch von  $Mn$  und  $Fe$  zwischen Spinell und Perowskit dar, während in kobaltreichen Proben ausschließlich dem Perowskit diese Rolle zukommt. Allerdings machen die signifikanten Konzentrationen von  $Fe$  und  $Mn$  im Perowskit deutlich, dass man die Mischkristallbildung ebenfalls zu berücksichtigen hat. Die Beiträge von Mischungsentropie und -enthalpie könnten dazu führen, dass ein  $(La, Sr)(Mn, Fe)O_3$ -Mischkristall thermodynamisch stabiler ist als das reine  $(La, Sr)MnO_3$ . Die Bildungsenthalpien von  $A$ -Platz-dotierten Manganaten und Ferraten unterscheiden sich um etwa 100 kJ/mol. Dies ist vergleichbar mit den für die  $A$ -Platz-Substitution beobachteten Mischungsenthalpien (siehe Kapitel 2.4). Das Phasendiagramm von  $LaMnO_3$ - $SrMnO_3$ - $LaFeO_3$ - $SrFeO_3$  bei 1100 °C an Luft wurde von Filonova *et al.* untersucht [151]. Im Gegensatz zum  $(La, Sr)FeO_3$ - $(La, Sr)CoO_3$ -System [152] liegt bei einem Strontium-Gehalt von  $x = 0,4$  keine vollständige Mischbarkeit vor. In Abbildung 6.4(a) sind verschiedene Mischungslücken mit römischen Buchstaben gekennzeichnet, die Punkte kennzeichnen die untersuchten Ausgangszusammensetzungen. Für die in dieser Arbeit gewählte Einwaage mit einem Strontiumgehalt von  $x = 0,4$  tritt laut Filonova die Mi-

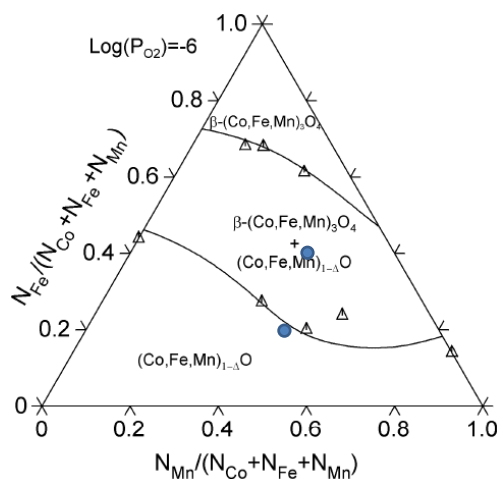
schungslücke bei nominellen Eisen-Gehalten von  $y = 0,3, 0,6$  und  $0,8$  auf. Die gemessene Zusammensetzung liegt eher bei  $y = 0,5$ . Allerdings muss beachtet werden, dass die Ergebnisse von Filonova an Luft gelten, die Phasenbildung aber bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $1,4 \times 10^{-4}$  mbar geschieht.

Weiland beschäftigte sich in seiner Dissertation ausführlich mit der Thermodynamik des Systems *Co-Mn-Fe-O* [153]. Die dabei erhaltenen Phasendiagramme bei 1473 K und Umgebungsdrücken von  $10^{-4}$  bar und  $10^{-6}$  bar zeigen eine Entmischung in eine kobaltreiche Wüstitphase und eine kobaltarme Spinellphase (siehe Abbildung 6.4(b)). Diese Phasen werden auch in dieser Arbeit gefunden. Die experimentell beobachteten Zusammensetzungen sind als Kreise in das Phasendiagramm eingetragen. Berücksichtigt man, dass dieses Phasendiagramm für sehr hohe Temperaturen von 1473 K bestimmt wurde und sensitiv vom Druck abhängt, so stimmt es zumindestens qualitativ mit der beobachteten Phasenbildung überein. Dementsprechend würde man den in Abbildung 5.23 gezeigten Spinell-Reflex der eisenreichen Phase zuordnen.

Das *Mn*-System ist also durch ausgeprägte Mischungstendenzen gekennzeichnet, wobei eher der *Mn*-Einbau im Spinell/Wüstit-System den dominierenden Beitrag liefert.



(a) *LaMnO<sub>3</sub>-SrMnO<sub>3</sub>-LaFeO<sub>3</sub>-SrFeO<sub>3</sub>*



(b) *Co - Mn - Fe - O*

**Abbildung 6.4.:** Phasengleichdiagramme der Systeme *LaMnO<sub>3</sub>-SrMnO<sub>3</sub>-LaFeO<sub>3</sub>-SrFeO<sub>3</sub>* bei 1100 °C an Luft nach Filonova *et al.* [151] und *Co-Mn-Fe-O* bei 1473 K und  $10^{-6}$  bar nach Weiland [153]. Die erhaltenen Messwerte der chemischen Zusammensetzung sind als blaue Kreise in die Phasendiagramme eingetragen.

### 6.1.2. Mechanische Spannungen

Wie in Kapitel 2.5.2 beschrieben, stellen die Gitter-Fehlpassung der Phasen zueinander und die daraus resultierenden Spannungen einen Beitrag zur freien Enthalpie dar. Dieser ist zwar deutlich kleiner als der chemische Beitrag, er kann aber einen Einfluss auf die Löslichkeitsgrenzen der Kristallstruktur und die Morphologie haben.

Die Frühphase des Wachstums legt die räumliche Verteilung der Keime und damit der Einschlüsse in der Matrix fest. Zheng *et al.* fanden bei mittels PLD deponierten Schichten aus Kobaltferrit und Wismutferrit, dass eine hohe Rate oder eine niedrige Temperatur zu einer metastabilen Perowskitphase führt [11]. In Volumenproben aus Kobaltferrit und Bariumtitanat wird von MacManus-Driscoll die spinodale Entmischung als Erklärung für das zweiphasige Gefüge gegeben, als Ursache für die Ausbildung wohldefiniert getrennter Phasen in einem Dünnschicht-Nanokomposit jedoch ausgeschlossen [91].

Die RHEED-Untersuchungen des eisenreichen Systems (Abbildung 5.26) zeigen, dass bereits in den ersten Monolagen Spinell-Reflexe detektierbar sind. Da für RHEED-Messungen ein gewisses Volumen unter der beugenden Oberfläche benötigt wird und die Perowskitphase in ihren ersten Monolagen den Gitterparameter des Substrates annimmt, ist die Perowskitphase zu Beginn nicht vom Substrat zu unterscheiden. Die von Beginn an selbstständig wachsenden Spinellkeime können in THEED-Bedingung (Transmission anstatt Reflexion) detektiert werden. Zu Beginn sind diese Spinellkeime stark verspannt, da ihre Gitterkonstante ( $a_{CoFe_2O_4}/2=4,190 \text{ \AA}$ ) größer ist als die des Substrates ( $a_{SrTiO_3}=3,905 \text{ \AA}$ ), was mit einer Fehlpassung von 7,3 % zu starken Druckspannungen in der Filmebene führt. Diese können ab einer kritischen Schichtdicke von 4 nm durch den Einbau von Versetzungen abgebaut werden (vgl. Abschnitt 2.5, siehe auch [102]), die Gitterkonstante des Spinells nimmt dann im weiteren Verlauf des Wachstums einen konstanten Wert an. Hinweise auf Versetzungen an der Grenzfläche zwischen Kobaltferrit und Strontiumtitanat finden sich in Abbildung 4.1. Trotz der Bildung von Fehlpassungs-Versetzungen können in den Kompositen signifikante Spannungen auftreten.

Dazu werden im Folgenden die senkrecht zur Substratebene gemessenen Gitterkonstanten von Kobaltferrit- und Lanthan-Strontium-Ferrat diskutiert: als Dünnschichten, als 2-2 Komposit, als zwei- und als dreiphasiger 3-1 Komposit. In den

Dünnschichten bzw. den 2-2 Kompositen kann die Dehnung als biaxial angenommen werden, sodass aus der senkrecht zur Substratebene gemessenen Gitterkonstante die Dehnung am Substrat erhalten werden kann. Dazu muss die Poissonzahl des Films bekannt sein. Für Perowskite liegt sie im Bereich  $\nu = 0,3 - 0,35$  [148, 154], für den Spinell Kobaltferrit erhält man nach Bichurin *et al.* 0,369 [155]. Im Falle der 3-1 Komposite ist diese biaxiale Betrachtung nicht mehr möglich, da hier auch Grenzflächen auftreten, welche nicht parallel zur Substratebene liegen. Da aber weder die elastische Anisotropie vernachlässigt noch auf den Dehnungszustand in der Ebene bei den 3-1 Kompositen geschlossen werden kann, wird im Folgenden nur die gemessene Dehnung senkrecht zur Filmebene betrachtet. Für die 2-2 Kompositen kann man aber gemäß  $\varepsilon_{oop} = \frac{2\nu}{1-\nu} \cdot \varepsilon_{ip}$  auf das Vorzeichen der Dehnungen in der Ebene schließen, wobei nicht-auxetisches Verhalten vorausgesetzt wird. Dies wird aber für Kobaltferrit in der Literatur kontrovers beurteilt [102, 155].

In der Tabelle 6.2 sind die experimentell bestimmten Gitterkonstanten und die Abweichungen von den Referenzwerten (Target-Pulver) zusammengefasst.

System	Konfiguration	$a$ [Å]	$\varepsilon_{oop}$ [%]
$SrTiO_3$	Substrat	3,905	
$(La, Sr)FeO_3$	Pulver	3,864	
auf $SrTiO_3$	Film	3,920	1,45
auf $CoFe_2O_4/SrTiO_3$	Film	3,841	-0,60
in $(La, Sr)FeO_3 - CoFe_2O_4/SrTiO_3$	Komposit	3,911	1,22
ausgelagert: 20 h	Komposit	3,914	1,29
in $(La, Sr)CoO_3 - CoFe_2O_4/SrTiO_3$	Komposit	3,888	0,67
ausgelagert: 2 h	Komposit	3,9	0,93
ausgelagert: 22 h	Komposit	3,9	0,93
$CoFe_2O_4/2$	Pulver	4,190	
auf $SrTiO_3$	Film	4,186	-0,10
in $(La, Sr)FeO_3 - CoFe_2O_4/SrTiO_3$	Komposit	4,186	-0,10
in $(La, Sr)CoO_3 - CoFe_2O_4/SrTiO_3$	Komposit	4,173	-0,41
ausgelagert: 2 h	Komposit	4,178	-0,29
$CoO$	Pulver	4,260	
in $(La, Sr)CoO_3 - CoFe_2O_4/SrTiO_3$	Komposit	4,239	-0,49
$Co_3O_4/2$	Pulver	4,042	
in $(La, Sr)CoO_3 - CoFe_2O_4/SrTiO_3$	Komposit	4,05	+0,2
$Co_{0,67}Fe_{0,33}O_4/2$	Pulver	4,11 [48]	
in $(La, Sr)CoO_3 - CoFe_2O_4/SrTiO_3$			
ausgelagert: 22 h	Komposit	4,137	+0,66

**Tabelle 6.2.:** Gitterkonstanten der detektierten Phasen in den eisen- und kobaltreichen Systemen und ihre Dehnungen relativ zu den Referenzwerten.



Zuerst werden die Dehnungen der Ferratphase in den verschiedenen Konstellationen betrachtet. Die angegebene Dehnung  $\varepsilon$  bezieht sich jeweils auf die senkrecht zur Probenebene gemessene Gitterkonstante. Die Deposition auf Strontiumtitanat führt zu Druckspannungen in der Filmebene (+1,45%), während man aufgrund der nominellen Fehlpassung Zugspannungen erwartet. Die dominanten Beiträge zum Dehnungszustand scheinen also eher präparationsbedingt zu sein. Deponiert man Ferrat auf eine Kobaltferrit-Pufferschicht, so erhält man die aus der Gitterkonstanten erwarteten Zugspannungen in der Ebene (-0,60%). Allerdings ist die „Fehlpassung“ zum aufgebrachtten Spinell erheblich größer als zum Substrat. Im 3-1 Komposit, der Grenzflächen zum Spinell mit zusätzlichen Dehnungskomponenten senkrecht zur Substratebene besitzt, sollte die vertikale Dehnung des Ferrats folglich eher noch weiter vergrößert sein, experimentell wird aber eine Verringerung (+1,22%) im Vergleich zum Film auf Strontiumtitanat gefunden. Die Auslagerung des zweiphasigen 3-1 Komposits führt zu einer weiteren Erhöhung der Dehnung in Richtung des freien Films. Der Ferratfilm mit Spinelleinschlüssen verhält sich also wie ein freier Film auf dem Substrat, der durch die Einschlüsse etwas relaxieren kann.

Im dreiphasigen Komposit aus Ferrat, Kobaltferrit und Kobaltwüstit wird eine geringere Dehnung der Ferratmatrix als im zweiphasigen Komposit gemessen. Die zusätzlichen Wüstit-Einschlüsse besitzen aber eine noch größere Gitterkonstante als der Spinell, was für eine größere Dehnung senkrecht zur Ebene sprechen würde.

Nach der Auslagerung des dreiphasigen Komposits ist die Ferratphase senkrecht gedehnt. Würde die Matrix an das Substrat angepasst werden, so würde man bei positivem Poissonverhältnis eine Verringerung der senkrechten Gitterkonstante erwarten. Die zusätzlich auftretenden Grenzflächen lassen diese biaxiale Betrachtung aber nicht zu. Die weitere Oxidation führt zu keiner weiteren Änderung der Ferratphase.

Kobaltferrit weist demgegenüber im eisenreichen 3-1 Kompositen ebenso wie im freien Film nahezu keine Dehnung auf. Dies ist sicherlich auf die Bildung der Fehlpassungs-Versetzungen zurückzuführen, auch ist der E-Modul mit 173,6 GPa [149] größer als der von nichtkubischen Perowskiten ( $\approx 100$  GPa [156]), so dass man erwartet, dass primär der elastisch weiche Perowskit im Komposit gedehnt wird. Wie aber schon das qualitative Verhalten der Dehnungen im Ferrat zeigt,

lassen sich solche einfachen Betrachtungen nicht auf den komplexen Spannungszustand in dünnen 3-1 Kompositen anwenden.

Im kobaltreichen, dreiphasigen 3-1 Komposit wiederum ist die Kobaltferritphase stark gestaucht. Die zusätzlich auftretende Wüstitphase, welche 61,8 Vol.% der Einschlüsse ausmacht, ist ebenfalls stark gestaucht. Der Elastizitätsmodul von Wüstit ist mit 170 GPa [140] nahezu identisch mit dem von Kobaltferrit. Eine Einbettung von Wüstit in Kobaltferrit, wie sie experimentell gefunden wird, kann sukzessive Fehlpassungen abbauen. Für die Gitterkonstanten gilt:

$$a_{CoO} > a_{CoFe_2O_4}/2 > a_{(La,Sr)FeO_3}$$

Durch die Einbettung des Wüstits könnten also große Fehlpassungen zum Perowskit vermieden werden. Wird der Wüstiteinschluss zu Kobaltspinell oxidiert, ändern sich die Fehlpassungen und dadurch auch die gemessenen Dehnungen. Die Reihenfolge der Gitterparameter ist nun:

$$a_{CoFe_2O_4}/2 > a_{Co_3O_4}/2 > a_{(La,Sr)FeO_3}$$

Die Kobaltspinell-Phase ist mit +0,2% gedehnt, der angrenzende Kobaltferrit geringer gestaucht (-0,29%). Da auch der E-Modul des Kobaltspinells mit 116-160 GPa [157] eher kleiner als der des Wüstits ist, ist die Oxidation mit einer signifikanten Reduktion der Spannungsenergien verbunden. Bemerkenswerterweise geht die Oxidation mit deutlichen Formveränderungen der Einschlüsse überein (siehe Abbildung 5.17), obwohl die Auslagerungszeit mit 2h recht kurz ist. Die Auswüchse, die nach weiterer Auslagerung wieder verschwinden (siehe Abbildung 5.17) sind wohl dem Kobaltspinell zuzuordnen, der also nicht mehr im Kobaltferrit eingebettet ist. Das Komposit tendiert also hier zu einer Konfiguration, die Perowskit-Kobaltspinell-Grenzflächen und minimierte Spannungen beinhaltet.

Dass aber die mechanischen Spannungen eher die Topologie als die Phasenbildung bestimmen, machen die Veränderungen nach der weiteren Auslagerung deutlich. Die Langzeitauslagerung von insgesamt 22h führt zur Bildung von kobaltreichem Kobaltferrit, welches nur bei diesen hohen Sauerstoff-Partialdrücken stabil ist. Aus der Arbeit von Roiter und Paladino wird eine Gitterkonstante von 8,22 Å für die sich ergebende chemische Zusammensetzung erhalten. Nach der Langzeitauslagerung liegt nur noch diese eine Einschlussphase vor, welche eine Dehnung

von +0,66 % aufweist. Die Ferratmatrix ist mit +0,93 % ebenfalls gedehnt, die Fehlpassung zwischen diesen beiden Phasen würde bei  $(a_S - a_P)/a_P = +5,4\%$  liegen. Der chemisch stabile Zustand ist also wieder mit signifikanten mechanischen Spannungen verbunden.

### 6.1.3. Fazit zur Thermodynamik

Die Phasenbildung der kodeponierten Nanokomposite kann anhand von Phasendiagrammen und Standardbildungsenthalpien nachvollzogen werden. Das eisenreiche System bildet direkt bei der Deposition die stabile Konfiguration. Beim kobaltreichen System führt der Austausch von Eisen und Kobalt im Perowskit zur Bildung von zwei kubischen Oxidphasen (Wüstit und Spinell), welche anhand des Phasendiagramms verstanden werden kann. Diese Konfiguration ist nicht stabil, bei höheren Sauerstoff-Partialdrücken wird zuerst das Wüstit oxidiert, nach einer Langzeitauslagerung wird eine kobaltreiche Spinellphase gebildet. Im manganreichen System treibt der Austausch von Mangan und Eisen im Spinell die Phasenbildung, Mischungsbeiträge zur Standardbildungsenthalpie im Perowskit sind nicht zu vernachlässigen. Wiederum wird ein Dreiphasengemisch aus Spinell, Wüstit und Perowskit gebildet. Dieses ist chemisch stabiler, die drei Phasen werden auch nach der Langzeitauslagerung gefunden. Aufgrund der ähnlichen Bildungsenthalpien von Perowskiten und Spinellen lässt sich die chemische Zusammensetzung im 3-1 Komposit nur schwer durch allgemeine Enthalpiebetrachtungen vorhersagen. Der Vergleich der hier betrachteten Systeme deutet aber auf einige „Faustregeln“ hin.

- Die Anwesenheit der großen *A*-Ionen favorisiert die Bildung der Perowskit-Phase. Durch die großen Mischungsbereiche bezüglich der *B*-Platz-Substitution tritt keine weitere Phase mit *A*-Ionen auf.
- Der Perowskit kann (wie im Falle der eisen- und kobaltreichen Systeme), muss aber nicht zwangsläufig die chemische Verteilung der *B*-Elemente bestimmen. Im Allgemeinen ist die Verteilung durch die Kombination der *B*-Elemente bestimmt.
- Ist die Verteilung durch die Kombination festgelegt, so erfolgt die Phasenbildung im Einschluss gemäß des ternären ( $B_1$ - $B_2$ - $O$ ) beziehungsweise quaternären ( $B_1$ - $B_2$ - $B_3$ - $O$ ) Phasendiagramms.

Die elastischen Beiträge in den relativ dünnen 3-1 Kompositen sind komplex und lassen sich durch einfache Fehlpassungsmodelle nicht beschreiben. Neben präparationsbedingten Spannungen treten in den elastisch weichen Perowskiten signifikante Veränderungen durch die Einbettung von harten Einschlüssen auf. Die Spinellphase ist durch die Fehlpassungs-Versetzungen in den zweiphasigen Kompositen kaum verspannt. Phasenumwandlungen in den mehrphasigen Systemen können zu großen Spannungen und aufgrund des relativ hohen E-Moduls zu großen Beiträgen zur Freien Enthalpie führen. Dies kann wesentlich zu Topologieänderungen beitragen.

## 6.2. Die Morphologie von Nanokompositen

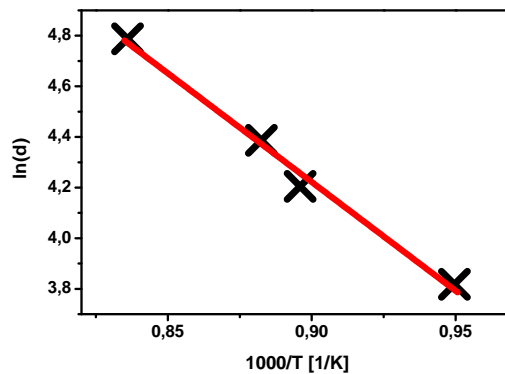
### 6.2.1. Kinetik der Nanokomposite

Die typischen Abstände und Größen der Einschlüsse sind eng mit der Mobilität der Ad-Atome verknüpft. In Kapitel 2 wurden die möglichen Diffusionsprozesse beschrieben, welche die Ausbildung der Morphologie beeinflussen.

Setzt man nach Zheng *et al.* die mittlere Größe der gebildeten Einschlüsse als Diffusionsstrecke an, so liefert eine Arrhenius-Auftragung die Ak-

tivierungsenergie der Diffusion [11]. In dieser Arbeit wurde dies am Beispiel der entmischenden kobaltreichen 3-1 Komposite durchgeführt. Die Untersuchung ergibt eine Aktivierungsenergie von 1,48 eV (Abbildung 6.5).

Zheng *et al.* haben für andere Kompositensysteme ähnliche Aktivierungsenergien erhalten [11], die in Tabelle 6.3 aufgeführt sind. Es stellt sich zunächst die Frage, ob ein Prozess, der zu einer Verbreiterung der Einschlüsse führt, durch eine Volumendiffusion bestimmt sein kann. Während die Mobilität der spinellbil-



**Abbildung 6.5.:** Zur Aktivierungsenergie der Diffusion in kobaltreichen Nanokompositen.

denden Komponenten in diesen vergleichsweise schnell ist, ist die Beweglichkeit von Lanthan, den Erdalkali-Ionen, aber auch von dem *B*-Platz-Element Eisen in Perowskiten sehr klein (siehe Tabellen 2.9, 2.10, 2.11 und 2.12). Man muss daher davon ausgehen, dass Ober- und Grenzflächendiffusion hier dominieren.

Laut Stubican *et al.* liegen die Aktivierungsenergien der Oberflächendiffusion beispielsweise auf Spinell ( $MgAl_2O_4$ ) um den Faktor 2,5 bis 2,8 niedriger als die der Volumendiffusion [158]. Für die Diffusion in Korngrenzen wird von Stubican *et al.* eine Aktivierungsenergie von 1,87 eV ermittelt.

Matrix	$E_a$ [eV]	$T_{melt}$ [°C]
$La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_3$	1,48	1870 [57, 159]
$BaTiO_3$	1,56	1620 [44]
$BiFeO_3$	1,66	930 [45]

**Tabelle 6.3.:** Aktivierungsenergien der Diffusion in verschiedenen Komposit-Systemen [11]. Als zusätzliche Information sind die Schmelztemperaturen angegeben, wobei die des Ferrats mittels eines Vegardschen Ansatzes aus den Schmelztemperaturen der Endphasen abgeschätzt wurde.

Das lässt nun folgenden Schluss zu. Die Diffusion findet in der Keimbildungsphase entlang der Ober- und Grenzflächen statt, bis die kritische Keimgröße für das Säulenwachstum erreicht ist (siehe Abschnitt 6.2.2). Beim weiteren Schichtwachstum diffundiert das auftreffende Material auf der Oberfläche. Dabei folgen aus typischen Diffusionskonstanten mittlere Geschwindigkeiten der Größenordnung 50 nm/s bei 1000 °C. Da die Aktivierungsenergien in den unterschiedlichen Systemen sehr ähnlich sind (siehe Tabelle 6.3), scheinen eher die spinellbildenden Komponenten Kobalt und Eisen das begrenzende Element darzustellen. Diese Elemente sind in allen Systemen enthalten.

Mit Diffusionsprozessen verknüpfte Änderungen der Topologie treten aber auch in Folge von nachträglichen Auslagerungen auf. Mit gemessenen Diffusionskoeffizienten der Volumendiffusion zwischen  $4,1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (Perowskit, siehe Tabelle 2.11) und  $6,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (Spinell, vgl. Tabelle 2.12) ergeben sich in einer Zeit von 20 h mittlere Weglängen im Mikrometerbereich (2,2  $\mu\text{m}$ ) in einem Spinelleinschluss und 17 nm in der Perowskitmatrix. Die Umwandlung durch Volumendiffusion ist auch bei einer Auslagerung von 20 h im Perowskit noch gehemmt.

### 6.2.2. Geometrisches Wachstumsmodell der Kodeposition von Spinell und Perowskit

Neben der Kinetik gibt es für das Wachstum von kodeponierten zweiphasigen Nanokompositen materialunabhängige, geometrische Randbedingungen. Im Folgenden wird ein einfaches Modell entwickelt, welches das Wachstum eines Zweiphasengemisches aus Spinell und Perowskit behandelt, wie es in der Literatur beschrieben wird. Zur einfacheren Betrachtung wird das System Kobaltferrit-Bariumtitanat analysiert, für das die benötigten Parameter in der Literatur zu finden sind.

Für das einfache geometrische Modell werden einige experimentell gefundene Tatsachen vorausgesetzt. So wird auf dem (001)-orientierten Substrat der Spinell die Keime bilden, während der Perowskit in Lagen aufwächst. Die Bildung des 3-1 Komposits lässt sich nun in drei prinzipielle Phasen unterteilen: die Keimbildung, das Wachstum des Einschlusses bei zunehmender Einbettung und der Übergang zum Säulenwachstum. Die Bildung von dreidimensionalen Spinellkeimen im Frühstadium bei Lagenwachstum des Perowskits führt dazu, dass der Anteil der Grenzfläche zwischen den Phasen im Vergleich zur gesamten Oberfläche sehr gering ist (siehe Abbildung 6.6). Daher nehmen die Inseln ihre thermodynamische Gleichgewichtsform nach der Winterbottom-Konstruktion an (siehe Abschnitt 2.1).



**Abbildung 6.6.:** Skizze des Ankeimprozesses der ersten Monolagen. Es bildet sich ein sehr dünner benetzender Perowskitfilm (rot), in den kleine Spinellkeime (blau) eingebettet sind.

Das selbstähnliche Wachstum des Spinells wird aber im Weiteren durch die Einbettung in die Matrix behindert. Die notwendigen Grenzflächen- und Oberflächendifusionsprozesse für das Wachstum sind schematisch in Abbildung 6.7 skizziert.

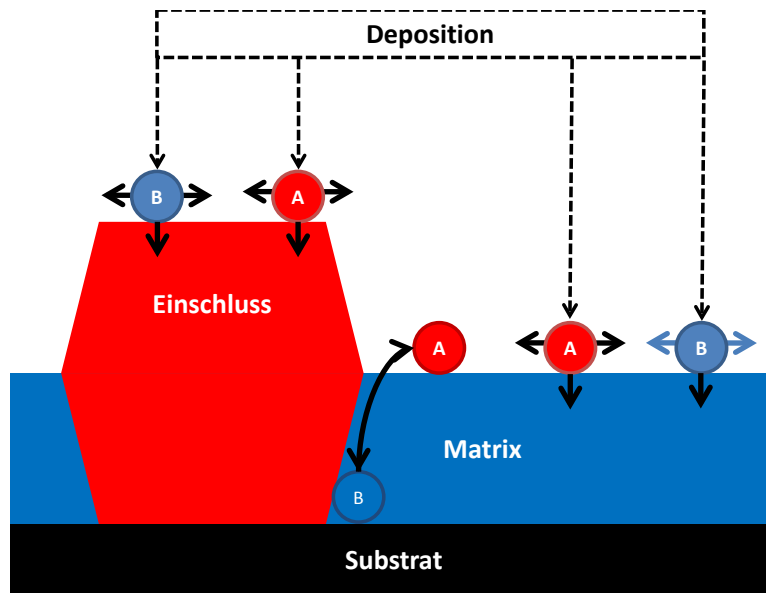


Abbildung 6.7.: Diffusionspfade beim selbstähnlichen Wachstum.

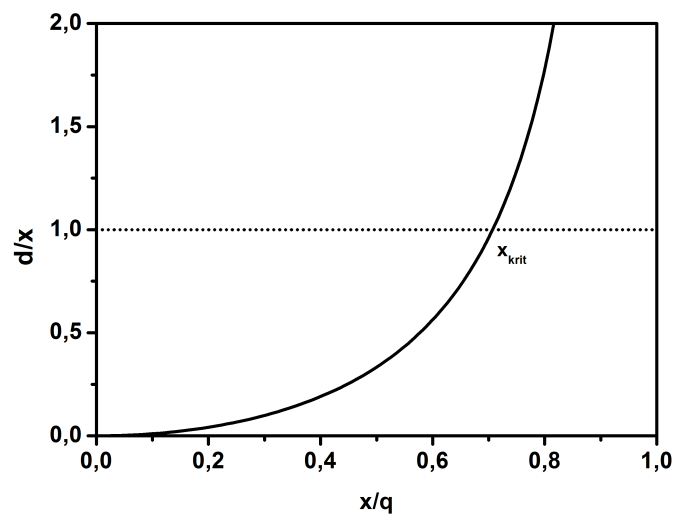
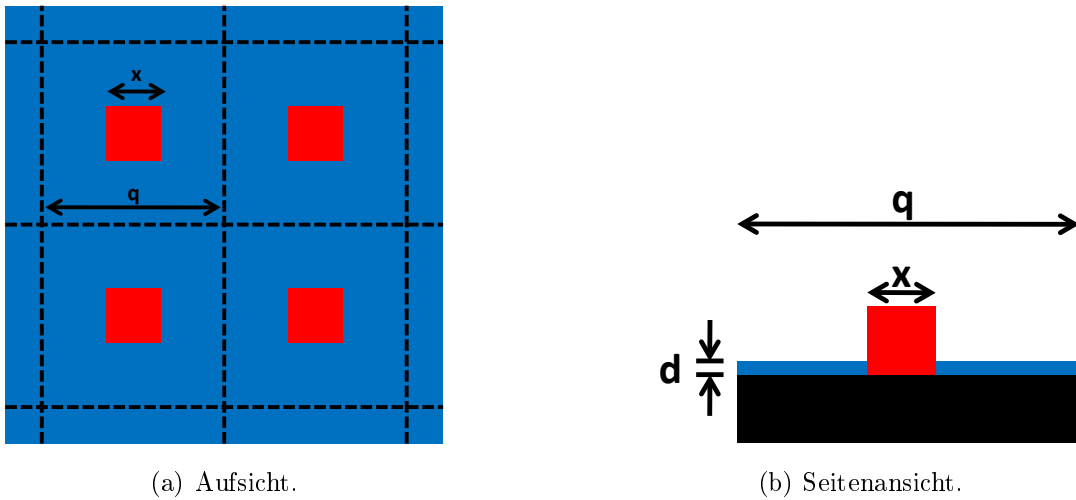
In den späteren Stadien gibt es für das fortschreitende Wachstum verschiedene Szenarien:

- Die Form der Ausscheidung bleibt erhalten. Dies erfordert eine Umlösung zu wenigen aber größeren Partikeln im Sinne einer Ostwaldreifung.
- Das Wachstum eines Partikels bricht ab und neue Keime werden gebildet. Dies entspricht der Bildung eines 3-0 Partikulärkomposits und wäre besonders dann zu erwarten, wenn die Depositionsrate sehr hoch ist (oder die Depositionstemperatur sehr niedrig), sodass die Diffusion eingeschränkt ist.
- Es findet ein Übergang zu einem Säulenwachstum statt, sodass die Diffusion über die Oberfläche des bereits gebildeten 3-1 Komposits stattfindet.

Experimentell wird in dickeren Schichten Säulenwachstum gefunden [13]. Es gibt keine Hinweise auf Ostwaldreifung wie beispielsweise überwachsene Keime. Es gibt also eine hohe Evidenz, dass die anfänglich gebildete Keimanzahl der Anzahl der ausgebildeten Säulen im 3-1 Komposit entspricht. Aufschluss über die abstandsbestimmenden Parameter liefert das folgende einfache geometrische Modell des Wachstumsprozesses.

Abbildung 6.8(a) zeigt eine Aufsicht, Abbildung 6.8(b) eine Seitenansicht des aufwachsenden 3-1 Komposits. In einem Raster der Kantenlänge  $q$  befindet sich in jedem Rasterfeld ein der Einfachheit als kubisch angenommener Keim der Kan-

tenlänge  $x$ , der selbständig wachsen kann. Der Mittenabstand der Keime wird mit  $q$  bezeichnet, ihr Volumen sei  $x^3$ . Der Abstand  $q$  ist von der Kinetik, also der Depositionsrate und der Depositionstemperatur abhängig.



(c) Verlauf der normierten Dicke  $\frac{d}{x}$  als Funktion der Keimgröße für  $q = 200 \text{ nm}$ ,  $\rho_S = 5,28 \text{ g/cm}^3$  und  $\rho_P = 6,1 \text{ g/cm}^3$ .

**Abbildung 6.8.:** Modellrechnung zur Geometrie der Einschlüsse in der Matrix.



Für die Dicke  $d$  der Matrix als Funktion der Keimgröße  $x$  erhält man:

$$x^3 = dq^2 - dx^2 \quad (6.1)$$

$$d = \frac{x^3}{q^2 - x^2} \quad (6.2)$$

Vorausgesetzt wurde ein Volumenverhältnis von 1:1. Ein anderes Verhältnis würde hier nur zu einem Korrekturfaktor führen. Eine Auftragung des Verlaufs von  $\frac{d(x)}{x}$  ist in Abbildung 6.8(c) dargestellt. Für die kritische Schichtdicke, bei der Keim und Matrix die identische Höhe aufweisen ( $d/x = 1$ ), erhält man in diesem einfachen Modell:

$$x_{krit} = \frac{q}{\sqrt{2}} \quad (6.3)$$

Ab diesem Betrag sollte bei identischen Wachstumsraten der Umschlag vom selbstähnlichem Wachstum zu einem Säulenwachstum erfolgen, wobei die exakte Geometrie der Einschlüsse in den realen Fällen vom Material abhängt.

In dieser Arbeit liegen die mittleren Größen der Kobaltferrit-Einschlüsse in der Ferratmatrix (zweiphasiges System) bei 142 nm, der mittlere Abstand beträgt 200 nm, das Verhältnis  $d/x$  also 0,71. Bei diesem Wert würde im Modell noch kein Säulenwachstum beginnen.

Bisher unberücksichtigt ist der Einfluss von Spannungen auf die Morphologie. Diese sind allerdings nicht zu vernachlässigen, wie die folgende Abschätzung zeigt. Der Einschluss mit quadratischer Grundfläche wächst in der Matrix, zu Beginn ( $x < d$ ) ist er nicht vollständig eingebettet. Der nicht eingebettete Bereich ist als unverspannt anzunehmen, nur der unteren Bereich trägt zur elastischen Energie bei [160]. Diese ergibt sich in einfacher isotroper Näherung zu:

$$E_{Spannung} = \frac{E}{1 - \nu} \cdot \varepsilon^2 \cdot x \cdot d \quad (6.4)$$

Hier sind  $E$  der Young-Modul,  $\nu$  die Poissonzahl sowie  $\varepsilon$  die Dehnung am Substrat. Die Parameter von Kobaltferrit sind:

$$\begin{aligned} E &= 1,734 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2 \text{ [149]} \\ \nu &= 0,369 \text{ [155]} \end{aligned}$$

Die Oberflächenenergie des Keims ergibt sich aus verschiedenen Beiträgen: der Oberfläche  $x^2$ , den Seitenflächen  $x \cdot (x - d)$ , den Seitenflächen zur Matrix  $x \cdot d$  sowie der Grundfläche mit Kontakt zum Substrat  $x^2$ . Durch die Kontakte zur Umgebung des Keims treten verschiedene Ober- und Grenzflächenenergien ( $\gamma^{OF}$ ,  $\gamma^{GF}$ ) auf, sodass sich als Oberflächenenergie des Keims der obigen Geometrie ergibt:

$$\begin{aligned} E_{\text{Oberfläche}} &= \gamma_{\text{Deckel}}^{OF} \cdot x^2 + \gamma_{\text{Boden}}^{GF} \cdot x^2 \\ &+ 4 \cdot \gamma_{\text{Seite}}^{OF} \cdot x \cdot (x - d) + 4 \cdot \gamma_{\text{Seite}}^{GF} \cdot x \cdot d \end{aligned} \quad (6.5)$$

Die spezifischen Energien sind häufig nicht für die Materialkombination erhältlich. Kaul gibt typische Zahlenwerte für verschiedene Arten von Grenzflächen in oxidischen Dünnschichten an [161]. Da in den 3-1 Kompositen überwiegend durch den Einbau von Versetzungen an den Grenzflächen semikohärente Grenzflächen zu erwarten sind, sollten die Grenzflächenenergien im Bereich von 200-800 mJ/m<sup>2</sup> liegen. Eine obere Grenze ergibt sich aus der Vorstellung, dass die Grenzflächenenergie kleiner sein sollte als die gemittelte Oberflächenenergie. Ist dies nicht der Fall, so würde das System eher freie Oberfläche ausbilden, also nicht benetzen. Für Kobaltferriteinschlüsse auf Strontiumtitanat ergeben sich die in Tabelle 6.4 aufgeführten Grenzflächenenergien (siehe auch Kapitel 2), die Orientierungen der Grenz- und Oberflächen [11] wurden aus den experimentell beobachteten Orientierungen der Einschlüsse übernommen.

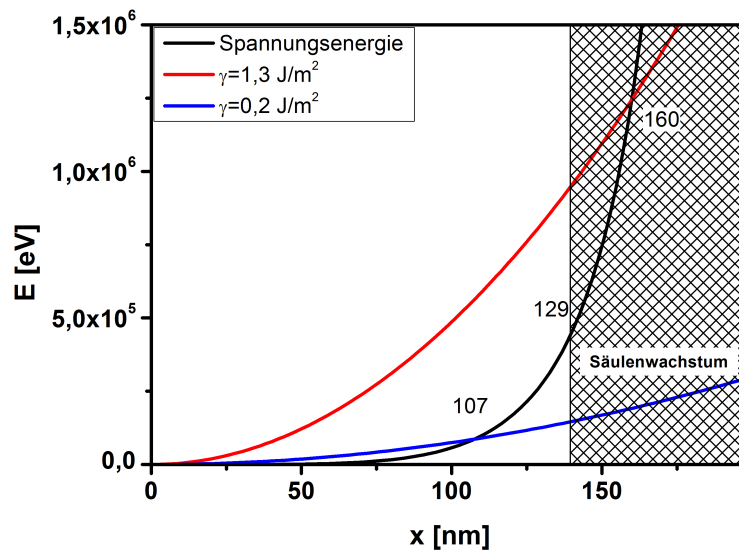
Element	Ansatz	Betrag [J/m <sup>2</sup> ]
$\gamma_{\text{Boden}}^{GF}$	$(\gamma_{\text{Kobaltferrit}}^{001} + \gamma_{\text{Strontiumtitanat}}^{001})/2$	1,373
$\gamma_{\text{Seite}}^{GF}$	$(\gamma_{\text{Kobaltferrit}}^{001} + \gamma_{\text{Bariumtitanat}}^{001})/2$	1,243
$\gamma_{\text{Seite}}^{GF}$	$(\gamma_{\text{Kobaltferrit}}^{111} + \gamma_{\text{Bariumtitanat}}^{111})/2$	1,354
$\gamma_{\text{Deckel}}^{OF}$	$\gamma_{\text{Kobaltferrit}}^{001}$	1,486
$\gamma_{\text{Seite}}^{OF}$	$\gamma_{\text{Kobaltferrit}}^{111}$	0,208

**Tabelle 6.4.:** Ober- und Grenzflächenenergien eines Kobaltferriteinschlusses in einer Bariumtitanatmatrix auf Strontiumtitanat.

Eine bezüglich der Oberflächenenergie des Spinells günstige  $\{111\}$ -orientierte Grenzfläche des Keims besitzt in dieser Annahme durch die ungünstige Orientierung des Perowskits eine etwas höhere Energie als eine  $\{001\}$ -Grenzfläche. Entgegen der Gleichgewichtsform eines freien Spinellkeims sind so durch die Einbettung in den Perowskit die  $\{001\}$ -Ebenen energetisch günstiger. Allerdings sind die Unterschiede klein, sodass die Grenzflächenenergien im Vergleich zu den anisotropen Oberflächenenergien als isotrop anzusehen sind.

Die beiden Energien, Oberflächen- und Spannungsenergie, besitzen unterschiedliche Abhängigkeiten von der Keimgröße. Da die Spannungsenergie vom Volumen, die Oberflächenenergie jedoch von der Oberfläche abhängt, ergibt sich eine kritische Keimgröße, ab der die Spannungsenergie dominiert, bei kleinen Volumina überwiegt die Oberfläche. Für die obige einfache Geometrie und die Materialien Kobaltferrit und Bariumtitanat sind die Energiebeträge in Abbildung 6.9 eingetragen, wobei die beiden Grenzwerte nach Kaul zur Abschätzung benutzt wurden. Aus dem Abstand  $q = 200$  nm ergibt sich der Übergang zum Säulenwachstum bei 141 nm. Die beiden Grenzwerte ergeben Übergänge zwischen Spannungs- und Oberflächenenergie-dominiertem Verhalten bei 107 nm für die untere Grenze und 160 nm für die obere Grenze, liegen also in derselben Größenordnung wie der Übergang zum Säulenwachstum.

Auch wenn die Abschätzungen sicherlich sehr grob sind, so zeigen sie doch, dass in 3-1 Kompositen Grenzflächen- und Spannungsbeiträge vergleichbar werden können. Gerade im manganreichen System zeigt sich, dass Spannungen und Grenzflächenenergien relevant sein können.

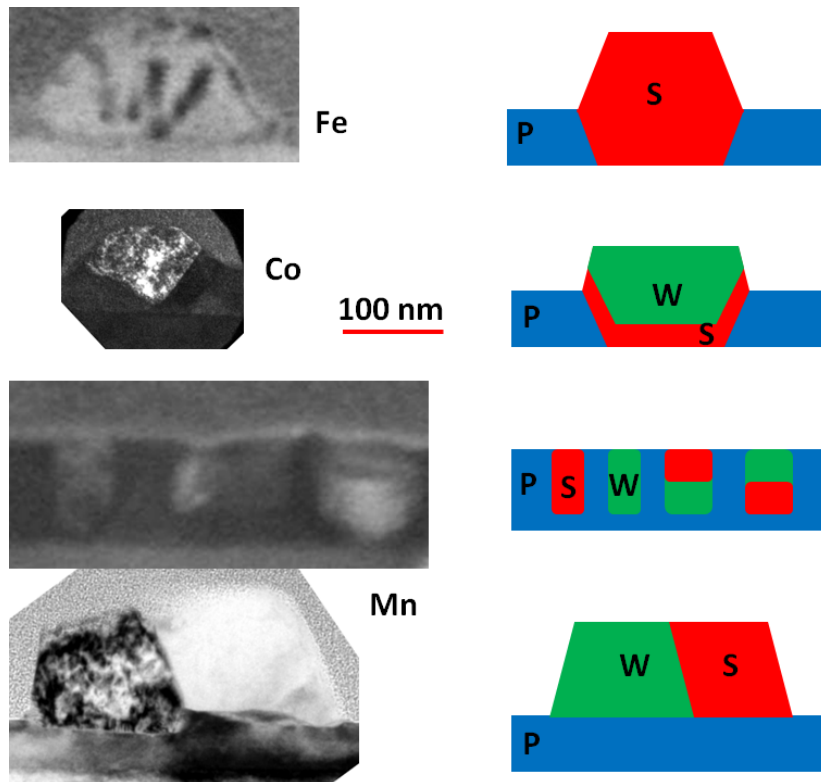


**Abbildung 6.9.:** Verlauf von Oberflächenenergie und Spannungsenergie ( $\varepsilon = 1\%$ ) eines wachsenden Kobaltferritkeims in Bariumtitanat. Die Form des Keims wurde mittels des obigen Modells vereinfacht abgeschätzt, die Energien der experimentell beobachteten Oberflächen eingesetzt. Bei kleinen Keimen überwiegt die Oberflächenenergie. Nimmt das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche mit der Keimgröße zu, so kann die Spannungsenergie überwiegen.

### 6.2.3. Morphologie der 3-1 Komposite

Durch die in dieser Arbeit gewählte Schichtdicke ist das Keimwachstum noch nicht abgeschlossen, das Säulenwachstum hat noch nicht eingesetzt. Auch werden in dieser Arbeit zweiphasige 3-1 Komposite nur in einem der drei Beispiele erhalten, die Morphologie der dreiphasigen Komposite erweist sich besonders für das manganreiche System als komplizierter.

Abbildung 6.10 fasst zusammen, welche Morphologien der eingebetteten Partikel in den drei Systemen beobachtet werden. Zum besseren Verständnis sind neben den typischen Ausscheidungen Schemaskizzen abgebildet.



**Abbildung 6.10.:** In den drei verschiedenen Kompositen auftretende typische Morphologien mit einer schematischen Skizze. Der Maßstab gilt für alle Aufnahmen. Das kobalt- und eisenreiche sowie das untere manganreiche Komposit wurden bei 920 °C deponiert, das obere manganreiche Komposit bei 860 °C. *P*: Perowskit, *S*: Spinell, *W*: Wüstit.

Im zweiphasigen, eisenreichen System bilden sich  $\{111\}$ -Grenzflächen der Kobaltferrit-Einschlüsse zur Matrix aus. Es hat noch kein Säulenwachstum begonnen, die Konfiguration entspricht der von Tan *et al.* beschriebenen „*bottom zone*“ in der Keimbildungsphase. Dabei stehen die Einschlüsse aus der Matrix heraus und sind symmetrisch, sodass sich zwei verschiedene  $\{111\}$ -Ebenen am Tripelpunkt zwischen Matrix, Einschluss und Umgebung treffen. Dies entspricht einer Minimierung der Oberflächenenergie des Spinells wie in Kapitel 2 für freie Phasen bestimmt wurde.

Im kobaltreichen System wird dies nur teilweise gefunden. Die REM-Aufnahmen der Oberfläche zeigen, dass eine eher bimodale Verteilung der Größen auftritt: Neben kleinen Spinelleinschlüssen, welche wie im eisenreichen System geformt sind, liegen die zweiphasig entmischten, größeren Einschlüsse vor. Wie im vorigen Abschnitt dargestellt wurde, kann das Umschließen des Kobaltwüstits mit

Kobaltferrit zu einem sukzessiven Abbau der Dehnungen führen. Zusätzlich wird so der chemische Gradient vom eisenfreien Wüstit über das Kobalt und Eisen beinhaltende Kobaltferrit ins kobaltfreie Ferrat minimal gehalten. Auch hier wird über die Formen die Oberflächenenergie minimiert.

Die Oxidation des Wüstits zum Kobaltspinell führt zu einer anderen Oberflächenstruktur (siehe Abbildung 5.17). Sowohl die Einschlüsse als auch die Matrix sind nun feiner facettiert. Erst nach der längeren Auslagerung sind die Einschlüsse homogen. Mit der Bildung des Kobaltspinells haben sich Ausstülpungen an den Einschlüssen gebildet, welche eine andere Vorzugsrichtung der Facetten aufweisen. Da Kobaltspinell ebenso wie Kobaltferrit  $\{111\}$ -Oberflächen ausbilden müsste, sind diese Stufen nicht einfach zu verstehen. Diese Form würde eher für die Wüstitphase erwartet werden, denn deren Struktur (Periklas) besitzt wie der Perowskit einen Würfel aus  $\{001\}$ -Flächen mit minimaler Oberflächenenergie. Diese anomalen Formen werden im Vergleich zum Volumenanteil der Kobaltspinell-Phase selten gefunden. Wie schon erwähnt, scheint die Topologie hier eher durch die Minimierung der Spannungen als durch eine Minimierung der Grenzflächenenergien bestimmt zu sein.

Nach der Langzeitauslagerung ist die Größenverteilung der einphasigen Einschlüsse unimodaler als vor den Auslagerungen (siehe Abbildung 5.17). Es sind keine feinen Stufen an den Einschlüssen zu erkennen. Die Matrix hingegen weist Löcher auf. Hier könnte es sich um thermisches Ätzen handeln. Allerdings wurde dies nicht für das eisenreiche 3-1 Komposit gefunden, dessen Matrix chemisch identisch ist. Deswegen ist ein Einfluss der Diffusionsprozesse zur Bildung der homogenen Einschlüsse auf die Morphologie wahrscheinlicher.

Das manganreiche System weist völlig andere Morphologien auf. Es bilden sich ebenfalls zweiphasige Einschlüsse aus Spinell und Wüstit, die bei hohen Depositionstemperaturen auf der Matrix liegen und nur bei tiefen Temperaturen eingebettet sind. Der Temperaturunterschied beträgt aber nur 70 K. Bei niedrigerer Depositionstemperatur scheint sich also ein kinetisch gehemmter 3-1 Komposit zu bilden. Es ist davon auszugehen, dass ebenso wie in den übrigen Kombinationen in der Frühphase der Deposition Keime gebildet werden, die jeweils selbstständig wachsen. Damit es zu einer „Umschichtung“ der Einschlüsse in vertikaler Richtung kommt, müssen also starke treibende Kräfte für eine Diffusion auftreten. Diese können prinzipiell drei Ursachen haben.

1. Die generelle Minimierung der Grenzfläche.
2. Die Ersetzung einer hochenergetischen Grenzfläche durch eine mit niedriger Oberflächenenergie.
3. Eine Reduktion der Spannungen durch Ausbildung von Oberflächentopologien [160].

Aufgrund der komplexen chemischen Zusammensetzungen der manganhaltigen Spinell- und Wüstit-Phasen konnte in Abschnitt 6.1.2 keine Fehlpassung angegeben werden. Es ist aber davon auszugehen, dass ähnlich wie in den anderen Spinellen große Fehlpassungen und die Bildung von Fehlpassungsversetzungen zu berücksichtigen sind. Auch deutet die eher runde Form der eingebetteten Einschlüsse und die bevorzugte  $\{111\}$ -Orientierung der Oberflächenausscheidungen (siehe Abbildung 5.23) auf inkohärente Grenzflächen hin, die man eher im Sinne von Korngrenzen beschreiben sollte. Zudem liegt im manganreichen System eine starke Tendenz zur Mischkristallbildung vor (Eisen und Mangan treten in allen drei Phasen auf), so dass man keine großen chemischen Beiträge zur Grenzflächenenergie erwartet.

Zunächst stellt die Vergrößerung von eingebetteten Partikeln oder Oberflächenausscheidungen einen effektiven Weg dar, Grenzflächenbeiträge wie Korngrenzenenergien zu minimieren. Es ist aber bemerkenswert, dass Langzeitauslagerungen eher zu einer Verkleinerung der Oberflächenausscheidung führen (siehe Abbildung 5.24). Zudem haben die manganreichen Ausscheidungen die Form eines Pyramidenstumpfes, dessen große Grundfläche auf dem Perowskit aufliegt.

Letztendlich lässt sich ohne detaillierte Kenntnisse der Grenzflächenenergie nicht feststellen, ob chemische oder strukturelle Beiträge der Grenzfläche oder die von ihnen hervorgerufenen mechanischen Spannungen die Topologie bestimmen. In den epitaktischen eisen- und kobaltreichen Systemen scheinen eher die Spannungen, insbesondere infolge von Phasenumwandlungen, zu dominieren. Da Grenzflächen und Spannungsbeiträge in 3-1 Kompositen vergleichbar groß werden können, sind aber auch Mischfälle denkbar. So könnte im manganreichen System die Bildung von Oberflächenausscheidungen durch die Ersetzung von Korngrenzen durch Oberflächenenergien und eine Spannungsreduktion getrieben werden.





## 7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Frage nachgegangen, welche Mechanismen die chemische und topologische Stabilität von 3-1 Kompositen bestimmen. Um die thermodynamischen und kinetischen Zwangsbedingungen bei der Kodeposition von zwei Materialien zu umgehen, wurde ein künstliches Zweiphasenkomposit hergestellt, welches aber aufgrund der lithografischen Randbedingungen auch in seiner Qualität eingeschränkt ist. Es ergeben sich Rauigkeiten, welche eine definierte Herstellung erschweren.

Bezüglich der Herstellung von selbstorganisiert entmischenden 3-1 Kompositen wurden kodeponierte Kombinationen aus dem Spinell Kobaltferrit und verschiedenen dotierten Perowskiten (Manganat, Kobaltat, Ferrat) untersucht. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf Schichten mit Dicken unterhalb von 100 nm, einen Bereich, in dem die Keimbildungsphase zwar abgeschlossen, der Übergang zum Säulenwachstum aber noch nicht erfolgt ist.

Dabei erwies sich das System Kobaltferrit-Ferrat als Standardbeispiel für stabile 3-1 Komposite. In diesem System tritt kein Austausch von Kobalt und Eisen zwischen Perowskit und Spinell auf. So sollte es in diesem System möglich sein, durch *A*-Platz-Besetzung und das *Co/Fe*-Verhältnis im Spinell ein dotiertes 3-1 Komposit herzustellen. Die Einschlüsse zeigen die thermodynamische Gleichgewichtsform. Das Komposit ist vollständig heteroepitaktisch, die Grenzflächen weisen allerdings Fehlpassungs-Versetzungen auf. Weiterhin ist dieses Komposit topologisch stabil, die Partikelverteilung ändert sich nicht mehr bei Langzeitauslagerung.

Eine nominelle Einwaage aus Kobaltferrit und Kobaltat ist ein Beispiel für ein System, in dem die stabilen Phasen nach der Deposition nicht die thermodynamisch stabilen Phasen bei Normaldruck sind. Bereits für freie Kobaltat-Dünnschichten wurde ein enges Depositionsfenster gefunden, der Perowskit neigt zur Bildung von anderen Strukturen wie Wüstit und Ruddlesden-Popper-Phasen. Besonders in der

Kombination mit Kobaltferrit ist das Kobaltat instabil, es bildet sich ein Ferrat-Perowskit mit zweiphasigen Einschlüssen aus Spinell und Wüstit. Die mechanischen Spannungen in diesem System ändern sich mit den Phasenumwandlungen, welche das System durch Langzeitauslagerungen erfährt. Die stabile Konfiguration ist nun eine Kombination aus einem kobaltreichen Spinell und Ferrat. Es ist also nicht möglich, ein 3-1 Kobaltferrit-Kobaltat-Komposit durch Kodeposition herzustellen.

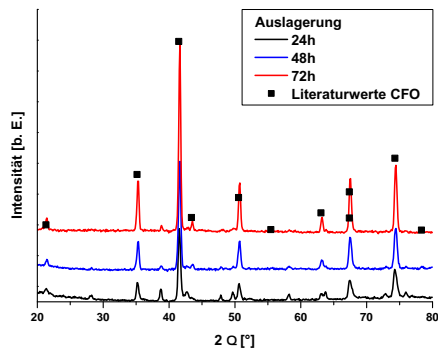
Im manganreichen System bestimmt nicht nur der Perowskit die Phasenbildung. Hier ist die Bildung von manganreichen Wüstit- und Spinell-Einschlüssen bevorzugt, die bei hohen Depositionstemperaturen als Oberflächenausscheidungen auf der Perowskit  $(La, Sr)(Fe, Mn)O_3$ -Mischkristallmatrix aufliegen, ohne dass die typische (001)-Epitaxiebeziehung zwischen Spinell und Perowskit vorliegt. Bei tieferen Depositionstemperaturen ist die Bildung von Oberflächenausscheidungen kinetisch gehemmt, die dann eingebetteten kleinen Einschlüsse weisen Anzeichen für inkohärente Grenzflächen auf.

Die Auswahl der Materialien für die kontrollierte Herstellung von Zweiphasennanokompositen ist durch die ähnlichen Standardbildungsenthalpien der beteiligten Materialien stark eingeschränkt. Je nach Zusammensetzung kann eine Komponente die Ausbildung von Mischphasen treiben, wobei die zweite Komponente für die Balance der sich ergebenden Nichtstöchiometrie im Sinne eines mehrkomponentigen Phasendiagrammes sorgt. Diese Einschränkung ermöglicht aber auch neue Möglichkeiten für das Design von Nanokompositen. Im Falle der kobaltreichen Einwaage wurde dies am Einbau von sowohl Kobaltwüstit- als auch Kobaltspinell-Einschlüssen sichtbar. Die Topologie des Nanokomposits kann sich durch Mischung und Fremdphasenbildung von eingebetteten Einschlüssen zu Oberflächenausscheidungen ändern. Diese Effekte sind stark von der Depositionstemperatur und/oder Temperaturbehandlung abhängig. Mechanische Spannungen und Grenzflächenenergien sind sehr wahrscheinlich die Gründe für die topologische Instabilität oder auch Stabilität der Nanokomposite. Dies wird besonders in dem manganreichen System deutlich, in dem Langzeitauslagerungen sogar zu einer Reduktion der Partikelgröße führen können.

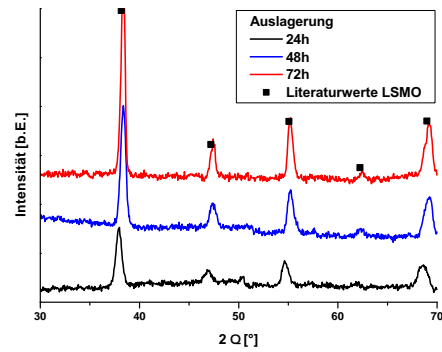
# A. Herstellung der Oxide und der Sputtertargets

In diesem Abschnitt wird die Herstellungsrezeptur der Targets für die Sputterdeposition beschrieben. Es wurden Kobaltferrit sowie verschiedene Strontium-dotierte Lanthan-Perowskite verwendet (siehe Abschnitt 2.3).

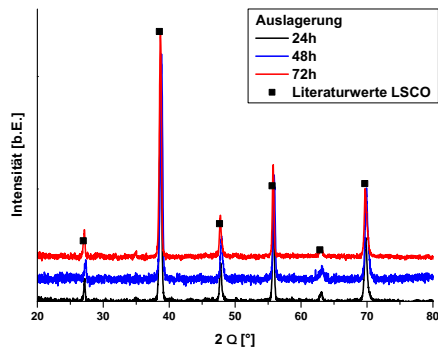
Ausgangsmaterialien für die Perowskit-Pulver-Herstellung waren pulverförmiges  $La_2O_3$ ,  $SrCaO_3$ ,  $Mn_2O_3$  und  $Co_3O_4$  und  $Fe_2O_3$  (Korngröße  $\lesssim 10 \mu m$ ). Die Pulver wurden in einer Handschuhbox in einer Argon-Atmosphäre eine Stunde bei  $110^\circ C$  ausgelagert, um das vor allem am Karbonat angelagerte Kristallwasser auszukochen. Die für die gewünschte Zusammensetzung nötigen Mengen der Pulver wurde nach Austausch der Argon-Atmosphäre *in situ* mit einer Genauigkeit von 0,1 mg abgewogen. Bei einer Gesamtmasse des Targets von etwa 50 g ist ersichtlich, dass die bei der anschließenden Abfüllung der abgewogenen Pulver in die Behälter der Kugelmühle auftretenden Verluste von geringen Pulvermengen zu keiner kritischen Verfälschung der Zusammensetzung führen, welche abschließend mittels energie-dispersiver Röntgenanalyse (EDX) überprüft wurde. Die Mahlbehälter der Kugelmühle waren mit Teflon ausgekleidet, die Mahlkugeln bestanden aus Edelstahl. Die Pulver wurden 30 min in einer Kugelmühle vermengt. Die Pulvermischungen wurden drei Mal jeweils 24 Stunden bei  $1000^\circ C$  an Luft ausgelagert und anschließend erneut gemahlen. Die im Ofen erfolgte Festkörperreaktion kann anhand von Röntgendiffraktometrie-messungen verfolgt werden (Abbildung A.1). Hier ist zu sehen, dass die Beugungsreflexe der Edukte mit ansteigender Auslagerung an Intensität abnehmen, wohingegen die Intensität der Produkt-Reflexe zunimmt.



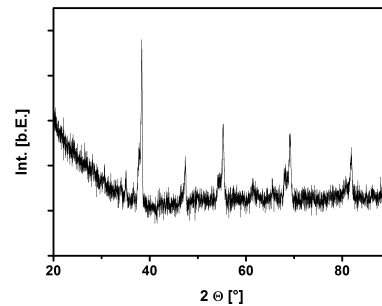
(a) Kobaltferrit.



(b) Manganat.



(c) Kobaltat.



(d) Ferrat.

**Abbildung A.1.:** Röntgendiffraktogramme der Target-Pulver. Mit zunehmender Auslagerung erhält man eine Intensitätszunahme der Produktreflexe, wohingegen die der Edukte verschwinden. Die Kurven sind der Übersicht halber intensivitätsverschoben. Das Pulver für das Mischtarget zeigt nach der Temperaturbehandlung die Reflexe der Edukte und keine Fremdphasen.

Die fertigen Pulver wurden in einem Edelstahl-Hohlzylinder (Durchmesser zwei Zoll) mit Ethanol vermischt, um eine homogene Dichte des Targetmaterials zu erhalten. Der Zylinder diente als Führung für einen Presskolben, über den die Pulver mit einem Druck von  $1 \text{ t/cm}^2$  zu flachen Scheiben der Höhe von etwa 4 mm gepresst wurden. Die Presslinge wurden anschließend 24 Stunden bei  $1000 \text{ °C}$  gesintert. Um ein Auseinanderplatzen der Targets zu verhindern, wurden die Targets langsam aufgeheizt und abgekühlt: In sechs Stunden wurden die Targets von Raumtemperatur auf  $500 \text{ °C}$  geheizt, dort sechs Stunden gehalten, in sechs Stunden auf  $750 \text{ °C}$  gebracht, erneut sechs Stunden gehalten, um anschließend in sechs

---

Stunden auf 1000 °C geheizt zu werden. Bei dieser Temperatur wurde das Target 24 Stunden gehalten, um die Festkörperreaktion zu erhalten. Beim abschließenden Abkühlen im Ofen wurden sechsstündige Haltephasen bei 750 °C und 500 °C eingebracht. Die fertigen Targets wurden mit einem Zweikomponentenkleber auf Kupfer-Haltern befestigt, um guten thermischen Kontakt zur Kühlung während der Deposition zu gewährleisten.

Aus den Röntgenmessungen lassen sich die in Tabelle A.1 aufgeführten Gitterkonstanten für die Pulver erhalten. Die Literaturwerten sind ebenfalls angegeben.

Material	$a$ [Å]	Literaturwert
Kobaltferrit	8,379	8,391 [48]
Lanthan-Strontium-Manganat	3,872	3,872 [19]
Lanthan-Strontium-Ferrat	3,864	3,899 [57]
Lanthan-Strontium-Kobaltat	3,835	3,846 [58]

**Tabelle A.1.:** Gitterkonstanten der hergestellten Pulver.



## B. Bachelor-Arbeit B. Jasper

Im Rahmen der Bachelor-Arbeit von Bruno Jasper, deren Betreuung ebenfalls Teil dieser Arbeit war, wurde ebenfalls die Entmischung von kodeponierten Nanokompositmaterialien untersucht [31]. Ziel dieser Arbeit war unter anderem, die Entmischung des in der Literatur bekannten Systems Kobaltferrit-Bariumtitanat [13, 17] nachzuvollziehen. Anhand eines weiteren Systems sollte die Frage nach der Entmischung von Systemen mit gleicher Raumgruppe untersucht werden, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden. Dafür wurde die bisher nicht untersuchte Kombination aus Bariumtitanat und dem ebenfalls als Perowskit vorliegenden Praseodym-Kobaltat ( $PrCoO_3$ ) untersucht. Barium ist hier zwei- und Titan vierwertig, wohingegen in der Kobalt-Verbindung sowohl das Praseodym als auch das Kobalt dreifach positiv im Kristallgitter vorliegen. Es wurden zwei Substrate mit unterschiedlicher Kristallstruktur verwendet, um den Einfluss auf die Phasenbildung (siehe Abschnitt 2.5) zu beobachten. Laut den Überlegungen zur Winterbottom-Konstruktion sollte das Wachstum des Nanokomposits bei identischer Substratorientierung von der Gitterkonstante des Substrates unbeeinflusst sein.

### B.1. Targetherstellung

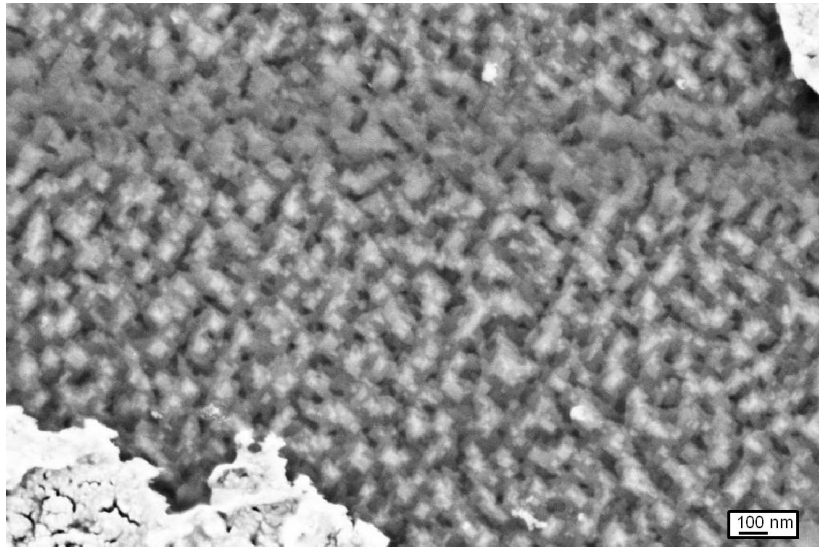
Die Targets für die Sputterdeposition wurden aus hochreinen Pulvern im Massenverhältnis 1:1 hergestellt. Für das Kobaltferrit- und Bariumtitanat-Target wurden fertige Pulver verwendet, das Praseodym-Kobaltat für das Perowskit-Mischtarget wurde aus  $CoO$  und  $Pr_6O_{11}$  mittels einer Festkörperreaktion hergestellt und anschließend mit dem Bariumtitanat zu einem Target geformt. Dieser Prozess ist in Anhang A beschrieben. Dabei war eine nicht vollständige Reaktion der Edukte des Kobaltates auszumachen, selbst nach insgesamt 100 h bei 1000 °C an Luft im

Ofen waren noch  $CoO$  und  $Pr_6O_{11}$  mittels Röntgendiffraktometrie zu finden. Das kobaltferrithaltige Target war chemisch sehr stabil, Röntgendiffraktogramme einer nicht gepressten Pulvermischung zeigte keine Fremdphasenentwicklung bei identischer Temperaturbehandlung. Beim kobaltathaltigen Target ergab sich zusätzlich zur nicht vollständigen Phasenumwandlung des Kobaltats eine mechanische Instabilität: Bei einer verwendeten abschließenden Auslagerungstemperatur von  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  zerbrach das Target. Bei Rampen von jeweils 24 h für den Aufheiz- und den Abkühlprozess und einer höheren Endtemperatur von  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  war das Target stabil. Die parallel behandelte Pulvermischung weist nur die Reflexe der beiden Perowskite auf.

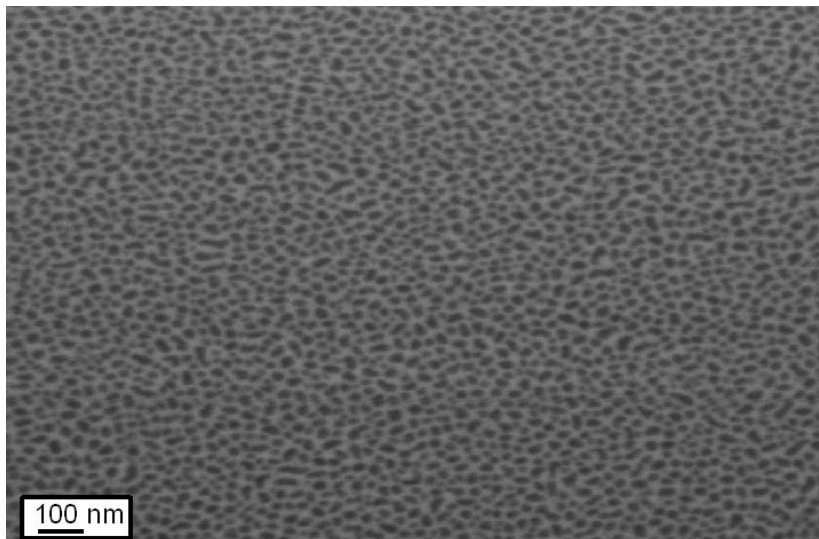
## B.2. Spinell-Perowskit

Analog zu den Arbeiten von Zheng *et al.* [13] sowie Dix *et al.* [15], welche das selbe Materialgemisch mittels gepulster Laser-Deposition und Sputter-Deposition erhielten, konnten aus dem Mischtarget bei einer Substrattemperatur von etwa  $780\text{ }^\circ\text{C}$  auf beiden Substraten Zweiphasen-Nanokomposite hergestellt werden. REM-Aufnahmen der Schichten zeigen entmischte Dünnschichten, wobei die Untersuchung der Nahordnung einen mittleren Abstand von ca. 20 nm der Kobaltferrit-Einschlüsse in der Bariumtitanat-Matrix ergab (siehe Abbildung B.1). Bemerkenswert ist die unterschiedliche Form der Einschlüsse: Auf Strontiumtitanat sind sie rund, auf Magnesiumoxid besitzen sie einen quaderförmigen Querschnitt. Aus der Röntgenauswertung folgt (001)-texturiertes Wachstum für beide Phasen (Abbildung B.2(b)). Abbildung B.3(b) zeigt TEM-Aufnahmen einer Querschnittslamelle aus einer Kompositschicht auf Strontiumtitanat, die am *Brookhaven National Lab* entstanden sind. Es sind die Reflexe der drei beteiligten Phasen zu sehen, daraus folgt heteroepitaktisches Wachstum der Phasen sowohl auf dem Substrat als auch zueinander.



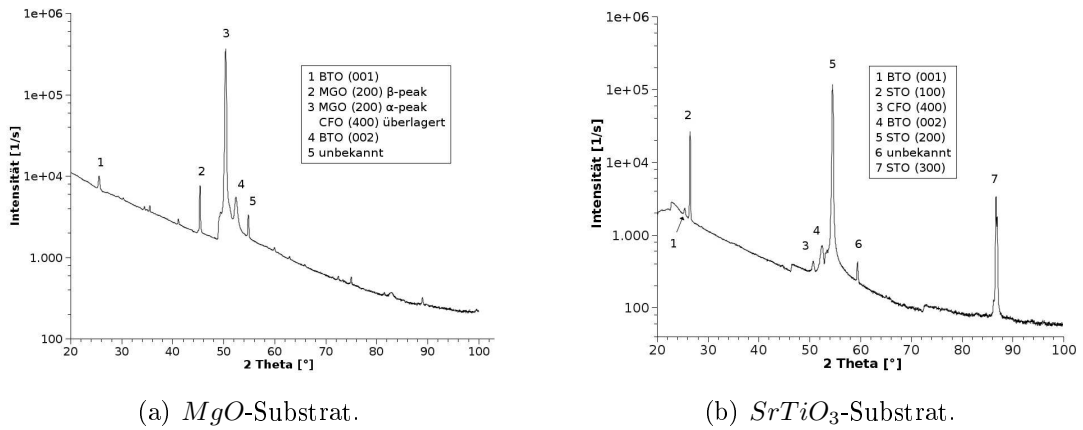


(a)  $MgO$ -Substrat.

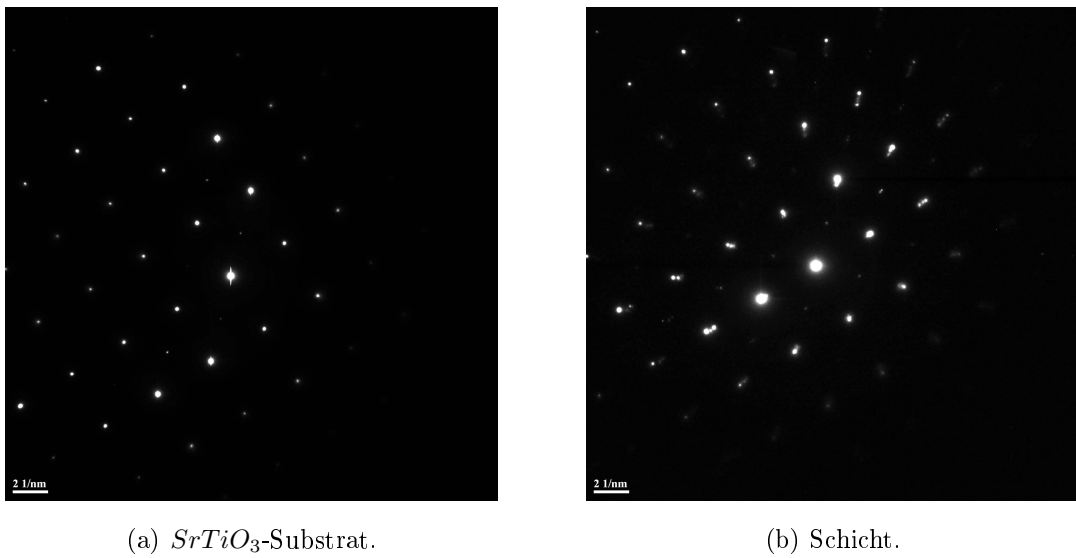


(b)  $SrTiO_3$ -Substrat.

**Abbildung B.1.:** REM-Aufnahmen der Nanokomposite aus Kobaltferrit-Einschlüssen in Bariumtitanat auf Magnesiumoxid und Strontiumtitanat. Mit freundlicher Genehmigung von B. Jasper.



**Abbildung B.2.:** Röntgendiffraktogramme der Nanokomposite aus Kobaltferrit-Einschlüssen in Bariumtitanat auf Magnesiumoxid und Strontiumtitanat. Mit freundlicher Genehmigung von B. Jasper.

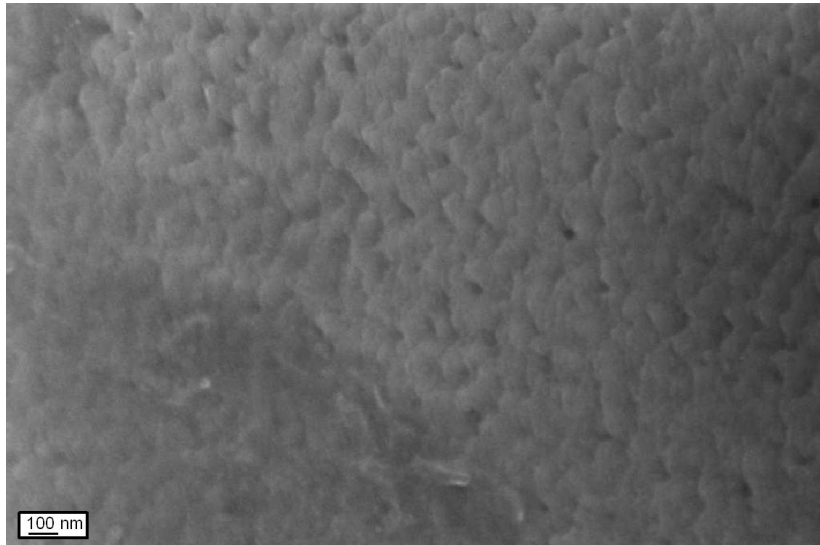


**Abbildung B.3.:** Beugungsbilder des Nanokomposits aus Kobaltferrit-Einschlüssen in Bariumtitanat auf Magnesiumoxid und Strontiumtitanat. Mit freundlicher Genehmigung von B. Jasper.

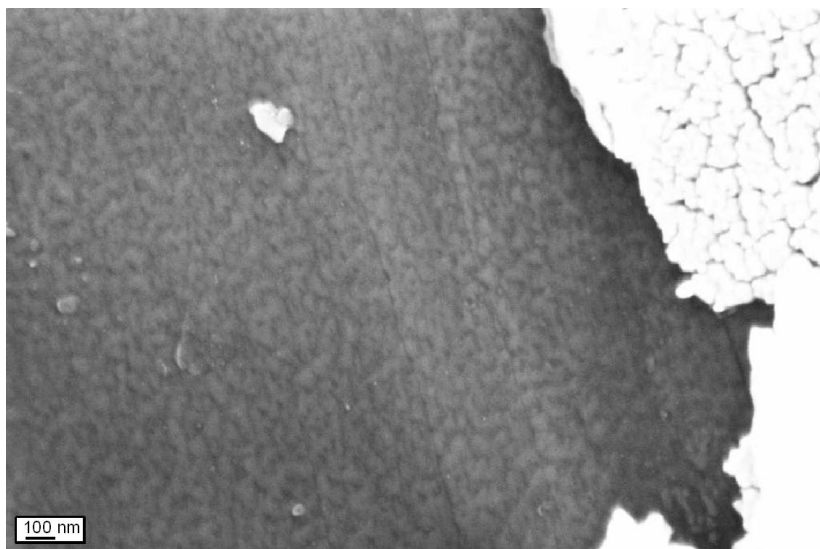
### B.3. Perowskit-Perowskit

Herstellung und Analyse der Dünnschichten aus dem Kobaltat-Titanat-Target erfolgten analog zum oben beschriebenen System. REM-Aufnahmen der Probenoberflächen (siehe Abbildung B.4) ergaben zwar eine gewisse Rauigkeit, die auf Wachstumsinseln schließen lässt; es konnte aber keine Phasenseparation wie beispielsweise in der Kombination aus Bariumtitanat und Strontiumtitanat [89] gezeigt werden. Die Strukturanalyse der Schichten mittels Röntgendiffraktometrie (siehe Abbildung B.5) ergab texturiertes Wachstum von Bariumtitanat, die zweite Perowkitphase, welche nominell eine deutlich andere Gitterstruktur hätte, konnte jedoch nicht indiziert werden. Einige Reflexe können Kobalt-Oxiden zugeordnet werden, Praseodymverbindungen wurden hingegen nicht detektiert. Schichten aus reinem Praseodymkobaltat auf Strontiumtitanat konnten von S. Wiedigen mit derselben Depositionsmethode erhalten werden [162], das Material ist also thermodynamisch stabil.

Dieses Wachstum wurde in der Arbeit wie folgt gedeutet: Da sich die Farbe des Targets nach der Auslagerung mit langsamen Rampen bei hohen Temperaturen veränderte und die Oberfläche zusätzlich Anzeichen einer Schmelze zeigte, könnte es zu einer Kobalt-Anreicherung an der Targetoberfläche gekommen sein. Als alternativer Lösungsansatz wurde eine Kornvergrößerung durch den Schmelzvorang und eine dadurch erfolgende mögliche Änderung der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche angeführt. Beide Theorien wurden aber in der Bachelorarbeit nicht weiter verfolgt. Das Target wurde anschließend mittels EDX untersucht, es wurde dabei keine Abweichung der Stöchiometrie ( $Co : Pr = 1 : 1$ ) gefunden.

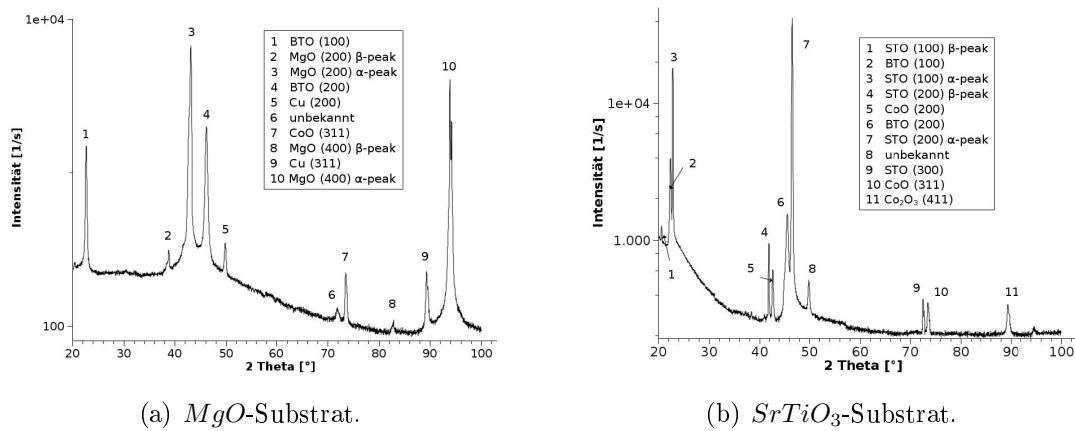


(a)  $MgO$ -Substrat.



(b)  $SrTiO_3$ -Substrat.

**Abbildung B.4.:** REM-Aufnahmen der aus dem Kobaltat-Titanat deponierten 3-1 Komposite auf verschiedenen Substraten.



**Abbildung B.5.:** Röntgendiffraktogramme der aus dem Kobaltat-Titanat deponierten 3-1 Komposite verschiedenen Substraten.

## B.4. Fazit

Diese Bachelorarbeit führte Grund legende Untersuchungen von entmischenden Zweiphasenmaterialien in der Arbeitsgruppe Jooß durch. Ein Beispiel aus der Literatur wurde erfolgreich reproduziert, darauf aufbauend wurde ein weiteres Beispiel untersucht. Anhand dieses Beispiels sollte untersucht werden, ob es zu einer Mischung der unterschiedlich geladenen Ionen zu einem *A*- und *B*-Platz-dotierten System kommt oder ob es sich bei der gewählten Kombination um ein entmischendes System handelt. Aufgrund der Unsicherheit betreffs des Targets und der chemischen Zusammensetzung der Schichten konnte nicht klar ausgesagt werden, ob bereits kein Praseodym übertragen wurde oder ob eine nicht detektierte Praseodym-Fremdphase auf dem Substrat entstanden ist.

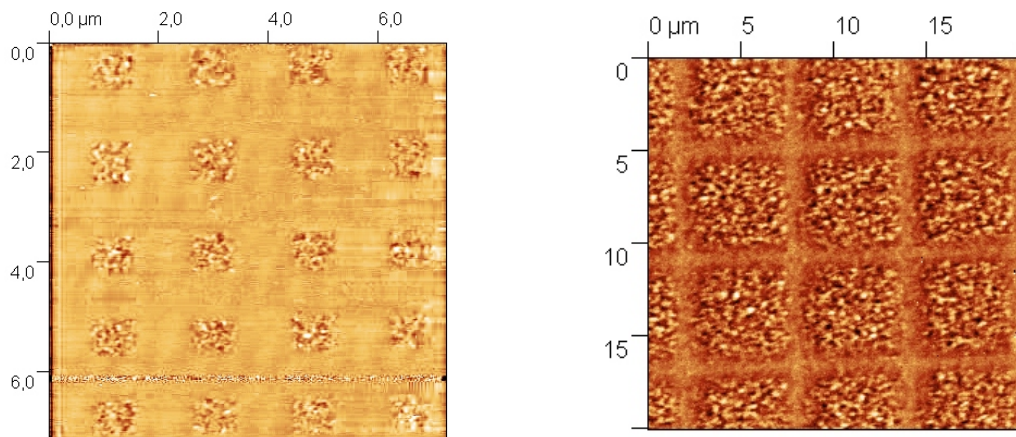


# C. Kopplungseffekte in künstlich strukturierten 3-1 Kompositmaterialien

In diesem Kapitel werden die physikalischen Eigenschaften der künstlichen 3-1 Komposite vorgestellt und diskutiert. Die strukturellen Eigenschaften wurden in Abschnitt 5.2 präsentiert. Dabei wurden Kobaltferritfilme mittels eines Ätzprozesses in Quader mit Kantenlängen im Mikrometerbereich strukturiert, welche bei Raumtemperatur mit einem Manganatfilm umgeben wurden. Dieser wurde nach einem Ablöseprozess in Natronlauge durch einen zweistündigen Auslagerungsprozess bei 800 °C rekristallisiert. Im ersten Abschnitt werden die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten vorgestellt. In Abbildung 5.29 findet sich eine Skizze der hergestellten Probe.

## C.1. Eigenschaften der Komponenten

Die Aufnahmen in Abbildung C.1 zeigen den magnetischen Kontrast der Domänen der unmagnetisierten strukturierten Kobaltferrit-Filme. Die Domänengröße beträgt etwa 100-200 nm. Die Kantenrauigkeit der Strukturen wird durch die bei hohen Temperaturen erhaltene raue Oberfläche des Kobaltferrits beeinflusst, welche durch den Ätzprozess auf die Morphologie der Strukturen weiter gegeben wird.

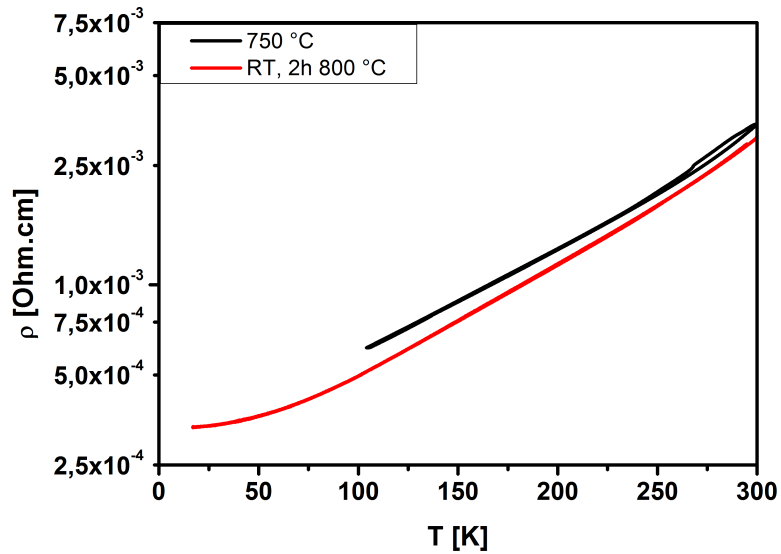

 (a) Kantenlänge und Abstand 1  $\mu\text{m}$ .

 (b) Kantenlänge 5  $\mu\text{m}$ , Abstand 1  $\mu\text{m}$ .

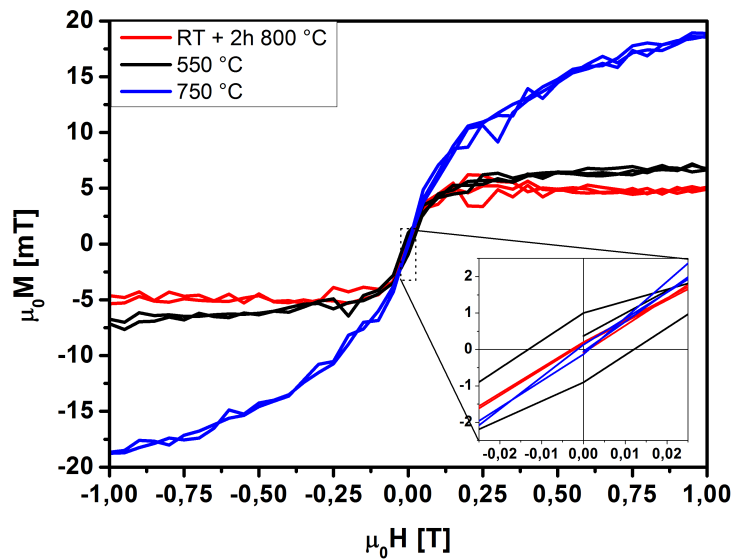
**Abbildung C.1.:** MFM-Aufnahmen von unmagnetisierten Kobaltferrit-Strukturen. Bei den kleinen Strukturen ist die durch die Morphologie des bei hohen Temperaturen hergestellten Kobaltferritfilmes aufgeprägte Kantenrauigkeit zu erkennen.

Die interessierenden physikalischen Eigenschaften der Manganat-Schicht sind ihre elektrische Leitfähigkeit und das magnetische Verhalten. Abbildung C.2(a) zeigt das temperaturabhängige Widerstandsverhalten sowohl eines rekristallisierten Films als auch das eines bei hohen Temperaturen abgeschiedenen epitaktisch gewachsenen Films. Die Werte wurden mittels Vierpunktmessungen erhalten. Abbildung C.2(b) zeigt Magnetisierungskurven in Abhängigkeit eines senkrecht zur Probenoberfläche angelegten Magnetfeldes. Zum Vergleich sind Messdaten von zwei Filmen eingetragen, die bei hohen Substrattemperaturen abgeschieden wurden. Es ergeben sich eine Sättigungsmagnetisierung  $\mu_0 M_S$  von 5 mT und eine Koerzitivität  $H_C$  von ca. 23 Oe (Ausschnitt) für den rekristallisierten Film. Die niedrige Sättigungsmagnetisierung kann von der feinkörnigen Struktur der Probe herrühren, die in Abbildung 5.32 gezeigt ist. Ein bei 550  $^{\circ}\text{C}$  abgeschiedener Film, der ebenso feinkristallin ist, besitzt denselben Wert für  $M_S$ . Allerdings ist hier ein leichtes  $M_R$  senkrecht zur Filmebene zu erkennen, welches bei dem rekristallisierten Film verschwindend gering ist. Höhere Depositionstemperaturen liefern zwar eine höhere Sättigungsmagnetisierung, aber auch dieser Film besitzt keine Remanenz senkrecht zur Filmebene. Es gibt dennoch keinen Unterschied in den physikalischen Größen zwischen einem bei hohen Temperaturen abgeschiedenen Film und einem rekristallisierten Film.





(a) Spezifischer elektrischer Widerstand, bestimmt mittels Vierpunktmessungen. Zum Vergleich mit rekristallisiertem Manganat ist der Widerstandsverlauf eines bei hohen Temperaturen abgeschiedenen Filmes eingetragen.



(b) Magnetisierungskurven von Manganatfilmen. Verglichen sind zwei bei hohen Temperaturen abgeschiedene und ein rekristallisierter Film. Das angelegte Feld und die gemessene Magnetisierungsrichtung liegen senkrecht zur Filmebene.

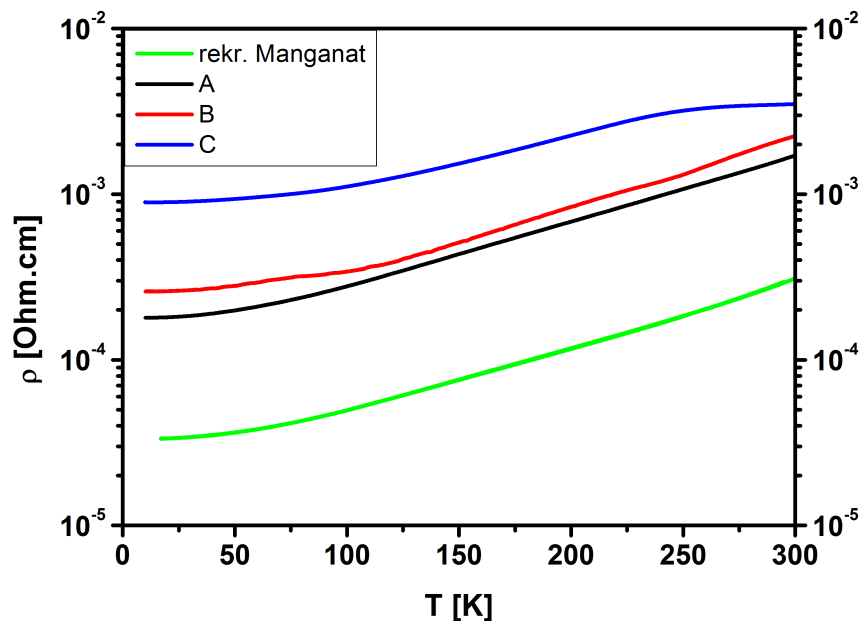
**Abbildung C.2.:** Physikalische Eigenschaften von bei Raumtemperatur abgeschiedenen und rekristallisierten Manganatfilmen.

## C.2. Strukturierte Zweiphasensysteme

Es werden im Folgenden verschiedene Proben (A, B, C) diskutiert, die denselben Strukturierungsprozess durchliefen, aber unterschiedliche Geometrien der Einschlüsse in der umgebenden Matrix besitzen. Die Abgriffe zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes der Manganat-Stege und der Kompositbereiche waren bei allen Filmen gleich angeordnet und dimensioniert, dennoch unterscheiden sich die physikalischen Eigenschaften der nominell identisch hergestellten Filme aufgrund des komplexen Herstellungsprozesses.

### C.2.1. Qualität der Manganat-Stege

Als Qualitätsmerkmal dient das temperaturabhängige Widerstandsverhalten eines Manganat-Steges ohne eingebettete Kobaltferrit-Elemente (Abbildung C.3), welches durch Vierpunktmessungen unter Abkühlung erhalten wurde.



**Abbildung C.3.:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen Widerstände der Manganat-Stege auf den strukturierten Proben. Zum Vergleich ist der spezifische Widerstand eines rekristallisierten Manganat-Steges auf einem nicht geätzten Substrat eingetragen.

Die Manganat-Stege der Proben besitzen wie ein metallisches Widerstandsverhalten wie ein rekristallisierter Manganat-Steg, weisen jedoch einen um etwa eine Größenordnung erhöhten Betrag des Widerstandes auf. Probe C zeigt zusätzlich zum höchsten Betrag des spezifischen Widerstandes eine Verschiebung der Metall-Isolator-Übergangstemperatur bei etwa 290 K. Bei der durch den gewählten Auftragswinkel erhaltenen chemischen Zusammensetzung sollte diese 371 K betragen [19]. Verschiebungen können von verschiedenen Störungen herrühren. Betrachtet man das Phasendiagramm von Urushibara *et al.*, so müsste eine Strontium-Dotierung von 0,2 anstelle von 0,4 vorliegen [19]. Dies ist aufgrund der gleich gehaltenen Depositionswinkel nicht zu erwarten. Eine Verarmung des Targets kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da nachfolgend hergestellte Manganat-Filme diese Abweichung nicht aufwiesen. Ein anderer Grund könnte die Rauigkeit des Substrates sein, welches durch den Ätzprozess die Morphologie des Kobaltferrit-Films angenommen hat. Eine noch stärkere Verringerung der kritischen Temperatur und einen starken Anstieg des Widerstandes fand sich für einen Film, bei dessen Herstellung gezielt auf den Sauerstoffhintergrunddruck verzichtet wurde. Dies spricht für schon bei der Herstellung eingebaute Defekte durch den fehlenden Sauerstoff, die auch bei der späteren Auslagerung trotz der dabei herrschenden hohen Temperaturen nicht völlig ausgeheilt werden konnten.

Die spezifischen Widerstände der Manganat-Stege sind in Tabelle C.1 zusammengetragen. Die Streuung spricht für die hohe Anfälligkeit für Störungen in diesem Perowskit. In der globalen Röntgenmessung erhält man zwar die Texturierung der rekristallisierten Schicht, im Mikroskopischen ist aber eine Fülle von Einflüssen bekannt, die sich auf den elektrischen Widerstand ausüben können. Angesprochen wurde die Rauigkeit, welche sich neben der Schichtdicke leicht von Film zu Film unterscheiden könnte. Im korrelierten Elektronensystem des dotierten Mangana-tes können auch subtilere Effekte eine Rolle spielen wie Spannungen, welche sich auf die Verkippung der Oktaeder ausüben, oder Sauerstoffleerstellen, welche ebenfalls zu einer lokalen Änderung des Gitters führen. Es muss also davon ausgegangen werden, dass hier keine „perfekten“ Manganat-Filme durch Rekristallisation erhalten wurden. Alle Filme, die auf die geätzten Substrate bei Raumtemperatur aufgetragen und nachträglich ausgelagert wurden, besitzen einen deutlich höheren spezifischen Raumtemperaturwiderstand als der auf einem glatten Substrat aufgetragene und rekristallisierte Film (siehe Tabelle C.1).

Probe	$\rho(300\text{ K}) [10^{-4} \Omega\text{cm}]$
A	17,153
B	22,469
C	35,051
rekristallisiertes Manganat	3,107

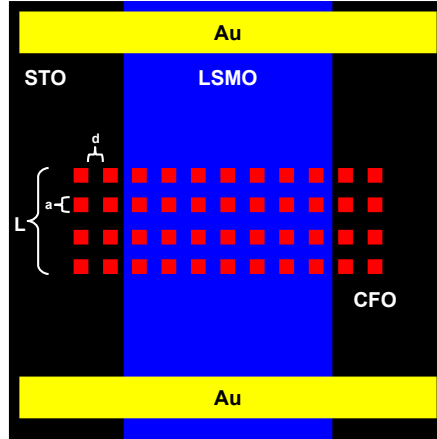
**Tabelle C.1.:** Spezifische Widerstände der Manganat-Bereiche bei 300 K.

### C.2.2. Eingebettete Bereiche

Tabelle C.2 gibt einen Überblick über die Geometrie der eingebetteten Bereiche, welche anhand der Skizze in Abbildung C.4 verdeutlicht wird.

Probe	Maße [ $\mu\text{m}$ ]		
	Größe $a$	Abstand $d$	Bereichslänge $L$
A	1,1	0,9	300
B	5,1	0,6	300
C	5,3	0,7	1000

**Tabelle C.2.:** Überblick über die strukturierten Proben.



**Abbildung C.4.:** Nicht maßstabsgerechte Skizze zur Geometrie der Einbettungen. In den Manganat-Steg (blau) der Breite  $500\ \mu\text{m}$  sind Kobaltferrit-Elemente (rot) der Breite  $a$  im Abstand  $d$  eingebettet. Goldkontakte (gelb) sorgen für den elektrischen Abgriff. Die weiteren Goldkontakte zur Vierpunktmessung auf dem Manganat-Steg sind hier nicht dargestellt.

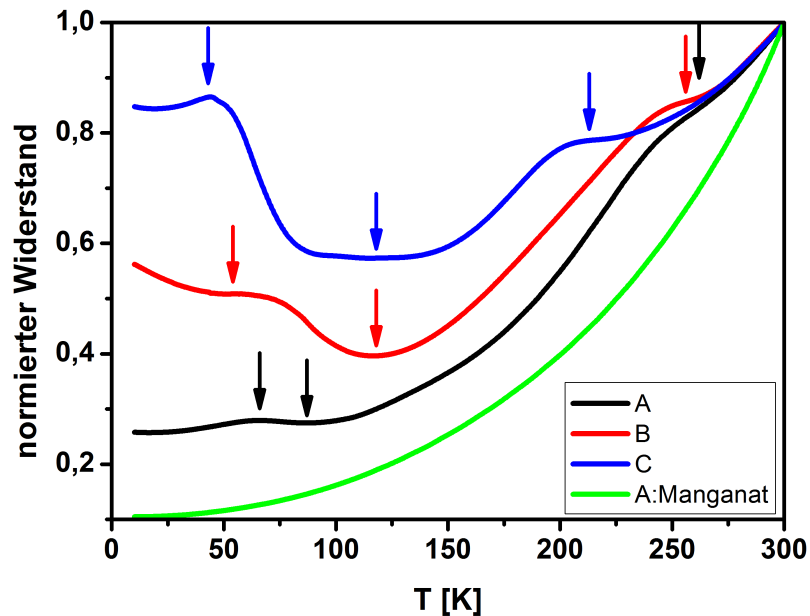
Um die gemessenen Widerstände der Proben vergleichen zu können, wird eine Art spezifischer Widerstand berechnet. Dazu wird aus dem spezifischen Widerstand des Manganat-Steges ohne Einschlüsse der Widerstand der Zuleitungen von den Rändern der Goldkontakte zu den Kompositbereichen berechnet und vom gemessenen Widerstand der Kompositbereiche, welcher den Widerstand dieser Zuleitungen beinhaltet, abgezogen. Der so berechnete Widerstand des Kompositbereiches sollte sich aus einer Reihenschaltung von  $L_{comp}/(a+d)$  Stegen, welche die Breite  $B$  und die Tiefe  $d$  besitzen, mit Parallelschaltungen von  $B/(a+d)$  Stegen der Breite  $d$  und der Länge  $a$  zusammensetzen (siehe Abbildung C.4). Es ergibt sich die Gleichung C.1 zur Berechnung des spezifischen Widerstandes der leitfähigen Manganat-Stege des Kompositbereiches. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle C.3 zusammengetragen.

$$\begin{aligned}
 R_{gesamt} &= 2 \cdot R_{Manganat} + R_{comp} \\
 R_{comp} &= \varrho_H \cdot \frac{L_{comp}}{a+d} \cdot \left[ R_{dB} + \frac{(a+d)}{B} \cdot R_{ad} \right] \\
 \Rightarrow \varrho_H &= \frac{R_{gesamt} - 2\varrho_{Manganat} \frac{B \cdot D}{L_{Manganat}}}{\frac{L_{comp}}{a+d} \cdot \left[ \frac{d}{D \cdot B} + \frac{a+d}{B} \cdot \frac{a}{D \cdot d} \right]} \quad (C.1)
 \end{aligned}$$

Probe	$\rho$ [ $10^{-4} \Omega\text{cm}$ ]
A	416,937
B	3471,491
C	4,724

**Tabelle C.3.:** Spezifische Widerstände der Kompositbereiche bei 300 K. Aus den enormen Schwankungen ist abzusehen, dass diese einfache Rechnung nicht sinnvoll ist.

Die Unterschiede zwischen den Beträgen der berechneten „spezifischen“ Widerstände sind sehr groß, so dass diese Berechnung nicht richtig oder sinnvoll scheint, zumindest für einen Vergleich der Proben untereinander nicht heranzuziehen ist. Für weitere Vergleiche der Proben untereinander werden die Widerstände daher auf ihren Betrag bei 300 K normiert, da hauptsächlich der Verlauf gegenüber der Temperatur analysiert wird. Die in Abbildung C.5 gezeigten Kurven der Proben zeigen starke Ähnlichkeiten in ihrem temperaturabhängigen Widerstandsverhalten; die freien Manganat-Stege weisen dieses Verhalten nicht auf. Zum Vergleich ist der normierte Widerstand des unstrukturierten Manganat-Bereiches von Probe A eingetragen.



**Abbildung C.5.:** Auf den Raumtemperaturwert normierter Widerstand der unmagnetisierten künstlichen Zweiphasenkomposite. Zum Vergleich ist die normierte Widerstandskurve des unstrukturierten Manganat-Bereiches von Probe A eingetragen.

Die Ähnlichkeit der vom Verlauf des freien Manganates abweichenden Widerstände lässt auf einen Effekt der Strukturierung auf die leitfähige Matrix schließen. Die Stärke der Abweichungen vom „normalen“ Verhalten wird auch durch die Qualität des Manganates (siehe Tabelle C.1) verständlich. Je geringer der spezifische Widerstand des freien Manganates, desto ähnlicher zum freien Manganat verläuft die Widerstandskurve auch im Kompositbereich. Die hier gezeigten Kurven sind an unmagnetisierten Proben aufgenommen, wobei sich die Widerstandsverläufe von senkrecht remanenten Proben kaum unterscheiden (siehe Abschnitt C.2.2). Die Markierungen in der Grafik kennzeichnen verschiedene Wendepunkte, welche in Tabelle C.4 aufgeführt sind. Das Substrat besitzt bei 105 K und 80 K strukturelle Phasenübergänge [163], die hier aber aufgrund der Streuung der Übergänge nicht als Ursache zu vermuten sind.

Probe	oberer Wendepunkt	Minimum	Maximum
A	262	87	66
B	256	118	54
C	213	116	39

**Tabelle C.4.:** Kritische Temperaturen in den Widerstandsverläufen der künstlich strukturierten Proben.

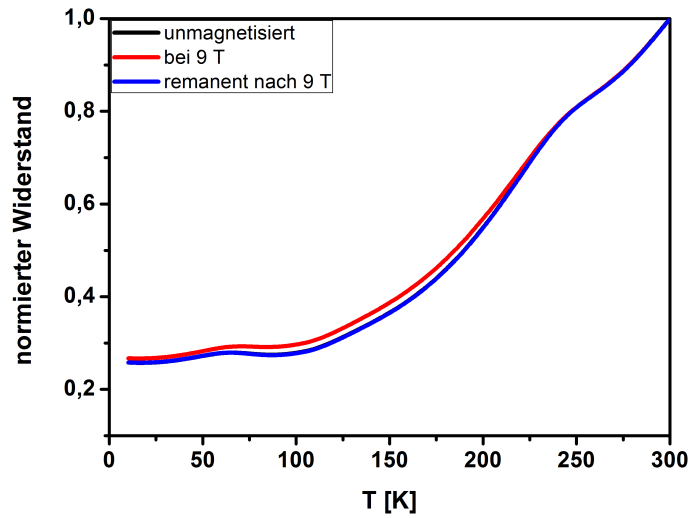
Es scheinen hier verschiedene Prozesse gegeneinander zu arbeiten, welche bei den drei Proben unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Hierfür sprechen sowohl die Verschiebung der Temperaturen, bei denen die Phänomene auftreten, als auch die Stärke der Effekte. Die beiden Wendepunkte bei höheren Temperaturen bewirken nicht das Auftreten eines Maximums, der Punkt maximaler Krümmung zwischen ihnen ist in der Tabelle angegeben. Das Minimum, welches bei Probe C verbreitert ist, ist ebenso tabelliert wie das folgende Maximum. Bei weiterer Abkühlung fällt bei den Proben A und C der Widerstand an, wohingegen er bei Probe B steigt.

Aufschluss über mögliche Ursachen dieser Effekte geben das Verhalten des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von angelegten Magnetfeldern sowie magnetische Kraftmikroskopieaufnahmen.

### Verhalten im Magnetfeld

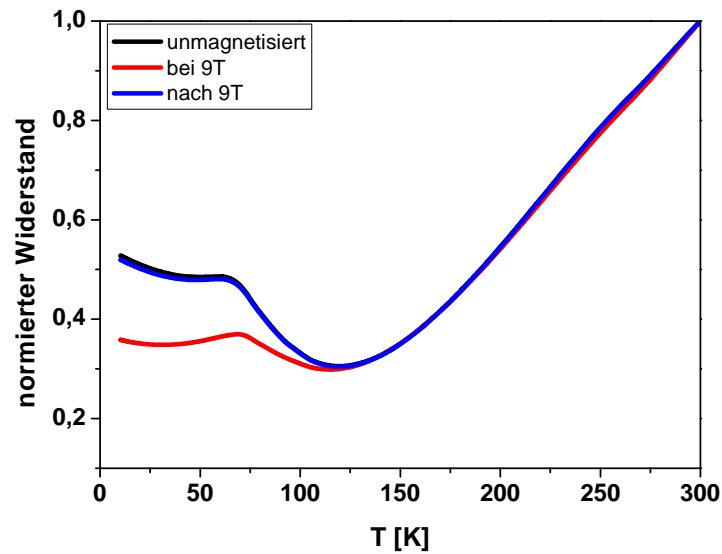
Legt man ein Magnetfeld senkrecht zur Probenoberfläche an, so nimmt im freien rekristallisierten Manganat der Widerstand wie erwartet ab, da das Material einen negativen Magnetowiderstand besitzt [19]. Die Kompositbereiche zeigen auch hier Abweichungen. In den Abbildungen C.6, C.7 und C.8 sind jeweils die normierten Widerstände der Proben in drei verschiedenen Zuständen dargestellt: unmagnetisiert, während eines senkrecht zur Probenoberfläche angelegten Feldes von 9 T und im anschließenden remanenten Zustand. Die Messungen fanden direkt hintereinander statt im Abstand von etwa zehn Minuten. Die Abkühlgeschwindigkeit lag stets bei 4 K/min. Es ergab sich kein Unterschied bei Umpolung der Feldrichtung.





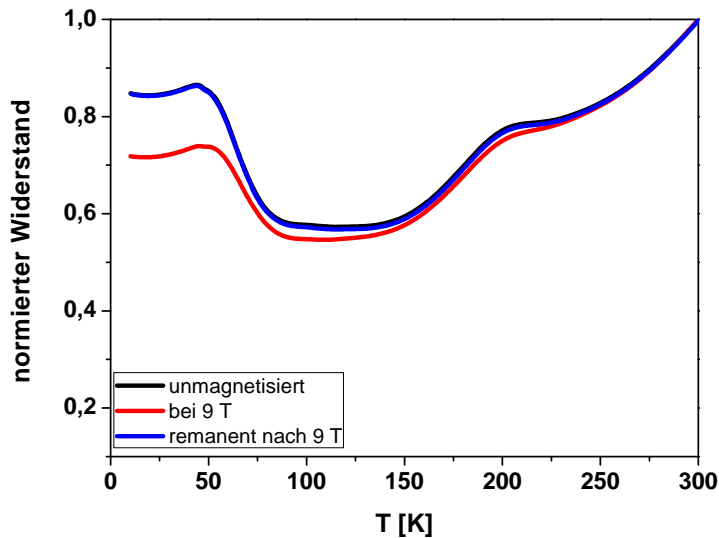
**Abbildung C.6.:** Auf den Raumtemperaturwert normierter Widerstand von Probe A in drei verschiedenen Magnetisierungszuständen: unmagnetisiert, während eines senkrecht zur Probenebene angelegten Magnetfeldes von 9 T und im remanenten Zustand, jeweils in Abhängigkeit der Temperatur.

Die Probe mit dem geringsten Unterschied zum Verlauf des freien Manganates weist auch die geringste Abweichung der normierten Widerstände in Abhängigkeit der magnetischen Geschichte auf (A). Der Widerstand des Kompositbereiches nimmt unterhalb von 230 K etwas schwächer ab, um sich dann beim Maximum wieder anzunähern. Der Magnetowiderstand ist hier also geringfügig stärker.



**Abbildung C.7.:** Auf den Raumtemperaturwert normierter Widerstand von Probe B in drei verschiedenen Magnetisierungszuständen: unmagnetisiert, während eines senkrecht zur Probenebene angelegten Magnetfeldes von 9 T und im remanenten Zustand, jeweils in Abhängigkeit der Temperatur.

Probe B zeigt im felddurchfluteten Zustand die im Vergleich zu den anderen beiden Proben schwachen Effekte mit den Wendepunkten bei hohen Temperaturen kaum noch, dafür bleibt der normierte Widerstandsverlauf bis zum Minimum bei 117 K identisch. Ab dieser Temperatur steigt der Widerstand im Magnetfeld deutlich schwächer mit abnehmender Temperatur an, die Knickpunkte werden ähnlich wie bei den anderen beiden Proben im feldfreien Fall zu einem Maximum. Der Magnetowiderstand ist hier also deutlich stärker, der Verlauf des Widerstandes bleibt allerdings ähnlich.



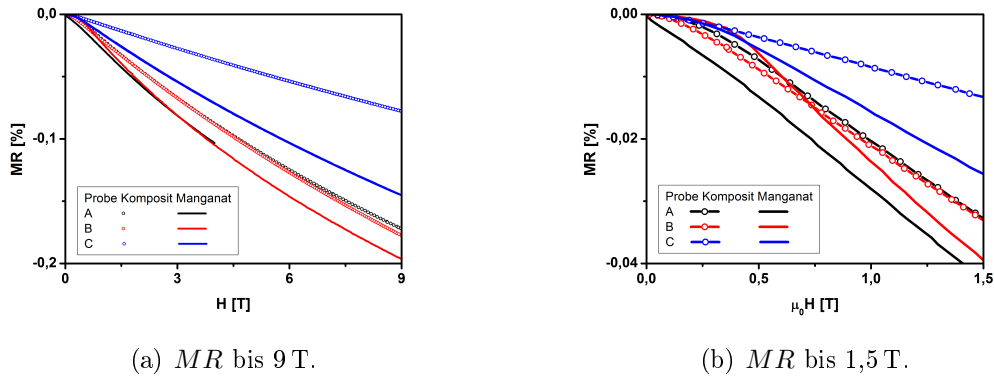
**Abbildung C.8.:** Auf den Raumtemperaturwert normierter Widerstand von Probe C in drei verschiedenen Magnetisierungszuständen: unmagnetisiert, während eines senkrecht zur Probenebene angelegten Magnetfeldes von 9 T und im remanenten Zustand, jeweils in Abhängigkeit der Temperatur.

Probe C zeigt ähnlich wie Probe A schon bei höheren Temperaturen (ab dem unteren Wendepunkt) eine Verringerung des Widerstandes im felddurchfluteten Zustand. Der Verlauf wird ähnlich gehalten, es kommt zu einer mit abnehmender Temperatur größer werdenden Differenz der Widerstände, wie sie auch für Probe B beobachtet wurde.

Die künstlich strukturierten Bereiche mit ihren Manganat-Zuleitungen zeigen in den oberen Bereichen der Temperaturskala wie die Manganat-Stege eine Abnahme ihres Widerstandes. Aufgrund der Deposition der Goldkontakte durch die Schattenmaske wurde ein großer Abstand zu den Kompositbereichen gehalten, so dass die Manganat-Bereiche ohne Einbettungen im Kompositbereich weitgehend ohne Einfluss durch die Kobaltferrit-Elemente auf das angelegte Magnetfeld reagieren. Der Effekt von Manganat-Zuleitung und eingebettetem Bereich ist hier nicht zu trennen. Bei der Berechnung des „spezifischen“ Widerstandes hat sich bereits gezeigt, dass der Widerstand der Kompositbereiche sich nicht mit einem einfachen Ersatzschaltbild erklären lässt. Die Widerstände der Kompositbereiche sind stets höher als ein Netz aus freien Manganat-Stegen vermuten ließe.

## Magnetowiderstand

Eine Auftragung der Magnetowiderstände bei 300 K gegenüber dem angelegten Magnetfeld ist in Abbildung C.9(a) gezeigt. Zum Vergleich sind die Magnetowiderstände der Manganat-Stege ohne Einbettungen eingetragen.

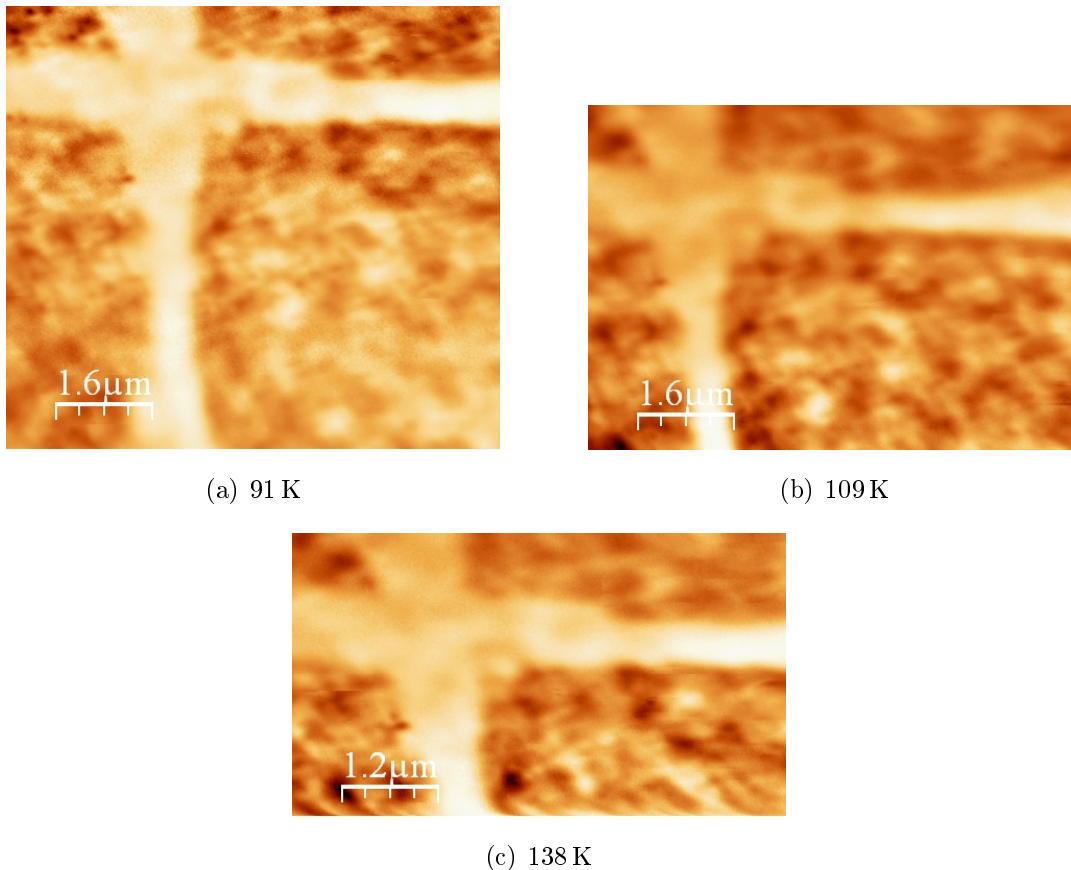


**Abbildung C.9.:** Magnetowiderstände der künstlichen Kompositssysteme bei 300 K. Zum Vergleich sind die Magnetowiderstände der Manganat-Stege ohne Einschlüsse eingetragen.

Alle Kompositbereiche zeigen einen negativen Magnetowiderstand, der im Vergleich zu den nicht mit Kobaltferrit-Einschlüssen versehenen Bereiche weniger stark ist. Die Magnetowiderstände der Proben A und B unterscheiden sich in ihrem Verlauf bei hohen Feldern kaum. Die geringen Abweichungen können durch Unterschiede im Manganat hervorgerufen werden, denn auch die freien Stege unterscheiden sich nur geringfügig. Beide Proben weisen einen kleineren negativen Magnetowiderstand auf. Probe C zeigt sowohl beim freien Manganat als auch beim Kompositbereich kleinere MR-Werte. Dies spricht für ein gestörteres Manganat, wie bereits aus dessen Temperaturabhängigkeit ermittelt wurde. Die Proben B und C weichen vom typischen Verlauf der übrigen Kurven im Bereich niedriger Magnetfelder ab, wie in Abbildung C.9(b) deutlich wird.

### Einfluss der Temperatur auf die Magnetisierung

Um einen Zusammenhang zwischen den Effekten um das Widerstandsminimum zu untersuchen, wurden Magnetkraftmikroskopie-Aufnahmen von Probe B bei verschiedenen Temperaturen angefertigt. Es zeigt sich keine Änderung der Domänenanordnung im gemessenen Bereich von 91-138 K, so dass zumindest ein direkter Effekt von beispielsweise der des Phasenübergangs zwischen kubischer und tetragonaler Struktur des Substrats, welcher bei 105 K auftritt [163], mittels elastischer Kopplung an die Kobaltferrit-Elemente und deren Domänenstruktur ausgeschlossen werden kann, wie aus den verschiedenen kritischen Temperaturen vermutet wurde (siehe Tabelle C.4).



**Abbildung C.10.:** Serie von MFM-Aufnahmen bei tiefen Temperaturen um den Phasenübergang des Substrates zeigen keinen Effekt auf die Domänenanordnung der Kobaltferrit-Elemente.

### C.3. Fazit der künstlichen Strukturen

Die gezielte Herstellung von künstlichen zweiphasigen Nanokompositen mittels des entwickelten Lithografie-Prozesses ist sehr sensibel bezüglich der Herstellungsparameter. Durch die hohen Depositionstemperaturen des Kobaltferritfilms treten Rauigkeiten an den Kanten der eingebetteten Elemente auf, welche sicherlich einen Einfluss auf die physikalische Kopplung haben. Die Qualität der leitfähigen Stege um die isolierenden Einbettungen konnte mittels des spezifischen Widerstandes überprüft werden, die rekristallisierten Manganat-Stege auf dem geätzten Substrat verhalten sich wie ein bei hohen Temperaturen abgeschiedener freier Manganatfilm. Durch die eingebetteten Einschlüsse wird das Widerstandsverhalten gegenüber der Temperatur und des Magnetfeldes verändert. Eine Korrelation mit einer mechanischen Kopplung an die magnetoelastischen Kobaltferritelemente konnte mit Hilfe von Tieftemperaturmessungen ausgeschlossen werden, die Domänenkonfiguration der Einschlüsse ändert sich bei den Phasenübergängen im Substrat nicht.

Die Effekte im Widerstandsverhalten korrelieren mit der Qualität des Manganatsteges und der Anordnung der Einschlüsse. Kleine Abstände und ein bereits mit hohem spezifischen Widerstand behafteter Manganatsteg führen zu großen Hüben, wohingegen ein „besserer“ Film und große Abstände geringe Abweichungen vom idealen Verhalten aufweisen.

Aufgrund der bereits erwähnten Einschränkung der Lithografie durch die großen Wachstumsinseln des zugrunde liegenden Kobaltferritfilms ist eine gezielte Strukturierung von kleineren Einschlüssen nicht möglich. Dennoch konnten die thermodynamischen Zwänge, welche bei der Kodeposition von Manganat und Kobaltferrit zur Bildung eines Dreiphasengemisches führen, durch die künstliche Prozessführung umgangen werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] OPEL, M.; GEPRÄGS, S.; MENZEL, E. P.; NIELSEN, A.; REISINGER, D.; NIELSEN, K.-W.; BRANDLMAIER, A.; CZESCHKA, F. D.; ALTHAMMER, M.; WEILER, M.; GOENNENWEIN, S. T. B.; SIMON, J.; SVETE, M.; YU, W.; HÄHNE, S.-M.; MADER, W.; GROSS, R.: Novel multifunctional materials based on oxide thin films and artificial heteroepitaxial multilayers. In: *physica status solidi (a)* 208 (2011), S. 232
- [2] PICHANUSAKORN, P.; BANDARU, P.: Nanostructured thermoelectrics. In: *Materials Science and Engineering R: Reports* 67 (2010), S. 19
- [3] GAO, X.; RODRIGUEZ, B. J.; LIU, L.; BIRAJDAR, B.; PANTEL, D.; ZIESE, M.; ALEXE, M.; HESSE, D.: Microstructure and Properties of Well-Ordered Multiferroic  $Pb(Zr,Ti)O_3/CoFe_2O_4$  Nanocomposites. In: *ACS Nano* 4 (2010), S. 1099
- [4] YANG, F.; SHTEIN, M.; FORREST, S. R.: Controlled growth of a molecular bulk heterojunction photovoltaic cell. In: *Nature Materials* 4 (2005), S. 37
- [5] YOON, J.; CHO, S.; KIM, J.-H.; LEE, J.; BI, Z.; SERQUIS, A.; ZHANG, X.; MANTHIRAM, A.; WANG, H.: Vertically Aligned Nanocomposite Thin Films as a Cathode/Electrolyte Interface Layer for Thin-Film Solid Oxide Fuel Cells. In: *Advanced Functional Materials* 19 (2009), S. 3868
- [6] SUCHTELEN, J. van: Product properties: a new application of composite materials. In: *Philips Research Reports* 27 (1972), S. 28
- [7] BOOMGAARD, J. van d.; TERRELL, D. R.; BORN, R. A. J.; GILLER, H. F. J. I.: An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material. In: *Journal of Materials Science* 9 (1974), S. 1705
- [8] FIEBIG, M.: Revival of the magnetoelectric effect. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (2005), S. R123
- [9] NAN, C.-W.; BICHURIN, M. I.; DONG, S.; VIEHLAND, D.; SRINIVASAN, G.: Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), S. 031101
- [10] MOSHNYAGA, V.; DAMASCHKE, B.; SHAPOVAL, O.; BELENCHUK, A.; FAUPEL, J.; LEBEDEV, O. I.; VERBEECK, J.; TENDELOO, G. van; MUCKSCH, M.; TSURKAN, V.; TIDECKS, R.; SAMWER, K.: Structural phase transition at the percolation threshold in epitaxial  $(La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3)_{1-x} : (MgO)_x$

- nanocomposite films. In: *Nature Materials* 2 (2003), S. 247
- [11] ZHENG, H.; ZHAN, Q.; ZAVALICHE, F.; SHERBURNE, M.; STRAUB, F.; CRUZ, M.P.; CHEN, L.-Q.; DAHMEN, U.; RAMESH, R.: Controlling Self-Assembled Perovskite-Spinel Nanostructures. In: *Nano Letters* 6 (2006), S. 1401
- [12] ZHENG, H.; STRAUB, F.; ZHAN, Q.; YANG, P.-L.; HSIEH, W.-K.; ZAVALICHE, F.; CHU, Y.-H.; DAHMEN, U.; RAMESH, R.: Self-Assembled Growth of  $BiFeO_3 - CoFe_2O_4$  Nanostructures. In: *Advanced Materials* 18 (2006), S. 2747
- [13] ZHENG, H.; WANG, J.; LOFLAND, S. E.; MA, Z.; MOHADDES-ARDABILI, L.; ZHAO, T.; SALAMANCA-RIBA, L.; SHINDE, S. R.; OGALE, S. B.; BAI, F.; VIEHLAND, D.; JIA, Y.; SCHLOM, D. G.; WUTTIG, M.; ROYTBURD, A.; RAMESH, R.: Multiferroic  $BaTiO_3 - CoFe_2O_4$  Nanostructures. In: *Science* 303 (2004), S. 661
- [14] ZHENG, H.; WANG, J.; MOHADDES-ARDABILI, L.; WUTTIG, M.; SALAMANCA-RIBA, L.; SCHLOM, D. G.; RAMESH, R.: Three-dimensional heteroepitaxy in self-assembled  $BaTiO_3 - CoFe_2O_4$  nanostructures. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), S. 2035
- [15] DIX, N.; SKUMRYEV, V.; LAUKHIN, V.; FABREGA, L.; SANCHEZ, F.; FONTCUBERTA, J.: Sputtering growth and characterization of  $CoFe_2O_4 - BaTiO_3$  nanostructures. In: *Materials Science and Engineering B* 144 (2007), S. 127
- [16] ZAVALICHE, F.; ZHENG, H.; MOHADDES-ARDABILI, L.; YANG, S. Y.; ZHAN, Q.; SHAFER, P.; REILLY, E.; CHOPDEKAR, R.; JIA, Y.; WRIGHT, P.; SCHLOM, D. G.; SUZUKI, Y.; RAMESH, R.: Electric Field-Induced Magnetization Switching in Epitaxial Columnar Nanostructures. In: *Nano Letters* 5 (2005), S. 1793
- [17] DIX, N.; MURALIDHARAN, R.; GUYONNET, J.; WAROT-FONROSE, B.; VARELA, M.; PARUCH, P.; SANCHEZ, F.; FONTCUBERTA, J.: On the strain coupling across vertical interfaces of switchable  $BiFeO_3 - CoFe_2O_4$  multiferroic nanostructures. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), S. 062907
- [18] ZHAN, Q.; YU, R.; CRANE, S. P.; ZHENG, H.; KISIELOWSKI, C.; RAMESH, R.: Structure and interface chemistry of perovskite-spinel nanocomposite thin films. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 172902
- [19] URUSHIBARA, A.; MORITOMO, Y.; ARIMA, T.; ASAMITSU, A.; KIDO, G.; TOKURA, Y.: Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . In: *Physical Review B* 51 (1995), S. 14103
- [20] MATSUNO, J.; MIZOKAWA, T.; FUJIMORI, A.; MAMIYA, K.; TAKEDA, Y.; KAWASAKI, S.; TAKANO, M.: Photoemission and Hartree-Fock studies of oxygen-hole ordering in charge-disproportionated  $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ . In: *Phy-*



- sical Review B* 60 (1999), S. 4605
- [21] LOUCA, D.; SARRAO, J. L.; THOMPSON, J. D.; RÖDER, H.; KWEI, G. H.: Correlation of local Jahn-Teller distortions to the magnetic/conductive states of  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ . In: *Physical Review B* 60 (1999), S. 10378
- [22] JONKER, G. H.: Analysis of the semiconducting properties of cobalt ferrite. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 9 (1959), S. 165
- [23] KINDERMANN, L.; DAS, D.; BAHADUR, D.; WEI, R.; NICKEL, H.; HILPERT, K.: Chemical Interactions between *La-Sr-Mn-Fe-O*-Based Perovskites and Ytria-Stabilized Zirconia. In: *Journal of the American Ceramic Society* 80 (1997), S. 909
- [24] BOCKRIS, J. O.; OTAGAWA, T.: The Electrocatalysis of Oxygen Evolution on Perovskites. In: *Journal of the Electrochemical Society* 131 (1984), S. 290
- [25] MENDONCA, M. H.; GODINHO, M. I.; CATARINO, M. A.; SILVA PEREIRA, M. I.; COSTA, F. M.: Preparation and characterisation of spinel oxide ferrites suitable for oxygen evolution anodes. In: *Solid State Sciences* 4 (2002), S. 175
- [26] ITO, T.; OKAZAKI, S.: Pushing the limits of lithography. In: *Nature* 406 (2000), S. 1027
- [27] ZHANG, J. X.; LI, Y. L.; SCHLOM, D. G.; CHEN, L. Q.; ZAVALICHE, F.; RAMESH, R.; JIA, Q. X.: Phase-field model for epitaxial ferroelectric and magnetic nanocomposite thin films. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), S. 052909
- [28] DENG, Y.; ZHOU, J.; WU, D.; DU, Y.; ZHANG, M.; WANG, D.; YU, H.; TANG, S.; DU, Y.: Three-dimensional phases-connectivity and strong magnetoelectric response of self-assembled feather-like  $CoFe_2O_4$ - $BaTiO_3$  nanostructures. In: *Chemical Physics Letters* 496 (2010), S. 301
- [29] KIM, K. S.; HAN, S. H.; KIM, H. G.; KIM, J. S.; CHEON, C. I.: Phase separation and microstructure of  $BaTiO_3$ - $CoFe_2O_4$  epitaxial nanocomposite films deposited under low working pressure. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* Bd. 28, 2010, S. C5A14
- [30] KIM, Hyun-Suk; BI, Lei; PAIK, Hanjong; YANG, Dae-Jin; PARK, Yun C.; DIONNE, Gerald F.; ROSS, Caroline A.: Self-Assembled Single-Phase Perovskite Nanocomposite Thin Films. In: *Nano Letters* 10 (2010), S. 597
- [31] JASPER, B.: *Herstellung multiferroischer Nanokomposite*, Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität zu Göttingen, Bachelorarbeit, 2009
- [32] LIU, Gang: Coupling interaction in multiferroic  $BaTiO_3 - CoFe_2O_4$  nanostructures. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (2005), S. 2321
- [33] MARTIN, L.W.; CHU, Y.-H.; RAMESH, R.: Advances in the growth and

- characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films. In: *Materials Science and Engineering R: Reports* 68 (2010), S. 89
- [34] YAN, L.; BAI, F.; LI, J.; VIEHLAND, D.: Nanobelt Structure in Perovskite-Spinel Composite Thin Films. In: *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009), S. 17
- [35] DIX, N.; MURALIDHARAN, R.; CAICEDO, J. M.; HRABOVSKY, D.; FINA, I.; FABREGA, L.; SKUMRYEV, V.; VARELA, M.; GUYONNET, J.; PARUCH, P.; SANCHEZ, F.; FONTCUBERTA, J.: Influence of substrate temperature in  $BiFeO_3 - CoFe_2O_4$  nanocomposites deposited on  $SrTiO_3$  (001). In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009), S. 1790
- [36] MURALIDHARAN, R.; DIX, N.; SKUMRYEV, V.; VARELA, M.; SANCHEZ, F.; FONTCUBERTA, J.: Synthesis, structure, and magnetic studies on self-assembled  $BiFeO_3 - CoFe_2O_4$  nanocomposite thin films. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), S. 07E301
- [37] DENG, C.; ZHANG, Y.; MA, J.; LIN, Y.; NAN, C.-W.: Magnetoelectric effect in multiferroic heteroepitaxial  $BaTiO_3 - NiFe_2O_4$  composite thin films. In: *Acta Materialia* 56 (2008), S. 405
- [38] TAN, Z.; SLUTSKER, J.; ROYTBURD, A. L.: Epitaxial self-assembly of multiferroic nanostructures. In: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), S. 061615
- [39] MACMANUS-DRISCOLL, J. L.; ZERRER, P.; WANG, H.; YANG, H.; YOON, J.; FOUCHET, A.; YU, R.; BLAMIRE, M. G.; JIA, Q.: Strain control and spontaneous phase ordering in vertical nanocomposite heteroepitaxial thin films. In: *Nature Materials* 7 (2008), S. 314
- [40] FINA, I.; DIX, N.; FABREGA, L.; SANCHEZ, F.; FONTCUBERTA, J.: Effects of morphology and strain on the dielectric response of multiferroic  $CoFeO_4 - BaTiO_3$  nanocomposite thin films. In: *Journal of Applied Physics* 108 (2010), S. 034108
- [41] BLUMENSTEIN, A.: *Untersuchung zur Photokatalytischen Wasserspaltung an  $SrTiO_3 - CoFe_2O_4$  Dünnschichten*, Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität zu Göttingen, Bachelorarbeit, 2010
- [42] GELABERT, M. C.; LAUDISE, R. A.; RIMAN, R. E.: Phase stability, solubility and hydrothermal crystal growth of  $PbTiO_3$ . In: *Journal of Crystal Growth* 197 (1999), S. 195
- [43] LI, J.: *Engineering of self-assembled multiferroic nanostructures in  $PbTiO_3-CoFe_2O_4$  thin films*, University of Maryland (College Park, Md.), Diss., 2006
- [44] BASMAJIAN, J. A.; DEVRIES, R. C.: Phase Equilibria in the System  $BaTiO_3 - SrTiO_3$ . In: *Journal of the American Ceramic Society* 40 (1957), S. 373

- 
- [45] SPERANSKAYA, E. I.; SKORIKOV, V. M.; RODE, E. Y.; TEREKHOVA, V. A.: Phase Diagram of the System of Bismuth Oxide-Iron Oxide. In: *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR* 5 (1965), S. 873
- [46] CRANE, S. P.; BIHLER, C.; BRANDT, M. S.; GOENNENWEIN, S. T. B.; GAJEK, M.; RAMESH, R.: Tuning magnetic properties of magnetoelectric  $\text{BiFeO}_3$  -  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanostructures. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009), S. L5
- [47] SRINIVASAN, G.; RASMUSSEN, E. T.; GALLEGOS, J.; SRINIVASAN, R.; BOKHAN, Yu. I.; LALETIN, V. M.: Magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides. In: *Physical Review B* 64 (2001), S. 214408
- [48] ROITER, B. D.; PALADINO, A. E.: Phase Equilibria in the Ferrite Region of the System  $\text{Fe-Co-O}$ . In: *Journal of the American Ceramic Society* 45 (1962), S. 128
- [49] SCHRUPDA, D.: <http://www.physik.uni-augsburg.de/schrupda/> Abgerufen am 13.09.2010
- [50] KRUPÍČKA, S.: *Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide*. Friedr. Vieweg + Sohn, 1973
- [51] MCCURRIE, R. A.: *Ferromagnetic Materials - Structure and Properties*. Harcourt Brace & Company, 1994
- [52] REZLESCU, M. N.: Sur le comportement de la resistivite des ferrites de type spinelle dans le domaine du point de Curie. In: *Comptes Rendus de l'Academie de Sciences de Paris B* 268 (1969), S. 136
- [53] GOLDSCHMIDT, V. M.: Die Gesetze der Krystallochemie. In: *Naturwissenschaften* 14 (1926), S. 477
- [54] JONES, A.; ISLAM, M. S.: Atomic-Scale Insight into  $\text{LaFeO}_3$  Perovskite: Defect Nanoclusters and Ion Migration. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), S. 4455
- [55] ROCHER, G. S.: *Structure and Bonding in Crystalline Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2001
- [56] ULLMANN, H.; TROFIMENKO, N.: Estimation of effective ionic radii in highly defective perovskite-type oxides from experimental data. In: *Journal of Alloys and Compounds* 316 (2001), S. 153
- [57] FOSSDAL, A.; MENON, M.; WAERNHUS, I.; WIJK, K.; EINARSRUD, M.-A.; GRANDE, T.: Crystal Structure and Thermal Expansion of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  Materials. In: *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004), S. 1952
- [58] XIE, Q. Y.; WU, Z. P.; WU, X. S.; TAN, W. S.: Sr content on the structure and magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . In: *Journal of Alloys and Compounds* 474 (2009), S. 81
-

- [59] KAWADA, Tatsuya; SAKAI, Natsuko; YOKOKAWA, Harumi; DOKIYA, Masayuki; ANZAI, Iwao: Reaction between solid oxide fuel cell materials. In: *Solid State Ionics* 50 (1992), S. 189
- [60] MINH, N. Q.: Ceramic Fuel Cells. In: *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993), S. 563
- [61] ISAACS, H. S.; OLMER, L. J.: Comparison of Materials as Oxygen Catalytic Electrodes on Zirconia Electrolyte. In: *Journal of the Electrochemical Society* 129 (1982), S. 436
- [62] YOKOKAWA, H.; SAKAI, N.; KAWADA, T.; DOKIYA, M.: Thermodynamic analysis on interface between perovskite electrode and YSZ electrolyte. In: *Solid State Ionics* 40-41 (1990), S. 398
- [63] IZUMI, M.; MURAKAMI, Y.; KONISHI, Y.; MANAKO, T.; KAWASAKI, M.; TOKURA, Y.: Structure characterization and magnetic properties of oxide superlattices  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3/La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$ . In: *Physical Review B* 60 (1999), S. 1211
- [64] MAHENDIRAN, R.; RAYCHAUDHURI, A. K.; CHAINANI, A.; SARMA, D. D.: The large magnetoresistance of  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$  at low temperatures. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 7 (1995), S. L561
- [65] SRINIVASAN, G.; RASMUSSEN, E. T.; LEVIN, B. J.; HAYES, R.: Magnetolectric effects in bilayers and multilayers of magnetostrictive and piezoelectric perovskite oxides. In: *Physical Review B* 65 (2002), S. 134402
- [66] BATTLE, P. D.; GIBB, T. C.; LIGHTFOOT, P.: The structural consequences of charge disproportionation in mixed-valence iron oxides. I. The crystal structure of  $Sr_2LaFe_3O_{8.94}$  at room temperature and 50 K. In: *Journal of Solid State Chemistry* 84 (1990), S. 271
- [67] TAKANO, M.; KAWACHI, J.; NAKANISHI, N.; TAKEDA, Y.: Valence state of the Fe ions in  $Sr_{1-y}La_yFeO_3$ . In: *Journal of Solid State Chemistry* 39 (1981), S. 75
- [68] TAKEDA, T.; YAMAGUCHI, Y.; WATANABE, H.: Magnetic structure of  $SrFeO_3$ . In: *Journal of the Physical Society of Japan* 33 (1972), S. 967
- [69] BOCQUET, A. E.; FUJIMORI, A.; MIZOKAWA, T.; SAITOH, T.; NAMATAME, H.; SUGA, S.; KIMIZUKA, N.; TAKEDA, Y.; TAKANO, M.: Electronic structure of  $SrFe^{4+}O_3$  and related Fe perovskite oxides. In: *Physical Review B* 45 (1992), S. 1561
- [70] SAMAL, D.; SHIVAKUMARA, C.; ANIL KUMAR, P. S.: Field induced spin reorientation transition in epitaxial  $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$  films. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010), S. 3672
- [71] CHASE, M. W. J.: NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 9 (1998), S. 1

- 
- [72] LI, Y.; FANG, Q.; LIU, Y.; LV, Q.; YIN, P.: Effect of  $Co^{2+}$  ions on the microstructure and magnetic properties of nanocrystalline  $Co_xFe_{3-x}O_4$  films. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 313 (2007), S. 57
- [73] ALAHMED, Z.; FU, H.: First-principles determination of chemical potentials and vacancy formation energies in  $PbTiO_3$  and  $BaTiO_3$ . In: *Physical Review B* 76 (2007), S. 224101
- [74] MARTINEZ-TAMAYO, E.; BELTRAN-PORTER, A.; BELTRAN-PORTER, D.: Iron compounds in high oxidation states: I. The reaction between  $BaO_2$  and  $FeSO_4$ . In: *Thermochimica Acta* 91 (1985), S. 249
- [75] YANG, HOUNG-YI: Stability of ilmenite and titanomagnetite in the presence of carbon dioxide: A thermodynamic evaluation. In: *Contributions to Mineralogy and Petrology* 95 (1987), S. 202
- [76] JACOB, K. T.; RAJITHA, G.: Role of entropy in the stability of cobalt titanates. In: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 42 (2010), S. 879
- [77] ZYNOVYK, E. V.: Termodynamyka y Svojstva Tverd'ich Rastvorov System'i  $Fe_3O_4$ - $Mn_3O_4$ - $Co_3O_4$ . In: *Ukrainskij Chimičeskij Žurnal* 8 (2008), S. 90
- [78] SHANNON, R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. In: *Acta Crystallographica Section A* 32 (1976), S. 751
- [79] JIANG, L. Q.; GUO, J. K.; LIU, H. B.; ZHU, M.; ZHOU, X.; WU, P.; LI, C. H.: Prediction of lattice constants in cubic perovskites. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006), S. 1531
- [80] INAGAKI, M.; NAKA, S.: Decomposition of  $Co_2TiO_4$  spinel below 1000 K. In: *Journal of Solid State Chemistry* 13 (1975), S. 365
- [81] WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H.: *Thin Films Materials Technology - Sputtering of Compound Materials*. Springer Berlin Heidelberg New York, 2003
- [82] DEPLA, D.; MAHIEU, S.: *Reactive Sputter Deposition*. Springer Berlin Heidelberg New York, 2008
- [83] CALLE-VALLEJO, F.; MARTÍNEZ, J. I.; GARCÍA-LASTRA, J. M.; MOGENSEN, M.; ROSSMEISL, J.: Trends in Stability of Perovskite Oxides. In: *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010), S. 7699
- [84] ROERMARK, L.; STOELLEN, S.; WIJK, K.; GRANDE, T.: Enthalpies of Formation of  $La_{1-x}A_xMnO_{3\pm\delta}$  ( $A = Ca$  and  $Sr$ ) Measured by High-Temperature Solution Calorimetry. In: *Journal of Solid State Chemistry* 163 (2002), S. 186
- [85] NARDUCCI, D.; NEGRONI, F.; MARI, C. M.: High temperature standard gibbs free energy determinations for  $Co-O$  systems by e.m.f. measurements. A statistical approach to evaluate the reliability of the current methods. In:
-

- Materials Chemistry and Physics* 12 (1985), S. 377
- [86] CHEN, M.; HALLSTEDT, B.; GAUCKLER, L.: Thermodynamic assessment of the *Co-O* system. In: *Journal of Phase Equilibria* 24 (2003), S. 212
- [87] CAHN, J. W.; HILLIARD, J. E.: Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. In: *Journal of Chemical Physics* 28 (1958), S. 258
- [88] GOTTSTEIN, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Verlag Berlin, 2007
- [89] FUKS, D.; DORFMAN, S.; PISKUNOV, S.; KOTOMIN, E. A.: Ab initio thermodynamics of  $Ba_cSr_{(1-c)}TiO_3$  solid solutions. In: *Physical Review B* 71 (2005), S. 014111
- [90] PARK, S.; HORIBE, Y.; ASADA, T.; WIELUNSKI, L. S.; LEE, N.; BONANNO, P. L.; O'MALLEY, S. M.; SIRENKO, A. A.; KAZIMIROV, A.; TANIMURA, M.; GUSTAFSSON, T.; CHEONG, S.-W.: Highly Aligned Epitaxial Nanorods with a Checkerboard Pattern in Oxide Films. In: *Nano Letters* 8 (2008), S. 720
- [91] MACMANUS-DRISCOLL, J. L.: Self-Assembled Heteroepitaxial Oxide Nanocomposite Thin Film Structures: Designing Interface-Induced Functionality in Electronic Materials. In: *Advanced Functional Materials* 20 (2010), S. 2035
- [92] DANNENBERG, A.: *Ab initio Untersuchungen der Oberflächenenergien von Fe, Co, Mn und Pt und ihren Legierungen*, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit, 2008
- [93] SPAEPEN, F.: A survey of energies in materials science. In: *Philosophical Magazine* 85 (2005), S. 2979
- [94] MISHRA, R. K.; THOMAS, G.: Surface energy of spinel. In: *Journal of Applied Physics* 48 (1977), S. 4576
- [95] DAVIES, M. J.; PARKER, S. C.; WATSON, G. W.: Atomistic simulation of the surface structure of spinel. In: *Journal of Materials Chemistry* 4 (1994), S. 813
- [96] MEYER, B.; PADILLA, J.; VANDERBILT, D.: Theory of  $PbTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ , and  $SrTiO_3$  surfaces. In: *Faraday Discussions* 114 (1999), S. 395
- [97] NOGUERA, C.: Polar oxide surfaces. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (2000), S. R367
- [98] ZHU, L.; YAO, K. L.; LIU, Z.L.; ZHANG, D. H.: Stability and electronic structure of  $BiFeO_3$  (111) polar surfaces by first-principle calculations. In: *Physics Letters A* 373 (2009), S. 2374
- [99] WINTERBOTTOM, W. L.: Equilibrium shape of a small particle in contact with a foreign substrate. In: *Acta Metallica* 15 (1967), S. 303

- 
- [100] TEICHERT, C.: Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy. In: *Physics Reports* 365 (2002), S. 335
- [101] HIRSCH, P. B.: Nucleation and Propagation of Misfit Dislocations in Strained Epitaxial Layer Systems. In: *Polycrystalline Semiconductors II* 54 (1991), S. 470
- [102] AXELSSON, A.-K.; AGUESSE, F.; SPILLANE, L.; VALANT, M.; MCCOMB, D. W.; ALFORD, N. M.: Quantitative strain analysis and growth mode of pulsed laser deposited epitaxial  $CoFe_2O_4$  thin films. In: *Acta Materialia* 59 (2011), S. 514
- [103] SHCHUKIN, V. A.; BIMBERG, D.: Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces. In: *Review of Modern Physics* 71 (1999), S. 1125
- [104] RASTELLI, A.; STOFFEL, M.; TERSOFF, J.; KAR, G. S.; SCHMIDT, O. G.: Kinetic Evolution and Equilibrium Morphology of Strained Islands. In: *Physics Review Letters* 95 (2005), S. 026103
- [105] TAMBE, D. T.; SHENOY, V. B.: On the energetic origin of self-limiting trenches formed around  $Ge/Si$  quantum dots. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), S. 1586
- [106] FLORO, J. A.; LUCADAMO, G. A.; CHASON, E.; FREUND, L. B.; SINCLAIR, M.; TWESTEN, R. D.; HWANG, R. Q.:  $SiGe$  Island Shape Transitions Induced by Elastic Repulsion. In: *Physics Review Letters* 80 (1998), S. 4717
- [107] GOLDFARB, I.; BANKS-SILLS, L.; ELIASI, R.: Is the Elongation of  $Ge$  Huts in the Low-Temperature Regime Governed by Kinetics? In: *Physics Review Letters* 97 (2006), S. 206101
- [108] DARUKA, I.; TERSOFF, J.; BARABASI, A.-L.: Shape Transition in Growth of Strained Islands. In: *Physics Review Letters* 82 (1999), S. 2753
- [109] LIU, F.; LI, A. H.; LAGALLY, M. G.: Self-Assembly of Two-Dimensional Islands via Strain-Mediated Coarsening. In: *Physical Review Letters* 87 (2001), S. 126103
- [110] SLUTSKER, J.; LEVIN, I.; LI, J.; ARTEMEV, A.; ROYTBURD, A. L.: Effect of elastic interactions on the self-assembly of multiferroic nanostructures in epitaxial films. In: *Physical Review B* 73 (2006), S. 184127
- [111] HAASEN, P.: *Physikalische Metallkunde*. 3. Edition. Springer-Verlag Berlin, 1994
- [112] NABARRO, F. R. N.: The Strains Produced by Precipitation in Alloys. In: *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences* 175 (1940), S. 519
- [113] GRIMES, N. W.: Self-diffusion in compounds with spinel structure. In: *Philosophical Magazine* 25 (1972), S. 67
-

- [114] MILLER, A.: Distribution of Cations in Spinel. In: *Journal of Applied Physics* 30 (1959), S. S24
- [115] LINDNER, R.; AKERSTROM, A.: Diffusion von Ni-63 in Nickelspinellen. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 18 (1958), S. 303
- [116] LINDNER, R.; AKERSTROM, A.: Self-Diffusion and Reaction in Oxide and Spinel Systems. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 6 (1956), S. 162
- [117] SUN, R.: Diffusion of Cobalt and Chromium in Chromite Spinel. In: *Journal of Chemical Physics* 28 (1958), S. 290
- [118] KINGERY, W. D.; HILL, D. C.; NELSON, R. P.: Oxygen Mobility in Polycrystalline  $NiCr_2O_4$  and  $\alpha - Fe_2O_3$ . In: *Journal of the American Ceramic Society* 43 (1960), S. 473
- [119] HIMMEL, L.; MEHL, R. F.; BIRCHENALL, C. E.: Self-Diffusion of Iron in Iron Oxides and the Wagner Theory of Oxidation. In: *Transactions of the Metallurgical Society of the American Institute of Mechanical Engineers* 197 (1953), S. 827
- [120] CONDIT, R. H.; BRABERS, M. J.; BIRCHENALL, C. E.: Self-Diffusion of Iron in Nickel Ferrite. In: *Transactions of the Metallurgical Society of the American Institute of Mechanical Engineers* 218 (1960), S. 768
- [121] O'BRYAN, H. M.; DIMARCELLO, F. V.: Oxygen Diffusion in Nickel Ferrous Ferrite. In: *Journal of the American Ceramic Society* 53 (1970), S. 413
- [122] LINDNER, R.: Diffusion of radioactive iron in iron(III) oxide and zinc-iron spinel. In: *Arkiv för Kemi* 4 (1952), S. 381
- [123] ELSHOF, J. E.; BOUWMEESTER, H. J. M.; VERWEIJ, H.: Oxygen transport through  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  membranes. I. Permeation in air/He gradients. In: *Solid State Ionics* 81 (1995), S. 97
- [124] LU, F.-H.; DIECKMANN, R.: Point defects and cation tracer diffusion in  $(Co, Fe, Mn)_{3-\delta}O_4$  spinels: I. Mixed spinels  $(Co_xFe_{2y}Mn_y)_{3-\delta}O_4$ . In: *Solid State Ionics* 53-56 (1992), S. 290
- [125] SPIESS, L.; SCHWARZER, R.; BEHNKEN, H.; TEICHERT, G.: *Moderne Röntgenbeugung*. Teubner, 2005
- [126] ICHIMIYA, A.; COHEN, P. I.: *Reflection High-Energy Electron Diffraction*. Cambridge University Press, 2004
- [127] THEES, C.: *Ionenanalytische Untersuchung der Anionen- und Kationenkonzentration in dünnen Perowskit-Oxid-Schichten*, Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität zu Göttingen, Diplomarbeit, 2011
- [128] AXELSSON, A.-K.; VALANT, M.; FENNER, L.; WILLS, A. S.; ALFORD, N. M.: Chemistry of post-annealing of epitaxial  $CoFe_2O_4$  thin films. In: *Thin Solid Films* 517 (2009), S. 3742



- 
- [129] CHAMBERS, S. A.; FARROW, R. F. C.; MAAT, S.; TONEY, M. F.; FOLKS, L.; CATALANO, J. G.; TRAINOR, T. P.; BROWN, G. E.: Molecular beam epitaxial growth and properties of  $CoFe_2O_4$  on  $MgO$  (001). In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 246 (2002), S. 124
- [130] DORSEY, P. C.; LUBITZ, P.; CHRISEY, D. B.; HORWITZ, J. S.:  $CoFe_2O_4$  thin films grown on (100)  $MgO$  substrates using pulsed laser deposition. In: *Journal of Applied Physics* 79 (1996), S. 6338
- [131] ECHIGOYA, J.; ASANO, W.; YAMAGUCHI, A.: Microstructure of Sputtered  $CoFe_2O_4$  Film. In: *physica status solidi (a)* 191 (2002), S. 359
- [132] HORNG, L.; CHERN, G.; CHEN, M. C.; KANG, P. C.; LEE, D. S.: Magnetic anisotropic properties in  $Fe_3O_4$  and  $CoFe_2O_4$  ferrite epitaxy thin films. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 270 (2004), S. 389
- [133] HU, G.; HARRIS, V. G.; SUZUKI, Y.: Microstructure and magnetic properties of cobalt ferrite thin films. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 37 (2001), S. 2347
- [134] HUANG, W.; ZHOU, L. X.; ZENG, H. Z.; WEI, X. H.; ZHU, J.; ZHANG, Y.; LI, Y. R.: Epitaxial growth of the  $CoFe_2O_4$  film on  $SrTiO_3$  and its characterization. In: *Journal of Crystal Growth* 300 (2007), S. 426
- [135] INOMATA, K.; IKEDA, N.; TEZUKA, N.; GOTO, R.; SUGIMOTO, S.; WOJCIK, M.; JEDRYKA, E.: Highly spin-polarized materials and devices for spintronics. In: *Science and Technology of Advanced Materials* 9 (2008), S. 014101
- [136] TRIPATHY, D.; ADEYEYE, A. O.; BOOTHROYD, C. B.; PIRAMANAYAGAM, S. N.: Magnetic and transport properties of  $Co$ -doped  $Fe_3O_4$  films. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), S. 013904
- [137] XIE, S.; CHENG, J.; WESSELS, B. W.; DRAVID, V. P.: Interfacial structure and chemistry of epitaxial  $CoFe_2O_4$  thin films on  $SrTiO_3$  and  $MgO$  substrates. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), S. 181901
- [138] SCHNITTGER, S.; JOOSS, C.; SIEVERS, S.: Magnetic and structural properties of cobalt ferrite thin films and structures. In: *Journal of Physics: Conference Series* 200 (2010), S. 072086
- [139] SKOMSKI, R.: Nanomagnetism. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), S. R841
- [140] FINE, M. E.: Magnetomechanical Effects in an Antiferromagnet,  $CoO$ . In: *Review of Modern Physics* 25 (1953), S. 158
- [141] MOSCHKAU, P.: *Defektabhängige Transporteigenschaften von Praseodym-Kalzium-Manganat*, Georg-August-Universität zu Göttingen, Diss., 2009
- [142] MURATA, S.; ISIDA, S.; SUZUKI, M.; KOBAYASHI, Y.; ASAI, K.; KOHN, K.: Elastic anomalies with the spin-state transitions in  $LaCoO_3$ . In: *Physica*
-

- B: Condensed Matter* 263-264 (1999), S. 647
- [143] SCHNITTGER, S.: *Herstellung und Charakterisierung von periodischen Zweiphasenmagnetstrukturen*, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen, Diplomarbeit, 2006
- [144] TSAI, J. L.; HUANG, K. T.; CHENG, W. C.; LEE, M. D.; CHIN, T. S.; JEN, S. U.; LEE, S. F.; YAO, Y. D.: Magnetic properties of patterned  $Fe_3O_4$  films. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272-276 (2004), S. 1664
- [145] DEVOLDER, T.; CHAPPERT, C.; CHEN, Y.; CAMBRIL, E.; LAUNOIS, H.; BERNAS, H.; FERRE, J.; JAMET, J. P.: Patterning of planar magnetic nanostructures by ion irradiation. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 17 (1999), S. 3177
- [146] HELLWIG, O.; WELLER, D.; KELLOCK, A. J.; BAGLIN, J. E. E.; FULLERTON, E. E.: Magnetic patterning of chemically-ordered  $CrPt_3$  films. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), S. 1151
- [147] KUSINSKI, G. J.; KRISHNAN, K. M.; DENBEAUX, G.; THOMAS, G.; TERRIS, B. D.; WELLER, D.: Magnetic imaging of ion-irradiation patterned  $Co/Pt$  multilayers using complementary electron and photon probes. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), S. 2211
- [148] HAZAMA, H.; NEMOTO, Y.; GOTO, T.; ASAMITSU, A.; TOKURA, Y.: Ultrasonic study of perovskite manganites  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ . In: *Physica B: Condensed Matter* 281-282 (2000), S. 487
- [149] RAO, T. S.; REVATHI, B.; PURNANANDAM, M.: Elastic moduli of some polycrystalline ferrites. In: *Journal of Pure and Applied Physics* 9 (1971), S. 797
- [150] JUNG, I.-H.; DECTEROV, S. A.; PELTON, A. D.; KIM, H.-M.; KANG, Y.-B.: Thermodynamic evaluation and modeling of the  $Fe - Co - O$  system. In: *Acta Materialia* 52 (2004), S. 507
- [151] FILONOVA, E.; DEMINA, A.; KLEIBAUM, E.; GAVRILOVA, L.; PETROV, A.: Phase equilibria in the system  $LaMnO_{3+\delta} - SrMnO_3 - LaFeO_3 - SrFeO_{3-\delta}$ . In: *Inorganic Materials* 42 (2006), S. 443
- [152] PETRIC, A.; HUANG, P.; TIETZ, F.: Evaluation of  $La-Sr-Co-Fe-O$  perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes. In: *Solid State Ionics* 135 (2000), S. 719
- [153] WEILAND, R.: *Untersuchungen zur Thermodynamik oxidischer Lösungsphasen im System Co-Fe-Mn-O*, Institut für Nichtmetallische und Anorganische Materialien der Universität Stuttgart, Diss., 2002
- [154] RANNO, L.; LLOBET, A.; TIRON, R.; FAVRE-NICOLIN, E.: Strain-induced magnetic anisotropy in epitaxial manganite films. In: *Applied Surface*

- Science* 188 (2002), S. 170
- [155] BICHURIN, M. I.; FILIPPOV, D. A.; PETROV, V. M.; LALETSIN, V. M.; PADDUBNAYA, N.; SRINIVASAN, G.: Resonance magnetoelectric effects in layered magnetostrictive-piezoelectric composites. In: *Physical Review B* 68 (2003), Oktober, S. 132408
- [156] KRAMER, T.: *Mechanische Spannungen und Dehnungen in  $Pr_{0,64}Ca_{0,36}MnO_3$  Filmen*, Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität zu Göttingen, Diplomarbeit, 2010
- [157] SALAVATI-NIASARI, M.; MIR, N.; DAVAR, F.: Synthesis and characterization of  $Co_3O_4$  nanorods by thermal decomposition of cobalt oxalate. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 (2009), S. 847
- [158] STUBICAN, V. S.; HUZINEC, G.; DAMJANOVIC, D.: Diffusion of  $^{51}Cr$  in Surface Layers of Magnesia, Alumina, and Spinel. In: *Journal of the American Ceramic Society* 68 (1985), S. 181
- [159] TUGOVA, E.; POPOVA, V.; ZVEREVA, I.; GUSAROV, V.: Phase diagram of the  $LaFeO_3 - LaSrFeO_4$  system. In: *Glass Physics and Chemistry* 32 (2006), S. 674
- [160] SROLOVITZ, D. J.: On the stability of surfaces of stressed solids. In: *Acta Metallurgica* 37 (1989), S. 621
- [161] KAUL, A. R.; GORBENKO, O. Y.; KAMENEV, A. A.: The Role of Heteroepitaxy in the Development of New Thin-Film Oxide-Based Functional Materials. In: *ChemInform* 36 (2005), S. 861
- [162] WIEDIGEN, S. A.: *Thermische Leitfähigkeitsmessungen an Perowskit-Oxiden mittels der 3- $\omega$ -Methode*, Institut für Materialphysik, Georg-August-Universität zu Göttingen, Diplomarbeit, 2010
- [163] LEVIN, A. A.; PAUFLER, P.; MEYER, D. C.: Low-temperature domain behaviour of a  $SrTiO_3$  (001) single-crystal plate. In: *Physica B: Condensed Matter* 393 (2007), S. 373



# Eigene Veröffentlichungen

## Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- Sven Schnittger: Herstellung und Charakterisierung von periodischen Zweiphasenmagnetstrukturen (Diplomarbeit), Institut für Materialphysik der Georg-August Universität Göttingen, (2006)
- Schnittger, S.; Dreyer, S.; Jooss, C.; Sievers, S.; Siegner, U.: „Magnetostatic interactions in patterned CoPt films embedded in a permalloy matrix“, Applied Physics Letters, AIP, 2007, **90**, 042506
- Schnittger, S.; Jooss, C.; Sievers, S.: „Magnetic and structural properties of cobalt ferrite thin films and structures“, Journal of Physics: Conference Series, 2010, **200**, 072086
- Sievers, S.; Schnittger, S.; Norpoth, J.; Schumacher, H.-W.; Hu, X.-K.; Siegner, U.; Joos, C.: „Magnetostatic interaction mechanisms in a two-dimensional composite magnet“, Journal of Applied Physics, eingereicht am 02.05.2011

## Konferenzbeiträge

- DPG Frühjahrstagung 2009. Sven Schnittger, Christian Jooss, and Sibylle Sievers: „Fabrication and magnetic properties of CFO films and arrays“ (MA 40.44)
- International Conference on Magnetism (ICM) 2009. Sven Schnittger and Christian Jooss: „Preparation and magnetization distribution of ferrimagnetic CFO arrays“ (Tu-B-7.6-05)

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den vielen Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Der größte Dank gebührt dabei meiner Familie, die mich stets unterstützte, auch mal gerne mit deutlichen Worten.

Prof Dr. Christian Jooß danke ich für die Möglichkeit, in verschiedenen Projekten diese Arbeit zu ihrem Ende bringen zu können. Der Deutschen Forschungsgesellschaft danke ich für die Finanzierung, Prof. Dr. Markus Münzenberg danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Einen weiteren sehr großen Anteil an der vorliegenden Arbeit hat Dr. Jörg Hoffmann, mit dem ich über viele Aspekte diskutieren konnte und der mich dabei auf einiges aufmerksam machte, was ich vielleicht etwas zu sorglos anging.

Der gesamten Arbeitsgruppe, die von der MO- zur Energie-Gruppe wurde, danke ich für eine angenehme Arbeitsatmosphäre.

Dr. Sibylle Sievers von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig gilt ebenfalls Dank für die Diskussionen über seltsame Wechselwirkungen, die sich bereits aus der Diplomarbeit ergaben. Für die MFM-Messungen bei tiefen Temperaturen danke ich Dr. Ulrike Wolff und Dr. Volker Neu vom Institut für Werkstoffforschung in Dresden.

Durch die spannende und aufregende Arbeit im Reinraum wurden ebenfalls einige Mitarbeiter von anderen Instituten involviert, auch hier klappte alles meistens reibungslos und unkompliziert, der Dank geht an Jochen Herbst sowie Christian Denker.

Beste Unterstützung bei verschiedenen Experimenten und Messungen bekam ich von Björn-Uwe Meyer sowie Malte Scherff, ohne die sämtliche Messungen am PPMS nicht möglich gewesen wären. Vor allem Malte mit seinen Kenntnissen am Bonder war unersetzlich. Für die vielen TEM-Messungen an den u.a. von Volker Radisch hergestellten Lamellen gebührt Dank folgenden Personen: Matthias Hahn, Thilo Kramer, Sebastian Matthes, Jonas Norpoth, Stephanie Raabe und Burkhard Roos. Die  $\phi$ -Scans wurden von Thilo Kramer und Ryota Gemma durchgeführt, die RHEED-Messung von Mike Vogt. Für Unterstützung bei der Targetherstellung habe ich Frank Köhler zu danken. Für die Unterstützung unter anderem in sämtlichen Notlagen bei der Sputteranlage bin ich Michael Malchow zu großem Dank verpflichtet. Ein weiteres Dankeschön geht an Dieter Plischke für die Notrettungen am zwischendurch immer mal wieder havarierten D500.

Selbstverständlich gilt mein Dank ebenfalls den weiteren Mitarbeitern des Instituts für Materialphysik, die mich inklusive Diplomstudium nun schon einige Jahre begleitet haben. Ich kann mich an keine Situation erinnern, an der die Zusammenarbeit nicht geklappt hätte.

Hervorheben möchte ich die kleine Kaffeerunde, die immer für eine kleine Auflockerung des Forscheralltags sorgte - ebenso wie die Myer's-Runde. Für die persönliche Unterstützung bin ich besonders Dr. Andreas Meschede und Dr. Britta Fuchs dankbar.

Der allergrößte Dank geht aber selbstverständlich an meine Juliane. Sie weiß, warum, und nur das zählt.

Bitte seht mir nach, wenn ich jemanden vergessen haben sollte, nach den langen Jahren kann das schon mal passieren - Danke trotzdem!





# Lebenslauf

Am 01. Juli 1980 wurde ich, Sven Schnittger, als Sohn von Renate und Wilhelm Schnittger in Bremen geboren. Meine Staatsangehörigkeit ist deutsch. Von 1987 bis 1991 besuchte ich die Grundschule „Parkschule“ in Delmenhorst. Im Anschluss daran ging ich von 1991 bis 1993 auf die Orientierungsstufe am Wilhelm-von-der-Heyde-Schulzentrum in Delmenhorst und ab dem Jahr 1993 zum Gymnasium an der Willmsstraße in Delmenhorst. Dort erwarb ich im Jahr 2000 die allgemeine Hochschulreife.

Nachdem ich meinen Zivildienst am Albertushof gGmbH in Delmenhorst geleistet hatte, begann ich im Oktober 2001 das Studium der Physik an der Georg-August-Universität in Göttingen. Die Diplomvorprüfung legte ich im Frühjahr 2003 ab. Im Oktober 2005 begann ich mit der Anfertigung meiner Diplomarbeit mit dem Titel „Herstellung und Charakterisierung von periodischen Zweiphasenmagnetstrukturen“ unter der Leitung von PD Dr. Christian Jooß am Institut für Materialphysik. Im November 2006 legte ich die Diplomhauptprüfung ab. Seit Februar 2007 promoviere ich unter der Anleitung von Prof. Dr. Christian Jooß am Institut für Materialphysik.