

Mikrostruktur und elektrischer Transport von
 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Dünnfilmen – Der Weg zur Aufdeckung des
Fermiflüssigkeitgrundzustandes in CaRuO_3

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“ (Dr. rer. nat.)

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm ProPhys

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Melanie Srba (geb. Schneider)

aus Lutherstadt Wittenberg



Göttingen 2018

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Vasily Moshneaga, I. Physikalisches Institut, Universität Göttingen

Prof. Dr. Philipp Gegenwart, Lehrstuhl für Experimentalphysik 6, Universität Augsburg

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: Prof. Dr. Vasily Moshneaga, I. Physikalisches Institut, Universität Göttingen

Korreferent: Prof. Dr. Philipp Gegenwart, Lehrstuhl für Experimentalphysik 6, Universität Augsburg

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Michael Seibt, IV. Physikalisches Institut, Universität Göttingen

Prof. Dr. Konrad Samwer, I. Physikalisches Institut, Universität Göttingen

Prof. Dr. Christian Jooß, Institut für Materialphysik, Universität Göttingen

Prof. Dr. Hans-Christian Hofsäss, II. Physikalisches Institut, Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 20.07.2018

für J.Tiberius und J. Luc

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Fermiflüssigkeitstheorie	5
2.2	Klassische Phasenübergänge	6
2.3	Der Quantenphasenübergang und das generalisierte Phasendiagramm	8
2.4	NFL-Verhalten in dem Hertz-Millis-Modell und der SCR-Theorie	10
2.5	Der ferromagnetische Quantenphasenübergang (das Modell von Belitz und Kirkpatrick)	11
2.6	NFL-Verhalten durch Unordnung	12
2.7	NFL-Verhalten durch Hundsch-Kopplung	14
3	Das Materialsystem $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$	17
4	Herstellung und Charakterisierung dünner oxydischer Schichten	21
4.1	Metallorganische Aerosol Deposition (MAD)	21
4.1.1	Funktionsprinzip und Aufbau	21
4.1.2	Temperaturkontrolle	23
4.2	Mikrostruktur und kristallographische Textur	25
4.2.1	Rastertunnelmikroskopie (RTM)	25
4.2.2	Röntgendiffraktometrie	26
4.2.3	Fokussierter Ionenstrahl und Transmissionselektronenmikroskopie	29
4.3	Optische Kontaktlithographie und Ionenstrahlätzen	31
4.4	Magnetotransport	33
4.4.1	Elektrischer Widerstand	33
4.4.2	Hallwiderstand	34
4.4.3	Shubnikov-de-Haas-Effekt	38
5	Experimentelle Ergebnisse	41
5.1	Erste Optimierung im MAD-Prozess	41
5.2	Probentabellen/ Herstellungsparameter dünner $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Schichten	43
5.3	Wachstumseigenschaften und Qualität reiner SrRuO_3 -Schichten	46
5.4	Wachstumseigenschaften und Qualität reiner CaRuO_3 -Schichten	50
5.5	Wachstumseigenschaften und Qualität dotierter $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ Schichten	55
5.6	Schichtdickenabhängiges Wachstum von $\text{CaRuO}_3/\text{NdGaO}_3$ (vicinal)	61
5.6.1	Evolution der Oberflächenstrukturen mit zunehmender Schichtdicke	61
5.6.2	Einfluss der Oberflächenstreuung auf den elektrischen Transport	63
5.6.3	Schichtdickenabhängige Gitterkonstante	65
5.7	Hallwiderstand von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$	67

5.7.1	Arrot-Plots und Phasendiagramm	67
5.7.2	Temperatur- und Ca-Konzentrationsabhängigkeit des Hallwiderstandes	71
5.8	FL- und NFL-Verhalten im elektrischen Widerstand von CaRuO_3	84
5.9	Shubnikov-de-Haas-Oszillationen in CaRuO_3	87
6	Diskussion	95
6.1	Erste Optimierung im MAD-Prozess	95
6.2	Einfluss der Gitterfehlpassung auf Textur und Qualität dünner CaRuO_3 - und SrRuO_3 -Filme	96
6.3	Einfluss vicinaler Substrate auf Textur und Qualität dünner CaRuO_3 - und SrRuO_3 -Filme	98
6.4	Die nominelle Ca-Konzentration x	99
6.5	Einfluss der Gitterfehlpassung auf die Textur dotierter $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Dünnschichten	102
6.6	Der Einfluss von Oberflächenstreuung auf die elektrische Leitfähigkeit von CaRuO_3 -Schichten unterschiedlicher Dicke	103
6.7	Der Halleffekt in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ - Temperatur und Konzentrationsabhängigkeit	104
6.8	SdH-Oszillationen in CaRuO_3	107
6.9	FL-Verhalten in CaRuO_3	111
7	Zusammenfassung	115
8	Anhang - Arrot-Plots aus dem Hallwiderstand	119
9	Literaturverzeichnis	123

1 Einleitung

Die Fermiflüssigkeitstheorie von Landau ist eine der wichtigsten und erfolgreichsten Theorien des 20ten Jahrhunderts, welche metallisches Verhalten mit Hilfe des Quasiteilchenkonzeptes beschreibt. [1] Die Bandbreite von Materialien, deren Eigenschaften durch diese Festkörpertheorie begründet werden, reicht von elementaren Metallen und korrelierten Oxiden bis hin zu schweren Fermionensystemen [2], [3]. Formal lassen sich die Quasiteilchen wie freie Fermionen behandeln, mit dem Unterschied, dass ihnen eine effektive Masse m^* zugeschrieben wird. Es existiert eine 1:1 Korrespondenz der Anregungen des wechselwirkenden Systems von Elektronen, den Quasiteilchen, zu den Anregungen der wechselwirkungsfreien Elektronen eines Fermigas. Aus der Fermiflüssigkeitstheorie resultieren eine lineare Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme und auch ein zum Quadrat der Temperatur proportionaler spezifischer Widerstand [4]

Besonderes Interesse rufen Verbindungen hervor, welche nicht den Vorhersagen der Fermiflüssigkeitstheorie folgen. Das sind Materialien bei denen z.B. die spezifische Wärme einem logarithmischen Temperaturverlauf annimmt oder der spezifische Widerstand einen Temperaturexponenten aufweist, welcher kleiner als zwei ist. [5]

Nicht-Fermiflüssigkeits-Verhalten (NFL-Verhalten) resultiert aus verschiedenen physikalischen Phänomenen. Existieren z.B. magnetische Fluktuationen in der Nähe eines Quantenphasenübergangs, welche als niederenergetische Anregungen des quantenkritischen Grundzustands bei $T=0$ verstanden werden, verursachen sie, durch die Wechselwirkung mit den Quasiteilchen, NFL-Verhalten (Hertz-Millis-Modell /SCR-Modell von Moriya) [5], [6], [7]. Spielt Unordnung eine wichtige Rolle, erscheinen Griffith-Singularitäten in der freien Energie des Systems und führen zur Divergenz thermodynamischer Größen, wie der spezifischen Wärme [8]. Neueste Diskussionen beschäftigen sich mit der Hundschen Kopplung, als möglicher Ursache des NFL-Verhaltens. Dabei resultiert korreliertes Verhalten aus der Konkurrenz inter- und intraatomarer Wechselwirkungen, weit weg von einem Mott-isolierenden Zustand [9].

Nicht-Fermiflüssigkeits-Verhalten tritt auch in Ruthenaten auf. Sie sind im Laufe der letzten zwei Jahrzehnte immer mehr in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses gerückt und spielen heute, bei der Untersuchung starker Elektronenkorrelationen, eine zentrale Rolle. Als 1994 erstmals Supraleitung in dem geschichteten Perovskit Sr_2RuO_4 entdeckt worden ist, konnte ein großer Schritt in der Zukunft der Ruthenate getan werden. Bis zu diesem Zeitpunkt waren nur Cu-haltige oxidische Supraleiter bekannt [10]. Neben der unkonventionellen Supraleitung in Sr_2RuO_4 , welche durch ferromagnetische Spinfluktuationen beschreibbar ist [11], besitzt auch $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ungewöhnliche Eigenschaften, nahe eines metamagnetischen quantenkritischen Punktes (QCP) [12]. Zum einen zeigt sich NFL-Verhalten durch einen linearen spezifischen Widerstand und einer logarithmischen spezifischen Wärme [5], zum anderen existiert, in unmittelbarer Nähe des QCP, eine elektronisch nematische Phase [13]. SrRuO_3 und das dazu isoelektronische CaRuO_3 sind im Zuge dessen näher untersucht worden und in das Zentrum des Interesses gerückt.

Die Substitution von Sr durch Ca in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ führt zur kontinuierlichen Unterdrückung der ferromagnetischen Ordnung, welche in SrRuO_3 unterhalb der Curietemperatur T_C von ca. 160 K auftritt. Dieses Materialsystem ist von besonderer wissenschaftlicher Aktualität, da es zu einem ferromagnetischen Quantenphasenübergang nahe $x=0,7$ getrieben werden kann, dessen Eigenschaften weitestgehend ungeklärt sind [14], [15], [16]. Jenseits des Quantenphasenübergangs existiert ein paramagnetischer Bereich [17]. SrRuO_3 hat sich als thermisch und chemisch stabil und als sehr gut leitfähiges 4d-Metall erwiesen [18]. Es ist häufig in Bauteile integriert, welche für supraleitende, magnetooptische und ferroelektrische Anwendungen hergestellt werden [19]. Zusammen mit dem T^2 -Verhalten des spezifischen Widerstandes und der Existenz einer wohldefinierten Fermifläche, ist SrRuO_3 den Fermiflüssigkeiten zugeordnet [16], [20], [21]. Die optische Leitfähigkeit bringt jedoch eine ungewöhnliche, von der Fermiflüssigkeits-Theorie abweichende Frequenzabhängigkeit hervor [22]. CaRuO_3 , welches in unmittelbarer Nähe zum Quantenphasenübergang positioniert ist, weist eine logarithmische spezifische Wärme und einen elektrischen Widerstand, welcher proportional zu $T^{3/2}$ ist, auf [23]. Für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ mit Ca-Konzentrationen $x>0,7$, existiert ebenfalls diese $T^{3/2}$ -Abhängigkeit, weshalb die Annahme besteht, dass diese Materialien zu den Nicht-Fermiflüssigkeiten gehören [16], [24]. Es gibt eine Veröffentlichung zu $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$, welche einen ausgeschmierten, von Unordnung dominierten, Quantenphasenübergang vorweist [25]. Aber auch die Existenz eines quantenkritischen Punktes nahe $x=0,7$ [26] sowie Spinglas-Verhalten [15], [27], [28], [29] und antiferromagnetische Ordnung [26], [15], [28], [30], jenseits des Quantenphasenübergangs bei hohen Ca-Konzentrationen, werden als Ursache des NFL-Verhaltens diskutiert. Neuere Ideen schlagen vor, dass die Hundsche Kopplung, als intraatomare Wechselwirkung der t_{2g} -Orbitale, einen entscheidenden Einfluss auf die Transporteigenschaften der Ruthenaten hat und NFL-Verhalten als Resultat folgt [9]. Dieser theoretische Ansatz sagt eine Wiederherstellung des Fermiflüssigkeitsverhaltens unterhalb einer sehr kleinen Temperatur T_F voraus. CaRuO_3 zeigt bis hinunter zu 2 K seine ungewöhnliche $T^{3/2}$ -Widerstandsabhängigkeit [16].

Ob das $T^{3/2}$ -Verhalten in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ als Unordnungsphänomen oder als Folge intrinsischer Eigenschaften zu verstehen ist, lässt sich nur mit Hilfe hochreiner $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Proben klären. Auch ein mögliches T^2 -Verhalten bei Temperaturen < 2 K, jenseits des Quantenphasenübergangs, wäre nur mit qualitativ hochwertigen Proben aufzuspüren. In der Vergangenheit hat sich die Herstellung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$, hoher Qualität, als schwierig herausgestellt. Lediglich Restwiderstandsverhältnisse (RRR) von 5-10 sind erreicht worden [15], [16]. SrRuO_3 ist der einzige Kandidat der $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Serie, in dem es gelungen ist, anhand von hochwertigen Proben mit $\text{RRR} \geq 60$, de-Haas-van-Alphen-Messungen und Shubnikov-de-Haas-Messungen anzufertigen [20], [21]. Um die konträren Eigenschaften des $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Systems einem theoretischen Ansatz zuordnen zu können, werden in dieser Arbeit Anstrengungen unternommen, um Dünnschicht-Proben höherer Qualität, mit Hilfe der Metalorganischen-Aerosol-Deposition, zu erzeugen. Ziel ist es, nach eingehender Charakterisierung durch Röntgen, Rastertunnelmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie, diese hochwertigen Proben für Tieftemperaturmessungen des elektrischen Transports, auch in Form von Shubnikov-de-Haas-Messungen, zu verwenden.

Nun folgt eine Gliederung der Arbeit. Kapitel 2 beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen von Phasenübergängen klassischer und quantenmechanischer Natur. Zentral ist dabei die Darstellung des Nichtfermiflüssigkeits-Verhaltens, welches sehr vielfältige physikalische Ursachen haben kann. Das Materialsystem $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ wird im Kapitel 3 genauer vorgestellt. Mit der Herstellungs- und Charakterisierungsmethodik der $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Dünnschichten setzt sich Kapitel 4 auseinander. Darauf folgen die experimentellen Ergebnisse in Kapitel 5, innerhalb dessen der Weg der Probenqualitätssteigerung aufgezeigt wird und Widerstands-, Hallwiderstands- und Shubnikov-de-Haas-Messungen vorgestellt werden. Eine Diskussion der experimentellen Ergebnisse, ist im Kapitel 6 enthalten. Zum Schluss folgt eine Zusammenfassung der in der Arbeit produzierten Ergebnisse in Kapitel 7.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Fermiflüssigkeitstheorie

Im Folgenden soll, gestützt auf die Quellen [4], [31], [32], [33], [34], die Fermiflüssigkeitstheorie (FL-Theorie) vorgestellt werden, deren Basis das Modell wechselwirkungsfreier Elektronen, mit seiner quadratischen Dispersion ist. Die FL-Theorie beschreibt einfache Metalle unterschiedlich starker Elektronenwechselwirkung mit Hilfe des Quasiteilchenkonzepts. Quasiteilchen werden dabei als Elektronen mit einer positiven Ladungswolke beschrieben. Diese positive Ladungswolke ist Resultat der Coulombabstoßung, also der Wechselwirkung, welche zwischen den Elektronen vorliegt. Die wechselwirkenden Elektronen, werden als wechselwirkungsfreie Quasiteilchen mit einer effektiven Masse behandelt. In dem Parameter effektive Masse stecken alle Wechselwirkungseffekte. Ebenso wie die wechselwirkungsfreien Fermionen, unterliegen auch die Quasiteilchen der Fermi-Statistik und damit auch dem Pauli-Prinzip. Es existiert eine 1:1 Korrespondenz zwischen Quasiteilchen und freien Elektronen, d.h. die Quantenzahlen der freien Elektronen können von den Quasiteilchen übernommen werden. Sie besitzen also die Ladung e und den Spin $\hbar/2$. Der Einfluss der Ladungswolke verändert den Zusammenhang zwischen Energie und Wellenzahl. Die Quasiteilchenenergie setzt sich aus drei Termen zusammen.

$$E = E_0 + \sum_{\vec{k}, \sigma} \epsilon(\vec{k}) \delta n_{\vec{k}, \sigma} + \sum_{\vec{k}, \sigma, \vec{k}', \sigma'} f(\vec{k}, \sigma; \vec{k}', \sigma') \delta n_{\vec{k}, \sigma} \delta n_{\vec{k}', \sigma'}$$

E_0 ist die Grundzustandsenergie, der zweite Term beschreibt schwach angeregte Zustände und der dritte Term berücksichtigt die Wechselwirkungen zwischen den Quasiteilchen ($\epsilon(\vec{k})$ Dispersion der Quasiteilchen; \vec{k} Wellenvektor; σ Elektronenspin; $\delta n_{\vec{k}, \sigma}$ kleine Abweichung der Zustandsdichte vom Gleichgewicht; $f(\vec{k}, \sigma; \vec{k}', \sigma')$ Streuamplitude zweier Quasiteilchen). Infolge der Wechselwirkung der Quasiteilchen untereinander, ist die Energie eines Quasiteilchens vom Besetzungszustand des ganzen Systems abhängig. Der Fermiwellenvektor \vec{k}_F bleibt aufgrund des Luttinger-Theorems für ein wechselwirkendes und ein wechselwirkungsfreies System gleich. Da nur niederenergetische Anregungen im Fermiflüssigkeitsmodell eine Rolle spielen, werden auch nur Wellenvektoren nahe der Fermifläche in betracht gezogen und deren Beträge durch den Betrag des Fermiwellenvektors angenähert ($|\vec{k}| = |\vec{k}'| = |\vec{k}_F|$). Damit ist die Streuamplitude f nur noch abhängig von dem Winkel zwischen \vec{k} und \vec{k}' . Die Energie E kann für eine sphärische Fermioberflächen nach Legendrepolyomen entwickelt werden, wodurch das wechselwirkende System vollständig durch die effektive Masse m^* und die Landau-Koeffizienten $F_l^{s,a}$ parametrisiert ist¹. Die effektive Masse m^* ist allgemein größer als die Masse m eines freien Elektrons. Die dimensionslosen Landau-Koeffizienten sind mit messbaren Größen, wie etwa der Suszeptibilität χ und dem damit verbundenen Sommerfeld-Wilson-Verhältnis, verknüpft. Die spezifische Wärme C ist weiterhin nur von

¹ s=symmetrisch, a=antisymmetrisch, l=0,1,... mit l=0 s-Wellenstreuung und l=1 p-Wellenstreuung

der Zustandsdichte an der Fermienergie abhängig und bleibt von den Wechselwirkungen der Elektronen mit Magnonen unbeeinflusst.

$$\frac{C}{T} = \frac{1}{3} m^* k_F = \gamma$$

$$\chi(T) = m^* k_F \mu_B^2 / \pi^2 (1 + F_0^a)$$

$R_{SW} = \chi/\gamma \propto (1 + F_0^a)^{-1}$, auch Wilson-Verhältnis genannt, ist ein Quotient aus magnetischer Suszeptibilität und dem Koeffizienten der spezifischen Wärme. Für ein wechselwirkungsfreies Fermigas nimmt das Wilson-Verhältnis den Wert 1 an. Es ist unabhängig von der effektiven Masse m^* und damit von der Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Für viele schwere Fermionen-Systeme ist $R_{SW} \approx 1$ [34].

Eine weitere Konsequenz, welche sich aus der Fermiflüssigkeitstheorie ergibt ist, dass die inelastische Elektronenstreuung eine quadratische Temperaturabhängigkeit im elektrischen spezifischen Widerstand ρ produziert.

$$\rho = \rho_0 + AT^2$$

Der Koeffizient A ist eine materialabhängige Konstante und ρ_0 der temperaturunabhängige Restwiderstand. A korreliert über das Kadowaki-Woods-Verhältnis $A/\gamma^2 \approx const.$ mit dem Quadrat des Sommerfeldkoeffizienten [2]. Daraus ergibt sich für den Widerstandskoeffizienten A eine starke Erhöhung durch die effektive Masse der Quasiteilchen.

2.2 Klassische Phasenübergänge

Phasenübergänge, welche bei endlichen Temperaturen stattfinden, werden durch thermische Fluktuationen des Ordnungsparameters getrieben und sind an ihrem kritischen Punkt klassischer Natur. Der Übergang eines Systems vom ungeordneten in den geordneten Zustand geht mit einem Symmetriebruch und einer Entropieerniedrigung einher. Im paramagnetischen Zustand etwa, bei $T > T_C$, sind die magnetischen Momente vollständig ungeordnet. Sie besitzen vollständige Rotationssymmetrie und eine minimale freie Energie $F = E - TS$, aufgrund einer sehr hohen Entropie im System. Erreichen wir nun den ferromagnetisch geordneten Zustand bei $T < T_C$, wird die Rotationssymmetrie gebrochen. [35]

Zur Beschreibung des Magnetismus existieren verschiedenste Modelle, bei der die Molekularfeldtheorie eine der bekanntesten ist. Dabei wird angenommen, dass ein Spin das mittlere Austauschfeld aller anderen Spins spürt. Es werden allerdings Korrelationen und Fluktuationen des Ordnungsparameters vernachlässigt, welche bei der kritischen Temperatur T_C eine große Rolle spielen können. Im Rahmen der Molekularfeldtheorie wird die freie Energie F nach dem Ordnungsparameter, hier die Magnetisierung M, entwickelt.

$$F = \frac{1}{2} c_1(T) M^2 + \frac{1}{4} c_3(T) M^4 - \mu_0 M H$$

Aus dem Gleichgewichtsfall $\frac{\partial F}{\partial M} = 0$ folgt

$$\frac{\mu_0 H}{M} = C_1(T) + C_3(T)M^2.$$

Ohne äußeres Magnetfeld H ergeben sich die Lösungen $M = 0$ und $M = \pm\sqrt{C_1(T)/C_3(T)}$. Da $C_1 \propto (T_c - T)$, wird klar, dass der letztere Fall nur für $T < T_c$ eintreten kann und die Magnetisierung für Temperaturen größer T_c verschwindet. Das Vorzeichen der Konstante C_3 bestimmt die Art des Phasenübergangs. Ein Phasenübergang 1. Ordnung existiert im Fall $C_3 < 0$. Das heißt, es tritt ein Sprung in einer der ersten partiellen Ableitungen der freien Energie auf. Erste Ableitungen der freien Energie sind z.B. die Entropie und die Magnetisierung. Ist $C_3 > 0$, so liegt ein kontinuierlicher Phasenübergang vor, also ein Phasenübergang 2. Ordnung. Dabei ist die erste Ableitung der freien Energie stetig und mindestens eine der zweiten Ableitungen ist unstetig (z.B. die Wärmekapazität oder die magnetische Suszeptibilität χ) [35], [36].

Die Molekularfeldtheorie betrachtet lediglich thermodynamische Mittelwerte des Ordnungsparameters über das gesamte System. In der ungeordneten Phase verschwindet die Magnetisierung, während Spinfluktuationen existieren können, welche für eine lokale Magnetisierung, verschieden von Null, sorgen. Spinkorrelationen und -fluktuationen finden z.B. Berücksichtigung im Heisenberg- und Ising-Modell. Im Hamiltonian $\hat{H} = \sum_{\langle ij \rangle} J \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$ des Heisenberg-Modells geschieht das über die Kopplungskonstante J . Dabei wird über alle direkt benachbarten Spins summiert und eine ferromagnetische Spinstruktur mit einem positiven J und eine antiferromagnetische Spinstruktur mit einem negativen J erzeugt. [35]

Korrelationslänge und -zeit der Spinfluktuationen nehmen bei Annäherung an den Phasenübergang zu. Thermisch angeregte Fluktuationen des Ordnungsparameters sind durch Potenzgesetze der Korrelationslänge ξ und der Korrelationszeit τ wie folgt charakterisiert.

$$\xi \propto t^{-\nu}; \quad \tau \propto \xi^z = t^{-\nu z}$$

ν heißt kritischer Exponent der Korrelationslänge, z dynamisch kritischer Exponent und $t = (T - T_c)/T_c$ bezeichnet die reduzierte Temperatur. Mit Verringerung der Temperatur, hin zur kritischen Temperatur T_c , divergieren τ und ξ . [37]

Die Natur eines Phasenübergangs ist durch die kritischen Exponenten γ , β und δ charakterisiert. Experimentell konnten folgende Zusammenhänge bestimmt werden.

$$\chi \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad T > T_c$$

$$M \propto (T_c - T)^\beta \quad T < T_c$$

$$M \propto H^{1/\delta} \quad T = T_c$$

Die kritischen Exponenten verschiedener Modelle sind in Tabelle 2-1 angegeben. Besonders wichtig ist, dass die kritischen Exponenten vollkommen unabhängig von mikroskopischen Details sind. Sie zeigen also ein universelles Verhalten und hängen nur von der Dimension d des Systems, der Dimension D des Ordnungsparameters und der Lang- bzw. Kurzreichweitigkeit der Wechselwirkung ab. [35]

Modell	Molekularfeld	Ising	Heisenberg
D	alle	1	3
d	alle	3	3
β	0,5	0,326	0,367
γ	1	1,2378(6)	1,388(3)
δ	3	4,78	4,78

Tabelle 2-1: Kritische Exponenten β, γ und δ für verschiedene Modelle. D stellt die Dimension des Ordnungsparameters und d die Dimension des Systems dar. [35]

2.3 Der Quantenphasenübergang und das generalisierte Phasendiagramm

Findet ein Phasenübergang am absoluten Nullpunkt und somit als Quantenphasenübergang (QPÜ) statt, wird die Ordnung durch Quantenfluktuationen zerstört. Sie sind ein direktes Resultat der quantenmechanischen Unschärferelation.

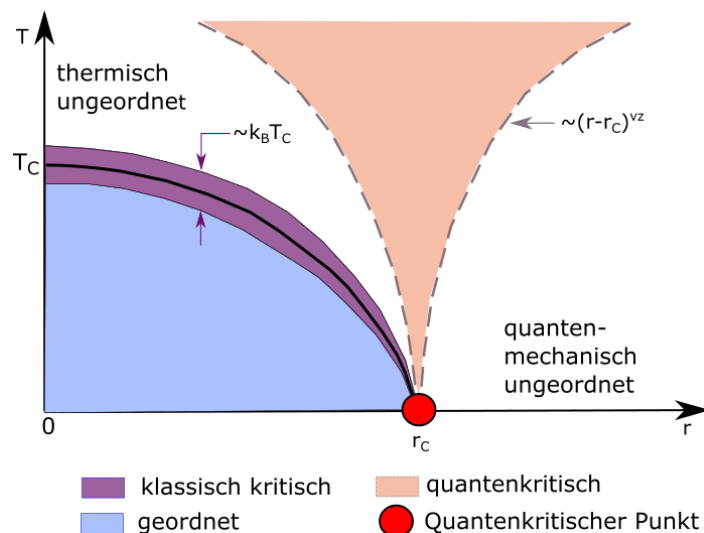


Abbildung 2-1: Phasendiagramm nahe eines Quantenkritischen Punktes nach [38].

Rivalisieren thermische Fluktuationen der Energie $k_B T$ und Quantenfluktuationen der Energie $\hbar \omega$ miteinander, resultiert daraus ein komplexes Phasendiagramm, welches in Abbildung 2-1 zu sehen ist. Ist $k_B T < \hbar \omega$ dominieren die Quantenfluktuationen die physikalischen Eigenschaften und im Fall $k_B T > \hbar \omega$ die thermischen Fluktuationen. Am Temperaturnullpunkt frieren die thermischen Fluktuationen aus und spielen keine Rolle mehr. Im generischen Phasendiagramm in Abbildung 2-1 ist der Kontrollparameter r über die Temperatur T aufgetragen. Mit Hilfe des Kontrollparameters r , welcher Druck, Magnetfeld oder Konzentration sein kann, ist es möglich die kritische Temperatur T_c kontinuierlich, bis hin zum quantenkritischen Punkt (QCP), zu unterdrücken. Die schwarze durchgezogene Linie repräsentiert T_c und trennt den geordneten (blau) von dem

ungeordneten Bereich. Nahe dieser Linie ist das Verhalten der Fluktuationen klassisch-kritisch (violett). Wie schon im Kapitel 2.2, über klassische Phasenübergänge, erwähnt, fluktuiert der Ordnungsparameter über wachsende Längen- und Zeitskalen, bis hin zur Divergenz, bei Annäherung an T_C . Die Divergenz der Zeitskala führt dazu, dass die Frequenzskala und dadurch auch die Energieskala der Quantenfluktuationen gegen Null geht,

$$\hbar\omega \sim |t|^{uz}.$$

Die thermischen Fluktuationen dominieren, wenn der Abstand vom kritischen Punkt, kleiner wird als ein Crossover-Abstand t_x . Es gilt:

$$t_x^{uz} \sim k_B T_C.$$

Eine endliche Übergangstemperatur T_C führt also immer zu klassisch kritischem Verhalten der Fluktuationen, asymptotisch nahe am Übergang. Für kleine T_C nimmt die thermische Energie ab, t_x wird schmaler und die Quantenfluktuationen gewinnen zunehmend an Einfluss, bis hin zum Quantenphasenübergang. Im thermisch ungeordneten Bereich zerstören also thermische Fluktuationen den geordneten Zustand. Im quantenmechanisch ungeordneten Bereich, in dem metallische Systeme Fermiflüssigkeits-Verhalten aufweisen, sind Quantenfluktuationen dafür verantwortlich. Zwischen diesen Bereichen befindet sich die quantenkritische Region (rosa in Abbildung 2-1). Sie wird begrenzt durch einen kontinuierlichen Übergang bei $k_B T \sim \hbar\omega \sim |r - r_c|^{uz}$ (gestrichelte Linie). Die Fluktuationen sind wegen $k_B T > \hbar\omega$ thermisch, können aber als Anregungen des quantenkritischen Grundzustands bei $T=0$ gedeutet werden. [33], [38]

Die Annäherung an den QCP führt zu Abweichungen vom Fermiflüssigkeits-Verhalten (FL-Verhalten), welches als Nicht-Fermiflüssigkeits-Verhalten (NFL-Verhalten) bekannt ist. Beobachtet wird dabei oft ein logarithmisch divergierender Koeffizient der spezifischen Wärme

$$\frac{C}{T} \sim \log(T)$$

ein anomaler temperaturabhängiger Widerstand

$$\rho = \rho_0 + AT^\alpha \text{ mit } \alpha < 2,$$

sowie ein anomales Curie-Weiss-Gesetz

$$\frac{1}{\chi} \sim CT^\beta$$

mit $\beta < 1$. [4]

Kritische Spinfluktuationen bei $T=0$ benötigen eine quantenstatistische Beschreibung [6]. Dazu bedient man sich der Zustandssumme $Z = \text{Tr} e^{-\beta H}$, mit $\beta = 1/k_B T$ und dem Hamiltonoperator $H = H_0 + H'$, welche das System beschreiben. Die statistische Mechanik fordert die Bekanntheit der Matrixelemente des Boltzmannfaktors $e^{-\beta H} = e^{-\beta H_0} T e^{-\int_0^\beta d\tau H'(\tau)}$. Neben dem wechselwirkungsfreien Hamiltonian H_0 , kann H' z.B. als Hubbard-Spindichte-Wechselwirkung $H' = \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$ definiert werden. Die Problematik quantenmechanischer Systeme ist, dass dynamische und statische Eigenschaften miteinander verbunden sind und im selben Formalismus gelöst werden müssen, während in klassischen Systemen eine Entkopplung vorliegt und dynamische und statische Anteile separat betrachtet werden können [37]. Um das quantenmechanische Problem zu umgehen, benutzten Hertz und Millis das Landau-Ginzburg-Wilson Funktional der freien Energie, welches klassische Systeme beschreibt und konstruiert daraus eine generalisierte Form für quantenmechanische Systeme [6], [7]. Das Funktional ist z.B. auf das Ising-Modell anwendbar [37]. Das Ordnungsparameterfeld hängt im quantenmechanischen Fall von der räumlichen und der zeitlichen Dimension ab, während im klassischen Fall lediglich eine räumliche Abhängigkeit existiert. Die Anwendung eines renormierungsgruppentheoretischen Ansatzes auf das Quantenfunktional zeigt, dass ein quantenmechanisches d -dimensionales System äquivalent ist mit einem klassischen $d+z$ -dimensionalen System, mit einem dynamisch kritischen Exponent $z=1$ [6]. Die zusätzliche Dimension besitzt die Einheit der Zeit. Der Exponent z ist aber nur eins, wenn das effektive klassische System isotrop ist. Liegt eine abweichende Kopplung innerhalb der räumlichen und zeitlichen Richtung vor, resultiert aus der Anisotropie $z \neq 1$ [39]. Für einen Antiferromagnet gilt $z=2$ und für eine Ferromagnet gilt $z=3$ [5].

Eine Reduktion der räumlichen Dimension des Systems führt zu einem zunehmenden Einfluss der Spinfluktuationen. Ist die effektive Dimension $d_{eff} = d + z$ größer als die sogenannten obere kritische Dimension d_c^+ , sind die Fluktuationen unbedeutend und das System verhält sich entsprechend der Molekularfeldtheorie. d_c^+ nimmt einen Wert von 4 in Systemen mit kurzreichweitiger Ordnung an. Zwischen der oberen kritischen Dimension d_c^+ und der sogenannten unteren kritischen Dimension d_c^- bleibt der Phasenübergang erhalten, entspricht aber nicht mehr der Molekularfeld-Vorhersage. Zur vollständigen Unterdrückung der geordneten Phase kommt es unterhalb von d_c^- , aufgrund der Stärke der Fluktuationen. [37]

Basierend auf dem Hertz-Millis-Modell, stellt das SCR-Modell (self consistent renormalization) von Moriya und Takimoto zusätzliche Kopplungen zwischen den Moden der Spinfluktuationen in den Fokus. Die Stärke der Moden-Moden-Kopplung hängt von der Temperatur ab. Unordnungsphänomene sind nicht in der Beschreibung enthalten. [5]

Um einen Überblick der wichtigsten Ergebnisse der Hertz-Millis- sowie der SCR-Theorie zu liefern, sind in der folgenden Tabelle 2-2 die Temperaturabhängigkeiten des Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten der Suszeptibilität, der spezifische Wärme und des elektrischen spezifischen Widerstandes aufgelistet.

	3d-Ferromagnet	
	Hertz-Millis	SCR
$1/\chi$		$T^{\frac{4}{3}}$
C/T	$c \cdot \log(T_0/T)$	$-\log(T)$
$\rho - \rho_0$	T	$T^{\frac{5}{3}}$

Tabelle 2-2: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität χ , der spezifischen Wärme C und dem spezifischen Widerstand ρ , im SCR-Modell von Moriya und dem Hertz-Millis-Modell, für einen 3-dimensionalen Ferromagnet. [5], [40]

2.5 Der ferromagnetische Quantenphasenübergang (das Modell von Belitz und Kirkpatrick)

Die theoretischen Betrachtungen der Quantenspinfluktuationen nach Hertz-Millis eröffnen, dass der Quantenphasenübergang als Phasenübergang zweiter Ordnung stattfindet. [41] Belitz und Kirkpatrick [42] konnten eine Veränderung dieses typischen Verhaltens, in der Nähe des Quantenphasenübergangs, durch die Betrachtung ferromagnetischer Spinfluktuationen ausmachen. Dabei beachten sie in ihrem theoretischen Ansatz die Kopplung der Elektronen-Loch-Anregungen an die Fluktuationen des Ordnungsparameters. Die theoretische Beschreibung dieses Sachverhalts erfolgt durch eine Molekularfeldentwicklung mit einem zusätzlichen Kopplungsterm

$$F = -hM + tM^2 + \underbrace{vM^4 \ln\left(\frac{M^2}{m_0^2} + \frac{T^2}{T_0^2}\right)}_{\text{Kopplungsterm}} + uM^4,$$

innerhalb der M den Ordnungsparameter darstellt. Verschwindet der Kopplungsterm durch Verschwinden des Kopplungsparameters v ergibt sich einfach die freie Energie nach Landau. Der Parameter v nimmt für stark korrelierte Systeme größere Werte an als für schwach korrelierte. Je größer v ist, desto stärker sind die Spinkorrelationen. Als äußeres Magnetfeld ist der Parameter h definiert. Die Koeffizienten t und u beschreiben den Abstand zum Phasenübergang und den Einfluss der Spinfluktuationen. Der zusätzliche Kopplungsterm hat grundlegende Änderungen des Phasendiagramms aus Abbildung 2-1 zur Folge. Das daraus resultierende schematische Phasendiagramm ist in Abbildung 2-2 gezeigt. Es existiert eine ferromagnetische (FM) und paramagnetische (PM) Phase für das äußere Magnetfeld $h=0$, sowie der trikritische Punkt (TKP) und zwei quantenkritische Punkte (QKP). Die schwarzen durchgezogenen Linien markieren Phasenübergänge zweiter Ordnung. Bei den gestrichelten Linien, als auch bei den rosa gefärbten Flächen handelt es sich um Phasenübergänge erster Ordnung. In dem sich neu ergebenden Phasendiagramm geht für $h=0$, die Linie von Phasenübergängen zweiter Ordnung (schwarze durchgezogene Linie), nach Überschreiten des trikritischen Punkts (TCP), in eine Linie von Phasenübergängen erster Ordnung über (schwarze gestrichelte Linie). Durch Anlegen eines Magnetfeldes h , kann jenseits des TCP, ein metamagnetischer Übergang erster Ordnung induziert werden. Weiterhin wird erwartet, dass der kritische Endpunkt dieser metamagnetischen Übergänge auf einer Linie von Übergängen 2. Ordnung bis zum absoluten Nullpunkt unterdrückt werden kann. Ein QCP entsteht dann als Endpunkt (bei $T=0$) dieser Linie metamagnetischer Übergänge.

Dieses Modell findet seine Begründung in ferromagnetischen Materialien wie MnSi, in dem ein ferromagnetischer Quantenphasenübergang auftritt, welcher durch Anlegen eines äußeren hydrostatischen Drucks erreicht werden kann [43]. Es zeigt den, wie im Modell von Belitz und Kirkpatrick, beschriebenen Übergang von Phasenübergängen 2. Ordnung zu Phasenübergängen 1. Ordnung, welcher z.B. durch Phasenseparationseffekte nachgewiesen wurde [44]. Wichtig ist auch, dass jenseits des Quantenphasenübergangs 1. Ordnung ein breiter NFL-Bereich existiert, in dem der Temperaturexponent des spezifischen Widerstandes $3/2$ beträgt bis hinunter zu 50 mK [45].

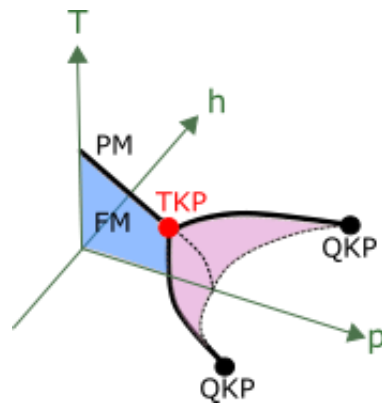


Abbildung 2-2: Schematisches Phasendiagramm nach [42], welches sich aufgrund der Existenz ferromagnetischer Quantenfluktuationen im Temperatur-Druck-Magnetfeld-Raum (T-p-h) ergibt.

2.6 NFL-Verhalten durch Unordnung

NFL-Verhalten kann seine Ursache in verstärkten Korrelationen der Elektronen, vermittelt durch Spinfluktuationen, haben. Aber auch Unordnungsphänomene machen NFL-Verhalten möglich. Ob Unordnung Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften des Systems hat, wurde in den 70ern schon von A. Brooks Harris zur Frage gestellt [46]. Seiner Arbeit entspringt das sogenannte Harris-Kriterium, welches den Einfluss der Unordnung als irrelevant einstuft, wenn die Bedingung $dv > 2$ erfüllt ist. v ist der Exponent der Korrelationslänge ξ und d die räumliche Dimension. Das bedeutet, wenn Unordnung, so wie sie in jedem realen System vorkommt, vollkommen zufällig verteilt ist, verändert sich zwar die Kopplungsstärke der Unordnung nicht, aber der Charakter der geordneten Phase. Auf großen Längenskalen bleibt das kritische Verhalten unbeeinflusst. Das Harris-Kriterium behandelt aber eben nur ein gemittelt System auf großen Längenskalen. Dabei kommt es unmittelbar zu der Frage, ob der Einfluss aller Unordnungseffekte erfasst ist, also Phänomene die auf mikroskopischer Ebene stattfinden. Das Harris-Kriterium schließt die Wirkung von lokal geordneten Bereichen in einer paramagnetischen Umgebung nicht mit ein. In der Literatur werden solche Bereiche rare regions genannt (zur Veranschaulichung s. Abbildung 2-3). Diesem Problem hat sich Robert B. Griffiths das erste Mal 1969 zugewandt. Dessen theoretische Beschreibungen sind auch als Griffiths-Theorie bekannt. Innerhalb eines ferromagnetischen Ising-Modells untersuchte er, welchen Einfluss die rare regions auf die Thermodynamik des Systems haben [47]. Allgemeine theoretische

Zusammenhänge zur Griffiths-Theorie entstammen im Folgenden, wenn nicht weiter angegeben, den Quellen [8] und [48].

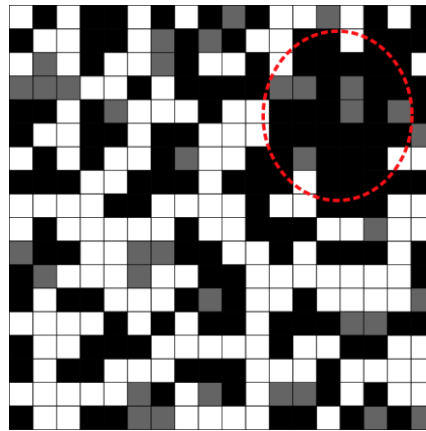


Abbildung 2-3: Skizze zur Veranschaulichung einer rare region (rot markiert), welche frei von Fremdatomen ist. Graue Felder stehen für spin-up und schwarze Felder für spin-down Zustände des reinen Systems. Weiße Felder markieren Fremdatome. Die rare region kann im lokal geordneten Zustand, in der Griffiths-Phase, als Superspin agieren und die Thermodynamik des Gesamtsystems stark ändern.

Die Wahrscheinlichkeit w für das Auffinden der rare regions ist von der Konzentration c der Unordnung abhängig und von deren Volumen V_{RR}

$$w = e^{-cV_{RR}}.$$

Diese Bereiche besitzen die kritische Übergangstemperatur des reinen Systems T_C^0 ohne Unordnung, während das Gesamtsystem ein reduziertes T_C aufweist. Daraus folgt die Möglichkeit, dass global der paramagnetische Zustand vorherrscht, während lokal die rare regions im geordneten Zustand existieren. In der sogenannten Griffiths-Phase, welche zwischen $T_C < T < T_C^0$ auftritt, entstehen Singularitäten in der freien Energie (Griffiths-Singularitäten). Je nach Dimension der rare region, ändern thermodynamische Observablen, wie die spezifischen Wärme und die Suszeptibilität, ihr Potenzgesetz-Verhalten massiv. Ist die untere kritische Dimension d_c^- größer als die Dimension d_{RR} der rare regions, wird der Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften des Systems vernachlässigbar klein. Das Potenzgesetz-Verhalten am kritischen Punkt bleibt bestehen. Im Fall $d_c^- = d_{RR}$ nimmt der Einfluss der rare regions auf Observablen exponentiell mit deren Größe zu. Die Griffith-Singularitäten verantworten nichtuniverselle, sich kontinuierlich verändernde, Exponenten z' und λ über die gesamte Griffith Phase. λ ist der sogenannte Griffiths-Exponent und z' der dynamische Griffiths-Exponent, mit $\lambda = d/z'$. Ein Modell in dem die Bedingung $d_c^- = d_{RR}$ erfüllt wird, ist das eines Heisenberg-Antiferromagneten. Aufgrund eines divergierenden Exponenten z' , kommt es zur Divergenz der Suszeptibilität χ und anderer thermodynamischer Größen, wie der spezifischen Wärme C und der Magnetisierung M , beim kritischen Punkt.

$$\chi(T) \sim T^{d/z'-3}; \quad C(T) \sim T^{d/z'}; \quad M(H) \sim H^{d/z'}$$

Unabhängig ordnen können die rare regions nur, wenn $d_c^- < d_{RR}$. Tritt dieses Szenario auf, kommt es zu Zerstörung des globalen Phasenübergangs durch Verschmieren, während im Fall $d_c^- = d_{RR}$ der Phasenübergang scharf bleibt. Die dynamisch fluktuierenden rare

regions werden statisch und können z.B. über die RKKY-Wechselwirkung ein Cluster-Glas ausbilden (Ising-Antiferromagnet). Wie stark der Phasenübergang tatsächlich ausschmiert, hängt von der Korrelation der Unordnung ab. Es gibt deutliche Unterschiede zwischen nicht-korrelierter, anti-korrelierter und korrelierter Unordnung [49]. Am ferromagnetischen Quantenphasenübergang, wurde zunächst ein ähnliches Verhalten wie für antiferromagnetische Systeme vermutet, unter der Bedingung, dass langreichweitige rare-region-Wechselwirkungen vernachlässigbar sind [48]. Neuste Erkenntnisse zeigen aber, dass in ferromagnetischen Systemen der Beitrag der Griffith-Singularitäten keinem reinen Exponenten-Gesetz entspricht [50]. Für die Suszeptibilität gilt z.B.:

$$\chi(T) \sim \frac{1}{T} \exp\{[-\tilde{\lambda} \log(T_0/T)]^{3/5}\}.$$

$\tilde{\lambda}$ ist nicht universell und ersetzt den Parameter λ im antiferromagnetischen Fall. T_0 entspricht einer Grenztemperatur, unterhalb der Griffith-Singularitäten existieren.

2.7 NFL-Verhalten durch Hundsche-Kopplung

Die Hundsche Kopplung ist ein Schlüssel zur Beschreibung starker Elektronenwechselwirkungen, welche auch weit entfernt von einem Mott-Isolator-Zustand existieren können. Dieser Ansatz eröffnet die Möglichkeit das Nicht-Fermi-Flüssigkeitsverhalten von Ruthenaten in einem theoretischen Hintergrund einzuordnen und zu verstehen. Deshalb soll in diesem Abschnitt näher darauf eingegangen werden. A. Georges, L. de Medici und J. Mravlje haben sich von theoretischer Seite intensiv mit diesem Thema beschäftigt [9].

Die Hundschen Regeln sorgen, bei der Besetzung der Orbitale, für eine Minimierung der Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen. Damit haben sie einen starken Einfluss auf den Energiezuwachs, welcher seine Ursache in der intraatomaren Wechselwirkung findet. Nach der ersten Hundschen Regel, führt eine Verteilung der Elektronen auf die Orbitale zum energetisch günstigsten Zustand durch Maximierung des Gesamtspins S . Die zweite Hundsche Regel beschreibt einen maximalen Bahndrehimpuls L , um die Wechselwirkungsenergie zu minimieren. Der Gesamtdrehimpuls J resultiert aus der dritten Hundschen Regel, bei welcher N Elektronen M Orbitale besetzen, so dass $J=L-S$ mit $N < M$ und $J=L+S$ mit $N > M$.

Der Hamiltonian der Kanamori-Form, macht es möglich, die intraatomaren Wechselwirkungen theoretisch zu beschreiben. Dabei werden die Orbitale betrachtet, welche bei der Fermienergie dominieren.

$$H_K = U \sum_m \hat{n}_{m\uparrow} \hat{n}_{m\downarrow} + U' \sum_{m \neq m'} \hat{n}_{m\uparrow} \hat{n}_{m'\downarrow} + (U' - J) \sum_{m < m', \sigma} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m'\sigma} - J \sum_{m \neq m'} d_{m\uparrow}^+ d_{m\downarrow} d_{m'\downarrow}^+ d_{m'\uparrow} + J \sum_{m \neq m'} d_{m\uparrow}^+ d_{m\downarrow}^+ d_{m'\downarrow} d_{m'\uparrow}$$

Die ersten drei Terme enthalten Dichte-Dichte-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen mit gleichem Spin im selben Orbital (U), unterschiedlichen Spins in unterschiedlichen Orbitalen ($U' < U$) und parallelen Spins in unterschiedlichen Orbitalen. m und m' sind Indizes der Orbitale. σ ist als Spinindex definiert. Die letzten beiden Terme beschreiben die Stärke der Hundischen Kopplung für verschiedene Spinzustände. [9]

Um nun interessante physikalische Eigenschaften von Materialien vorhersagen zu können, an deren Fermienergie t_2g -Orbitale vorherrschen, kommt das Hubbard-Kanamori-Modell mit drei entarteten Bändern, mit dem Hamiltonian

$$H = - \sum_{ij, m\sigma} t_{ij} d_{im\sigma}^\dagger d_{jm\sigma} + \sum_i H_K(i)$$

zum Einsatz. Neben den Kanamori-Hamiltonian, zur Beschreibung der intraatomaren Wechselwirkung, enthält das Modell ein Hopping-Term, der die Bewegung der t_2g -Elektronen zwischen zwei Atomen beschreibt. e_g -Zustände, welche sich in der Nähe der Fermienergie befinden könnten, werden nicht berücksichtigt. Die Abbildung 2-4 folgt aus den Berechnungen des Hubbard-Kanamori-Modells für drei entartete Bänder. Aufgetragen ist die Stärke der Coulombwechselwirkung U normiert auf die halbe Bandbreite D , über die Anzahl n der Elektronen in den drei Orbitalen. Die Hundische Kopplung wird mit $J=0,15U$ fest gewählt. Das relative Gewicht der Quasiteilchen $Z = m_{LDA}/m^*$ gibt die rechte Farbskala an. Die Masse aus LDA-Berechnungen (LDA = local density approximation bezieht sich auf die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkungen im homogenen Elektronengas), wird auf die effektive Masse m^* normiert. Weiße Bereiche bedeuten eine hohe Korrelationsstärke und schwarze Bereiche sind durch gutes metallisches Verhalten definiert. Mottisolierende Zustände treten für $U > U_c$, im Bereich der schwarzen Balken, auf. U_c trennt, als kritische Coulombwechselwirkung, den metallischen vom mottisolierenden Bereich. Die Pfeile zeigen den Trend von U_c an, für den Fall, dass die Hundische Kopplung J erhöht werden würde. Die Kreuze verdeutlichen die Lage von U_c für $J=0$.

Die Hundische Kopplung J hebt die kritische Coulombenergie U_c in den meisten Fällen an und kann starken Einfluss auf die Quasiteilchenkohärenz nehmen, durch Veränderung des Entartungsgrades der Orbitale. Im Fall einer halbgefüllten Schale ($n=3$), kommt es zur Unterdrückung der Quasiteilchenkohärenz, im Zusammenhang mit einer Stärkung des mottisolierenden Zustands, durch herabsetzen von U_c . Beides führt zu stark korreliertem Verhalten. Sind die t_2g -Orbitale mit nur einem Elektron oder einem Loch besetzt ($n=1;5$), bleibt die Entartung des Grundzustands unverändert und damit auch der Einfluss auf die Kohärenzskala. Materialien, die dem Fall zugeordnet werden können, existieren weit weg von einem Mott-Isolator-Zustand, mit nur gering korreliertem Verhalten. Besonders gegensätzlich verhält es sich bei einer Besetzung mit zwei Elektronen oder Löchern ($n=2;4$). Hier führt die Reduktion der Kohärenz zu einem schlecht leitenden metallischen Bereich oberhalb einer Energieskala T_F , in welchem starke Korrelationen dominieren. Die Hundische Kopplung hebt U_c gleichzeitig an, weshalb dieses korrelierte Verhalten weit weg von einem mottisolierendem Zustand auftritt. In der Literatur wird diese widersprüchliche Wirkung auch als Janus-Effekt bezeichnet. Die starken Korrelationen führen zu NFL-Verhalten oberhalb einer sehr kleinen Kohärenzskala T_F als Ursache lokalisierter magnetischer Momente (bad metal spin freezing regime). Unterhalb von T_F existiert ein Fermi-Flüssigkeit-Zustand. [9]

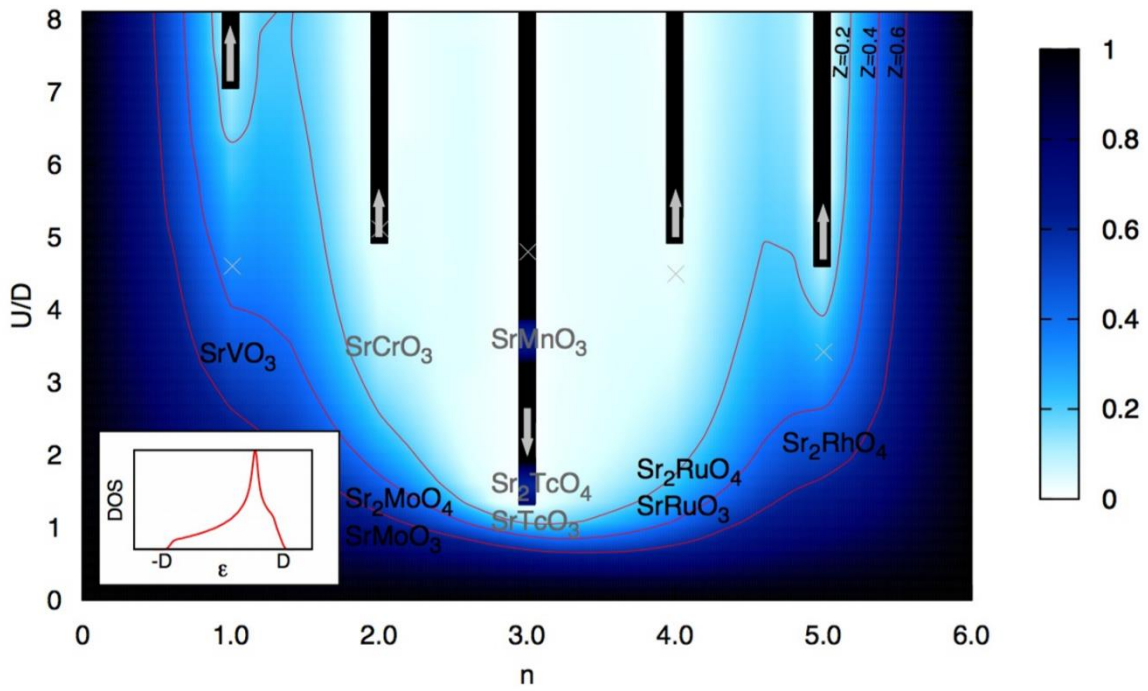


Abbildung 2-4: Ergebnisse des Hubbard-Kanamori-Modells für 3 entartete Bänder (siehe Text). Das eingeschobene Diagramm links unten zeigt die t_{2g} -Zustandsdichte, welche für die Berechnungen innerhalb des Modells verwendet wurde. [9]

3 Das Materialsystem $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$

$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ besitzt eine verzerrte Perovskitstruktur vom GdFeO_3 -Typ der Raumgruppe Pbnm . Die Verzerrung nimmt mit steigender Ca-Konzentration zu und äußert sich in einer kooperativen Drehung der RuO_6 -Oktaeder, als Resultat des kleineren Ca^{2+} -Ionenradius im Vergleich zum Sr^{2+} -Ionenradius [29], [30]. Zu beachten ist, dass eine Verzerrung der Oktaeder vorliegt, welche zu Abweichungen des Ru-O-Ru-Bindungswinkel von 180° führt. Für SrRuO_3 beträgt er ca. $171,4^\circ$ und für CaRuO_3 ca. $165,0^\circ$ bei Raumtemperatur [51]. In Abbildung 3-1 (links) ist die verzerrte Perovskitstruktur von CaRuO_3 gezeigt. Der Verzerrungsgrad hat starken Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften des Systems.

SrRuO_3 und CaRuO_3 gehören zu den 4d-Metallen. Im lokalem Bild, spalten sich die t_{2g} - und e_g -Orbitale des Ru, im oktaedrischen Kristallfeld der Sauerstoffatome um ca. 2,6 eV, auf. Den Grundzustand bildet der Niedrigenergiespinzustand $S=1$, mit der Konfiguration $t_{2g}^4 e_g^0$. Die Hochspinzustände $S=2$ mit den Konfigurationen $t_{2g}^3 e_g^1$ und $t_{2g}^2 e_g^2$ sind, aufgrund der starken Kristallfeldaufspaltung, energetisch ungünstig. [52] Bandstrukturberechnungen durch Mazin et al. ergeben für beide Materialien hohe Zustandsdichten nahe der Fermienergie E_F , welche von den 4d-Zuständen des Ru dominiert werden. Die 2p-Sauerstofforbitale hybridisieren mit den t_{2g} -Orbitalen des Rutheniums und tragen zur Zustandsdichte nahe der Fermienergie bei. Experimentelle Ergebnisse der partial spectral weight bestätigen die Hybridisierung [53]. Aufgrund der größeren Kristallstrukturverzerrung sind die Zustände des CaRuO_3 stärker aufgespalten als bei SrRuO_3 , wodurch CaRuO_3 eine kleinere Zustandsdichte bei E_F besitzt. Interessant ist, dass diese Berechnungen innerhalb der ideal kubischen Kristallstruktur, CaRuO_3 als paramagnetisch beschreiben. Die Betrachtung des orthorhombischen Falls, führt jedoch zur Bandstruktur eines Ferromagneten. [54]

Im Vergleich mit theoretischen Berechnungen des partiellen spektralen Gewichtes (partial spectral weight), ergibt sich eine reduzierte Intensität bei der Fermienergie, welche den kohärenten Quasiteilchen zuzuordnen ist [53]. Neben der kohärenten, existiert eine nicht-kohärente Intensität bei 2 eV, als Anzeichen für lokalisierte Zustände, welche ein Resultat von starken Korrelationen sind [55]. Die Korrelationen in SrRuO_3 sind schwächer als in CaRuO_3 . Das zeigt sich auch im Verhältnis des Sommerfeldkoeffizienten γ/γ_{LDA} aus experimentellen Ergebnissen und LDA-Berechnungen (Lokalen-Dichte-Annäherung). LDA-Berechnungen spiegeln den unkorrelierten Fall wieder. Dieses Verhältnis beträgt 4 für SrRuO_3 und 7 für CaRuO_3 und gibt Auskunft über die Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, da der Sommerfeldkoeffizient zur effektiven Masse der Quasiteilchen proportional ist [9].

SrRuO_3 ist ein itineranter Ferromagnet mit einer Curie-Temperatur T_C von ca. 160 K [56]. CaRuO_3 ist als ein durch die Austauschwechselwirkung verstärkter Paramagnet bekannt, der innerhalb von Beschreibungen des Stonermodells einen Stonerfaktor von 0.98 besitzt und sich folglich nahe einer ferromagnetischen Instabilität befindet [26], [57]. CaRuO_3 weist eine negative Weiss-Temperatur von -150 K auf, wodurch von der Existenz von antiferromagnetischen Korrelationen ausgegangen wird [15]. Eine Koexistenz von ferro- und antiferromagnetischen Fluktuationen in CaRuO_3 ist nicht auszuschließen. NMR-Spindynamikuntersuchungen von Yoshimura et al. haben ergeben, dass in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$, für den gesamten Konzentrationsbereich x , ferromagnetische Spinfluktuationen existieren

[26]. Langreichweitige ferromagnetische Ordnung tritt aber nur für Ca-Konzentrationen $x \leq 0,6$ auf. Durch die Betrachtung der Spin-Gitter-Relaxation und weiterer thermodynamischer Eigenschaften folgert Yoshimura et al. [26], dass SrRuO_3 sich in einem Regime befindet, in dem starke lokale Momente vorherrschen.

Die Dotierung von SrRuO_3 mit Ca führt zu einer kontinuierlichen Unterdrückung der Ordnungstemperatur T_C , aufgrund der zunehmenden Verzerrung der Kristallstruktur. In Abbildung 3-1 (rechts) ist dazu das Phasendiagramm für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ gezeigt, wie es für Dünnschichten als auch für massive Proben in ähnlicher Form weithin bekannt ist [26], [14]. Die ferromagnetische Übergangstemperatur sinkt linear mit zunehmender Calciumkonzentration x und mündet in einem Quantenphasenübergang nahe $x=0,7$.

Der Quantenphasenübergang in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ hat einen bedeutenden Einfluss auf den elektrischen Transport des Materialsystems bei tiefen Temperaturen. Generell ist metallisches Verhalten über den elektrischen Widerstand, im Temperaturbereich von 300 K bis hinunter zu 2 K, auszumachen [16], [14]. Betrachtungen des elektrischen Widerstandes zwischen 10 K und 2 K fördern jedoch Nichtfermiflüssigkeits-Verhalten, in Form einer $T^{1.5}$ -Abhängigkeit des Widerstands, jenseits des Quantenphasenübergangs für hohe Ca-Konzentrationen, zu Tage [16], [14]. Die ferromagnetisch ordnenden Proben zeigen ein T^2 -Verhalten, wodurch sie als Fermiflüssigkeiten angesehen werden [16], [14]. Messungen der frequenzabhängigen Leitfähigkeit, widersprechen dem und zeigen NFL-Verhalten auch für SrRuO_3 , in Form einer $1/\omega^{1/2}$ -Abhängigkeit [22]. Neben der Veränderung des Widerstandsexponenten n , kann im $T^{1.5}$ -Bereich eine Erhöhung des A Koeffizienten des Widerstands $\rho = \rho_0 + AT^n$ ausgemacht werden (s. Abbildung 3-2). Da A durch das Kadowaki-Woods-Verhältnis $A^{1/2} \sim \gamma$ mit dem Koeffizient γ der spezifischen Wärme und darüber mit der effektiven Masse verbunden ist, weist die Erhöhung von A auf eine erhöhte Streuung durch magnetische Fluktuationen hin [14].

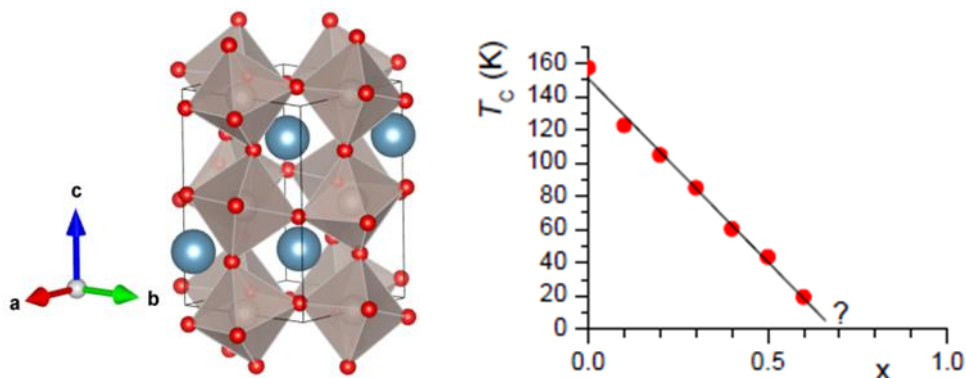


Abbildung 3-1: Verzwungen Perovskitstruktur von CaRuO_3 erstellt nach Kojitani et al. (links) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Phasendiagramm. Aufgetragen ist die Curietemperatur T_C in Abhängigkeit von der Calciumkonzentration x , erstellt für dünne Schichten aus Magnetisierungsmessungen (rechts). [58], [14].

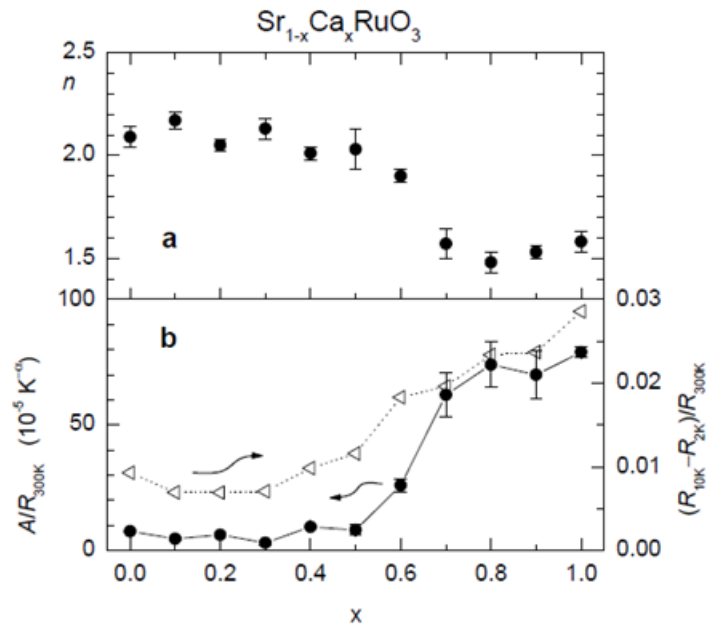


Abbildung 3-2: Widerstandsexponent n (a) und Widerstandskoeffizient A normiert auf den Widerstand bei Raumtemperatur (b), aufgetragen über die Calciumkonzentration x . Die Werte wurden aus $R(T)$ -Messdaten des elektrischen Transports ermittelt [14].

Universelles Verhalten beim quantenkritischen Punkt resultiert aus der Hertz-Theorie. Die Spin-Gitter Relaxationsrate $1/T_1$ verhält sich demnach proportional zu $T^{-3/4}$ in der Nähe eines quantenkritischen Punkts itineranter ferromagnetischer Systeme. Spindynamik-Untersuchungen anhand der Kernspin-Gitter Relaxationsrate $1/T_1$ durch Yoshimura et.al. weisen, aufgrund des universellen Verhaltens von $1/T_1$, auf einen quantenkritischen Punkt hin. Diese experimentellen Ergebnisse entsprechen allerdings nicht den theoretischen Vorhersagen durch Hertz. [26]

Spinglas-Verhalten [15], [27], [28], [29] jenseits des Quantenphasenübergangs, bei hohen Ca-Konzentrationen, wird immer wieder diskutiert.

$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ kann auch zu einem ausgeschmierten Quantenphasenübergang getrieben werden. In Abbildung 3-3 ist das Phasendiagramm so einer Probe gezeigt. Es wird angenommen, dass in dem Fall Sr-reiche Bereiche existieren (rare regions), welche lokal ordnen (Superspins). Ihre Dynamik friert aus, weil sie durch elektronische Anregungen untereinander wechselwirken. Das führt letztendlich zu dem ausgeschmierten Bereich nahe des Quantenphasenübergangs [25].

μSR -Messungen an Polykristallen zeigen Phasenseparationeffekte in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$. Dazu wurde der Volumenanteil der geordneten Phase bestimmt. Noch vor dem Verschwinden der Ordnungstemperatur für $x > 0,5$ beträgt der Volumenanteil der geordneten Phase schon nicht mehr 100 %. Daraus kann geschlossen werden, dass der Quantenphasenübergang in diesem System ein Phasenübergang erster Ordnung ist. Dadurch bietet sich die Möglichkeit der Einordnung in die theoretischen Beschreibungen von Belitz und Kirkpatrick (siehe Kapitel 2.5) an, welche eben einen Übergang von Phasenübergängen zweiter Ordnung zu Phasenübergängen erster Ordnung vorhersagen [42].

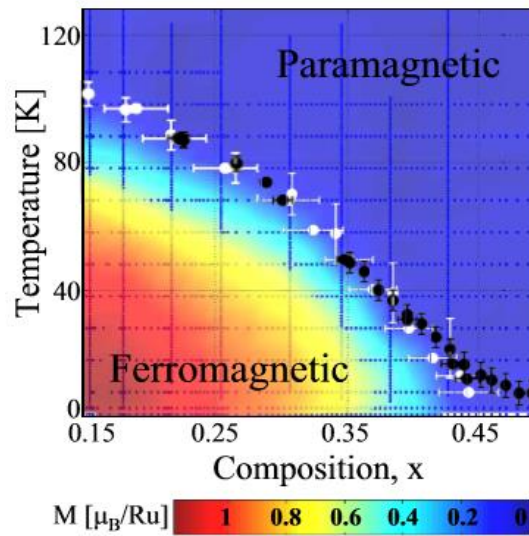


Abbildung 3-3: Phasendiagramm von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$, welches an Proben ermittelt wurde, in denen, durch den Herstellungsprozess, Phasenseparation von CaRuO_3 und SrRuO_3 eine Rolle spielen kann [25].

4 Herstellung und Charakterisierung dünner oxydischer Schichten

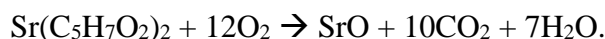
4.1 Metallorganische Aerosol Deposition (MAD)

In dieser Arbeit wird die Metallorganische Aerosol Deposition (MAD) zur Herstellung von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ verwendet. Sie ist eine äußerst preisgünstige und zeitsparende Methode, mit der eine Probe in wenigen Minuten herstellbar ist. Dies erlaubt ein genügendes Testen und Optimieren der Präparationsparameter. Die vielseitige Einsetzbarkeit dieser Methode, zur Produktion oxydischer Dünnschichten, zeigt sich z.B. in der Arbeit von Egoavil et al. [59], in der, nach der Deposition epitaktischer $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ -Doppelperovskit-Filme, diese auf ihre lokale magnetische und elektronische Struktur untersucht wurden. Auch die Anfertigung epitaktischer $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ Ruddlesden-Popper-Dünnschichten mit $n = \infty, 1, 2, 3, 4$ ist per MAD-Methode möglich [60].

4.1.1 Funktionsprinzip und Aufbau

Die MAD ist ein einfach zu handhabendes Verfahren, um oxydische Dünnschichten hoher Qualität zu produzieren. Bei dem Herstellungsprozess wird eine Lösung, bestehend aus pulverförmigen Acetylacetonaten und Dimethylformamid, auf ein beheiztes Substrat ($>1000\text{ }^\circ\text{C}$) gesprüht. Auf dem Substrat findet eine Pyrolysereaktion statt, die für das Freiwerden der Metallionen sorgt, welche in den Acetylacetonatkomplexen gebunden sind. Die Adsorption der Moleküle auf die Substratoberfläche geht von einer Gasphase oxidierten Metallionen aus.

Die verwendeten Acetylacetonate $\text{Sr}(\text{acac})_2$, $\text{Ca}(\text{acac})_2$ und $\text{Ru}(\text{acac})_3$, der Firma Sigma Aldrich, hatten eine Reinheit von mindestens 97 %. Die durch die Wärmezufuhr stattfindende Pyrolysereaktion ist für $\text{Sr}(\text{acac})_2$ als Beispiel angegeben:



Die Masse m_p der Precursoren in der Lösung bei einer Molarität M_p und einem Lösungsvolumen V_L wird durch $m_p = \kappa_p c_p M_p V_L$ bestimmt. Hohe Konzentrationen c_p von 0,06 mol/l haben sich für die Produktion qualitativ hochwertiger Proben bewährt. κ_p ist ein precursorspezifischer Faktor und beträgt $1,0 = \kappa_{\text{Ca}} = \text{Ca}(\text{acac})_2/\text{Ru}(\text{acac})_3$ und $1,2 = \kappa_{\text{Sr}} = \text{Sr}(\text{acac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Ru}(\text{acac})_3$. Das Abwiegen der Precursoren erfolgt mit einer Waage, die eine Genauigkeit von 0,1 mg aufweist. Der Lösungsvorgang der Precursoren wird durch eine zweiminütige Behandlung im Ultraschallbad unterstützt.

Die in dieser Arbeit verwendete, neu gebaute MAD-Anlage entstand zu Beginn, nach dem Vorbild des schon in Göttingen existierenden Aufbaus [61]. Der schematische Aufbau der Konstruktion ist in Abbildung 4-1 dargestellt. Die neue Anlage sollte ausschließlich zur Herstellung von Ruthenaten gedacht sein, um ein häufiges Umbauen und Anpassen der Anlage, für andere Materialsysteme, zu vermeiden.

Die Basis der neuen MAD-Anlage war ein ausgemusterter Lichtbogenofen, an dem mehrere Anpassungen vorzunehmen waren. Die Gelenkkugel, die ursprünglich zur Befestigung der Elektrode des Lichtbogenofens diente, wurde zur Halterung der pneumatischen Düse umfunktioniert. Diese Düse ist wie in Abbildung 4-2 gezeigt konstruiert. Des Weiteren wird ein SiC-Heizer benötigt, mit einem Hitzeschutz aus Quarzglas (Schmelztemperatur >1700 °C) und Aluminiumfolie (Schmelztemperatur 660 °C) für das Duranglas, dessen höchstzulässige Gebrauchstemperatur bei 500 °C liegt. Eine weitere Gelenkkugel war nötig, um die Optik des kommerziell erhältlichen Pyrometers (Sensortherm, Metis MQ22) beweglich zu gestalten. Zum Schutz der Optik befindet sich in dieser Gelenkkugel ein Saphierfenster, welches bei den Wellenlängen von 1,45 µm und 1,8 µm, zwischen denen das Pyrometer arbeitet, kaum Licht absorbiert. Ein Aufsatz für den schon vorhandenen Duranglaszylinder war erforderlich, um den Abstand zwischen Heizer und Düse zu erhöhen. Ein Abgasanschluss, inklusive Nachbrennofen, dient der vollständigen Verbrennung und Entsorgung von Restbestandteilen der Precursorlösung. Alle Einzelteile, die für die Modifikationen nötig waren, wurden in der Werkstatt des 1. Physikalischen Instituts Göttingen und in der Zentralwerkstatt des Physikalischen Instituts Göttingen hergestellt und anschließend eigenständig installiert.

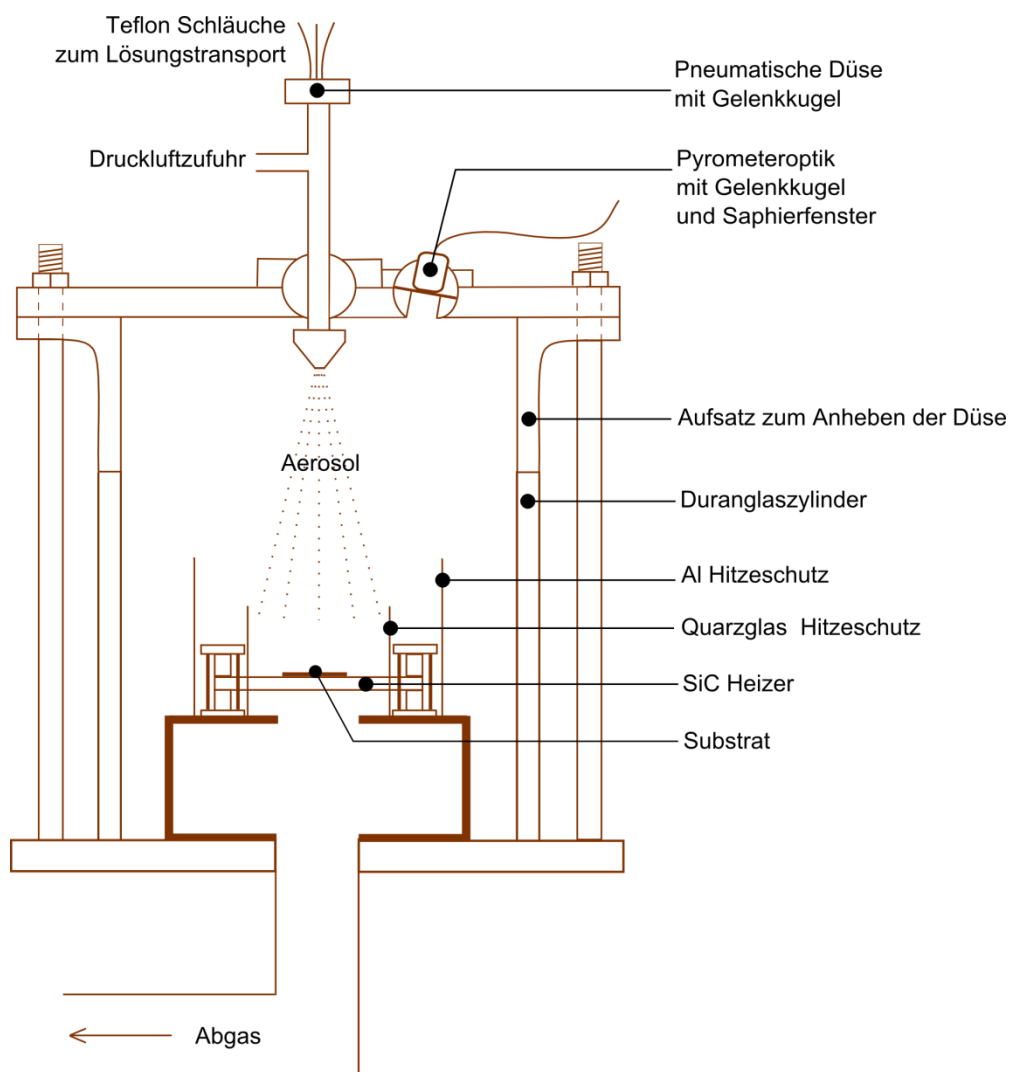


Abbildung 4-1: Schematische Abbildung der Anlage Emma zur Metallorganischen Aerosol Deposition

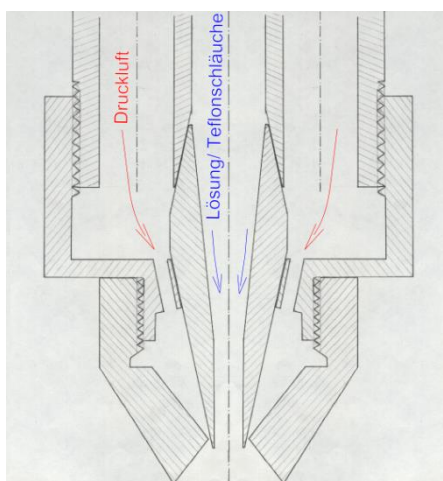


Abbildung 4-2: Querschnitt der Pneumatischen Düse (Zeichnung der Werkstatt des 1. Physikalischen Instituts)

4.1.2 Temperaturkontrolle

Die Messung der Temperatur eines erhitzten Körpers mit einem Pyrometer gestaltet sich schwierig, wenn das Emissionsspektrum nicht bekannt ist. Das verwendete Pyrometer Metis MQ22 der Firma Sensortherm ist ein sogenanntes Quotientenpyrometer. Es vergleicht aus einem Spektrum zwei Wellenlängen miteinander, die im Idealfall dieselben Emissionskoeffizienten haben und berechnet darüber die Temperatur. Unter der Voraussetzung, dass die gemessene Temperatur viel größer als die Umgebungstemperatur ist, kann aus der gemessenen Temperatur T_M des Pyrometers, unter Kenntnis der Emissionskoeffizienten ε_1 und ε_2 der einzelnen Wellenlängen, die wahre Temperatur T_W bestimmt werden [62].

$$T_W = \frac{1}{\frac{1}{T_M} - \frac{k}{hc} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}}$$

Unter der Annahme, dass das Emissionsvermögen für beide Wellenlängen gleich ist, reduziert sich die obige Gleichung zu $T_W = T_M$.

Für SiC existieren Messung des Emissionsgrades, in Abhängigkeit von der Wellenlänge, bei verschiedenen Temperaturen. Daraus können Werte für ε_1 und ε_2 , wie in Tabelle 4-1 angegeben, bestimmt werden [63].

Wellenlänge λ [μm]	$\varepsilon(982^\circ\text{C})$	$\varepsilon(816^\circ\text{C})$	$\varepsilon(650^\circ\text{C})$
1,45	0,65	0,65	0,61
1,80	0,68	0,66	0,66

Tabelle 4-1: Emissionskoeffizienten für verschiedene Temperaturen, bei den Wellenlängen 1,45 μm und 1,80 μm . Die angegebenen Wellenlängen sind die vom Quotientenpyrometer Metis M22 verwendeten.

Berechnen wir nun die erwartete Abweichung der Temperatur für den SiC-Heizer ohne Substrat, mit den vom SiC bekannten Emissionskoeffizienten [63], ergeben sich lediglich kleine Temperaturunterschiede von maximal 2,7 % zur wahren Temperatur, da sich die Emissionskoeffizienten der zwei Wellenlängen kaum voneinander unterscheiden.

Zusätzlich ergibt sich das Problem der Absorption durch das Substrat, welches, auf eine für uns unbekannt Weise, die Emissionskoeffizienten verändern kann. Um mehr Informationen über die Temperatur der Substratoberfläche zu erhalten, wurde auf den SiC-Heizer ein SrTiO₃-Substrat befestigt und auf dieses drei Materialien (Ag, NaCl, Al) mit Schmelzpunkten aufgebracht, die in etwa der Größe der in Tabelle 4-1 behandelten Temperaturen entspricht. Während des Heizprozesses konnte mit dem Pyrometer die Temperatur kontrolliert werden, welches zunächst auf das zu schmelzende Material ausgerichtet war. Während des Schmelzvorgangs macht sich in der Pyrometeranzeige eine Veränderung im Temperaturanstieg bemerkbar, wie in Abbildung 4-3 (links) dargestellt. An dieser Stelle wird sofort der Heizstrom notiert, bei welchem der Schmelzvorgang eingesetzt hat. Danach kann das Pyrometer auf eine saubere Stelle des Substrats ausgerichtet werden, um T_M zu bestimmen. Für NaCl und Al waren die Veränderungen der Pyrometeranzeige weniger deutlich (nur eine leichte Anstiegsänderung), wobei aber eine visuelle Kontrolle des Schmelzvorganges das Ergebnis unterstützte. Das Resultat aus diesen Messungen ist in Abbildung 4-3 aufgetragen. Fehler der gemessenen Temperatur T_M werden hier als relativ klein eingeschätzt, da der Heizprozess sehr langsam durchgeführt wurde. Es ergibt sich mit zunehmender Temperatur eine größer werdende Abweichung zwischen T_W und T_M . Diese Abweichung beträgt bis zu 200 °C, bei einer Temperatur der Substratoberfläche von ca. 960 °C. Dies deutet auf eine stärker werdende Wellenlängenabhängigkeit des Emissionskoeffizienten des SrTiO₃-Substrats für hohe Temperaturen hin.

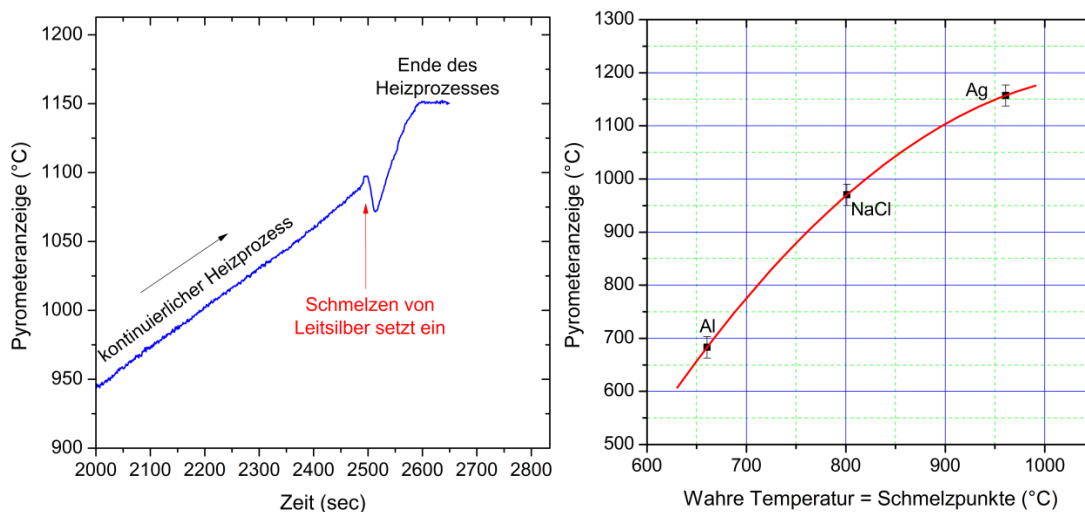


Abbildung 4-3: Zeitlicher Verlauf der vom Pyrometer gemessenen Temperatur, während dieses auf ein mit Leitsilber bestrichenes SrTiO₃-Substrat ausgerichtet ist (links). Vergleich von wahrer und der vom Pyrometer gemessenen Temperatur. Das genaue Vorgehen hierzu ist im Text beschrieben (rechts).

Für NdGaO₃ gestaltet sich die Bestimmung von T_W schwierig. Hier konnte der Zeitpunkt des Schmelzens der verschiedenen Materialien nicht erkannt werden. Während z.B. Ag sich auf SrTiO₃ beim Schmelzen zusammenzieht und der Untergrund für das Pyrometer sichtbar wird, ist solch eine Veränderung auf NdGaO₃ nicht erkennbar. Auch in der Pyrometeranzeige gab es keine Hinweise auf den Schmelzpunkt. Hier scheint die Haftkraft zwischen NdGaO₃ und Ag viel größer zu sein. Erst nach dem Abkühlen und dem Ausbau des Substrats wurde festgestellt, dass der Schmelzvorgang stattgefunden hat. Damit wurden grob Heizströme bestimmt, für die Temperaturen > 960 °C (Schmelzpunkt von Ag) erreichbar sind.

Um die Bildung von Tropfen auf der Substratoberfläche zu verhindern, aufgrund eines unvollständig verdampften Aerosols, müssen für NdGaO₃-Substrate höhere Heizströme gewählt werden als für Proben mit SrTiO₃-Substraten. NdGaO₃ scheint somit eine geringere Wärmeleitfähigkeit zu besitzen als SrTiO₃ (beide Substrate sind 0,5 mm dick.). Außerdem ist eine Temperaturkontrolle mit dem Pyrometer in dem Fall nicht mehr möglich, da T_M außerhalb des Messbereichs von 1300 °C liegt. Die Temperatur der NdGaO₃-Oberfläche ist also nicht genau bekannt. In dem Fall wird die elektrische Leistung als Parameter kontrolliert, um den Prozess reproduzierbar zu gestalten.

4.2 Mikrostruktur und kristallographische Textur

4.2.1 Rastertunnelmikroskopie (RTM)

Oberflächenuntersuchungen mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie sind von ausgesprochener Wichtigkeit, um Informationen über die Qualität dünner metallischer Filme erhalten zu können. In solchen Messungen wird deutlich, ob Proben Insel-, Lagen- oder stufenartiges Wachstum aufweisen. Die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung von Korngrenzen steigt für die Inselwachstumsmode, welches ein entscheidendes Qualitätskriterium darstellt.

Zur Messung kommt eine atomare Sonde, in unserem Fall eine metallische PtIr Spitze, zur Anwendung. Die Sonde wird üblicherweise auf einen konstanten Abstand, an die ebenfalls metallische Probe, herangeführt. Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen Probe und Sonde bewirkt das Tunneln von Elektronen durch die isolierende Barriere in die freien Zustände der Sonde, wenn die Zustandsdichte der Probe relativ zur Spitze erhöht ist. Der messbare Tunnelstrom J_T ist stark abstandssensitiv und fällt exponentiell mit zunehmender Breite s der Tunnelbarriere in folgender Weise ab.

$$J_T \propto \exp\left(-A\Psi^{\frac{1}{2}}s\right)$$

Dabei bezeichnet Ψ die Austrittsarbeit; $A = \sqrt{(4\pi/h)2m} = 1.025 \text{ \AA}^{-1}eV^{-1/2}$; m ist die Masse eines freien Elektrons. Beträgt die Austrittsarbeit einige Elektronenvolt, führt eine Erhöhung der Tunnelbarriere um eine Atomlage ($\sim 2\text{-}5 \text{ \AA}$), zu einem um drei Größenordnungen verringerten Tunnelstrom. [64]

Um die Abstandssensitivität des Tunnelstroms zu nutzen, werden die Messungen in dieser Arbeit im Konstantstrommodus durchgeführt. Daraus folgt, dass die Sonde bei Annäherung an eine topographische Erhöhung der Probe, angehoben wird. Die Höheninformationen erhalten wir aus der Bewegung der Sonde, gesteuert durch einen Piezokristall (s. Abbildung 4-4) Die Tunnelspannung V_T , auch Biasspannung genannt, beträgt üblicherweise 500 mV und der Sollwert des Tunnelstroms J_T benötigt 1 nA.

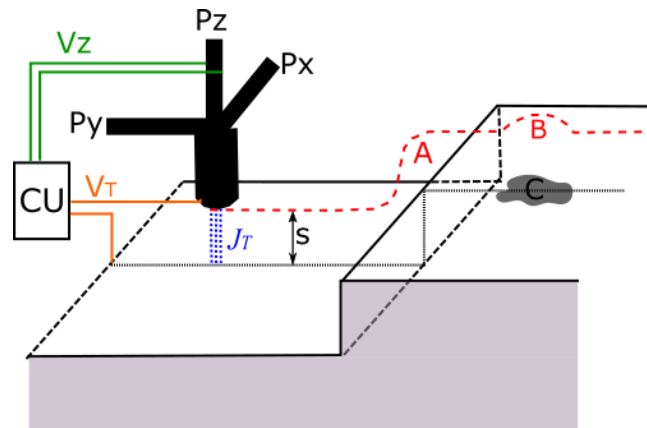


Abbildung 4-4: Arbeitsweise des Rastertunnelmikroskops. Die Piezosteuerung Px und Py fährt die Spitze über die Probe. Über die Kontrolleinheit CU wird eine geeignete Spannung Vz an die Piezosteuerung Pz angelegt, um einen konstanten Tunnelstrom J_T , bei einer konstanten Tunnelspannung V_T , zu erhalten. Die rote gestrichelte Linie gibt die y-z Bewegung der Spitze wieder, an einer Oberflächenstufe (A) und einer Oberflächenverschmutzung C mit reduzierter Austrittsarbeit (B). (erstellt nach [64])

Die Bildverarbeitung und -aufbereitung findet mit dem Programm Gwydion statt, einer Open Source Software, die im Internet erhältlich ist. Damit können Bildfehler, verursacht durch die Übersteuerung der RTM-Sonde oder lineare und parabelförmige Bewegungen der Sonde, aufgrund einer nicht perfekten Bewegungsführung des Piezos, abgezogen werden. Mit dem Programm ist es ebenfalls möglich Integrationen über die Bildoberfläche durchzuführen oder statistische Werte, wie die RMS-Rauigkeit, zu bestimmen. Mit Hilfe der RMS-Rauigkeit ist eine gewisse Qualitätsaussage, anhand der Oberfläche einer dünnen Schicht, möglich. Dabei handelt es sich um die Standardabweichung der Höhenwerte der einzelnen Bildpixel vom Mittelwert.

4.2.2 Röntgendiffraktometrie

Röntgenbeugungsexperimente dienen der Kristallstrukturanalyse, welche durch die Bragg-Bedingung ihre Grundlage erhält. Phasenreinheit, Orientierung der dünnen Schicht und auch die Schichtdicke stehen in dieser Arbeit im Fokus der Methodik.

Aufgrund der gitterperiodischen Anordnung von Streuzentren (Elektronenwolken) eines Kristallgitters, kann es durch elastische Streuung von Röntgenstrahlung zur konstruktiven Interferenz dieser kommen. Notwendige Bedingung hierfür stellt die Laue-Gleichung

$$\vec{G}_{hkl} = \vec{k} - \vec{k}_0$$

dar. Ist diese erfüllt, entsteht im Röntgenspektrum (s. Abbildung 4-5) ein Beugungsreflex, welcher einer Netzebene mit den Millerschen Indizes hkl zugeordnet werden kann, auf denen der reziproke Gittervektor \vec{G}_{hkl} senkrecht steht. Die Wellenvektoren \vec{k} und \vec{k}_0 , der einfallenden und der reflektierten Röntgenstrahlung, spannen ein gleichschenkeliges Dreieck auf. Unter Ausnutzung der geometrischen Beziehung, geht aus der Laue-Gleichung unmittelbar die Bragg-Gleichung

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

hervor. Sie ist als Reflexion der Röntgenstrahlung an den parallelen Netzebenen mit dem Abstand d_{hkl} deutbar, wobei die konstruktive Interferenz bei einem ganzzahligen

Vielfachen der Wellenlänge $n\lambda$ zustande kommt. Der Winkel θ ist der Einfallswinkel des Strahls auf die Probe. [65]

Auch für die Schichtdickenbestimmung kommt die Bragg Bedingung zum Einsatz, aber in abgewandelter Form.

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{n\lambda}{2d} \right)^2 + 2\delta$$

Beobachtet werden Maxima der Ordnung n in der reflektierten Intensität, aufgrund der konstruktiven Interferenz der Röntgenstrahlung an der Oberfläche und der Unterseite der dünnen Schicht (s. Abbildung 4-6). Die Auftragung der Positionen der Maxima in einem $\sin^2 \theta - n^2$ -Diagramm, ergibt einen linearen Zusammenhang, wie in Abbildung 4-6 dargestellt. Errechnet wird die Schichtdicke d aus der Steigung. 2δ kommt aufgrund der Abweichung der Brechungsindizes zwischen Luft und Dünnschichtmaterial zustande. [66]

Verwendung findet ein D8-Röntgendiffraktometer der Firma Bruker Analytical X-Ray Systems. Es ermöglicht, mit Hilfe einer ($\theta - 2\theta$)-Geometrie, Orientierungen dünner Schichten senkrecht zur Substratoberfläche zu bestimmen. Aber auch das Messen der Schichtdicke, unter Verwendung sehr kleiner Streuwinkel ($0,3^\circ - 5^\circ$), ist möglich. Im Wesentlichen besteht die Anlage aus Goniometer, Probenhalter, Röntgenröhre, Blendensystem und einem Detektor. Die Probe ist mit einer Al-Unterlegscheibe auf dem Probenhalter justiert. Das Blendensystem besteht aus Aperturblende, Detektorblende und Streustrahlblende. Diese Blenden besitzen Spaltgrößen von 0,05 mm - 0,2 mm und beeinflussen Auflösung und Intensität der Messung. Die Cu-Röntgenröhre ist bei einem Filamentstrom von 40 mA und einer Beschleunigungsspannung von 40 kV zu betreiben und sendet $K_{\alpha 1}$ -, $K_{\alpha 2}$ - und K_{β} - Strahlung ($\lambda_{K_{\alpha 1}}=1,540562 \text{ \AA}$; $\lambda_{K_{\alpha 2}}=1,54439 \text{ \AA}$; $\lambda_{K_{\beta}}=1,39223 \text{ \AA}$) aus. Gewählte Schrittweiten der Messung betragen $0,002^\circ - 0,01^\circ$, bei 1 - 3 Sekunden/Schritt.

PCPDFWIN ist eine Röntgen Datenbank die zum Vergleich der gemessenen Röntgenspektren herangezogen wird.

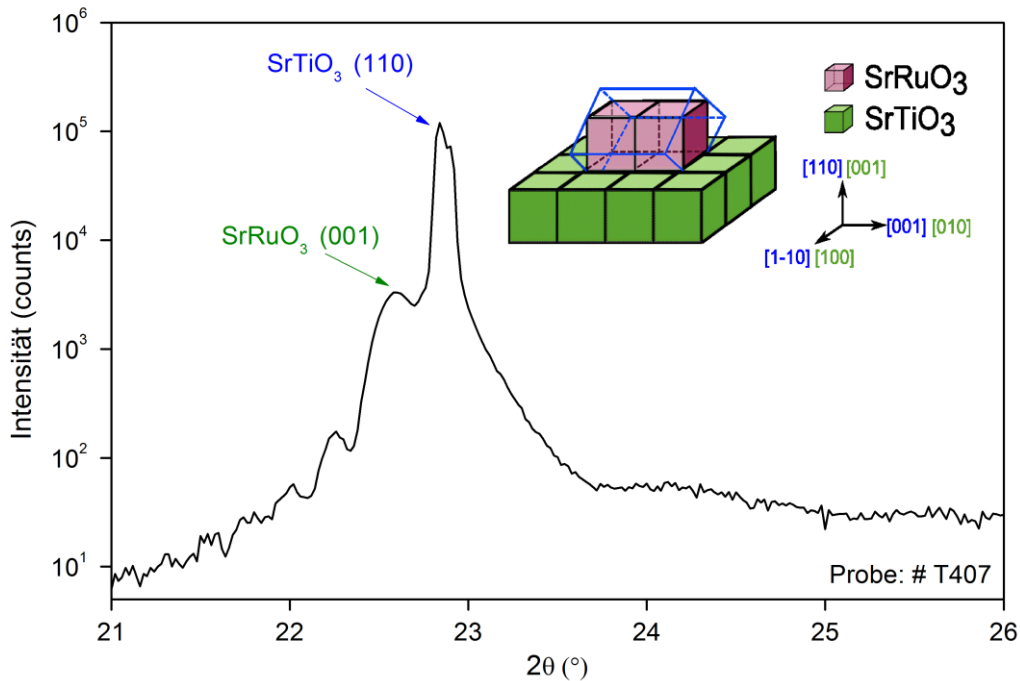


Abbildung 4-5: Ausschnitt des Röntgenspektrums der SrRuO₃-Probe T407 mit schematischer Darstellung der Orientierung des SrRuO₃-Dünnsfilms (violett/ orthorhombisch) auf (001)-orientiertem SrTiO₃ (grün / kubisch). Die orthorhombische Einheitszelle des SrRuO₃ und die dazugehörigen Richtungen sind blau markiert. Die violetten Kuben stellen die pseudokubische Perovskitstruktur des SrRuO₃ dar.

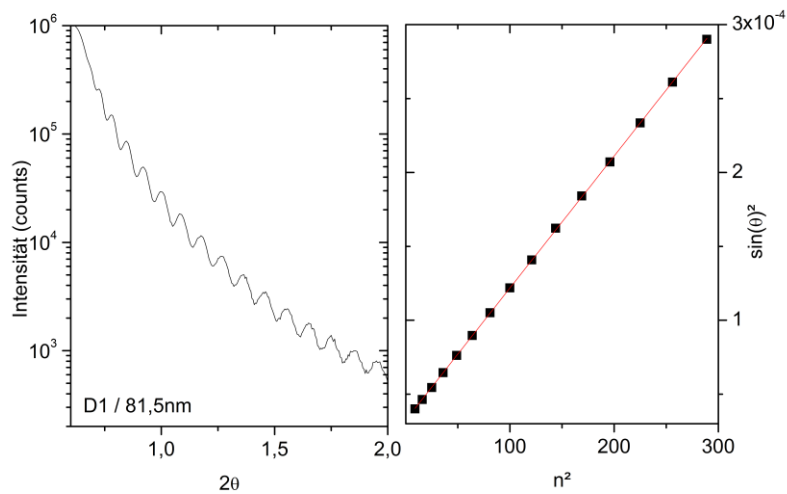


Abbildung 4-6: Röntgenmessung bei kleinen Streuwinkeln 2θ (links). Aus den Positionen der Interferenzmaxima ergibt sich ein linearer Zusammenhang, durch auftragen von $\sin(\theta)^2$ über n^2 , zur Berechnung der Schichtdicke (rechts).

4.2.3 Fokussierter Ionenstrahl und Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erlaubt es lokale Informationen über die Mikrostruktur der dünnen Schichten zu erhalten, um damit deren Qualität beurteilen zu können. Es kann untersucht werden ob die Schicht epitaktisch aufgewachsen ist, sie Korngrenzen ausgebildet hat und es Fremdphasenanteile gibt, welche mit der global wirkenden Röntgendiffraktometrie nicht mehr auflösbar sind.

Um die Untersuchungen mit dem TEM durchführen zu können, ist es nötig eine dünne Lamelle aus der Probe mit dem fokussierten Ionenstrahl (FIB) herauszuschneiden. Im Folgenden ist zunächst beschrieben, wie so eine Lamelle produziert wird.

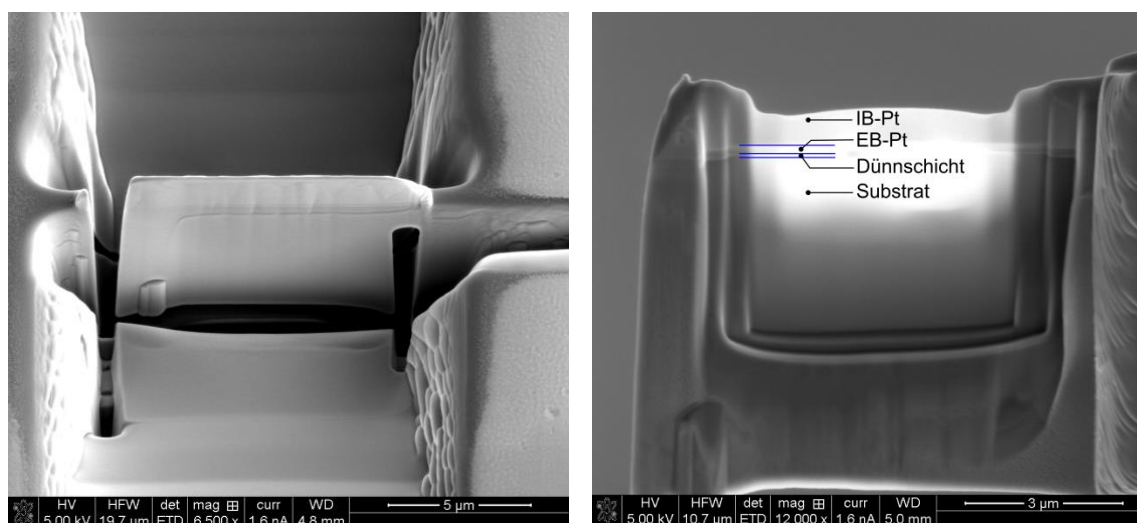


Abbildung 4-7: Vorstufe der Lamelle nach dem Ausgraben mit dem Ionenstrahl, während sie sich noch auf der Probenoberfläche befindet (links). Elektronenmikroskopieaufnahme der ausgedünnten Lamelle, befestigt am Grid. Deutlich erkennbar ist die erhöhte Elektronentransparenz des oberen Lamellenbereichs, der für die TEM Analyse verwendet wird. Die Grenzen zwischen Substrat, Schicht, elektronenstrahldeponiertes (IB) sowie ionenstrahldeponiertes (EB) Platin sind blau markiert (rechts).

Ein FIB dient im wesentlichen dem Abbilden und dem Sputtern einer Probe mit dem Ionenstrahl. Außerdem ist in der Anlage eine Elektronenstrahlkanone installiert, zur zusätzlichen Orientierung auf der Probe, welche keinen Schaden auf der Probenoberfläche verursacht, wie das beim Ionenstrahl, selbst bei den geringsten Beschleunigungsspannungen, der Fall ist. Die optischen Achsen von Ionenstrahl (IB) und Elektronenstrahl (EB) sind so ausgerichtet, dass sie sich in der euzentrischen Höhe treffen, auf welche die Probe für alle Arbeiten justiert wird. Die Bilderzeugung geschieht durch das Abrastern der Probenoberfläche mit dem jeweiligen Strahl und dem anschließenden detektieren der Sekundärelektronen, entstanden durch elastische und inelastische Streuprozesse in den obersten Lagen der Probe [67].

Um die Probenoberfläche zu Beginn der Arbeiten vor der Zerstörung der Ga^{++} -Ionen zu schützen, wird mit Hilfe des Gasinjektionssystems und dem Elektronenstrahl eine dünne Pt Schicht von $0,2 \mu\text{m}$ aufgetragen, mit einer Fläche von $12 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. Anschließend kommt auf dieselbe Stelle eine $2 \mu\text{m}$ dicke Pt-Schicht, mit dem Ionenstrahl. Der Ionenstrahl ist in etwa zehnmal effektiver, als der Elektronenstrahl bei Standard Beschleunigungsspannungen [IB 30 kV; EB 5 kV] [68]. Mit dem Ionenstrahl lassen sich

also in gleicher Zeit viel höhere Pt-Schichtdicken erreichen. Nachdem die Pt-Schutzschicht existiert, wird mit dem Ionenstrahl der Bereich um die Lamelle ausgegraben, wie in Abbildung 4-7 gezeigt. Danach lässt sich die Lamelle, mit Hilfe einer nadelartigen Sonde (Omniprobe), von der Probe auf ein Grid transportieren. Zur Befestigung der Lamelle dient Pt. Dieses Grid ist ein geeigneter Probenträger für TEM-Untersuchungen. Auf dem Grid findet die stufenweise Ausdünnung der Lamelle mit dem Ionenstrahl statt, um sie für Elektronen transparent zu gestalten. Am Anfang wird mit hohen Beschleunigungsspannungen und hohen Ionenströmen [5 kV/300 pA] gearbeitet, um eine hohe Abtrage zu erzielen. Beim letzten Dünnschritt kommen geringe Beschleunigungsspannungen und Ionenströme zum Einsatz [2 kV/30 pA], um die Amorphisierung der Lamelle durch die Ga⁺-Ionen gering zu halten.

Das FIB wurde vom Institut für Materialphysik der Universität Göttingen zur Verfügung gestellt. Es handelt sich dabei um ein Nova 600 NanoLab der FEI Company.

Mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) können bis zu 500-mal höhere Vergrößerungen, als mit sichtbarem Licht, erreicht werden, wodurch Strukturen < 1 nm, also im atomaren Bereich, auflösbar sind. Trifft der Elektronenstrahl auf eine kristalline Probe, entstehen kohärent und inkohärent elastisch gestreute Elektronen, welche die Probe durchdringen. Diese sorgen durch Interferenz für die Bildentstehung im TEM, im Zusammenhang mit einer CCD-Kamera. Ordnungszahl, Dichte und Probendicke tragen zur Entstehung eines Hell-Dunkel-Kontrasts im Bild bei. Um ein Hellfeldbild zu erhalten, wird nur der Strahl nullter Ordnung durch die Aperturblende zum Fluoreszenzschirm durchgelassen, um zum Bild beizutragen. Dabei erscheinen Bereiche höherer Dichte dunkler als Bereiche geringerer Dichte. Ein Dunkelfeldbild wird aus einem der Strahlen höherer Ordnung erhalten. Dunkelfeldbilder haben den Vorteil eines höheren Kontrasts, wodurch z.B. Versetzungen und Spannungsfelder deutlicher sichtbar sind, als im Hellfeldmodus. Allerdings ist in diesen auch die Gesamtintensität niedriger.

Das IV. Physikalische Institut (Halbleiterphysik) der Universität Göttingen stellte sein TEM zur Verfügung. Es handelt sich dabei um ein CM200-FEG-UT. Es besteht aus einer Kombination von Feldemissionskathode (FEG) und hochauflösender Objektivlinse (UT, ultra twin). Elektronen werden aus der Kathode über die kalte Feldemission, also durch Anlegen hoher elektrischer Felder, herausgelöst. Damit sind Beschleunigungsspannungen von 200 kV und Punktauflösung von 0,187 nm erreichbar. Das TEM wurde im Dunkelfeld- und Hellfeldmodus betrieben. Die kleinsten auflösbaren Abstände betragen im Idealfall 0,11 nm [69]. Konnte das TEM der IV. Physik, wegen Reparaturarbeiten, nicht verwendet werden, war es möglich auf das Gerät der Materialphysik der Universität Göttingen auszuweichen, bei dem es sich um ein Philips CM12 handelt, mit einem LaB₆-Kristall als Elektronenquelle. Hier werden Elektronen durch thermische Anregung freigesetzt. Das Gerät liefert keine atomare Auflösung, ist aber vollkommen ausreichend, um die Proben auf mögliche Korngrenzen zu untersuchen. Die Anfertigung der Messung mit dem CM200-FEG-UT, führten im wesentlichen Prof. Dr. Michael Seibt und Dr. Henning Schuhmann des IV. Physikalischen Instituts durch. Auswertung und Bearbeitung der erhaltenen dm3-Dateien wurden mit der Gatan DigitalMicrograph Software durchgeführt. Die Anfertigung der Messungen mit dem Philips CM12 erfolgte selbstständig.

4.3 Optische Kontaktlithographie und Ionenstrahlätzen

Um einen definierten Probenquerschnitt zu erhalten, werden die dünnen Schichten mittels optischer Kontaktlithographie strukturiert. Das ist notwendig, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis bei Tieftemperaturmessungen des elektrischen Transports im mK-Bereich zu gewinnen.

Die verwendete Maske, inklusive Rahmenhalterung und Stempel (siehe Abbildung 4-8), bestehen aus Stahl und wurden von der Zentralwerkstatt des Physikalischen Instituts der Universität Göttingen mittels Funkenerosion hergestellt. Die Maske besteht aus zwei Teilen. Eine Hälfte der Maske ist verschiebbar, welches eine Einstellung der Stegbreite zwischen 10 μm und 200 μm erlaubt. Um die Maske einzustellen, werden die zwei Maskenteile zunächst auf den Rahmen festgeschraubt. Eine Maskenhälfte ist mit ovalen Schraubenlöchern ausgestattet, um sie bei leichtem Lösen der Schrauben, verschieben zu können. Unter einem Mikroskop, mit der Möglichkeit zur 50-fachen Vergrößerung, wird der Abstand des Steges überprüft und anschließend durch Festschrauben der Maske fixiert. Eine Begrenzung für Querschnitte $< 10 \mu\text{m}$ liegt, aufgrund der Rauigkeit der Maskenkanten, vor. Anschließend wird die Maske mit Sekundenkleber auf dem Rahmen befestigt und die Schrauben wieder gelöst. Das gibt die Möglichkeit, die Maske und den Stempel, auf den die Probe mit dem Photolack gelegt wird, mit einer Glasscheibe im Belichtungsgerät ganzflächig zusammenzupressen. Dabei wären die Schrauben hinderlich.

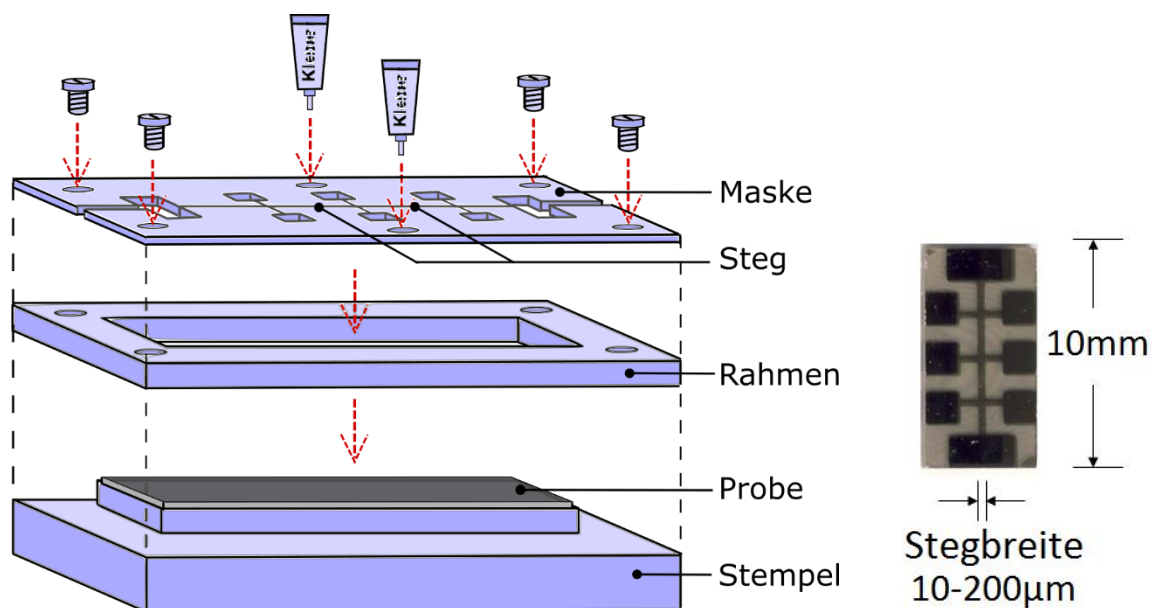


Abbildung 4-8: Schematische Abbildung der Konstruktion, welche für die Strukturbelichtung während der Kontaktlithographie verwendet wird (links). Photographie einer Probe nach dem Lithographieprozess und anschließendem Ionenstrahlätzen (rechts).

Bevor die Maske zum Einsatz kommt, muss eine Haftvermittlerschicht und der Photolack auf die Probe aufgetragen werden. Per Spincoating erhält die Haftvermittlerschicht eine Dicke $< 30 \text{ nm}$. Anschließendes Tempern im Konvektionsofen sorgt für einen gleichmäßigen und glatten Untergrund. Der auf den Haftvermittler aufgetragene Photolack, mit einer Dicke von $\sim 1,9 \mu\text{m}$, muss ebenfalls getempert werden, um sämtliche Lösungsmittelreste zu verdampfen und eine robuste Lackschicht zu erhalten. Die Probe mit Lackschicht wird nun auf den Stempel gesetzt und die Maske auf dem Rahmen vorsichtig

darüber gelegt. Die Strukturbelichtung findet mit einem Belichter statt, der im Wellenlängenbereich von 360 nm - 450 nm arbeitet. Die belichteten Bereiche depolymerisieren. Die anschließende Umkehrtemperung und Flutbelichtung sorgen dafür, dass der Positivlack zu einem Negativlack wird. Die Bereiche die nach der Strukturbelichtung depolymerisiert waren sind nun polymerisiert und sehr robust gegenüber dem Entwickler. Nach dem Entwicklungsprozess bleiben nur die polymerisierten Lackbereiche erhalten. Genauere Spezifikationen der einzelnen Prozessschritte sind in Tabelle 4-2 aufgelistet.

Prozessschritt	Prozessspezifikation
Auftragen des Haftvermittlers AR 300 80	Spincoating: 60 sec, 4000 upm, 3000 upm/s Tempern: 180 °C, 25 min
Auftragen des Photolacks AR-U 4040	Spincoating: 60 sec, 2500 upm, 3000 upm/s Tempern: 85 °C, 30 min
Strukturbelichtung	7 min
Umkehrtemperung	100 °C, 30 min
Flutbelichtung	18 min
Entwicklung mit AR300-35	80%ige Lösung, 2 min

Tabelle 4-2: Auflistung der Prozessschritte mit genaueren Spezifikationen, welche für die Kontaktlithographie nacheinander durchzuführen sind.

Der entwickelte Lack schützt die Bereiche der dünnen Schicht, welche erhalten bleiben sollen. In Abbildung 4-8 (rechts) ist ein Foto einer Probe nach dem Ionenstrahlätzen gezeigt. Die dunklen Bereiche sind die Reste der Probe, die hellen Bereiche zeigen das freigelegte Substrat. Beim Ionenstrahlätzen wird die Probe auf ein Glas mit Leitsilber aufgeklebt und dieses wiederum auf eine Probenhalter aus Stahl. Das Glas soll verhindern, dass es während des Sputterprozesses zu Redepositionen vom Probenträger kommt. Die Probe wird in eine Vakuumkammer geschleust, in der ein Druck von $\sim 10^{-7}$ mbar herrscht. Als Prozessgas dient Argon, das mit Hilfe einer Kaufmann-Quelle ionisiert und in Richtung Probe beschleunigt wird. Der Argongasdruck ist auf 2×10^{-4} mbar eingestellt. Arbeitet die Kaufmann-Quelle stabil, kann der Shutter zwischen Quelle und Probe geöffnet werden. Ein 12 min langer Sputterprozess durch Argonionen, sorgt für das vollständige Abtragen der ungeschützten Probenbereiche.

4.4 Magnetotransport

4.4.1 Elektrischer Widerstand

Widerstandsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur sind von hohem Interesse, um die Leitfähigkeit der Proben zu überprüfen. Aber auch der Tieftemperaturbereich < 20 K ist von großer Wichtigkeit, da dieser Auskunft über das Vorhandensein von NFL-Verhalten gibt.

Verschiedene Streumechanismen tragen zum spezifischen Widerstand bei und lassen sich nach der Matthiesenschen Regel zum Gesamtwiderstand ρ summieren.

$$\rho = \rho_0 + \rho_{el-el} + \rho_{el-phon}$$

Der spezifische Widerstand $\rho_{el-phon}$, verursacht durch die Elektron-Phonon Streuung, folgt für tiefe Temperaturen einem T^5 - Verhalten und für hohe Temperaturen einer linearen Temperaturabhängigkeit. Eine hohe thermische Energie führt zur vermehrten Phononenanregung und somit zu einem großen $\rho_{el-phon}$ -Beitrag. Bei tiefsten Temperaturen frieren die Gitterschwingungen schnell aus und die Elektron-Elektron-Streuung (ρ_{el-el}) dominiert das Geschehen. Für eine ganze Reihe von Metallen ist ρ_{el-el} proportional zu T^2 . Der Temperaturexponent 2 findet seine theoretische Beschreibung innerhalb der Fermiflüssigkeitstheorie. Ein Metall wird als NFL bezeichnet, wenn der Exponent vom Wert 2 abweicht. Der Restwiderstand ρ_0 , welcher durch Defektstreuung zustande kommt, ist temperaturunabhängig und begrenzt den Widerstand für $T \rightarrow 0$. Der Widerstand R ist zum spezifischen Widerstand ρ , durch

$$\rho = R \frac{A}{l},$$

umzurechnen (A: Probenquerschnitt, l: Abstand der Spannungskontakte). Gütekriterium ist die Größe des Restwiderstandes ρ_0 , bzw. das Restwiderstandsverhältnis $RRR = \rho(300K)/\rho_0 = R(T)/R(300K)$ der Dünnschichten. Je kleiner ρ_0 , desto weniger Defekte sind im Kristall vorhanden. [70]

Durchgeführt werden die Messungen mit dem Physical Property Measurement System (PPMS-9 System) der Firma Quantum Design. Dazu steht eine Widerstandsmessbrücke und ein DC-Puck zur Probenvorbereitung zur Verfügung, wodurch Vierpunktmessungen möglich sind. Die Proben werden auf den Puck mit doppelseitigen Klebeband befestigt und danach durch vier Kupferdrähte mit Leitsilber kontaktiert (s. Abbildung 4-9). Über die beiden äußeren Kontakte fließt ein Strom durch die Probe. An den beiden inneren Kontakten wird die abfallende Spannung gemessen. Das Spannungsmessgerät besitzt einen sehr hohen Innenwiderstand, so dass durch die Spannungskontakte näherungsweise kein Strom fließt. Die Spannung die gemessen wird, entspricht daher der Spannung die über den Probenwiderstand abfällt. Die Kontaktwiderstände spielen bei dieser sogenannten Vierpunktmethode annähernd keine Rolle. Die Leistung und die Spannung sind auf $1000 \mu W$ und $95 mV$ limitiert. Ströme betragen bis zu $100 \mu A$. Durch Dampfdruckerniedrigung von He-4 sind bis zu $1,8 K$ erreichbar. Das He-3-System des PPMS bietet, durch Dampfdruckerniedrigung von He-3, auch die Möglichkeit Messungen bis zu $0,4 K$

durchzuführen. Dazu ist die Probe auf einen separaten He-3 Probenhalter zu befestigen. Im PPMS sind äußere Magnetfelder bis zu 9 T erreichbar.

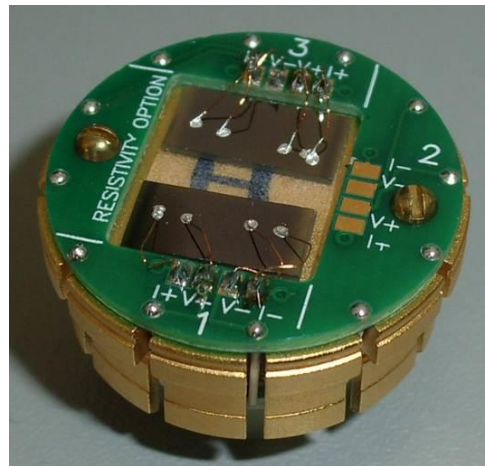


Abbildung 4-9: DC Puck als Probenhalter zur temperaturabhängigen Widerstandsmessung bis hinunter zu 1,8 K. Installiert sind zwei $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Dünnschichten, zur Durchführung der Vierpunktmethode. Die äußeren Stromkontakte sind mit I+ und I- und die inneren Spannungskontakte mit V+ und V- bezeichnet.

Im Entmischungskryostat (Typ Kelvinox 100 der Firma OXFORD INSTRUMENTS) wurden, parallel zu Shubnikov-de-Haas-Messungen (s. Kapitel 4.4.3), auch AC-Widerstandsmessungen durchgeführt, um den temperaturabhängigen Widerstand, von 5 K bis hinunter zu 50 mK, zu erfassen. Der Probenträger ist in Abbildung 4-13 des Kapitels 4.4.3 dargestellt. Verwendete Ströme von $1 \mu\text{A}$ produzierten Heizleistungen von weniger als $60 \mu\text{W}$. Es wurde stets darauf geachtet, dass sich die Probe im thermischen Gleichgewicht befindet, indem die Temperatur sehr langsam variiert worden ist. Die Rate betrug 2 h/K . Außerdem ist die Temperaturabhängigkeit beim Abkühlen und Aufwärmen gemessen worden, um Hystereseeffekte, aufgrund eines thermischen Ungleichgewichts der Probe auszuschließen.

4.4.2 Hallwiderstand

In erster Linie wurde der Hallwiderstand dazu verwendet die Ordnungstemperatur T_C der ferromagnetisch ordnenden $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Proben zu bestimmen. Diese Methode eignet sich hervorragend dafür, da sie sich einer großen Messgenauigkeit erfreut und die Magnetisierung des Substrats keine Rolle spielt. Zuvor wurde versucht T_C mit Hilfe des SQUID-Magnetometers von Quantum Design (MPMS XL5), für Proben auf SrTiO_3 , zu ermitteln [14]. Schwierig ist hier jedoch die korrekte Subtraktion des Substratbeitrags, da SrTiO_3 in den Messungen nicht nur einen diamagnetischen Beitrag liefert, sondern bei 2 K sogar eine Hysterese zeigt, wie in Abbildung 4-10 dargestellt. Das ist besonders problematisch, wenn T_C ($< 10 \text{ K}$) und das magnetische Moment klein sind. Mit zunehmenden Ca-Gehalt in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$, nahe dem Quantenphasenübergang, tritt dieser Fall auf. Hinzu kommt, dass Kiyama et al. Magnetisierungen für polykristalline $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Proben zeigen, welche selbst bei 40 T nicht sättigen [17]. Sie zeigen bei 4,2 K, nach durchlaufen der Hysterese, einen monotonen bis linearen Anstieg der Magnetisierung, mit zunehmenden Magnetfeld. Sollten unsere Proben solch ein Verlauf der Magnetisierung besitzen, wäre diese vom Beitrag des Substrats ununterscheidbar. Der Substratbeitrag ist dann nicht durch die linear verlaufende Magnetisierung bei hohen Feldern abschätzbar.

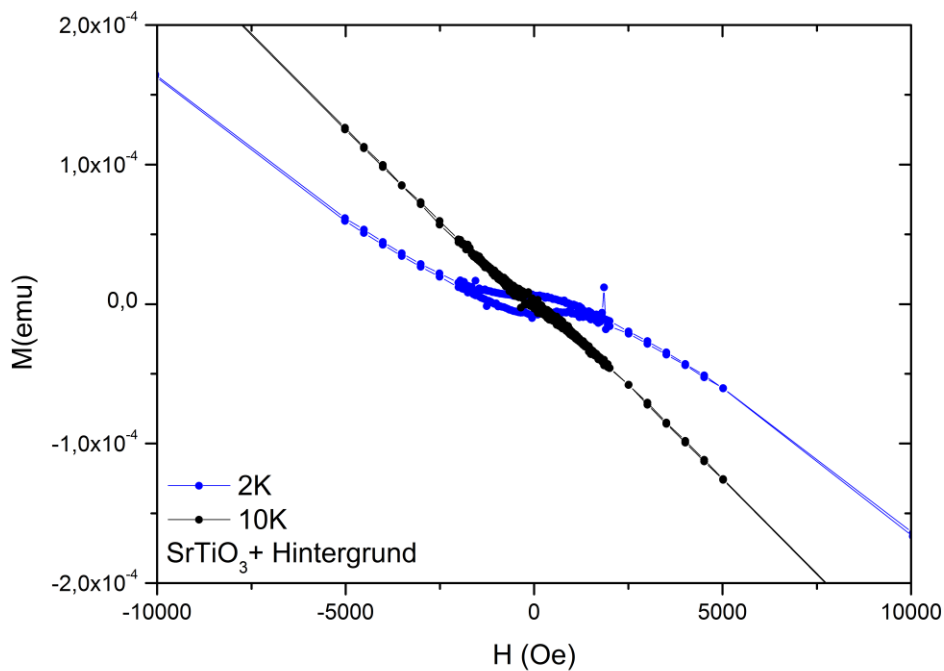


Abbildung 4-10: Magnetisierung eines kommerziellen SrTiO₃-Substrats bei 2 K und 10 K, gemessen im SQUID-Magnetometer

Der Halleffekt beruht auf der Lorentzkraft, die ihre Ursache in der Ablenkung sich bewogender Ladungsträger in einem dazu senkrecht ausgerichteten Magnetfeld hat. Durch die Ablenkung der Ladungsträger wird eine Potentialdifferenz erzeugt, die als Hallspannung bekannt ist (B Magnetfeld, I Strom, d Schichtdicke, R_H Hallkonstante). [71]

$$U_H = R_H \frac{BI}{d}$$

Zur Aufnahme der Hallspannung kam das PPMS-9 System von Quantum Design, mit seiner AC-Widerstandsmessbrücke, zum Einsatz, unter Verwendung der 5-Kontakt-Anordnung (siehe Abbildung 4-11). Silberleitpaste diente zum Aufkleben der Kontakte. Das Magnetfeld wurde senkrecht zur Filmoberfläche angelegt. Ziel war es, die Kontakte U_{a+} und U_{b+} , mit Hilfe eines Potentiometers so abzugleichen, dass $U_{a+} - U_{b+} = 0$ gilt und somit alle asymmetrischen Beiträge des Magnetowiderstandes und auch temperaturabhängige Widerstandsbeiträge keine Rolle in der gemessenen Hallspannung spielen. Der vollständige Abgleich der Kontakte U_{+} und U_{-} konnte selten erreicht werden, aufgrund mangelnder Feineinstellungsmöglichkeiten des Potentiometers. Deshalb wurde häufig auf die 4-Kontaktanordnung zurückgegriffen, bei der Anstelle der Kontakte U_{a+} und U_{b+} , nur ein Kontakt U_{+} gegenüber von U_{-} existiert. Unter Verwendung des maximal möglichen Feldes von 9 T, fand die Aufnahme einer vollständigen Hysterese (9 T bis -9 T und zurück) bei konstanter Temperatur (2 K-300 K) statt. Danach konnte die nächste Temperatur im fc-Modus² angefahren werden. Messströme, bei denen eine ausreichende

² fc: field cooled heißt, dass der Abkühlungsprozess im angelegten äußeren Magnetfeld stattfindet.

Signalstärke erreicht wurde und Aufheizeffekte vermieden werden konnten, betragen 100 μA .

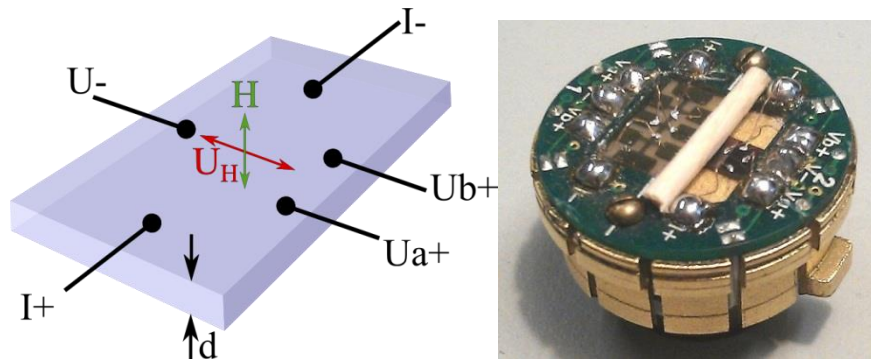


Abbildung 4-11: Messkonfiguration (5-Kontaktanordnung) zur Aufnahme der Hallspannung (links). Probenträger mit der strukturierten Probe T670 ($\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,8}\text{RuO}_3/\text{SrTiO}_3$) und Probe D5 ($\text{CaRuO}_3/\text{NdGaO}_3$) in der 4-Kontaktanordnung. Die Probe D5 wurde zusätzlich mit einem Holzstift fixiert, um das Ablösen vom Probenträger in hohen Magnetfeldern, aufgrund des großen magnetischen Moments des NdGaO_3 -Substrats, zu vermeiden.

Eine Symmetrisierung der Messdaten in folgender Form

$$\rho(H) = \frac{d}{I} \frac{1}{2} [U(H) + U(-H)]$$

war nötig, um den Hallwiderstand ohne Anteile des Magnetwiderstandes und Beiträge durch asymmetrische Anordnung der Kontakte zu erhalten. [72]

Zum Entstehen des Hallwiderstandes ρ_H tragen normaler Anteil $R_0 B$ und anomale Anteil $R_s 4\pi M$ bei.

$$\rho_H = R_0 B + R_s 4\pi M$$

Der normale Beitrag des Hallwiderstandes steigt mit zunehmendem Magnetfeld. Die Proportionalitätskonstante ist dabei die temperaturabhängige Hallkonstante R_0 , welche durch die Ladungsträgerdichte n , der Art der Ladungsträger, sowie deren Mobilität im jeweiligen Band bestimmt ist. Für das Einbandmodell berechnet sich die Hallkonstante aus $1/ne$, mit n als Elektronenkonzentration und e als Elementarladung. Der anomale Anteil ist proportional zur Magnetisierung und findet seine Ursache in der Spin-Bahn-Kopplung und asymmetrischen Streuprozessen, bei denen Elektronen mit verschiedenen Wahrscheinlichkeiten in unterschiedliche Richtungen gestreut werden. Das skew scattering liefert einen linearen und das side jump scattering einen quadratischen Beitrag zum Hallwiderstand, des spezifischen Widerstandes ρ .

$$R_s \propto a\rho + b\rho^2$$

Bei niedrigen Temperaturen, bzw. bei Proben extrem hoher Qualität, dominiert das skew scattering, wegen der Linearität von ρ . Bei hohen Temperaturen dominiert entsprechend das side jump scattering. Der anomale Anteil bleibt konstant, wenn die Sättigungsmagnetisierung erreicht ist und R_0 kann aus dem Anstieg für hohe Felder bestimmt werden. [71]

Aufgrund der Magnetisierungsabhängigkeit des anomalen Beitrags, kann dieser verwendet werden, um auch für den Hallwiderstand Arrot-Plots der Form $\rho_H^2(H/\rho_H)$ nahe T_C zu erstellen, welches üblicherweise für die Magnetisierung M , über $M^2(H/M)$ durchgeführt wird. Das Verfahren entspringt der Molekularfeldtheorie, in deren Rahmen die freie Energie F nach der Magnetisierung, dem Ordnungsparameter, entwickelt wird. [35]

$$F = \frac{1}{2}c_1(T)M^2 + \frac{1}{4}c_3(T)M^4 - \mu_0MH$$

Aus dem Gleichgewichtsfall $\frac{\partial F}{\partial M} = 0$ folgt

$$\frac{\mu_0H}{M} = C_1(T) + C_3(T)M^2$$

Die Auftragung $M^2(H/M)$, welche als Arrot-Plot bezeichnet wird, ergibt Isotherme die in der Nähe vom paramagnetischen zum ferromagnetischen Zustand und für kleine Magnetfelder linear verlaufen, wie in Abbildung 4-12 dargestellt. Für $T=T_C$, also $C_1=0$, verläuft die Isotherme durch den Koordinatenursprung. Das Vorzeichen der Konstante C_3 bestimmt die Art des Phasenübergangs. Ein Phasenübergang 1. Ordnung existiert im Fall $C_3 < 0$ und $C_3 > 0$ steht für einen kontinuierlichen Phasenübergang. Für Phasenübergänge 1. Ordnung treten im Arrot-Plot Isothermen mit negativem Anstieg auf. Ein komplett linearer Verlauf der Isothermen wird nur für schwache itinerante Ferromagnete erhalten. Ferromagnetische Systeme, welche durch das Heisenberg-, XY- oder Ising-Modell beschreibbar sind, zeigen konkave Kurvenverläufe [73].

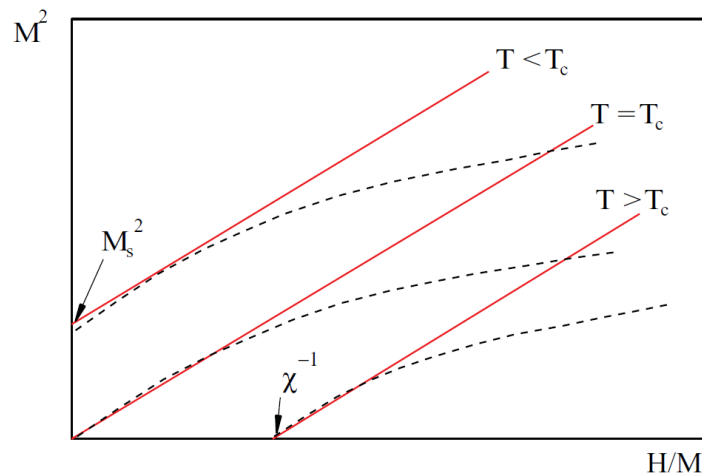


Abbildung 4-12: Arrot-Plot für einen schwachen itineranten Ferromagnet (rote Linien) und ferromagnetische Systeme, die durch das Heisenberg-, XY- und Ising-Modell beschreibbar sind (gepunktete Linien). [73]

4.4.3 Shubnikov-de-Haas-Effekt

Als Shubnikov-de-Haas-Effekt ist das Auftreten von Quantenoszillationen im Magnetwiderstand bekannt. Zunächst soll kurz die Entstehung der Oszillationen und die zwei wichtigsten Dämpfungsfaktoren, welche die Oszillationsamplitude reduzieren, beschrieben werden. Alle dazugehörigen theoretischen Aspekte sind dem Buch „Magnetic Oscillations in Metals“ von D. Shoenberg [74] entnommen. Danach wird der Versuchsaufbau zur Messung dieser Oszillationen in CaRuO_3 vorgestellt.

Bei Anlegen eines magnetischen Feldes kommt es zur Aufspaltung der Fermifläche in Landauzylinder. Wird das Magnetfeld kontinuierlich erhöht, vergrößert sich der Radius der Landauzylinder und höher besetzte Zustände werden allmählich aus der Fermifläche gedrängt. Die Elektronen springen auf einen energetisch niedrigeren Zylinder, bis auch dieser wieder die Fermifläche verlässt. Diese ständige Umbesetzung, höher- und niederenergetischer Zustände, führt zu Oszillationen im Magnetwiderstand, durch die Oszillationen der Zustandsdichte an der Fermienergie. Diese Erscheinung wird Shubnikov-de-Haas-Effekt genannt. Die Periode der Oszillationen beträgt $\Delta \frac{1}{B} = \frac{2\pi e}{\hbar} \frac{1}{A_e}$. Dabei ist A_e der extremale Querschnitt der Fermifläche im k -Raum, mit dem Betrag des Fermiwellenvektors k_F als Radius und der Beziehung $A_e = \pi k_F^2$. Der Magnetfeldvektor steht senkrecht auf A_e . Die Oszillationen geben Auskunft über die Beschaffenheit der Fermifläche. Verschiedene Oszillationsfrequenzen B_F gehören zu verschiedenen Elektronen- bzw. Lochbahnen und können mit Hilfe der Fourier-Transformation aus der spektralen Leistungsdichte ermittelt werden.

Eine Reduktion der Oszillationsamplitude hängt unmittelbar mit der Streuwahrscheinlichkeit der Elektronen zusammen, welche wiederum proportional zur Anzahl der Zustände ist, in die gestreut werden kann. Dadurch ist für die Oszillationsamplitude ein entscheidender Faktor, wie stark die Zustandsdichte verschmiert ist, aufgrund thermischer Anregungen. Die mathematische Beschreibung der Verschmierung der Zustandsdichte erfolgt durch die Fermi-Verteilung. Die Oszillationsamplitude sinkt mit steigender Temperatur. Ursache hierfür ist also die Dämpfung der Oszillationen, aufgrund thermischer Anregungen der Elektronen. Formal ergibt sich die Reduktion der Oszillationsamplitude in Abhängigkeit von der Temperatur T durch den Reduktionsfaktor R_T [74].

$$R_T = \frac{\pi x}{\sinh(\pi x)} = \frac{2\pi^2 p k T / \beta H}{\sinh(2\pi^2 p k T / \beta H)}$$
$$\beta = e\hbar/m^*$$

Dieser Zusammenhang ist auch als Lifshitz-Kosevich-Formel bekannt. p bezeichnet die Ordnungszahl der Harmonischen, k die Boltzmann-Konstante, H das harmonische Mittel des Feldes, \hbar die Plancksche Konstante und m^* die effektive Masse. Es ist zu beachten, dass die effektive Masse k -abhängig ist und, dass Elektronen auf einer Elektronenbahn ihre effektive Masse ändern können. Nur für isotrope parabolische Bänder gilt: Zyklotronmasse = effektive Masse. Aus einem Lifshitz-Kosevich-Fit realer Messergebnisse, ergibt sich folglich eine mittlere effektive Masse.

Zu dem Reduktionsfaktor R_T kommt noch der Reduktionsfaktor R_D , auch Dingle-Faktor genannt. Dieser kommt zustande, aufgrund der Ausschmierung der Energielevel durch Defektstreuung.

$$R_D = \exp(-2\pi^2 p k T_D / \beta H) \quad T_D = \hbar / 2\pi k \tau$$

Der exponentielle Anstieg der Oszillationsamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld erlaubt die Berechnung der sogenannten Dingle-Temperatur T_D und der Relaxationszeit τ der Quasiteilchen. Bei der Dingle-Temperatur handelt es sich um eine fiktive Temperatur, welche die zusätzliche Energielevelverbreiterung, aufgrund der Defektstreuung, beschreibt. [74]

Die Berechnung der Fermigeschwindigkeit v_F erfolgt aus dem Fermiwellenvektor $k_F = \sqrt{2eB_F/\hbar}$ mit der Oszillationsfrequenz B_F und der effektiven Masse m^*

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m^*}$$

Durch Multiplikation mit der Relaxationszeit kann die mittlere freie Weglänge λ bestimmt werden, durch $\lambda = v_F \tau$.

Die AC-Messungen der Daten fand zunächst im Entmischungskryostat Typ Kelvinox 100 der Firma OXFORD INSTRUMENTS statt, bei tiefsten Temperaturen bis zu 50 mK und maximalen Magnetfeldern von 18 T. Die Messungen wurden mit Unterstützung von Christian Stingl und Yoshi Tokiwa durchgeführt. Die Vorbereitung der Proben umfasste die Strukturierung der Proben mittels optischer Kontaktlithographie, die Kontaktierung auf dem Probenträger sowie den Einbau der Probe in den Mischkühler. Die Strukturierung der Dünnschichten war nötig, um das Signal- zu Rausch- Verhältnis zu erhöhen. Da das NdGaO₃-Substrat eine magnetische Anisotropie besitzt, war es erforderlich dieses mit einem zusätzlichen Rahmen aus Silber auf dem Ag-Probenträger zu befestigen (siehe Abbildung 4-13). Eine Befestigung mit Ge-Lack oder Silberleitkleber war zur Haftung nicht ausreichend. Die Probe löste sich im Magnetfeld und bewegte sich so stark, dass sogar die Kontakte von der Probe abgerissen wurden. Ge-Lack kam zum Einsatz, um die Probe und auch den Rahmen thermisch anzukoppeln. Die Kontaktdrähte, welche nach der Vierpunktmessungsmethode auf der Probe mit Silberleitkleber befestigt waren, wurden ebenfalls thermisch an den Probenträger über eine Schraube mit Ge-Lack angekoppelt. Um Kurzschlüsse der Probe durch den Ag-Rahmen zu vermeiden, wurden die Bereiche auf den der Rahmen auf die Probe drückt mit isolierendem Papier abgedeckt. Messströme betragen lediglich 1 μ A - 5 μ A. Dadurch konnten Aufheizeffekte vermieden werden (Heizleistung < 70 pW).

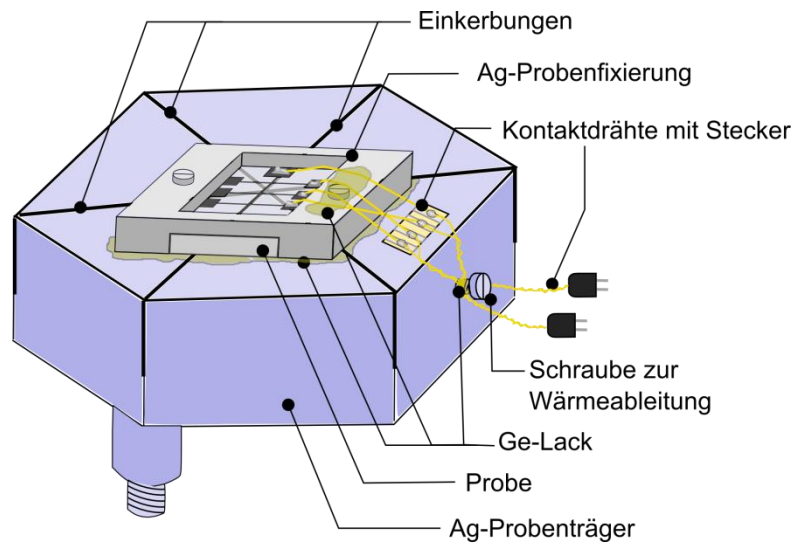


Abbildung 4-13: Probenträger für den Entmischungskryostat. Die strukturierte Probe wird mit Ge-Lack thermisch an den Ag-Probenträger gekoppelt und zusätzlich mit einem Ag-Rahmen fixiert. Der Probenträger besitzt mehrere Einkerbungen, um Aufheizung durch Wirbelströme als Ursache des Magnetfeldes zu unterdrücken.

Weitere Shubnikov-de-Haas Messungen zeigen Ergebnisse bis zu 35T, erreicht durch Strompulse in einem Hochfeldelektromagnet. Yoshi Tokiwa und Sebastian Esser kümmerten sich um Vorbereitung und Realisierung der Messung im Grenoble-High-Magnetic-Field-Laboratory in Frankreich [75].

5 Experimentelle Ergebnisse

Das Kapitel der experimentellen Ergebnisse unterteilt sich in zwei Teile. Der erste Teil widmet sich der Herstellung dünner $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Dünnschichten mit einer neu aufgebauten MAD-Anlage. Dazu gehört die Charakterisierung durch Röntgendiffraktometrie, Rastertunnelmikroskopie, Widerstandsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur und Transmissionselektronenmikroskopie. Es soll auf erste Probleme im Umgang mit dem neuen MAD-Aufbau eingegangen werden und darauf, welchen entscheidenden Einfluss Substrate wie SrTiO_3 , NdGaO_3 sowie vicinales SrTiO_3 und NdGaO_3 auf die Probenqualität haben. Der zweite Teil befasst sich mit den physikalischen Ergebnissen, welche aus Transportmessungen, bis hin zu tiefsten Temperaturen, gewonnen wurden. Dabei können über Hallmessungen, Magnetowiderstandsmessungen und Messungen des Widerstands, Informationen über die Fermifläche, Art der Ladungsträger sowie Einfluss magnetischer Fluktuationen auf den Transport in Form von NFL- und FL-Verhalten herausgestellt werden.

5.1 Erste Optimierung im MAD-Prozess

Die Probenherstellung, innerhalb dieser Arbeit, wurde mit Hilfe einer neuen MAD-Anlage ausgeführt (s. Kapitel 4.1.1). Dieser Aufbau sollte ausschließlich zur Herstellung von Ruthenaten gedacht sein, um ein häufiges Umbauen und Anpassen der Anlage für andere Materialsysteme zu vermeiden.

Um die Vergleichbarkeit der neuen MAD-Anlage zu früheren MAD-Experimenten zu testen, wurden als erstes SrRuO_3 -Proben auf (001)-orientierten SrTiO_3 -Substraten hergestellt. Die Begründung liegt in der zuvor erreichten Qualität der SrRuO_3 -Proben im Vergleich zu anderen Ruthenat-Proben [14], [76]. Für SrRuO_3 wurde der höchste RRR von 29, innerhalb der $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Serie, erreicht.

Die ersten Testproben wiesen extreme Inhomogenität auf und waren äußerst instabil gegenüber kleineren mechanischen Einwirkungen. Inhomogenität heißt in dem Fall, dass auf der Oberfläche Bereiche glatter und rauer Beschaffenheit nebeneinander existieren. Das ist ein Sachverhalt, der zuvor noch nicht aufgetreten ist. In Abbildung 5-1 sind zwei RTM-Aufnahmen gezeigt, die verdeutlichen sollen, wie die Probenoberfläche auf einer μm -Skala aussieht. Zum einen gibt es Bereiche großer RMS-Rauigkeit (~ 7 nm) mit sehr kleinen Inseln der Größenordnung 10 nm, zum anderen treten Bereiche mit gut zusammengewachsenen Strukturen auf, welche eine sehr glatte Oberfläche aufweisen. Die Strukturen nehmen eine Größenordnung von 100 nm an. Abbildung 5-2 zeigt eine vergrößerte Aufnahme der glatteren Strukturen. Das Höhenprofil bietet die Einsicht, dass sich sogar einzelne Atomlagen, mit einer Höhe von 0,39 nm, auf den Inseloberflächen befinden.

Nach mehreren Zuchtversuchen konnten diese extremen Qualitätsdefizite der Schichten durch starke Temperaturerhöhungen behoben werden. Während in früheren Experimenten 900 °C zur Herstellung homogener Proben ausreichten [76], war dies mit der neuen Anlage nicht mehr der Fall. 1080 °C waren nötig, um wieder das alte Qualitätsniveau zu erreichen.

Ein denkbarer Grund könnte das kleinere Kammervolumen der neuen Anlage sein, wodurch die abkühlende Wirkung der Düsendruckluft, auf die Umgebung, durch Reflexion an den Kammerwänden stärker zum Tragen kommt. Als deutlich wurde, dass ein Temperaturdefizit eine wichtige Rolle spielt, wurde zusätzlich der Abstand zwischen Düse und Heizer von 10 cm auf 16 cm erhöht. Daraus resultiert eine Reduktion der beim Heizer ankommenden Tröpfchendichte um $\sim 60\%$ und damit eine Absenken der nötigen Heizleistung, um alle Flüssigkeitströpfchen in die Gasphase zu überführen. Abbildung 5-3 zeigt nochmals zwei Lichtmikroskopieaufnahmen, welche das Ausmaß der Inhomogenitäten auf einer größeren Skala deutlich machen und wie diese unterbunden werden konnten durch die genannten Maßnahmen. Die Inhomogenitäten finden ihre Ursache in der reduzierten Evaporation der Aerosoltröpfchen aufgrund mangelnder Heizleistung. Das bedeutet ein Teil der Aerosoltröpfchen gelangt sehr viel näher an die Probenoberfläche, bevor sie in die Gasphase übergehen. Daraus ergibt sich eine lokal erhöhte Depositionsgeschwindigkeit, welche zu einer größeren Oberflächenrauigkeit an diesen Stellen führt (weiteres in Kapitel 6.1).

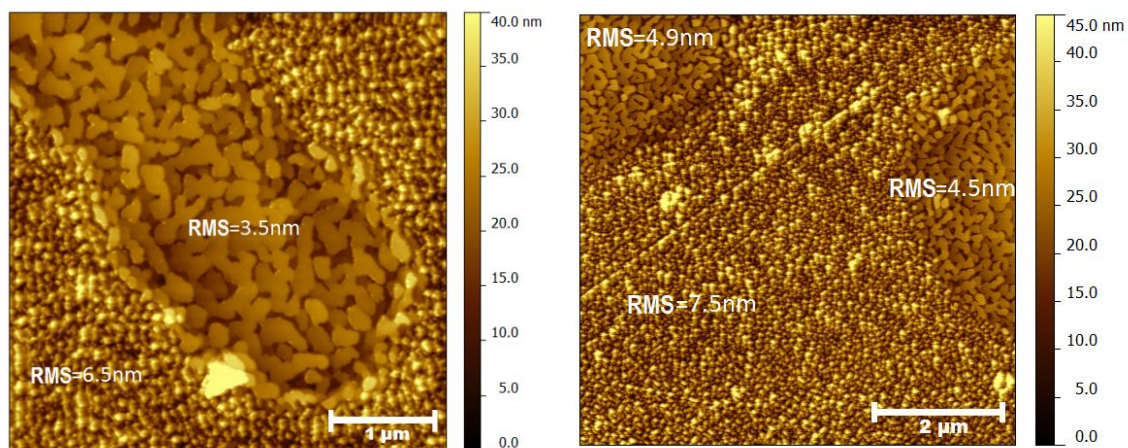


Abbildung 5-1: RTM-Aufnahmen zweier SrRuO_3 -Proben auf (001)-orientiertem SrTiO_3 , hergestellt mit der neu in Betrieb genommenen MAD-Anlage. Es existieren zwei unterschiedliche Wachstumsmoden unmittelbar nebeneinander. In den sich deutlich voneinander unterscheidenden Bereichen sind die entsprechenden RMS-Rauigkeiten eingetragen. (N9 links, B1 rechts)

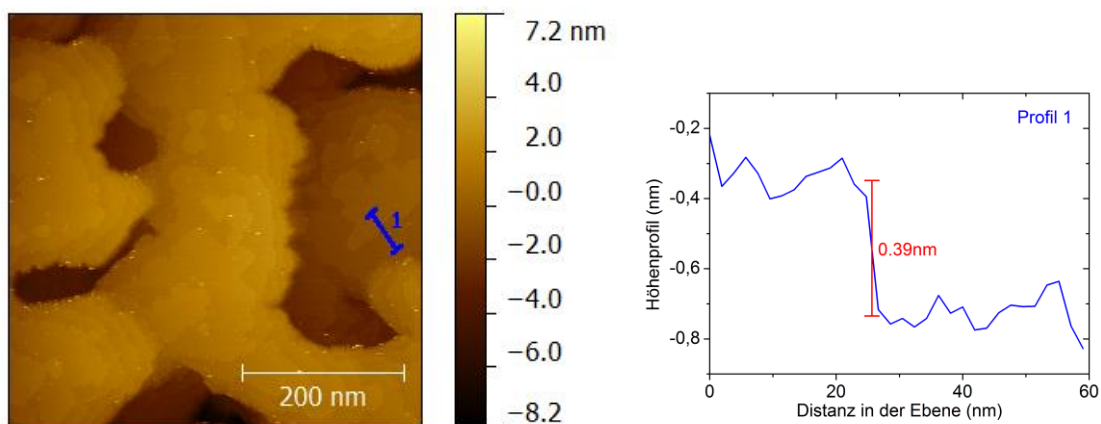


Abbildung 5-2: Vergrößerte RTM-Aufnahme der Probe N9 (s. Abbildung 5-1 links) im Bereich niedriger RMS-Rauigkeit (links) mit einem dazugehörigen Höhenprofil, welches das Vorhandensein einzelner Atomlagen und damit eine sehr glatte Oberfläche demonstriert (rechts).

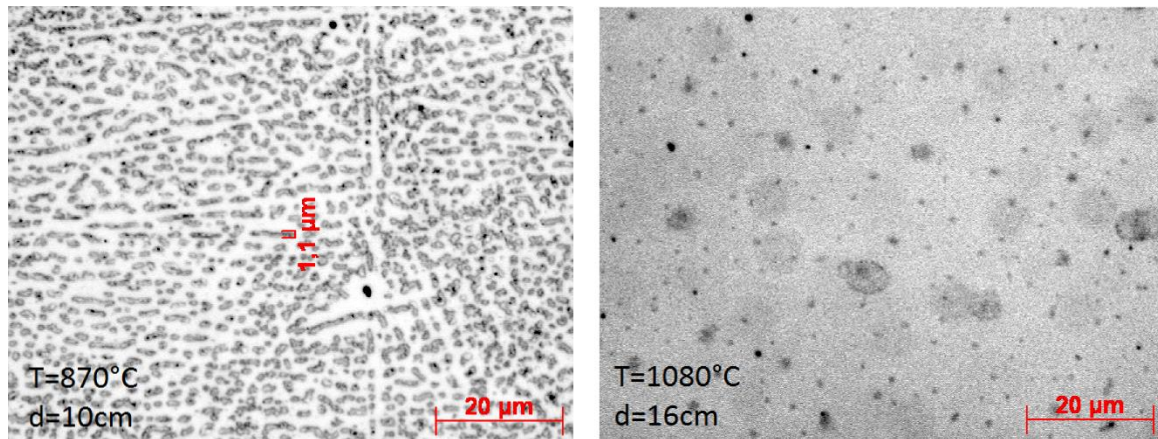


Abbildung 5-3: Zwei Lichtmikroskopieaufnahmen zweier SrRuO_3 -Proben (B2 links / B11 rechts) gewachsen auf (001)-orientierten SrTiO_3 . Sie verdeutlichen, wie extreme Inhomogenitäten durch Temperaturerhöhung und Reduzierung der beim Substrat ankommenden Tröpfchendichte, durch Anheben der Düse um den Abstand d , unterdrückt werden können.

Am Ende ist es gelungen, durch erneutes Testen der einzelnen Herstellungsparameter wie Depositionstemperatur, Depositionsgeschwindigkeit, Lösungskonzentration, Verhältnis zwischen $\text{Sr}(\text{acac})_2$ und $\text{Ru}(\text{acac})_3$ und Abstand zwischen Düse und Heizer die vorherige Probenqualität zu erhalten (vgl. [14], [76]). Zu Beginn des Kapitels 5.3 werden die ersten mit der neuen MAD hergestellten SrRuO_3 -Proben guter Qualität vorgestellt.

5.2 Probentabellen/ Herstellungsparameter dünner $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Schichten

In diesem Abschnitt ist zunächst Tabelle 5-1. mit einer Auswahl an Proben und deren wichtigsten Herstellungsparametern dargestellt, welche im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind. Die darauf folgende Tabelle 5-2. enthält eine Übersicht älterer Proben [14], welche zum Vergleich und für Halleffektmessungen herangezogen werden.

Sr_{1-x}Ca_xRuO₃												
#	x	Substrat	Schichtdicke [nm]	RRR	RMS [nm]	T _{Heiz} °C	κ _{Sr}	C _{Sr} [mol/l]	C _{Ca} [mol/l]	C _{Ru} [mol/l]	Depositionsrate [m/min]	Wachstumsgeschwindigkeit [nm/sec]
N9	0	SrTiO ₃ (001)	-	3	6	870	1,4	0,025	-	0,025	1,2	-
B1	0	SrTiO ₃ (001)	-	2	8	860	1,4	0,025	-	0,025	1,4	-
B2	0	SrTiO ₃ (001)	-	4	18	870	1,4	0,05	-	0,05	2,0	-
B7	0	SrTiO ₃ (001)	53	4,7	6	1080	1,4	0,05	-	0,05	1,9	3,3
B10	0	SrTiO ₃ (001)	81	31	3	1080	1,2	0,055	-	0,055	2,0	2,7
B11	0	SrTiO ₃ (001)	68	9	1,2	1080	1	0,06	-	0,06	2,0	2,3
C1	-	SrTiO ₃ (001)	-	19	5	1080	-	-	0,06	0,06	2,0	-
D1	1	NdGaO ₃ (110)	71	34	0,3	1070	-	-	0,06	0,06	2,1	2,5
B14	0	NdGaO ₃ (110)	-	15	4	>1000	1,2	0,055	-	0,055	1,9	-
D5	1	NdGaO ₃ (110)	40	34	1	>1000	-	-	0,06	0,06	2,1	2,4
D7	1	NdGaO ₃ (110) miscut 3°	69	56	4	>1000	-	-	0,06	0,06	2,1	2,4
D10	1	NdGaO ₃ (110) miscut 3°	76	54	3,6	>1000	-	-	0,06	0,06	2,1	2,6
D12	1	NdGaO ₃ (110) miscut 3°	78	52	-	>1000	-	-	0,06	0,06	6,0	7,8
D14	1	NdGaO ₃ (110) miscut 3°	78	53	4,5	>1000	-	-	0,06	0,06	2,1	2,7
D15	0,72	NdGaO ₃ (110)	71	2	6	>1000	1,2	0,016	0,042	0,06	2,0	2,4
D18	0,8	NdGaO ₃ (110)	50	6	0,6	>1000	1,2	0,012	0,048	0,059	2,1	1,7
D19	1	NdGaO ₃ (110) miscut 3°	78	31	2	>1000	-	-	0,06	0,06	2,1	2,7
D20	0,91	NdGaO ₃ (110)	77	5	2	>1000	1,2	0,005	0,054	0,06	2,0	2,6
D29	1	NdGaO ₃ (110) miscut 3°	77	50	2,9	>1000	-	-	0,06	0,06	2,0	2,6
D30	1	NdGaO ₃ (110) miscut 3°	31	38	0,9	>1000	-	-	0,06	0,06	2,0	2,6
D31	1	NdGaO ₃ (110) miscut 3°	18	28	0,6	>1000	-	-	0,06	0,06	2,0	2,6
D32	1	NdGaO ₃ (110) miscut 3°	21	-	0,6	>1000	-	-	0,06	0,06	2,0	2,6
D34	1	NdGaO ₃ (110) miscut 3°	9	9	0,7	>1000	-	-	0,06	0,06	2,0	2,6
D39	1	NdGaO ₃ (110) miscut 3°	141	21	-	>1000	-	-	0,06	0,06	-	-
JA1	0	SrTiO ₃ (001) miscut 3°	104	37	4,3	>1000	1,2	0,055	-	0,055	2,0	3,1
D41	1	NdGaO ₃ (110) miscut 3°	73	57	-	>1000	-	-	0,06	0,06	2,1	2,6

Tabelle 5-1: Übersicht der für diese Arbeit ausgewählten Sr_{1-x}Ca_xRuO₃-Proben und deren Herstellungsparameter, welche mit der neuen MAD-Anlage Emma hergestellt worden sind. (RRR = Restwiderstandsverhältnis; RMS = Restwiderstandsmessung; T_{Heiz} = Depositionstemperatur; κ_{Sr} = Verhältnis von Sr(acac)₂ und Ru(acac)₃ in der zu deponierenden Lösung; c = Konzentration von Sr, Ca oder Ru in der Lösung in mol/l). T_{Heiz} ist für Proben auf NdGaO₃ nicht genau messbar (s. dazu Kapitel 4.1.2).

Sr _{1-x} Ca _x RuO ₃												
#	x	Substrat	Schichtdicke [nm]	RRR	RMS [nm]	T _{Heiz} °C	k _{Sr}	C _{Sr} [mol/l]	C _{Ca} [mol/l]	C _{Ru} [mol/l]	Depositionsrate [ml/min]	Wachstumsgeschwindigkeit [nm/sec]
T407	0	SrTiO ₃ (001)	39	12	0,3	940	1,4	0,05	--	0,05	1,8	1,2
T449	0	SrTiO ₃ (001)	68	29	2,8	930	1,4	0,05	--	0,05	1,8	1
T648	0,1	SrTiO ₃ (001)	44	4	-	900	1	0,045	0,005	0,05	1,8	1,3
T643	0,2	SrTiO ₃ (001)	36	4	2	900	1	0,04	0,01	0,05	1,8	1,1
T642	0,3	SrTiO ₃ (001)	41	4	0,7	900	1	0,035	0,015	0,05	1,8	1,2
T644	0,4	SrTiO ₃ (001)	34	4	-	900	1	0,03	0,02	0,05	1,8	1
T414	0,5	SrTiO ₃ (001)	37	3	2,3	955	1,4	0,025	0,025	0,05	1,8	1,1
T499	0,6	SrTiO ₃ (001)	39	3	-	1000	1	0,02	0,03	0,05	1,8	1,2
T498	0,7	SrTiO ₃ (001)	40	3	1,9	1000	1	0,015	0,035	0,05	1,8	1,2
T496	0,8	SrTiO ₃ (001)	59 (TEM)	4	3,3	1000	1	0,01	0,04	0,05	1,8	1,8
T670	0,8	SrTiO ₃ (001)	~40	4	-	900	1	0,01	0,04	0,05	1,8	1,2
T495	0,9	SrTiO ₃ (001)	57	6	3,6	1000	1	0,005	0,045	0,05	1,8	1,7
T434	1	SrTiO ₃ (001)	~35	14	4,5	900	-	-	0,05	0,05	1,5	0,9
T555	1	SrTiO ₃ (001)	47 (TEM)	15	-	905	-	-	0,05	0,05	1,8	1,4

Tabelle 5-2: Übersicht einiger Sr_{1-x}Ca_xRuO₃-Proben und deren Herstellungsparameter, welche mit der alten MAD-Anlage zu früheren Zeiten hergestellt worden sind und welche in dieser Arbeit zum Qualitätsvergleich der neuen Proben und zur Untersuchung des Halleffekts verwendet werden.

5.3 Wachstumseigenschaften und Qualität reiner SrRuO₃-Schichten

Nachdem die erste Optimierung im MAD-Prozess abgeschlossen war, konnten wieder SrRuO₃-Schichten in der Qualität wie in [14] und [76] hergestellt werden. In Abbildung 5-4 sind die Ergebnisse der Charakterisierungsmessungen einer gewählten Probe (#B10) dargestellt. Eine Schichtdicke von 81 nm wurde mit einer Depositionsrate von 2,7 nm/sec, einer Depositionstemperatur (Substratoberfläche) von 1080 °C, einem Precursoren-Verhältnis von Sr(acac)₂·xH₂O/Ru(acac)₃=1,2 und einer Lösungskonzentration von 0,11 mol/l erreicht. Die Probe besitzt optisch eine glatte und glänzende Oberfläche und auch im Lichtmikroskop, bei 50-facher Vergrößerung, ist keine Inhomogenität auf der Oberfläche erkennbar. Im RTM-Bild eröffnen sich großflächige (~ 300 nm) gut miteinander verknüpfte Strukturen (Abbildung 5-4 (b)) mit einer niedrigen RMS-Rauigkeit von ~ 3 nm. In der Widerstandsmessung (Abbildung 5-4 (a)) des SrRuO₃-Films ergibt sich ein hohes Restwiderstandsverhältnis von 31 und somit eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Der ferromagnetische Phasenübergang ist deutlich in der Ableitung des temperaturabhängigen Widerstands bei T=150 K erkennbar. Die Röntgenanalyse ergab keinerlei Fremdphasen und eine (110)-Orientierung des SrRuO₃-Films (orthorhombisch) auf dem (001)-orientierten SrTiO₃-Substrat (kubisch) (Abbildung 5-4 (c)). Die RTM-Aufnahme mit den in einer Vorzugsrichtung orientierten Inseln weist auf eine in-plane-Epitaxie hin. Die Gitterkonstante, ermittelt aus Röntgendaten, beträgt $d_{110}=3,941 \text{ \AA}$.

Parallel zur Optimierung des MAD-Prozesses wurde eine ältere SrRuO₃/SrTiO₃-Probe (T449³) mit einem RRR von ~ 29, durch die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie genauer untersucht. Probe #T449 ist mit der neueren Probe #B10 (s. Abbildung 5-4) in deren Wachstumseigenschaften sowie Qualität vergleichbar. Geklärt werden sollte, ob die Dünnschicht auf einer nm-Skala homogen gewachsen ist oder ob weitere Anpassungen in der Schichtherstellung nötig sind. Die untersuchte Lamelle misst ca. 6µm und stammt aus dem mittleren Bereich der 10mm x 5mm großen Probe. Die Mitte der Probe wird auch für Messungen des elektrischen Transports verwendet, da hier gleichmäßiges Wachstum aufgrund der dort vorherrschenden Temperaturhomogenität, im Vergleich zum Probenrand, erwartet wird. In Abbildung 5-5 ist eine hochauflösende TEM-Aufnahme zu sehen, die deutlich macht, dass SrRuO₃ eine (110)-Orientierung (orthorhombisch) auf einem (001)-orientierten SrTiO₃-Substrat (kubisch) annimmt. Das Ergebnis bestätigt die früheren Röntgenmessdaten (s. [76]) und zeigt ebenfalls, dass keine Korngrenzen oder andere Defekte, wie z.B. Einschlüsse, vorhanden sind. Über den gesamten Lamellenabschnitt sah die Probe homogen aus. Die Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht ist weitestgehend eben. In den gesamten TEM-Bildern konnten lediglich Stufen von bis zu 4 Atomlagen auffindig gemacht werden.

Zusammen mit der TEM-Untersuchung, den Ergebnissen aus [14] und [76] und den in Abbildung 5-4 gezeigten Daten der neuen SrRuO₃/SrTiO₃-Probe B10, wird klar, dass durch die MAD homogene, glatte, saubere und einkristalline SrRuO₃-Proben auf SrTiO₃ herstellbar sind.

³Für weitere Informationen siehe [14]; [76]

Um eine Qualitätssteigerung der Proben zu erzielen, wurden die SrTiO₃-Substrate durch vicinale SrTiO₃-Substrate ersetzt. Diese haben die besondere Eigenschaft, aufgrund eines zusätzlichen miscut-Winkels, auf der Oberfläche Stufen von mehreren Einheitszellen (EZ) auszubilden, welche als bevorzugte Anlagerungsstellen von Admolekülen dienen und somit ein kontrollierteres Wachstum erlauben. Es kamen Substrate mit einem miscut-Winkel von 3° zum Einsatz, d.h. deren (001)-Richtung um 3° von der Oberflächennormalen des Substrats geneigt ist. Bei einer Gitterkonstante von ~0.39 nm haben die Stufen eine Länge von ca. 19 EZ. SrRuO₃-Proben wurden bereits auf vicinalen Substraten mit Hilfe einer Elektronenstrahl-Methode hergestellt [21]. In dem Fall kam SrTiO₃ mit einem miscut-Winkel von 2°, d.h. mit Stufenlängen von ~29 EZ, zum Einsatz und das erreichte RRR betrug 60. Für die mit der MAD hergestellte Probe auf vicinalem SrTiO₃ (s. Abbildung 5-6) konnte, bei gleichbleibenden Depositionsparametern (vgl. Probe #B10), eine Erhöhung des RRR von 31 auf 37 erzielt werden. Das aus dR/dT ermittelte T_c verändert sich nicht, im Vergleich zur Probe B10 und liegt auch hier bei 150 K. Die Wachstumsmode, vom Wachstum gut verbundener rechteckiger Inseln, wurde in ein Stufenwachstum umgewandelt, wobei den Stufen der Verkippungswinkel von 3° aufgeprägt ist. Die RMS-Rauigkeit beträgt 4.3 nm. Außerdem sind alle Stufen entlang einer Vorzugsrichtung ausgerichtet, was den Schluss einer Gleichorientiertheit der Kristallite innerhalb der Ebenen zulässt. Aus Röntgendaten kann entnommen werden, dass SrRuO₃ senkrecht zur Filmoberfläche (110)-orientiert ist und die Gitterkonstante d₁₁₀= 3.941 Å beträgt.

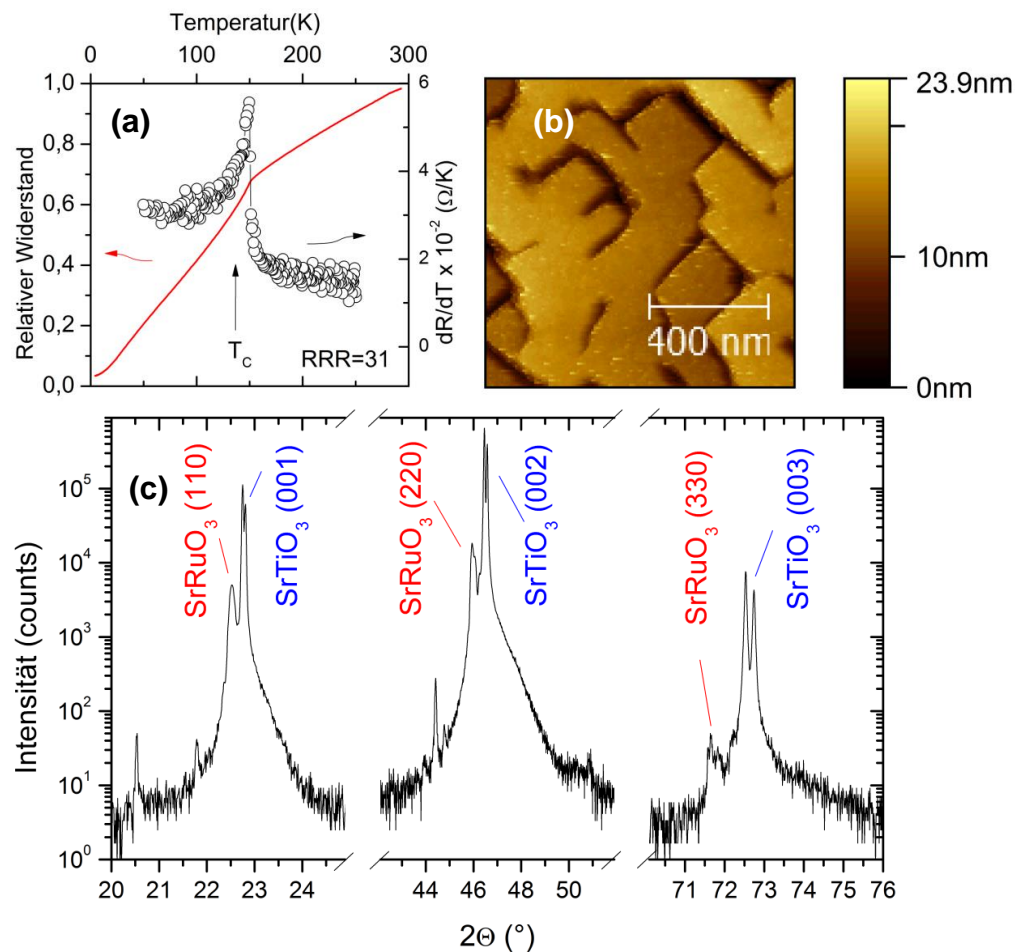


Abbildung 5-4: Widerstandsmessung (a), RTM-Aufnahme (b) und Röntgendiffraktogramm (c) einer SrRuO₃-Probe gewachsen auf (001)-orientiertem SrTiO₃. (Probe #B10)

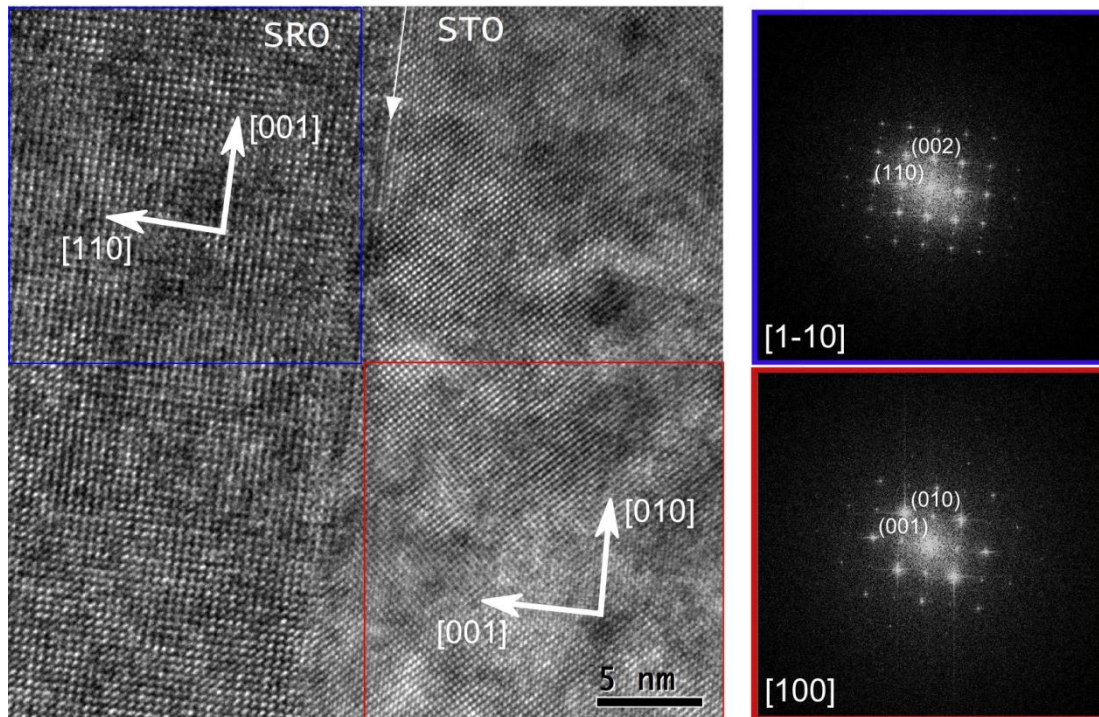


Abbildung 5-5: Hochauflösende TEM-Aufnahme einer SrRuO_3 -Probe (# T449) auf einem SrTiO_3 -Substrat an der Schicht-Substrat-Grenzfläche

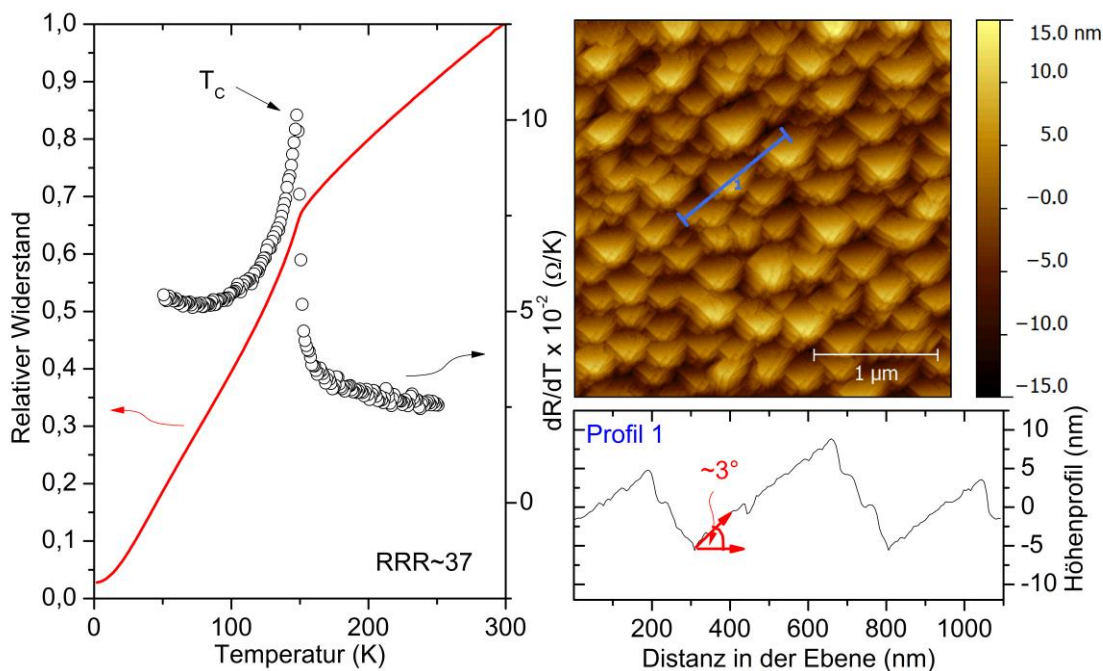


Abbildung 5-6: Widerstandsverlauf einer SrRuO_3 -Probe (# JA1), gewachsen auf vicinalen SrTiO_3 -Substrat, mit einem Verkippungswinkel von 3° (links) und die dazugehörige RTM-Aufnahme inklusive Höhenprofil (rechts).

Proben dieser Arbeit wurden auch Marc Schefflers Arbeitsgruppe der Universität Stuttgart für die Mikrowellenspektroskopie zur Verfügung gestellt. Da SrTiO_3 für Mikrowellenspektroskopiemessungen aufgrund einer hohen Dielektrizitätszahl nicht geeignet ist [77], war es nötig auch SrRuO_3 auf NdGaO_3 herzustellen. Erwartet wird

allerdings, dass die Qualität auf NdGaO_3 sinkt, da zwischen SrRuO_3 und NdGaO_3 eine höhere Gitterfehlpassung vorliegt (1,99 %) im Vergleich zum SrTiO_3 (0,64 %). Verwendet wurden die Präparationsparameter wie sie sich auch schon für SrRuO_3 auf SrTiO_3 bewährt haben, allerdings mit einer höheren Heizleistung, aufgrund einer schlechteren Wärmeleitfähigkeit des NdGaO_3 -Substrats. In Abbildung 5-7 sind die Daten der Oberflächenanalyse, des elektrischen Transports und der Röntgenanalyse zusammengefasst. Insgesamt ist die Probe ohne Fremdphasen aufgewachsen und auch epitaktisch in der (110)-Richtung, wie das für SrRuO_3 auf SrTiO_3 auch der Fall ist. Die RMS-Rauigkeit beträgt 4 nm und die Oberfläche besteht aus ~200 nm großen, relativ gut zusammengewachsenen Strukturen. Es ist auch hier in der RTM-Aufnahme eine Vorzugsrichtung der Inseln in der Ebene erkennbar, woraus sich auf eine in-plane-Epitaxie schließen lässt. Auffällig ist ein nur noch halb so großes Restwiderstandsverhältnis von 15 im Vergleich zu $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ (vgl. Abbildung 5-1). Das aus dR/dT ermittelte T_C beträgt 150 K und die Gitterkonstante $d_{110} = 3,939 \text{ \AA}$. Die Gitterkonstante und T_C sind für SrRuO_3 auf SrTiO_3 und NdGaO_3 nahezu identisch. Erwartet wurde eine Änderung der Gitterkonstante und damit auch eine Veränderung des T_C aufgrund von Verspannungen [78]. Verantwortlich ist dafür vermutlich eine Relaxation der Verspannungen durch Ausbildung der Inselwachstumsmode, wie sie in Abbildung 5-7 (b) zu sehen ist.

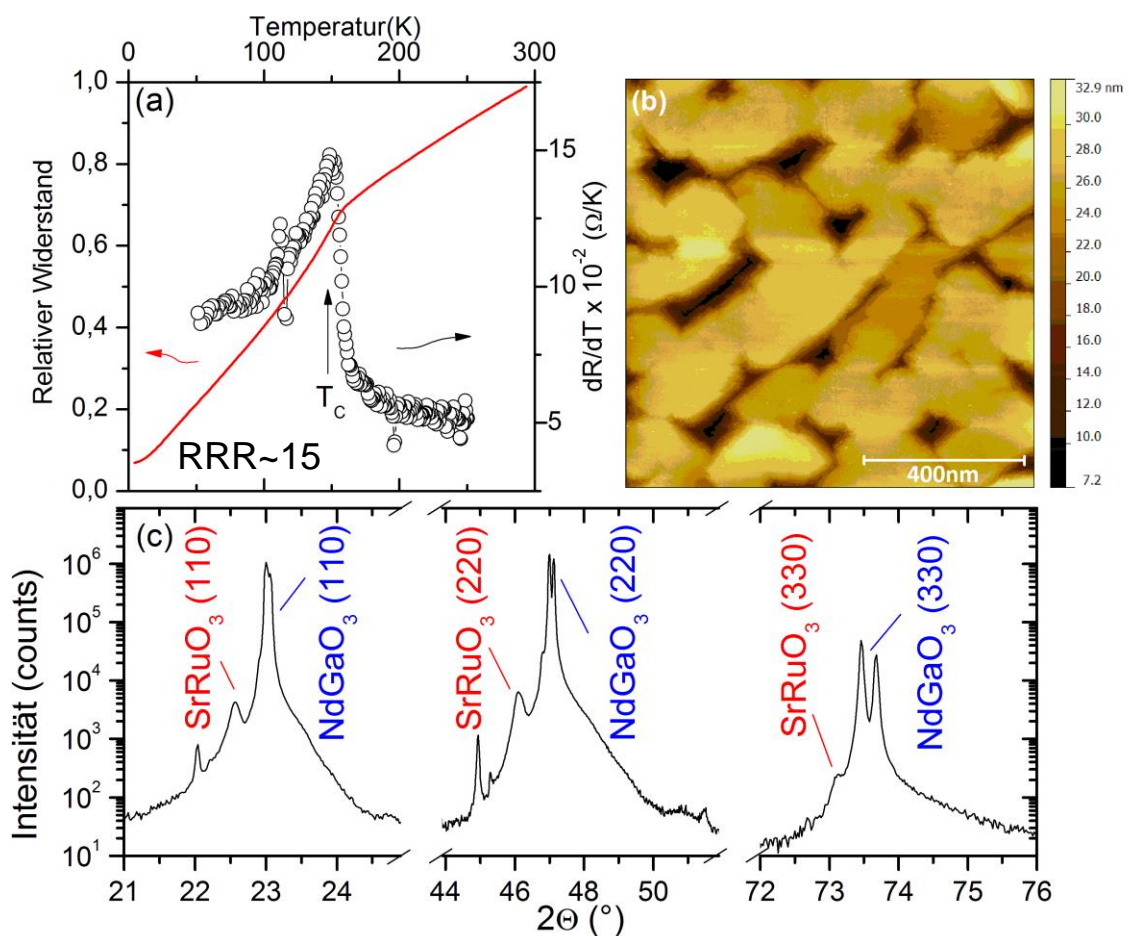


Abbildung 5-7: Widerstandsmessung (a), RTM-Messung (b) und Röntgenmessung (c) einer SrRuO_3 -Probe hergestellt auf einem (110)-orientierten NdGaO_3 -Substrat. (Probe # B14).

Zu Beginn dieses Kapitels soll zunächst das Ergebnis einer TEM-Untersuchung der CaRuO₃-Probe #T555 vorgestellt werden. Die Probe stammt aus der Herstellungsreihe der MAD 1 (s. Tabelle 5-2), ist auf SrTiO₃ hergestellt ((001)-orientiert, kubisch) und besitzt ein RRR von 15. Die Gitterfehlpassung beträgt in dem Fall -1,9 %. In Abbildung 5-8 ist eine dazugehörige TEM-Aufnahme zu sehen, welche eine Domänengrenze zeigt. Nach dem Erstellen zweier FFTs der Schicht links und rechts der Grenze (blau und rot markierte Bereiche) wird deutlich, dass die Kristallite relativ zueinander um 90° gedreht sind. Im rot markierten Bereich der TEM-Aufnahme trifft der Elektronenstrahl auf die [001]-Richtung und im blau markierten Bereich auf die [110]-Richtung. Zu beachten ist, dass die [110]- und die [1-10]-Richtung bei der Auflösung des TEMs von 0.1 nm nicht voneinander unterscheidbar sind. In dem Fall gilt also [110]=[1-10]. Solche Domänengrenzen treten innerhalb der TEM-Lamelle in Abständen von mehreren 100 nm auf, häufig mit sich dazwischen befindlichem polykristallinen Material. Es kommt auch vor, dass diese materialgefüllten Bereiche Kristallite gleicher Orientierung trennen. Des Weiteren existieren aber auch atomar aufgelöste Domänengrenzen und Domänen, deren [001]-Richtung in-plane, entlang der Lamellenebene, orientiert ist. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 5-9 der Zusammenhang der Orientierungen zwischen den CaRuO₃-Domänen und dem SrTiO₃-Substrat, wie sie in den TEM-Aufnahmen gefunden wurden, schematisch dargestellt.

Hervorzuheben ist, dass sich für die CaRuO₃-Proben auf SrTiO₃ nie mehrere out-of-plane-Orientierungen, in Form einer Röntgenreflexaufspaltung in den θ -2 θ -Messungen, bemerkbar gemacht haben. Es ist immer nur ein Reflex, welcher der Orientierung [110] entspricht, bei ~23,2° zu sehen gewesen. Erwartet werden Reflexe bei ~23,5° (\rightarrow 3,79 Å); ~23,2° (\rightarrow 3,83 Å) und ~22,7° (\rightarrow 3,915 Å), wenn die [001]-Richtung in-plane und auch out-of-plane ausgerichtet sein kann. Diese Werte sind pseudokubische Gitterkonstanten aus [78], ermittelt anhand polykristalliner Proben. Daraus würden drei gut voneinander getrennte Röntgenreflexe resultieren. Ein Grund für die fehlende Sichtbarkeit der Röntgenreflexe bei 23,5° und 22,7° könnte z.B. der geringe prozentuale Anteil der Phasen sein. Die Auflösungsgrenze der D8-Röntgenanlage liegt bei <5 %. Zusätzlich würde der Reflex bei 22,7° leicht vom Substratreflex überdeckt werden. Am Ende steht fest, dass die Probe T555 eine Multidomänenstruktur mit 90°- Domänengrenzen besitzt.

Des Weiteren ist noch unklar, ob die Domänengrenzen, gefüllt mit polykristallinem Material, ursprünglich leere Bereiche sind, die bei der Lamellenherstellung mit Pt aufgefüllt wurden, oder ob sich Depositionsmaterial während der Probenherstellung dort abgelagert hat. Dazu wurden EDX-Linescans entlang und quer über mehrere solcher Korngrenzen durchgeführt. Abbildung 5-10 zeigt ein Beispiel eines solchen Scans entlang der Korngrenze. Zu sehen ist die Anzahl der detektierten Röntgenquanten für Sr, welches nur im Substrat, für Ca, welches nur in der Schicht, und Pt, welches nur in der Schutzschicht auftreten sollte. Tatsächlich befindet sich in dem Grenzbereich kein Pt. Da auch in Linescans quer über die Domänengrenze keine Veränderung der Ca- und Ru-Konzentration im Vergleich zur umliegenden Schicht auftritt (nicht als Abbildung gezeigt), kann davon ausgegangen werden, dass sich die Korngrenzen während des MAD-Prozesses mit Depositionsmaterial aufgefüllt haben. Die Deposition geht offenbar so schnell vonstatten,

dass das Material zwischen den Domänengrenzen nicht genug Zeit zur Diffusion erhält, um in allen Bereichen der Probe atomar aufgelöste Domänengrenzen auszubilden.

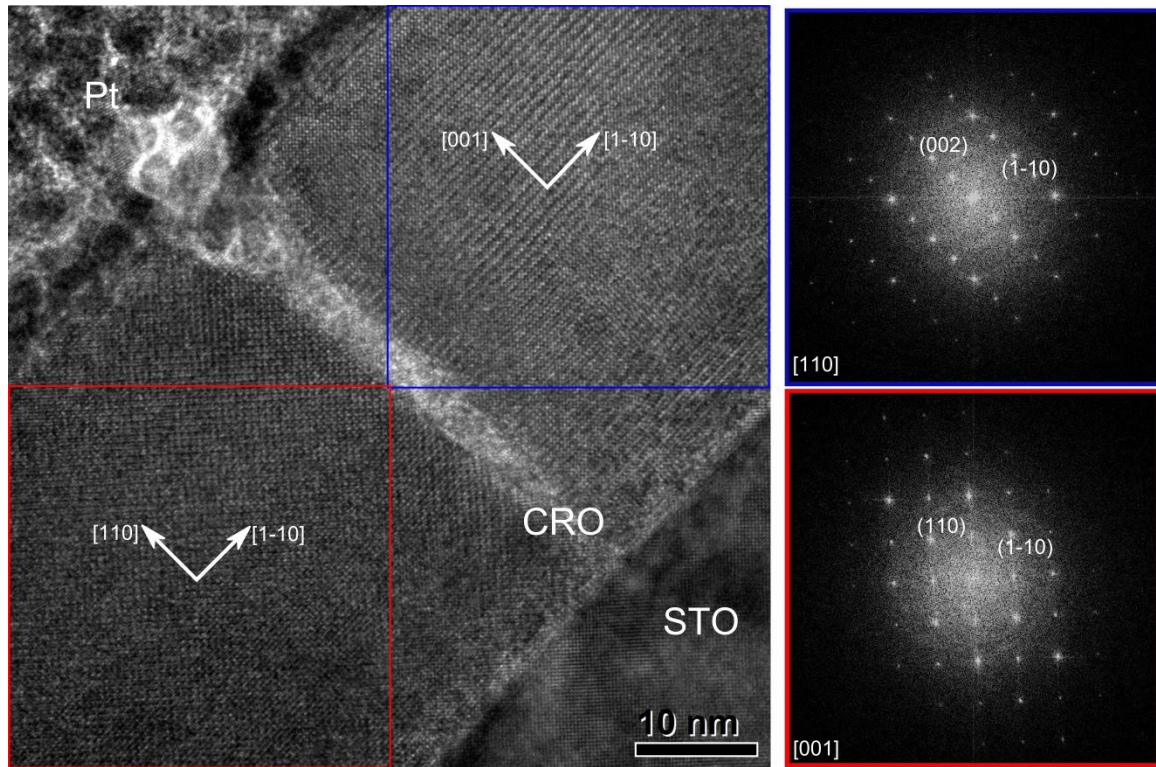


Abbildung 5-8: TEM-Aufnahme der CaRuO₃-Probe # T555 mit einer Domänengrenze, welche Kristallite unterschiedlicher Orientierung trennt. Die FFTs des blau und rot gekennzeichneten Bereichs sind auf der rechten Seite zu sehen. Die Richtungen [110] und [1-10] können unter den Auflösungsbedingungen des TEMs nicht voneinander unterschieden werden.

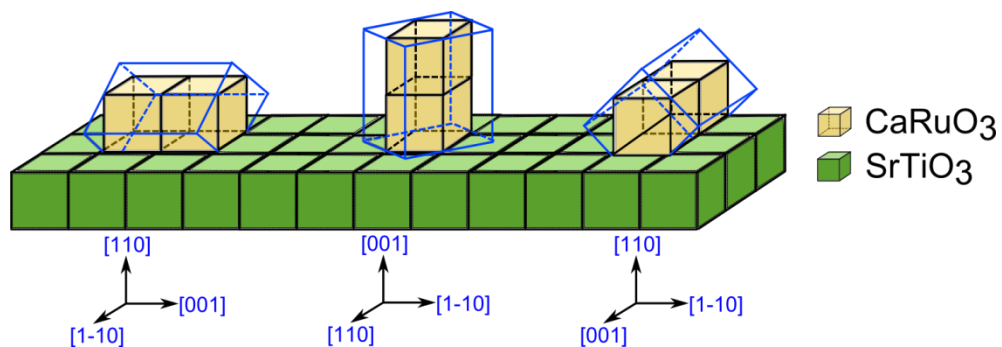


Abbildung 5-9: Schematische Darstellung der in den TEM-Messungen gefundenen Orientierungen der CaRuO₃-Domänen auf (001)-orientiertem SrTiO₃ (grün / kubisch). Die orthorhombische Einheitszelle des CaRuO₃ und die dazugehörigen Richtungen sind blau markiert. Die gelben Kuben stellen die pseudokubische Perovskitstruktur des CaRuO₃ dar.

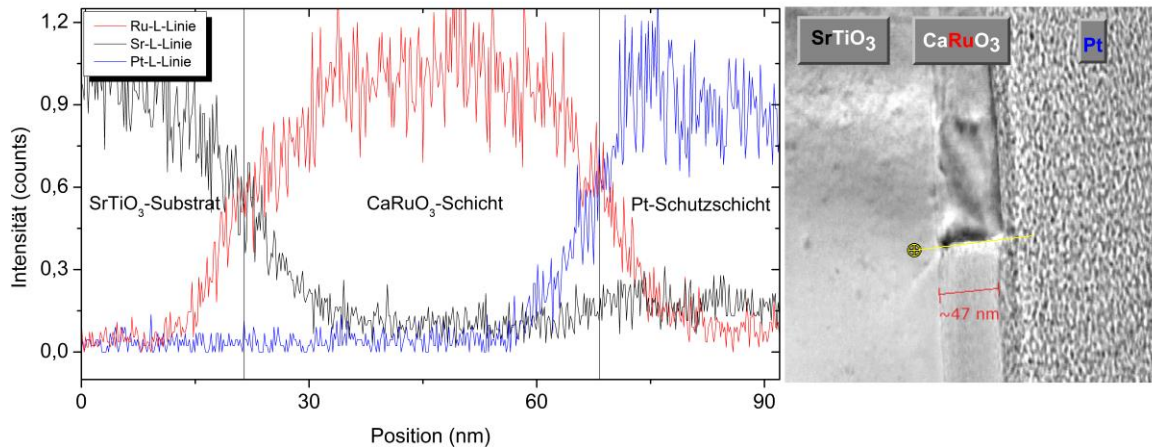


Abbildung 5-10: Normierte Intensität eines EDX-Linescans entlang einer Domänengrenze der CaRuO_3 -Probe T555. Die Position der Messung ist durch die gelbe Linie (rechts) gekennzeichnet.

Um eine Verbesserung der CaRuO_3 -Schichten zu erreichen, lag die Wahl von NdGaO_3 als Substrat für CaRuO_3 relativ nahe, da dieses Substrat die gleiche Kristallstruktur wie CaRuO_3 (Perovskitstruktur) aufweist. Es ist isolierend, hat also keinen Einfluss auf den elektrischen Transport des Dünnsfilms und besitzt eine ähnliche Gitterkonstante wie CaRuO_3 (Gitterfehlpassung = -0,49 %).

Zur Herstellung der ersten CaRuO_3 -Probe auf NdGaO_3 (#D1) wurden Parameter verwendet, wie sie schon aus früheren Experimenten mit SrTiO_3 -Substraten bekannt waren [76]. Ein Precursoren-Verhältnis $\text{Ca}(\text{acac})_2/\text{Ru}(\text{acac})_3=1$, eine relativ hohe Lösungskonzentration 0.12 mol/l und eine Heizertemperatur von mehr als 1000 °C, hatten sich bewährt. Ergebnis war eine 82 nm dicke Schicht sehr guter Qualität. In Abbildung 5-11 sind die Messdaten dieser CaRuO_3 -Probe dargestellt, welche für die erste Charakterisierung und Qualitätskontrolle nötig sind. Die Oberfläche weist eine sehr geringe RMS-Rauigkeit von 0.3 nm auf und zeigt eindeutig Lagenwachstum, welches im Höhenprofil Abbildung 5-11 (c), erstellt anhand der RTM-Aufnahme, bestätigt wird. Die Röntgenmessung ergab keinerlei Fremdphasen und eine out-of-plane-Epitaxie der Schicht. Eine hohe Leitfähigkeit kann, innerhalb der Widerstandsmessung in Abhängigkeit der Temperatur, durch ein hohes Restwiderstandsverhältnis von 34 bestätigt werden. Die Gitterkonstante d_{110} beträgt 3,834 Å. Mit Hilfe des Lichtmikroskops ist auf der Oberfläche der Probe #D1 der Einfluss der Aerosol-Tröpfchen noch erkennbar, vergleichbar mit der in Abbildung 5-3 (rechts) gezeigten Oberfläche. Damit geeignete Proben für Mikrowellenspektroskopie-Messungen per Fabry-Perot-Interferometrie in Stuttgart bereitzustellen waren, musste die Heizleistung im MAD-Prozess erhöht werden, um eine vollständig homogene Oberfläche zu erzeugen. Auch die daraus folgenden Schichten (z.B. #D5) hatten dieselbe Qualität wie auch schon die erste Probe #D1. Es ergab sich eine glattere Oberfläche ohne kreisförmige Depositionen von Aerosoltröpfchen auf der Oberfläche. Das gleichbleibende Restwiderstandsverhältnis lässt darauf schließen, dass die Aerosoltröpfchen wenig Einfluss auf die Leitfähigkeit der Probe haben.

Interessant ist, dass die bestmöglichen Proben von $\text{CaRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ (T555/RRR=15) und $\text{SrRuO}_3/\text{NdGaO}_3$ (B14/ RRR=15), bei vergleichbarem Betrag der Gitterfehlpassung (~ 2 %), ein gleiches Restwiderstandsverhältnis ergeben. Ebenso verhält es sich für

CaRuO₃/NdGaO₃ (#D1/ RRR=34) und SrRuO₃/SrTiO₃ (#B10/ RRR=31), in deren Fall der Betrag der Gitterfehlpassung ~0,5 % beträgt. Das macht deutlich, welchen erheblichen Einfluss die Gitterfehlpassung auf die Qualität der Schichten hat und auch, dass diese durch die Gitterfehlpassung limitiert ist.

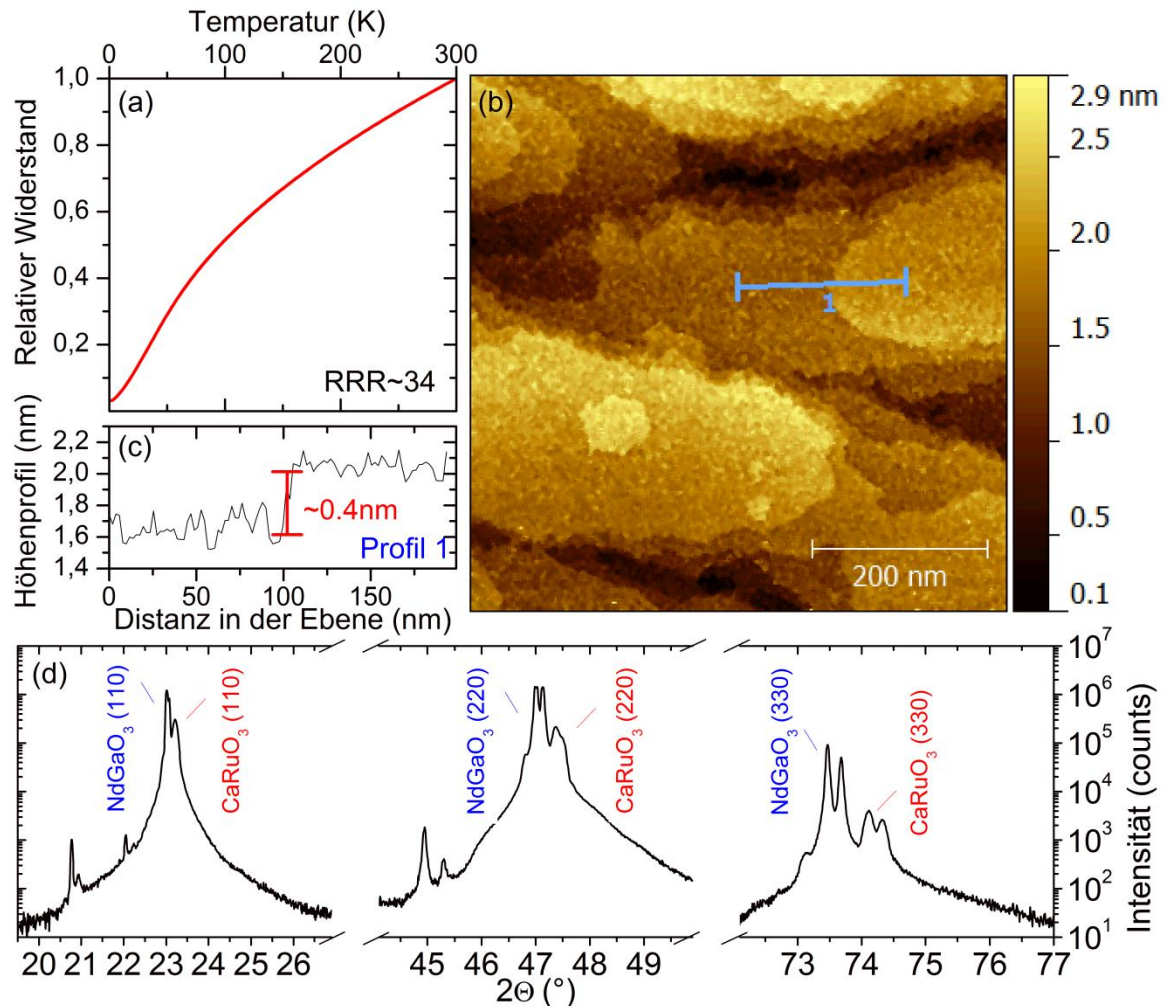


Abbildung 5-11: Widerstandsmessung (a), RTM-Messung (b), Höhenprofil erstellt anhand der RTM-Aufnahme (c) und Röntgenmessung (d) einer CaRuO₃-Probe hergestellt auf einem (110)-orientiertem NdGaO₃-Substrat (Proben #D1).

Das maximal erreichbare RRR für CaRuO₃/NdGaO₃, nach Optimierung aller Wachstumsparameter, beträgt 34. Um die Qualitätsgrenze erneut zu steigern, wurde mit vicinalen NdGaO₃-Substraten experimentiert. In Abbildung 5-12 ist eine RTM-Aufnahme und der Widerstandsverlauf einer CaRuO₃-Probe gezeigt, welche auf vicinalem NdGaO₃ hergestellt ist. Der Verkippungswinkel beträgt 3°, d.h. das Substrat besitzt eine (110)-Orientierung senkrecht zur Substratoberfläche, mit einer zusätzlichen Verkippung um 3° in die (001)-Richtung. Auf eine Abbildung des Röntgendiffraktogramms soll an dieser Stelle verzichtet werden, da dieses dem in Abbildung 5-11 gleicht. Ein Vergleich mit CaRuO₃, welches auf NdGaO₃ ohne Verkippungswinkel, aber mit den gleichen Depositionsparametern hergestellt wurde, macht klar, dass sich die Qualität durch so eine Verkippung deutlich erhöhen lässt. Das Restwiderstandsverhältnis ist von 34 (#D1) auf 56/53 (#D7 / #D10) angestiegen. Auffällig ist auch, dass die Wachstumsmode von deutlich sichtbarem Lagenwachstum in eine Stufenwachstumsmode (step bunching) übergeht. Die

Stufen wachsen mit dem vom Substrat vorgegeben Verkipfungswinkel von 3° auf. Durch Abbildung 5-13 wird epitaktisches Wachstum nachgewiesen. Gezeigt ist ein Ausschnitt der Probe #D7, erstellt anhand einer TEM-Lamelle und den dazugehörigen FFTs hochauflösender TEM-Aufnahmen von Substrat und Dünnschicht, welche eine (110)-out-of-plane-Orientierung zeigen. Substrat und Dünnschicht haben über die gesamte Länge der Lamelle die gleiche Orientierung, ohne das Auftreten irgendwelcher Domänen- oder Korngrenzen.

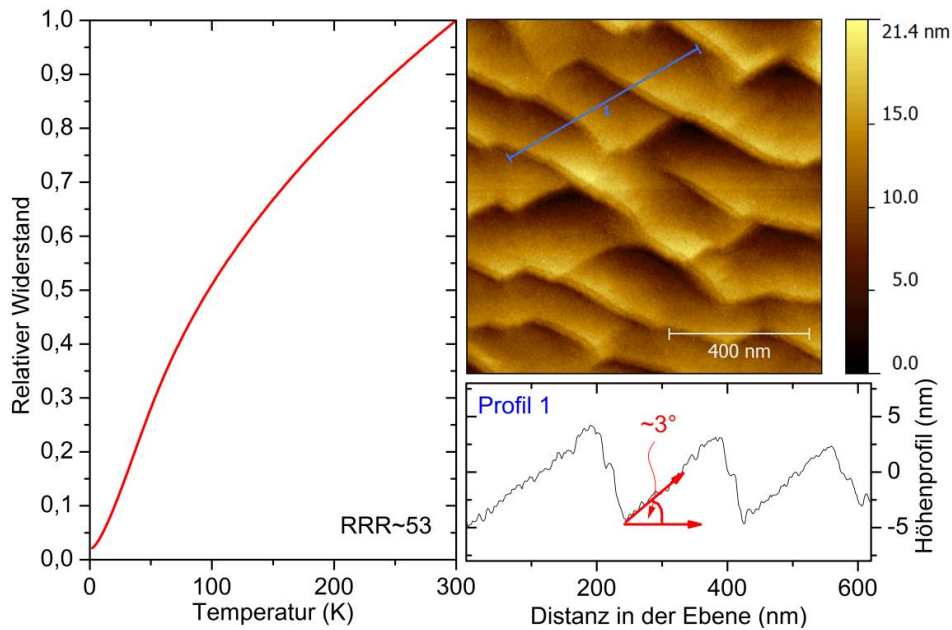


Abbildung 5-12: Widerstandsverlauf einer CaRuO_3 -Probe gewachsen auf vicinalen NdGaO_3 mit einem Verkipfungswinkel von 3° (links) und die dazugehörige RTM-Aufnahme inklusive Höhenprofil (rechts) (Probe #D10).

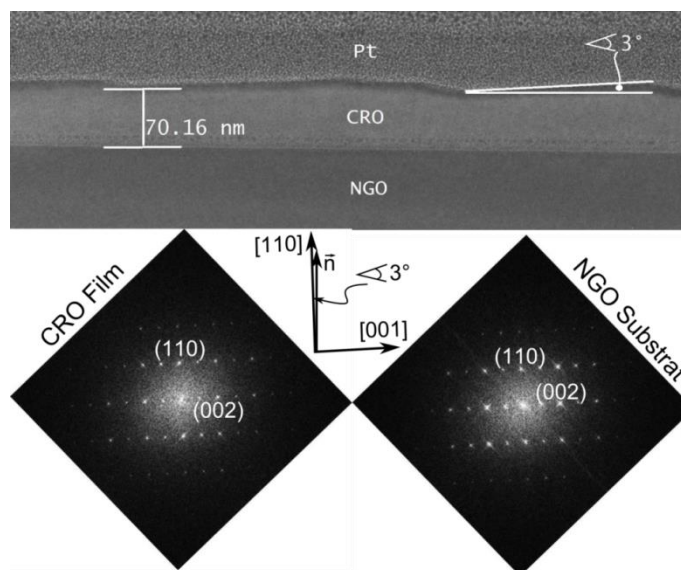


Abbildung 5-13: TEM-Aufnahme der CaRuO_3 -Probe #D7 auf einem vicinalen NdGaO_3 -Substrat mit dazugehörigen FFTs gewonnen aus hochauflösenden TEM-Bildern. Die [110]-Richtung des Substrats und des Dünnschichts sind um 3° relativ zur Oberflächennormalen \vec{n} geneigt.

5.5 Wachstumseigenschaften und Qualität dotierter $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ Schichten

Die Herstellung dotierter $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Proben auf SrTiO_3 wurde, ebenso wie SrRuO_3 und CaRuO_3 , in einer früheren Arbeit durchgeführt [76]. Eine nähere Analyse der Probenmikrostruktur liegt jedoch nicht vor. Deshalb war für eine ausgewählte Probe dieser Herstellungsserie eine TEM-Untersuchung sinnvoll. In Abbildung 5-14 ist die TEM-Aufnahme mit FFTs einzelner Bereiche der Probe T496 ($x=0,8$) gezeigt. Auch hier existieren materialgefüllte Domänengrenzen, wie das schon für CaRuO_3 auf SrTiO_3 der Fall war (s. Abschnitt 5.4). Beide Kristallite, welche durch die Domänengrenze getrennt sind, besitzen eine [110]-out-of-plane-Orientierung und nehmen eine unterschiedliche in-plane-Orientierung an. Sie sind um 90° relativ zueinander gedreht, so dass einmal die [001]-Richtung (rot umrahmt) und das andere Mal die [1-10]-Richtung (blau umrahmt) parallel zum Elektronenstrahl orientiert ist. Solche Domänengrenzen treten verteilt über die gesamte TEM-Lamelle in ungleichen Abständen von mehreren 100 nm auf. Sie trennen nicht nur Kristallite unterschiedlicher Orientierung, auch Gleichorientiertheit zweier nebeneinander liegender Kristallite kommt vor. Neben den materialgefüllten Domänengrenzen sind auch einige Domänengrenzen atomar aufgelöst (atomically sharp). In der Lamelle der Probe T496 wurde keine [001]- out-of-plane-Orientierung gefunden, wie das bei der Probe T555 ($\text{CaRuO}_3/\text{SrTiO}_3$) der Fall war. Da aber nur ein Bereich von wenigen μm der gesamten Probe innerhalb der Lamelle erfasst wird, kann nicht ausgeschlossen werden, dass wenige Domänen mit einer [001]-out-of-plane-Orientierung existieren. Die Gitterfehlpassung der Probe T496 beträgt -1,6% und ist somit um 0,5% kleiner im Vergleich zur CaRuO_3 -Probe T555. Eine kleinere Anzahl an Domänengrenzen, aufgrund der kleineren Gitterfehlpassung, kann durch die vorliegenden Ergebnisse nicht festgestellt werden.

Dotierte Proben auf SrTiO_3 erfüllen nicht die Qualitätsanforderungen, die zur Untersuchung des elektrischen Transports bei tiefsten Temperaturen notwendig sind. Die relative Widerstandsänderung in dem Bereich < 10 K beträgt weniger als 1 % und ist zu klein, um sichere Aussagen über den Temperaturexponenten n in $R(T) = R_0 + AT^n$ treffen zu können. Calciumkonzentrationen im Bereich von $x=0,7$ bis $0,9$ sind von besonderem Interesse, da diese Proben sich in der Nähe des ferromagnetischen Quantenphasenübergangs befinden und zusätzlich Nichtfermiflüssigkeitsverhalten bis hinunter zu 2K aufweisen [14]. Zu klären bleibt, ob das NFL- Verhalten auch den Grundzustand bestimmt. Dazu ist eine höhere Qualität der Proben unabdingbar. Aufgrund dessen werden auch dotierte Schichten auf NdGaO_3 hergestellt. Die Gitterfehlpassung beläuft sich dabei auf Werte $< \pm 0,4$ %, wodurch eine Qualitätssteigerung im Vergleich zum SrTiO_3 -Substrat (Gitterfehlpassung beträgt -1,4 % bis -1,9 %) erwartet werden kann. In Tabelle 5-1 sind die Herstellungsparameter für drei repräsentativ ausgewählte Proben, welche im Folgenden näher vorgestellt werden sollen, enthalten (#D20, #D18, #D15).

Im Rahmen der ersten RTM-Untersuchungen konnten bei den Proben auf NdGaO_3 ähnliche Wachstumseigenschaften gefunden werden, wie auch schon bei Proben auf SrTiO_3 [76]. Die Oberfläche zeigt sich häufig mit rechteckigen Blöcken überzogen (s. RTM-Aufnahme der Probe D15 Abbildung 5-15 links), auf denen auch Lagenwachstum möglich ist. Hierfür ergeben sich RMS-Rauigkeiten von einigen nm. Lediglich die Probe D18 weist eine sehr glatte Oberfläche auf, mit einer RMS-Rauigkeit < 1 nm (Abbildung 5-15).

Alle Proben sind in einem großen Temperaturbereich metallisch, welches an dem sinkenden Widerstand $R/R(300K)$ bei Verringerung der Temperatur (Abbildung 5-15 (c)) zu erkennen ist. Beachtung ist der Tatsache zu schenken, dass die Probe D15 mit der höchsten Sr-Konzentration ein Minimum bei 1,4 K in $R(T)$ besitzt, also bei tiefsten Temperaturen in den isolierenden Zustand übergeht mit $dR/dT < 0$. In Tabelle 5-3 sind die wichtigsten Qualitätsmerkmale der Proben in übersichtlicher Form nochmal zusammengefasst. Die Wahl von $NdGaO_3$ als Substrat, führt bei $CaRuO_3$ zu einer enormen Qualitätssteigerung. Bei dotierten Proben, ist das nicht der Fall, Ein Vergleich dotierter Proben auf $SrTiO_3$ (#T495, #T496, #T498) und $NdGaO_3$ (#D20, #D18, #D15) macht kaum eine Veränderung deutlich (s. Tabelle 5-3), trotz einer Gitterfehlpassung von nahezu 0 % für Probe #D18. Das höchste Restwiderstandsverhältnis nimmt in beiden Fällen nur einen Wert von ~ 6 an. Daraus folgt eine kleine Gitterfehlpassung führt bei dotierten Proben nicht zu einer Erhöhung des RRR, so wie es für Messungen des elektrischen Transports nötig gewesen wäre. Der elektrische Transport wird in dotierten $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ -Schichten immer von Unordnungsbeiträgen dominiert.

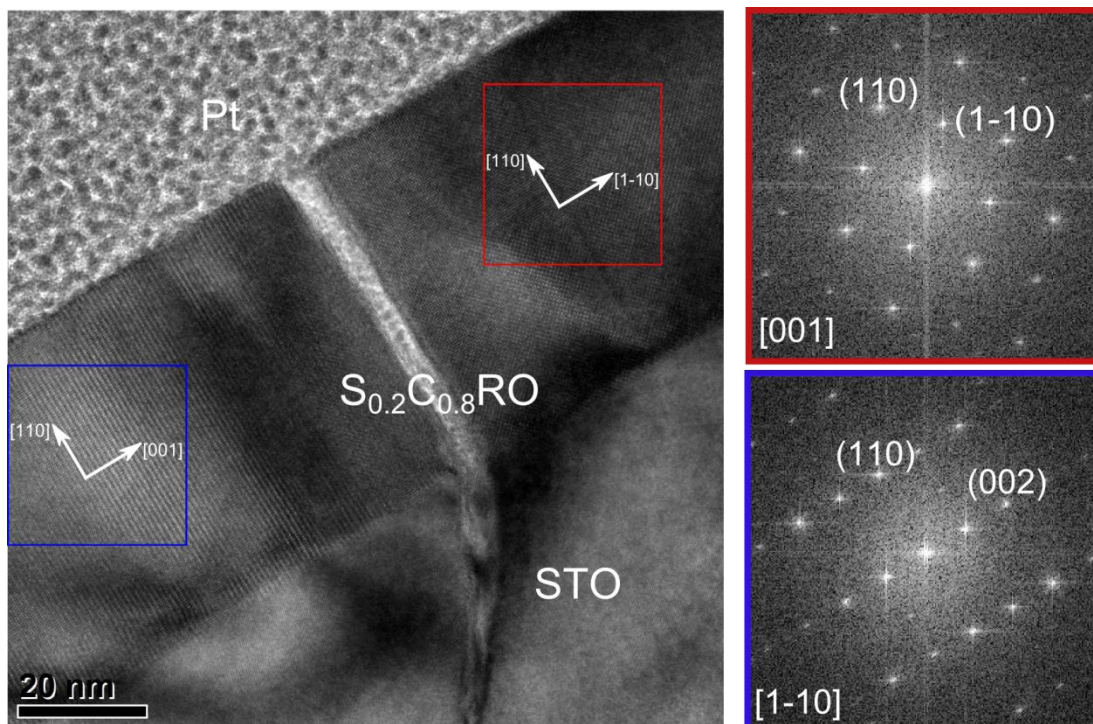


Abbildung 5-14: TEM-Aufnahme der $Sr_{0.2}Ca_{0.8}RuO_3$ -Probe T496 mit einer Domänengrenze, welche Kristallite unterschiedlicher Orientierung trennt. Die FFTs des blau und rot gekennzeichneten Bereichs sind auf der rechten Seite zu sehen. Die in eckigen Klammern geschriebenen Indizes geben die Elektronenstrahlrichtung an.

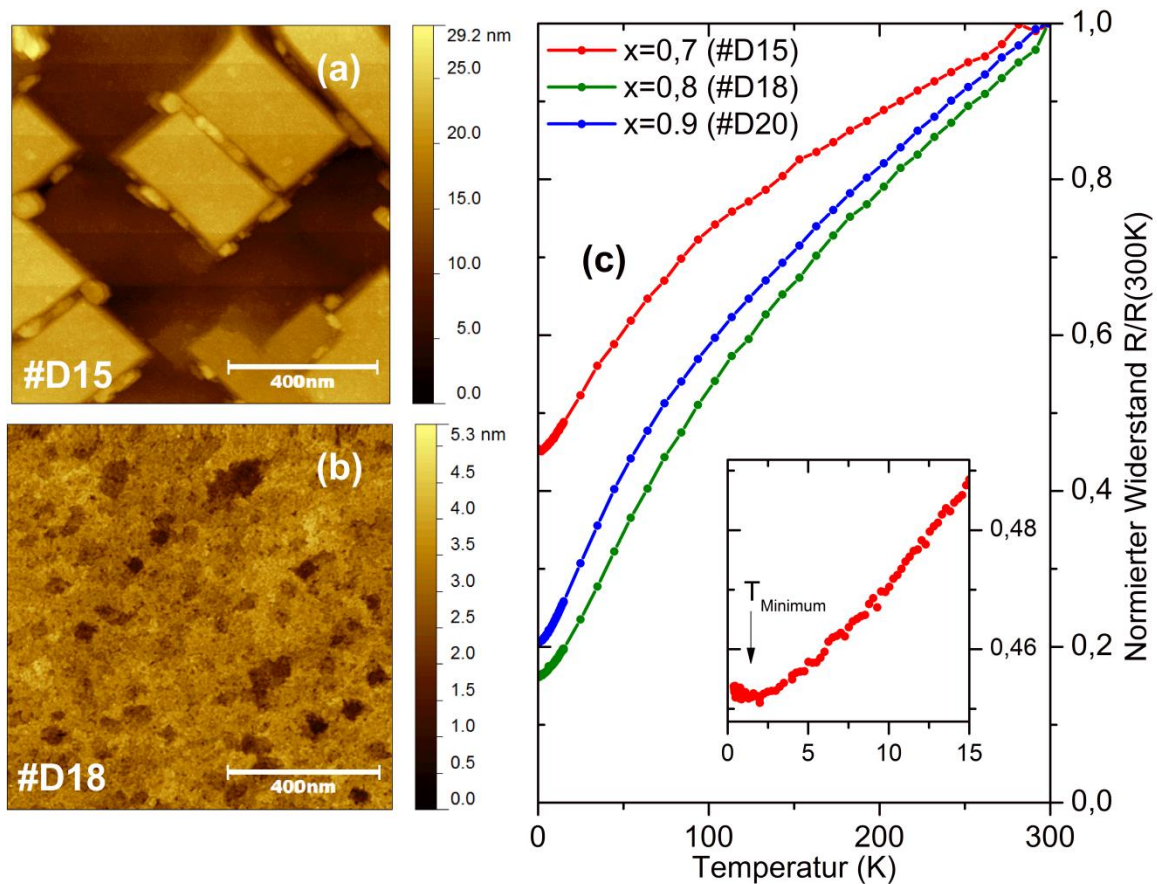


Abbildung 5-15: RTM-Aufnahmen der Proben #D15 (a) und #D18 (b). Während die Probe #D15 durch rechteckige Blöcke im Erscheinungsbild geprägt ist, zeigt die Probe #D18 eine sehr glatte Oberfläche aufgrund einer Gitterfehlpassung, die nahezu Null beträgt. Der relative Widerstand, der auf NdGaO_3 hergestellten Proben mit unterschiedlichen Calciumkonzentrationen, zwischen 300 K und 0,4 K ist in (c) dargestellt. Der darin enthaltene Inset zeigt den Übergang der Probe #D15 in einen isolierenden Zustand bei 1,4 K.

Probe #	x	Schichtdicke [nm]	RRR	RMS [nm]
D15	0,7	70,9 (6)	2,2	6,2
D18	0,8	50,0 (10)	6,2	0,6
D20	0,9	76,5 (6)	4,9	2,2
T498	0,7	40	3	1,9
T496	0,8	59	4	3,3
T495	0,9	57	6	3,6

Tabelle 5-3: Übersicht verschiedener Qualitätsparameter der dotierten $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ Proben auf NdGaO_3 (dunkelblau) und SrTiO_3 (hellblau)

Untersuchungen der Proben D20, D18 und D15, mit dem TEM CM12 des Instituts für Materialphysik, sollten zeigen, ob materialgefüllte Domänengrenzen auch bei diesen Proben auf NdGaO_3 eine Rolle spielen, wie das bei der Probe #T496 (Abbildung 5-14) der Fall war. Das CM12 besitzt eine sehr viel geringere Auflösung als das TEM CM200 der 4. Physik, welches mit seiner atomaren Auflösung aufgrund von Reparaturarbeiten zeitweise nicht zur Verfügung stand. Jedoch genügt auch die Auflösung des CM12, um Auffälligkeiten in der Schicht, wie materialgefüllte Domänengrenzen, zu erkennen.

Abbildung 5-16 zeigt kleine Ausschnitte der untersuchten Lamellen, welche repräsentativ auch für die hier nicht gezeigten Lamellenbereiche sind. In allen 3 Proben konnten keine Domänengrenzen oder andere Defekte, wie etwa Einschlüsse, gefunden werden. Es zeigen sich homogene und vollständig geschlossene Filme ohne Unterbrechungen. Die Lamelle der Probe D15 ist stark, während des Ausdünnungsprozesses mit dem FIB, verbogen worden. Der Hell-Dunkel-Kontrast der Verbiegungen ist jedoch durch leichtes verkippen der Probe so verschiebbar, dass auch die im Bild dunkel erscheinenden Bereiche gut ausgeleuchtet werden, wodurch ebenfalls keine Korngrenzen zu entdecken sind. Das bedeutet also, eine große Gitterfehlpassung $>1\%$ fördert die Entstehung von Domänengrenzen, während diese Erscheinung durch eine geringe Gitterfehlpassung $<1\%$ verhindert wird.

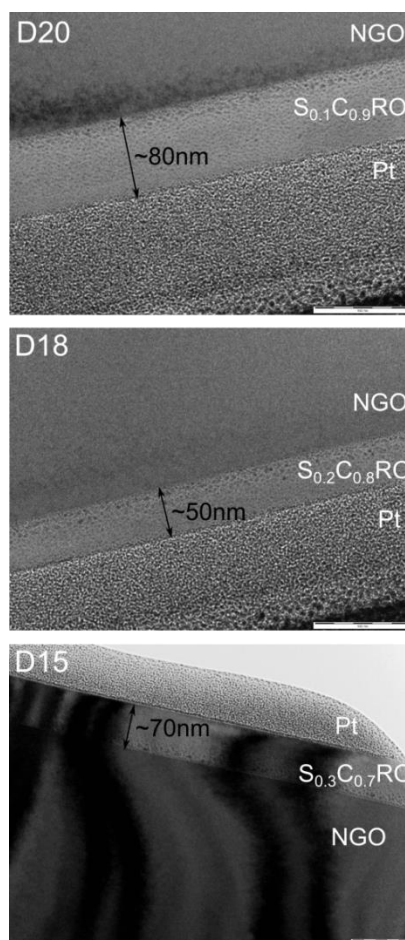


Abbildung 5-16: TEM-Aufnahme der auf NdGaO_3 hergestellten Proben D20, D18 und D15. Zu sehen ist ein kleiner Ausschnitt der Probe, welcher jeweils repräsentativ für die gesamte TEM-Lamelle ist.

Verschiedene Proben unterschiedlicher Ca-Konzentrationen (Abbildung 5-17) haben, nach weiteren Tieftemperaturmessungen, ein Minimum im temperaturabhängigen Widerstand offenbart. Die Proben werden also ab einer bestimmten Temperatur isolierend. Auffällig war, dass diese Proben immer relativ kleine Restwiderstandsverhältnisse hatten (< 14).

Eine mögliche Ursache der Minima im temperaturabhängigen Widerstand ist eine hohe Defektdichte. Ist das Potential, in dem sich die Leitungselektronen bewegen, sehr zufällig angeordnet, also nicht periodisch, aufgrund vieler Defekte im Kristall, kann es bei tiefen Temperaturen zur Lokalisierung der Elektronen kommen. Die Elektronen bleiben in den tiefsten Potentialtöpfen hängen und haben bei tiefen Temperaturen nicht genug Energie, um aus diesen zu entkommen. Benachbarte Potentialtöpfe sind weniger tief, wodurch die Möglichkeit des Tunnelns ebenfalls wegfällt. Das metallische Material wird isolierend. Ist die Defektdichte sehr hoch, ist die Wahrscheinlichkeit für das Einfangen eines Elektrons in den Potentialtöpfen höher. Dieser Sachverhalt führt zur Verschiebung des Minimums zu höheren Temperaturen. [79]

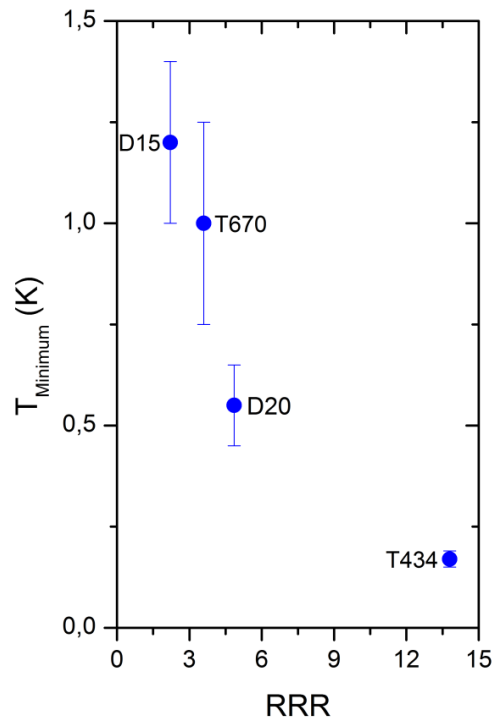


Abbildung 5-17: Zusammenhang zwischen dem Minimum im temperaturabhängigen Widerstand und dem Restwiderstandsverhältnis, welcher verdeutlicht, dass das Minimum sich mit höherer Defektdichte zu höheren Temperaturen verschiebt. (T434: $\text{CaRuO}_3/\text{SrTiO}_3$; D20: $\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{RuO}_3/\text{NdGaO}_3$; T670: $\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{RuO}_3/\text{SrTiO}_3$; D15: $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{RuO}_3/\text{NdGaO}_3$)

Um verständlich zu machen, dass die Minima tatsächlich als Ursache einer erhöhten Defektdichte zu sehen sind, ist in Abbildung 5-17 der Zusammenhang zwischen Restwiderstandsverhältnis und der Temperatur, bei der ein Minimum auftritt, dargestellt. Ein sehr niedriges Restwiderstandsverhältnis tritt bei sehr vielen Defekten auf. Damit wird deutlich, je mehr Defekte in der Probe vorhanden sind, desto höher ist die Temperatur bei der ein Minimum im temperaturabhängigen Widerstand erscheint.

Zu sagen bleibt auch, dass diese Minima nicht, wie man annehmen könnte, von den mit Depositionsmaterial gefüllten Domänengrenzen herrühren. Die Vermutung lag darin, dass die materialgefüllten Domänengrenzen möglicherweise isolierende Barrieren darstellen, welche bei hohen Temperaturen von den Ladungsträgern durchtunnelt werden. Die Probe D15, hergestellt auf NGO, zeigt keine solche Grenzen, besitzt aber trotzdem ein Minimum in $R(T)$. In den qualitativ hochwertigsten $\text{CaRuO}_3/\text{NdGaO}_3$ Schichten ($\text{RRR} \gg 15$) trat kein isolierendes Verhalten bis hinunter zu 50 mK auf.

Dotierte Schichten lassen sich letztendlich nicht in ausreichender Qualität herstellen, weder auf SrTiO₃ noch auf NdGaO₃, um den Tieftemperaturbereich weitergehend zu untersuchen. Die Proben haben, trotz einer kleinen Gitterfehlpassung, sehr niedrige Restwiderstandsverhältnisse und werden im interessanten Temperatur- und Ca-Konzentrationsbereich isolierend.

θ -2 θ -Röntgenspektren ergeben die, senkrecht zur Filmebene ausgerichteten, Gitterkonstanten in Abbildung 5-18. Es ist zu erkennen, dass die Gitterkonstanten mit zunehmender Ca-Konzentration linear abnehmen. Jedoch wird eine Verschiebung des linearen Verlaufs um 0,6 % für die unterschiedlichen Substrate sichtbar. Verzerrungen in der Schicht, verursacht durch das Substrat, spielen also eine entscheidende Rolle. Da NdGaO₃ eine kleinere Gitterkonstante parallel zur Substratoberfläche aufweist als SrTiO₃, ist hierfür eine kleinere Dehnung in der Ebene der Probenmaterialien zu erwarten. Das wiederum hat, unter Annahme des Erhalts des Einheitszellenvolumens, eine geringere Stauchung außerhalb der Ebene zur Folge. Die Gitterkonstanten senkrecht zur Filmebene, der auf NdGaO₃ gewachsenen Proben, sind folglich allgemein größer.

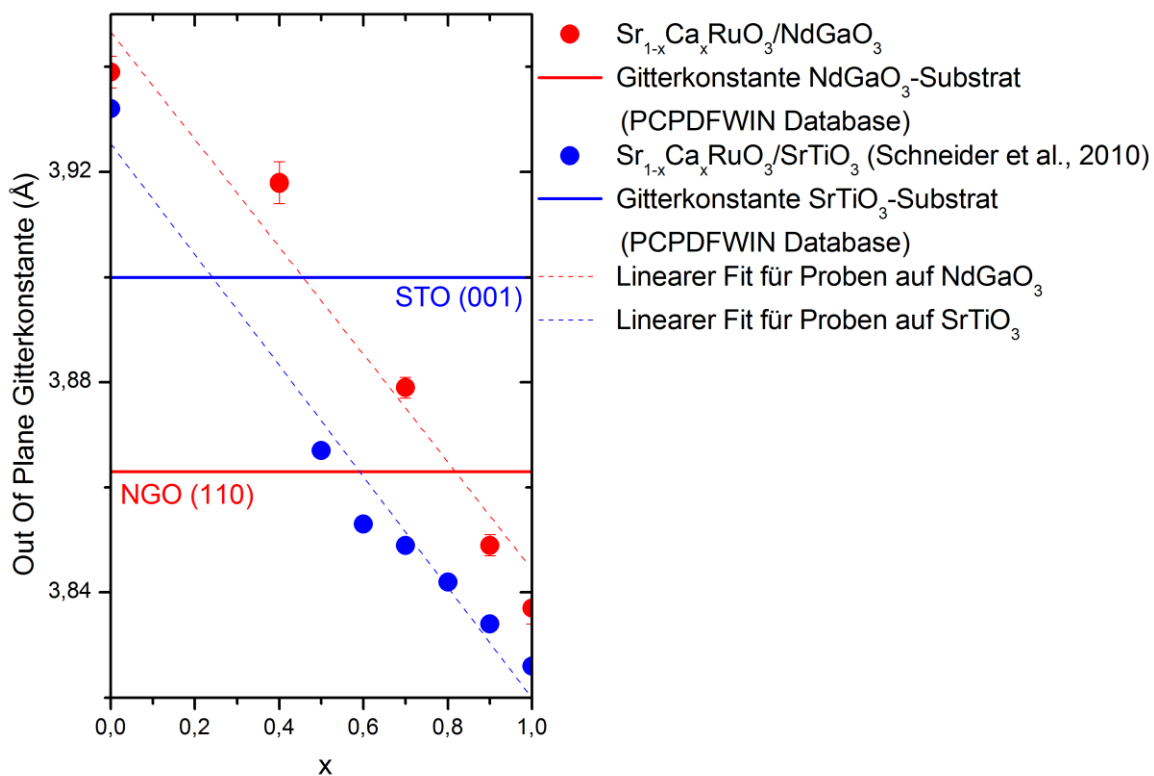


Abbildung 5-18: Gitterkonstanten der Sr_{1-x}Ca_xRuO₃-Proben, welche auf NdGaO₃-Substraten hergestellt wurden im Vergleich zu Proben auf SrTiO₃-Substraten.

Für Sr_{1-x}Ca_xRuO₃-Proben auf NdGaO₃ wird die kleinste Gitterfehlpassung für Ca-Konzentrationen von ~ 80 % erwartet, was aus dem linearen Zusammenhang zwischen Ca-Konzentration und Gitterkonstante geschlossen werden kann. Für die Probe D18 (x=0,8) konnte aus den Röntgendaten die Gitterkonstante senkrecht zur Filmebene nicht berechnet werden, da der dazugehörige Röntgenreflex mit dem (110)-Reflex des Substrats zusammenfällt. Im Vergleich zu den anderen Dotierungen, zeigt sich im Restwiderstandsverhältnis RRR und in der RMS-Rauigkeit dass die Probe D18 die beste

Qualität aufweist. Sie hat die höchste Leitfähigkeit und die glatteste Oberfläche (siehe Tabelle 5-3), welches als Ursache der geringen Gitterfehlpassung zu sehen ist.

5.6 Schichtdickenabhängiges Wachstum von $\text{CaRuO}_3/\text{NdGaO}_3$ (vicinal)

Für CaRuO_3 wurden Dünnschichten unterschiedlicher Schichtdicken auf vicinalem NdGaO_3 hergestellt, um in Zukunft Ideen zur Messung des Nichtlinearen Transports bei hohen Stromdichten verfolgen zu können, welche in dieser Arbeit nicht mehr erfasst sind. Auch für Messungen der Mikrowellenspektroskopie waren teilweise kleinere Schichtdicken von Nöten, um die Transmissionsintensität in Form von Fabry-Perot-Resonanzen zu erhöhen (s. [80] Probe #D5). Es hat sich dabei herausgestellt, dass diese Schichten mit geringer werdenden Schichtdicken ihren Restwiderstand stark erhöhen. Die Frage ist: Warum? Gibt es bei der Herstellung der Schichten starke Qualitätseinbußen oder spielen auch andere Faktoren wie die Oberflächenstreuung der Elektronen oder Verspannungen induziert durch das Substrat eine Rolle?

5.6.1 Evolution der Oberflächenstrukturen mit zunehmender Schichtdicke

Als erstes Betrachten wir die Oberflächen der unterschiedlich dicken CaRuO_3 -Proben anhand von RTM-Aufnahmen, dargestellt in Abbildung 5-19. Daraus ergeben sich genauere Informationen über deren Rauigkeit und Wachstumsmodus. Das verwendete NdGaO_3 -Substrat besitzt einen Verkippungswinkel von 3° . Die Schichten der Abbildung 5-19 b-d, zeigen eindeutig eine Stufenwachstumsmodus, in der die Stufenkanten eine Vorzugsrichtung aufweisen, welches einen wichtigen Hinweis auf epitaktisches Wachstum in der Ebene darstellt. In Tabelle 5-4 sind mittlere Werte der Stufenlänge und -höhe der einzelnen Proben angegeben, welche klar machen, dass die Stufenhöhen und -breiten, mit kleiner werdender Schichtdicke, ebenfalls kleiner werden. Solch ein Verhalten wird als graduelle Stufenaufweitung bezeichnet und ist auch für die dünnste Schicht von 9 nm erwartet worden. Diese Probe hat aber eher eine granulare Oberfläche (s. Abbildung 5-19 (a)), anstelle von glatten Terrassen. SrRuO_3 auf vicinalem SrTiO_3 (2° miscut-Winkel) zeigt ein ähnliches Verhalten [81], [82]. Dort bilden sich zunächst keilförmige Inseln aus, welche mit zunehmender Bedeckung des Substrats zusammenwachsen und letztendlich Stufen ausbilden. Die Inseln wachsen bevorzugt entlang der Substratstufen zusammen und bilden deshalb ein ovales Erscheinungsbild aus. In Abbildung 5-19 (a) wird ebenfalls so eine bevorzugte Wachstumsrichtung der Inseln, durch deren ovale Form, deutlich. Vereinzelt bilden sich auch in diesem Stadium schon stufenartige Strukturen, welches in dem dazugehörigen Höhenprofil ersichtlich ist. In allen Höhenprofilen, der unterschiedlich dicken Schichten in Abbildung 5-19, findet sich der miscut-Winkel von 3° wieder, welcher den Schichten von dem Substrat aufgeprägt wird.

Induziert das vicinale Substrat, aufgrund einer Gitterfehlpassung, Verspannungen in die Schicht, ist die Schicht bestrebt diese Verspannungen abzubauen. Das ist durch die Ausbildung einer langreichweitigen Wechselwirkung zwischen den Stufen möglich, was wiederum zur step-bunching-Wachstumsmodus führt. Wie stark die graduelle Stufenaufweitung zum Tragen kommt, wird im einfachsten Sinne von zwei konkurrierenden Kräften entschieden. Zum einen von der bereits genannten

Wechselwirkung zwischen den Stufen und zum anderen eine Abstoßende Kraft zwischen den Stufen, der Dipol-Wechselwirkung [83]. Kontinuums-Modelle zeigen eine kontinuierliche Vergrößerung der Terrassen mit fortschreitender Depositionszeit [83], [84], [85], wie es für unsere CaRuO_3 -Schichten auch der Fall ist (s. Tabelle 5-4). Die Schichten aus Abbildung 5-19 wurden mit einer Depositionsgeschwindigkeit von $\sim 2.6 \text{ nm/sec}$ ($\sim 7 \text{ ML/sec}$) hergestellt und die Depositionszeit entsprechend der gewünschten Schichtdicke verkürzt.

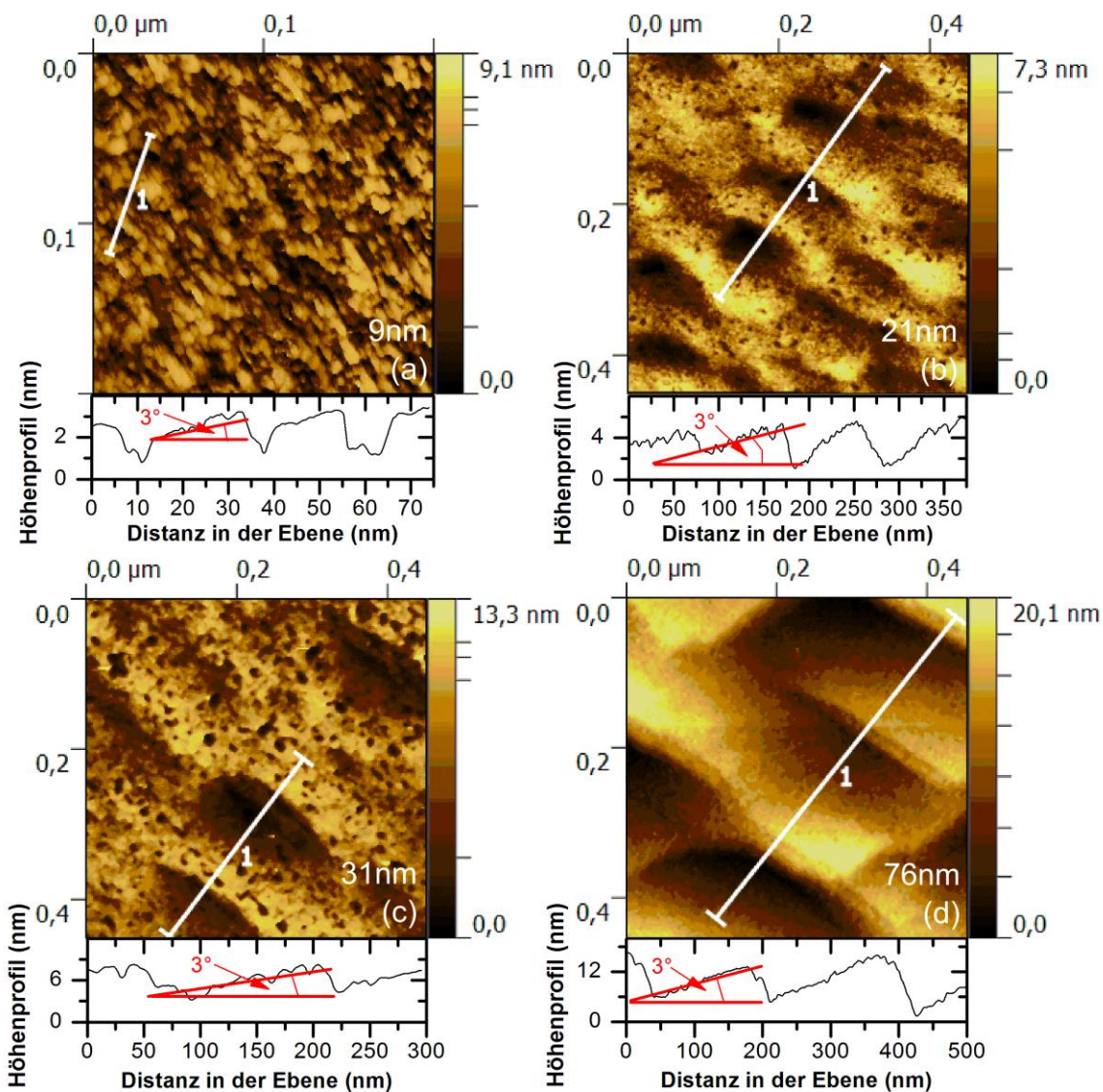


Abbildung 5-19: RTM-Aufnahmen einer $\sim 9 \text{ nm}$ dicken CaRuO_3 -Schicht (#D34) mit granularer Oberfläche (a) einer $\sim 21 \text{ nm}$ dicken (b), einer 31 nm dicken (c) und einer 76 nm dicken (d) CaRuO_3 -Schicht mit deutlichem Stufenwachstum (#D32, #D30, #D10). Zu beachten ist, dass die Aufnahme (a) $200 \mu\text{m}^2$ und die Aufnahmen (b), (c) und (d) $450 \mu\text{m}^2$ groß sind.

Probe #	Schichtdicke (nm)	Stufenhöhe (nm)	Stufenbreite (nm)	RMS-Rauigkeit (nm)
D10	76	9,0 (20)	230 (50)	2-3
D30	31	1,7(3)	130 (20)	0,87
D32	21	1,3(3)	70 (20)	0,61
D34	9	-	-	0,72

Tabelle 5-4: Stufenhöhen und -längen in Abhängigkeit von der Schichtdicke, für in der Stufenmode gewachsenen Schichten mit RMS-Werten zur objektiven Einschätzung der Oberflächenrauigkeit.

5.6.2 Einfluss der Oberflächenstreuung auf den elektrischen Transport

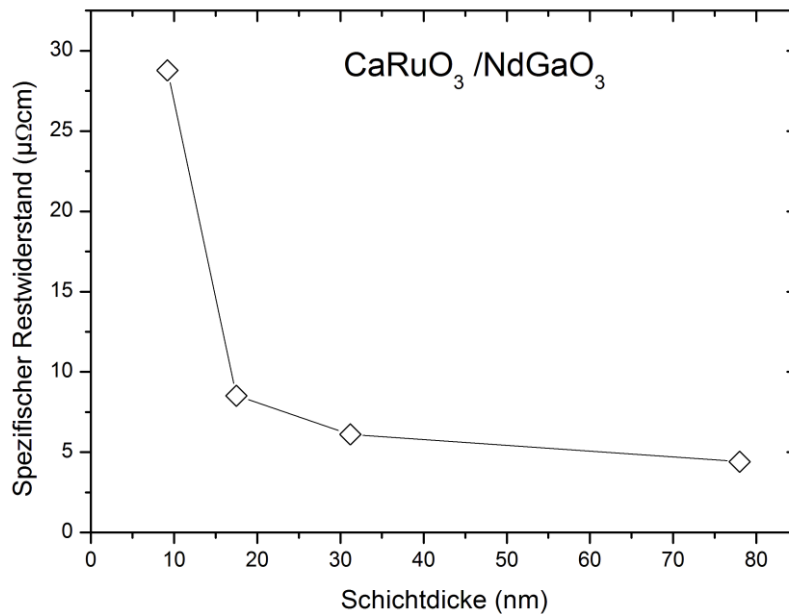


Abbildung 5-20: Spezifischer Restwiderstand für Proben unterschiedlicher Schichtdicke

Feststellbar ist auch eine von der Schichtdicke abhängige Leitfähigkeit. Abbildung 5-20 macht deutlich, dass der spezifische Restwiderstand, mit abnehmender Schichtdicke, einen zunehmenden Anstieg erfährt. Dies wird durch Prozesse der Oberflächenstreuung verursacht. Beschrieben werden kann dieser Sachverhalt durch ein Modell des klassischen Größeneffektes (s. Abbildung 5-21) von Fuchs und Sondheim ([86], [87], im folgendem FS-Modell). Dabei wird die Zunahme der Oberflächenstreuung unter der Bedingung berücksichtigt, dass mittlere freie Weglänge und Schichtdicke eine vergleichbare Größenordnung annehmen. Zur Lösung des Problems führt die Boltzmann-Gleichung, mit dem Ansatz einer sich räumlich veränderlichen Elektronenverteilungsfunktion entlang der out-of-plane-Ebene des Dünnsfilms. Darauf basiert die Änderung der Driftgeschwindigkeit der Elektronen, aufgrund diffuser Oberflächenstreuung. Aus der Lösung lässt sich der spezifische Widerstand des Dünnsfilms ρ_{Film} , im Vergleich zum spezifischen Widerstand des Bulksystems ρ_{Bulk} , in folgender Form berechnen:

$$\rho_{Film} = \rho_{Bulk} \left(1 + \frac{3}{8k} (1 - p) \right); \quad (k \gg 1, \text{ Näherung für dicke Filme})$$

p ist ein Faktor, welcher Werte zwischen 1 und 0 annehmen kann, wobei für $p=0$ vollständig diffuse Streuung der Elektronen vorliegt und bei $p=1$ vollständig spiegelnde Streuung. Im

Folgendem nehmen wir $p=0$ an. $k = d/\lambda$ ist die relative Schichtdicke, ein Verhältnis aus der Schichtdicke d und der mittleren freien Weglänge $\lambda = 38$ nm (s. Schubnikov de Haas Experiment in Kapitel 5.9). Als ρ_{Bulk} wird ein Wert von $\sim 3 \mu\Omega\text{cm}$ angenommen. Dies ist der niedrigste für CaRuO_3 -Einkristalle erreichte Restwiderstand der bisher bekannt ist [88]. Dieser Wert dient im FS-Modell als Grenzwert für unendlich große Schichtdicken. Diese Einkristalle erreichen relativ große Restwiderstandsverhältnisse bis zu ~ 100 . In Abbildung 5-21 ist das Ergebnis des FS-Modells im Vergleich zu den Messdaten aufgetragen (blaue Linie). Die blaue Kurve in Abbildung 5-21 liegt deutlich unter den gemessenen Restwiderständen, was auf zusätzliche Streubeiträge hindeutet, welche im FS-Modell nicht erfasst sind. Eine Erweiterung des Modells von Fuchs und Sondheim stellt das Modell von Bulaschenko (s. Abbildung 5-21 rote Kurve) dar, welches sich mit dem Einfluss von Oberflächenrauigkeiten auf den Restwiderstand dünner Schichten beschäftigt. Es enthält einen zusätzlichen Term, der das Verhältnis der Streufrequenz an der Oberfläche v_{Surf} relativ zum Probenvolumen beschreibt. Dabei wird berücksichtigt, dass aus einer erhöhten Oberflächenrauigkeit eine Vergrößerung der Oberfläche resultiert und dies wiederum eine erhöhte Streufrequenz an der Oberfläche zur Folge hat. Aus der Abwandlung des FS-Modells zum Modell von Bulaschenko folgt [89]:

$$\rho_0 = \rho_{Bulk} \left(1 + \frac{3}{8k} (1 - p) + \frac{v_{Surf}}{v_{Bulk}} \right)$$

$$\frac{v_{Surf}}{v_{Bulk}} = \frac{\lambda S}{4V}$$

S Oberfläche; V Probenvolumen

Bei der Berechnung der streuenden Oberfläche spielen Seitenflächen aufgrund der geringen Schichtdicken relativ zur großen Schichtbreite und Länge ($50 \mu\text{m} \times 2 \text{mm}$) keine Rolle. Wichtig sind nur die Oberfläche der Schicht und das Interface zwischen Substrat und Schicht. Dem Interface zwischen Substrat und Schicht wird keine Rauigkeit zugeschrieben. RMS-Rauigkeiten für die kommerziellen Substrate sind auf $< 0,5$ nm vom Hersteller angegeben [90]. Die Oberflächenvergrößerung aufgrund der Rauigkeit lässt sich aus RTM-Aufnahmen durch Integration über die Oberfläche mit Hilfe der Gwydion-Software bestimmen. Sie beläuft sich auf 0,2 % - 2 % für die dicksten Schichten und auf 11 % für die dünnste Schicht (s. Tabelle 5-5).

Probe	Schichtdicke [nm]	V [10^{-15}m^3]	S [10^{-7}m^2]	v_{Surf}/v_{Bulk}
#D12	78,0	7,80	2,004	0,206
#D30	31,2	3,12	2,043	0,524
#D31	17,5	1,75	2,004	0,916
#D34	9,3	0,92	2,250	1,94

Tabelle 5-5: Parameter die im Modell von Bulschenko benötigt werden. Probenvolumen V, streuende Oberfläche S und Verhältnis der Streufrequenzen an der Oberfläche, im Vergleich zum Bulk für verschiedene Schichtdicken.

Das Modell von Bulaschenko erklärt die Erhöhung der Restwiderstände für Schichten bis 18 nm gut. Für den 9 nm - Film sticht hervor, dass die Streufrequenz an der Oberfläche relativ zum Bulk um den Faktor zwei erhöht ist. Dennoch fällt diese Probe vollkommen

aus dem Rahmen des Bulaschenko-Modells. Der experimentelle Restwiderstand ist doppelt so hoch wie der aus dem Modell berechnete. Um den experimentellen Wert zu erreichen, müsste entweder die Streurate den Faktor 6 betragen oder der Film dürfte nur 2 nm dick sein.

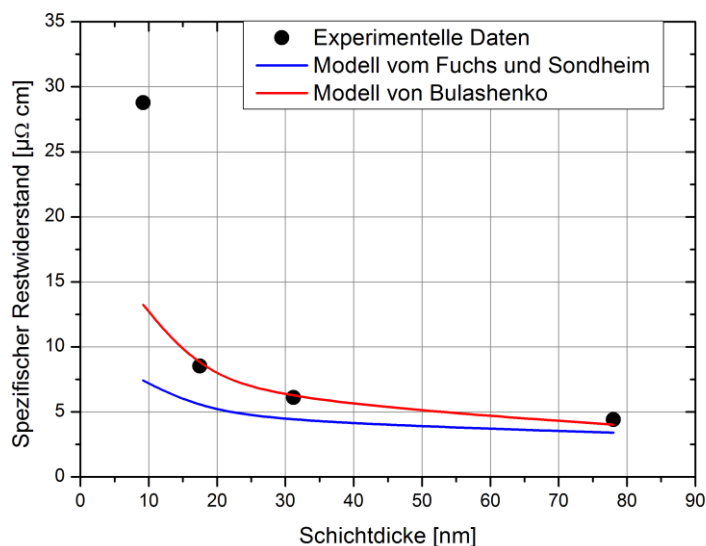


Abbildung 5-21: Spezifischer Restwiderstand für Proben unterschiedlicher Schichtdicke (schwarze Punkte) im Vergleich zum Fuchs-Sondheim-Modell (blau) und dem Modell von Bulaschenko (rot). Das Modell von Bulaschenko berücksichtigt zusätzlich die Oberflächenrauigkeit welche im FS-Modell keine Rolle spielt.

5.6.3 Schichtdickenabhängige Gitterkonstante

Die Reduzierung der Schichtdicke wirkt sich auch auf die mittlere Gitterkonstante der Dünnschichten aus. Der in Abbildung 5-23 gezeigte Zusammenhang ergibt sich aus θ - 2θ -Röntgendiffraktogrammen, mit deren Hilfe die Gitterkonstante senkrecht zur Filmebene berechnet wurde. In Abbildung 5-22 ist beispielhaft ein Ausschnitt aus den θ - 2θ -Röntgendiffraktogrammen, eines NdGaO_3 -Substrats, einer ~ 80 nm dicken und einer 9 nm dicken Schicht gezeigt. Für die dünnste Schicht von 9 nm war sogar eine Messung von Laue-Interferenzen möglich (durch schwarze Pfeile markiert). Das spricht für eine Probe mit recht homogener Schichtdicke. Zur genauen Ermittlung der Gitterkonstante wurden kleinste Verkippungen der Probe im Strahlengang, anhand des Substrat-Reflexes, korrigiert. Verwendung fanden die Proben #D34, #D31, #D32, #D30, #D12, #D10 und #D39, welche sich durch vergleichbare Präparationsparameter und Wachstumsmoden auszeichnen. Sehr kleine Schichtdicken (< 20 nm) führen zu sehr kleinen Gitterkonstanten senkrecht zur Filmebene, mit Werten von $3,822 \text{ \AA}$ bis $3,827 \text{ \AA}$ (s. Abbildung 5-23). Werte für polykristallines CaRuO_3 betragen in den meisten Quellen $3,850 \text{ \AA}$ ([91], [92], [93]), aber auch ein Wert von $3,835 \text{ \AA}$ [78] wurde bestimmt. Klar wird, trotz unterschiedlicher Bulk-Werte in den Quellen, dass die Gitterkonstanten der dünnsten Schichten kleiner als die Bulk-Werte sind, mit Abweichungen von 0,4 % - 0,8 % vom Wert $3,850 \text{ \AA}$. Da die Gitterkonstante des Substrats größer ist als die des Dünnschichtfilms, übt das Substrat eine Zugspannung in der Ebene auf den Film aus. Die Vergrößerung der Gitterkonstante in der Ebene hat eine kleinere Gitterkonstante außerhalb der Ebene zur Folge, unter Annahme des Erhalts des Einheitszellenvolumens. Für Schichtdicken > 30 nm scheint eine Relaxation

der Verspannungen, welche durch das Substrat verursacht werden, einzutreten. Die Gitterkonstante senkrecht zur Filmebene beträgt $3,835 \text{ \AA}$ und verändert sich mit zunehmender Schichtdicke nicht mehr. Nach Quelle [78] entspräche dies sogar dem Bulk-Wert. Die 9 nm -Schicht ist total verspannt, während die dickeren Schichten teilweise relaxiert sind.

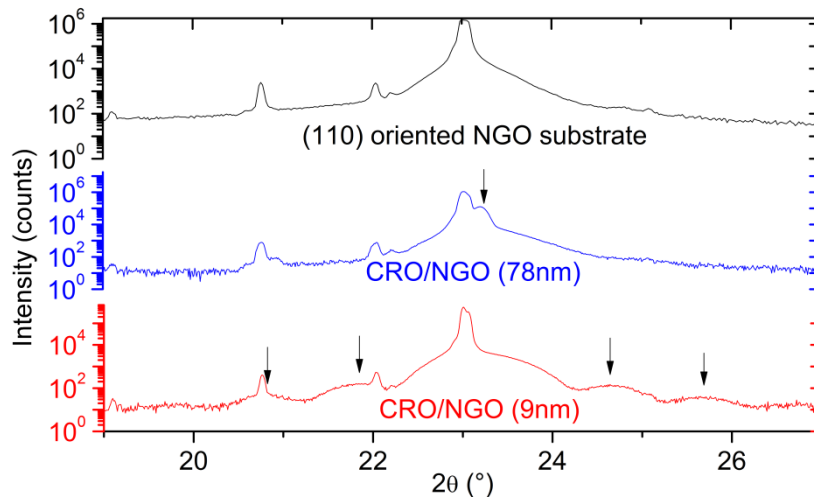


Abbildung 5-22: (110)-Röntgenreflex im θ - 2θ -Diffraktogramm für das NdGaO_3 -Substrat (schwarz), einer 78 nm dicken Schicht (#D19; blau) und der 9 nm dicken Schicht (#D34; rot). Die dünnste Schicht zeigt deutlich sichtbare Laue-Interferenzreflexe (gekennzeichnet durch schwarze Pfeile), als Resultat der Interferenz, an der Substrat- und Schichtoberfläche gebeugter Röntgenstrahlen.

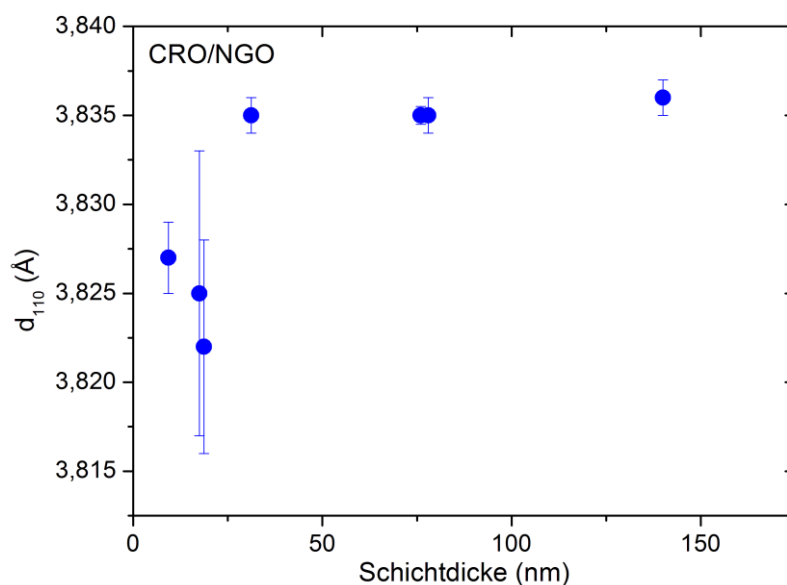


Abbildung 5-23: Schichtdickenabhängigkeit der Gitterkonstante d_{110} (senkrecht zur Filmebene) von CaRuO_3 .

5.7 Hallwiderstand von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$

5.7.1 Arrot-Plots und Phasendiagramm

Eine Möglichkeit die Curie-Temperatur eines ferromagnetischen Systems zu bestimmen, bietet die Messung des anomalen Hallwiderstandes, welcher proportional zur Magnetisierung ist. Wir greifen auf diese Methode zurück, da in Messungen der Magnetisierung die Substratbeiträge zu groß und damit nur schwer abziehbar sind (mehr dazu in Kapitel 4.4.2). Wie auch für die Magnetisierung wird in $\rho(H)$ mit steigender Temperatur, nahe der Ordnungstemperatur T_C , zunächst ein Verschwinden der ferromagnetischen Hysterese und danach ein Ausschmieren durch thermische Fluktuationen der Magnetisierung beobachtet. Im Folgenden wird angenommen, dass der normale Hallwiderstand R_0B bei kleinen Feldern bis 1T vernachlässigbar ist, im Vergleich zum anomalen Anteil. Der Temperaturbereich ΔT , der in den Arrot-Plots erfasst wird, beträgt $\Delta T \approx T_C \pm 5$ K. Deshalb wird auch für den anomalen Hallwiderstand $R_S \mu_0 M$ angenommen, dass R_S nur wenig in solch einem kleinen Temperaturbereich variiert. In Abbildung 5-24 sind Messungen der Probe #T499 ($\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{RuO}_3$) als Beispiel für alle ferromagnetisch ordnenden $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ Proben gezeigt. Der dazugehörige Arrot-Plot ρ^2 (H/ρ) enthält mehrere Isotherme, deren linearer Verlauf bei Annäherung an T_C eine Annäherung an den Koordinatenursprung erfährt. Da T_C und damit der Koordinatenursprung, durch die gewählten Temperaturschritte, nie exakt erreicht wurde, dienten die Temperaturen der naheliegenden Isothermen dazu, T_C als Mittelwert dieser zu bestimmen. Diese Isothermen sind durch lineare Fits gekennzeichnet. Für alle Proben mit Ca-Konzentrationen in denen es ferromagnetische Ordnung gibt, finden sich entsprechende Arrot-Plots im Anhang 8.

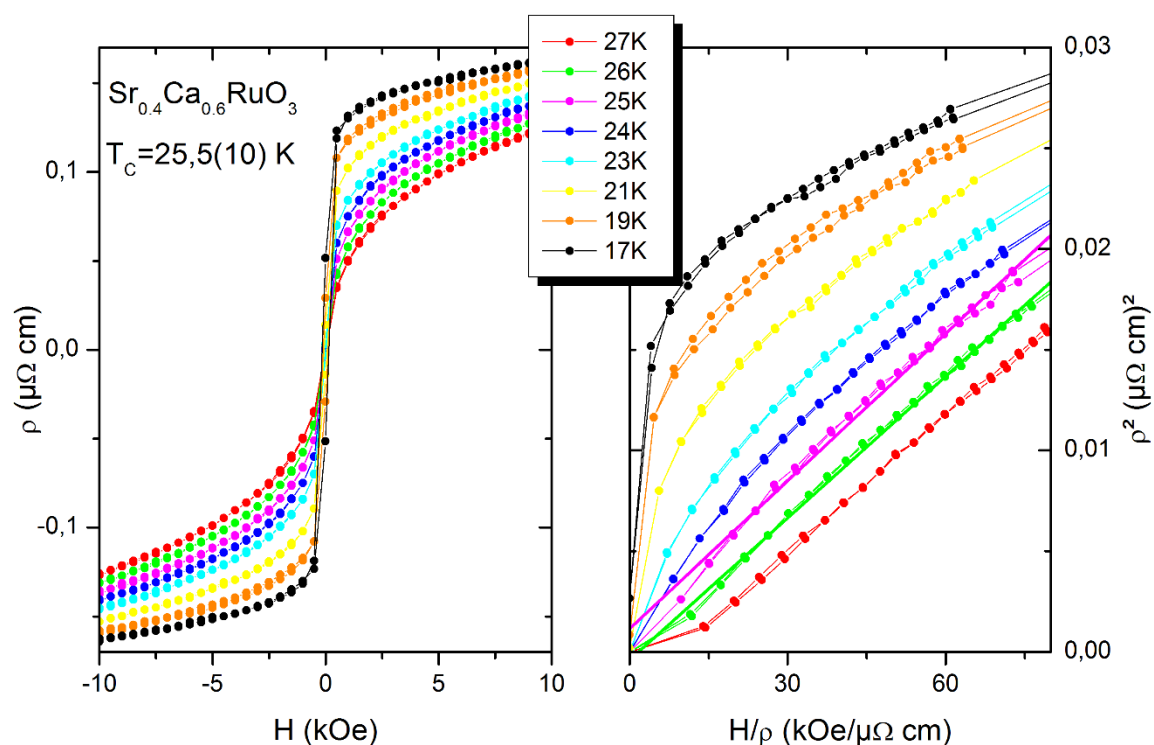


Abbildung 5-24: Beispiel des Hallwiderstandes von -1T bis 1T einer $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ Probe ($x=0,6$ / #T499) in Abhängigkeit vom Magnetfeld für verschiedene Temperaturen in der Nähe der Ordnungstemperatur T_C (links) sowie dem daraus erstellte Arrot-Plot (rechts).

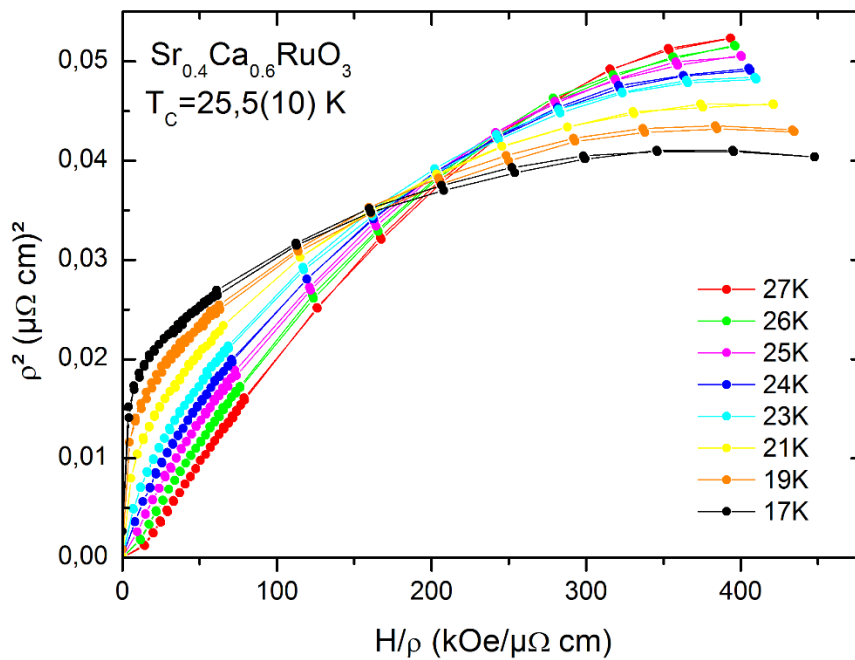


Abbildung 5-25: Arrot-Plot einer $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ Probe ($x=0,6$ / #T499) in Abhängigkeit vom Magnetfeld für verschiedene Temperaturen in der Nähe der Ordnungstemperatur T_C , im Magnetfeldbereich von -9T bis 9T.

Im Hochfeldbereich der Arrot-Plots wird, für Felder zwischen 1 T und 9 T (s. Abbildung 5-25), eine zunehmend Nichtlinearität der Isothermen deutlich, wodurch es sogar zu Überschneidungen kommt. Ursache ist der zunehmende Einfluss des normalen Hallwiderstandes R_0B mit dem Zuwachs des Magnetfeldes. Magnetisierungsmessungen massiver Proben zeigten nur eine geringe Abweichung von der Linearität innerhalb der Arrot-Plots, aufgrund einer zunehmenden Kationen-Größe mit höher werdender Ca-Konzentration x [73]. Die Magnetisierung zwischen 1 T und 9 T nimmt für alle x weitestgehend linear zu [17], wodurch $R_S 4\pi M$ im Hochfeldbereich nur noch eine geringe Veränderung erfährt. Somit zeigt sich, dass der normale Hallwiderstand bei hohen Feldern eine immer größere Rolle spielt und nicht mehr vernachlässigbar ist.

Alle aus den Arrot-Plots (s. Anhang 8) bestimmten Ordnungstemperaturen T_C sind in Abbildung 5-26 über der Ca-Konzentration aufgetragen. Für SrRuO_3 wurde eine Übergangstemperatur von 151,5 K bestimmt, welche kontinuierlich, innerhalb eines linearen Verlaufs, unterdrückt wird. Die Magnetisierungsmessung $M(T)$, dieser SrRuO_3 -Probe ergab einen Wert von 157 K [14] (s. Abbildung 5-26). Bei 70 % Calcium-Gehalt ist, durch die Hallwiderstandsmessungen, ein T_C von 8 K zu finden. Das war in früheren Magnetisierungsmessungen nicht messbar, aufgrund des Substratbeitrags der nur schwer abgezogen werden konnte [14]. Ein linearer Fit für $T_C(x)$ sagt ein Verschwinden der Ordnungstemperatur bei $x=0,73$ voraus. Dies liegt im Calciumgehalt 4 % über den aus Magnetisierungsmessungen bestimmten Wert [14]. Auch T_C weicht für verschiedene Calciumkonzentrationen um bis zu 6 K ab, im Vergleich zu den Hallwiderstandsdaten.

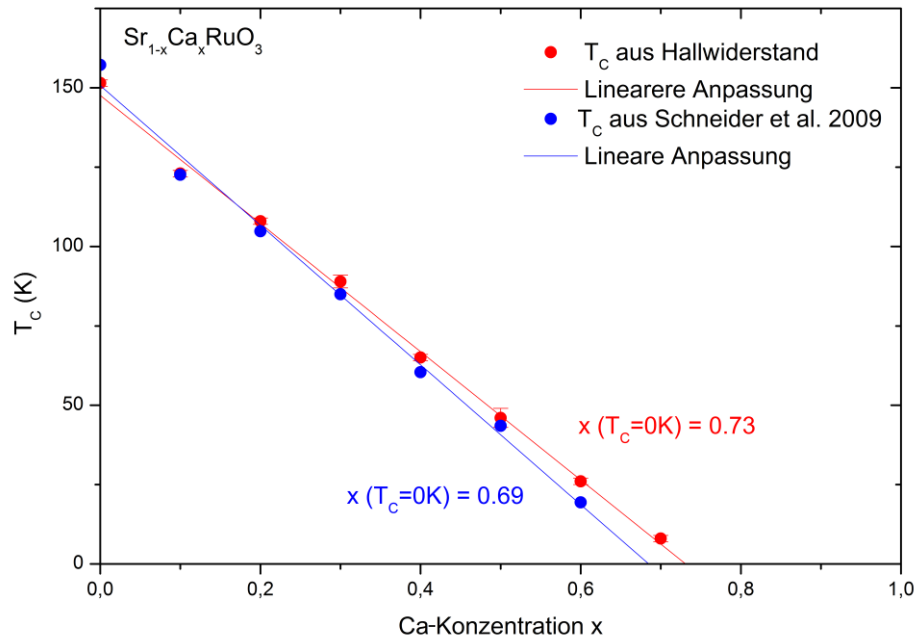


Abbildung 5-26: Ordnungstemperatur T_c aufgetragen über der Calcium-Konzentration x . Die lineare Abhängigkeit wird durch einen linearen Fit verdeutlicht. Die blauen Datenpunkte entstammen der Quelle [14].

Eine offene Frage ist, wie sich die Probe mit 80 % Calciumgehalt verhält und ob sie noch magnetische Ordnung aufweist. Findet sich dadurch vielleicht ein Hinweis auf die Existenz eines ausgeschmiedeten Quantenphasenübergangs, basierend auf einer Quanten-Griffith-Phase, wie in [25] gezeigt? Dazu soll die Abbildung 5-27 näher betrachtet werden. Der Hallwiderstand, im Temperaturbereich von 2 K bis 16 K, zeigt ein Verhalten, wie es für Isothermen nahe eines ferromagnetischen Übergangs üblich ist. Mit zunehmender Temperatur schmiert der Magnetwiderstand weiter aus, als mögliche Ursache der thermischen Fluktuationen der Magnetisierung. Eine Hysterese ist nicht sichtbar. Der dazugehörige Arrot-Plot zeigt eine Annäherung der Isothermen an den Koordinatenursprung mit sinkender Temperatur. Bis zur Temperatur von 2 K ist keine Ordnung erreicht worden. Aus der Literatur ist das Erreichen negativer Weiss-Temperaturen für nicht mehr ferromagnetisch ordnende Proben der $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Serie bekannt [26], [72], [15]. Eine Extrapolation der kritischen Temperatur mit Hilfe des Curie-Weiss-Gesetzes durch $H/\rho_H \sim (T-\Theta)$, ergibt sich eine negative Weiss-Temperatur von $\Theta = -2,6$ K. Wird ein Fortsetzen des linearen Verlaufs der kritischen Temperatur in Abhängigkeit von der Konzentration x (s. Abbildung 5-26) angenommen, ergibt sich ein Wert von ca. $\Theta(x=0,8) = -14$ K.

Betrachten wir die Messungen des Hallwiderstandes in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei tiefen Temperaturen für CaRuO_3 , ist eine starke Nichtlinearität bei hohen Feldern zu erkennen (s. Abbildung 5-28). Für einen Paramagneten wird ein linearer Verlauf des Hallwiderstandes erwartet. Um das genauer zu untersuchen, schauen wir uns den dazugehörigen Arrot-Plot an. Es ist besonders interessant, dass im Arrot-Plot Isotherme mit negativem Anstieg sichtbar werden. Dieser negative Anstieg könnte auf die Existenz eines Phasenübergangs 1. Ordnung in CaRuO_3 hindeuten. Wenn dem so wäre, erreichen wir die Phasenübergangstemperatur in dem untersuchten Temperaturbereich nicht. Ein Vergleich mit anderen Materialsystemen, wie z.B. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0,33$), in denen ebenfalls dieses

Phänomen im Arrot-Plot auftritt, macht deutlich, dass der Anstieg der Isotherme, bei Annäherung an den ordnenden Zustand, zunehmend positiv wird und in einen konkaven Verlauf übergehen kann [94]. Bei dieser möglichen Deutung darf allerdings nicht vergessen werden, dass der normale Anteil des Hallwiderstandes vernachlässigt wird.

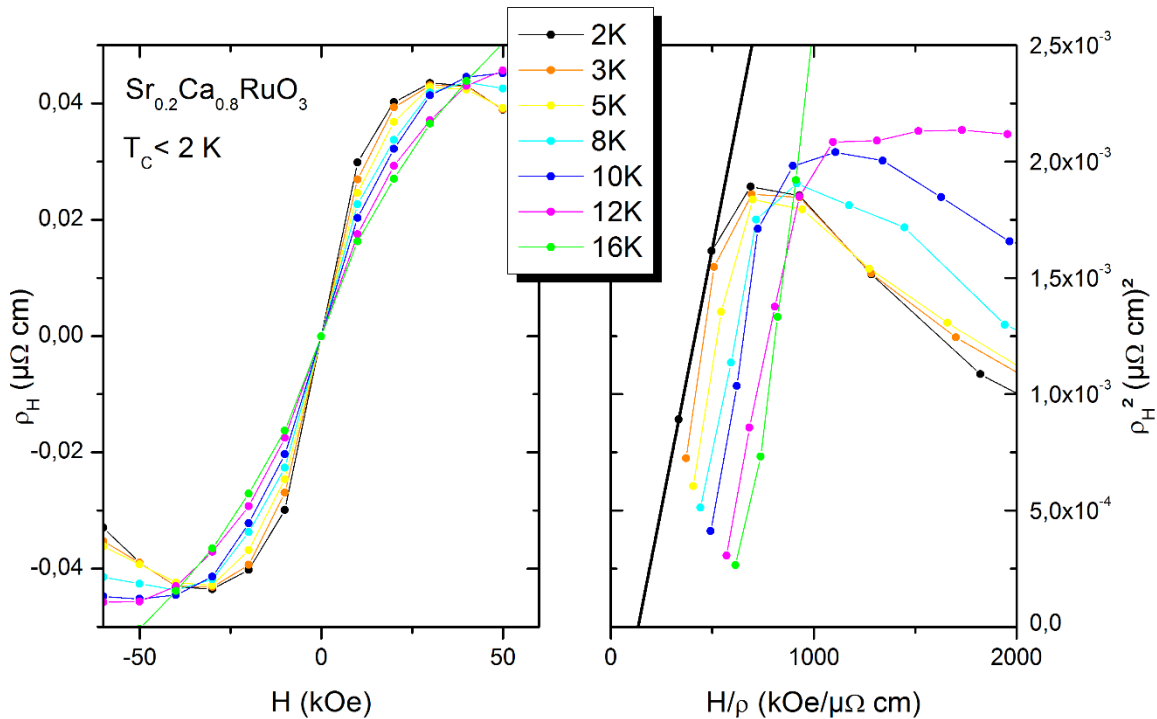


Abbildung 5-27: Hallwiderstand der $\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{RuO}_3$ -Probe (#T670) in Abhängigkeit vom Magnetfeld für verschiedene Temperaturen (links) sowie der daraus erstellte Arrot-Plot (rechts).

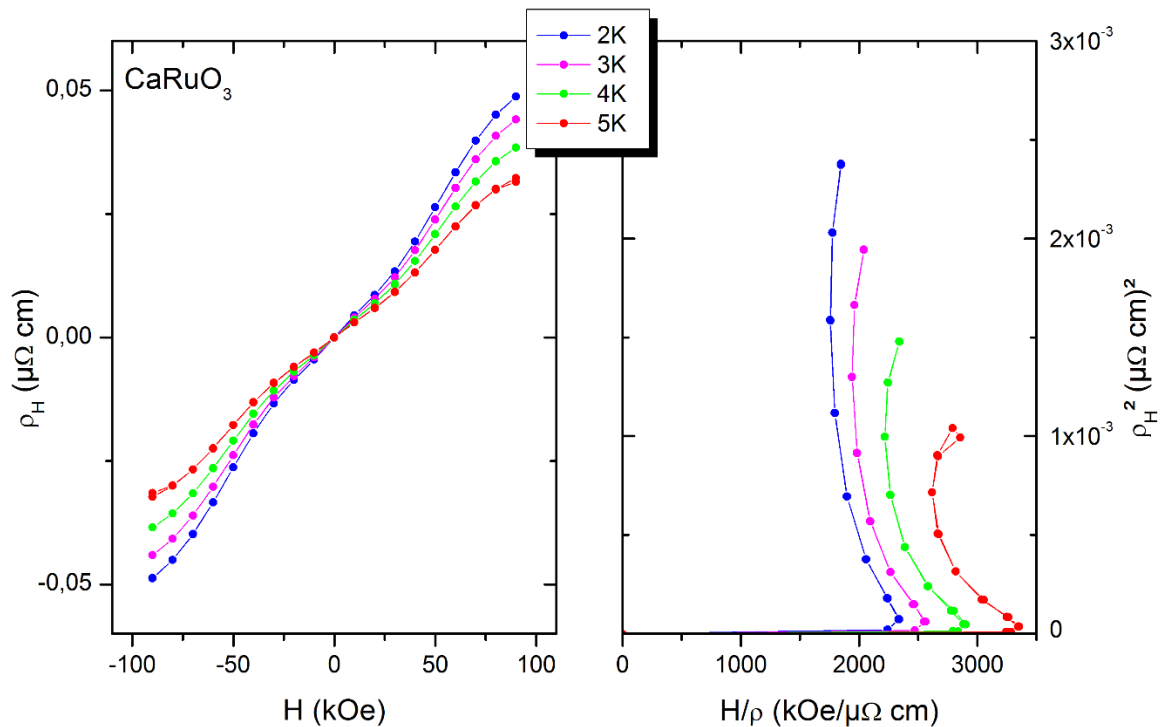


Abbildung 5-28: Hallwiderstand von CaRuO_3 (Probe #T434) in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei tiefen Temperaturen (links) sowie der daraus erstellte Arrot-Plot (rechts).

5.7.2 Temperatur- und Ca-Konzentrationsabhängigkeit des Hallwiderstandes

Das Interesse am Hallwiderstand lag im Vergleich schon vorhandener Messungen anhand von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Dünnschichtproben auf LaAlO_3 -Substraten [72]. Die Kristallstruktur von LaAlO_3 wird als pseudokubische Perovskitstruktur angegeben, mit einer Gitterkonstante von $3,79 \text{ \AA}$ [95]. Das heißt LaAlO_3 übt allgemein eine kompressible Spannung auf $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ aus, während die Verwendung von SrTiO_3 mit einer Gitterkonstante von $3,90 \text{ \AA}$, einen Wechsel von kompressibler zu dehnender Spannung, bei $x \sim 0,2$ mit ansteigender Calciumkonzentration, zur Folge hat (s. Abbildung 5-18). Im Folgenden sind alle Halleffekt-Messungen an Filmen auf $[001]$ -orientiertem SrTiO_3 erstellt worden. Lediglich die Probe #D5 auf NdGaO_3 wurde einmal zum Vergleich herangezogen.

In Abbildung 5-29, Abbildung 5-30 und Abbildung 5-31 sind die Hallwiderstände für alle Calciumkonzentrationen bei 2 K (bzw. 3 K) dargestellt. Da mit dem PPMS, aufgrund einer defekten Temperaturregelung, zeitweise 2 K nicht erreichbar waren, wurden für die Proben $\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{RuO}_3$ und $\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{RuO}_3$ die 3 K-Messungen für die Darstellung ausgewählt. Die 3 K-Messungen können ohne Probleme für einen direkten Vergleich mit den übrigen 2 K-Daten herangezogen werden, da schon die Messungen zwischen 2 K und 10 K nur geringfügige Unterschiede im Hochfeldbereich aufweisen (s. Abbildung 5-37 und Abbildung 5-38). Es ist eine starke Ca-Konzentrationsabhängigkeit des Hallwiderstandes feststellbar. SrRuO_3 zeigt im Hochfeldbereich einen negativen Anstieg. Das könnte als Hinweis gedeutet werden, dass in dem Fall die Elektronen als Ladungsträger den elektrischen Transport dominieren. Mit zunehmenden x nimmt die Negativität des Hochfeldanstiegs bei tiefen Temperaturen kontinuierlich ab. Die Probe mit dem kleinsten messbaren T_C ($x=0,7$) zeigt einen positiven Anstieg, ebenso wie die Proben mit $x=0,9$ und $x=1$. Zusätzlich, macht sich ein Vorzeichenwechsel der Hysterese, relativ zum angelegten Magnetfeld, zwischen $x=0,3$ und $x=0,4$ bemerkbar. Die Hysterese von SrRuO_3 ist im Vergleich zu den dotierten Proben mit ferromagnetischer Ordnung klein, welches aus der guten Textur dieser Probe resultiert (s. Kapitel 5.3).

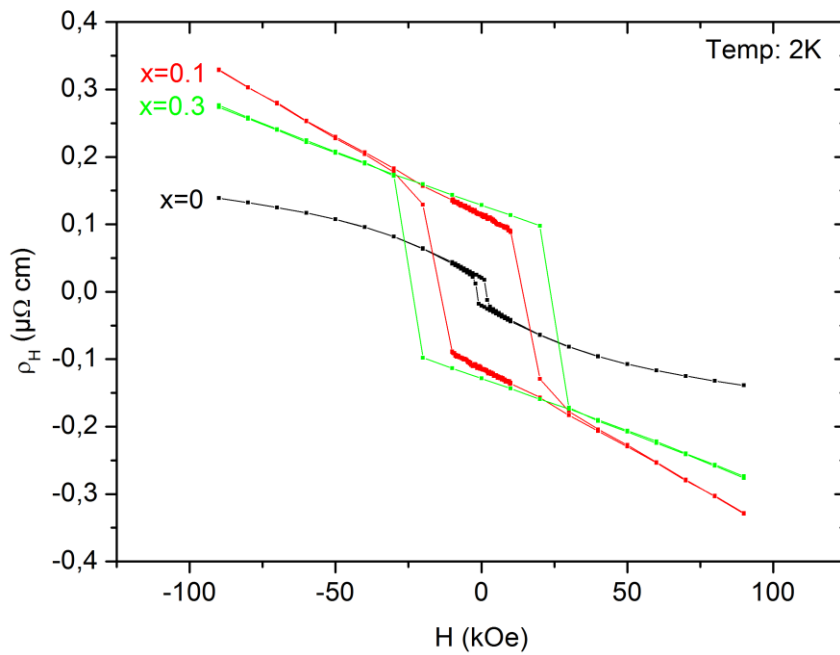


Abbildung 5-29: Verlauf des Hallwiderstandes für das $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -System in Abhängigkeit der Calciumkonzentration bei 2 K für $0 \leq x \leq 0,3$.

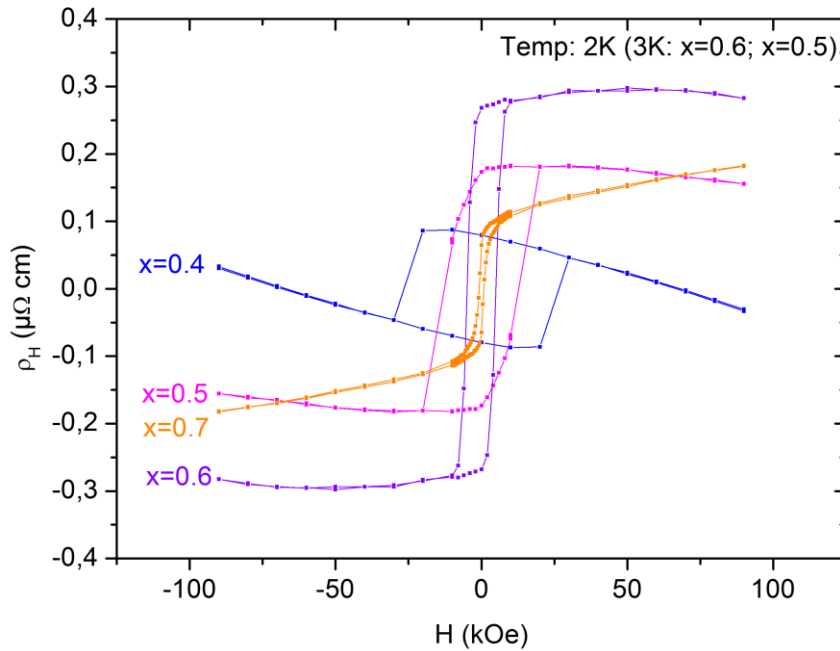


Abbildung 5-30: Verlauf des Hallwiderstandes für das $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -System in Abhängigkeit der Calciumkonzentration bei 2 K (3 K⁴) für $0,4 \leq x \leq 0,7$

⁴ Da mit dem PPMS zeitweise 2 K nicht erreichbar waren, wurden für die Proben mit $x=0,6$ und $x=0,5$ die 3K-Messungen in der Darstellung gewählt. Die Erfahrung zeigt, dass der Unterschied für den Hallwiderstand zwischen 2 K und 3 K gering ist.

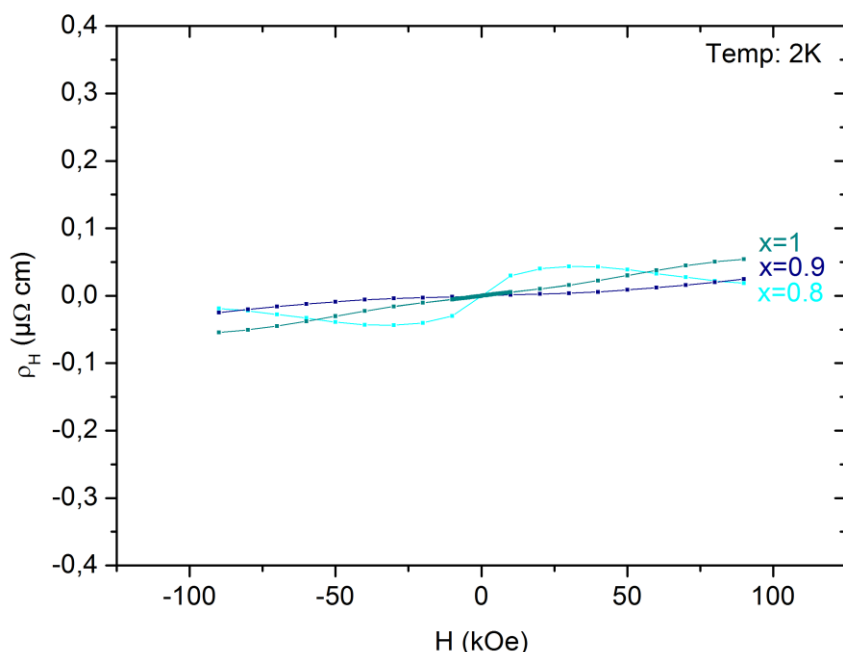


Abbildung 5-31: Verlauf des Hallwiderstandes für das $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -System in Abhängigkeit der Calciumkonzentration bei 2 K mit $0,8 \leq x \leq 1$

Nun schauen wir uns die Konzentrationsabhängigkeit der Koerzitivität und des remanenten Widerstandes an (Abbildung 5-32). Beide Größen hängen von extrinsischen und intrinsischen Eigenschaften der Probe ab. Die Textur und die Größenverteilung der Körner sind extrinsischer Natur und Größen wie die Sättigungsmagnetisierung und die Kristallanisotropie sind intrinsischer Natur.

Die aus den Hysteresen ermittelten Koerzitivfelder, nehmen kontinuierlich bis $x=0,4$ zu und erfahren danach einen mehr oder weniger starken Abfall bis $x=0$, (s. Abbildung 5-32). Vor dem Ablesen der Koerzitivfelder, sind die Daten aus Abbildung 5-29 und Abbildung 5-30 um lineare Hochfeldbeiträge korrigiert worden. Fehler ergeben sich aus der gewählten Schrittweite des Magnetfeldes während der Messung, genauer aus den unmittelbar benachbarten Messpunkten, aus denen H_C bestimmt wird. Die Koerzitivität erfasst wie schwer es ist, die Richtung der magnetischen Momente umzukehren. Die Bildung von Keimen umgekehrter Magnetisierung beginnt an Defekten oder Oberflächen, bei denen die Energie erniedrigt ist. Der Keim wächst danach bevorzugt in Richtungen niedriger Austausch- und Anisotropieenergie. Das Wachstum einer Domäne kann durch das Domänenwandpinning an Defekten oder magnetischen Inhomogenitäten erschwert werden. Das wirkt koerzitivfelderhöhend. Eine Ummagnetisierung aufgrund der Ausbildung magnetischer Domänen, also einer kohärenten Rotation aller magnetischen Momente, hat eine Verminderung der Koerzitivität entlang der leichten magnetischen Achse zur Folge. Eine Erhöhung der Koerzitivität erfolgt entlang der schweren Achse. [96] Daraus ergibt sich aus Abbildung 5-32 für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$, dass mit zunehmender Ca-Dotierung zunächst eine Zunahme des Domänenwandpinnings, aufgrund einer erhöhten Defektdichte, entsteht. Eine maximale Defektdichte ist bei $x=0,5$ zu erwarten, mit einer einhergehenden maximalen Koerzitivität. Abbildung 5-32 vermittelt die Existenz eines Extremums $H_C(x)$ bei $0,3 < x < 0,4$. Vergessen werden darf nicht die sinkende

ferromagnetischen Austauschwechselwirkung mit zunehmender Ca-Dotierung, welche ein wesentlichen Einfluss auf den starken Abfall des H_C zwischen $x=0,4$ und $x=0,7$ hat.

Aussagen in Bezug auf Anisotropieeigenschaften der einzelnen Dünnschichten sind nicht möglich. Das Problem ist, dass es keine Einigkeit darüber gibt, in welche Richtung die leichte magnetische Achse von $SrRuO_3$ zeigt. Jung et al. äußern, die leichte magnetische Achse für $SrRuO_3$ -Dünnschichten auf $SrTiO_3$ ([001]-orientiert/ kubisch) steht senkrecht auf der Filmebene, also zeigt in (110)-Richtung [97]. Dagegen zeigen Klein et al. eine in der (001)-Ebene liegende leichte Achse der $SrRuO_3$ -Schichten, welche bei tiefen Temperaturen relativ zur Filmmormalen einen Winkel von 30° einnimmt. Dieser Winkel steigt kontinuierlich bis zur kritischen Temperatur T_C auf 45° an [98]. Eine Richtungsänderung der leichten Achse ist durch Dotierung von $SrRuO_3$ mit Ca möglich [15]. Durch erzeugen starker Zugspannungen innerhalb der Filmebene, kann die leichte Achse parallel zum Interface ausgerichtet werden [97]. Da es offenbar viele Faktoren gibt, welche Einfluss auf die Probenanisotropie haben, und wir in dieser Arbeit das Magnetfeld während der Transportmessungen immer parallel zu Filmmormalen ausgerichtet haben, können keine weiteren Aussagen zur Ausrichtung der leichten magnetischen Achse der $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$ -Dünnschichten getroffen werden, welche entscheidenden Einfluss auf Form und Größe der Hysterese hat.

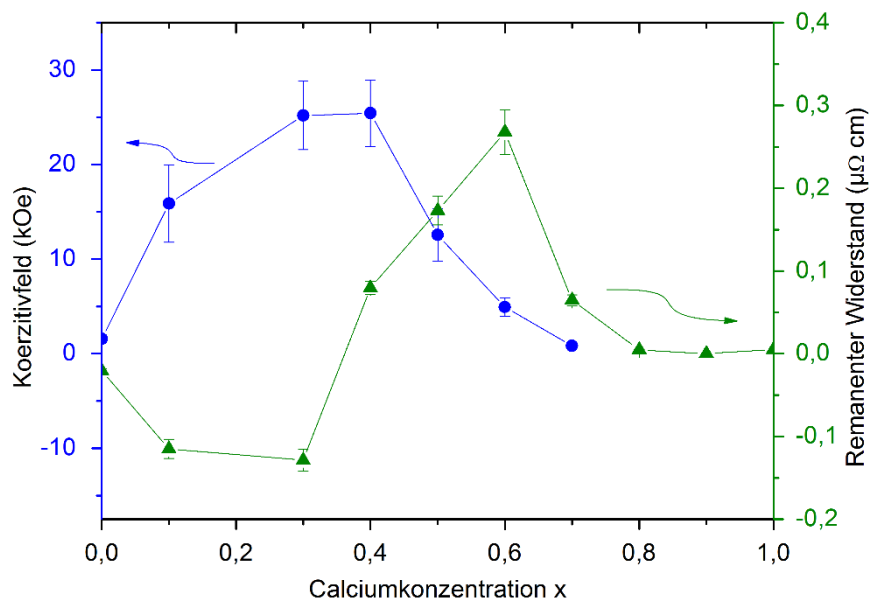


Abbildung 5-32: Ca-konzentrationsabhängige Entwicklung des Hallwiderstandes (blau) und des remanenten Widerstandes (grün), der in Abbildung 5-29 bis Abbildung 5-31 dargestellten Daten.

Der remanente Widerstand bezeichnet den Hallwiderstand, der bei einem Feld von $H=0$, nach der ersten Aufmagnetisierung mit einem Feld von 9 T, als spontaner Wert bestehen bleibt. Wird der remanente Hallwiderstand betrachtet (s.

Abbildung 5-32), macht sich ein Vorzeichenwechsel bei $x \sim 0,35$ bemerkbar. Für $H=0$ ist auch der normale Anteil des Hallwiderstandes $R_0B=0$. Damit spielt nur der anomale Anteil $4\pi MR_S$ eine Rolle. Der Vorzeichenwechsel des remanenten Widerstandes ist folglich als Vorzeichenwechsel von R_S zu deuten. In Abbildung 5-29, Abbildung 5-30 und Abbildung 5-31 hat sich bereits dieser Vorzeichenwechsel, in Form eines Vorzeichenwechsels der

Hysteresese relativ zur Ausrichtung des Magnetfeldes, bemerkbar gemacht. Bei Filmen auf LaAlO_3 findet der Vorzeichenwechsel bei $x=0,21$ statt [72].

In Abbildung 5-33 bis Abbildung 5-42 ist der Wandel des Hallwiderstandes in Abhängigkeit der Temperatur, für die unterschiedlichen Ca-Konzentrationen, dargestellt. Das äußere Magnetfeld zeigt in Richtung der Filmmormalen. Die Messungen im wurden auf Temperaturen begrenzt, bis zu denen der Hallwiderstand in eine lineare Magnetfeldabhängigkeit übergeht. In Abbildung 5-43 sind die daraus berechneten temperaturabhängigen Hallkonstanten, für Felder von 5 T bis 9 T, dargestellt. Sie setzen sich aus normalen und anomalen Anteilen zusammen. Für alle ferromagnetischen Proben, einschließlich $x=0,7$, treten Hysteresen bei niedrigeren Feldern auf, welche ihre Ursache in der Hysteresese der Magnetisierung, also im anomalen Halleffekt haben. Die Hysteresen werden durch Annäherung an T_C immer kleiner. Nach Überschreiten der Übergangstemperatur, wird der Hallwiderstand im paramagnetischen Bereich zunehmend linearer. Das heißt, der anomale Hallwiderstand spielt bei hohen Temperaturen im paramagnetischen Bereich keine Rolle mehr.

Die Proben mit $x=0$ bis $x=0,3$ zeigen bei tiefen Temperaturen, Hysteresen mit einem negativen Hallwiderstand bei positiven Magnetfeldern. Zu höheren Temperaturen hin wechselt das Vorzeichen. In Abbildung 5-43 ist zu sehen, dass nur die ferromagnetisch ordnenden Proben mit $x=0$ bis $x=0,3$ eine negative Hallkonstante aufweisen und nahe T_C die Hallkonstante positiv wird. Das basiert, unter Berücksichtigung des remanenten Widerstandes (s. Abbildung 5-32), auf einem Vorzeichenwechsel von R_S . Für diese Proben treten Schnittpunkte bei 130 K, 90 K und 35 K in R_H auf, bei welchen eine Feldunabhängigkeit besteht. Das bedeutet, dass der anomale Anteil dort Null wird und nur noch R_0B von Bedeutung ist. An diesen Stellen ergibt sich die Elektronenkonzentration für das Einbandmodell mit $R_H=1/ne$, wie in Tabelle 5-6 enthalten. In keiner weiteren Probe, ist für Temperaturen $< T_C$ ein feldunabhängiger Bereich zu finden. Der anomale Hallwiderstand spielt bei tiefen Temperaturen und bei hohen Feldern bis 9 T eine Rolle. Die Aussage findet Unterstützung bei Kiyama et al. und Kanbayasi et al. bei denen polykristalline Proben bis 9 T keine Sättigungsmagnetisierung erreichen [17], [99]. Der Einfluss des normalen Anteils bei hohen Feldern scheint dennoch nicht unerheblich zu sein. Die Feststellung, dass Proben mit Ca-Konzentrationen $x \leq 0,3$ eine negative normale Hallkonstante bei negativen Hochfeldanstieg in ρ_H besitzen, unterstützt diese Ansicht. Für hohe Felder und niedrige Temperaturen besteht generell eine relativ kleine Feldabhängigkeit der Hallkonstante, wodurch in dem Bereich eine Dominanz des normalen Halleffektes für alle Proben angenommen werden kann (s. Abbildung 5-43). Lediglich für $\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{RuO}_3$ trifft diese Aussage nicht zu.

x	T (K) / T_C (K)	R_H 10⁻⁴ (cm³/C)	n (1/cm³)
0	130 / 151	-1,3(1)	$4,8 \times 10^{22}$
0,1	90 / 123	-1,5(1)	$4,2 \times 10^{22}$
0,3	35 / 89	-1,6(1)	$3,9 \times 10^{22}$

Tabelle 5-6: Hallkonstante R_H und Elektronenkonzentration n berechnet aus dem Einbandmodell mit $R_H=1/ne$, für Proben mit verschiedenen Ca-Konzentrationen x , welche bei der angegebenen Temperatur T eine feldunabhängige Hallkonstante aufweisen und der anomale Anteil dort verschwindet. T_C gibt die Curie-Temperatur an.

Der Hochfeldbereich des Hallwiderstandes, der meisten ferromagnetischen Proben, zeigt für tiefe Temperaturen einen negativen Anstieg, welcher mit zunehmender Temperatur in

einen positiven Anstieg übergeht (s. Abbildung 5-33 bis Abbildung 5-38). Der normale Halleffekt dominiert zunehmend mit steigender Temperatur für ferromagnetische Proben im paramagnetischen Regime. Abbildung 5-29 bis Abbildung 5-31 macht so ein Hochfeldverhalten auch in Abhängigkeit von der Ca-Konzentration x bei 2 K deutlich. SrRuO_3 zeigt eine negative und CaRuO_3 eine positive Steigung. Neben der Tatsache, dass SrRuO_3 eine negative normale Hallkonstante besitzt ist für CaRuO_3 eine extrem kleine Feldabhängigkeit der Hallkonstante, welche bei 2K ein positives Vorzeichen besitzt, erkennbar. Daraus folgt, dass die vorherrschenden Ladungsträger für SrRuO_3 Elektronen und für CaRuO_3 Löcher sind.

In Abbildung 5-39 bis Abbildung 5-42 zeigt nur noch $\text{Sr}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{RuO}_3$ eine Hysterese bei tiefsten Temperaturen. Ca-Konzentrationen von 80% bis 100% sorgen scheinbar für die vollständige Unterdrückung der langreichweitigen ferromagnetischen Ordnung. Auffällig ist jedoch, dass der Hallwiderstand in diesen Proben noch Nichtlinearitäten aufweist, bis hin zu 20 K. Diese Nichtlinearität reduziert sich stark bis zu CaRuO_3 , macht aber auch mit den Hallkonstanten in Abbildung 5-43 klar, dass die Ursache ein feldabhängiger anomaler Hallwiderstand ist. Die Feldabhängigkeit geht für Temperaturen >20 K im Intervall $0,8 > x > 1$ verloren. In einer vollkommen paramagnetischen Probe ist ein feldunabhängiger Hallwiderstand zu erwarten. Dieser anomale Anteil weist auf Fluktuationen der Magnetisierung hin, wie sie in Form von ferromagnetischen Fluktuationen für alle Ca-Konzentrationen schon von Yoshimura et al. durch NMR-Experimente gefunden wurden [26].

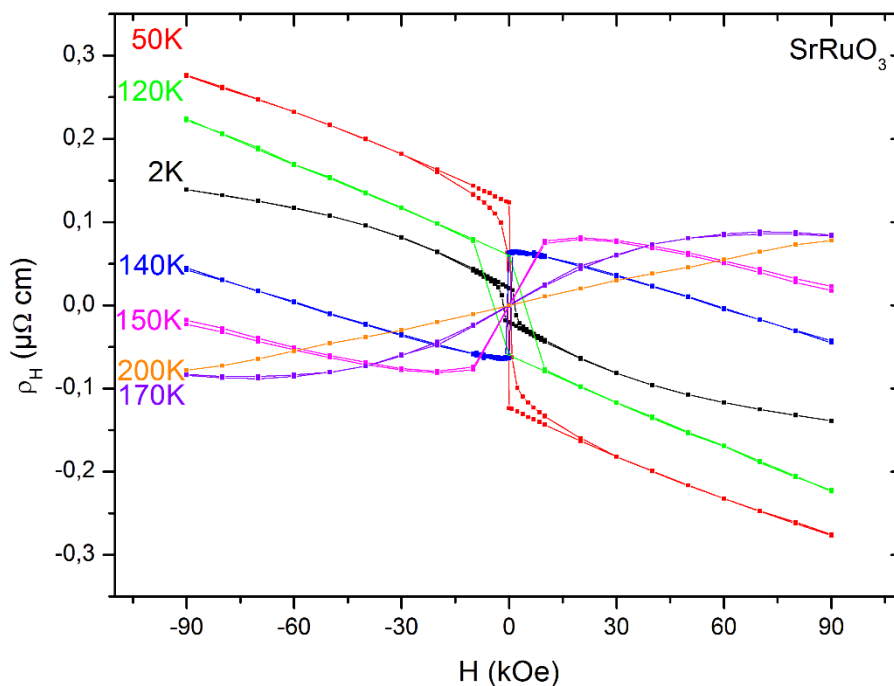


Abbildung 5-33: Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes ρ_H für SrRuO_3 bei unterschiedlichen Temperaturen.

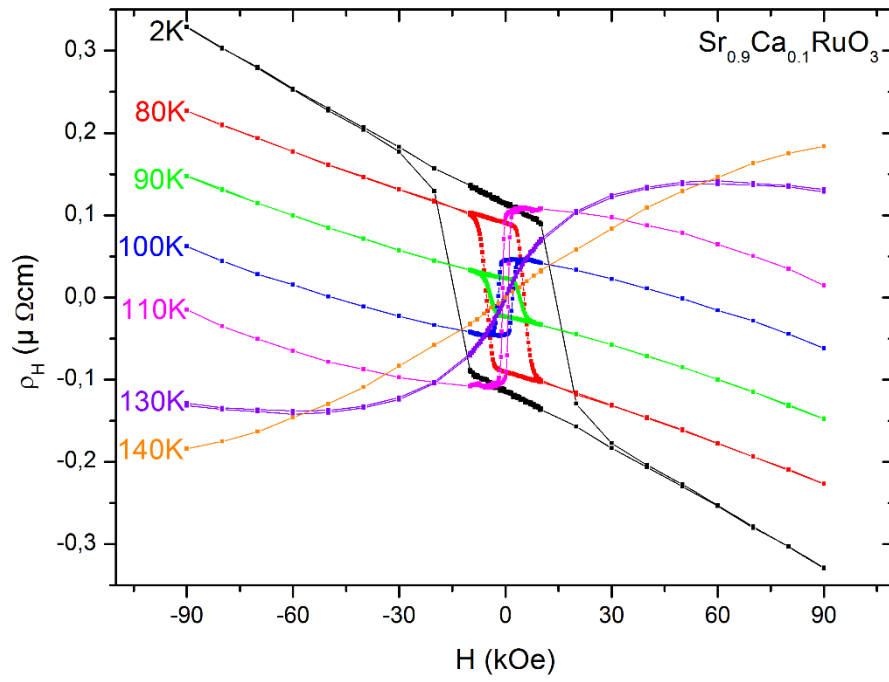


Abbildung 5-34: Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes ρ_H für $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{RuO}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

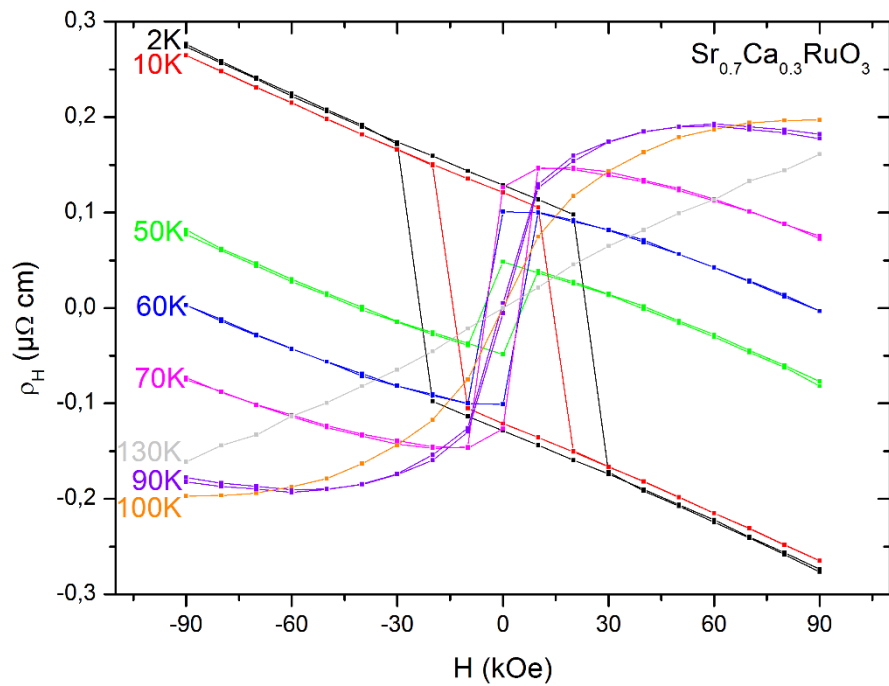


Abbildung 5-35: Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes ρ_H für $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{RuO}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

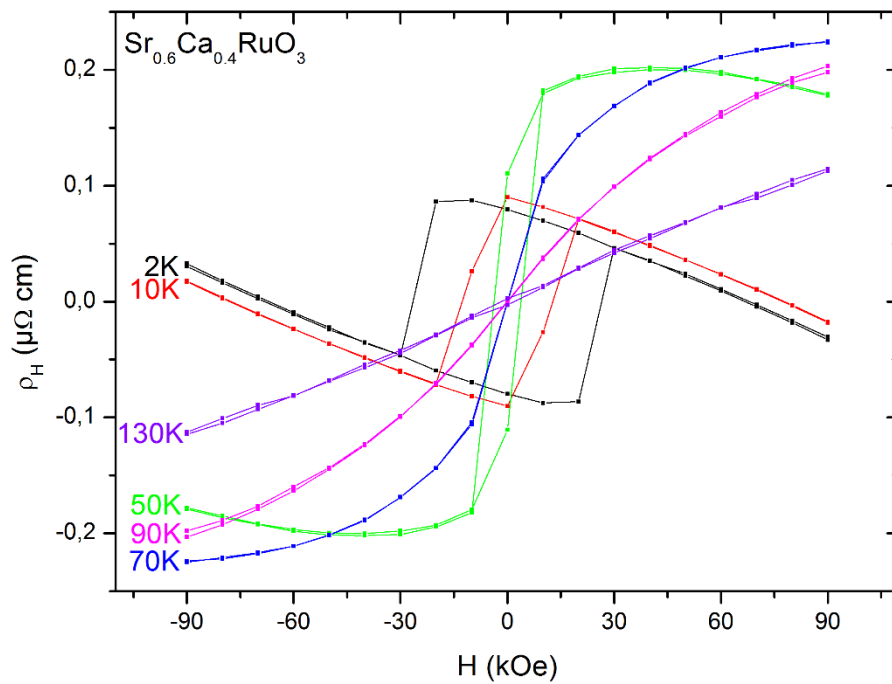


Abbildung 5-36: Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes ρ_H für $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{RuO}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

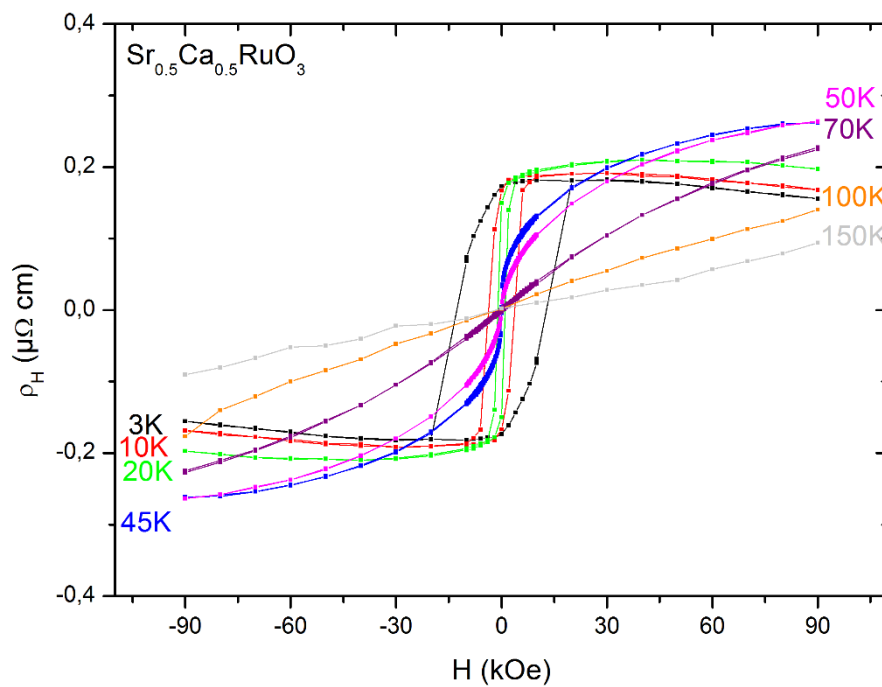


Abbildung 5-37: Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes ρ_H für $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{RuO}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

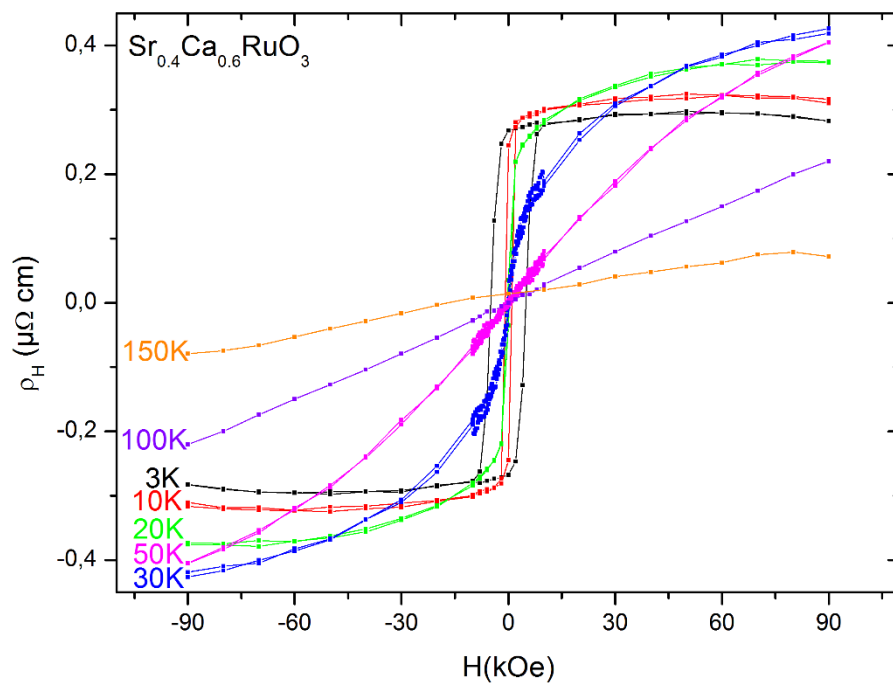


Abbildung 5-38: Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes ρ_H für $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{RuO}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

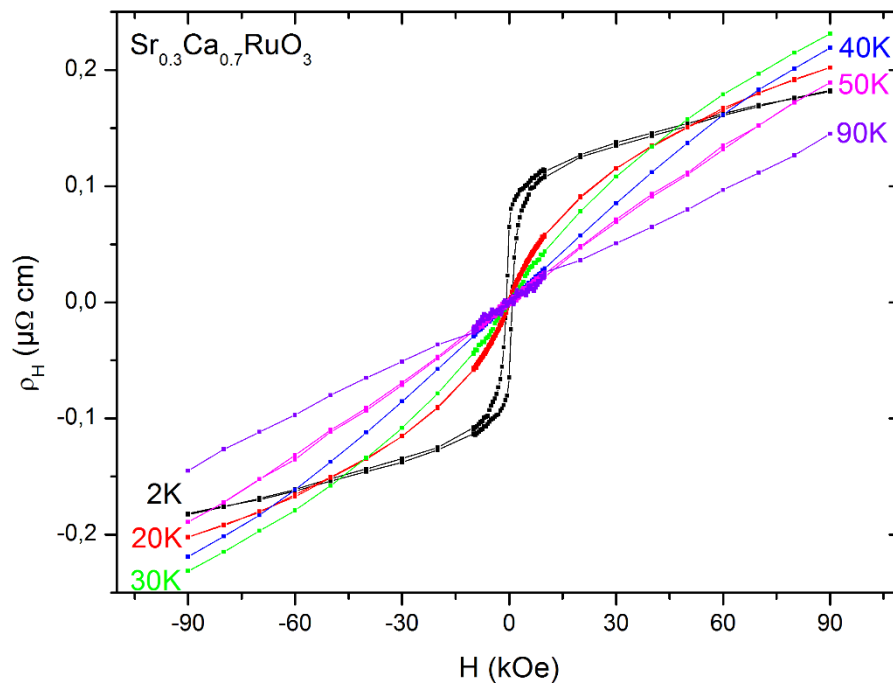


Abbildung 5-39: Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes ρ_H für $\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{RuO}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

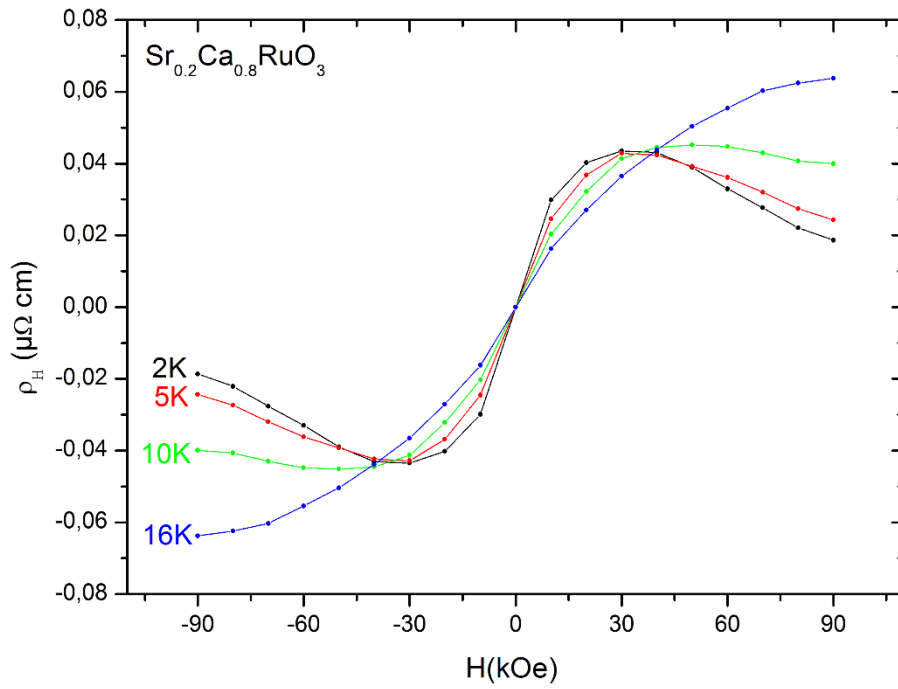


Abbildung 5-40: Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes ρ_H für $\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{RuO}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

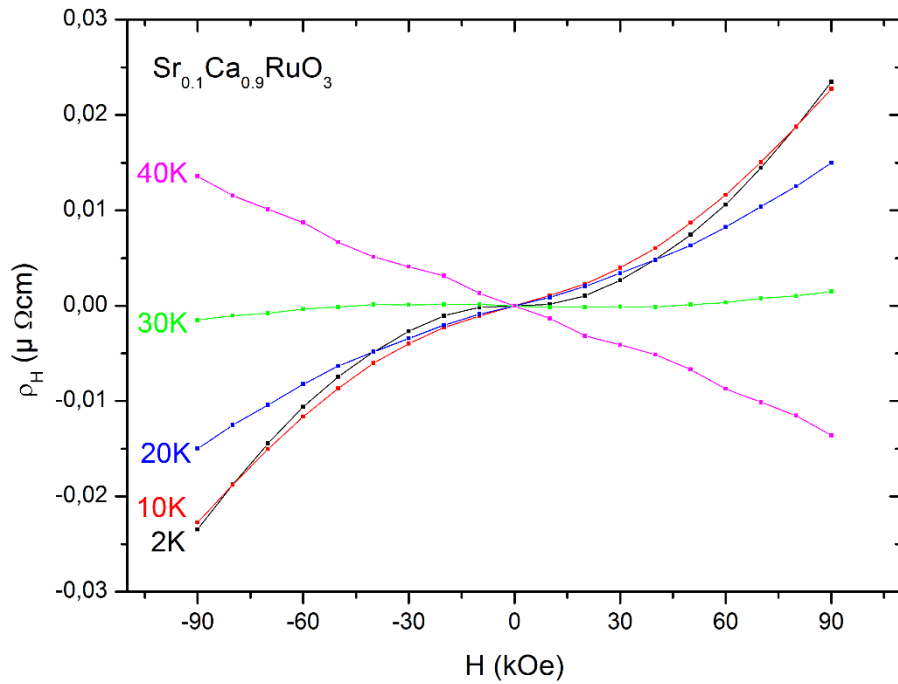


Abbildung 5-41: Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes ρ_H für $\text{Sr}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{RuO}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

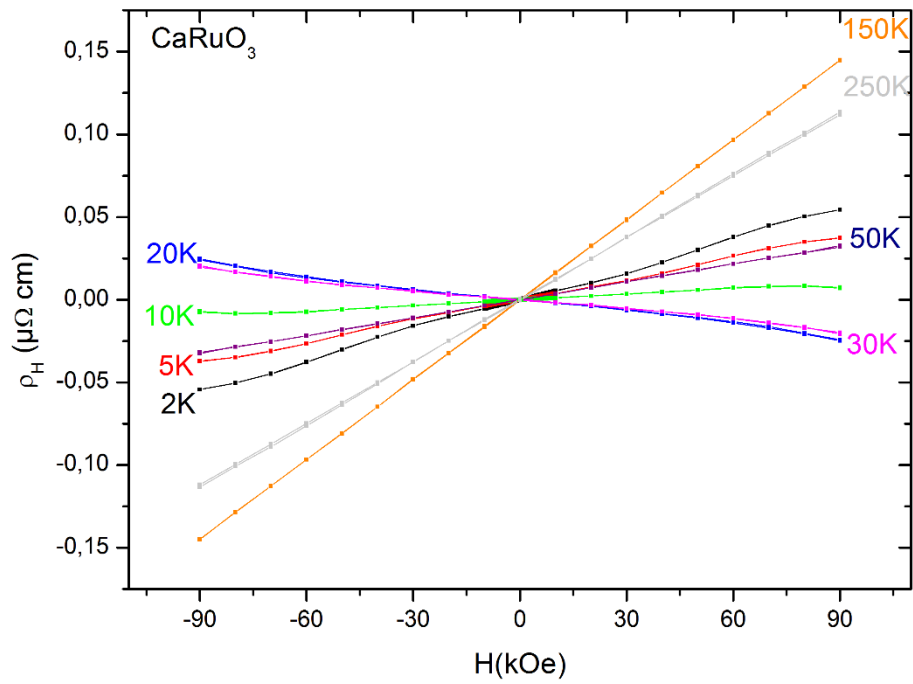


Abbildung 5-42: Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes ρ_H für CaRuO_3 bei unterschiedlichen Temperaturen.

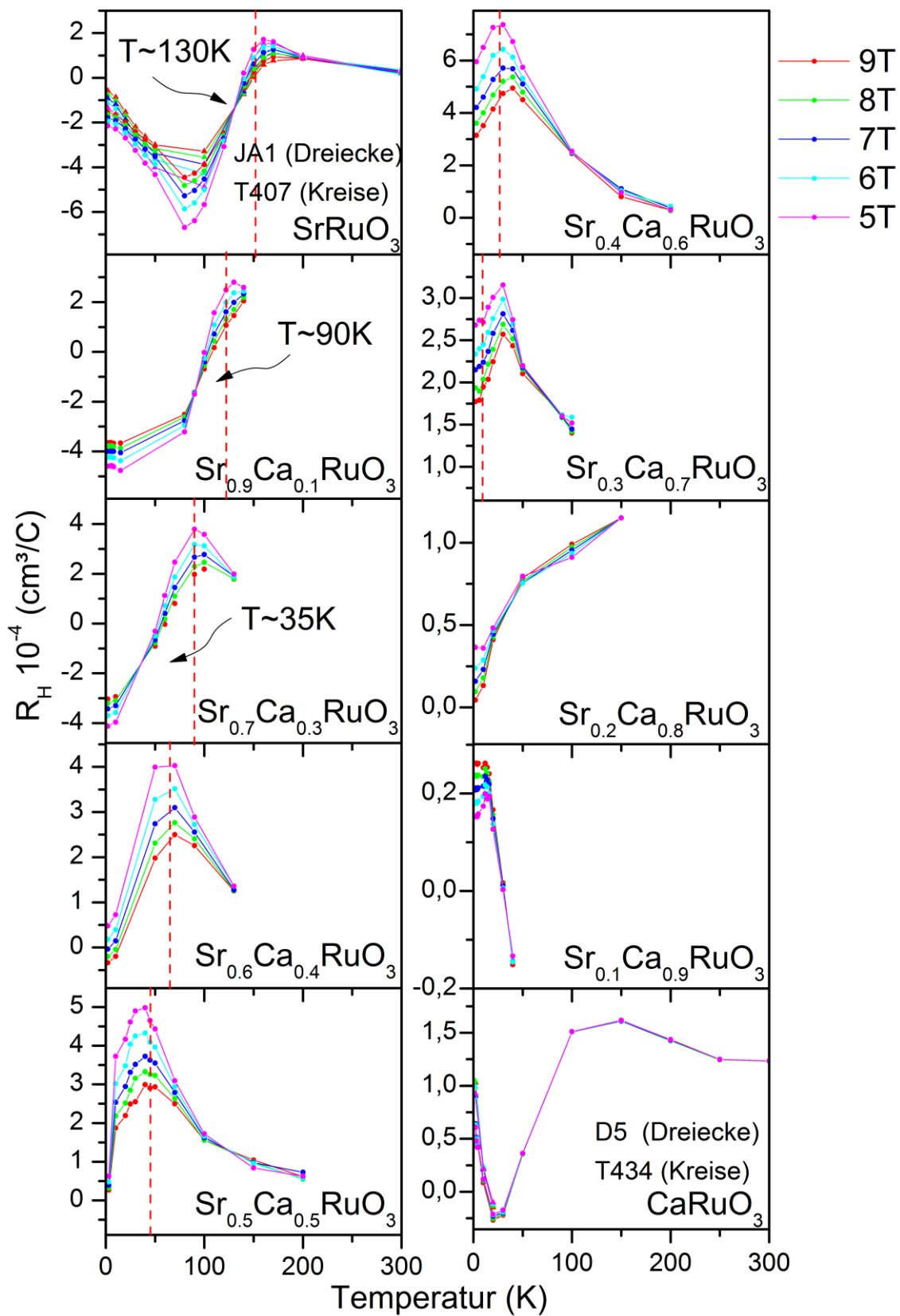


Abbildung 5-43: Hallkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Ca-Konzentrationen. Die rot gestrichelten Linien in den Graphen markieren die Ordnungstemperatur T_c , welche aus den Arrot-Plots bestimmt wurden. Die Probe #D5 ist auf NdGaO_3 und alle anderen Proben auf SrTiO_3 hergestellt.

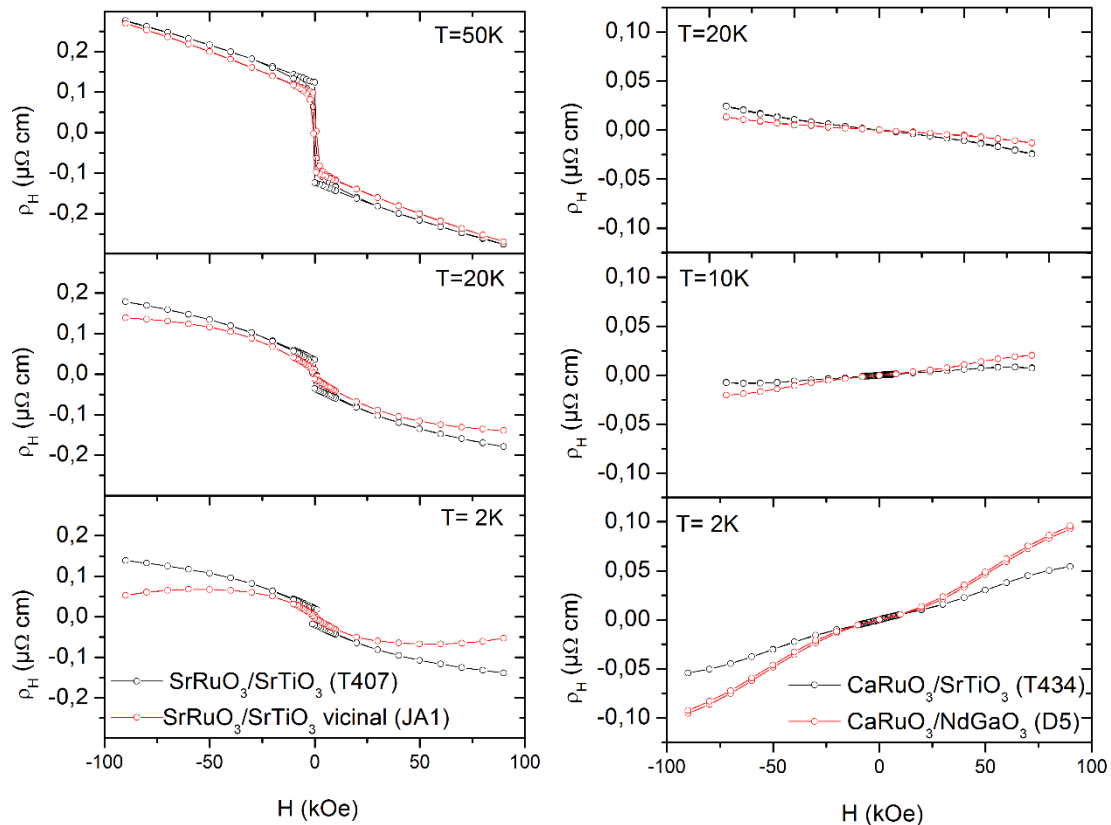


Abbildung 5-44: Vergleich des Hallwiderstands von SrRuO₃ und CaRuO₃ für verschiedene Temperaturen und Proben unterschiedlicher Qualität. (RRR(T407)=12; RRR(JA1)=37; RRR(T434)=14; RRR(D5)=34)

Der Vergleich des Hallwiderstands von SrRuO₃ und CaRuO₃ ist für verschiedene Temperaturen und Proben unterschiedlicher Qualität in Abbildung 5-44 dargestellt. Bei 2 K scheint der Hallwiderstand sehr stark von der Probenqualität abzuhängen. Dieser Unterschied nimmt mit wachsender Temperatur ab. Die qualitativ hochwertigeren Proben (#JA1/RRR=37 und #D5/RRR=34) zeigen einen Hallwiderstand mit einer deutlich stärker ausgeprägten Krümmung. Bei #JA1 folgt sogar die Ausbildung eines Extremums bei ~ 50 kOe. Hin zu 50 K stimmen die Messungen beider Proben nahezu überein. Der anomale Hallwiderstand setzt sich aus dem skew scattering-Anteil ($\sim a\rho$) und dem side jump scattering-Anteil ($\sim b\rho^2$) zusammen. Beide stehen im Zusammenhang mit den longitudinalen spezifischen Widerstand ρ [71]. Aufgrund der Linearität zum spezifischen Widerstand ρ , dominiert das skew scattering den anomalen Hallwiderstand bei niedrigen Temperaturen und hoher Probenqualität. SrRuO₃ zeigt bei 2 K eine Vergrößerung des Hallkoeffizienten mit zunehmender Schichtqualität, ablesbar aus einem positiveren Hochfeldanstieg in $\rho_H(H)$ der Abbildung 5-44. Das heißt, der anomale Hallwiderstand nimmt ab, aufgrund einer Reduktion des spezifischen Widerstandes ρ und besitzt ein negatives Vorzeichen bei negativen R_0B . Auch bei CaRuO₃ ist der anomale Beitrag für die hochwertigere Probe #D5 kleiner. Die gesamte Hallkonstante, bestehend aus normalen und anomalen Anteil, ist positiv für CaRuO₃ bei tiefen Temperaturen. Daraus folgt, dass der anomale Anteil negativ sein muss bei positiven R_0B . Eine Beschreibung der Vorzeichen und Größe von side-jump- und skew-scattering-Beiträge für unterschiedliche Temperaturen und Ca-Konzentrationen lässt sich daraus schwer gewinnen. Es ist klar, dass mindestens einer der Beiträge negativ sein muss, da sonst ein Vorzeichenwechsel von R_s unmöglich ist. Vorzeichenwechsel der anomalen Hallkonstante wurden in Abbildung 5-32

über den remanente Widerstand und in Abbildung 5-43 über feldunabhängige Punkte der Hallkonstante bei $x=0,3$ nachgewiesen.

5.8 FL- und NFL-Verhalten im elektrischen Widerstand von CaRuO_3

CaRuO_3 ist, aufgrund der Nähe zu einem Quantenphasenübergang, ein interessanter Kandidat zur weiteren Untersuchung seiner physikalischen Eigenschaften. Da die Herstellung von CaRuO_3 auf vicinalen NdGaO_3 sehr erfolgreich gewesen ist, werden diese Schichten wegen ihrer hohen Qualität für weitere Untersuchungen des elektrischen Transports verwendet. Bisher ist bekannt, dass CaRuO_3 ein $T^{3/2}$ -abhängigen Widerstand, als Ausdruck von NFL-Verhalten, zeigt [16], [24], [100]. In diesen Arbeiten beschränkt sich der NFL-Bereich auf Temperaturen von 2 K bis ~ 10 K. Es existieren keine Untersuchungen hin zu tieferen Temperaturen.

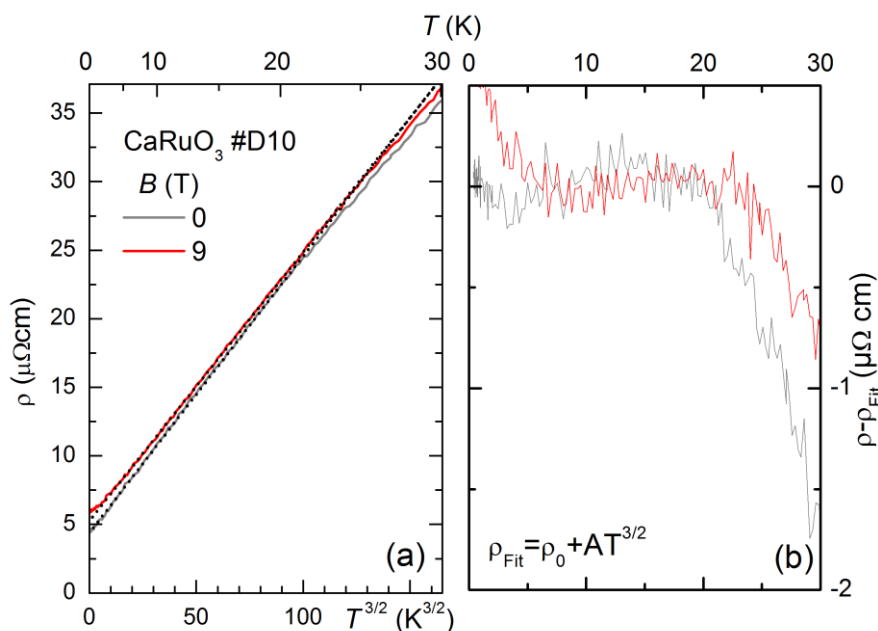


Abbildung 5-45: (a) Elektrischer Widerstand von CaRuO_3 aufgetragen über $T^{3/2}$ bei Feldern von 0 T und 9 T (Feld steht senkrecht auf der Filmebene). Diese Daten wurden mit dem PPMS gemessen. Die schwarz gepunkteten geraden Linien markieren lineare Fits im $T^{3/2}$ -Bereich. (b) Differenz zwischen spezifischen Widerstand ρ aus (a) und den dazugehörigen $T^{3/2}$ -NFL-Fits.

Für unsere CaRuO_3 -Dünnsfilme konnte ein $T^{3/2}$ -Verhalten im elektrischen Widerstand bestätigt werden. Dazu ist in Abbildung 5-45 (a) der spezifische Widerstand über $T^{3/2}$ im Temperaturbereich von 30 K bis 0,4 K aufgetragen. Die Messung ohne äußeres Feld (grau) zeigt einen linearen Zusammenhang, welcher durch eine schwarz gepunktete Gerade gekennzeichnet ist. Zum Vergleich ist zusätzlich eine Messung enthalten, welche bei 9 T erstellt wurde (rot). Auch hier wird der lineare Zusammenhang durch eine schwarz gepunktete Gerade hervorgehoben. In dieser Messung machen sich allerdings kleine Abweichungen von $T^{3/2}$ -Verhalten bei den tiefsten Temperaturen bemerkbar. Um diesen Sachverhalt genauer zu analysieren, berechnen wir die Differenz zwischen spezifischen Widerstand ρ und dem gefitteten spezifischen Widerstand ρ_{Fit} (s. Abbildung 5-45 (b)). Trotz des Rauschens der PPMS-Messung, wird in beiden Messungen ein weiter Bereich

gefunden, der gut durch einen Temperaturexponenten von 1,5 beschreibbar ist. In dem Fall der 9 T-Messung, existiert ein $T^{3/2}$ -Verhalten bis zu 25 K und verschwindet für Temperaturen ~ 2 K, während für 0 T der Bereich bis 20 K reicht. Der große NFL-Beitrag zum elektrischen Widerstand im Vergleich zum Restwiderstand (bei 25 K ist $\Delta\rho \sim 6\rho_0$) ist typisch für saubere NFL-Metalle. Das unterstützt die Idee, dass das NFL-Verhalten intrinsisch ist und nicht von Unordnung erzeugt wird, wie etwa bei Systemen mit magnetischen Clustern in paramagnetischer Umgebung [8]. Der Temperaturexponent des Widerstands ist mit 1,5 ebenso groß wie bei MnSi [101], entspricht aber nicht der Vorhersage der Hertz-Millis-Moriya Theorie für 3d-Ferromagnete, bei welcher der Exponent $5/3$ beträgt [5].

Nachdem Abweichungen von $T^{3/2}$ -Verhalten im Widerstand in den PPMS-Daten bei 9T und Temperaturen < 2 K aufgefallen sind, wurden genauere Untersuchungen zu noch tieferen Temperaturen und höheren Feldern durchgeführt. In Abbildung 5-46 (a) ist der daraus gewonnene temperaturabhängige elektrische Widerstand $\rho(T,B) - \rho_0(B)$ bis hinab zu 50 mK dargestellt für Felder bis 16 T. Die Daten stammen aus Messungen mit dem Oxford-Entmischungskryostat⁵. Für alle angelegten Felder bis 16 T folgt der Widerstand im Tieftemperaturbereich perfekt einem T^2 -Verhalten, welches durch die schwarz gepunkteten T^2 -Fits gut sichtbar ist. Das wurde bislang in der Literatur nicht beobachtet. In Abbildung 5-46 (b) ist die Differenz zwischen dem spezifischen Widerstand und den T^2 -Fits dargestellt. Darin zeigt sich, dass das T^2 -Verhalten stabil ist bis zu einer Übergangstemperatur T_{FL} , welche mit wachsendem Magnetfeld zu höheren Temperaturen verschoben wird. Bei $B=0$ ist $T_{FL}=1,5$ K. In Abbildung 5-47 (b) sind die Übergangstemperaturen für unterschiedliche Felder aufgetragen. T_{FL} steigt im Magnetfeld stark an, während der A-Koeffizient von 0 T bis 16 T um den Faktor 2 sinkt (s. Abbildung 5-47 ((a)). CaRuO₃ verhält sich genau entgegengesetzt zu dem was in Sr₃Ru₂O₇ für Felder $< 8T$ gefunden wurde. Dieses System besitzt ein T_{FL} von 7 K und die Übergangstemperatur sinkt im Magnetfeld als Ursache der feldverstärkten Spinfluktuationen. Die Spinfluktuationen sind durch die Nähe eines metamagnetischen kritischen Punktes bei 8T angeregt. [100] In CaRuO₃ ist das ein Hinweis auf die Unterdrückung magnetischer Fluktuationen und der damit assoziierten Spinentropie. Dieser Sachverhalt könnte ein Hinweis darauf sein, dass CaRuO₃ sich im Nullfeld in der Nähe eines quantenkritischen Punktes befindet. In Abbildung 5-47 (c) ist der temperaturabhängige Exponent des Widerstands im Nullfeld auf einer logarithmischen Temperaturskala aufgetragen. Dazu wird ρ_0 vom spezifischen Widerstand abgezogen und anschließend die Ableitung $\ln(\rho - \rho_0)/\ln T = \alpha$ berechnet. Ist T_{FL} überschritten, sinkt der Widerstandsexponent kontinuierlich von 2 zu niedrigeren Werten. Es findet also ein Übergang vom FL- zu NFL-Verhalten statt. Bei noch höheren Temperaturen nimmt der Widerstandsexponent einen Wert von 0,5 an, konsistent mit früheren Berichten [102].

⁵ Die Vorbereitung der Proben, in Form von Kontaktierung und Fixierung auf dem Probenhalter, wurde von mir übernommen (s. Abbildung 4-13) und die Messungen hauptsächlich von Christian Stingl und Yoshi Tokiwa durchgeführt.

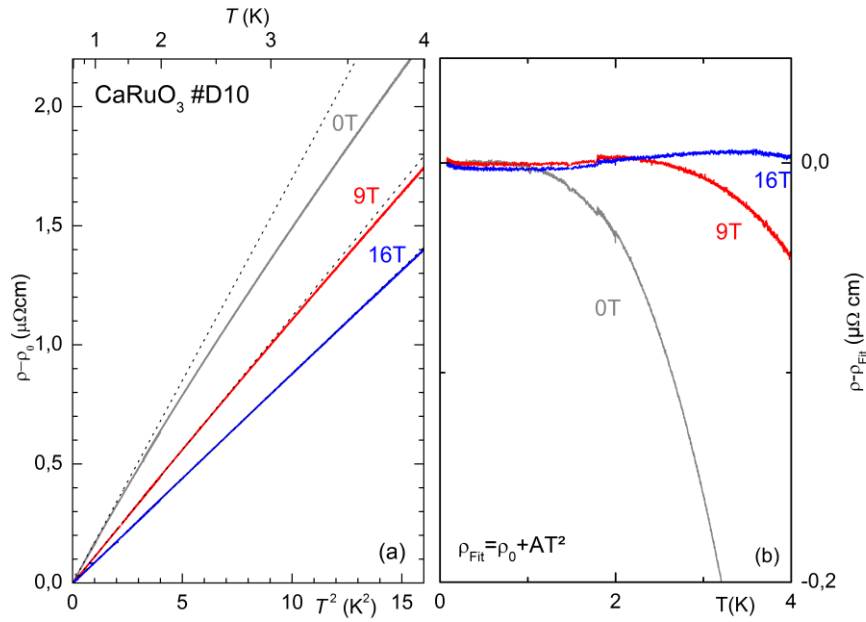


Abbildung 5-46: (a) Tieftemperaturwiderstand $\rho - \rho_0(B)$ von CaRuO_3 zwischen 4 K und 50 mK, aufgetragen über T^2 für unterschiedliche Felder. Die gepunkteten schwarzen Linien machen Fermiflüssigkeitsverhalten kenntlich. (b) Residuen des elektrischen Widerstandes aus (a) nach Abzug von $\rho_{\text{Fit}} \sim T^2$.

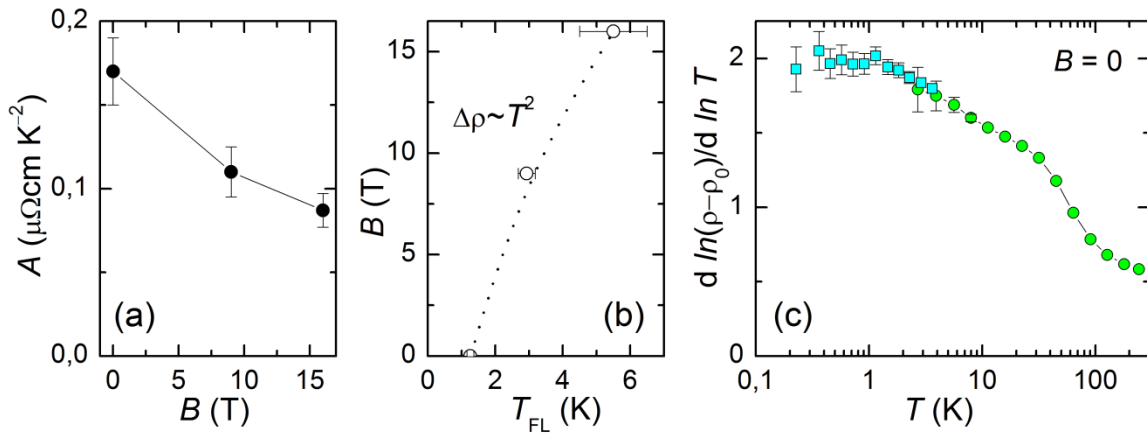


Abbildung 5-47: (a) A-Koeffizient ermittelt aus $\rho - \rho_0 = AT^2$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld. (b) Phasendiagramm, in dem NFL-Bereich bei hohen Temperaturen und FL-Bereich bei niedrigen Temperaturen getrennt sind durch eine maximale Temperatur T_{FL} , bei welcher die Messdaten aus Abbildung 5-46(a) und deren linearen Fits überlappen. (c) Temperaturabhängigkeit des Widerstandsexponenten $d \ln(\rho - \rho_0) / d \ln T = \alpha$ aufgetragen über einer logarithmischen Temperaturskala.

5.9 Shubnikov-de-Haas-Oszillationen in CaRuO_3

Notwendige Bedingungen für das Auftreten von Shubnikov-de-Haas-Oszillationen sind eine hohe Probenqualität und ausreichend niedrige Probertemperaturen. Die Streuung an Defekten und thermische Anregungen der Elektronen führen zum Ausschmieren der Elektronenenergieniveaus und dies wiederum zur Dämpfung der Oszillationen. Im Tieftemperaturmagnetowiderstand der CaRuO_3 -Dünnsfilme konnten im Folgenden Quantenoszillationen ausfindig gemacht werden. Dies ist ein Beweis für deren hohe Probenqualität. Dadurch wird die Annahme aus der vorangegangenen Arbeit [23] widerlegt, dass in CaRuO_3 keine wohldefinierten Quasiteilchen aufgrund der Nähe zum Quantenkritischen Punkt existieren. Das Fehlen der Quantenoszillationen in der Arbeit von Cao et al. ist lediglich Resultat einer unzureichenden Probenqualität, charakterisiert durch ein RRR von ~ 15 .

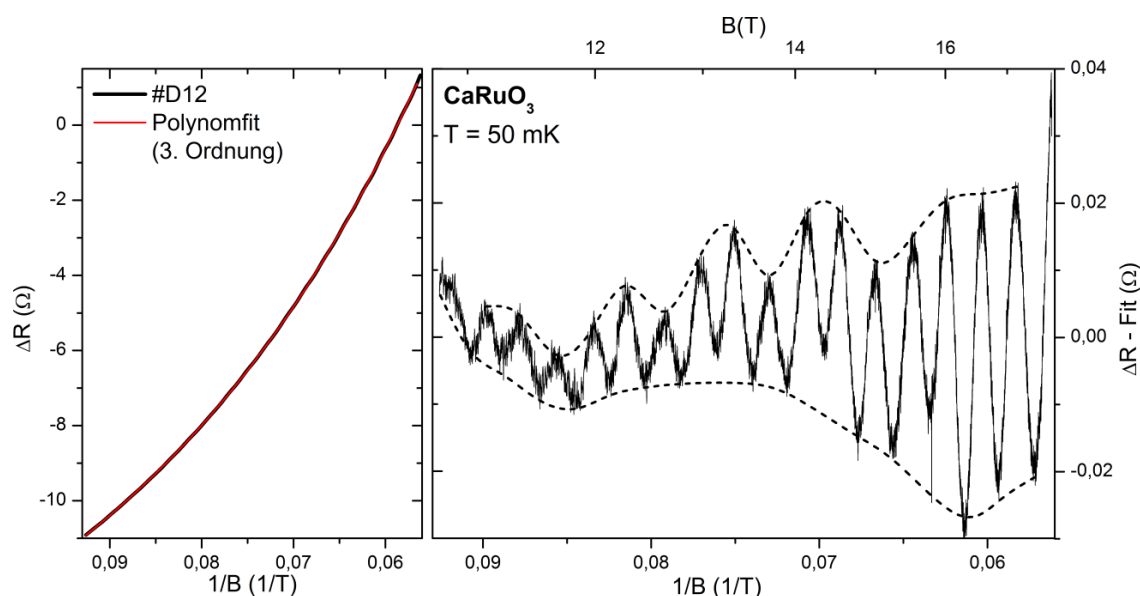


Abbildung 5-48: Magnetwiderstand der Probe #D12 bei 50 mK mit einem dazugehörigen Polynomfit welcher als Hintergrundmodellierung dient (links). Residuum des Magnetwiderstandes nach Abzug des Polynomfits 3. Ordnung. Die Einhüllenden (gestrichelte Linien) heben zwei weitere Frequenzen in ΔR -Fit hervor (rechts).

Erste Messungen des Magnetwiderstandes fanden anhand der Probe #D12 ($\text{RRR} = 52$) in einem Oxford-Entmischungskryostat statt. Unter Einsatz der optischen Kontaktlithographie, wurden Teile des Dünnsfilms durch Ionensputtern abgetragen und damit die Probenmaße auf $2 \text{ mm} \times 50 \mu\text{m} \times 78 \text{ nm}$ reduziert. Im Feldbereich von 10 T bis 18 T und in einem Temperaturbereich von 50 mK bis 650 mK waren die Oszillationen deutlich in guter Qualität erkennbar. In Abbildung 5-48 (links) ist der Magnetwiderstand der Probe #D12 bei 50 mK dargestellt. Die Auftragung über das inverse Feld $1/B$ ist sinnvoll, da sich die Oszillationen mit einer Periode ΔB^{-1} wiederholen. Vom Magnetwiderstand ist bereits ein Offset während der AC-Messung abgezogen worden, weshalb der Magnetwiderstand als ΔR bezeichnet wird. Der Abzug eines Polynoms 3. Ordnung als Hintergrundfit, sorgt für Herausstellung der Oszillationen. In dem verbleibenden Residuum $\Delta R - \text{Fit}$ (Abbildung 5-48 (rechts)) sind zunehmende Oszillationsamplituden mit ansteigendem Magnetfeld zu erkennen. Einhüllende (gestrichelte Linien) verdeutlichen die Überlagerung zweier weiterer Oszillationen mit

kleinerer Frequenz. Eine FFT-Analyse, anhand des Residuums ΔR -Fit, ermöglicht die Bestimmung der Frequenzen. Die daraus berechnete spektrale Leistungsdichte, gezeigt in Abbildung 5-49 (b), macht klar, dass das Signal tatsächlich eine Überlagerung von Oszillationen mit drei verschiedenen Frequenzen darstellt. Die Frequenzen betragen 470 T, 160 T und 40 T. Um zu ermitteln, ob eine dieser Frequenzen aus der Ungenauigkeit der Fitfunktion resultiert, wurde ein Vergleich herangezogen, indem ein Polynom 9. Ordnung als Hintergrundmodellierung fungierte (s. Abbildung 5-49). Die Anpassung des Hintergrundes durch ein Polynom 9. Ordnung, sorgt für das Verschwinden der 40T-Frequenz, deutlich sichtbar in der spektralen Leistungsdichte. Demnach wird diese Frequenz durch die Fitungenauigkeit des Polynoms 3. Ordnung produziert. Die 160 T-Frequenz bleibt weiterhin bestehen, zeigt aber zu wenige Oszillationen, um in dem gemessenen Feld- und Temperaturbereich vernünftige Auswertungen durchführen zu können. Deshalb wird diese Frequenz im Folgenden nicht weiter betrachtet.

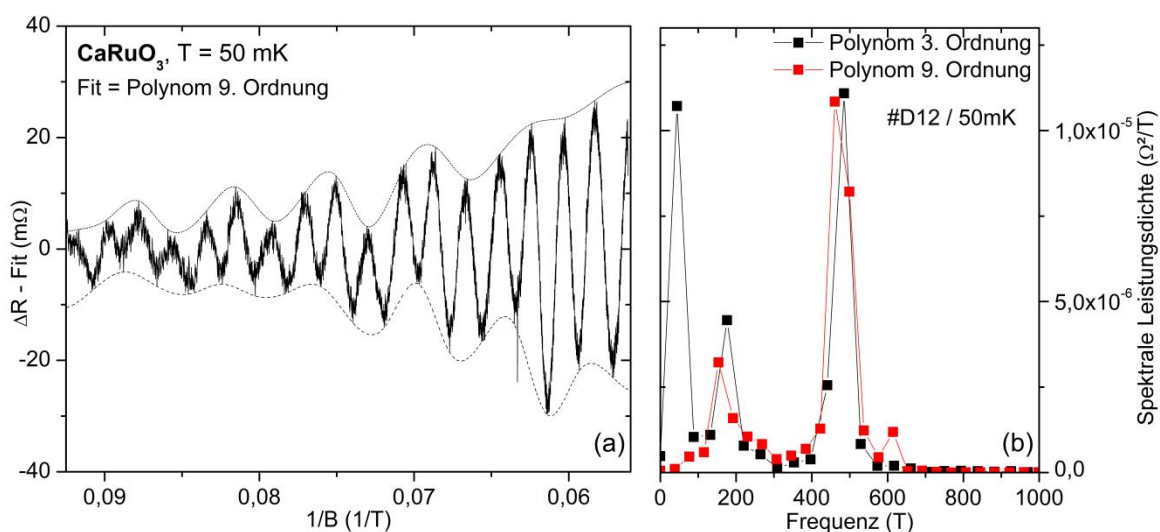


Abbildung 5-49: (a) Shubnikov-de-Haas-Oszillationen als Residuum des Magnetwiderstandes nach Abzug eines Polynomfits 9. Ordnung mit oberer und unterer Einhüllenden (gestrichelt), zur Visualisierung der Oberschwingung. (b) Spektrale Leistungsdichte berechnet über eine FFT aus dem Residuum ΔR -Fit. Als Fit-Funktion dient zum einen ein Polynom 3. Ordnung (s. Abbildung 5-48) und zum Vergleich ein Polynom 9. Ordnung.

Die Frequenz von 470 T entspricht einer Fermioberfläche von $4,5 \times 10^{14}$ 1/cm 2 und einen Betrag des Fermiwellenvektors von $1,2 \times 10^9$ m $^{-1}$. Zur weiteren Analyse der Temperaturabhängigkeit der Oszillationen mit einer Frequenz von 470T, wurde für verschiedene Temperaturen im Abstand von 50 mK und im Feldbereich von 14 T bis 16 T der Magnetwiderstand gemessen. In Abbildung 5-50 (links) ist das Residuum des Magnetwiderstandes ΔR -Fit für verschiedene Temperaturen dargestellt, nach Abzug des Polynomfits 2. Ordnung. Zur besseren Erkennbarkeit der Amplituden, wurden die Messungen vom Rauschen befreit, durch glätten mit einem FFT-Filter. Es ist klar sichtbar, dass die Schwingungsamplitude mit steigender Temperatur abnimmt, wobei dieser Sachverhalt durch die Lifshitz-Kosevich-Formel beschreibbar ist. Die Reduktion der Oszillationsamplitude findet ihre Ursache in thermisch angeregten Streuprozessen und folgt einer Funktion der Form $x/\sinh(x)$, wobei $x \sim m^*$. Die Durchführung einer Fast-Fourier-Transformation ergibt die spektrale Leistungsdichte (Abbildung 5-50 (rechts)), welche bei einer Frequenz von 470 T ein Maximum aufweist. Aus der FFT-Berechnung in

OriginPro sind ebenfalls die mittleren RMS-Amplituden⁶ der Oszillationen bestimmbar, welche in Abbildung 5-51 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt sind. Die effektive Masse m^* ergibt sich für die Probe #D12 aus dem Lifshitz-Kosevich-Fit (rote Linie) zu 5,6 Elektronenmassen.

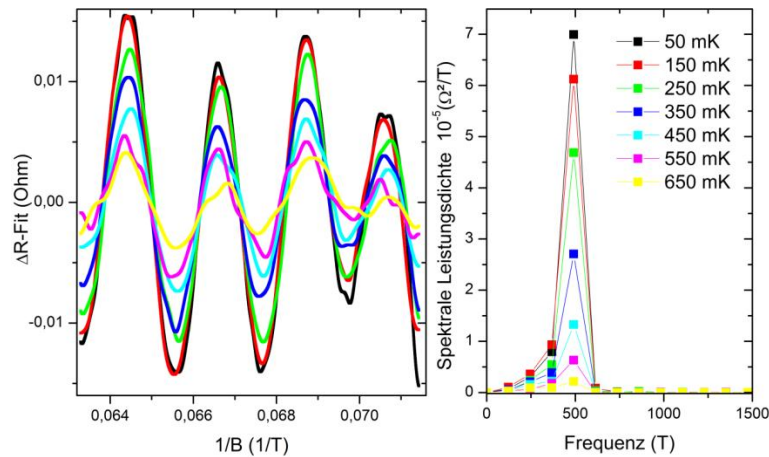


Abbildung 5-50: (links) Residuum des Magnetwiderstandes für verschiedene Temperaturen von 50 mK bis 650 mK. Der abgezogene Fit ist für alle Messungen ein Polynom 2. Ordnung. Die Messungen wurden geglättet, um die einzelnen Amplituden besser unterscheiden zu können. (rechts) Die spektrale Leistungsdichte, berechnet aus der FFT-Analyse, mit einem Maximum bei 470T. (Probe #D12)

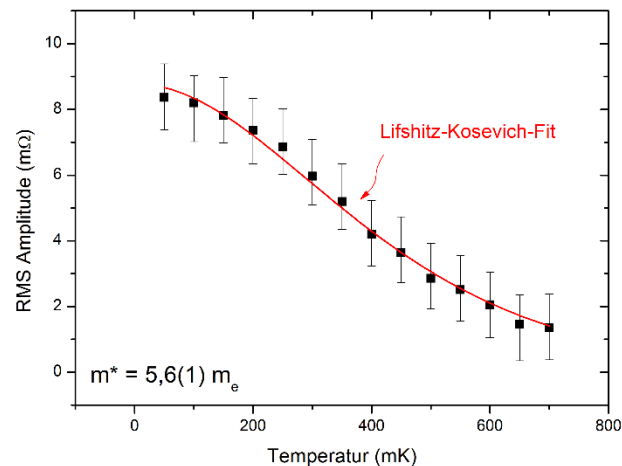


Abbildung 5-51: Lifshitz-Kosevich-Analyse des temperaturabhängigen Effektivwertes der Oszillationsamplitude zur Bestimmung der effektiven Masse (Probe #D12).

Nachdem die effektive Masse aus der Lifshitz-Kosevich-Analyse berechnet wurde, ist die Dingle-Analyse durchführbar, anhand der RMS-Amplituden, welche sich aus der in Abbildung 5-49 (a) dargestellten Messung ergeben. Nebeneinanderliegende Amplituden wurden gemittelt, um die Streuung zu reduzieren. Daraus ergibt sich für Probe #D12, der in Abbildung 5-52 dargestellte Fit mit einer Dingle-Temperatur von 0,80(4) K und einer Relaxationzeit τ von 1,52(8) ps. Die Oszillationsamplitude sinkt aufgrund der Landau-Level-

⁶ Die RMS-Amplitude ist der Effektivwert des Scheitelwertes der Oszillationsamplitude.

Verbreiterung als Ursache der Defektstreuung. Die Dingle-Analyse beschreibt einen exponentiellen Anstieg der Oszillationsamplitude in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Die zusätzliche Energielevelverbreiterung durch Defektstreuung entspricht einer Dingle-Temperatur T_D , die zur wahren Temperatur addiert werden müsste, um dieselbe Verbreiterung zu erhalten, unter Vernachlässigung der Defekte.

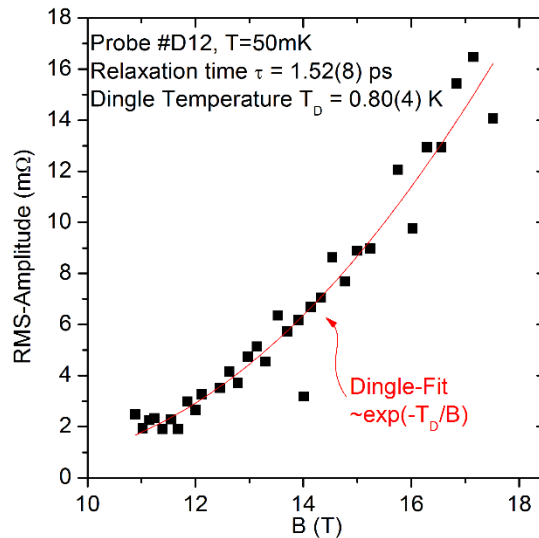


Abbildung 5-52: Dingle-Analyse der RMS-Amplituden der in Abbildung 5-49 (a) dargestellten Oszillation.

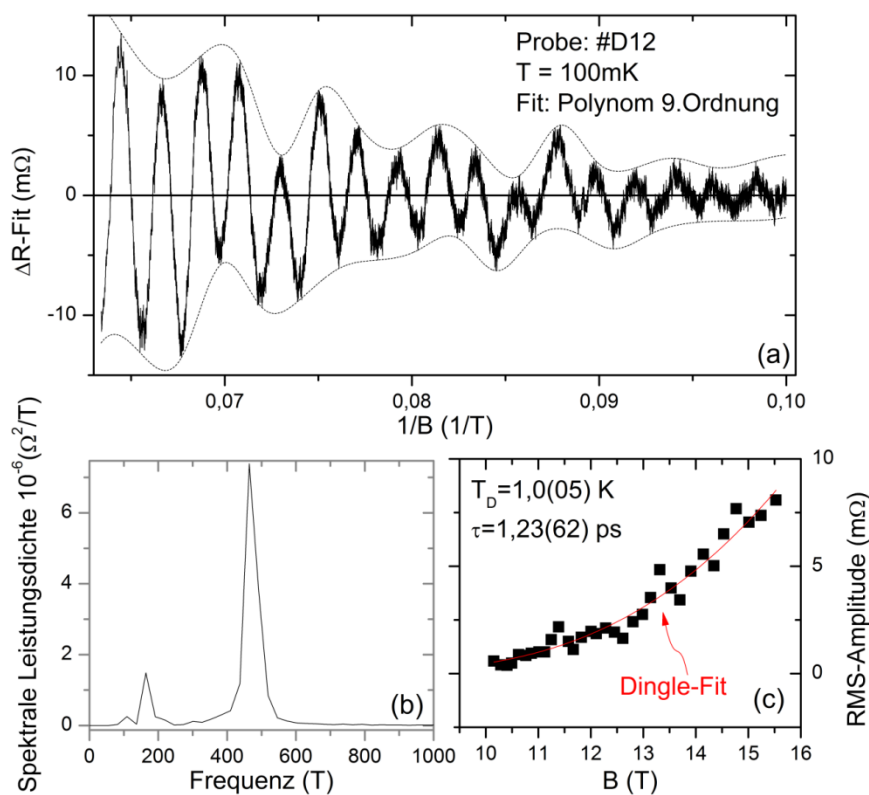


Abbildung 5-53: (a) Shubnikov-de-Haas-Oszillation gewonnen aus dem Magnetwiderstand nach Abzug eines Polynom-Fits 9. Ordnung bei 100 mK. (b) Spektrale Leistungsdichte berechnet aus der in (a) dargestellten Oszillation. Die Frequenzen bei denen ein Maximum auftritt betragen 470 T und 160 T. (c) Dingle-Analyse der RMS-Amplitude bei 100 mK

Für eine Temperatur von 100 mK steht ebenfalls eine Messung über einen größeren Feldbereich zur Verfügung, was eine Dingle-Analyse möglich macht. In Abbildung 5-53 sind die Oszillationen nach Abzug eines Polynomfits 9. Ordnung zu sehen. Die daraus resultierende spektrale Leistungsdichte, gewonnen aus einer FFT, zeigt zwei Oszillationsfrequenzen bei 160 T und 470 T, wie das auch schon bei der 50 mK-Messung der Fall war. Der Dingle-Fit der feldabhängigen RMS-Amplitude ergibt eine Dingle-Temperatur von $T_D=1,0(05)$ K und eine Relaxationszeit von $\tau=1,23$ ps. Aufgrund der thermischen Anregungen steigt die Streuwahrscheinlichkeit, wodurch sich die Verringerung der Relaxationszeit τ , von 1,5 ps bei 50 mK auf 1,2 ps bei 100 mK, erklären lässt. Die Fermigeschwindigkeit v_F , welche zur Oszillationsfrequenz von 470 T gehört, beträgt 25000 m/s. Daraus ergibt sich für 50 mK eine mittlere freie Weglänge $\lambda = 38$ nm und für 100 mK eine mittlere freie Weglänge von $\lambda = 31$ nm.

Nachdem die ersten Daten aus den Quantenoszillationen durch Messungen im Mischkühler (MK) erhalten worden sind, war es möglich weitere Messungen zu höheren Feldern bis zu 35 T im High Magnetic Field Laboratory in Grenoble anzufertigen⁷. Es bestand die Hoffnung, durch die höheren Magnetfelder, weitere höhere Frequenzen in den Daten sichtbar zu machen. Die Proben #D12 (RRR = 52) und #D41 (RRR = 57) kamen dabei zum Einsatz. Schichtdicke und RRR der beiden Proben sind ähnlich groß. Die Stegbreite der Probe #D41 beträgt, nach der Strukturierung durch die Kontaktlithographie, 100 μm , welche damit einen Faktor 2 größer ist als die der Probe #D12.

Abbildung 5-54 (a) zeigt die Quantenoszillationen der Probe #D12 in Abhängigkeit vom inversen Feld für Temperaturen von 50 mK bis 1200 mK. Die Oszillationen nehmen mit sinkendem Feld und steigender Temperatur ab. Die spektrale Leistungsdichte (s. Abbildung 5-54 (b)) offenbart eine Frequenz bei 470 T. Andere Frequenzen sind nicht zu finden. Für die Berechnung der RMS-Amplitude, zur Anfertigung der Lifschitz-Kosevich-Analyse (LK-Analyse), wurden die ersten drei Schwingungen im Hochfeldbereich verwendet. Das harmonische Mittel des Feldes beträgt 29,72 T. Aus der Analyse ergibt sich eine effektive Masse von 4,4(4) m_e (s. Abbildung 5-54), welches um 20 % von dem Ergebnis 5,6(1) m_e aus den Mischkühlerdaten abweicht. Um weiter vergleichen zu können, wurden zusätzlich die Grenoble-Daten der Probe #D41 ausgewertet. Hierfür war die Wahl eines kleineren Feldbereichs, im Vergleich zur Probe #D12, zur Bestimmung der spektralen Leistungsdichte und der RMS-Amplitude, nötig. Grund ist die Unterteilung der Messung in mehrere Feldintervalle, zwischen denen kleine Unterbrechungen enthalten waren. Ein vernünftiger Abzug eines Polynomfits gestaltete sich zu schwierig mit diesen Unterbrechungen im Datensatz. Die einfachste Lösung war, sich auf ein Feldintervall für die LK-Analyse zu beschränken. Abbildung 5-55 zeigt die Oszillationen der Probe #D41 (a) mit spektraler Leistungsdichte (b) und RMS-Amplitude mit entsprechendem LK-Fit (c). Die Oszillationsfrequenz beträgt 470 T und die effektive Masse 4,8(4) m_e . Die Oszillationsfrequenz von 470 T stimmt für alle bisherigen Messungen überein. Die effektive Masse weicht aber ebenfalls mit einer Differenz von 0,8 m_e von der MK-Messung ab. Die Grenoble-Datensätze der Probe #D12 und der Probe #D41 ergeben im Rahmen des Fehlers qualitativ dasselbe Ergebnis. In Kapitel 6.8 wird herausgestellt, dass der Unterschied zwischen den MK-Messungen und den Grenoble- Daten, durch Aufheizeffekte in den Hochfeldmessungen zustande kommt.

⁷ Die Messungen sind durch Yoshifumi Tokiwa und Sebastian Esser angefertigt worden.

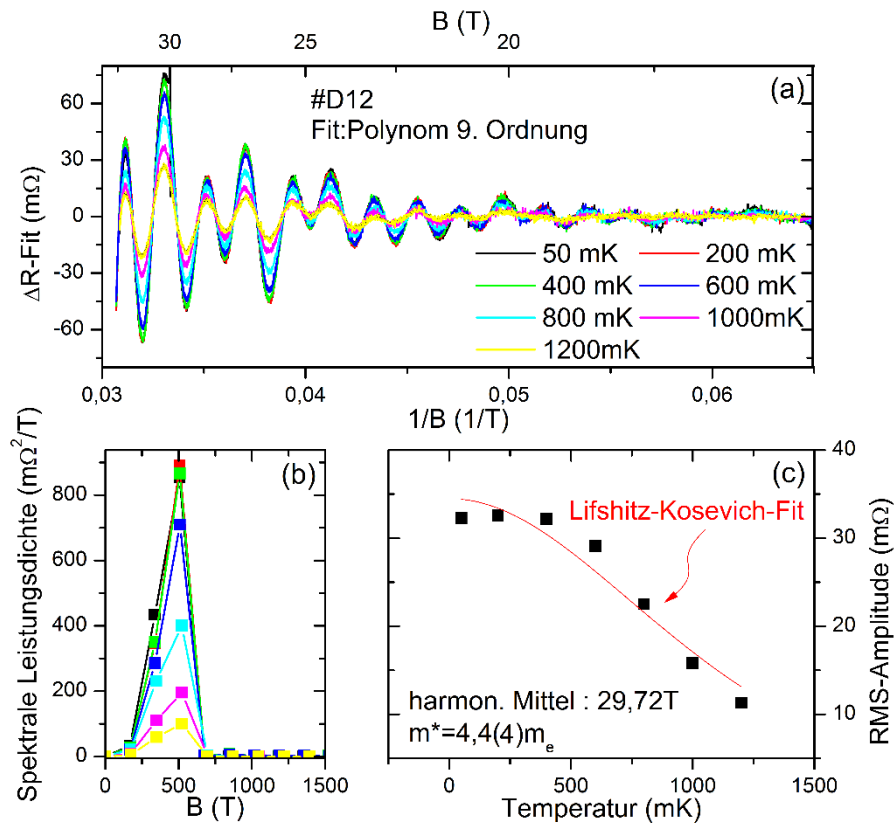


Abbildung 5-54: (a) Shubnikov-de-Haas-Oszillationen bis 32 T als Residuum des Magnetwiderstandes nach Abzug eines Polynomfits 9. Ordnung. (b) Spektrale Leistungsdichte berechnet über eine FFT aus dem Residuum $\Delta R\text{-Fit}$. (c) Lifshitz-Kosevich-Analyse des temperaturabhängigen Effektivwertes der Oszillationsamplitude zur Bestimmung der effektiven Masse (Grenoble/ Probe #D12)

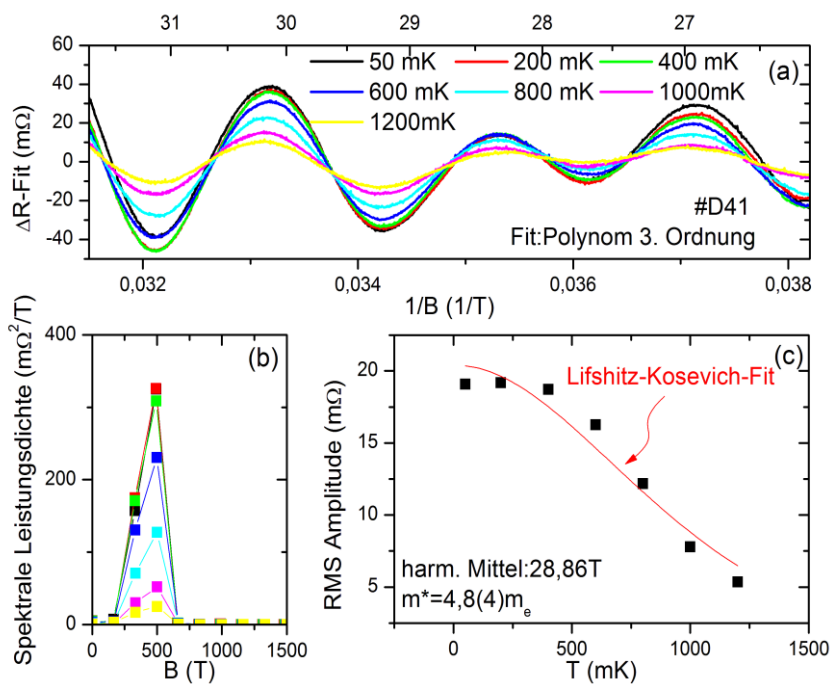


Abbildung 5-55: (a) Shubnikov-de-Haas-Oszillationen bis 32 T als Residuum des Magnetwiderstandes nach Abzug eines Polynomfits 3. Ordnung. (b) Spektrale Leistungsdichte berechnet über eine FFT aus dem Residuum $\Delta R\text{-Fit}$. (c) Lifshitz-Kosevich-Analyse des temperaturabhängigen Effektivwertes der Oszillationsamplitude zur Bestimmung der effektiven Masse (Grenoble/ Probe #D41)

In Grenoble wurden auch winkelabhängige Messungen der Oszillationen durchgeführt. Da die Temperaturen fehlerbehaftet sind, macht es keinen Sinn weitere Lifshitz-Kosevich- oder Dingle-Analysen durchzuführen. Aber die Frequenzen der einzelnen Messungen sind nicht betroffen, da diese temperaturunabhängig sind. Das führt uns zur Abbildung 5-56. Darin ist zunächst das B-Feld parallel zur [110]-Achse ausgerichtet und unter schrittweiser Verkipfung des Feldes in [001]-Richtung wird der Magnetwiderstand erfasst. Dabei reduziert sich das SdH-Signal bis es schließlich für Winkel um die 40° verschwindet. Grund hierfür ist, dass die Zyklotron-Orbits bei diesen Winkeln, durch das Berühren der Dünnschichtkanten, unterbrochen werden (Schichtdicke beträgt ca. 80 nm). Beobachtbar sind die Frequenzen zweier verschiedener Orbits. Die aus den vorangegangenen Darstellungen bekannte Frequenz von 470 T (Feld parallel [110]-Richtung) steigt kontinuierlich bis zu 590 T mit zunehmender Verkipfung des Magnetfeldes in die [001]-Richtung. Bei einem Winkel von 28° taucht eine zweite kleinere Frequenz auf, welche 450 T beträgt und ein Maximum bis 40° durchlaufen hat. Da die Anzahl der gemessenen Oszillationen limitiert ist, ist die Genauigkeit der erhaltenen Frequenzen auf ± 20 T begrenzt. Des Weiteren wurden von Jernej Mravlje Bandstrukturberechnungen für CaRuO_3 durchgeführt, um Vergleichsmöglichkeiten mit den experimentellen Ergebnissen zu schaffen [80]. Das geschah über die Dichte-Funktional-Theorie innerhalb einer Lokalen-Dichte-Annäherung (LDA - local density approximation). Es haben sich viele Teile der Fermioberfläche ergeben, welche Frequenzbereiche zwischen 0,1 kT und 1 kT abdecken. Es treten aber auch einzelne Orbits auf, mit Frequenzen bis zu 10 kT. In Abbildung 5-56 (rechts) sind Teile der Fermioberfläche gezeigt. Einige der extremalen Bahnen sind für verschiedenen Richtungen des Magnetfeldes durch Schläuche hervorgehoben. Die einzelnen Teile der Fermioberfläche werden durch griechische Buchstaben bezeichnet. Mit Fortschreiten des griechischen Alphabets nimmt das eingeschlossene Volumen der Teile der Fermioberfläche zu. Einige Teile der Fermioberfläche schließen andere kleinere Teile der Fermioberfläche vollständig ein. In so einem Fall werden die Buchstaben zusätzlich durch Zahlen indiziert. Z.B. bezeichnet β_1 den innersten kleinsten Teil welcher von β_2, β_3 bis hin zum äußersten Teil β_4 , umschlossen wird. Im Vergleich mit der LDA-Bandstruktur können die zwei experimentell beobachtbaren Frequenzen den extremalen Bahnen δ_2 und β_3 der Fermioberfläche zugeordnet werden. Es handelt sich bei beiden Bahnen um Elektronenbahnen, welche in Abbildung 5-56 (rechts) farblich markiert sind. Andere Orbits, welche im Rahmen des Fehlers hätten ebenfalls den gemessenen Frequenzen zugeordnet werden können, wurden aufgrund einer abweichenden Winkelabhängigkeit ausgeschlossen. Weitere Details zu den Bandstrukturberechnungen von Jernej Mravlje sind in Quelle [80] zu finden. Dort ist auch die vollständige Fermifläche von CaRuO_3 abgebildet.

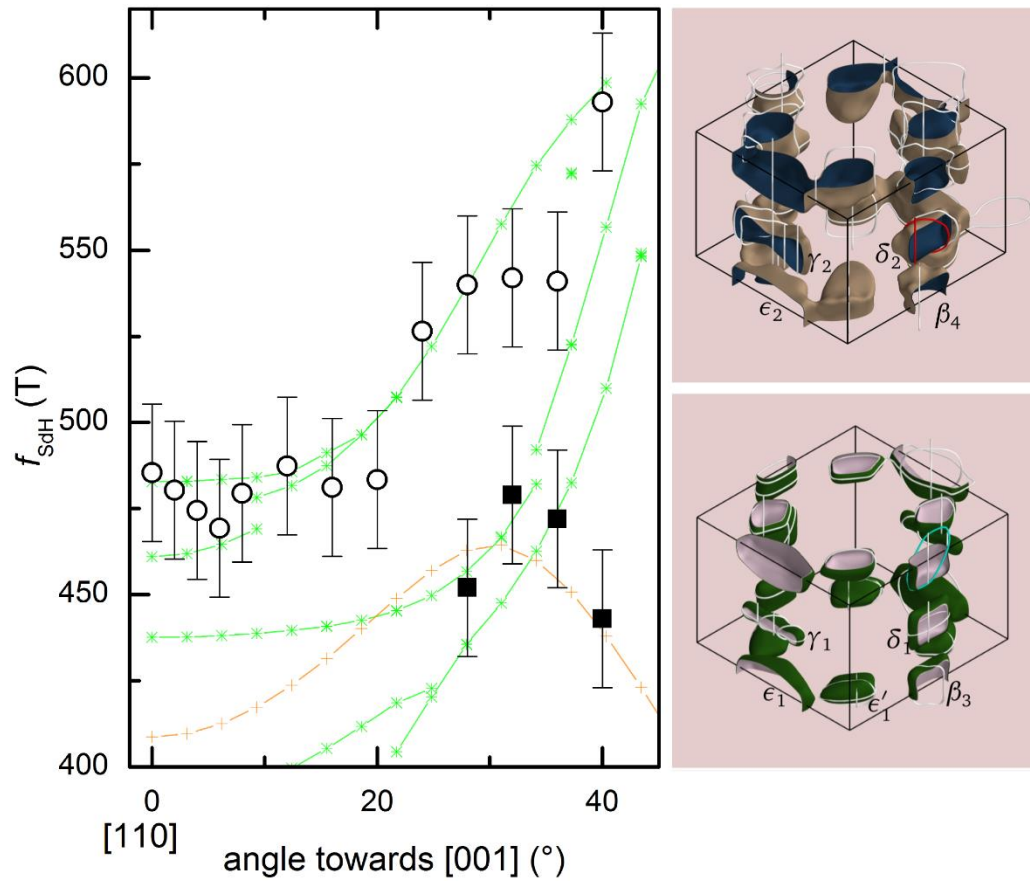


Abbildung 5-56: Winkelabhängigkeit der Oszillationsfrequenz zwischen 25 T und 33 T. Das Feld wird aus der [110]-Richtung in die [001]-Richtung geneigt. Geschlossene Quadrate kennzeichnen eine zusätzliche Frequenz im geneigten Feld. Die farbigen Linien stellen Vorhersagen aus der LDA-Simulation [80] (local density approximation) dar. (links) Teile der Fermifläche als Resultat der LDA-Simulation. Die extreme Bahn δ_2 (rot markiert) ist dem experimentell beobachteten Orbit zugeordnet, welcher durch die offenen Kreise dargestellt ist. Der experimentell beobachtbare Orbit β_3 im verkippten Magnetfeld ist cyan gekennzeichnet und entspricht den geschlossenen Quadraten. (rechts)

6 Diskussion

6.1 Erste Optimierung im MAD-Prozess

Zunächst sollen die in Kapitel 5.1 beschriebenen Inhomogenitäten, der anfänglich hergestellten SrRuO_3 -Proben, diskutiert werden. Die Frage hierbei ist, wie kommt es zu so einem extremen Wachstum, bei dem unterschiedliche Wachstumsmoden nebeneinander auftreten können. Dabei fällt zunächst auf, dass nach Anheben der Heizertemperatur auf $>1000\text{ °C}$ sowie der Düsenhöhe $>12\text{ cm}$, die raueren Bereiche immer kleinere Flächen einnehmen und kreisförmig erscheinen (s. Abbildung 5-3 und Abbildung 6-1). Dies gibt Anlass zur Annahme, dass diese Bereiche durch Aerosoltröpfchen verursacht werden. Ist nicht genug Heizleistung vorhanden, um alle Aerosoltröpfchen in die Gasphase zu überführen, können diese sehr nah an die Substratoberfläche gelangen und die Depositionsrates lokal erhöhen. Eine erhöhte Depositionsrates hat eine eingeschränkte Diffusion der Admoleküle zur Folge und somit das Wachstum vieler kleiner körnchenartiger Inseln. Dies scheint bei niedrigen Temperaturen im so hohen Ausmaß der Fall zu sein, dass die Proben vollständig von diesen raueren Bereichen durchzogen sind (s. Abbildung 5-3 (links)).

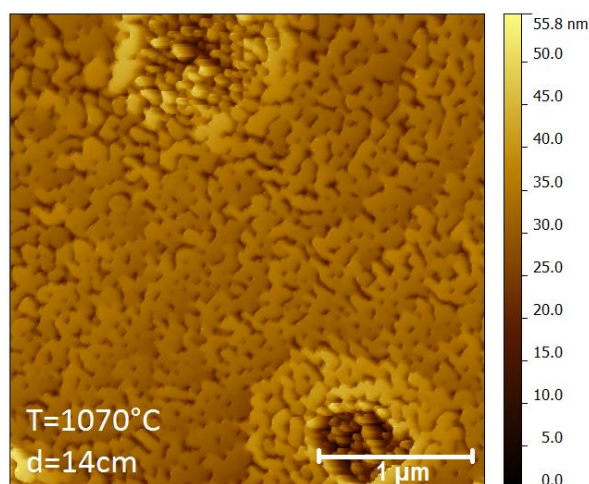


Abbildung 6-1: RTM-Aufnahme, mit kreisförmigen rauen Strukturen, einer SrRuO_3 -Probe nach Temperaturerhöhung und Anheben des Düsenabstands d (#B7).

Weiterhin ist zu diskutieren, wieso die Depositionstemperatur um fast 200 °C für $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$, im Vergleich zu früheren Versuchen (vgl. [76]), erhöht werden musste, um gleiche Probenqualität zu erreichen. Dabei spielt die neue Düse eine entscheidende Rolle. Da sie von der Werkstatt des 1. Physikalischen Instituts hergestellt und nicht auf kommerziellem Wege beschafft wurde, kann es natürlich zu kleineren Abweichungen im Vergleich zum Vorgängermodell kommen. Nach dem zusammensetzen aller Einzelteile, kann etwa der Druckluftspalt größer sein als beim Vorgängermodell. Das sorgt für eine Verkleinerung des Öffnungswinkels des kegelförmig austretenden Aerosols. Ist dadurch die Tröpfchendichte, welche beim Substrat ankommt, extrem erhöht, wird auch

entsprechend mehr Heizleistung benötigt, um eine homogene Gasphase zu erzeugen. Ein Hinweis darauf ist die erhöhte Wachstumsgeschwindigkeit der neuen MAD-Anlage, welche 2,4-3,3 nm/sec beträgt, bei einer Depositionsrate von 2,0(1) ml/min (s. Tabelle 5-1). Die Depositionsrate für ältere Proben war mit 1,8 ml/min ähnlich groß, wobei Wachstumsgeschwindigkeiten von 1,0 – 1,8 nm/sec erreicht worden sind. (Vgl. Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2 in Kapitel 5.2). Zusätzlich sorgt das kleinere Kammervolumen für verstärkte Reflexionen der Luftströmungen, welche zur weiteren Abkühlung des Heizers führen können.

Es bleibt noch zu erwähnen, dass sich ebenfalls das Verhältnis κ_{Sr} zwischen $Sr(acac)_2$ und $Ru(acac)_3$ von 1,4 auf 1,2, zur Produktion qualitativ hochwertiger Proben, reduziert hat. Die Proben #N9 bis #B7, bei denen ein Verhältnis von 1,4 benutzt worden ist, weisen ein geringes RRR von 2-4,7 auf. Probe #B10 mit $\kappa_{Sr} = 1,2$ besitzt ein RRR=31, ähnlich wie die alte Probe #T449 mit RRR=29 aber einem Verhältnis $\kappa_{Sr} = 1,4$. Zu Beginn der Tests haben wir neues $Sr(acac)_2$ bei der Firma Sigma Aldrich bestellt. Bekannt ist, dass es auch Wasser enthält und mit der Zeit immer mehr Wasser einlagert. Das früher verwendete $Sr(acac)_2$ wurde im Exikator gelagert, was nicht ausreichend Schutz bietet, da ein Exikator immer wieder vollständig belüftet werden muss, um Teile daraus zu entnehmen. Alle Materialien darin leiden in diesem Moment unter dem Einfluss der Atmosphäre. Daraufhin begannen wir die neu geordneten Materialien in einer Handschuhbox aufzubewahren, wodurch $Sr(acac)_2$ kein zusätzliches Wasser mehr einlagern konnte. Das Verhältnis $Sr(acac)_2:Ru(acac)_3$ ist folglich von 1,4 auf 1,2 gesunken. Die Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis zwischen Sr und Ru entstehen also durch Wasser. Das Verhältnis zwischen $Ca(acac)_2:Ru(acac)_3$, bei der Herstellung von $CaRuO_3$, hat sich nicht verändert. Es beträgt wie zuvor eins. Das lässt vermuten, dass $Ca(acac)_2$ und $Ru(acac)_3$ sehr viel langsamer Wasser einlagern als $Sr(acac)_2$.

6.2 Einfluss der Gitterfehlpassung auf Textur und Qualität dünner $CaRuO_3$ - und $SrRuO_3$ -Filme

Als nächstes sollen Qualitätsunterschiede der $CaRuO_3$ - und $SrRuO_3$ -Schichten, unter Verwendung von $NdGaO_3$ und $SrTiO_3$, diskutiert werden.

Es hat sich gezeigt das $NdGaO_3$ ein äußerst geeignetes Substrat ist, um $CaRuO_3$ herzustellen (s. Kapitel 5.4). Glatte Oberflächen, eine sehr gute Leitfähigkeit und eine einkristalline Mikrostruktur der Proben sprechen für deren Qualität (Probe #D1 mit RRR=34, Abbildung 5-11). Ein Vergleich, mit Schichten gewachsen auf $SrTiO_3$, ergibt eine enorme Qualitätssteigerung (Vgl. mit Proben #T434 und #T555 aus Quelle [14] und Tabelle 5-2). Unter der Verwendung von $SrTiO_3$, konnten lediglich RRR-Werte von 16 erreicht werden, welche sich auf $NdGaO_3$ verdoppelt haben. Der Grund dafür ist die Gitterfehlpassung. Zwischen $CaRuO_3$ und $SrTiO_3$ beträgt sie -1,8 %, während sie für $NdGaO_3$ nur einen Wert von -0,5 % annimmt. Während des Wachstums bildet eine Schicht Versetzungen aus, um Verspannungen zu reduzieren. Eine kleinere Gitterfehlpassung führt zu weniger Defekten, aufgrund geringerer Verspannungen auf die der Film reagieren muss. Diese Aussage bestätigt sich auch für das Wachstum von $SrRuO_3$ -Dünnschichten auf $NdGaO_3$ und $SrTiO_3$ (s. Kapitel 5.3). Für die Kombination $SrRuO_3/SrTiO_3$ beträgt die

Gitterfehlpassung 0,6 % und für die Kombination $\text{SrRuO}_3/\text{NdGaO}_3$ beträgt sie 2,3 %. Mit NdGaO_3 konnte nur noch ein halb so hohes Restwiderstandsverhältnis erreicht werden ($\text{RRR} \sim 15$, Probe #B14, Abbildung 5-7), wie unter der Verwendung von SrTiO_3 -Substraten ($\text{RRR} = 31$, Probe #B10, Abbildung 5-4). Eine größere Gitterfehlpassung hat auch hier starke Qualitätseinbußen zur Folge. Bemerkenswert kann, dass die Qualität von $\text{SrRuO}_3/\text{NdGaO}_3$ in etwa der Qualität von $\text{CaRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ entspricht. Für beide Kombinationen wird ein Restwiderstandsverhältnis von ca. 15 erhalten, bei einer Gitterfehlpassung von ca. 2 %. Und auch die Oberfläche setzt sich in beiden Fällen aus vielen rechteckigen Inseln zusammen, mit Durchmessern von mehreren 100 nm (Vgl. Abbildung 5-7 und Quelle [76]). Das bedeutet, beide Systeme stehen unter der Wirkung etwa gleichgroßer Verspannungen, induziert durch das Substrat, woraus am Ende ein gleicher Qualitätsverlust resultiert. Unwichtig scheint dabei zu sein, dass die Gitterfehlpassung für CaRuO_3 ein negatives Vorzeichen hat im Vergleich zu SrRuO_3 . Die Richtung der Verzerrung spielt also keine Rolle in Bezug auf das RRR.

Interessant ist, dass die CaRuO_3 -Dünnschichten mit einer hohen Gitterfehlpassung von ca. 2 % eine Domänenstruktur ausbilden (Probe #T555, s. Abbildung 5-8). Dieses Phänomen konnte in TEM-Aufnahmen aufgefunden werden. Es entstehen um 90° relativ zueinander gedrehte Körner. Das führt, neben der dominierenden (110)-Orientierung senkrecht zur Filmebene, auch zur (001)-Orientierung einzelner Körner. Da in den Röntgenspektren nur die [110]-Richtung sichtbar war, ist anzunehmen, dass die Körner der (001)-Orientierung nur einen geringen Anteil des gesamten Films ausmachen. Für SrRuO_3 ist diese Gegebenheit für hohe Gitterfehlpassungen nicht näher durch TEM-Aufnahmen untersucht worden. Liegt eine kleine Gitterfehlpassung von ca. 0,5 % vor, ist keine Domänenstruktur in den TEM-Aufnahmen der CaRuO_3 - und auch SrRuO_3 -Proben auffindbar. Das impliziert die Möglichkeit einer von der Gitterfehlpassung abhängigen Ausbildung der Domänenstruktur. Natürlich ist es möglich, dass kleine Anteile einer Domänenstruktur unentdeckt geblieben sind, da die untersuchten TEM-Lamellen aus einem Probenbereich von ca. $12 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ entstehen. Der hohe $\text{RRR} > 30$, bei Filmen mit kleiner Gitterfehlpassung, deutet eher auf ein Fehlen von Domänen hin. Zhang et al. [103] haben für $\text{CaRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ eine Abhängigkeit der Domänenstruktur und der Wachstumsmodi von der Terminierung der Substratoberfläche festgestellt. Eine TiO_2 -Terminierung führte dabei zur Ausbildung zweier Domänenorientierungen und einer, wenige nm dicken, Zwischenschicht mit kubischer Struktur. Insgesamt bildete sich eine glatte Oberfläche aus. Drei Domänenorientierungen und eine stark ausgeprägte Inselwachstumsmodi waren hingegen für eine SrO -Terminierung zu finden [103]. Unsere SrTiO_3 -Substrate sind kommerziell hergestellt und auf der Oberfläche poliert. Beide Terminierungen, SrO und TiO_2 , sind vermutlich zufällig verteilt. Eine Veränderung der Terminierung, aufgrund des MAD-Aufheizprozesses an Luft, ist nicht zu erwarten. Solche Änderungen sind für lange Temperungsprozesse ab 2 h bei 1100°C bekannt [104], [105], während unsere Substrate bei ähnlich hohen Temperaturen nur wenige Minuten bis zur Deposition verbleiben. Dieser Aspekt sollte in Zukunft mehr Beachtung finden, um vielleicht auch hiermit weitere Qualitätssteigerungen erreichen zu können. Eine Änderung der Wachstumsmodi wie in Zhang et al., aufgrund einer zufälligen Verteilung der TiO_2 - und SrO -Terminierung, ist in unseren RTM-Aufnahmen auf einer μm -Skala nicht zum Vorschein gekommen und auch eine kubische Zwischenschicht in TEM-Untersuchungen ist nicht aufgetreten. Konträr zu unseren Ergebnissen ist die Ausbildung einer Domänenstruktur für $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$, also bei kleiner Gitterfehlpassung von ca. 0,6 %

bekannt [106]. Da diese Filme mit MBE und PLA hergestellt worden sind, gibt das Anlass zur Vermutung, dass auch Details der Herstellungsmethode und gewählte Herstellungsparameter eine Rolle spielen.

6.3 Einfluss vicinaler Substrate auf Textur und Qualität dünner CaRuO_3 - und SrRuO_3 -Filme

Die Verwendung eines vicinalen NdGaO_3 -Substrats (Verkipfungswinkel 3°) hat für CaRuO_3 eine weitere Qualitätssteigerung ergeben, im Vergleich zu nicht-vicinalen NdGaO_3 -Substraten. Der RRR-Wert von knapp 35 ist auf ca. 55 angestiegen, welches einer Zunahme von 57 % entspricht (Vgl. Proben #D1 und #D10). Erreicht wird das durch ein gerichteteres Wachstum, aufgrund der Stufen des Substrats. Das bedeutet, dass die Stufenkanten des Substrats bevorzugt als Anlagerungsstellen für Adatome infrage kommen. Des Weiteren diffundieren die Adatome leicht die Stufen herab aber nur schwer, unter Aufwendung von Energie, wieder hinauf. SrRuO_3 auf vicinalem SrTiO_3 (Verkipfungswinkel 3°) zeigt lediglich eine Qualitätszunahme, bezogen auf das RRR, von 19% (Vgl. Probe #B10 und #JA1). Der RRR-Wert der verkippten Probe #JA1 ist 33 % kleiner als der für das verkippte CaRuO_3 (Probe #D10).

Makenzie et al. war es möglich SrRuO_3 -Proben mit RRR-Werten von 60, unter einer Verkipfung von 2° , herzustellen⁸ [21]. Das macht deutlich, dass weitere Optimierungen der MAD-Herstellungsparameter für die SrRuO_3 -Filme auf vicinalen Substraten stattfinden müssen. Ein Vergleich der RTM-Aufnahmen in Abbildung 5-6 und Abbildung 5-12 zeigt deutliches Stufenwachstum (step-bunching), aber auch, dass der CaRuO_3 -Film in lateraler Richtung, entlang der Stufen, viel besser zusammen gewachsen ist als der SrRuO_3 -Film. SrRuO_3 weist keilförmige Stufen auf. Sanchez et al. zeigen auf, dass die Stufenwachstumsmode mit der Ausbildung kleiner keilförmiger Inseln beginnt, woraus sich mit zunehmender Schichtdicke, durch laterale Koaleszenz, parallele Stufen entwickeln [81]. Abbildung 5-19 zeigt ein dazu passendes Verhalten für CaRuO_3 auf vicinalem NdGaO_3 . Ausgehend von einer granularen Oberfläche, bei sehr dünnen Schichten, nimmt die Stufengröße mit vorschreitender Schichtdicke zu. Das führt zur Annahme, dass die laterale Koaleszenz in unseren verkippten SrRuO_3 -Schichten stark reduziert ist und dieser Sachverhalt zu Qualitätseinbußen führt. Die Wahl eines kleineren Miscut-Winkels (daraus folgen größere Stufen auf der Substratoberfläche) könnte die Oberflächendiffusion in lateraler Richtung vergrößern. Dies hätte flachere Stufen des wachsenden Dünnsfilms und eine besser verbundene Filmfläche zur Folge. Mehrere Arbeiten zeigen, dass Filme unter kleineren miscut-Winkeln tatsächlich flachere Stufen ausbilden [81], [107]. Dabei darf allerdings nicht vergessen werden, dass die Depositionsgeschwindigkeit ebenfalls von größter Wichtigkeit ist und die exakten Parameter für unterschiedliche Materialsysteme und Herstellungsmethoden am besten experimentell zu erproben sind [82], [108].

Anhand von CaRuO_3 auf vicinalem NdGaO_3 , wurde auch die Abhängigkeit der Gitterkonstante außerhalb der Ebene von der Schichtdicke untersucht (s. Abbildung 5-23). Die Gegebenheit, dass die Gitterkonstante der dickeren CaRuO_3 -Schichten dem Bulkwert

⁸ Diese Schichten wurden mit einer Elektronenstrahl-PVD-Technik hergestellt

in Wissinger et al. [78] entspricht, verleitet zur Annahme, dass die Dünnschichten Bulkeigenschaften ab Schichtdicken von mehr als 30 nm annehmen. Das steht vielen anderen Quellen entgegen [91], [92], [93], deren Angaben eine 0,4 % größere Gitterkonstante offenbaren. In $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ (Schichtdicke 100 nm) ist neben einer Veränderung der Gitterkonstante auch eine Verschiebung der kritischen Curie-Temperatur T_C , induziert durch Verspannungen, bekannt [109]. Unsere SrRuO_3 -Dünnschichten auf vicinalem und nicht-vicinalem SrTiO_3 weisen ein T_C von 150 K auf (s. Abbildung 5-26, Probe #T449 mit 68 nm Dicke) und Abbildung 5-6 (Probe #JA1 mit 104 nm Dicke). Bulkproben zeigen ein T_C von ca. 165 K [15]. Daraus kann gefolgert werden, dass unsere dickeren SrRuO_3 -Schichten tatsächlich verspannt sind, aber kein Einfluss der Vicinalität auf diesen Sachverhalt vorliegt. Da die Größe der Gitterfehlpasungen zwischen $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ und $\text{CaRuO}_3/\text{NdGaO}_3$ vergleichbar sind, liegt der Schluss nahe, dass auch die dickeren CaRuO_3 -Schichten verzerrt sind, aber sich mit zunehmender Schichtdicke ein Gleichgewichtszustand der Einheitszellengröße einstellt. Die CaRuO_3 -Dünnschichten großer Schichtdicke sind folglich teilweise relaxiert und die dünnsten Schichten vollständig verspannt.

6.4 Die nominelle Ca-Konzentration x

In der gesamten Arbeit sind nominelle Ca-Konzentrationen x angegeben, deshalb ist es wichtig Art und Größe möglicher Dotierungsfehler zu diskutieren. Abweichungen zwischen realer und nomineller Ca-Konzentration, können z.B. durch Wassereinschlüsse der Precursoren entstehen. Das ist ein Prozess der über lange Zeiträume von statten geht, aber durch die Lagerung in einer Handschuhbox unter Argon-Atmosphäre weitestgehend unterdrückt wird.

Die Lösung, welche im MAD-Prozess auf das Substrat gesprüht wird, besteht aus dem Lösungsmittel Dimethylformamid und verschiedenen Precursoren. In der Arbeit wurden zwei verschiedene Methoden zur Lösungsherstellung verwendet. Das kann unterschiedlich Abweichungen unbekannter Größe produzieren. Die hier am häufigsten verwendete Methode ist, dass zuerst alle Precursoren abgewogen und danach mit dem Lösungsmittel DMF vermischt werden. Die Waage hat eine Genauigkeit von 0,1 mg. Die Schwierigkeit ist, kleine Mengen $< 10\text{mg}$ genau abzuwiegen. Die Precursoren kleben häufig stark am Tiegel oder Spatel und auch elektrostatische Aufladungen der Umgebung sind hinderlich. Eine Verdopplung der Lösungsmenge reduziert den Fehler, führt aber zur Verschwendung der Precursoren. Die zweite Möglichkeit ist eine Lösung für SrRuO_3 und eine für CaRuO_3 herzustellen und diese anteilig mit einer Pipette zu mischen. Die Genauigkeit der Pipetten ist allerdings nach unten begrenzt und erschwert ebenfalls eine Dotierung kleiner Konzentrationen.

Als erstes wurde versucht, die Ca- und Ru-Konzentration anhand einer $\text{CaRuO}_3/\text{NdGaO}_3$ -Probe mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops mit EDX-Ausstattung zu bestimmen. Proben welche Sr in Substrat und Film enthalten sind dafür ungeeignet. Während der EDX-Analyse wurde ein Ausschnitt des mittleren Dünnschichtbereichs von $7\ \mu\text{m} \times 9\ \mu\text{m}$ erfasst. Ein dazugehöriges EDX-Spektrum ist in Abbildung 6-2 dargestellt. Das Signal des Dünnschichts (Ca, Ru), ist im Vergleich zum Substratsignal (Nd, Ga), sehr klein. Eine

Programmroutine führt eine automatische Korrektur der charakteristischen Signale durch, um die Konzentration der Elemente in Atom% anzugeben. Dabei wird das Bremsspektrum abgezogen und danach Ordnungszahl Z, Adsorption und Fluoreszenz in der sogenannten ZAF-Korrektur berücksichtigt. In Tabelle 6-1 sind die daraus ermittelten Konzentration und ZAF-Werte der einzelnen Elemente angegeben. CaRuO_3 sollte 50 % Ca und 50 % Ru und NdGaO_3 50 % Nd und 50% Ga enthalten. Der Vergleich zwischen K- und L-Linien ergibt 4 % Abweichung für Dünnfilm und auch für das Substrat. Für das Substrat besteht auch die Möglichkeit zwei L-Linien über die ZAF-Korrektur miteinander zu vergleichen. Diese Linien haben eine viel höhere Intensität als die K-Linien und liefern ein korrektes Ergebnis für das kommerzielle Substrat. Folglich summieren sich Fehler aus der mangelnden Intensität der K-Linie und des kleinen Probenvolumens. Da Ca keine geeignete L-Linie liefert, ergibt sich der große Fehler von 4 % für die Elementkonzentration des Dünnfilms. Bei so großen Fehlern, macht es keinen Sinn mit der Methode dotierte Proben, mit noch kleineren Ca- und Sr-Konzentrationen, untersuchen zu wollen.

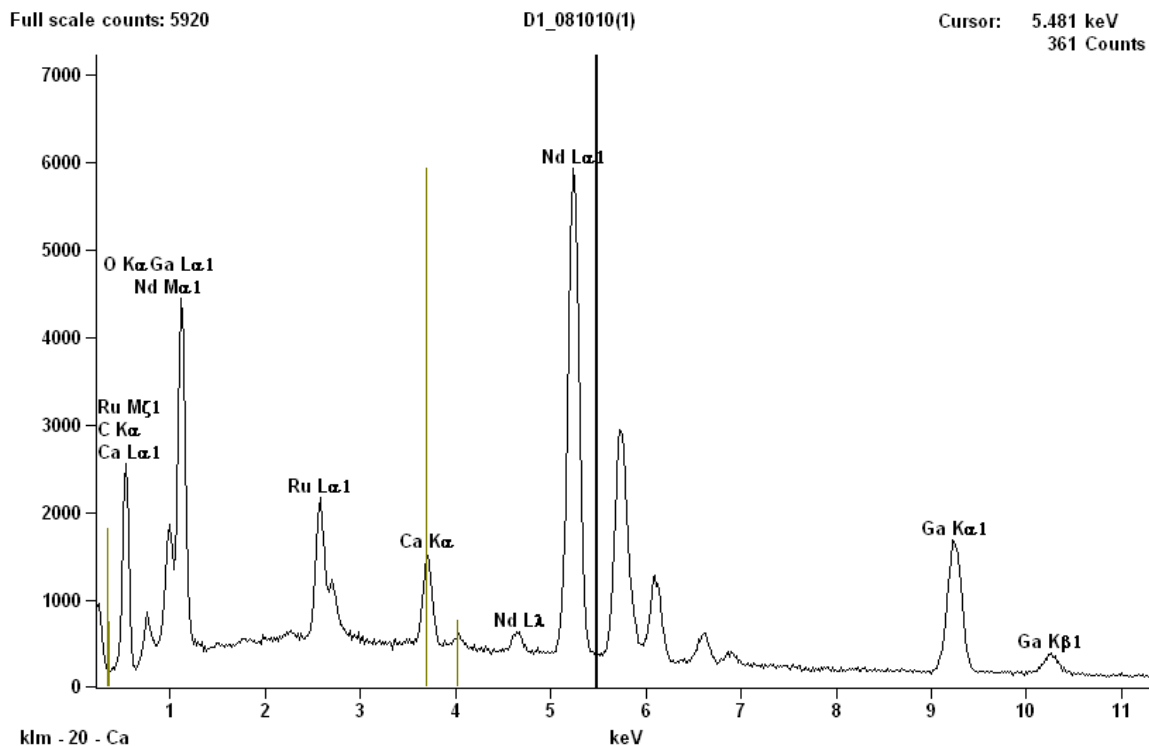


Abbildung 6-2: EDX-Spektrum der Probe #D1 ($\text{CaRuO}_3/\text{NdGaO}_3$).

Element Linie	Netto Counts		Atom%	Atom% Error
Ca K	10703	1,295	54,04	+/- 0,87
Ru L	23635	1,032	45,96	+/- 1,02
Ga K	31248	0,982	54,31	+/- 0,90
Nd L	148004	1,028	45,69	+/- 0,27
Ga L	36807	2,631	50,10	+/- 0,46
Nd L	146950	1,026	49,90	+/- 0,30

Tabelle 6-1: Aus dem EDX-Spektrum berechnete Elementkonzentrationen für Substrat und Dünnschichten nach Durchführung der automatischen ZAF-Korrektur.

Um weiter Hinweise auf die Korrektheit der nominellen Ca-Konzentration zu erhalten, konnte der Umstand ausgenutzt werden, dass für einige Proben auf SrTiO₃ TEM-Lamellen hergestellt wurden, für die es die Möglichkeit gab, während der TEM-Untersuchung auch eine EDX-Analyse durchzuführen. Ein Vergleich der einzelnen charakteristischen Linien, ist aufgrund der geringen Signalstärke, nach der ZAF-Korrektur, auch hier stark fehlerbehaftet. Es lässt sich aber der Umstand ausnutzen, dass Sr im Substrat und Film vorhanden ist. Der Sr-Gehalt in Film und Substrat sind direkt miteinander vergleichbar. Eine ZAF-Korrektur ist nicht nötig. Abbildung 6-3 zeigt einen Linien-Scan quer über die Probe und offenbart einen konstanten O- und Sr-Gehalt in Schicht sowie Substrat. Beim SrTiO₃-Substrat wird, wegen seiner kommerziellen Herkunft, von der richtigen Zusammensetzung ausgegangen. Die Schlussfolgerung lautet, SrRuO₃ hat die richtige Zusammensetzung, da SrRuO₃ dieselbe Menge Sr und O enthält wie SrTiO₃.

Danach wurde die Probe #T496 mit 80 % Ca auf ähnliche Weise untersucht. Mehrere Punkt-Scans an verschiedenen Stellen der Probe, ergaben ein Verhältnis von Sr im Substrat und Film von 1-x=0,15(4). Der Fehler ist natürlich auch hier recht groß, da die Signalstärke bei 20 % Sr im Dünnschicht schon fast an der Auflösungsgrenze liegt. Die Herstellung von TEM-Lamellen ist zeitaufwendig und teuer, weshalb keine weiteren Proben mit dieser Methode untersucht wurden.

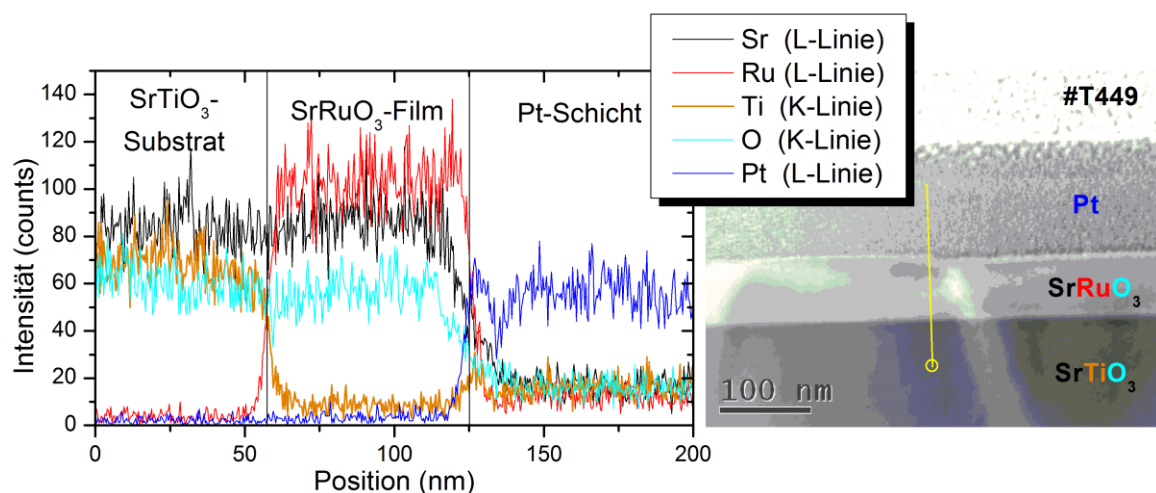


Abbildung 6-3: EDX-Linearscans entlang einer SrRuO₃-TEM-Lamelle (Probe T449). Die Position der Messung ist durch die gelbe Linie (rechts) gekennzeichnet. Angegeben sind die Intensitäten verschiedener Linien von Sr, Ti, und O im Substrat, Sr, Ru und O im Film sowie Pt in der Pt-Schutzschicht.

Im Nachhinein bleibt zu sagen, dass CaRuO_3 und SrRuO_3 typischen $R(T)$ -Verläufe zeigen, mit Signaturen des ferromagnetischen Phasenübergangs und Temperaturexponenten wie sie auch in der Literatur für Bulkproben bekannt sind [15]. Deswegen kann von der Richtigkeit der Zusammensetzung dieser beiden Angehörigen der $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Serie ausgegangen werden.

Letztendlich nehmen wir einen Fehler von ca. 5 % für alle nominellen x der dotierten Proben an, da sie mit Hilfe der EDX-Messungen nicht genauer bestimmbar sind.

6.5 Einfluss der Gitterfehlpassung auf die Textur dotierter $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Dünnsfilme

Die Gitterfehlpassung der dotierten Probe #T496 ($x=0,8$), gewachsen auf (001) orientiertem SrTiO_3 , beträgt -1,6 %. Das ist 0,5% kleiner als für CaRuO_3 . Auch hier zeigt sich eine Domänenstruktur mit gefüllten Korngrenzen in TEM_Messungen (s. Abbildung 5-14). Die Gitterfehlpassungen muss also nicht ≥ 2 % betragen, um Domänen auszubilden. Der Film scheint senkrecht zur Filmebene vollkommen (110)-orientiert zu sein und eine 90° -Drehung der Körner existiert nur innerhalb der Filmebene. Das Fehlen der Körnerdrehung um 90° aus der Ebene heraus, wie sie für CaRuO_3 existiert (s. Abbildung 5-8 und Abbildung 5-9), könnte ein Resultat der kleineren Gitterfehlpassung sein. [001]-Orientierungen der Kristallite außerhalb der Ebene existieren vielleicht dennoch. Schließlich wurde nur ein sehr kleiner Probenanteil durch eine TEM-Lamelle untersucht (schätzungsweise 10^{-8} %). Eine kleinere Anzahl an Domänengrenzen, folgend aus der kleineren Gitterfehlpassung, im Vergleich zu CaRuO_3 , ist anhand der kleinen Bereiche, welche durch die TEM-Lamellen erfasst werden, nicht belegbar. Proben mit hohen Ca-Konzentrationen ($x=0,7$; $0,8$; $0,9$) auf NdGaO_3 besitzen eine besonders kleine Gitterfehlpassung von $\pm 0,4\%$. Für $x=0,8$ beträgt sie nahezu Null. Innerhalb von TEM-Untersuchungen sind in diesen Proben keine Domänen feststellbar (s. Abbildung 5-16). Das unterstützt die Aussage, dass eine Domänenbildung nur bei großen Gitterfehlpassung auftritt.

Die Qualität der dotierten Proben auf NdGaO_3 , ist im Vergleich zu den Proben auf SrTiO_3 , nicht entscheidend angestiegen, korreliert also nur wenig mit der Gitterfehlpassung. Eine Erhöhung des RRR ist nicht ersichtlich (Vgl. alte Proben Tabelle 5-2 und neue Proben Tabelle 5-1) Auch glatte Oberflächen weniger als 1 nm Rauigkeit täuschen nicht darüber hinweg, dass der elektrische Transport in dotierten $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Schichten offensichtlich immer von Unordnungsbeiträgen dominiert wird (s. Tabelle 5-3 in Kapitel 5.5).

Zu den geringen RRRs gesellen sich Minima im Tieftemperaturwiderstand welche von den Unordnungsbeiträgen abhängig sind (s. Abbildung 5-17). Die Position der Minima korreliert mit der Probenqualität. Je höher die Temperatur, bei der das Minimum existiert desto geringer ist das RRR. Dadurch wird klar, dass Proben RRRs $\gg 15$ erreichen müssen, um nicht in den isolierenden Zustand überzugehen und auch aufgrund einer genügend großen relativen Änderung des Widerstands eine Eignung für Tieftemperaturexperiment zu erlangen. Die Unordnungsbeiträge, welche durch die Dotierung zustande kommen, verhindern weitere Untersuchungen des Quantenphasenübergangs nahe $x=0,7$.

Die Gitterkonstante senkrecht zur Filmebene nimmt linear mit zunehmender Ca-Dotierung ab (s. Abbildung 5-18). Die Ursache liegt in dem kleineren Ca-Ionenradius im Vergleich des Radius des Sr-Ions. Unter Verwendung eines NdGaO₃-Substrats sind die out-of-plane-Gitterkonstanten für alle Ca-Konzentrationen etwa 0,6 % größer als die Gitterkonstanten unter Verwendung eines SrTiO₃-Substrats. NdGaO₃ (a,b=3,864 Å; c=3,854 Å/ pseudokubisch) weist innerhalb der Filmebene eine ca. 1% kleinere Gitterkonstante auf als SrTiO₃ (a=3,905 Å/ kubisch). Daraus könnte man folgern, dass die Proben auf NdGaO₃ eine kleinere Dehnung in der Ebene und damit, unter Annahme der Volumenerhaltung der Einheitszelle (Poisson-Verhältnis $\nu=0,5$), eine geringere Stauchung außerhalb der Ebene erfahren. Durch Wissinger et al. wurde geklärt, dass das Volumen der Einheitszelle unter Verzerrungen, induziert durch ein Substrat, nicht erhalten bleibt. Die gesamte Einheitszelle schrumpft (expandiert) im Vergleich zum Bulk unter kompressiver (dehnender) Spannung. Das Einheitszellenvolumen schrumpft also mit höheren Ca-Gehalt [78], [15]. ν ist kleiner 0,5. [78]

6.6 Der Einfluss von Oberflächenstreuung auf die elektrische Leitfähigkeit von CaRuO₃-Schichten unterschiedlicher Dicke

Nun widmen wir uns der Diskussion der schichtdickenabhängigen Leitfähigkeit der CaRuO₃-Dünnschichten (s. Abbildung 5-20).

In der verwendeten theoretischen Beschreibung (Fuchs-Sondheim-Modell, s. Kapitel 5.6.2) gilt die Bedingung $k \gg 1$. Das Verhältnis aus der Schichtdicke und der mittleren freien Weglänge k , ist in unserem Fall nicht erfüllt. Es gilt eher $k > 1$, mit Werten zwischen 2,4 - 0,3. Lim et al. zeigen allerdings, dass die oben genannte Näherung, für ein relativ großes Intervall der k , gut mit dem FS-Modell übereinstimmt, mit Werten bis zu $k=0,1$, weshalb hier die oben genannte Näherung für unsere Untersuchung als anwendbar geltend gemacht wird [110].

Das FS-Modell beschreibt das Verhalten des elektrischen spezifischen Widerstandes nicht ideal. Zusätzlich Streubeiträge sind nötig und werden im Modell von Bulaschenko erfasst. (s. Abbildung 5-21). Die 9 nm-CaRuO₃-Probe fällt aus dem Rahmen des FS-Modells und auch des Modells von Bulaschenko, während die dickeren Proben gut zum Modell von Bulaschenko passen. Eine Besonderheit der 9 nm-Schicht im Vergleich zu den anderen Dünnschichten ist die granulare Struktur, welche in RTM- Aufnahmen (s. Abbildung 5-19 (a)) gefunden wurden. Vermutlich ist die Ursache darin zu suchen. Lim et al. zum Beispiel, beschreiben den Effekt der Körnergröße als wichtigen Einflussfaktor auf die Leitfähigkeit von Cu-Dünnschichten [111]. Dabei wird den Korngrenzen eine Reflektivität zugeordnet die zur Reduktion der Leitfähigkeit führt. Es ist an dieser Stelle nicht klar, ob die Einführung so einer Reflektivität in unseren CaRuO₃-Schichten sinnvoll wäre, da nicht bekannt ist, wie gut die Inseln in tieferen Bereichen der Schicht zusammengewachsen sind und ob sich überhaupt eine bedeutende Menge an Korngrenzen gebildet hat. Wir wissen aber auch, dass die out-of-plane-Gitterkonstante für die dünnste Schicht stark reduziert ist im Vergleich zu dicken Schichten >30 nm (s. Abbildung 5-23). Dieser Umstand weist auf Verspannungen in der Schicht hin, welche die Periodizität des Gitters stark stören und ebenfalls zur Reduktion der Leitfähigkeit führen. Die Inselwachstumsmode ist Resultat der

Verspannungen und geht in ein Stufenwachstum über, aufgrund der Relaxation der Verspannungen mit zunehmender Schichtdicke.

An der Stelle wird verständlich, dass es Bestrebungen geben muss, die step bunching-Wachstumsmode des CaRuO_3 in eine step flow-growth-Mode zu überführen, da glattere Schichten eine höhere Leitfähigkeit besitzen. Um abschätzen zu können, inwiefern die Präparationsparameter angepasst werden müssten, können Arbeiten zu SrRuO_3 gewachsen auf vicinalen SrTiO_3 herangezogen werden [108], [107], [81], [82]. Die Gitterfehlpassung für diese Schicht-Substrat-Kombination ist in etwa gleich groß wie für $\text{CaRuO}_3/\text{NdGaO}_3$, wodurch von einer ähnlich großen Verspannung durch das Substrat ausgegangen werden kann. Wichtigste Parameter zur Beeinflussung der Wachstumsmode auf einem vicinalen Substrat sind Depositionsgeschwindigkeit und Stufengröße. Die Depositionsgeschwindigkeit im MAD-Prozess beträgt etwa 7 ML/sec. Das ist zwanzigmal größer als bei gängigen PLD-Schichten mit einer Depositionsgeschwindigkeit von $\sim 0,35$ ML/sec [108], [82]. Das zeigt, dass eine langsamere Depositionsgeschwindigkeit für vicinale Substrate auszuprobieren wäre. Vor allem Sanchez et al. [81] zeigen, dass bei so großen Stufenhöhen (~ 10 nm), wie sie auch bei uns auftreten, langsamere Depositionsgeschwindigkeiten und kleinere miscut-Winkel anzustreben sind, um glattere Schichten herzustellen.

6.7 Der Halleffekt in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ - Temperatur und Konzentrationsabhängigkeit

Der Halleffekt ist eine hervorragend geeignete Methode, die Curie-Temperatur T_C unserer ferromagnetischen Proben der $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ zu bestimmen. Dabei lässt sich die direkte Proportionalität der Magnetisierung zum anomalen Halleffekt ausnutzen, um einen Arrot-Plot ohne Substratbeitrag erhalten zu können.

Über die Messung des Halleffekts konnte im Hallwiderstand eine starke Temperatur- und Ca-Konzentrationsabhängigkeit der $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Dünnschichten festgestellt werden. Die untersuchten Schichten sind vorwiegend auf SrTiO_3 hergestellt und eine Schicht zum Vergleich auf NdGaO_3 . Ziel war es zunächst, die Daten mit Messungen des Hallwiderstands aus Khalifah et al. zu vergleichen [72]. Deren Schichten sind auf LaAlO_3 hergestellt, ein Substrat mit einer sehr viel kleineren Gitterkonstante als SrTiO_3 . Die Hoffnung bestand darin mögliche Unterschiede auf ungleiche Verspannungen in den Schichten zurückführen zu können.

Betrachten wir zunächst die ferromagnetisch ordnenden Proben. Die Halldaten der Proben auf LaAlO_3 ergeben im ferromagnetischen Bereich qualitativ das gleiche Ergebnis wie für unsere auf SrTiO_3 hergestellten Dünnschichten. Der Anstieg des Hochfeldbereichs für SrRuO_3 (entspricht der Hallkonstante) geht von einem negativen Anstieg innerhalb der ferromagnetischen Phase, kontinuierlich zu einem positiven Anstieg in der paramagnetischen Phase über. Der negative Anstieg bei tiefen Temperaturen wird mit steigender Ca-Konzentration kleiner, bis nahe $x=0,5$ nur noch positive Hallkonstanten übrig bleiben ([72]; s. Abbildung 5-43). Proben auf SrTiO_3 und auch LaAlO_3 zeigen letzte Anzeichen einer Hysterese bei $x=0,7$ ([16]; s. Abbildung 5-39). Für hohen Sr-

Konzentrationen kommt es zu Auffälligkeiten der Hysterese. Der Hallwiderstand wechselt sein Vorzeichen relativ zur Feldrichtung beim Durchlaufen der Hysterese. Es konnte gezeigt werden, dass die Ursache, der Vorzeichenwechsel der anomalen Hallkonstante R_s ist. Das Umschalten der Hysterese findet in der Nähe des ferromagnetischen Übergangs statt und wird mit steigender Ca-Konzentration hin zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Unter Betrachtung des remanenten Widerstandes findet der Vorgang bei Khalifah et al. im Bereich von $x \approx 0,2$ statt. Unsere Proben zeigen das Umschalten der Hysterese bei $x \approx 0,35$.

Deutliche Unterschiede kommen bei hohen Ca-Konzentrationen im paramagnetischen Bereich zum Vorschein. Tieftemperaturmessungen zeigen auch in Khalifah et al. Nichtlinearitäten, welche Ursache kurzreichweitiger ferromagnetischer Fluktuationen sein könnten [26]. Für $\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,8}\text{RuO}_3$ existiert jedoch ein Extremum im Hallwiderstand bei 2 K, das bis zu einer Temperatur von 16 K kontinuierlich unterdrückt wird. So ein Verhalten tritt bei Proben auf LaAlO_3 nicht zu Tage. $\text{CaRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ macht zwei Vorzeichenwechsel der Hallkonstante zwischen 10 K und 20 K sowie 30 K und 50 K durch (s. Abbildung 6-4), während $\text{CaRuO}_3/\text{LaAlO}_3$ nur einen Vorzeichenwechsel bei ca. 50 K erfährt. Anisotropieeigenschaften erklären diesen Unterschied. Es ist bekannt, dass die Hallkonstante von CaRuO_3 stark richtungsabhängig ist, aufgrund einer richtungsabhängigen Suszeptibilität. Während in (010)-Richtung die Hallkonstante ein Vorzeichenwechsel durchmacht sind es für die (001)-Richtung zwei [112]. Unsere CaRuO_3 -Proben auf SrTiO_3 sind nicht vollständig texturiert und zeigen neben einer hauptanteiligen Phase mit (110)-Orientierung parallel zur Filmmormalen, auch (001)-orientierte Körner. (110)-orientierte Körner mit einer relativen Drehung um 90° , innerhalb der Ebene, existieren ebenfalls. Das bedeutet, wir erhalten eine Hallkonstante als Mischung dieser verschiedenen Phasen, jedoch tragen die Orientierungen senkrecht zur (110)-Richtung zum Großteil bei. Die Beiträge der Hallkonstante für Filme auf LaAlO_3 setzten sich offenbar hauptsächlich aus Beiträgen der (010)-Richtung zusammen. Die genaue Orientierung der Dünnschichten ist in Khalifah et al. nicht angegeben. Wie es schon für SrRuO_3 der Fall war, kommt auch für CaRuO_3 ein Vorzeichenwechsel der Hallkonstante aufgrund eines Vorzeichenwechsels der anomalen Hallkonstante zustande [112]. Insgesamt lässt sich, aufgrund des starken Einfluss der Anisotropieeffekte, kein aussagekräftiger Vergleich zu Proben auf LaAlO_3 , aus den vorliegenden Daten, treffen.

Abbildung 5-44 vergleicht Messungen des Hallwiderstandes von SrRuO_3 - und CaRuO_3 -Proben unterschiedlicher Qualität. Diese Abhängigkeit von der Probenqualität, könnte ihre Ursache auch in der Probenanisotropie haben. Die CaRuO_3 -Probe #D5 ist sehr gut texturiert im Vergleich zur Probe #T434, zeigt also den Hallwiderstand für nur eine Kristall-Orientierung. Probe # T434 ist Vergleichbar mit der Probe T555 und weist wahrscheinlich Kristallite unterschiedlicher Orientierung auf, wie in Abbildung 5-8 für Probe #T555 gezeigt. SrRuO_3 besitzt eine magnetische Anisotropie, welche sich auf den Hallwiderstand auswirkt [97], [18]. Für die Proben, #T407 und #JA1 ist eine gute Texturierung anhand von TEM- und Röntgen-Messungen nachgewiesen worden. Da die Proben #JA1 ein vicinales Substrat besitzt, könnte der Unterschied im Hallwiderstand durch eine Verkippung von 3° im Vergleich zur Probe #T407 verstanden werden.

Interessant ist, dass CaRuO_3 , bei tiefen Temperaturen im NFL-Bereich eine leichte Feldabhängigkeit der Hallkonstante aufweist (s. Abbildung 6-4). Die Änderung der Hallkonstante bei 20K beträgt 20 %, zwischen 5 T und 9 T. Das $T^{3/2}$ -Verhalten der Probe

#D10 existiert bei 9 T bis hin zu 25 K (vgl. Abbildung 5-45). Das weist auf Spinfluktuationen als Ursache des ungewöhnlichen $T^{3/2}$ -Verhaltens hin, da die Feldabhängigkeit außerhalb des NFL-Bereichs verschwindet. Zum Vergleich, die Probe $\text{Sr}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{RuO}_3$ mit einem T_C von 8 K, weist eine Änderung der Hallkonstante von 25 % bei 10 K, also nahe T_C auf.

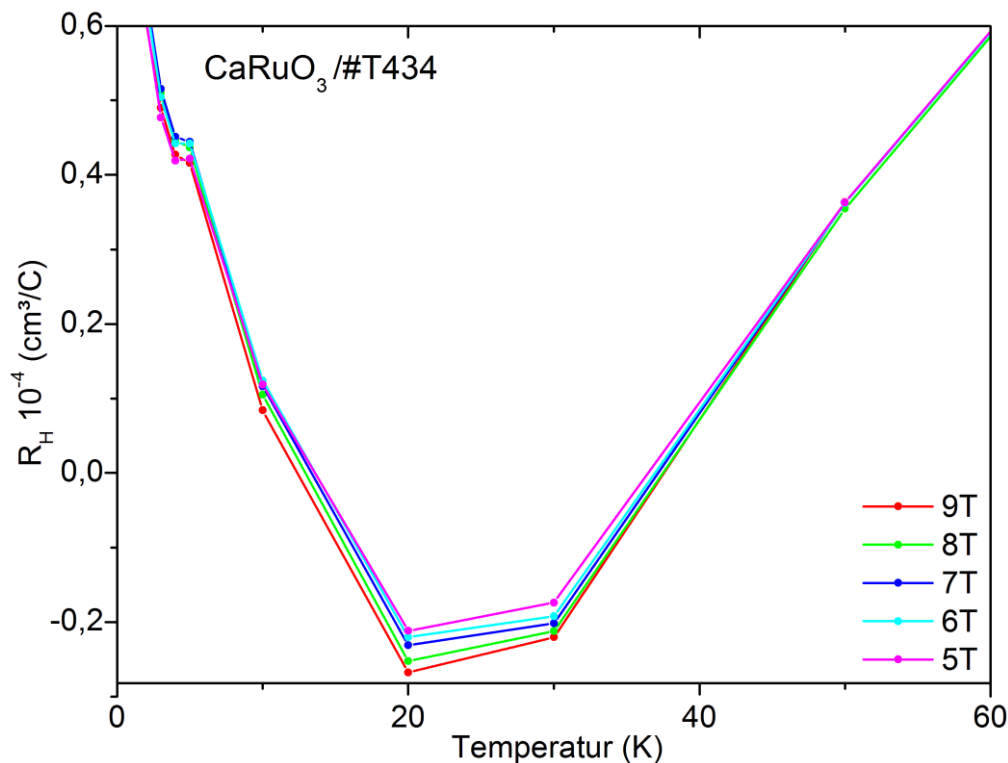


Abbildung 6-4: Hallkonstante $R_H=R_S+R_0$ von CaRuO_3 bei tiefen Temperaturen, um eine Feldabhängigkeit im NFL-Bereich klar darzustellen

Aus den Hochfeldanstieg des Hallwiderstandes bei 2 K haben sich, unter der Annahme eines überwiegenden normalen Halleffekts in diesen Bereich, Löcher als dominierende Ladungsträger in CaRuO_3 und Elektronen in SrRuO_3 ergeben. Theoretische Vorhersagen offenbaren eine sehr komplexe Fermifläche für SrRuO_3 als auch für CaRuO_3 und zeigen, dass Loch- und Elektronenbänder zum elektrischen Transport beitragen [80], [113]. Für CaRuO_3 wird in der Literatur bei 14 K ein durch Elektronen und bei 200 K ein durch Löcher bestimmter Transport nachgewiesen [112]. Damit ist klar, dass der normale Hallwiderstand temperaturabhängig ist und die gegenseitige Kompensation von Loch- und Elektronenbeiträgen mit der Temperatur variiert. Außerdem weist CaRuO_3 unterschiedliche Vorzeichen der Hallkonstante bei gleicher Temperatur für unterschiedliche Richtungen auf [112]. Das bedeutet, dass eine Schlussfolgerung über dominierende Ladungsträger in CaRuO_3 nicht einfach anhand des Hochfeldanstiegs getroffen werden kann. Grund für diese unterschiedlichen Vorzeichen der Hallkonstante könnten die variierenden Mobilitäten der verschiedenen Ladungsträger, aufgrund der Anisotropie sein. Diese hätten natürlich Auswirkung auf die Größe der anomalen Hallkonstante, welche damit auch richtungsabhängig wird.

SdH-Messungen anhand von CaRuO_3 waren das erste Mal erfolgreich. Es ist ein großer Durchbruch, Quantenoszillationen in einem System gefunden zu haben, bei dem angenommen worden ist, dass sie möglicherweise gar nicht existieren. Aufgrund der Nähe zum Quantenkritischen Punkt, war nicht geklärt, ob CaRuO_3 überhaupt wohldefinierte Quasiteilchen besitzt [23], [33]. Der Zustand von CaRuO_3 bei tiefsten Temperaturen kann dadurch im Zusammenhang mit der Fermi-Flüssigkeitstheorie verstanden werden.

Quantenoszillationen im Magnetwiderstand von SrRuO_3 sind seit langem bekannt [21]. Diese Messungen sind anhand von Dünnschichten sehr hoher Qualität, mit einem RRR von 60, erstellt worden. Zwei Frequenzen bei 1,5 und 3,5 kT mit 4,5 und 6,1 Elektronenmassen sind mit besonders großer Intensität hervorgetreten. Kleinere Frequenzen sind nur noch mit großer Unsicherheit auszumachen. Erfolgreicher waren die Haas-van Alphen-Messungen anhand von Einkristallen mit einem RRR von 140. Darin waren 8 verschiedenen Oszillationen mit effektive Massen von 4,1-6,9 m_e , im Bereich von 13T bis 11kT aufgetreten [20].

In dieser Arbeit wurde der Magnetwiderstand von CaRuO_3 , zum einen im Oxford-Entmischungskryostat (MK) bis 16 T und zum anderen im Grenoble-Hochfeldlabor bis 35 T bis hinunter zu 50 mK, gemessen. Nach dem Abzug des Hintergrundes, welches durch ein Polynom-Fit höherer Ordnung modelliert wird, bleibt ein Oszillationssignal als Residuum übrig, das 0,4 % des Gesamtsignals ausmacht. 160 T und 470 T sind zwei Oszillationsfrequenzen, welche in den MK-Daten sichtbar wurden. Die Modellierung des Hintergrundes durch Polynome verschiedener Ordnung und der Vergleich der verschiedenen Residuen untereinander hat bestätigt, dass beide Frequenzen intrinsischen Ursprungs und nicht etwa durch eine fehlerhafte Fitfunktion entstanden sind (s. Abbildung 5-49). Die Oszillation mit einer Frequenz von 160 T konnte nicht weiter untersucht werden, da zu wenige Perioden in dem gemessenen Feldbereich erfasst werden konnten. Die Oszillation mit 470 T ist in allen Messung mit ausreichend Perioden präsent und ließ sich hervorragend analysieren. Die MK-Messungen ergaben mit Hilfe der Lifshitz-Kosevich-Analyse und der Dingle-Analyse bei 50mK eine effektive Masse m^* von 5,6(1) m_e , eine Relaxationszeit τ von 1,52(8)ps und eine Dingle-Temperatur T_D von 0,80(4) K (s. Abbildung 5-51 und Abbildung 5-52). Die Erhöhung der Temperatur auf 100 mK führt zu einer erhöhten Dingle-Temperatur und reduzierten Relaxationszeit um 20 %, aufgrund einer erhöhten Streuwahrscheinlichkeit.

Ziel der Hochfeldmessungen in Grenoble war es, neben den zwei bekannten Frequenzen, höhere Oszillationsfrequenzen ausfindig zu machen. Das ist nicht gelungen. Es ist sogar die 160 T-Frequenz „verloren gegangen“. Ein großes Problem der Grenoble-Messungen ist scheinbar eine zu große Dämpfung, aufgrund der Wahl eines zu hohen Messstroms, welcher eine Aufheizung verursacht haben muss. Die geschätzte Heizleistung beträgt ca. 6mW/cm³ bei 1 μA und 60 W/cm³ bei 100 μA . Das ist immens, wenn man sich klar macht, dass diese Leistung bei Temperaturen im mK-Bereich auftritt und der thermische Widerstand mit der Temperaturdifferenz relativ zur Umgebung steigt. Die Amplituden der MK- und Grenoble-Messungen sind in Abbildung 6-5 (links) vergleichend aufgetragen. Wichtig ist die Information, dass die MK-Messung bei einem Strom von 1 μA durchgeführt wurde, während die Grenoble-Daten bei Strömen von 100 μA entstanden sind. Es fällt auf,

dass die Oszillationsamplituden der Grenoble-Messungen der Probe #D12 und #D41 in etwa gleich groß sind. Die unterschiedliche Probengeometrie wurde im Widerstand ΔR -Fit durch einen Faktor zwei berücksichtigt. Die MK-Messung aus Göttingen zeigt eine viel größere Amplitude, also eine wesentlich kleinere Dämpfung. Hier liegt offenbar ein Aufheizeffekt, durch die Wahl eines zu hohen Stromes, vor. Die Wahl eines niedrigeren Stromes war aufgrund des großen Rauschens der Grenoble-Messungen nicht möglich (s. Abbildung 6-5 (rechts)). Dort wird deutlich, dass die erste Testmessung bei $1 \mu\text{A}$ zwar eine größere Amplitude besitzt aber so stark verrauscht ist, dass eine vernünftige Auswertung unmöglich ist. Das Rauschen wird durch das Kühlsystem des Bitter-Magneten verursacht, bei dem mit so hohem Druck Wasser durch dicke Rohre gepresst wird, dass entstehende Vibrationen Auswirkungen auf die Transportmessungen haben. Das es zu Aufheizeffekten kam, ist erst im Nachhinein aufgefallen. Aufheizungen wurden versucht zu vermeiden, indem Ströme bis $400 \mu\text{A}$ in die Probe gefahren und dabei Änderungen der Temperatursensoranzeige überprüft wurden. Bei $100 \mu\text{A}$ gab es keine Änderung, allerdings stand der Temperatursensor nicht im direkten Kontakt mit der Probe. Die Verwendung des Widerstands als Indikator für Temperaturänderungen war nicht möglich, da sich der Widerstand im Bereich tiefster Temperaturen nur noch schwach verändert. Die Ursache der unterschiedlich großen Amplituden in Abbildung 6-5 ist damit eindeutig zugeordnet.

Die effektiven Massen der Proben #D12 und #D41 betragen $4,4(4)m_e$ und $4,8(4)m_e$ (Grenoble mit Aufheizung). Das weicht um ca. $1 m_e$ von dem zuvor ermittelten Ergebnis ab (MK ohne Aufheizung) und ist eine klare Folge der Aufheizung. Bei tiefsten Temperaturen der Grenoble-Daten (s. Abbildung 5-54 und Abbildung 5-55), wird in der RMS-Amplitude eine kleine Sättigung sichtbar, welche gemäß, der Funktion $x/\sinh(x)$ des LK-Fits folgend, nicht so stark auftreten sollte. Nun ist klar woher die Abweichung von ca. 20 % der effektiven Massen herrührt. Auch die Dingle-Analyse ergibt folglich stark veränderte Werte für Dingle-Temperatur und Relaxationszeit. Während bei 50 mK die MK-Messung $\tau=1,5 \text{ ps}$ und $T_D=0,8 \text{ K}$ ergeben, erhalten wir für die Grenoble-Messungen (#D41) $\tau=1,1 \text{ ps}$ und $T_D=1,1 \text{ K}$. Da $\tau^{\text{MK}}(100 \text{ mK})=1,2 \text{ ps}$, wird klar, dass bei der 50 mK -Grenoble-Messung eine Temperatur von $\sim 100 \text{ mK}$ geherrscht haben könnte.

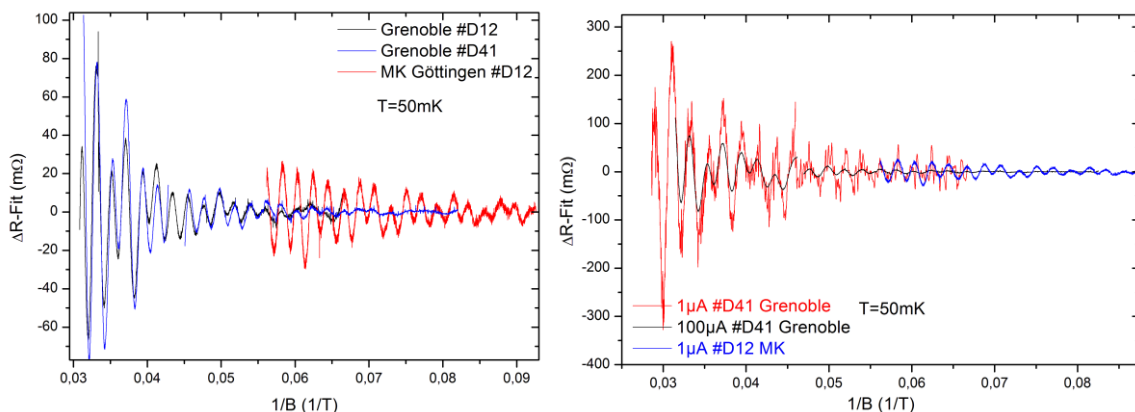


Abbildung 6-5: Vergleich der Oszillationsamplituden gewonnen aus den Datensätzen der MK-Messung und der Messung in Grenoble. Für alle Messungen wurde eine Temperatur von 50 mK angewählt (links). Vergleich der Oszillationsamplituden für unterschiedlich hohe Ströme (rechts).

LDA-Berechnungen (local density approximation) der CaRuO₃-Fermifläche, durchgeführt von Jernej Mravlje, haben viele Orbits der Fermifläche ergeben (s. Abbildung 6-6), welche Frequenzbereiche von 0,1 T bis 1 kT abdecken [114]. Auch einige vereinzelt große Orbits im Bereich von 10kT tauchen auf. Zur Ausbildung der Fermifläche tragen 6 verschiedene Bänder bei. Eine genaue Zuordnung unsere gemessenen Frequenz zu den LDA-Orbits ist mit einem Fehler von ± 20 T zunächst nicht genau möglich, da in dem Fall für 470 T mehrere Orbits infrage kommen. Eine genauere Zuordnung war durch die Messung der Winkelabhängigkeit der Oszillationsfrequenz erreichbar. Eine zusätzliche Verkippung des Magnetfeldes aus der (110)-Richtung in die (001)-Richtung (liegt innerhalb der Filmebene), führt zu einer kontinuierlichen Reduktion des SdH-Signals bis zum kompletten verschwinden bei 40°. Es resultieren zwei Frequenzen, wovon eine in Abhängigkeit vom Verkippungswinkel ihre Frequenz um bis zu 20 % erhöht (s. Abbildung 5-56). Die Fläche des 470 T-Orbits beträgt $4,5E^{14}$ 1/cm² und ergibt einen inversen effektiven Radius von 84 nm. Das entspricht in etwa der Schichtdicke und macht deutlich, dass bei 40° der Orbit die Probenkanten berührt und dadurch unterbrochen wird. Ein Vergleich mit der LDA-Bandstruktur, berechnet durch J. Mravlje [80] zeigt, dass die zwei extremalen Orbits zu den Teilen δ_2 und β_3 der Fermifläche in Abbildung 6-6 gehören. Die LDA-Massen beider Orbits betragen $m_\delta^* = 0,83m_e$ und $m_\beta^* = 0,86m_e$. Die dazugehörige Zustandsdichte an der Fermienergie $D(E_F)$ beträgt 4,41/f.u. eV [114]. Folglich berechnet sich der Sommerfeldkoeffizienten der spezifischen Wärme $\gamma = (\pi^2/3) * k_B^2 D(E_F)$ zu 10,4 mJ/molK². Experimentell konnte ein Wert von 73,7 mJ/molK² nachgewiesen werden [115], welches eine effektive Masse $m^* \approx 7m_e$ im Nullfeld ergibt. Das liegt nahe bei dem unserigem Wert von 5,6(1) m_e .

Das letztendlich nur zwei Frequenzen sichtbar geworden sind, ist wohl ein Problem der stärkeren Oszillationsdämpfung in Dünnschichten im Vergleich zu Einkristallen. Die mittlere freie Weglänge beträgt knapp 40 nm während für SrRuO₃-Einkristalle Werte von 60 nm bis zu 530 nm für verschiedene Orbits bestimmt wurden [20]. Für zukünftige weiterführende Untersuchungen werden also Proben größerer Schichtdicke mit höheren RRRs benötigt.

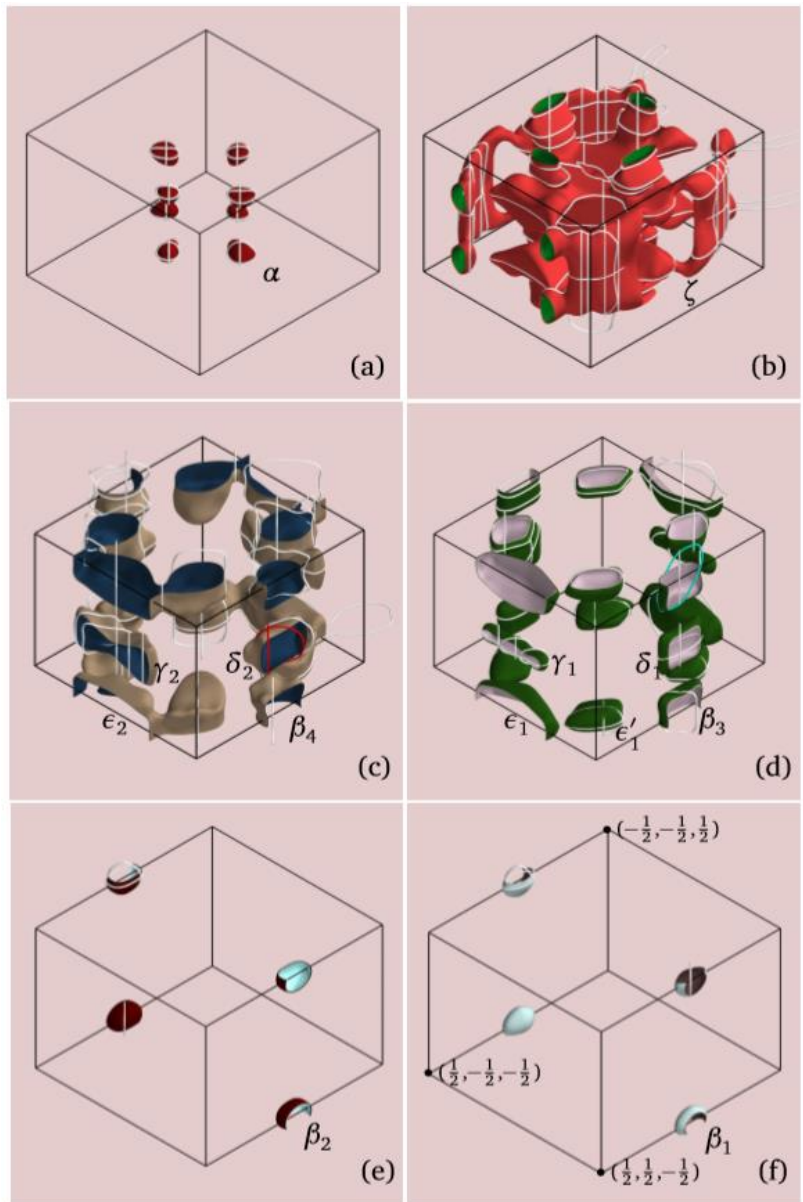


Abbildung 6-6: Fermifläche von CaRuO_3 , gewonnen aus LDA-Berechnungen. [114]

Besonders Interessant an den Tieftemperaturmessungen des elektrischen Widerstandes von CaRuO₃ ist der quadratische Widerstandsexponent, als Zeichen von FL-Verhalten bei tiefsten Temperaturen. Der Übergang von der FL- zur NFL-Phase, gekennzeichnet durch eine Verringerung des Widerstandsexponenten, findet bei einer Temperatur T_F von 1,3 K statt. Im Magnetfeld bis 16 T steigt die Übergangstemperatur kontinuierlich auf 5,5 K. Damit verbunden ist auch eine kontinuierliche Absenkung des A-Koeffizienten des Widerstandes (Abbildung 5-47).

In der Literatur ist der Widerstandsexponent von CaRuO₃ für tiefe Temperaturen von 2 K-10 K mit $\alpha=3/2$ angegeben [16]. Abbildung 5-45 a zeigt die $\rho(T)$ -Messungen einer CaRuO₃-Probe bei 0 T und 9 T. Daneben, in Abbildung 5-45 b, ist das Residuum dargestellt, nachdem der Fit $\rho(T) = \rho_0 + AT^{3/2}$ abgezogen wurde. Im Bereich von 2 K-20 K (0 T) und 5 K-25 K (9 T) passt der Fit gut. Das Residuum schwankt im angegebenen Temperaturbereich um ca. 0,25 $\mu\Omega\text{cm}$ um Null, welches etwa 5 % vom Restwiderstand entspricht. Diese Messungen aus dem PPMS wurden bis hinunter zu 400 mK angefertigt. Erfolgt die Ermittlung des Koeffizienten α durch berechnen von $\frac{d \ln(\rho - \rho_0)}{d \ln(T)}$, ergibt sich ein sich kontinuierlich verändernder Koeffizient, wie Abbildung 5-47 c zeigt. Zusätzlich ist ein konstanter Wert von $\alpha=2$ unterhalb einer Tempertur T_{FL} nachweisbar. T_{FL} wird aus der Temperaturabhängigkeit von α bestimmt. Der Fehler für T_{FL} bei 0 T- beträgt 8 %, bei der 9T-Messung 5 % und bei 16 T 18 %. Er ergibt sich aus den leicht ausgeschmierten Übergang von $\alpha=2$ zu geringeren Alpha-Werten. Versuche eine Übergangstemperatur T_{FL} auch für x=0,9 und x=0,7 zu bestimmen, scheiterten am Auftreten eines isolierenden Zustands bei T=0,6 K und T=1,2 K, aufgrund einer zu hohen Defektdichte. Da die Widerstände dieser dotierten Proben zusätzlich sehr hoch waren, im Vergleich zum reinen CaRuO₃, mussten Messströme niedrig gewählt werden, welches ein schlechtes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zur Folge hatte. Der A-Koeffizient für CaRuO₃ bei verschiedenen Feldern, bestimmt sich aus den linearen Fits eines über T² aufgetragenen spezifischen Widerstandes $\rho - \rho_0$ (s. Abbildung 5-46) unterhalb von T_{FL}. Der Fehler des A-Koeffizienten (s. Abbildung 5-47 a) ergibt sich entsprechend aus dem Fit-Fehler des linearen Anstiegs und beträgt 11 % bis 14 %. Auf 0,087 $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ bei 16 T und 0,17 $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ bei 0T, belaufen sich die Werte, welches einem Unterschied von ungefähr 50 % entspricht. Daraus folgt, trotz des relativ großen Fehlers des A-Koeffizienten, eine eindeutige Abnahme der Werte im steigenden Magnetfeld und damit eine Reduktion der Elektronenkorrelation.

Im Folgenden sollen verschiedene theoretische Ansätze diskutiert werden, welche Spinfluktuationen, Unordnung aber auch Intraorbitale Wechselwirkungen, wie die Hundsche-Kopplung als mögliche Ansätze zur Beschreibung von Sr_{1-x}Ca_xRuO₃ ausmachen.

Demko et al. [25] nehmen an, dass in Sr_{1-x}Ca_xRuO₃ Unordnung zu einem ausgeschmierten Quantenphasenübergang führt. Dieses physikalische Verhalten ist von der Art der Probenherstellung abhängig. Die Probe, auf welcher die Daten basieren, wurde mit der PLD-CCS (continous compositional spread) Technik hergestellt [116]. Das Besondere daran ist, dass die Probe zusammen mit dem Heizer beweglich gelagert ist. Die PLD-

Quellen zur Herstellung von CaRuO_3 (Target A) und SrRuO_3 (Target B) befinden sich hinter einer Maske mit Schlitz. Mit linear variierender Geschwindigkeit fährt das Substrat zunächst an Target A und danach an Target B in entgegengesetzter Richtung vorbei. Beide Male ist die Beschleunigung konstant und mit negativem Vorzeichen versehen. Je kleiner die Geschwindigkeit des Heizers, desto mehr Depositionsmaterial gelangt auf das Substrat. Das Resultat ist ein Film mit einem konstanten Konzentrationsgradienten für die Sr- als auch die Ca-Konzentration. Dadurch, dass SrRuO_3 und CaRuO_3 nacheinander aufgetragen werden, kommt es leicht zur Entstehung von SrRuO_3 -Clustern, welche womöglich Quelle der lokal geordneten rare regions sind und den verschmierten Phasenübergang produzieren. Werden $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Proben mit der MAD-Technik hergestellt, ist anzunehmen, dass keine rare regions entstehen, da Sr, Ca sowie Ru gleichzeitig auf das Substrat aufgetragen werden. Die Existenz eines ausgeschmierten Quantenphasenübergangs ist damit unwahrscheinlich möglich.

Wird versucht CaRuO_3 der SCR-Theorie zuzuordnen, wird klar, dass dies nicht ohne Widersprüche möglich ist. CaRuO_3 zeigt klare Anzeichen von Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten in der Nähe eines Quantenphasenübergangs. Die spezifische Wärme etwa verhält sich proportional zu $\log(T)$ unterhalb von 7 K, wie von der Theorie erwartet [16]. Abweichungen existieren jedoch beim Temperaturexponente des spezifischen Widerstandes. Nach der SCR-Theorie müsste ein $T^{5/3}$ -Verhalten existieren. Das ist nicht der Fall. Ein Exponent von $3/2$, beschreibt den Bereich von ca. 2 K bis 20 K gut (s. Abbildung 5-45). Wird $T_F=1,5$ K erreicht, bewirkt eine weitere Reduktion der Temperatur einen Übergang zu einem Exponente $\alpha = 2$ (s. Abbildung 5-46 und Abbildung 5-47). Dies beweist, dass CaRuO_3 nicht unmittelbar am quantenkritischen Punkt liegt, sondern bereits jenseits, im Fermiflüssigkeits-Bereich.

MnSi ist ein ferromagnetisches Material, das den Beschreibungen von Belitz und Kirkpatrick weitestgehend folgt. Es besitzt einen diskontinuierlichen Quantenphasenübergang und weist metamagnetische Übergänge jenseits eines trikritischen Punktes auf [44], [117]. Der diskontinuierliche Phasenübergang zeichnet sich durch Phasenseparation aus [44]. Hinzu kommt ein breiter NFL-Bereich jenseits des Quantenphasenübergangs, der einen Temperaturexponenten von $3/2$ hervorgebracht hat [43]. Aufgrund der Ähnlichkeiten von MnSi zu $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$, wurde lange Zeit angenommen, dass $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ ebenfalls der Theorie für ferromagnetische Quantenphasenübergänge folgt [44]. $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ zeigt ebenfalls einen breiten NFL-Bereich für 2 K-10 K und $x \geq 0,7$ [16]. Phasenseparation deuten auch hier auf einen diskontinuierlichen Phasenübergang hin [44]. Unterschied ist, der von uns gefundenen Fermiflüssigkeits-Grundzustand in CaRuO_3 (s. Abbildung 5-47 Kapitel 5.8), der zeigt, dass sich der NFL-Bereich nicht bis $x=1$ erstreckt, sondern bereits für kleinere x endet. Der spezifische Widerstand folgt unterhalb von 1,5 K dem Zusammenhang $\rho - \rho_0 = AT^2$. MnSi weist im paramagnetischen Bereich, bei hydrostatischen Drücken $p > p_c$, NFL-Verhalten bis hinunter zu 50 mK auf [45]. Metamagnetische Übergänge haben sich im Hallwiderstand für $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$, wie es für MnSi der Fall war [117], nicht bemerkbar gemacht (s. Kapitel 6.7). Schlussfolgernd lässt sich $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ nicht dem Modell von Belitz und Kirkpatrick zuzuordnen.

Einige Aspekte, durch die sich SrRuO_3 und CaRuO_3 auszeichnen, sind Charakteristika der „Hundschen Metalle“. Der theoretische Ansatz in [9] ist auf verschiedenste 3d- und 4d-Metalle anwendbar. 4d-Metalle mit Perovskitstruktur, bei denen sich t_{2g} - und e_g -Zustände

im oktaedrischen Kristallfeld der Sauerstoffatome aufspalten, zeigen bei einer Besetzung der niederenergetischen t_{2g} -Zustände mit 4 Elektronen, dass die Kohärenzskala T_F stark reduziert wird, während die Hundische Kopplung die Coulombenergie U_C anhebt. Daraus folgt korreliertes Verhalten weit weg von einem Mott-isolierenden Zustand. Durch das stark korrelierte Verhalten wird, oberhalb von T_F , ein Bereich lokalisierter magnetischer Momente ausgebildet, der das NFL-Verhalten verursacht. [9]

Ein T^2 -Verhalten ergibt sich bei SrRuO_3 für Temperaturen < 15 K [9] und für $\text{CaRuO}_3 < 1,5$ K. Die Kohärenzskala T_F ist in CaRuO_3 viel kleiner (s. Abbildung 5-47 Kapitel 5.8). Dieser Sachverhalt geht einher mit weniger stark korreliertem Verhalten in SrRuO_3 , angezeigt durch ein kleineres Verhältnis des Sommerfeldkoeffizienten γ/γ_{LDA} von 4. γ/γ_{LDA} beträgt 7 in CaRuO_3 . [9] Zusätzlich ist ein Anheben der Kohärenzskala T_F im Magnetfeld zu beobachten, bei gleichzeitiger Erniedrigung des A-Koeffizienten (s. Abbildung 5-47). Die Spinkorrelationen werden also im Magnetfeld unterdrückt. Dahingehend ist es naheliegend, dass NFL-Verhalten, der Entstehung lokaler Momente, aufgrund der Hundischen Kopplung zuzuschreiben. Im Zuge dessen, wäre auch das ungewöhnliche NFL-Verhalten der optischen Leitfähigkeit in SrRuO_3 , in Form einer $1/\omega^{1/2}$ -Abhängigkeit, zu verstehen [22]. Hier kann vermutet werden, dass die magnetische Ordnung entstanden ist, um metallisches Verhalten wiederherzustellen, bei gleichzeitiger Reduktion der Kohärenzskala durch die Hundische Kopplung [9]. Das würde bedeuten, dass im geordneten Bereich von SrRuO_3 Anzeichen lokalisierter Moment vorhanden sein müssten. Photoemissionsspektren belegen tatsächlich eine Erniedrigung der Quasiteilchenkohärenz in SrRuO_3 , bei nahezu gleichbleibender ferromagnetischer Austauschspaltung, wodurch das Vorhandensein lokaler Momente nahegelegt wird [118]. Georges et al. [9] machen deutlich, dass bei einer Besetzung der t_{2g} -Zustände durch 4 Elektronen, eine ausgeprägte Elektronen-Loch-Assymetrie zu erwarten ist, aufgrund einer höheren t_{2g} -Zustandsdichte bei der Fermienergie. Daraus folgt eine kleinere kinetische Energie, aufgrund dessen die langsameren Quasiteilchen leichter zu lokalisieren sind [9]. Maiti et al. bestätigen eine Elektronen-Loch-Assymetrie für CaRuO_3 durch Photoemissionsmessungen [55].

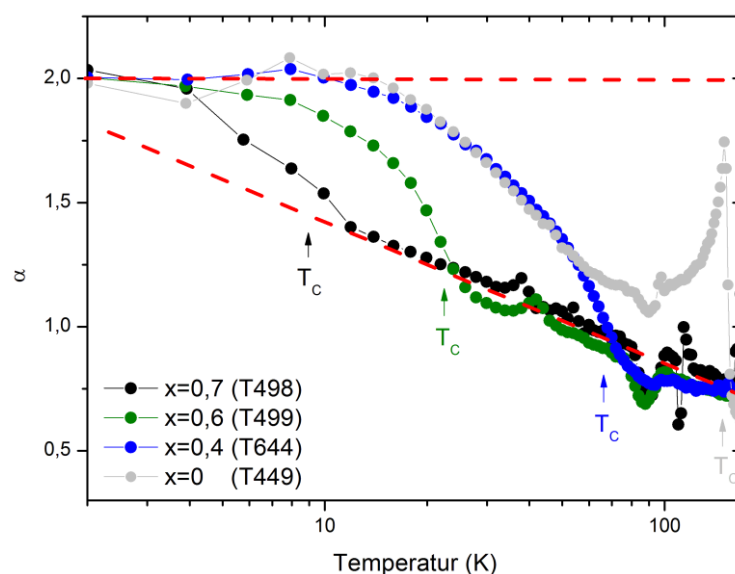


Abbildung 6-7: Temperaturabhängiger Widerstandskoeffizient α von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ für verschiedenen Ca-Konzentrationen x im Bereich ferromagnetischer Ordnung.

Ob das gesamte System $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ den Hundschen Metallen zugeordnet werden könnte ist offen. Für alle Proben sollte eine Kohärenzskala T_{FL} bestimmbar sein. Minima im Tieftemperaturwiderstand bei Ca-Konzentrationen $0,7 \leq x \leq 0,9$, verursacht von Unordnung (s. Abbildung 5-17 in Kapitel 5.5), machen die Bestimmung, einer womöglich sehr kleinen Kohärenzskala, unmöglich. Für die ferromagnetisch ordnenden Proben ist eine größere Kohärenzskala T_{F} zu erwarten, welche dadurch leichter aus Widerstandsmessungen zu extrahieren sein sollte. Dazu wurde der Temperaturkoeffizient α des Widerstandes für $x \leq 0,7$ nochmal genauer betrachtet, wie es zuvor schon für CaRuO_3 geschehen ist (s. Abbildung 5-47). Diese Daten (s. Abbildung 6-7) sind nicht in der Auswertung gezeigt, weil sie unzureichend genau sind. Abbildung 6-7 zeigt eine Kohärenzskala für SrRuO_3 bei ca. 10 K – 15 K, welche wesentlich höher ist als bei CaRuO_3 . Mit zunehmender Ca-Konzentration kommt es zur scheinbar kontinuierlichen Erniedrigung von T_{F} . Das ist ein Aspekt der zur Theorie der Hundschen Kopplung passt, aber durch genauere Messungen bestätigt werden müsste.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat sich mit dem Materialsystem $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ befasst. Das Interesse lag darin, dünne Schichten dieser Materialserie von sehr hoher Qualität herzustellen, um sie für Untersuchungen des elektrischen Transports nutzen zu können.

Zur Herstellung der Dünnschichten mit Hilfe der MAD-Technik, sind (001)-orientiertes SrTiO_3 , vicinales SrTiO_3 ((001)-orientiert + 3° Verkipfung), (110)-orientiertes NdGaO_3 und vicinales NdGaO_3 ((110)-orientiert + 3° -Verkipfung) verwendet worden. Es hat sich herausgestellt, dass SrTiO_3 besonders gut geeignet ist, um SrRuO_3 herzustellen und CaRuO_3 qualitativ hochwertige Eigenschaften auf NdGaO_3 entwickelt. Großen Einfluss hat dabei die Gitterfehlpassung. Sie beträgt ca. $|0,5| \%$ für $\text{CaRuO}_3/\text{NdGaO}_3$ und auch für $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$. Beide Schicht-Substrat Kombinationen erreichen einen $\text{RRR} \approx 30$ (nicht vicinale Substrate), bei sehr geringen Oberflächenrauigkeiten, welches eindeutige Anzeichen für eine gute Probenqualität sind. Wird CaRuO_3 dagegen auf SrTiO_3 hergestellt und SrRuO_3 auf NdGaO_3 , geht der erhebliche Anstieg der Gitterfehlpassung von mehr als $|2| \%$, mit erheblichen Qualitätseinbußen einher. Der RRR sinkt auf einen Wert von 15. Vergleichbare Gitterfehlpassungen, zwischen Substrat und Schicht, ergeben ungefähr gleiche Restwiderstandsverhältnisse für SrRuO_3 und CaRuO_3 . Die Gitterfehlpassung hat also erheblichen Einfluss auf die Probenqualität und limitiert diese auch. TEM-Messungen zeigen, CaRuO_3 bildet auf SrTiO_3 , zusätzlich eine Multidomänenstruktur mit 90° -Domänengrenzen aus, welche auch mit Depositionsmaterial gefüllt sein können. Dabei sind die Kristallite der Schicht um 90° relativ zueinander gedreht. Als Ursache ist die große Gitterfehlpassung zu sehen. TEM-Untersuchungen von $\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,8}\text{RuO}_3/\text{SrTiO}_3$ offenbaren ebenfalls eine Multidomänenstruktur, wie sie schon in ähnlicher Form in $\text{CaRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ entstanden ist. Die Gitterfehlpassung beträgt in dem Fall $-1,6 \%$. Infolgedessen ist NdGaO_3 eingesetzt worden, um Proben im Bereich $x=0,7$ bis $x=0,9$ herzustellen, da die Gitterfehlpassung $< \pm 0,4 \%$ ist. Anzeichen einer Multidomänenstruktur existieren in diesen Fällen nicht. Dass bedeutet, eine große Gitterfehlpassung $> 1 \%$ fördert die Entstehung von Domänengrenzen, während diese Erscheinung durch eine geringe Gitterfehlpassung $< 1 \%$ verhindert wird. Das Wachstum dotierter $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Schichten ergibt nur kleine Restwiderstandsverhältnisse, welche weitestgehend unabhängig von der Gitterfehlpassung, also von der Wahl des Substrats, sind. Das maximal erreichbare RRR beträgt 6. Folglich wird der elektrische Transport in dotierten $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Schichten von Unordnungsbeiträgen dominiert. Diese Unordnungsbeiträge sorgen sogar teilweise für die Ausbildung von isolierendem Verhalten bei tiefen Temperaturen im elektrischen Widerstand, erkennbar durch einen negativen Anstieg in $d\rho/dT$. Dieses Phänomen rührt nicht von den Domänengrenzen her, da auch Proben ohne Domänenstruktur ein isolierendes Verhalten bei tiefen Temperaturen zeigen. Zuchtversuche von ungefähr 70 nm dicken CaRuO_3 auf vicinalem NdGaO_3 haben eine erhebliche Qualitätssteigerung, im Vergleich zum nicht-vicinalen NdGaO_3 , ergeben. Das RRR ist um bis zu 40% größer. Die Wachstumsmode geht vom Lagenwachstum ins Stufenwachstum über. Vicinale Substrate besitzen auf ihrer Oberfläche, aufgrund des Verkipfungswinkels, Stufen definierter Größe, deren Kanten als bevorzugte Anlagerungsstellen für Adatome dienen. Das erlaubt ein gerichteteres Wachstum auf vicinalen Substraten, im Vergleich zu nicht-vicinalen Substraten und erklärt den Qualitätsgewinn bei gleichen Präparationsparametern.

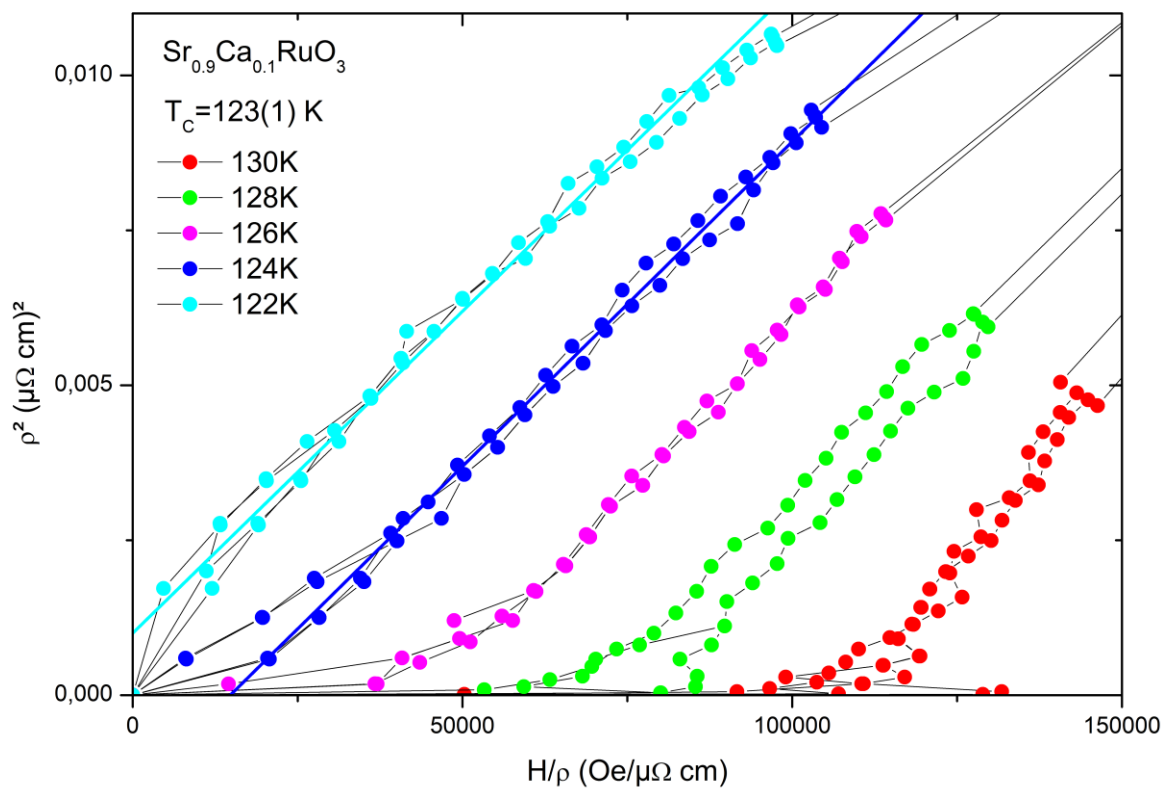
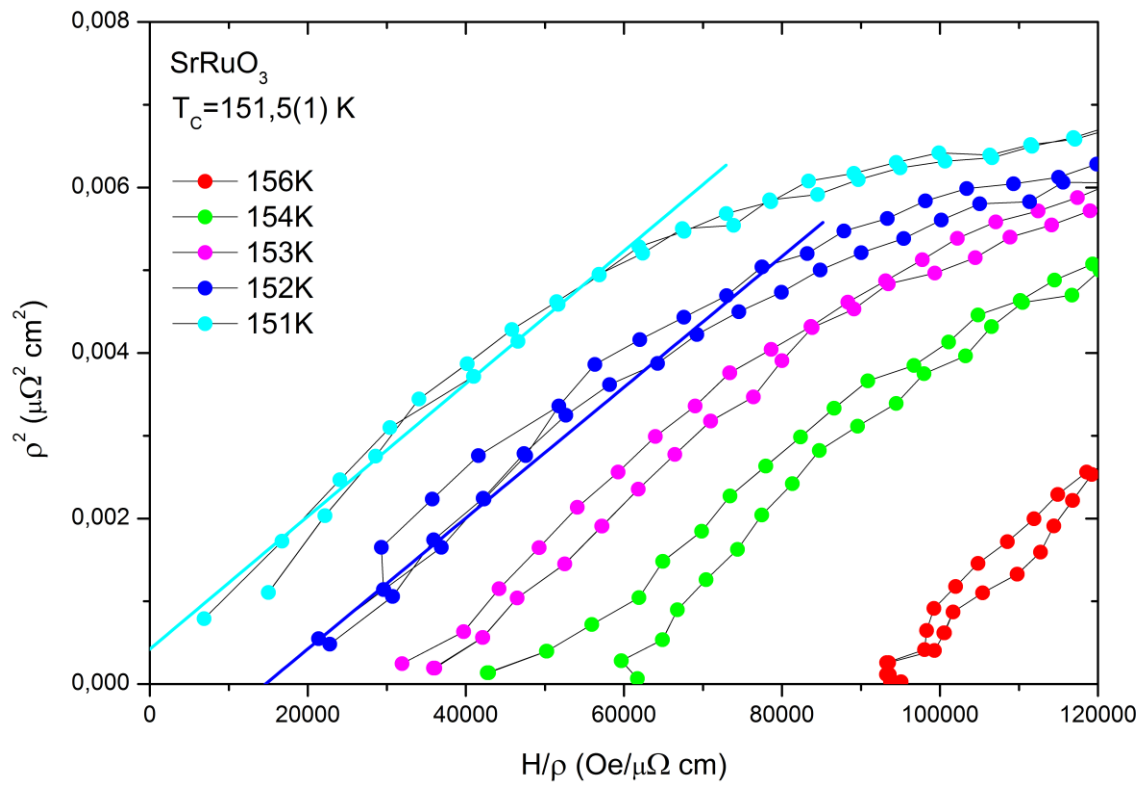
Eine Reduktion der Schichtdicke, senkt das Restwiderstandsverhältnis der CaRuO_3 -Schichten, aufgrund einer relativen Zunahme der Oberflächenstreuungsbeiträge. Eine sehr geringe Schichtdicke führt zusätzlich zu einer sehr kleinen out-of-plane-Gitterkonstante, welche bis zu 7 % vom Bulk-Wert abweicht. Das zeigt eine vollkommene Verspannung dieser Schichten auf. Große Schichtdicken ergeben größere Gitterkonstanten, welche jedoch um 4 % kleiner als bekannte Bulk-Werte sind. Folglich erreicht man mit höheren Schichtdicken eine teilweise Relaxation des Dünnsfilms.

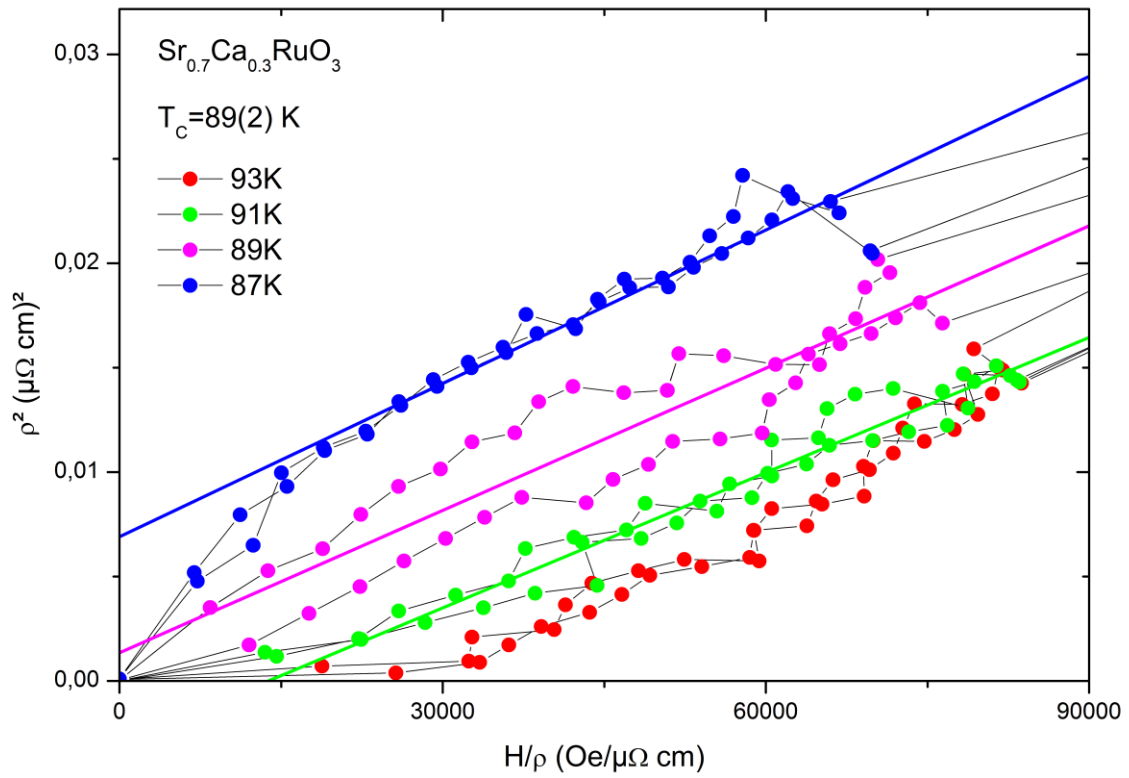
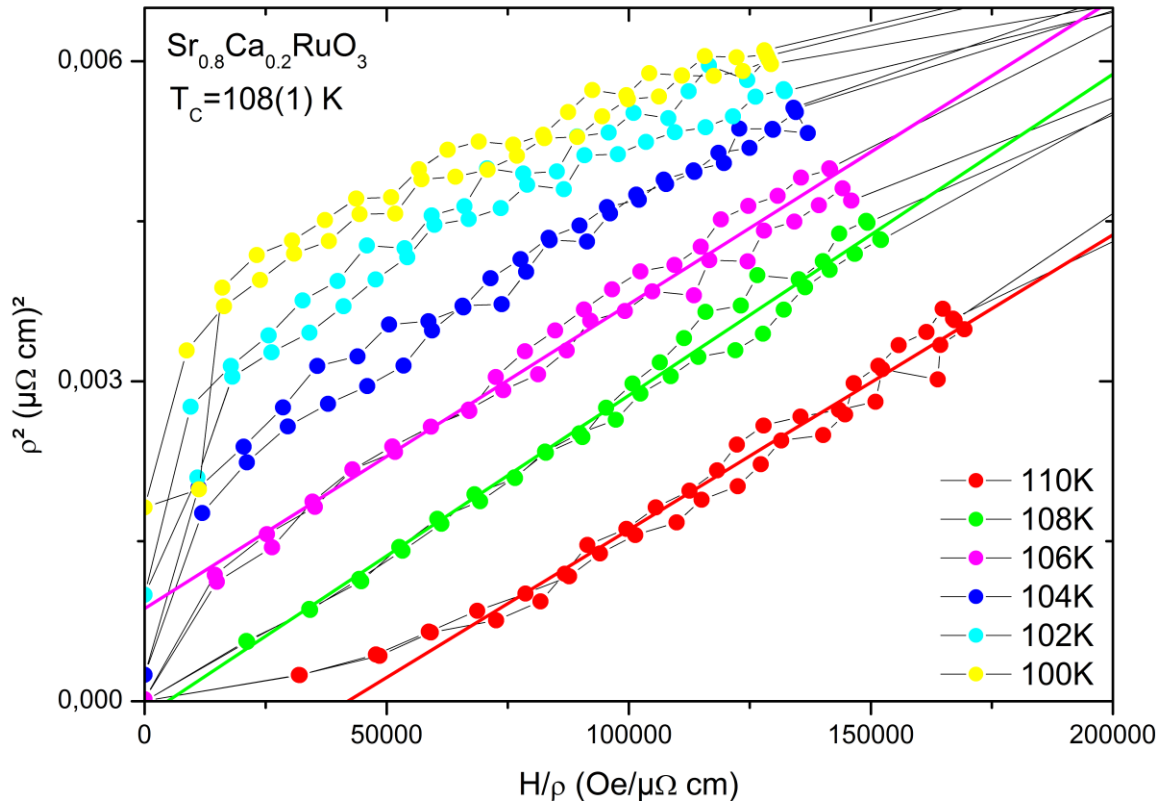
CaRuO_3 ist von besonderem Interesse, aufgrund seiner Nähe zum Quantenphasenübergang, welcher in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ bei $x=0,73$ zu erwarten ist. Für CaRuO_3 ist durch die Verwendung von vicinalem NdGaO_3 mit einem Verkippungswinkel von 3° ein RRR von 57 erreicht worden, welcher mit besten SrRuO_3 -Dünnsfilmen vergleichbar ist [21]. Die Stufenwachstumsmode offenbart Stufen von 10 nm Höhe und 220 nm Breite. Adaptiert vom Substrat, weist auch der Dünnsfilm eine Verkippung von 3° auf. Zusammen mit der deutlich erkennbaren Vorzugsrichtung der Stufen, kann auf eine in-plane-Epitaxie geschlossen werden. Eine out-of-plane Epitaxie wurde mittels Röntgenanalyse nachgewiesen. TEM-Messungen hoher Auflösung zeigen homogenes Wachstum. Die aussergewöhnlich hohe Qualität unserer CaRuO_3 -Schichten bestätigt sich zu guter letzt in den gewonnenen Shubnikov-de-Haas-Oszillationen. Im Tieftemperaturmagnetowiderstand von CaRuO_3 sind erstmals Quantenoszillationen beobachtet worden. Die Messungen bis 18 T fanden in einem Oxford-Entmischungskrostat und zwischen 25 T und 35 T in einem Hochfeldelektromagneten statt. Die hervorgetretene Oszillationsfrequenz von 470 T, entspricht einer Fermioberfläche von $4,5 \times 10^{14} \text{ 1/cm}^2$ und einem Betrag des Fermiwellenvektors von $1,2 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$. Die Temperaturabhängigkeit der Shubnikov-de-Haas-Amplitude folgt dem erwarteten Lifshitz-Kosevich-Verhalten mit einer effektive Masse von $m^*=5,7m_e$. Um der Oszillationsfrequenz von 470 T einem Orbit der Fermifläche zuordnen zu können, wurde zusätzlich das Magnetfeld in seiner Richtung relativ zur Filmnormalen gedreht und anschließend ein Vergleich mit LDA-Simulationen von Jernej Mravljic durchgeführt. Die Drehung des Magnetfeldes bis hin zu 40° , hat eine weitere Frequenz in Erscheinung gebracht. Mit Hilfe der LDA-Ergebnisse war eine eindeutige Zuordnung zu den Orbits δ_2 und β_3 der Fermifläche möglich (siehe Abbildung 5-56). Die effektiven Massen dieser Orbits aus den LDA-Berechnungen betragen $1,0m_e$. Die beobachtete Zunahme der effektiven Masse der Bahn δ_2 zu $5,6 m_e$, ist Elektronenkorrelationen zuzuschreiben. Die mittlere freie Weglänge der Quasiteilchen beträgt 38 nm und deren Relaxationszeit 1,5 ps bei 50 mK.

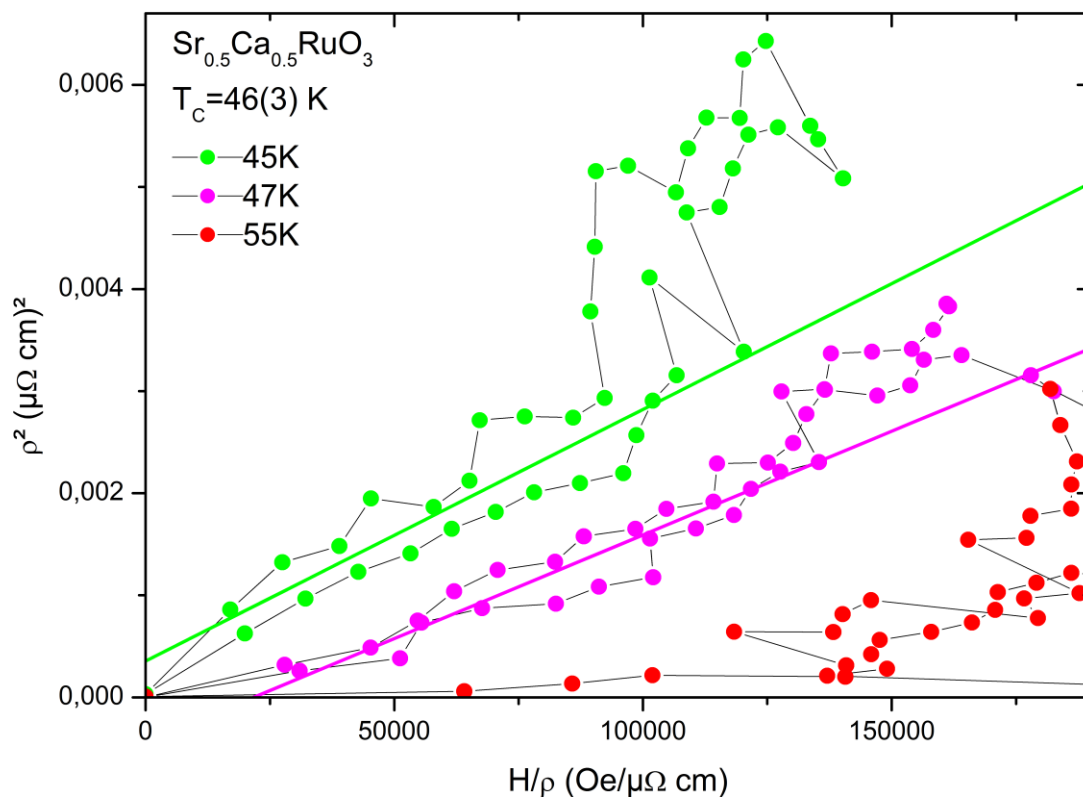
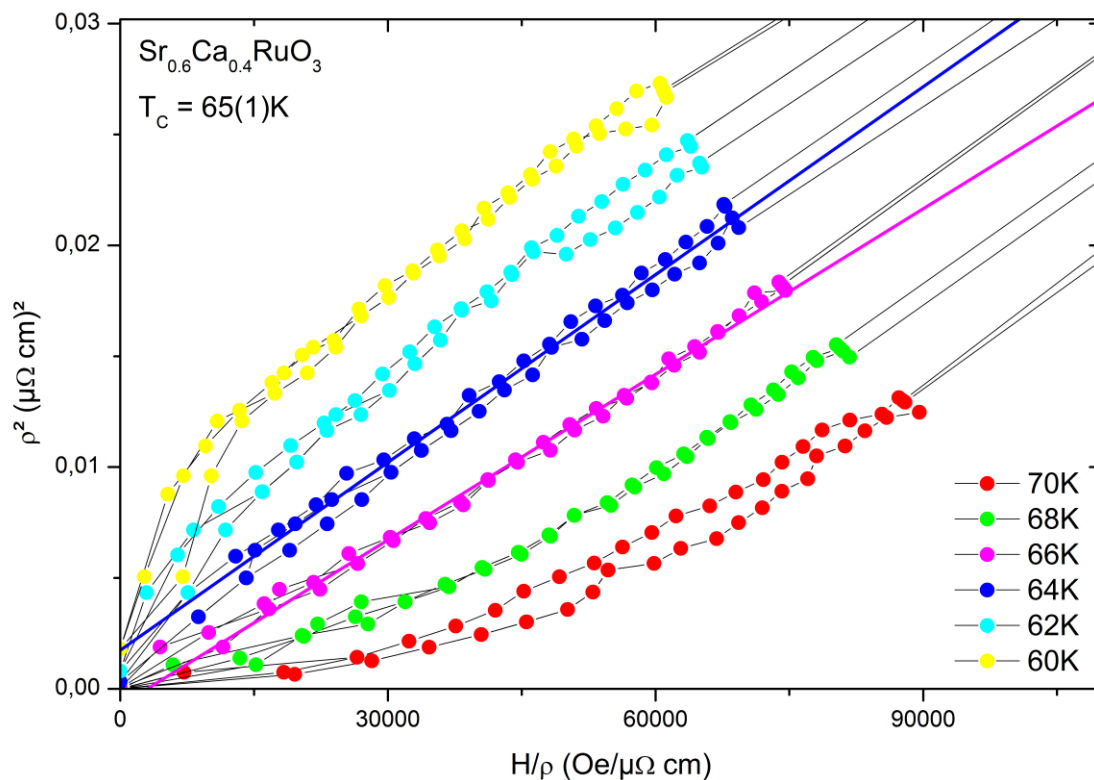
Unsere Ergebnisse des temperaturabhängigen Widerstandes im mK-Bereich haben erstmals die Beobachtung einer T^2 -Abhängigkeit, unterhalb einer Temperatur $T_{\text{FL}}=1,5 \text{ K}$, möglich gemacht. Das beweist, CaRuO_3 ist eine Fermiflüssigkeit. Damit ist die Vorstellung eines NFL-Grundzustands widerlegt. Die Daten demonstrieren ein fragilen Fermiflüssigkeitszustand und ein robustes NFL-Verhalten in seiner Nähe. Die Kohärenzskala T_{FL} steigt stark im äußeren Magnetfeld an, während der A-Koeffizient des Widerstandes bis 16 T um einen Faktor 2 sinkt. Das spiegelt einen entscheidenden Einfluss von Spinfluktuationen auf die elektronischen Eigenschaften wider und das diese im Magnetfeld unterdrückt werden. Damit verhält sich CaRuO_3 vollkommen umgekehrt zu $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, in dem die Spinfluktuationen durch ein äußeres Magnetfeld verstärkt werden, bei gleichzeitiger Reduktion von T_{FL} . T_{FL} von CaRuO_3 ist sehr klein und auch wesentlich kleiner als für $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, in dem die Kohärenzskala 7 K beträgt [100]. Von theoretischer

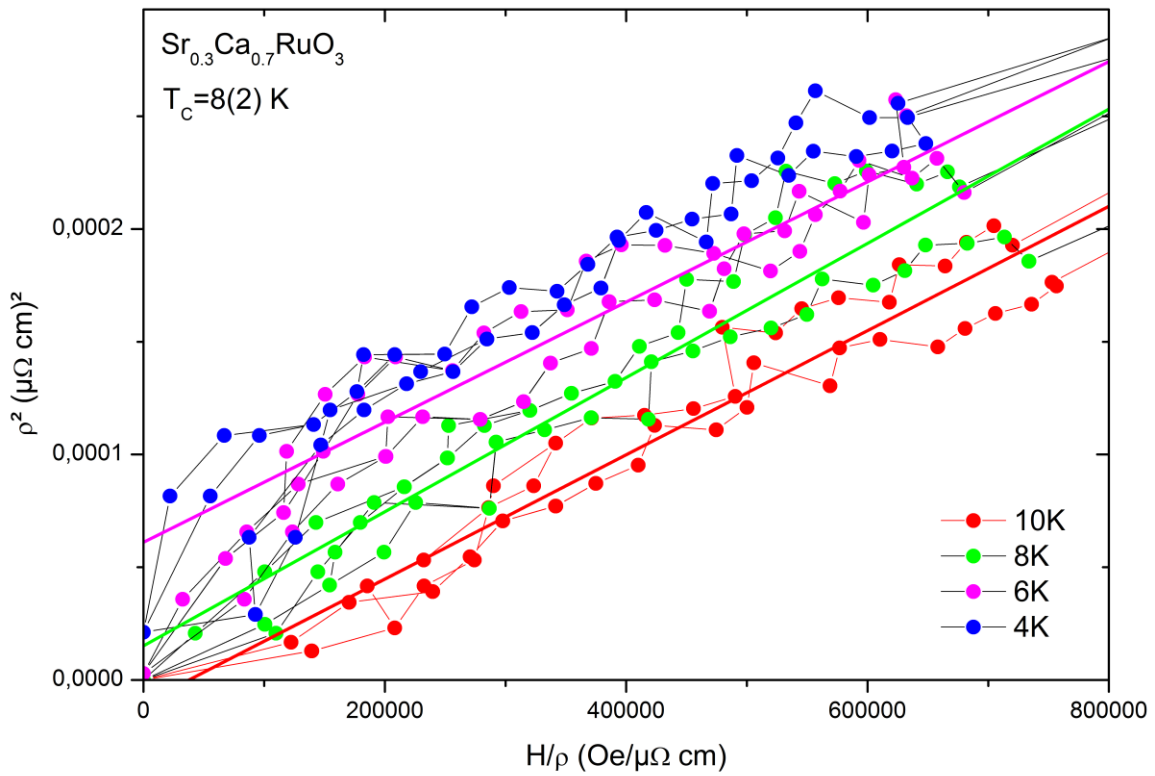
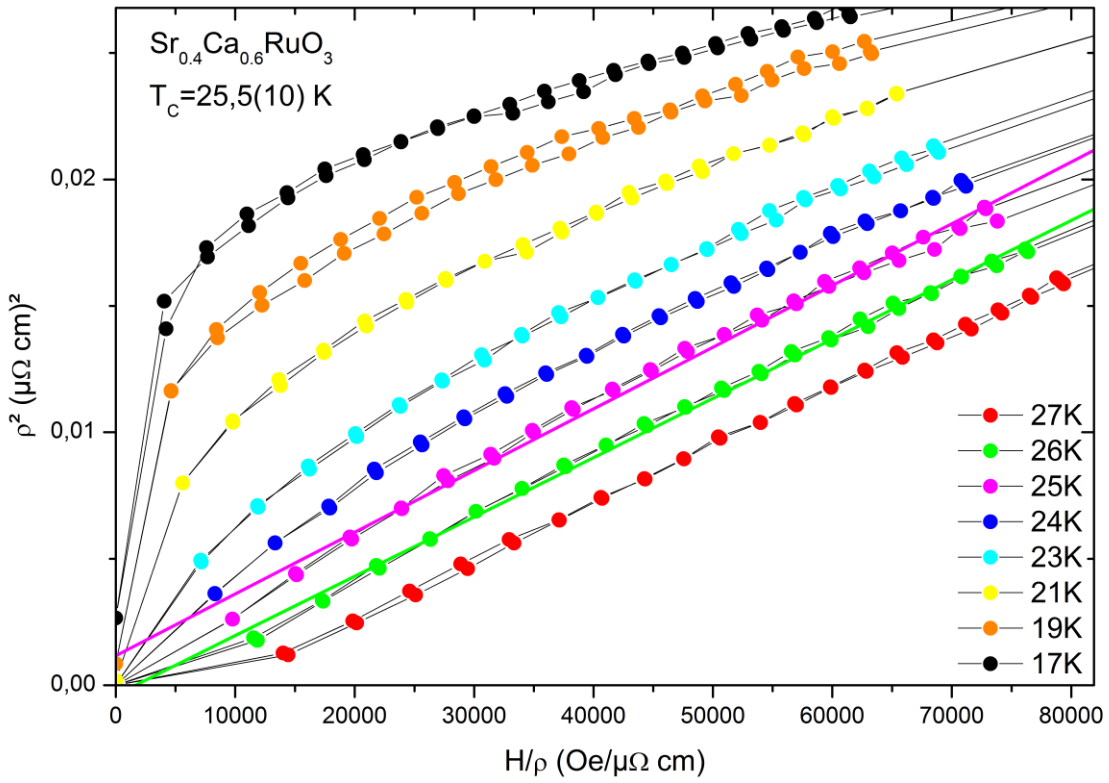
Seite kann CaRuO_3 scheinbar den Hundschen Metallen zugeordnet werden [9], deren Fermiflüssigkeitsgrundzustand, durch die Wechselwirkung der Quasiteilchen mit lokalen Momenten überdeckt wird, und Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten oberhalb von T_{FL} zu Tage tritt. Die in dieser Arbeit hervorgebrachten Ergebnisse unterstützen diese Vermutung.

8 Anhang - Arrot-Plots aus dem Hallwiderstand









9 Literaturverzeichnis

- [1] L. Landau, *Soviet Physics JETP*, Vol. 3, No. 6, pp. 920-924, Januar 1956.
- [2] K. Kadowaki und S. Woods, „Universal relationship of the resistivity and specific heat in heavy-Fermion compounds,“ *Solid State Commun.*, Vol.58, No.8, pp. 507-509, Mai 1986.
- [3] A. Jacko, J. Fjaerestad und B. Powell, „A unified explanation of the Kadowaki–Woods ratio in strongly correlated metals,“ *Nature Physics*, Vol. 5, 422, pp. 422-425, Juni 2009.
- [4] E. Miranda und V. Dobrosavljevic, „Disorder-driven non-Fermi liquid behaviour of correlated electrons,“ *Rep. Prog. Phys.* 68, 2337–2408, 2005.
- [5] G. Stewart, „Non-Fermi-liquid behavior in d- and f-electron metals,“ *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 73, No. 4, 2001.
- [6] J. A. Hertz, „Quantum critical phenomena,“ *Physical Review B*, Vol 14, No.3, pp. 1165-1184, 1 August 1976.
- [7] A. Millis, „Effect of a non zero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems,“ *Physical Review B*; Vol. 48; No. 10, pp. 7183-7196, 1 September 1993.
- [8] T. Vojta, „Rare region effects at classical, quantum and nonequilibrium phase transitions,“ *J. Phys. A: Math. Gen.* 39, R143–R205, 2006.
- [9] A. Georges, L. de’ Medici und J. Mravlje, „Strong Correlations from Hund’s Coupling,“ *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 4, 137–178, 2013.
- [10] F. Lichtenberg, „The story of Sr₂RuO₄,“ *Progress in Solid State Chemistry* 30, pp. 103-104, 2002.
- [11] I. Mazin und D. Singh, „Ferromagnetic spin fluctuation induced superconductivity in Sr₂RuO₄,“ *Physical Review Letters*, Volume 79, Issue 4, pp. 733-736, 29 Juli 1997.
- [12] S. Grigera, P. Gegenwart, R. Borzi, F. Weickert, A. Schofield, R. Perry, T. Tayama, T. Sakakibara, Y. Maeno, A. Green und A. Mackenzie, „Disorder-Sensitive Phase Formation Linked to Metamagnetic Quantum Criticality,“ *Science*, Vol. 306, pp. 1154-1157, 12 November 2004.
- [13] C. Stingl, R. Perry, Y. Maeno und P. Gegenwart, „Symmetry-breaking lattice distortion in Sr₃Ru₂O₇,“ *Phys. Rev. Lett.* 107, 026404, 6 Juli 2011.

- [14] M. Schneider, V. Moshnyaga und P. Gegenwart, „Ferromagnetic quantum phase transition in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ thin films,“ *physica status solidi*, 2009.
- [15] G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J. Crow und G. R.P., „Thermal, magnetic, and transport properties of single-crystal $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$),“ *Phys. Rev. B* 56, 321, 1997.
- [16] P. Kahlifah, I. Ohkubo, H. M. Christen und D. G. Mandrus, „Evolution of transport and magnetic properties near the ferromagnetic quantum critical point in the series $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{RuO}_3$,“ *Physical Review B* 70, 134426, 2004.
- [17] T. Kiyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Mitamura und T. Goto, „High-Field Magnetization of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$,“ *Journal of the Physical of Japan, Vol. 68, No. 10, pp. 3372-3376*, 1999.
- [18] I. Genish, L. Klein, J. Reiner und M. Beasley, „Determination of the resistivity anisotropy of SrRuO_3 by measuring the planar Hall effect,“ *Phys. Rev. B* 75, 125108, 2007.
- [19] G. Koster, L. Klein, W. Siemons, G. Rjinders, J. Dodge, C. Eom, B. D.H.A. und M. Beasley, „Structure, physical properties, and applications of SrRuO_3 thin films,“ *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, 84, pp. 253-298, 2012.
- [20] C. Alexander, S. McCall, P. Schlottmann, J. Crow und G. Cao, „Angle-resolved de Haas-van Alphen study of SrRuO_3 ,“ *Phys. Rev. B* 72, 024415, 2005.
- [21] A. Mackenzie, J. Reiner, A. Tyler, L. Galvin, S. Julian, M. Beasley, T. Geballe und A. Kapitulnik, „Observation of quantum oscillations in the electrical resistivity of SrRuO_3 ,“ *Physical Review B, Volume 58, Number 20*, pp. 318-321, 15 November 1998.
- [22] P. Kostic, Y. Okada, N. Collins, Z. Schlesinger, J. Reiner, L. Klein, A. Kapitulnik, T. Geballe und M. Beasley, „Non-Fermi-Liquid Behavior of SrRuO_3 : Evidence from Infrared Conductivity,“ *Phys. Rev. Lett.* 81, 2498, 21 September 1998.
- [23] G. Cao, O. Korneta, S. Chikara, L. DeLong und P. Schlottmann, „Decisive Influence of Cation Size on the Magnetic Groundstate and Non-Fermi Liquid Behavior of ARuO_3 (A=Ca,Sr),“ 2008. [Online]. Available: <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0805/0805.0741.pdf>. [Zugriff am 24. 10. 2014].
- [24] L. Klein, L. Antognazza, T. Geballe, M. Beasley, M. R. und A. Kapitulnik, „Is CaRuO_3 a non-Fermi liquid metal?,“ *Physica B: Physics of Condensed Matter, Volume 259, Issue 1-4, p. 431-432*, 1999.
- [25] L. Demko, S. Bordacs, T. Vojta, D. Nozadze, F. Hrahsheh, C. Svoboda, B. Dora, H. Yamada, M. Kawasaki, Y. Tokura und I. Kezsmarki, „Disorder promotes ferromagnetism: Rounding of the quantum phase transition in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$,“ *Physical Review Letters* 108, 185701, 2012.

- [26] K. Yoshimura, T. Imai, T. Kiyama, K. Thurber, A. Hunt und K. Kosuge, „ 170 NMR Observation of Universal Behaviour of Ferromagnetic Spin Fluctuations in the Itinerant Magnetic System $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$,“ *Phys. Rev. Lett.* 81, 21, 1999.
- [27] I. Felner und U. Asaf, „Magnetic studies of $\text{Ca}_{1-x}\text{M}_x\text{RuO}_3$ (M=La and Sr),“ *Physica B: Condensed Matter* 337,1-4, 310-317, 2003.
- [28] P. Ravindran, R. Vidya, P. Vajeeston, A. Kjekshus, H. Fjellvag und B. Hauback, „Antiferromagnetic vs. ferromagnetic interactions and spin-glass-like behavior in ruthenates,“ *Solid State Comm.* 124, 293–298, 2002.
- [29] B. Lin und H. Ku, „Correlation between spin-glass-like behavior and lattice distortion in itinerant $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ metal,“ *J. of Appl. Phys.* 95, 11, 6974-6976, 2004.
- [30] J. Longo, P. Raccach und J. Goodenough, „Magnetic Properties of SrRuO_3 and CaRuO_3 ,“ *J. of Appl. Phys.* 39, 2, 1327-1328, 1968.
- [31] G. Czycholl, Theoretische Festkörperphysik, Braunschweig/ Wiesbaden: Vieweg, 2000.
- [32] D. Neilson, „Landau Fermi Liquid Theory,“ *Aust. J. Phys.* 49, 79-102, 1996.
- [33] H. Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta und P. Wölfle, „Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions,“ *Rev. Mod. Phys.* 79, 1015, 2007.
- [34] P. Coleman, Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. Vol. 1: Fundamentals and Theory, Heavy Fermions: At the Edge of Magnetism, John Wiley and Sons Ltd., 2007.
- [35] S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter, Oxford (USA): Oxford University Press, 2001.
- [36] L. Reichl, A Modern Course of Statistical Physics, 2. Auflage, New York: Wiley, 1998.
- [37] T. Vojta, „Quantum and classical phase transitions in electronic systems,“ *Ann. Phys.* 9, 403, pp. 1-39, 2000.
- [38] T. Vojta, „Quantenphasenübergänge - Von Ordnung zu Unordnung durch Quantenfluktuationen,“ *Physik in unserer Zeit*, pp. 38-43, 2001.
- [39] S. Sondhi, S. Girvin, J. Carini und D. Shahar, „Continuous quantum phase transition,“ *Reviews of Modern Physics*, Vol. 69, No. 1, pp. 315-333, Januar 1997.
- [40] T. Moriya und K. Ueda, „Antiferromagnetic spin fluctuations and superconductivity,“ *Rep. Prog. Phys.* 66, pp. 1299-1341, 2003.

- [41] M. Brando, D. Belitz, F. Grosche und T. Kirkpatrick, „Metallic Quantum Ferromagnets,“ *Reviews of modern Physics*, Vol. 88, 025006, April - Juni 2016.
- [42] D. Belitz, T. Kirkpatrick und J. Rollbühler, „Tricritical Behaviour in Itinerant Quantum Ferromagnets,“ *PRL* 94, 247205, 2005.
- [43] C. Pfleiderer, P. Böni, T. Keller, U. Rößler und A. Rosch, „Non-Fermi Liquid Metal Without Quantum Criticality,“ *Science* 316, pp. 1871-1874, 29 Juni 2007.
- [44] Y. Uemura, T. Goko, I. Gat-Malureanu, J. Carlo, P. Russo, A. Savici, A. Aczel, G. MacDougall, J. Rodriguez, G. Luke, S. Dunsiger, A. McCollam, J. Arai, C. Pfleiderer, P. Böni, K. Yoshimura, E. Baggio-Saitovitch, M. Fontes, J. Larrea, Y. Sushko, j. Sereni und J. Sereni, „Phase separation and suppression of critical dynamics at quantum phase transitions of MnSi and $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{RuO}_3$,“ *Nature Physics*, Volume 3, 2007.
- [45] N. Doiron-Leyraud, R. Walker, L. Taillefer, M. Steiner, S. R. Julian und G. Lonzarich, „Fermi-liquid breakdown in the paramagnetic phase of a pure metal,“ *Nature*, Vol. 425, 9, 2003.
- [46] A. B. Harris, „Effect of random defects on the critical behaviour of Ising models,“ *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 7, pp. 1671-1692, 1974.
- [47] R. Griffiths, „Nonanalytic Behavior Above the Critical Point in a Random Ising Ferromagnet,“ *Phys. Rev. Lett.* 23, 17, 1969.
- [48] T. Vojta, „Quantum Griffiths Effects and Smeared Phase Transitions in Metals: Theory and Experiment,“ *J. Low Temp. Phys.* 161, p. 299–323, 2010.
- [49] C. Svoboda, D. Nozadze, F. Hrahsheh und T. Vojta, „Disorder correlations at smeared phase transitions,“ *EPL*, 97, 20007, pp. p1-p6, 2012.
- [50] T. Vojta, „Strong-disorder magnetic quantum phase transitions: Status and new developments,“ *J. Phys.: Conf. Ser.*; 529; 012016, pp. 1-9, 2014.
- [51] S. Lee, J. Zhang, S. Torii, S. Choi, D. Cho, T. Kamiyama, J. Yu, K. McEwen und J. Park, „Large in-plane deformation of RuO_6 octahedron and ferromagnetism of bulk SrRuO_3 ,“ *J. Phys.: Condens. Matter* 25, 465601, 2013.
- [52] S. Agrestini, Z. Hu, C.-Y. Kuo, M. Haverkort, K.-T. Ko, N. Hollmann, Q. Liu, E. Pellegrin, M. Valvidares, J. Herrero-Martin, P. Gargiani, P. Gegenwart, M. Schneider, S. Esser, A. Tanaka, C. Komarek und L. Tjeng, „Electronic and Spin States of SrRuO_3 Thin Films: an X-ray Magnetic Circular Dichroism Study,“ *Physical Review B*, Volume 91, Issue 7, 075127, pp. 1-5, Februar 2015.
- [53] J. Park, S.-J. Oh, J.-H. Park, D. Kim und C.-B. Eom, „Electronic structure of epitaxial $(\text{Sr,Ca})\text{RuO}_3$ films studied by photoemission an x-ray spectroscopyabsorption,“ *Physical Review B* 69, 085108, 2004.

- [54] I. Mazin und D. Singh, „Electronic structure and magnetism in Ru-based perovskites,“ *Phys. Rev. B* 56, 5, 1997.
- [55] K. Maiti, R. Singh und V. Medicherla, „Observation of particle hole asymmetry and phonon excitations in non-Fermi-liquid systems: A high-resolution photoemission study of ruthenates,“ *Europhys. Lett.*, vol. 78, No. 1, 13 März 2007.
- [56] D. Singh, „Electronic and magnetic properties of the 4d itinerant ferromagnet SrRuO₃,“ *J.of Appl. Phys.* 79, 4818, 1996.
- [57] H. Mukuda, K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, R. Kanno und M. Takano, „Spin fluctuations in the ruthenium oxides RuO₂, SrRuO₃, CaRuO₃, and Sr₂RuO₄ probed by Ru NMR,“ *Phys. Rev. B* 60, 17, 279-285, 1999.
- [58] H. Kojitani, Y. Shirako und M. Akaogi, „Post-perovskite phase transition in CaRuO₃,“ *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 165, 127.134, 2007.
- [59] R. Egoavil, S. Hühn, M. Jungbauer, N. Gauquelin, A. Béche, G. Van Tendeloo, J. Verbeeck und V. Moshnyaga, „Phase Problem in the B-site Ordering of La₂CoMnO₆: Impact to Structure and Magnetism,“ *Nanoscale* 7, 9835, 2015.
- [60] M. Jungbauer, S. Hühn, R. Egoavil, H. Tan, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo und V. Moshnyaga, „Atomic Layer Epitaxy of Ruddlesden-Popper SrO(SrTiO₃)_n Films by means of Metalorganic Aerosol Deposition,“ *Applied Physics Letters* 105, 251603, 2014.
- [61] V. e. a. Moshnyaga, „Preparation of rare-earth manganite-oxide thin films by metalorganic aerosol deposition technique,“ *Applied Physics Letters, Volume 74, Number 19*, 1999.
- [62] D.-I. G. Herdrich, „Universität Stuttgart - Institut für Raumfahrtssysteme,“ 30 August 2012. [Online]. Available: http://www.irs.uni-stuttgart.de/forschung/messverfahren/MSP_Kap_6-3_31102003.pdf. [Zugriff am 08 Juni 2017].
- [63] J. Stewart und J. Richmond, „Infrared Emission Spectrum of Silicon Carbide Heating Elements,“ *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 59, No. 6*, 1957.
- [64] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, „Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy,“ *Phys. Rev. Lett.*, 49, Issue 1, pp 57-61, 1982.
- [65] K. Kopitzki und P. Herzog, Einführung in die Festkörperphysik, Bonn: Teubner Verlag, 2002.

- [66] M. Krumrey, M. Hoffmann und M. Kolbe, „Schichtdickenbestimmung mit Röntgenreflektometrie,“ *Themenschwerpunkt, Sonderdruck aus PTB-Mitteilungen 115, Heft 3*, pp. 38-40, 2005.
- [67] C. e. a. Volkert, „Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining,“ *MRS Bulletin, Vol. 32*, 2007.
- [68] FEI Company, „Using beam chemistries with SEM, FIB and Dual Beam for surface modifications,“ *Application Note*, 2010.
- [69] IV. Physikalisches Institut, „Georg-August-Universität Göttingen - IV. Physikalisches Institut,“ [Online]. Available: <http://www.uni-goettingen.de/de/109268.html>. [Zugriff am November 2013].
- [70] P. Rossiter, *The electrical resistivity of metals and alloys*, Cambridge: Cambridge University Press, 1987.
- [71] Y. Shiomi, *Anomalous and Topological Hall Effects in Itinerant Magnets*, Tokyo, Japan: Springer, 2013.
- [72] P. Khalifah, I. Ohkubo, B. Sales, H. Christen, D. Mandrus und J. Cerne, „Composition dependence of the anomalous Hall effect in $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{RuO}_3$ films,“ *Physical Review B* 76, 054404, 2007.
- [73] J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J. Goodenough und C.-Q. Jin, „Critical behaviour in ferromagnetic perovskite ruthenates,“ *Physical Review B* 85, 184430, 2012.
- [74] D. Shoenberg, *Magnetic oscillations in Metals*, Cambridge University: Cambridge University Press, 1984.
- [75] F. Debray, E. Mossang und W. Joss, „The Grenoble High Magnetic Field Laboratory,“ *Energy Conversion and Management* 43, 427-432, 2002.
- [76] M. Schneider, V. Moshnyaga und P. Gegenwart, „Growth of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ thin films by Metalorganic Aerosol Deposition,“ *Journal of Physics: Conference Series* 200 012178, 2010.
- [77] D. Geiger, M. Scheffler, M. Dressel, M. Schneider und P. Gegenwart, „Broadband microwave study of SrRuO_3 and CaRuO_3 thin films,“ *Journal of Physics: Conference Series* 391 012091, 2012.
- [78] M. Wissinger, D. Fuchs, L. Dieterle, H. Leiste, R. Schneider, D. Gerthsen und H. Löhneysen, „Anisotropic lattice changes and ferromagnetic order in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$,“ *Physical Review B* 83, 144430, 2011.
- [79] B. Kramer und A. MacKinnon, „Localization: theory and experiment,“ *Rep.Prog.Phys.* 56, pp. 1469-1564, 1993.

- [80] M. Schneider, D. Geiger, S. Esser, U. Pracht, C. Stingl, Y. Tokiwa, V. Moshnyaga, I. Sheikin, J. Mravlje, M. Scheffler und P. Gegenwart, „Low-energy electronic properties of clean CaRuO₃: elusive Landau quasiparticles,“ *Phys. Rev. Lett.* *112*, 206403, 2014.
- [81] F. Sanchez, G. Herranz, J. Fontcuberta, M. Garcia-Cuenca, C. Ferrater und M. Varela, „Giant stab bunching from self-organized coalescence of SrRuO₃ islands,“ *Physical Review B* *73*, 073401, 2007.
- [82] D. Esteve, T. Maroutian, V. Pillard, G. Agnus und P. Lecoeur, „Study of 2D growth stability of SrRuO₃ on SrTiO₃,“ *Journal of Physics: Conference series* *303*, JEMS, 012060, 2011.
- [83] J. Tersoff, Y. Phang, Z. Zhang und M. Lagally, „Step-Bunching Instability of Vicinal Surfaces under Stress,“ *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 75, No. 14, 1995.
- [84] Y. Xiang und E. Weinan, „Misfit elastic energy and a continuum model for epitaxial growth with elasticity on vicinal surfaces,“ *Phys. Rev. B* *69*, 035409, 2004.
- [85] A. Videcoq, A. Pimpinelli und M. Vladimirova, „Kinetic Monte Carlo study of the terrace width distribution during step bunching in homoepitaxial growth,“ *Applied surface science* *177*, 213-220, 2001.
- [86] K. Fuchs, „The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals,“ *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, *34*, 100-108, 1938.
- [87] E. Sondheimer, „The Mean Free Path of Electrons in Metals,“ *Advances in Physics*, Vol. 1, No.1, 1952.
- [88] R. Mathieu, A. Asamitsu, H. Yamada, K. Takahashi, M. Kawasaki, Z. Fang, N. Nagaosa und Y. Tokura, „Scaling of the anomalous Hall effect in Sr_{1-x}Ca_xRuO₃,“ *Phys. Rev. Lett.* *93*, 016602, 2004.
- [89] O. Bulaschenko, O. Kochelap und V. Kochelap, „Size effect of current fluctuations in thin metal films: Monte Carlo approach,“ *Physical Review B*, Vol.45, No.24, 1992.
- [90] CRYSTAL GmbH, „Präzise Oberflächen und akkurate Orientierungen,“ CRYSTAL GmbH, [Online]. Available: <http://crystal-gmbh.com/de/products/substrates.php>. [Zugriff am 25 11 2014].
- [91] N. Kikugawa, L. Balicas und A. P. Mackenzie, „Physical Properties of Single-Crystalline CaRuO₃ Grown by a Floating-Zone Method,“ *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 78, No. 1, 014701, 2009.

- [92] P. V. Loan, „Conductive ternary oxides of ruthenium, and their use in thick-film resistor glazes,“ *Am. Ceram. Soc. Bull.* 51, 231, 1972.
- [93] J. B. Wiley und K. R. Poeppelmeier, „Reduction chemistry of platinum group metal,“ *Materials Research Bulletin* 26, 11, 1201-1210, 1991.
- [94] T. Sarkar, A. Raychaudhuri, A. Bera und S. Yusuf, „Effect of size reduction on the ferromagnetism of the manganite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ ($x=0.33$),“ *New Journal of Physics*, Vol 12, Pg. 123026, 2010.
- [95] C. GmbH. [Online]. Available: http://crystal-gmbh.com/shared/downloads/datenblaetter/substrates_de/LAlO3_Lanthanum_Aluminate.pdf.
- [96] U. Hartmann, Wachstum, Mikrostruktur und hartmagnetische Eigenschaften von Nd-Fe-B-Schichten, Göttingen: Cuvillier Verlag, 2004.
- [97] C. Jung, H. Yamada, M. Kawasaki und Y. Tokura, „Magnetic anisotropy control of SrRuO_3 films by tunable epitaxial strain,“ *Appl. Phys. Lett* 84, 14, 2004.
- [98] L. Klein, J. Dodge, C. Ahn, J. Reiner, L. Mieville, T. Geballe, M. Beasley und A. Kapitulnik, „Transport and magnetization in the badly metallic itinerant ferromagnet SrRuO_3 ,“ *J.Phys.: Condens. Matter* 8, 10111-10126, 1996.
- [99] A. Kanbayasi, „Magnetic Properties of SrRuO_3 Single Crystal,“ *J. Phys. Soc. Jpn.* 41, 6, 1976.
- [100] L. Capogna, A. Mackenzie, R. Perry, S. Grigera, L. Galvin, P. Raychaudhuri, A. Schofield, C. Alexander, G. Cao, S. Julian und Y. Maeno, „Sensitivity to Disorder of the Metallic State in the Ruthenates,“ *PhysRevLett.*88, 076602, 2002.
- [101] C. Pfleiderer, P. Böni, T. Keller, U. Rößler und A. Rosch, „Criticality, Non-Fermi Liquid Metal Without Quantum,“ *Science*, No. 5833, Vol. 316, pp. 1871-1874, 2007.
- [102] Y. Lee, J. Yu, J. Lee, T. Noh, T. Gimm, H. Choi und C. Eom, „Non-Fermi liquid behavior and scaling of the low-frequency suppression in the optical conductivity spectra of CaRuO_3 ,“ *Phys. Rev. B* 66, 041104, 2002.
- [103] L. Zhang, J. Zhou, S.-T. Zhang, Y. Chen und Y.-F. Chen, „The microstructure and magnetic property of TiO_2 -terminated SrTiO_3 substrate selected growth cubic phase CaRuO_3 film,“ *Cryst.Res.Technol.* 48, No. 8, 546-554, 2013.
- [104] R. Bachelet, F. Sanchez, J. Santiso, C. Munuera, O. C. und J. Foncuberta, „Self-Assembly of $\text{SrTiO}_3(001)$ Chemical-Terminations: A Route for Oxide-Nanostructure Fabrication by Selective Growth,“ *Chem. Mater.* 21, 2494–2498, 2009.

- [105] F. Sanchez, C. Ocal und J. Fontcuberta, „Tailored surfaces of perovskite oxide substrates for conducted growth of thin films,“ *Chem. Soc. Rev.*, *43*, 2272, 2014.
- [106] J. Jiang, W. Tian, X. Pan, Q. Gan und C. Eom, „Effects of miscut of the SrTiO₃ substrate on microstructures of the epitaxial SrRuO₃ thin films,“ *Materials Science and Engineering B56*, 152-157, 1998.
- [107] Y.-M. Yu, R. Backofen und A. Voigt, „Morphological instability of heteroepitaxial growth on vicinal substrates: A phase-field crystal study,“ *Journal of Crystal Growth* *318*, 18-22, 2011.
- [108] W. Hong, H. N. Lee, M. Yoon, H. M. Christen, D. H. Lowndes, S. Zhigang und Z. Zhenyu, „Persistent Step-Flow Growth of Strained Films on Vicinal Substrates,“ *Phys. Rev. Lett.* *95*, 095501, 2005.
- [109] Q. Gan, A. Rao, C. Eom, J. Garrett und L. Mark, „Direct measurement of strain effects on magnetic and electrical properties of epitaxial SrRuO₃ thin films,“ *Appl. Phys. Lett.* *72*, No 8,, 1998.
- [110] J.-W. Lim, K. Mimura und M. Isshiki, „Thickness dependence of resistivity for Cu films deposited by ion beam deposition,“ *Applied Surface Science*, *Vol. 217*, Issues 1-4, pp 95-99, 2003.
- [111] J.-W. Lim und M. Isshiki, „Electrical resistivity of Cu films deposited by ion beam deposition: Effects of grain size, impurities, and morphological defect,“ *Journal of Applied Physics* *99*, 094909, 2009.
- [112] M. Schultz, L. Klein, J. Reiner und M. Beasley, „Uniaxial magnetocrystalline anisotropy in CaRuO₃,“ *Phys. Rev. B* *73*, 085109, 2006.
- [113] G. Santi und T. Jarlborg, „Calculation of the electronic structure and the magnetic properties of SrRuO₃ and CaRuO₃,“ *J. Phys.: Condens. Matter* *9*, 9563–9584, 1997.
- [114] M. Schneider, D. Geiger, S. Esser, U. Pacht, C. Stingl, Y. Tokiwa, V. Moshnyaga, I. Sheikin, J. Mravlje, M. Scheffler und P. Gegenwart, „Supplemental Material (<http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.112.206403>),“ *Phys. Rev. Lett.* *112*, 206403, 2014.
- [115] M. Shepard, S. McCall, G. Cao und J. Crow, „Thermodynamic properties of perovskite ARuO₃ (A=Ca, Sr, and Ba) single crystals,“ *J. Appl. Phys.* *81*, 4978, 1997.
- [116] H. Christen, C. Rouleau, I. Ohkubo, H. Zhai, H. Lee, S. Sathiyamurthy und D. Lowndes, „An improved continuous compositional-spread technique based on pulsed laser deposition and applicable to large substrate areas,“ *Rev. Sci. Instrum.* *74* (9), pp. 4058-4062, 2003.

- [117] R. Ritz, M. Halder, M. Wagner, C. Franz, A. Bauer und C. Pfleiderer, „Formation of a topological non-Fermi liquid in MnSi,“ *Natur* 497, 231-234, 2013.
- [118] D. Shai, C. Adamo, D. Shen, C. Brooks, J. Harter, E. Monkman, B. Burganov, D. Schlorn und K. Shen, „Quasiparticle Mass Enhancement and Temperature Dependence of the Electronic Structure of Ferromagnetic SrRuO₃ Thin Films,“ *Phys. Rev. Lett.* 110, 087004, 2013.

Danksagung

Prof. Dr. Philipp Gegenwart möchte ich danken, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, als Wissenschaftlerin in einem großartigen Forschungsgebiet tätig zu sein und damit dieser Arbeit den Weg bereitete. Desweiteren danke ich ihm für seine Geduld und das viele Vertrauen, dass er in mich setzte. Er hat mich auch in der Zeit, als die Fertigstellung der Arbeit, aufgrund der Geburt meiner Kinder und dem Referendariat, zum Erliegen kam, stets unterstützt.

Prof. Dr. Vasily Moshnyaga danke ich für die Betreuung während der gesamten Doktorarbeitszeit. Es gab viele hilfreiche Diskussionen, mit ihm als MAD-Experten. Seine Fröhlichkeit und Freundlichkeit munterte mich stets auf.

Prof. Dr. Samwer und Dr. Bernd Damaschke möchte ich danken, dass sie mir stets die Tür zum I. Physikalischen Institut offen gehalten habe, auch nach längerer Abwesenheit durch mein Referendariat. Sie haben mir stets Hilfe angeboten und an die Fertigstellung dieser Arbeit geglaubt.

Großen Dank gelten auch Prof. Dr. Michael Seibt und Dr. Henning Schuhmann, des IV. Physikalischen Instituts, für die Unterstützung, bei der Anfertigung der TEM-Messungen.

Den Mitarbeitern des Instituts für Materialphysik danke ich für die Unterstützung bei der Herstellung der TEM-Lamellen mit Hilfe des FIB.

Dr. Christian Stingl und Dr. Yoshifumi Tokiwa gilt mein Dank für die Unterstützung bei den Messungen mit dem Entmischungskryostat.

Dr. Yoshifumi Tokiwa und Dr. Sebastian Esser danke ich für die Durchführung der Hochfeldmessungen in Grenoble am CaRuO_3 .

Ich danke Hartmut, Uta, Kathrin und Carsten. Sie haben zu jederzeit, mit viel Freundlichkeit, zur Lösung aller technischen Probleme beigetragen.

Unvergesslich bleiben mir Steffi, Christin, Markus, Markus, Sebastian, Christian, Manuel, Yoshi, Jeevan, Soham, Steffen, Stefan, Sebastian, Johannes und Victor. Ich danke euch für die wunderbare gemeinsame Zeit im I. Physikalischen Institut. Ihr habt für eine Atmosphäre der Freundschaft und Hilfsbereitschaft gesorgt.

Zum Schluss möchte ich meinem Mann Maik danken. Er hat zu jeder Zeit Unterstützung geleistet, wenn ich sie brauchte, mir Trost gespendet, wenn ich ihn brauchte und mir viel Liebe entgegengebracht.

Lebenslauf

Zur Person:

Name: Melanie Srba (geb. Schneider)
Geburtsdatum: 20.03.1982
Geburtsort: Lutherstadt Wittenberg
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung und Studium:

- 07/2018 Disputationsprüfung
- 01/2015 bis 06/2016 **Studienreferendarin** am Studienseminar Göttingen für das Lehramt an Gymnasien, Ausbildungsschule: Geschwister-Scholl-Gesamtschule Göttingen (IGS/ KGS), Abschluss: mit der Staatsprüfung 05/16
- 02/2009 – 10/2014 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Promotionsstudentin** am 1. Physikalischen Institut der Georg-August-Universität Göttingen im Rahmen des SFB 602
Bearbeitetes wissenschaftliches Thema: Ferromagnetischer Quantenphasenübergang in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$
- 10/2002 bis 02/2009 **Studium der Physik** an der Georg-August-Universität Göttingen
Titel der Diplomarbeit: „Präparation von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Dünnschichten mittels Metallorganischer Aerosol Deposition“
Abschluss: Diplom
- 08/1998 – 06/2002 Staatliches Gymnasium Jessen; Abschluss: **Abitur**