



Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme
Stuttgarter Zentrum für Elektronenmikroskopie

Charakterisierung von LaNiO_3 -basierten Übergittern mittels
transmissionselektronenmikroskopischer Methoden

vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

von Dipl.-Ing. Eric Detemple aus Völklingen
Januar 2013 – Darmstadt – D17

Charakterisierung von LaNiO_3 -basierten Übergittern mittels
transmissionselektronenmikroskopischer Methoden

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Eric Detemple aus Völklingen

1. Gutachter: Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe
2. Gutachter: Prof. Dr. Peter A. van Aken

Tag der Einreichung: 05. November 2012

Tag der Prüfung: 17. Dezember 2012

Darmstadt – D17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-32580

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/3258>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 2.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Danksagung

Für die Aufnahme in die StEM-Gruppe am Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme und die spannende Themenstellung möchte ich Prof. Dr. Peter A. van Aken danken. Insbesondere möchte ich mich dafür bedanken, dass er es mir ermöglicht hat, auf zahlreichen Konferenzen meine Arbeit zu präsentieren und mehrfach Experimente in Daresbury durchzuführen, die wesentlich zum zügigen Abschluss der Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe danke ich dafür, dass er mich als Doktorand angenommen hat und die damit verbundene Begutachtung dieser Arbeit.

Durch die hervorragende Betreuung und seine Bereitschaft jederzeit die verschiedensten Fragestellungen ausführlich zu diskutieren hat Dr. Wilfried Sigle einen großen Anteil am erfolgreichen Abschluss der Arbeit. Dafür möchte ich mich genauso bedanken wie für die exzellente Einweisung an den Mikroskopen, die mir den Beginn sehr erleichtert hat. Außerdem danke ich ihm für das Korrekturlesen des Manuskripts.

Dr. Quentin Ramasse am SuperSTEM in Daresbury danke ich für seine immense Hilfe bei den dortigen Experimenten, die sich nicht selten bis in den späten Abend hingezogen haben.

Für die Einweisung in die Probenpräparation und ihre fortwährende Hilfe bedanke ich mich vielmals bei Ute Salzberger. Ihre vielen Ideen sowie ihre Hartnäckigkeit haben wesentlich dazu beigetragen, die Qualität der Proben erheblich zu verbessern.

Der ganzen StEM-Gruppe möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und

große Hilfsbereitschaft danken. Insbesondere für ihre Hilfe bei technischen Problemen aller Art möchte ich mich bei Kersten Hahn, Peter Kopold und Marion Kelsch bedanken.

Prof. Bernhard Keimer und seinen Mitarbeitern danke ich für die ergiebige Zusammenarbeit im Bereich der Übergitter auf Basis von Lanthannickelat.

Georg Cristiani und Prof. Hanns-Ulrich Habermeier danke ich für die Herstellung der dünnen Schichten, die ich untersucht habe.

Meinen Eltern möchte ich für ihre langjährige Unterstützung während des gesamten Studiums und der Promotion herzlich danken.

Der größte Dank gebührt meiner lieben Frau Claire, die meine Arbeit, trotz der räumlichen Trennung unter der Woche, stets unterstützt hat und mich nach Rückschlägen immer wieder aufgemuntert hat.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	iii
Liste verwendeter Symbole	1
1. Einleitung	3
1.1. Motivation	3
1.2. Gliederung	5
2. Transmissionselektronenmikroskopie	7
2.1. Grundlagen	7
2.2. Analytische Methoden	12
2.3. Mikroskope	15
3. Materialsystem	17
3.1. Lanthannickelat	17
3.2. Oxid-Heterostrukturen	18
3.3. Probendesign und Probenherstellung	22
3.4. TEM-Probenpräparation	24
4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	27
4.1. Übergitter	27
4.1.1. LNO/LAO-Übergitter	28
4.1.2. LNO/DSO-Übergitter	35
4.1.3. Diskussion	38
4.2. Polaritätsabhängige NiO-Ausscheidungen	45

4.3. Ruddlesden-Popper-Fehler	52
4.3.1. Ausgedehnte planare Fehler	53
4.3.2. 3D-Nano-Einschlüsse	56
4.3.3. Diskussion	59
5. Zusammenfassung und Ausblick	61
A. Strain Mapping	65
Abbildungsverzeichnis	71
Literaturverzeichnis	73
Lebenslauf	87
Eigene Veröffentlichungen	89

Abkürzungsverzeichnis

<i>ABF</i>	Annular Bright Field
<i>ADF</i>	Annular Dark Field
<i>BF</i>	Bright Field
<i>EDX</i>	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
<i>EELS</i>	Electron Energy-Loss Spectroscopy
<i>ELNES</i>	Energy-Loss Near-Edge Structure
<i>GPA</i>	Geometric Phase Analysis
<i>HAADF</i>	High-Angle Annular Dark Field
<i>HRTEM</i>	High-Resolution Transmission Electron Microscopy
<i>LADIA</i>	LAttice DIstortion Analysis
<i>MBE</i>	Molecular Beam Epitaxy
<i>MSA</i>	Multivariate Statistical Analysis
<i>PLD</i>	Pulsed Laser Deposition
<i>PPA</i>	Peak Pair Analysis
<i>RHEED</i>	Reflection High-Energy Electron Diffraction
<i>RP</i>	Ruddlesden-Popper
<i>STEM</i>	Scanning Transmission Electron Microscopy
<i>TEM</i>	Transmissionselektronenmikroskop

1. Einleitung

1.1. Motivation

In fast allen Bereichen unseres Lebens, ob in hochtechnologischen Produkten, wie dem Computer oder Automobil, oder in traditionellen Bereichen wie der Kleidung, kommen heutzutage Funktionsmaterialien zum Einsatz, d.h. Materialien mit speziellen Eigenschaften, die genau auf die entsprechende Anwendung abgestimmt sind. Eine wichtige Gruppe bilden Oxide, zumeist von Übergangsmetallen, die aufgrund ihrer mannigfaltigen und variablen Eigenschaften vielseitig eingesetzt werden können. Unter ihnen finden sich (Anti)Ferroelektrika, (Anti)Ferromagneten, Multiferroika und Supraleiter bis hin zu Oxiden mit kolossalem Magnetowiderstandseffekt, die z.B. als Aktuatoren und Sensoren oder als klassische elektronische Bauteile in RAM-Bausteinen Verwendung finden. Die vielfältigen Eigenschaften dieser Übergangsmetalloxide werden wesentlich von den stark korrelierten d-Elektronen bestimmt, deren Verhalten sich aber bereits durch kleinste Abweichungen, z.B. in der Stöchiometrie oder der Bindungslänge der O-Bindung, verändern kann, was viele Möglichkeiten bietet, sie maßzuschneidern.

Angesichts all dieser hochentwickelten Materialien vielleicht etwas überraschend, basiert das Grundbauteil jedes modernen elektronischen Gerätes, der Transistor, auf dem dazu vergleichsweise simplen Silizium. Der Triumph der Halbleiterindustrie in den letzten Jahrzehnten beruht nämlich nicht auf den Eigenschaften des Volumenmaterials, sondern auf Grenzflächeneffekten, die in Halbleiterheterostrukturen auftreten [1]. Beispielsweise nutzen Feldeffekttransistoren aus, dass der elektrische Widerstand in einem dünnen Kanal an der Grenzfläche zwischen Silizium und Siliziumdioxid durch ein elektrisches Feld, d.h. durch Anlegen einer elektrischen Spannung, verändert werden kann. Durch die immer weiter fortschreitende Miniaturisierung gelangt die heutige Siliziumtechnologie aufgrund der immer kleiner werdenden Strukturgrößen und den damit verbundenen

Leckströmen allerdings immer weiter an die physikalischen Grenzen [2]. Ein erster, bereits realisierter Schritt, diese weiter zu verschieben, ist der Ersatz des Siliziumdioxids durch ein High- κ -Dielektrikum (z.B. HfO_2).

Seit der Entdeckung, dass sich auch an der Grenzfläche zwischen zwei nichtleitenden Oxiden wie in Halbleiterheterostrukturen ein quasi-2D Elektronengas ausbilden kann, rücken Oxid-Heterostrukturen als Alternative oder Ergänzung zu den klassischen Halbleiterheterostrukturen immer mehr in den Fokus der Forschung [3]. Gerade die Übergangsmetalloxide mit ihren stark korrelierten Elektronen bieten sich für Heterostrukturen an, da in ihnen die Freiheitsgrade der Ladung, des Spins und der Orbitale beschränkt werden, was zu völlig neuen Eigenschaften an den Grenzflächen führen kann [4]. Damit sind sie einerseits für die Erforschung grundlegender physikalischer Phänomene geeignet und haben andererseits ein riesiges Potential für zahlreiche, heute teils vielleicht noch gar nicht absehbare, Anwendungen, was zu einer intensiven Erforschung verschiedenster Oxid-Heterostrukturen in den letzten Jahren geführt hat [5].

Gegenüber den Halbleiterheterostrukturen sind sie in vielerlei Hinsicht allerdings wesentlich komplexer, angefangen von ihrer Herstellung über ihre atomare Struktur bis hin zu den notwendigen theoretischen Modellen. Deshalb ist es notwendig die atomare Struktur, die letzten Endes die Eigenschaften bestimmt, genau zu charakterisieren, um darauf aufbauend den Herstellungsprozess weiter optimieren und theoretische Modelle entsprechend anpassen zu können. Aufgrund ihrer sehr hohen Ortsauflösung ist die Transmissionselektronenmikroskopie, die im Rahmen dieser Arbeit Verwendung findet, dazu bestens geeignet.

Das Interesse am hier untersuchten Lanthannickelat wurde durch Berechnungen der Bandstruktur ausgelöst, die darauf hinweisen, dass die Bandstruktur sehr stark der von Cupraten (Hochtemperatursupraleiter) ähnelt, wenn die Lanthannickelatschicht nur hinreichend dünn ist [6]. Erste Experimente bestätigen bereits, dass die Eigenschaften wirklich wesentlich von der Schichtdicke des Lanthannickelats abhängen [7].

Im Rahmen dieser Arbeit soll die atomare Struktur unterschiedlicher auf Lanthannickelat basierender Übergitter untersucht und verglichen werden. Darauf aufbauend soll der Einfluss der Mikrostruktur auf die makroskopisch gemessenen Eigenschaften analysiert werden, um entscheiden zu können, ob die Unterschiede in den

makroskopischen Eigenschaften auf eine veränderte Mikrostruktur oder eine etwaige Rekonstruktion der Grenzflächen zurückgeführt werden können.

1.2. Gliederung

Im ersten, eher theoretischen Abschnitt wird in Kapitel 2 eine Übersicht über den Stand der Technik in der Transmissionselektronenmikroskopie gegeben und deren Potentiale für die Charakterisierung von oxydischen Heterostrukturen gezeigt. In Kapitel 3 wird das untersuchte Materialsystem beschrieben, wobei der Fokus einerseits auf dem Grundmaterial Lanthannickelat und andererseits auf Heterostrukturen im Allgemeinen liegt. Zuletzt werden alle Details der Probenherstellung beschrieben.

In den folgenden Kapiteln werden die experimentellen Ergebnisse der Charakterisierung mittels verschiedener Techniken der Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt und anschließend insbesondere im Hinblick auf einen etwaigen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften diskutiert. Es beginnt in Kapitel 4.1 mit der Charakterisierung der Übergitter als solche, wobei der Fokus ganz besonders auf den Grenzflächen, bzw. deren Schärfe, liegt. Die Bildung von NiO-Ausscheidungen in Folge einer polaren Diskontinuität zwischen Substrat und Übergitter wird in Kapitel 4.2 beschrieben und im Zusammenhang mit Modellen zur sogenannten „polaren Katastrophe“ diskutiert. Anschließend wird in Kapitel 4.3 die Mikrostruktur der Schichten charakterisiert, die im Wesentlichen aus zwei verschiedenen Arten von Ruddlesden-Popper-Fehlern besteht.

Abschließend werden in Kapitel 5 nochmals alle Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick über zukünftige Wege bei der Probenherstellung und deren Charakterisierung gegeben.

2. Transmissionselektronenmikroskopie

2.1. Grundlagen

Nach dem Rayleigh-Kriterium ist die erreichbare Ortsauflösung jeder optischen Abbildung mit der Wellenlänge verknüpft, weshalb die Auflösung eines Lichtmikroskops einer physikalischen Grenze unterliegt [8]. Im Jahr 1924 postulierte Louis de Broglie, dass auch Teilchen einen Wellencharakter haben [9]. Die Wellenlänge solcher Teilchen, wie beispielsweise Elektronen, kann wesentlich kleiner als die von Licht sein. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, die Auflösung eines Mikroskops zu verbessern, indem man zur Abbildung eines Objektes Elektronen anstatt Licht verwendet. Mit der Entwicklung des ersten Elektronenmikroskops gelang es Ernst Ruska 1931 dieses Konzept technisch umzusetzen [10].

Im Laufe der Jahre konnte die Ortsauflösung durch eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung, die zu einer kleineren Wellenlänge führt, immer weiter verbessert werden bis der Einfluss der Aberrationen immer mehr zum begrenzenden Faktor wurde. Mit den von Krivanek [11] und Haider [12] entwickelten C_s -Korrektoren, die die sphärische Aberration der magnetischen Linsen korrigieren, gelang es vor wenigen Jahren die Grenze von einem Angström zu durchbrechen [13, 14]. Mittlerweile ist es sogar gelungen Abstände unterhalb von 50 pm aufzulösen, wie beispielsweise die 47 pm separierten Atome eines in [114]-Richtung orientierten Germaniumeinkristalls [15, 16].

Neben dem klassischen auf einer optischen Abbildung beruhenden Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wie es von Ruska entwickelt wurde, gibt es zusätzlich noch ein rasterndes TEM (STEM, engl. scanning TEM). In Abbildung 2.1 wird ihr Aufbau verglichen, wobei der wesentliche Unterschied das Beleuchtungssystem betrifft. Im klassischen TEM wird die Probe mit einem parallelen Elektronenstrahl beleuchtet, wohingegen in einem STEM ein fokussierter, konvergenter Strahl mit einer

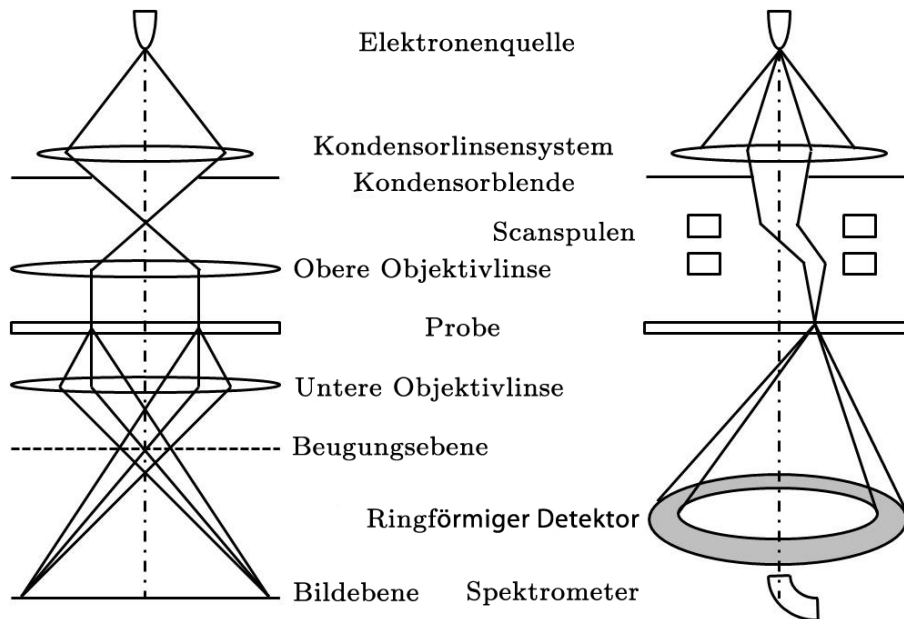


Abbildung 2.1.: Vereinfachte Darstellung des Strahlengangs in einem klassischen TEM (links) und einem STEM (rechts). Im klassischen TEM formt die Kondensorlinse einen parallelen Strahl. Es kann entweder die Beugungs- oder Bildebene betrachtet werden. Dagegen wird im STEM ein konvergenter Strahl über die Probe bewegt und Punkt für Punkt mit einem ringförmigen Detektor die Intensität der Streuung in einen ausgewählten Winkelbereich gemessen. Je nach Winkelbereich spricht man von ABF-, ADF- oder HAADF-Abbildungen. Ein zentraler Detektor, der den Nullstrahl erfasst, erzeugt BF-Bilder.

Rastereinheit über die Probe bewegt wird. Viele Geräte bieten die Möglichkeit in beiden Modi betrieben werden zu können. Ein modernes TEM besitzt ein wesentlich komplexeres Linsensystem als in der vereinfachten Abbildung gezeigt und kann je nach Anwendungsbereich noch viele zusätzliche Komponenten wie beispielsweise einen Monochromator, einen Röntgendetektor oder ein Elektronenenergieverlustspektrometer enthalten. Eine genaue Beschreibung der einzelnen Bauteile eines TEMs findet sich z.B. in Williams und Carter [17].

Hier soll nur kurz auf C_s -Korrektoren eingegangen werden, da sie erst einen Großteil der in dieser Arbeit gemachten Untersuchungen ermöglicht haben. Das

Auflösungsvermögen eines Elektronenmikroskops ist aufgrund der kleineren Wellenlänge der Elektronen gegenüber Licht deutlich besser als das eines Lichtmikroskops. Da die Wellenlänge der Elektronen für typische Beschleunigungsspannungen wenige Pikometer beträgt, sollte die Auflösung allerdings auch in dieser Größenordnung liegen, was aber bei weitem nicht der Fall ist. Der Grund für diese Diskrepanz sind die enormen Linsenfehler, die die elektromagnetischen Linsen erzeugen. Bis zur Entwicklung der C_s -Korrektoren war die sphärische Aberration der begrenzende Faktor der Auflösung. Durch eine geschickte Anordnung von mehreren Linsen in Form eines Hexapols oder einer Kombination von Quadru- und Oktupolen ist es nun möglich die sphärische Aberration bis zu einem gewissen Grad zu korrigieren, was die Ortsauflösung sprunghaft verbessert hat. Während in klassischen TEMs die sphärische Aberration der Objektivlinse korrigiert wird, muss in einem STEM die Kondensorlinse korrigiert werden, da sie den Strahl auf die Probe fokussiert. In TEMs der neuesten Generation kommen zusätzlich C_c -Korrektoren zum Einsatz, die die chromatische Aberration korrigieren.

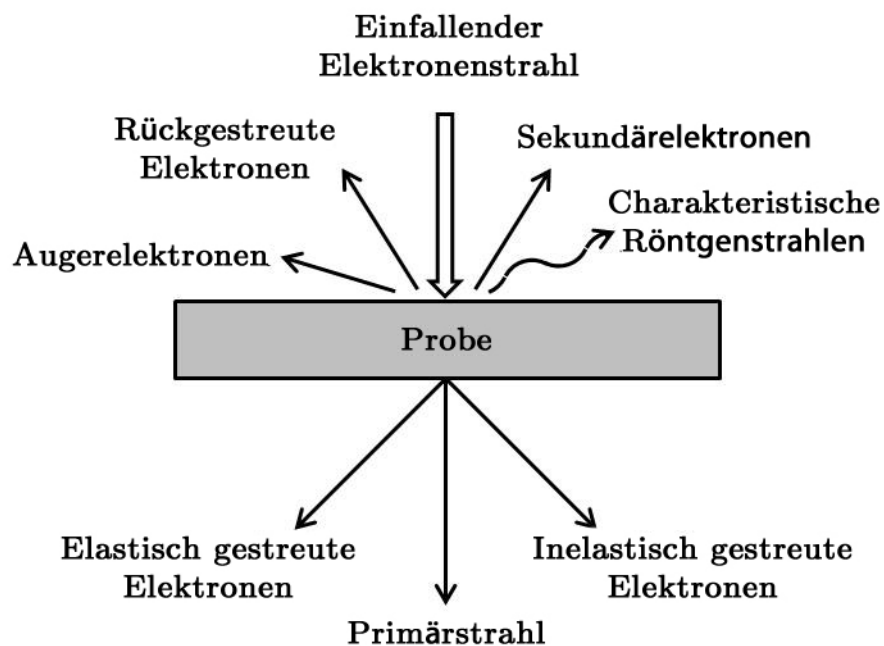


Abbildung 2.2.: Wechselwirkung zwischen Elektronen und Materie.

Elektronen gehören zur ionisierenden Strahlung und können auf vielfältige Weise mit der Probe wechselwirken (siehe Abbildung 2.2), wobei bei diesen Prozessen zwischen

elastischen und inelastischen, d.h. mit oder ohne Energieverlust, unterschieden werden kann. In Rasterelektronenmikroskopen werden die rückgestreuten Elektronen oder die Sekundärelektronen zur Abbildung genutzt, im (S)TEM dagegen die transmittierten Elektronen des Primärstrahls. Man unterscheidet zwischen Hellfeldabbildungen und Dunkelfeldabbildungen. Bei Ersteren werden auch die ungestreuten Elektronen zur Abbildung verwendet. In Folge von inelastischen Wechselwirkungen entstehen charakteristische Röntgenstrahlung und Augerelektronen. Diese sekundären Signale können insbesondere zur Analytik genutzt werden, die in Abschnitt 2.2 genauer beschrieben wird.

Im klassischen TEM werden die gestreuten Elektronen von einer Objektivlinse in der Beugungsebene fokussiert. Dieses sogenannte Beugungsbild kann z.B. zur Bestimmung der Kristallstruktur und deren Orientierung genutzt werden. Der Kontrast des Bildes in der Bildebene hängt je nach Abbildungsart von unterschiedlichen Mechanismen ab, die von Williams und Carter [17] genauer beschrieben werden. Dazu zählen Massendicken-, Beugungs- und Phasenkontrast, wobei in Hochauflösungsbildern (HRTEM, engl. high-resolution TEM) vor allem der Phasenkontrast eine Rolle spielt. Eine mathematische Beschreibung des Abbildungsprozesses sowie die Verknüpfung von reziprokem Raum und Realraum finden sich z.B. in Reimer [18].

Dagegen erhält man in einem STEM aufgrund der Fokussierung des Strahls auf die Probe keine optische Abbildung im Abbeschen Sinn. Vielmehr wird der Strahl mittels Scanspulen mit hoher Genauigkeit über die Probe bewegt, so dass die Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probe stark lokalisiert ist. So lässt sich die Intensität eines Signals Punkt für Punkt messen und als serielles Bild darstellen. C_s -Korrektoren ermöglichen es heute standardmäßig eine Strahlgröße in der Größenordnung von einem Ångström zu erreichen.

Zur Detektion der gestreuten Elektronen werden ringförmige Detektoren eingesetzt, weshalb man je nach erfasstem Winkelbereich von ABF- Bildern (engl. annular bright field), ADF-Bildern (engl. annular dark field) bzw. HAADF-Bildern (engl. high-angle annular dark field) spricht [19]. Zum Kontrast tragen zum einen am Atomkern elastisch gestreute Elektronen (Rutherford-Streuung [20]), als auch die thermisch diffuse Streuung bei [21, 22]. Beide Mechanismen skalieren mit der Ordnungszahl Z , weshalb man auch von Z -Kontrast-Abbildung spricht, deren Intensität proportional zu Z^n ist. Im Fall reiner

Rutherford-Streuung, der am ehesten für große Streuwinkel erfüllt ist, entspricht $n = 2$. Für kleinere Streuwinkel nimmt dagegen n ab, da in diesem Fall das Potential durch die Elektronenwolke der äußeren Elektronen abgeschirmt wird, so dass n in dünnen Objekten Werte zwischen 1,6 und 1,9 annimmt [23]. In dickeren und kristallinen Proben wächst der Einfluss der thermisch diffusen Streuung, deren genaue Z -Abhängigkeit jedoch nicht analytisch beschrieben werden kann, was eine quantitative Auswertung erschwert. Da sowohl die Rutherford-Streuung als auch die thermisch diffuse Streuung inkohärent sind, sind Z -Kontrast-Abbildungen zumindest qualitativ leicht interpretierbar, da weder die Probendicke noch der Fokus zu einer Kontrastumkehr führen können, solange nur hinreichend große Streuwinkel vom Detektor erfasst werden. Eine tiefer gehende Beschreibung der Kontrastentstehung basierend auf der Ausbreitung von Blochwellen innerhalb der Probe wurde von Nellist und Pennycook entwickelt [25, 26].

In einem STEM lässt sich der Elektronenstrahl sogar so stark fokussieren, dass man in Kristallen, die in Zonenachse orientiert sind, atomare Auflösung erreichen kann [27, 28]. Aufgrund des Fehlens eines exakten analytischen Ausdrucks, der die Intensität mit der Ordnungszahl unter Einbezug aller beeinflussenden Parameter verknüpft, ist eine quantitative Auswertung allerdings nur bedingt möglich. Dazu müssen insbesondere der Einfluss experimenteller Parameter wie Fokus, Probendicke, Beleuchtungswinkel, aber auch der Helligkeit und des Kontrasts in der Bildaufnahmesoftware, beachtet werden [29]. Trotzdem lassen sich anhand von Z -Kontrast-Abbildungen Aussagen über die chemische Zusammensetzung treffen, insbesondere wenn man in einem benachbarten Bereich mit bekannter Zusammensetzung die Intensität normieren kann. So lassen sich beispielsweise atomare Defekte wie Leerstellen oder die Verteilung von Dotieratomen untersuchen [30–32]. Im Fall von Grenzflächen lässt sich mit Z -Kontrast-Abbildungen auch deren Schärfe beurteilen [33–36]. Eine quantitative Angabe, z.B. des Verhältnisses zweier Atomsorten an einer diffusen Grenzfläche, ist allerdings schwierig und kann bestenfalls durch den Vergleich mit Bildsimulationen und der Hilfe statistischer Verfahren erfolgen [37, 38].

Aufgrund der annähernd quadratischen Abhängigkeit von Z , war es bis vor kurzem nicht möglich, leichte Atome wie Sauerstoff oder Stickstoff abzubilden. Mit der Einführung der ABF-Technik (engl. annular bright field) konnte diese Grenze überschritten werden, so dass es mittlerweile auch möglich ist, die Anordnung solcher leichter Elemente zu untersuchen [39–42].

2.2. Analytische Methoden

Neben der elastischen Streuung des Elektronenstrahls am Atomkern kommt es in der Probe auch zu inelastischen Wechselwirkungen mit den Elektronen der Atomhülle. Die hochenergetischen Elektronen können dabei Elektronen der inneren Schalen herausschlagen, wobei sie die dazu notwendige Energie verlieren (siehe Abbildung 2.3). Die dadurch entstehenden Löcher werden von Elektronen höherer Schalen aufgefüllt. Dabei wird Energie frei, die in Form von Röntgenstrahlen, deren Energie durch die Energiedifferenz der beiden beteiligten Schalen exakt definiert ist, abgegeben werden kann. Da diese Energiedifferenzen für jedes Element verschieden sind, spricht man von charakteristischer Röntgenstrahlung. Die Energieverteilung dieser Röntgenstrahlen ist somit für jedes Element wie ein Fingerabdruck. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, engl. energy dispersive X-ray spectroscopy) misst genau diese Energieverteilung der Röntgenstrahlung, so dass mit dieser Methode die chemische Zusammensetzung einer Probe bestimmt werden kann [17].

Alternativ lässt sich mittels der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS, engl. electron energy-loss spectroscopy) auch die Energieverteilung der transmittierten Elektronen, unter denen manche bei inelastischen Wechselwirkungen Energie verloren haben, analysieren. Ein typisches EELS-Spektrum, hier am Beispiel von Strontiumtitanat, zeigt Abbildung 2.4. Das scharfe Maximum bei 0 eV stammt von Elektronen, die keine Energie verloren haben, und wird deshalb Zero-loss-Peak genannt. Seine Halbwertsbreite ist ein Maß für die Energieauflösung des gesamten Systems und aus seiner Gesamtintensität im Verhältnis zur Intensität des ganzen Spektrums kann man die Dicke der Probe berechnen, wenn man die mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Probe kennt. Das restliche Spektrum lässt sich in zwei Energiebereiche unterteilen. Nur geringe Energieverluste treten bei der Anregung von Valenzelektronen oder Plasmonen auf, wobei es sich bei letzteren um kollektive Oszillationen der Elektronen handelt. Dieser sogenannte Low-loss-Bereich, der bis etwa 50 eV reicht, kann neben der Untersuchung der Plasmonen dazu genutzt werden, mittels Kramers–Kronig-Analyse die optischen Eigenschaften zu bestimmen [43] oder die Bandlücke zu messen [44]. Die Anregung von Elektronen der Atomrümpfe verursacht dagegen höhere Energieverluste, die im Spektrum als charakteristische Ionisationskanten sichtbar werden, die den

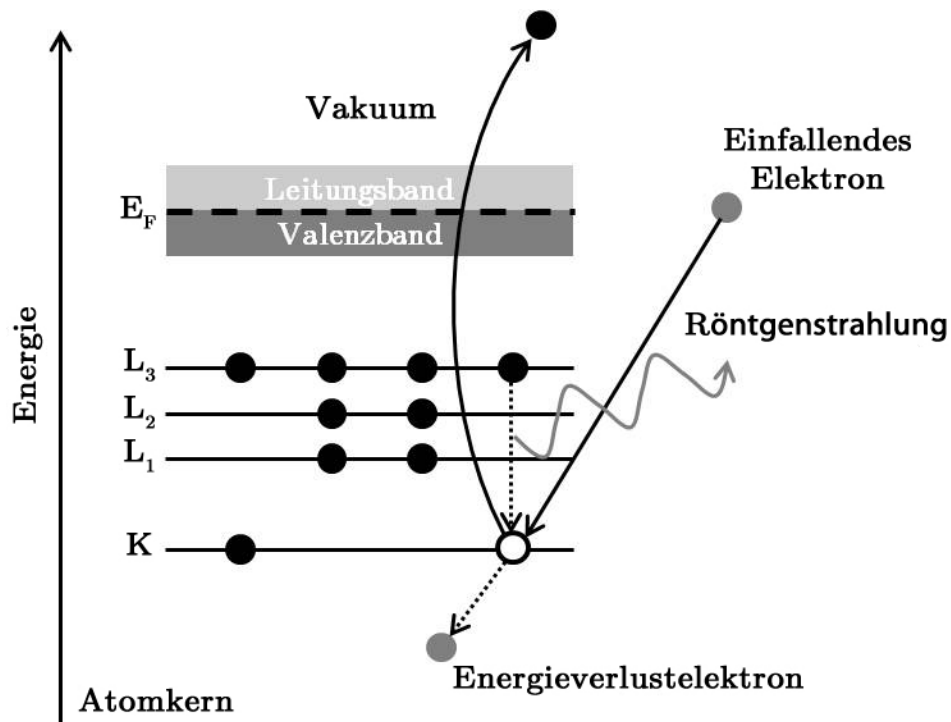


Abbildung 2.3.: Inelastische Wechselwirkung (Ionisierung). Ein einfallendes Elektron schlägt ein inneres Elektron, z.B. der K-Schale, heraus und gibt dabei Energie ab (Energieverlustelektron). Die K-Schale wird nun von einem Elektron einer höheren Schale aufgefüllt, wobei dieses Energie z.B. in Form von Röntgenstrahlung abgibt.

einzelnen Elementen zugeordnet werden können. Aus ihnen lässt sich analog zur EDX die chemische Zusammensetzung bestimmen. EDX und EELS sind gewissermaßen komplementäre Techniken, da mit EELS aus Intensitätsgründen nur Energieverluste unter etwa 3 keV sinnvoll messbar sind, wogegen die Auswertung niederenergetischer Röntgenstrahlung mittels EDX hauptsächlich wegen starker Absorption innerhalb der Probe schwierig ist. Aus EELS-Spektren können aus der Feinstruktur der Ionisationskanten (ELNES, engl. energy-loss near-edge structure) Rückschlüsse auf die atomare Umgebung gezogen werden, so dass z.B. die Bindungsverhältnisse oder die Valenz der angeregten Elektronen abgeleitet werden können. In erster Näherung kann die Feinstruktur als die Dichte der unbesetzten Zustände oberhalb der Fermienergie interpretiert werden [43].

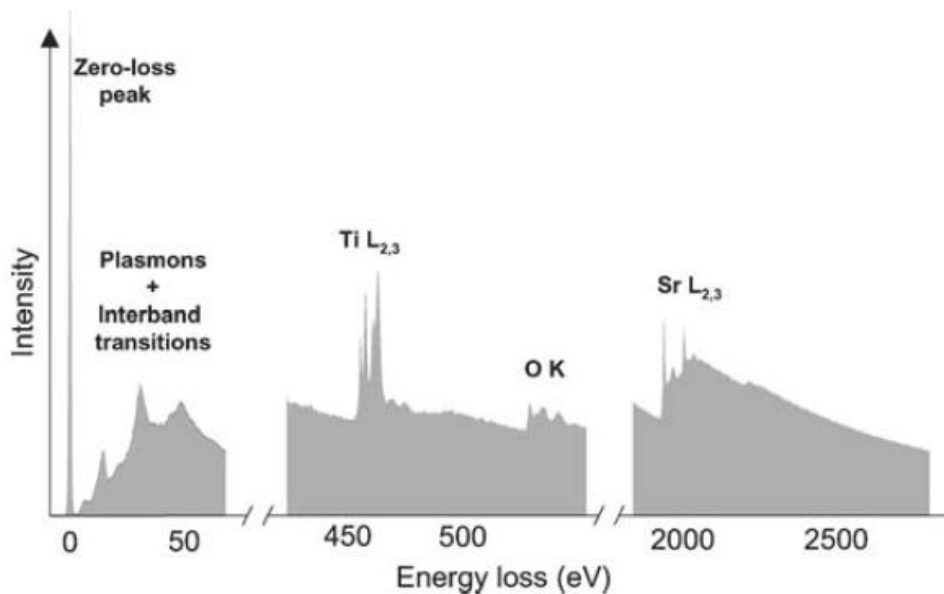


Abbildung 2.4.: EELS-Spektrum von SrTiO₃. Der mittlere und rechte Teil des Spektrums sind gegenüber dem Low-loss-Bereich stark vergrößert (aus [45]).

Da der Strahldurchmesser die Ortsauflösung wesentlich bestimmt, sind STEMs wegen ihres fokussierten Strahls prädestiniert für die hochaufgelöste Spektroskopie. Sowohl mittels EELS als auch mittels EDX ist es möglich, Kristalle atomar aufgelöst abzubilden [46–48]. Gleichzeitig ist die Sensitivität sehr hoch, so dass selbst einzelne Atome, z.B. Dotieratome, detektiert werden können [49, 50]. Der Strahldurchmesser stellt allerdings nur eine untere Grenze für die erreichbare Ortsauflösung dar, weshalb es nicht ausreicht, eine EELS-Abbildung einfach mit dem Strahlprofil zu entfalten, um die exakte und quantitative Verteilung der Elemente zu bestimmen. Die sogenannte Delokalisierung kann beispielsweise die Ortsauflösung drastisch verschlechtern, da die inelastische Wechselwirkung über die weitreichende Coulombwechselwirkung umso stärker delokalisiert ist, je geringer der Energieverlust ist [51]. Dies kann dazu führen, dass das EELS-Signal nicht mehr an der Position des Atoms maximal wird, sondern abseits davon; man spricht in diesem Fall von einer sogenannten Vulkanstruktur [52]. Ein weiterer Effekt, der die Ortsauflösung negativ beeinflusst, ist die Strahlaufweitung aufgrund der Konvergenz des Strahls. Aus rein geometrischen Gründen verbreitert sich

der konvergente Strahl je tiefer er in die Probe eindringt. Deshalb sollten die untersuchten Proben immer so dünn wie möglich sein. In kristallinen Proben ist die Strahlaufweitung nicht ganz so kritisch, da sie hier vom sogenannten Elektronenchaneling, d.h. die Elektronen werden entlang der positiven Atomrümpfe geführt, überlagert wird. Dabei werden die Elektronen entlang der Atomsäulen fokussiert, da sie von der positiven Ladung der Atomkerne angezogen werden [53]. Allerdings kann die Elektronenwelle auch benachbarte Atomsäulen erreichen (Dechanneling), was zu der Problematik führen kann, dass man an einer Grenzfläche auch ein Signal des angrenzenden Materials erhält, obwohl die Grenzfläche atomar scharf ist.

2.3. Mikroskope

Im Rahmen dieser Arbeit habe ich Experimente an verschiedenen TEMs durchgeführt. Alle HRTEM-Abbildungen wurden an einem JEOL JEM-4000FX aufgenommen. Dieses Mikroskop ist mit einer LaB_6 -Kathode ausgestattet und wird mit einer Beschleunigungsspannung von 400 kV betrieben. Die erreichbare Punktauflösung beträgt 2 Å.

Um nach der Probenpräparation die Qualität der Proben zu kontrollieren, nutzte ich hauptsächlich ein Zeiss EM 912 Omega, das mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV arbeitet und ebenfalls eine LaB_6 -Kathode besitzt. Zusätzlich ist es mit einem Ω -Energiefilter als Elektronenenergieverlustspektrometer ausgestattet, so dass sich EEL-Spektren und energiegefilterte Bilder aufnehmen lassen, aus denen man Dickenkarten berechnen kann.

Des Weiteren habe ich am SESAM von Zeiss gearbeitet, das als Kathode eine Feldemissionsquelle besitzt. Die Elektronen werden mit einer Spannung von 200 kV beschleunigt. Durch die Verwendung eines elektrostatischen Monochromators und eines mandolinenförmigen Energiefilters kann eine sehr gute Energieauflösung von unter 100 meV erreicht werden, so dass es sich hervorragend für EELS-Untersuchungen im Low-loss-Bereich als auch zur Betrachtung der ELNES eignet. Zusätzlich ist es mit einem EDX-Detektor (Siliziumdetektor der Firma EDAX) und einer Rastereinheit für den STEM-Betrieb ausgestattet.

Den Großteil meiner STEM-Untersuchungen habe ich an einem Nion UltraSTEM

100 im SuperSTEM-Forschungszentrum in Daresbury gemacht. Eine Besonderheit des Gerätes ist, dass es nur im STEM-Modus betrieben werden kann. Es nutzt eine kalte Feldemissionsquelle als Kathode, so dass auch ohne Monochromator eine Energieauflösung von 0,3 eV erreicht wird. Für meine Experimente habe ich an diesem Gerät mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV gearbeitet, sie lässt sich prinzipiell aber auf bis zu 40 kV reduzieren, wenn strahlsensitive Materialien untersucht werden. Die sphärische Aberration kann bis zur 5. Ordnung korrigiert werden und eine Korrektur des sechszähligen Astigmatismus ist ebenfalls möglich. Diese Anordnung erlaubt es eine große Kondensorblende zu nutzen, so dass der Konvergenzwinkel des Strahls 31 mrad beträgt. Der Detektor für die HAADF-Abbildungen erfasst einen Winkelbereich von 69 – 190 mrad. Die Leistungsfähigkeit des Mikroskops mit einer ausführlichen Zusammenfassung aller Parameter kann in einer Arbeit von Kirkland [54] nachgelesen werden. Das Mikroskop zeichnet sich durch ein sehr gutes Vakuumsystem aus, was die Kontamination minimiert, und ist mechanisch sehr stabil, so dass die Drift der Probe mit unter einem Angström pro Minute sehr gering ist. Des Weiteren besitzt es ein Spektrometer für EELS-Untersuchungen, dessen Filtereingangswinkel 32 mrad beträgt.

3. Materialsystem

3.1. Lanthannickelat

Oxide von Übergangsmetallen besitzen aufgrund ihrer stark korrelierten Elektronen besondere und sehr vielfältige Eigenschaften. Dabei gehören die Hochtemperatursupraleitung in Cupraten [55] und der kolossale magnetoresistive Effekt in Manganaten [56] zu den imposantesten und relevantesten Beispielen. Neben Spin und Ladung hat in diesen Oxiden zusätzlich auch die Besetzung der d-Orbitale einen wesentlichen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften [57]. Dieser zusätzliche Freiheitsgrad eröffnet einerseits viele Möglichkeiten die Eigenschaften zu kontrollieren, macht das System aber gleichzeitig auch sehr komplex [58]. Es zeigt sich, dass bereits kleinste Unterschiede im System zu völlig anderen Eigenschaften führen können. Im Falle der Leitfähigkeit beispielsweise können sich solche Oxide metallisch oder wie ein Mott-Isolator verhalten, je nachdem ob die Elektron-Elektron-Wechselwirkung vom Elektronenhopping oder von der abstoßenden Coulombkraft dominiert wird [59–61]. Da die Stärke der einzelnen Wechselwirkungen von äußeren Parametern, z.B. der Temperatur, abhängt, kann es auch zu einem temperaturabhängigen Übergang vom metallischen zum nichtleitenden Verhalten kommen, dem sogenannten Mott-Hubbard-Übergang im Fall von Materialien mit stark korrelierten Elektronen [62].

Die Basis aller im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Strukturen ist Lanthannickelat LaNiO_3 (LNO). Es gehört zu den perowskitartigen Nickelaten, die aufgrund von Ordnungseffekten der Ladung, des Spins und möglicherweise auch der Orbitale [63–65] sowohl für wissenschaftliche Fragestellungen wie auch für technologische Anwendungen viele Möglichkeiten bieten. Des Weiteren besitzen sie alle als Volumenmaterial, mit Ausnahme des in dieser Arbeit verwendeten LNOs, einen Metall-Isolator-Übergang [66,

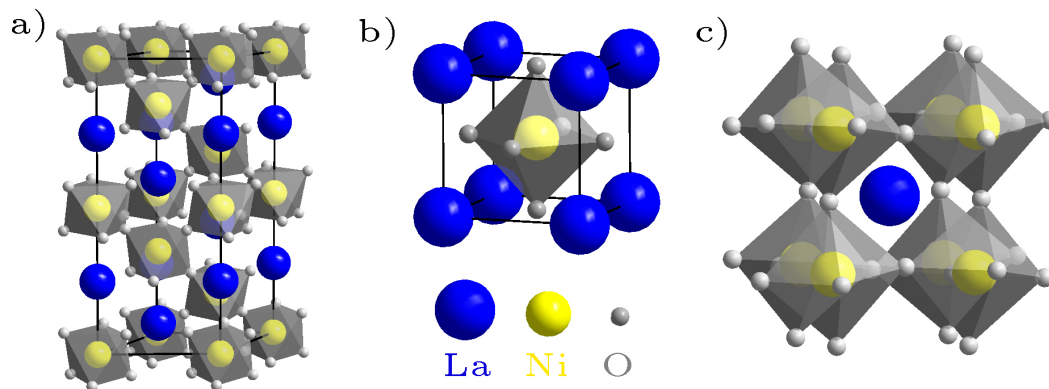


Abbildung 3.1.: Kristallstruktur von Lanthannickelat: a) rhomboedrische Darstellung ($R\bar{3}c$), b) pseudokubische Darstellung (Perowskit) als Einheitszelle bzw. c) mit Lanthanatom in der Würfelmitte.

67]. Einen guten Überblick über die Eigenschaften und den Aufbau der perowskitartigen Nickelate bieten die Reviews von Medarde [68] und Catalan [69].

LNO besitzt eine rhomboedrische Kristallstruktur der Raumgruppe $R\bar{3}c$ mit $a = 5,4573 \text{ \AA}$ und $c = 13,1462 \text{ \AA}$ wie in Abbildung 3.1a) gezeigt [66, 70, 71]. Diese komplexe Einheitszelle lässt sich aus der kubischen Perowskitstruktur aufbauen, in der ein Kation, im Fall von LNO das Nickel, von einem Sauerstoffoktaeder umgeben ist (siehe Abbildung 3.1b)). Allerdings sind diese im Fall von LNO, wie in Abbildung 3.1c) dargestellt, gegeneinander verkippt [72, 73]. Deshalb kann die Kristallstruktur von LNO mit der kubischen Perowskitzelle nicht vollständig beschrieben werden, so dass man von einer pseudokubischen Struktur spricht. Alle weiteren Angaben in dieser Arbeit werden sich auf diese pseudokubische Einheitszelle beziehen, deren Gitterparameter $3,838 \text{ \AA}$ beträgt.

3.2. Oxid-Heterostrukturen

Schon seit langem werden Heterostrukturen in der Halbleiterindustrie eingesetzt, da sie Eigenschaften besitzen, die sich von denen der einzelnen Komponenten drastisch unterscheiden. Der Einfluss der Grenzflächen ist dabei oft so groß, dass sie die Eigenschaften der ganzen Komponente bestimmen können. Herbert Kroemer, der für die Entwicklung der Halbleiterheterostrukturen den Nobelpreis bekam, brachte es in

seiner Rede anlässlich des Nobelpreises auf den Punkt „Often, it may be said that the interface is the device.“ [1].

Oxide von Übergangsmetallen besitzen per se schon sehr variable Eigenschaften (siehe Abschnitt 3.1) und bieten sich insbesondere aufgrund ihrer stark korrelierten Elektronen für Heterostrukturen an, die eine Vielzahl an beeindruckenden Phänomenen zeigen [4]. Deren Verwendung scheiterte jedoch lange an den Problemen bei der Herstellung dünner, epitaktischer Oxidschichten. Erst Fortschritte in den Abscheidetechniken, vor allem in der Laserablation (PLD, engl. pulsed laser deposition) [74] und der Molekularstrahlepitaxie (MBE, engl. molecular beam epitaxy) [75], ermöglichten die Herstellung von qualitativ hochwertigen Oxid-Heterostrukturen. Deren Schichtdicken können mittlerweile sogar bis auf eine Einheitszelle begrenzt werden [76]. Die Entdeckung eines sehr leitfähigen Elektronengases an der Grenzfläche zwischen den beiden Isolatoren LaAlO_3 (LAO) und SrTiO_3 (STO) demonstrierte die besondere Rolle von Grenzflächen auch in oxidischen Heterostrukturen [77]. Dadurch rückten LAO–STO Heterostrukturen in den Fokus der Forschung, was durch den Nachweis, dass ihre Grenzflächen bei niedrigen Temperaturen auch magnetisch [78] und supraleitend [79] sind, noch verstärkt wurde. Zudem lassen sich die Eigenschaften der Heterostrukturen durch einige Parameter, z.B. die Schichtdicke [80], das Substratmaterial (bzw. die dadurch induzierten Spannungen) [81] oder äußere Felder [82], beeinflussen. All dies macht sie zu vielversprechenden Kandidaten für zukünftige elektronische Bauteile [5, 83] deren erste Realisierung in Form eines Transistors auch schon gelungen ist [84].

Neben den LAO–STO-Heterostrukturen besitzen auch Kombinationen anderer Oxide besondere Eigenschaften, wie beispielsweise Berechnungen der Bandstruktur von Heterostrukturen auf Basis von LNO zeigen. So ähnelt deren Bandstruktur der von supraleitenden Cupraten, weshalb atomare LNO-Schichten supraleitend sein könnten [6, 85]. Bisherige Experimente zeigen, dass die Leitfähigkeit ultradünner LNO-Schichten dickenabhängig ist, insbesondere kann in ihnen im Gegensatz zu volumenartigem LNO sogar ein Metall-Isolator-Übergang auftreten [86–88]. Zusätzlich beeinflussen in den Filmen induzierte Spannungen die Transporteigenschaften [89].

In den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Übergittern, in denen die Leitungselektronen von LNO durch isolierende Schichten auf zwei Atomlagen begrenzt sind, kommt es bei Kühlung zu Metall–Isolator-Übergängen und magnetischen

Phasenumwandlungen [7]. Außerdem sind in diesen Übergittern die zwei Nickel e_g Orbitale, $x^2 - y^2$ und $3z^2 - r^2$, im Gegensatz zu volumenartigem LNO nicht mehr gleichmäßig besetzt, was man als eine Polarisierung der Orbitale bezeichnet [90]. Diese Polarisierung, z.B. eine vermehrte Besetzung der planaren $d_{x^2-y^2}$ Orbitale ähnlich wie in den Cupraten der Hochtemperatursupraleiter, hängt empfindlich von der in der Schicht induzierten Spannung ab, so dass sich diese Polarisierung durch eine geeignete Wahl des Substrats manipulieren lässt [91].

Die polare Katastrophe

In Heterostrukturen können je nach Material und Orientierung polare Diskontinuitäten auftreten, die eine „perfekte Struktur“ verhindern, wie bereits vor langem am Beispiel der Ge–GaAs Heterostruktur gezeigt wurde [92]. In Oxid-Heterostrukturen kann die gleiche Situation eintreten wie Abbildung 3.2 am Beispiel einer LNO–STO-Heterostruktur zeigt. Bei beiden Materialien handelt es sich um Perowskite (allgemeine Summenformel: ABO_3), die sich in [100]-Richtung aus den Ebenen AO und BO_2 zusammensetzen. Je nach Valenz der Kationen können diese Ebenen geladen oder neutral sein. Im Fall von LNO besitzen sowohl Lanthan als auch Nickel eine Valenz von 3+, so dass die Ebenen eine Überschussladung von +1 (LaO) oder -1 (NiO_2) besitzen, weshalb man von einem polaren Kristall spricht. Dagegen sind die Ebenen von STO, SrO und TiO_2 neutral, da Strontium eine Valenz von 2+ und Titan eine von 4+ besitzt. Scheidet man nun eine LNO-Schicht epitaktisch auf ein STO-Substrat ab, so entsteht an der Grenzfläche eine polare Diskontinuität, die aus energetischer Sicht nicht stabil ist, wie folgende Rechnung zeigt. Mit der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 berechnet sich das elektrische Feld E aus der Ladungsdichte ρ zu

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \rho dr^3 \quad (3.1)$$

Somit ist das elektrische Feld in STO null und schwankt in LNO stufenförmig zwischen 0 und 1 (siehe Abbildung 3.2). Das elektrische Potential V entspricht dem Integral des elektrischen Feldes:

$$V = \int E dx \quad (3.2)$$

Daraus resultierend steigt das elektrische Potential stetig mit wachsender Schichtdicke an, was zur sogenannten polaren Katastrophe führt, d.h. aus energetischen Gründen

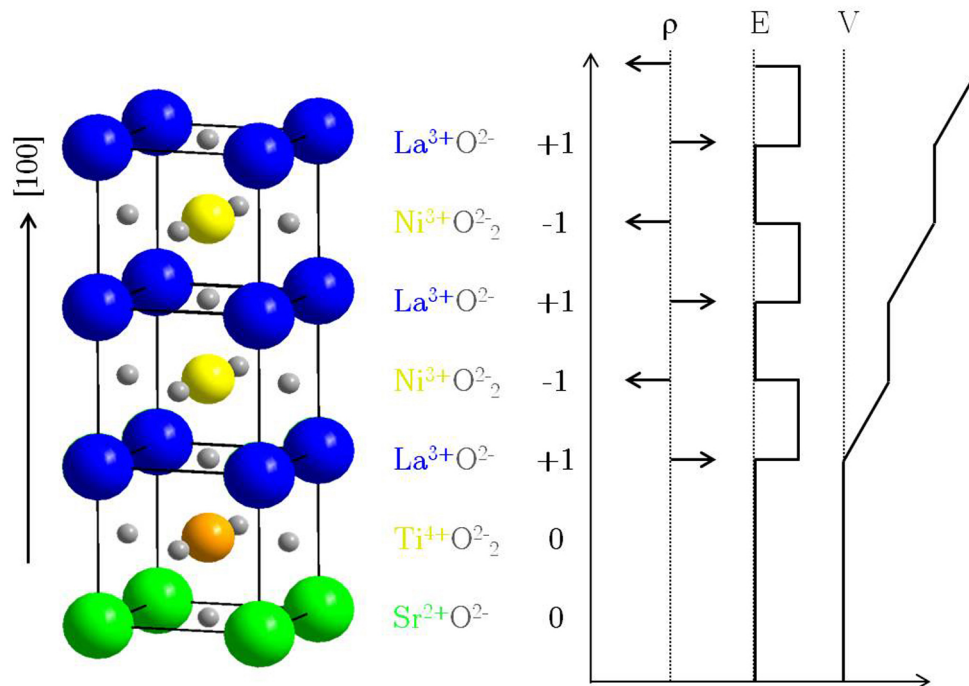


Abbildung 3.2.: Kristallstruktur an der Grenzfläche zwischen STO und LNO in [001]-Richtung. Rechts ist der Verlauf der Ladungsdichte ρ , des elektrischen Feldes E und des elektrischen Potentials V dargestellt.

muss ab einer kritischen Dicke eine strukturelle Veränderung an der Grenzfläche erfolgen [35, 83].

Es wurden unterschiedliche Mechanismen vorgeschlagen, wie die polare Katastrophe überwunden werden kann. Mathematisch betrachtet, muss die Grenzfläche so modifiziert werden, dass das elektrische Feld symmetrisch um Null herum schwankt, wodurch eine kontinuierliche Zunahme des elektrischen Potentials verhindert wird. Genau dies bewirkt eine elektrische Rekonstruktion der Grenzfläche in Form einer veränderten Valenz der Kationen nahe der Grenzfläche, wie sie beispielsweise durch Transfer einer halben Ladung von der Oberfläche hin zur Grenzfläche erreicht werden kann [35, 93]. Anstatt negative Ladung an der Grenzfläche anzusammeln, könnte auch die Bildung von Sauerstoffleerstellen, die einer positiven Ladung entsprechen, die polare Diskontinuität auflösen [78, 94, 95]. Ein ganz anderer Weg die polare Katastrophe zu vermeiden, besteht in der Vermischung der Kationen durch Interdiffusion, wodurch

die Grenzfläche unscharf wird [96, 97]. Es liegt nahe, dass auch die Ursachen für die besonderen Eigenschaften der Heterostrukturen, wie beispielsweise die Supraleitung der LAO-STO-Heterostruktur, eng mit dem Mechanismus verknüpft sind, der die polare Katastrophe verhindert. Momentan gibt es allerdings weder einen Konsens darüber, welches der entscheidende Mechanismus zur Überwindung der polaren Katastrophe ist, noch wodurch die außergewöhnlichen Eigenschaften einiger Heterostrukturen hervorgerufen werden. Die teils widersprüchlichen experimentellen Ergebnisse deuten vielmehr darauf hin, dass es nicht die „eine“ Erklärung gibt, sondern eher verschiedene Mechanismen, je nach Materialkombination und Herstellungsverfahren (bzw. auch Herstellungsparametern).

3.3. Probendesign und Probenherstellung

Alle in dieser Arbeit untersuchten Übergitter besitzen als eine Komponente LNO, das mit einem Bandisolator kombiniert wird, und zwar mit Lanthanaluminat LaAlO_3 (LAO) oder Dysprosiumscandat DyScO_3 (DSO). Beide Materialien besitzen wie LNO eine pseudokubische Struktur, wobei LAO mit $3,791 \text{ \AA}$ einen kleineren Gitterparameter als LNO besitzt und DSO mit $3,945 \text{ \AA}$ einen größeren [98, 99]. Durch periodische Anordnung der beiden Komponenten auf einem Substrat entsteht ein Schichtsystem, das unter der Voraussetzung perfekter Epitaxie als Übergitter bezeichnet wird, wenn die einzelnen Schichten nur wenige Atomlagen dick sind. Die Bezeichnung der Übergitter erfolgt nach Abbildung 3.3, die dem Übergitter $A/B(X \times Y) * N$ auf S entspricht. Da die Dicke der einzelnen Schichten einen Einfluss auf die Eigenschaften hat [7], wurden zwei und vier Einheitszellen dicke Schichten hergestellt ($X = Y = 2$ oder $X = Y = 4$), um so untersuchen zu können, ob auch die Mikrostruktur von der Einzelschichtdicke beeinflusst wird. Je nach Anzahl der Wiederholungen N der Doppelschicht variiert die Gesamtdicke des Films in den untersuchten Proben zwischen 25 und 100 nm.

Im Rahmen der Arbeit wurden drei verschiedene Substrate verwendet: Strontiumtitanat SrTiO_3 (STO), Lanthanstrontiumaluminat $(\text{La,Sr})\text{AlO}_4$ (LSAO) und DSO. STO eignet sich besonders als Substratmaterial, da ein Ätzverfahren existiert, das es erlaubt die Terminierung zu kontrollieren, so dass das Substrat von einer TiO_2 -Ebene abgeschlossen wird [100]. Es besitzt eine perfekte Perowskitstruktur

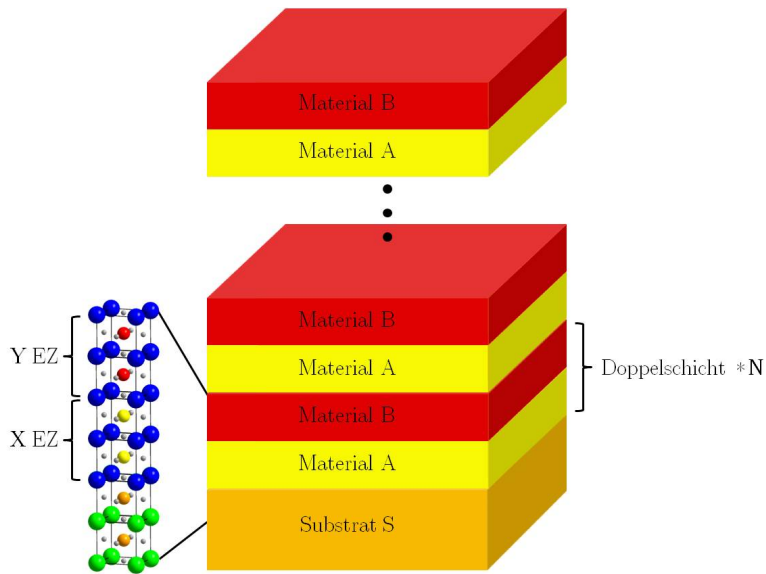


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung eines Übergitters aus den Materialien A und B mit einer Einzelschichtdicke von X und Y Einheitszellen, die N mal wiederholt werden, auf dem Substrat S: $A/B(XxY)*N$ auf S.

(Raumgruppe $Pm\bar{3}m$), was bedeutet, dass die Sauerstoffoktaeder nicht verdreht sind [101]. Der Gitterparameter beträgt $3,905 \text{ \AA}$, so dass im Übergitter eine Zugspannung hervorgerufen wird. Dagegen ist der Gitterparameter der Grundfläche des tetragonalen LSAO (Raumgruppe $I4/mmm$) mit $3,757 \text{ \AA}$ kleiner als der von LNO, was das Übergitter unter Druck setzt [102]. Des Weiteren unterscheiden sich die beiden Substrate in ihrer Polarität, womit im Folgenden die Existenz einer Nettoladung innerhalb der zur Wachstumsrichtung senkrechten Kristallebenen gemeint ist. Im STO sind die Ebenen in $[001]$ -Richtung (SrO und TiO_2) unpolar, wohingegen LSAO aus den polaren Ebenen $(\text{La,Sr})\text{O}$ und AlO_2 aufgebaut ist. Mit diesen beiden Substraten allein lässt sich allerdings nicht entscheiden, ob der Spannungszustand oder die Polarität für eventuelle

Substrat	SrTiO_3	DyScO_3	$(\text{La,Sr})\text{AlO}_4$
Spannungszustand	Zugspannung		Druckspannung
Polarität	unpolar	polar	

Tabelle 3.1.: Eigenschaften der Substrate

Veränderungen in der Struktur verantwortlich ist. Deshalb wurde als Referenz noch in [110]-Richtung orientiertes DSO verwendet, welches das Schichtsystem wie STO unter Zug setzt, aber gleichzeitig wie LSAO polar ist (siehe Tabelle 3.1). DSO besitzt eine orthorhombische Kristallstruktur (Raumgruppe $Pbnm$), die jedoch in [110]-Richtung eine pseudokubische Struktur beinhaltet wie Abbildung 3.4 veranschaulicht [99, 103], so dass das Übergitter epitaktisch aufwachsen kann.

Alle Schichten wurden mittels PLD hergestellt, die für derartige Schichten geeignet ist [104, 105]. Bei dem Laser handelt es sich um einen mit 2 Hz betriebenen KrF-Excimerlaser, der eine Energiedichte von $1,6 \text{ J/cm}^2$ liefert. Die Abscheidung erfolgt bei 730°C in einer Sauerstoffatmosphäre mit einem relativ hohen Partialdruck von 0,5 mbar, wodurch die Bildung von Sauerstoffleerstellen verhindert werden soll. Anschließend werden die Proben 30 Minuten bei 690°C in einer 1 bar Sauerstoffatmosphäre gegläht. Die Proben sind quadratisch und besitzen eine Seitenlänge von 0,5 oder 1 cm.

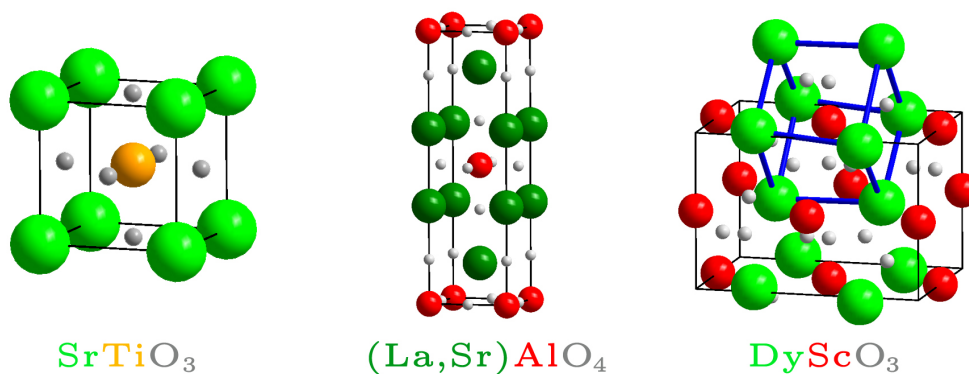


Abbildung 3.4.: Kristallstruktur der Substrate

3.4. TEM-Probenpräparation

Um das hohe Auflösungsvermögen der C_s -korrigierten Mikroskope voll ausschöpfen zu können, müssen auch die Proben besonders hohe Anforderungen erfüllen. Insbesondere dürfen sie nicht zu dick sein, da aufgrund des großen Konvergenzwinkels in C_s -korrigierten STEMs die Strahlverbreiterung innerhalb der Probe noch größer ist als in nicht-korrigierten Geräten. Des Weiteren nimmt die Vielfachstreuung zu, was zu einem

höheren Untergrund in den EELS-Spektren führt. Zudem darf die Probe während der Präparation nicht geschädigt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass das mechanische Schleifen mit Hilfe eines Dreibein, die sogenannte Tripod-Technik [106], im untersuchten Materialsystem die beste Methode ist. Dabei werden mit einer Diamantsäge von den Proben 1,7–2 mm dicke Streifen geschnitten, aus denen wiederum 500 μm dicke Stücke gesägt werden. Zum Schutz der Schicht wird ein Deckglas dagegen geklebt. Dieses Stück wird dann auf einen Stempel geklebt, der in das Schleifgerät eingespannt wird und von diesem mit definierter Kraft unter einem exakten Winkel auf eine Schleifmaschine gedrückt wird, so dass aus dem Stück ein Keil entsteht, an dessen dünner Kante sich die Schicht befindet. Dies wird dadurch erreicht, dass im Gegensatz zur Standardmethode (Schicht senkrecht zur Schleifrichtung) die Schicht parallel zur Schleifrichtung aufgeklebt wird, so dass ein größerer Bereich der Schicht dünn wird. Der Winkel wurde zwischen 1 und 3° variiert, wobei kleine Winkel vorteilhaft sind, da sie zu einer gleichmäßigeren Probendicke führen. Dieser Keil wird dann mit Ionen möglichst kurz gedünnt, wobei die Probe permanent mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, um die Erwärmung zu minimieren. Die Spannung wird dabei von zu Beginn 3 kV sukzessive auf 500 V reduziert, um eine möglichst geringe Amorphisierung der Oberfläche zu erreichen. Bei einem Großteil der Proben wurde auf das Ionendünnen ganz verzichtet, da sich gezeigt hat, dass Ionendünnen auch mit geringen Spannungen und gleichzeitiger Probenkühlung zur Schädigung des Sauerstoffgitters führen kann. Dazu muss die Probe allerdings rein mechanisch so dünn geschliffen werden, dass sie für die Experimente hinreichend dünn ist. Im Fall des LSAO-Substrats, das aufgrund seiner tetragonalen Struktur sehr zum Spalten neigt, ist dies besonders schwierig.

4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

4.1. Übergitter

Der erste Teil der experimentellen Ergebnisse befasst sich mit der Charakterisierung der Übergitter als solche. Einerseits soll überprüft werden, inwiefern die Dicke der einzelnen Schichten der nominellen Dicke entspricht, da die Schichtdicke hinsichtlich der Eigenschaften ein sehr kritischer Parameter ist [7]. Wie in Abschnitt 3.2 dargelegt wurde, beeinflussen die Grenzflächen wesentlich die Randbedingungen für die Zustände der Elektronen und somit letzten Endes auch die Eigenschaften des ganzen Systems. Insbesondere in theoretischen Modellen wird in der Regel von atomar glatten Grenzflächen ausgegangen, was aber nicht zwingend der Fall sein muss [33, 34, 36]. Gerade auch im Zusammenhang mit der polaren Katastrophe wird eine Durchmischung der Kationen an der Grenzfläche durch Interdiffusion aus energetischen Gründen kontrovers diskutiert [96]. Deshalb soll hier die Schärfe der Grenzfläche in den verschiedenen Übergittern untersucht werden. Dazu werden sowohl HAADF-Bilder als auch EELS-Messungen ausgewertet. Neben einzelnen Spektren wurden auch mehrere Spektren entlang einer Linie (EELS-Linienscan) oder innerhalb eines definierten Rechtecks (EELS-Map) aufgenommen. Zuerst werden die LNO/LAO-Übergitter untersucht, im zweiten Abschnitt folgt die Charakterisierung der LNO/DSO-Übergitter. Abschließend werden die beiden Übergittertypen verglichen und die Ergebnisse diskutiert.

4.1.1. LNO/LAO-Übergitter

Die einzelnen Schichten des Übergitters sind bereits im HAADF-Bild (Abb. 4.1a) des kompletten Films (LNO/LAO(4x4) auf STO) deutlich sichtbar. Sowohl in diesem wie auch in allen folgenden Abbildungen befindet sich das Substrat unten, d.h. die Wachstumsrichtung der Schicht ist nach oben. Bei höherer Vergrößerung können abgesehen vom Sauerstoff alle Atome abgebildet werden (Abb. 4.1b). Aufgrund der Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z dieser Bilder (siehe Abschnitt 2.1) entsprechen die hellsten Punkte den Lanthansäulen. Die schwächeren Säulen dazwischen sind entweder mit Nickel- und Sauerstoffatomen (Punkte mittlere Helligkeit) oder Aluminium- und Sauerstoffatomen (Punkte geringster Intensität) gefüllt. Der Einfachheit halber werden diese gemischten Säulen im Folgenden nur als Nickel- bzw. Aluminiumsäulen bezeichnet. Sie unterscheiden sich deutlich in ihrer Helligkeit, so dass auch in diesem Bild die Schichtstruktur offenkundig ist. Außerdem sind alle Grenzflächen kohärent, so dass der durch die Substrate induzierte Spannungszustand erhalten bleibt, was auch Messungen mittels Röntgenbeugung und Röntgenreflektometrie bestätigen [107].

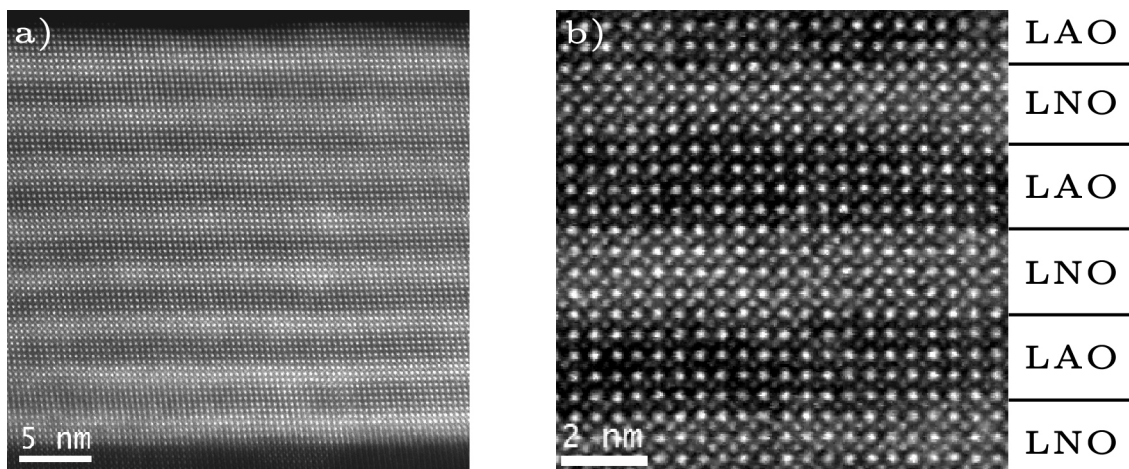


Abbildung 4.1.: HAADF-Bilder eines LNO/LAO(4x4)*8-Übergitters auf STO: a) Übersicht des ganzen Films und b) vergrößerter Ausschnitt. In diesem entsprechen die hellsten Punkte den Lanthansäulen und dazwischen befinden sich die Nickel- bzw. noch schwächeren Aluminiumsäulen. Die Schichtstruktur ist in beiden Bildern deutlich zu erkennen.

Beugungsbilder entlang der $[100]$ -Zonenachse, z.B. von einem LNO/LAO(4x4)-Übergitter auf LSAO (Abb. 4.2), bestätigen diesen ersten, visuellen Eindruck. Die Beugungsreflexe sind aufgrund der pseudokubischen Kristallstruktur in dieser Orientierung eigentlich quadratisch angeordnet. Dies ist auch der Fall, wie die Bezeichnung der Hauptreflexe des Beugungsbildes zeigt. Allerdings werden diese von zusätzlichen Satellitenreflexen entlang der Wachstumsrichtung (WR) überlagert, die durch die periodische Anordnung der Schichten hervorgerufen werden. Ihr Abstand beträgt exakt ein Achtel des reziproken Gitterparameters, da die Einheitszelle eines (4x4)-Übergitters aus acht Perowskitzellen aufgebaut ist. Wie insbesondere das Profil zeigt (Abb. 4.2b), sind alle Satellitenreflexe sichtbar, was für eine sehr hohe Güte hinsichtlich der Periodizität spricht. Im Vergleich zu einzelnen Bildern mit hoher Vergrößerung, wie Abbildung 4.1b, wird das Beugungsbild in einem viel größeren Bereich aufgenommen, so dass die Satellitenreflexe ein Beleg für die Existenz des Übergitters auch über weite Bereiche sind.

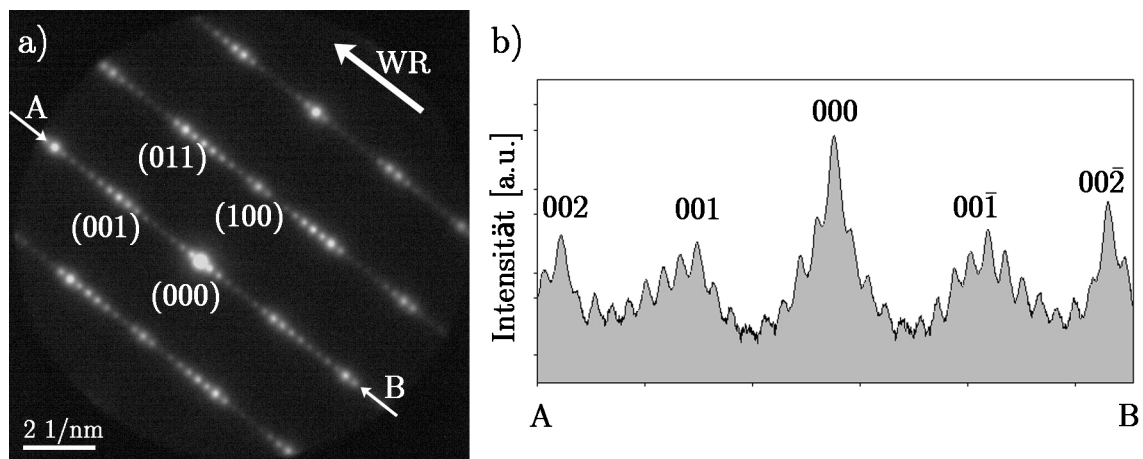


Abbildung 4.2.: a) Beugungsbild eines LNO/LAO(4x4)*33-Übergitters auf LSAO. Der dicke Pfeil zeigt in Wachstumsrichtung (WR) der Schicht. b) zugehöriges Intensitätsprofil zwischen den Pfeilen A und B (in logarithmischem Maßstab).

Abbildung 4.3 zeigt HAADF-Bilder eines LNO/LAO(2x2)-Übergitters auf LSAO. In der Übersicht des ganzen Films (Abb. 4.3a) ist zwar eine Schichtstruktur erkennbar, die jedoch verschwommener als in Abbildung 4.1 ist. Auch bei höherer Vergrößerung

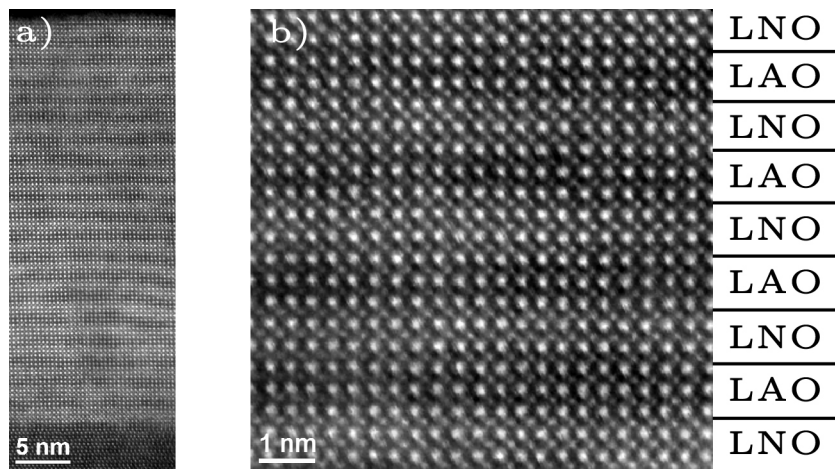


Abbildung 4.3.: HAADF-Bilder eines LNO/LAO(2x2)*20-Übergitters auf LSAO: a) Übersicht des ganzen Films und b) vergrößerter Ausschnitt. Die Schichtstruktur ist vage zu erkennen.

(Abb. 4.3b) sind die Schichten sichtbar, doch die Nickel- und Aluminiumsäulen sind nicht überall klar zu unterscheiden.

Neben den HAADF-Bildern kann mittels EELS die Zusammensetzung an der Grenzfläche direkt bestimmt werden. Dazu eignen sich vor allem EELS-Linienscans, da sie aufgrund der längeren Belichtungszeit gegenüber EELS-Maps ein wesentlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis haben. Für diesen Zweck hat sich eine Belichtungszeit von 1,5s/Pixel als optimal herausgestellt. Je nach Scan schwankt die Schrittweite zwischen 0,2 – 1 Å/Pixel. Als Dispersion des Spektrometers wurden 0,7 eV/Kanal gewählt, so dass die Spektren den Energiebereich von der La M-Kante bis zur Al K-Kante komplett enthalten (etwa von 750 – 1650 eV). Solch ein EELS-Linienscan mit einer Schrittweite von 0,57 Å/Pixel wurde innerhalb des Rechtecks im HAADF-Bild (Abb. 4.4a), das eine Übersicht eines LNO/LAO(4x4)-Übergitters auf LSAO zeigt, aufgenommen. Der Ausdruck „Linienscan“ ist etwas irreführend, da alle im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Linienscans sogenannte „smarte“ Linienscans sind. Bei diesen scannt der Strahl während der Aufnahme senkrecht zu der eigentlichen Richtung des Linienscans, so dass jedes einzelne Spektrum über einen Bereich senkrecht zum Scan gemittelt ist. Dementsprechend entspricht der Ausschnitt in Abbildung 4.4b wirklich exakt dem Bereich des EELS-Linienscans, aus dem das Signal stammt. Diese smarten

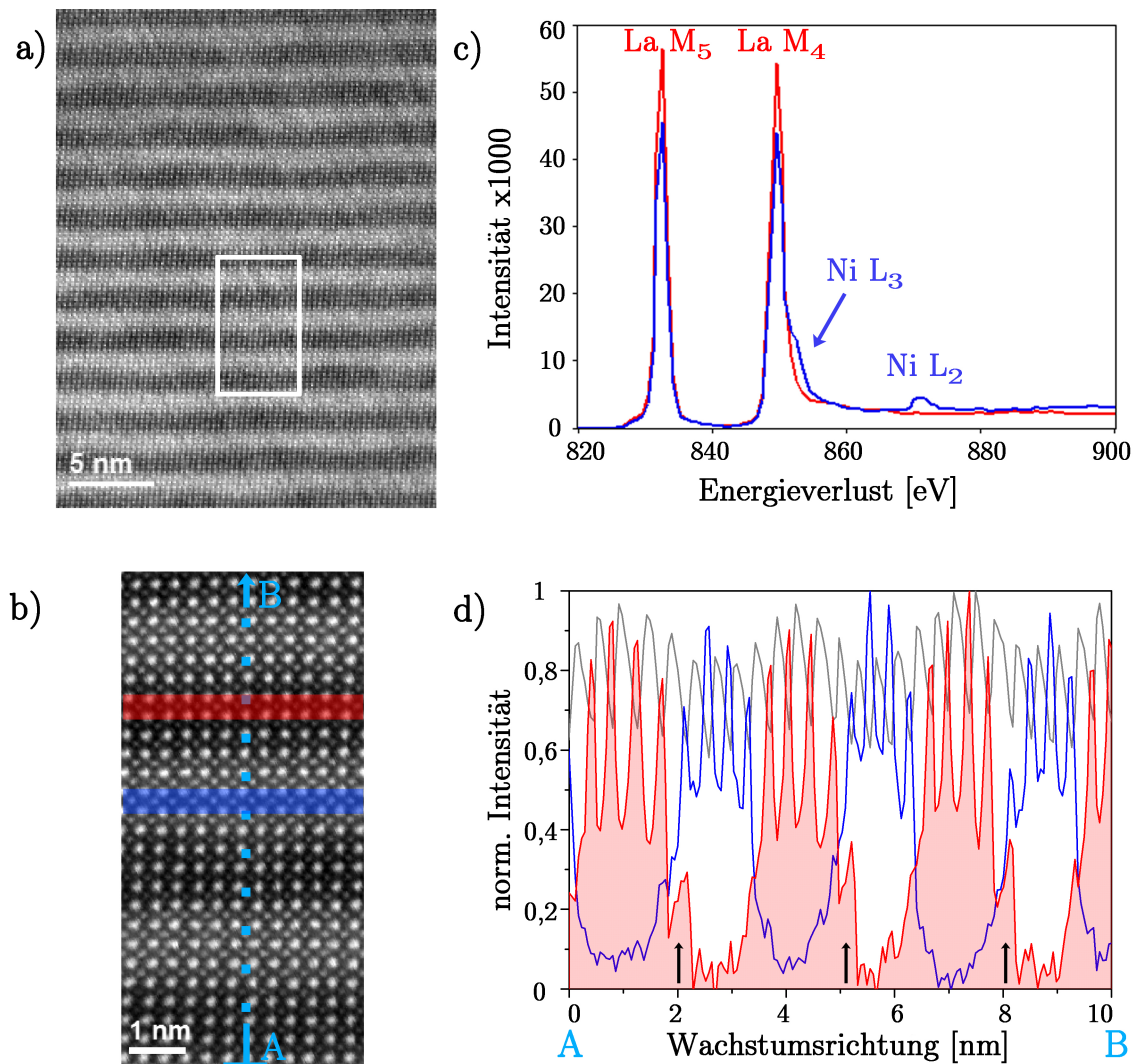


Abbildung 4.4.: a) HAADF-Bild eines LNO/LAO(4x4)*33-Übergitters auf LSAO und b) vergrößerter Ausschnitt (weißes Rechteck in a)), der genau dem Aufnahmebereich des EELS-Linienscans entspricht. c) über eine Einheitszelle (Rechtecke in b)) aufsummierte Spektren der La M- und Ni L-Kante in LAO (rot) und LNO (blau). d) Normierte Intensitätsprofile der La M₅- (grau), Ni L₂- (blau) und Al K-Kante (rot) von Punkt A zu Punkt B in b). Der Linienscan ist über die Breite von Bild b) horizontal integriert. Die Pfeile markieren den zusätzlichen Peak an der LAO-LNO-Grenzfläche.

Linienscans reduzieren die Belastung der Probe durch den hohen Strahlstrom der C_s -korrigierten Geräte beträchtlich, so dass die Gefahr einer Schädigung der Probe minimiert wird. Andererseits geht durch die Mittelung natürlich die Ortsinformation senkrecht zum Linienscan verloren, was im Fall eines Schichtsystems aber unerheblich ist, solange die Schichten innerhalb der Schicht homogen sind. Außerdem muss man sich vor Augen halten, dass die Anforderungen an die Stabilität der Probe hinsichtlich einer Drift senkrecht zur Scanrichtung enorm sind, wenn der Strahl während des ganzen Scans entlang einer speziellen Ebene, z.B. einer NiO_2 -Ebene, verlaufen soll (ein typischer Linienscan dauert 3–5 min, wobei die Drift in diesem Zeitraum auf jeden Fall weniger als $0,5 \text{ \AA}$ betragen sollte).

Sowohl in allen EELS-Linienscans als auch EELS-Maps wurde das Rauschen mit einem Verfahren der multivariaten Statistik, der gewichteten Hauptkomponentenanalyse, reduziert (MSA-Plug-in für Digital Micrograph [108]). Die Spektren der La M_{45} - und Ni L_{23} -Kanten von LNO (blau) und LAO (rot) werden in Abb. 4.4c gezeigt. Es handelt sich jeweils um die Summe von 7 Spektren, was einer Einheitszelle entspricht, entsprechend der farbig markierten Rechtecke in der Mitte der LNO- bzw. LAO-Schicht in Abb. 4.4b. In den Spektren wurde der Untergrund mit einer Potenzfunktion (50 eV breites Referenzfenster vor der La-Kante) abgezogen und danach eine Entfaltung mit einem Low-loss-Spektrum, das mit den gleichen Mikroskopeinstellungen aufgenommen wurde, nach der Fourier-Ratio-Methode durchgeführt, um Effekte durch die Mehrfachstreuung zu entfernen [43]. Beide Spektren enthalten wie erwartet die La M_4 - und M_5 -Kante, die im Fall von LAO aufgrund des stärkeren Elektronenchannelings jedoch eine höhere Intensität besitzen. Das LNO-Spektrum enthält zusätzlich noch die Ni L_2 - und L_3 -Kante, wobei die zweite wegen der Überlappung mit der La M_4 -Kante nur als Schulter sichtbar ist. Aus diesem Grund wurde auch nur die La M_5 -Kante zur Auswertung des Lanthansignals genutzt. Das atomar aufgelöste Lanthanprofil ist in Abbildung 4.4d grau dargestellt. Zur Auswertung des Nickelsignals darf der Referenzbereich zum Untergrundabzug erst hinter der Ni L_3 -Kante beginnen, da es ansonsten von der Schwankung des deutlich stärkeren Lanthansignals überlagert wird. In Abbildung 4.4d entspricht die blaue Linie dem Intensitätsverlauf der Ni L_2 -Kante und die rote dem der Al K-Kante. Die Profile bestätigen die klare Separierung der einzelnen Schichten des Übergitters wie sie auch in den HAADF-Bildern zu sehen ist (Abb. 4.1). Ein genauerer

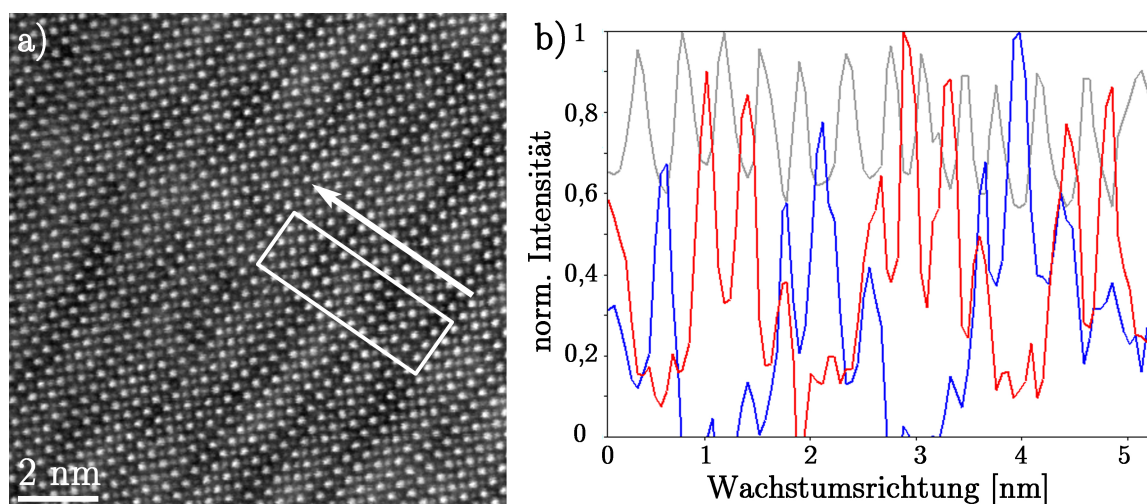


Abbildung 4.5.: EELS-Linienscan eines LNO/LAO(2x2)*15-Übergitters auf STO. a) HAADF-Bild, das eine Übersicht des Bereichs zeigt, indem der Linienscan aufgenommen wurde (genau innerhalb des Rechtecks). Der Pfeil zeigt in Wachstumsrichtung. b) Normierte Intensitätsprofile der La M₅- (grau), Ni L₂- (blau) und Al K-Kante (rot).

Blick auf das Aluminiumprofil (rot) zeigt allerdings eine Asymmetrie des Profils, und zwar ist die linke Seite sehr steil, wohingegen auf der rechten Seite ein zusätzliches Maximum sichtbar ist (siehe schwarze Pfeile). Dies bedeutet, dass die Schärfe der beiden Grenzflächen unterschiedlich ist, wie es auch schon von anderen oxydischen Übergittern berichtet wurde [34–36]. Da der Linienscan in Wachstumsrichtung aufgenommen wurde, ist die LAO–LNO-Grenzfläche also unschärfer als die LNO–LAO-Grenzfläche.

Auch in einem LNO/LAO(2x2)-Übergitter auf STO wurde ein EELS-Linienscan mit einer Schrittweite von 0,55 Å/Pixel aufgenommen. Der Aufnahmebereich ist im HAADF-Bild (Abb. 4.5a) mit einem Rechteck markiert. Die Auswertung erfolgt nach dem gleichen Schema wie im vorherigen Linescan, allerdings konnte, wie auch in den meisten der folgenden Fälle, aufgrund der geringen Probendicke auf eine Entfaltung nach der Fourier-Ratio-Methode verzichtet werden. In Abbildung 4.5b sind die normierten Intensitätsprofile der La M₅- (grau), Ni L₂- (blau) und Al K-Kante (rot) zu sehen. In allen Profilen sind die einzelnen Atome eindeutig zu erkennen. Auch die einzelnen LAO- und LNO-Schichten sind sichtbar, doch die Durchmischung scheint ausgeprägter als im Fall

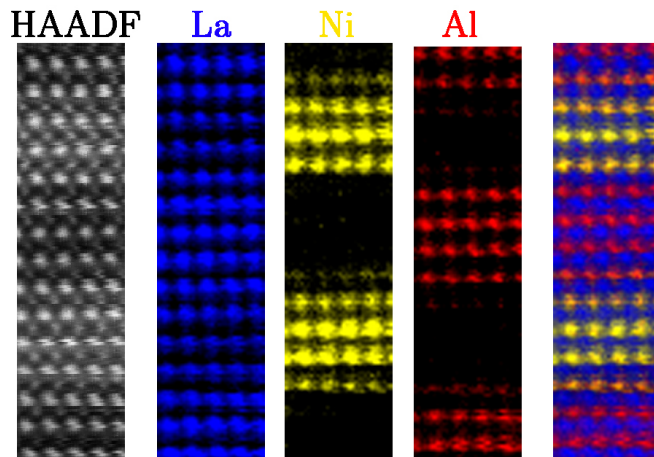


Abbildung 4.6.: HAADF-Bild und die gleichzeitig aufgenommenen EELS-Maps von Lanthan (blau), Nickel (gelb) und Aluminium (rot) eines LNO/LAO(4x4)*8-Übergitters auf STO. Das rechte Bild ist eine Überlagerung der drei Signale. Die Breite der Bilder beträgt jeweils 1,8 nm.

der LNO/LAO(4x4)-Übergitter zu sein. Weitere hier nicht gezeigte Linienscans zeigen, dass die Schichtstruktur zwar mit wenigen Ausnahmen immer zu erkennen ist, doch die Durchmischung oft noch stärker als in dem hier gezeigten Beispiel ist. Insbesondere treten nur selten „stöchiometrisch reine“ Säulen wie in der ersten und zweiten LAO-Schicht in Abbildung 4.5b auf.

EELS-Maps bieten eine ausgezeichnete Möglichkeit Übergitter zu visualisieren, wie es beispielsweise an einem LNO/LAO(4x4)-Übergitter auf STO in Abbildung 4.6 zu sehen ist. Die EELS-Map besitzt eine Größe von $34 \times 131 \text{ Pixel}^2$ und wurde mit einer Belichtungszeit von $0,1 \text{ s/Pixel}$ aufgenommen. Die Extraktion des Lanthan-, Nickel- und Aluminiumsignals erfolgte analog zu der Auswertung der EELS-Linienscans und ermöglicht die atomar aufgelöste Abbildung aller drei Elemente. Links in der Abbildung ist das gleichzeitig mit der EELS-Map aufgezeichnete HAADF-Bild zu sehen. Die Lanthansäulen (blau) sind erwartungsgemäß überall zu sehen, wohingegen die Nickel- (gelb) und Aluminiumsäulen (rot) nur in den jeweiligen Schichten zu sehen sind. Im rechten Bild sind alle Signale überlagert, so dass das Übergitter sehr schön sichtbar ist. Die orangenen Bereiche an den Grenzflächen deuten auch hier auf eine Durchmischung hin.

Allerdings sollten diese EELS-Maps aufgrund ihrer im Vergleich zu den EELS-Linescans schlechteren Statistik nur sehr bedingt für quantitative Betrachtungen herangezogen werden, insbesondere da auch eine ungünstige Einstellung des Kontrastlevels leicht zu Artefakten führen kann. In diesem Fall wird der visuelle Eindruck jedoch durch die Ergebnisse des EELS-Linescans bestätigt.

4.1.2. LNO/DSO-Übergitter

Abbildung 4.7 zeigt HAADF-Bilder eines LNO/DSO(4x4)-Übergitters auf STO. Sowohl in der Übersicht als auch im Ausschnitt mit höherer Vergrößerung ist die Schichtstruktur gut sichtbar. Vor allem in der Übersicht entsteht der Eindruck, dass die LNO-Schicht (hell) im Mittel dicker als die DSO-Schicht (dunkel) ist. Im Gegensatz zu den

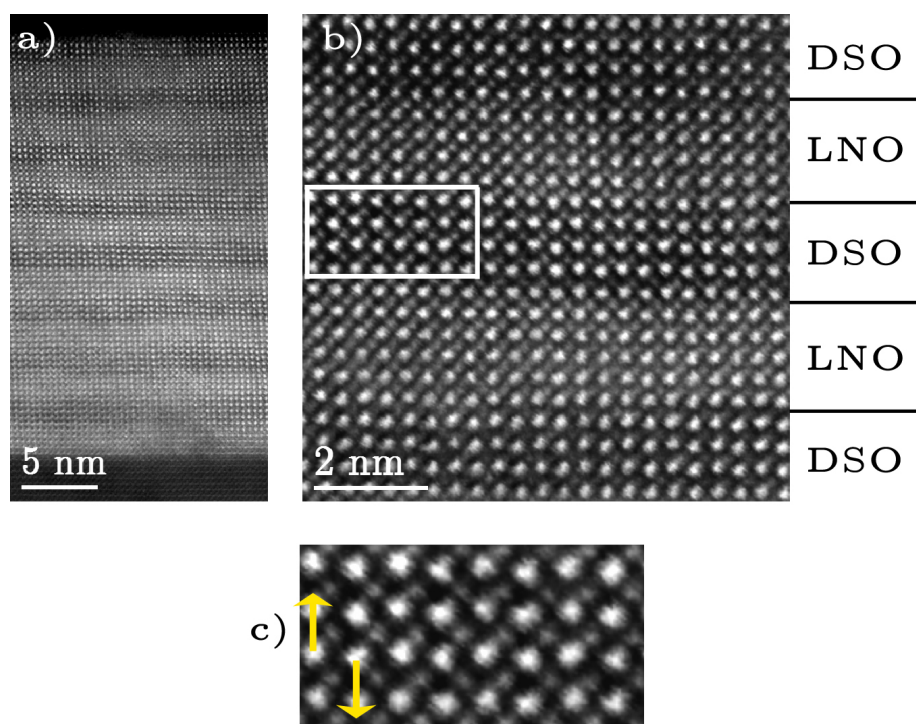


Abbildung 4.7.: HAADF-Bilder eines LNO/DSO(4x4)*8-Übergitters auf STO: a) Übersicht des ganzen Films und b) vergrößerter Ausschnitt. Die Schichtstruktur ist vage zu erkennen. c) Die vergrößerte DSO-Schicht (weißes Rechteck in b) zeigt die horizontale Verschiebung der Dy-Säulen.

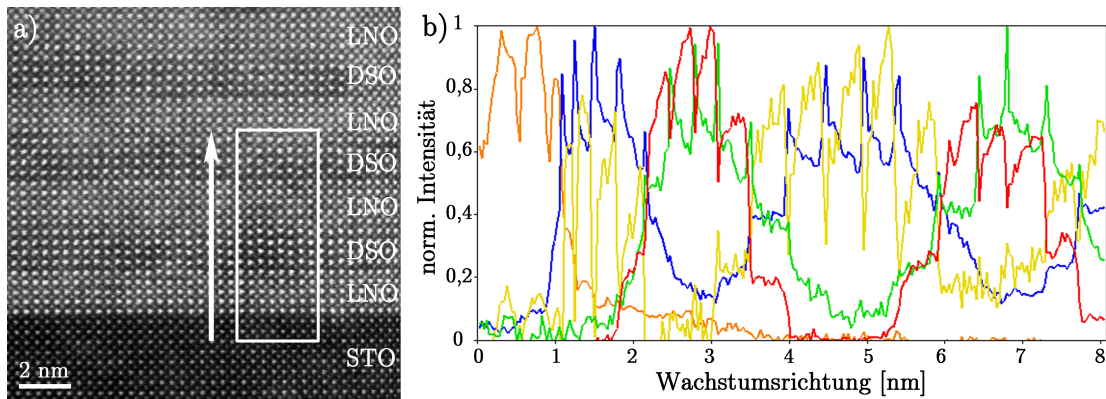


Abbildung 4.8.: EELS-Linienscan eines LNO/DSO(4x4)*8-Übergitters auf STO. a) HAADF-Bild, das eine Übersicht des Bereichs zeigt, indem der Linescan aufgenommen wurde. Das Rechteck entspricht genau dem Aufnahmebereich und reicht bis ins STO-Substrat hinein. b) Normierte Intensitätsprofile der Ti L_{2,3}- (orange), La M₅- (blau), Ni L₂- (gelb), Dy M_{4,5}- (grün) und Sc L_{2,3}-Kante (rot).

Lanthansäulen in LNO sind die Dysprosiumsäulen in DSO horizontal gegeneinander verschoben wie die Pfeile in Abbildung 4.7c verdeutlichen. Dies deutet darauf hin, dass die pseudokubische Kristallstruktur von DSO stark verzerrt ist.

Anhand eines EELS-Linienscans eines LNO/DSO(4x4)-Übergitters auf STO, der vom STO-Substrat bis in das Übergitter hinein verläuft (Abb. 4.8a), kann die Dicke der einzelnen Schichten und die Schärfe der Grenzflächen noch besser beurteilt werden. Um sowohl die Sc L-Kante als auch die Dy M-Kante gleichzeitig aufnehmen zu können, wurde eine Dispersion von 1 eV/Kanal gewählt, was einem Aufnahmebereich von etwa 250–1590 eV entspricht. Die Schrittweite beträgt 0,32 Å/Pixel und die Belichtungszeit wie im ersten Fall 1,5 s/Pixel. Die Extraktion des Lanthan- und Nickelsignals erfolgte wie oben anhand der La M₅- beziehungsweise der Ni L₂-Kante. Zur Bestimmung der Intensität der anderen Elemente wurden die Sc L_{2,3}-, Ti L_{2,3}- und Dy M_{4,5}-Kanten genutzt. Den Intensitätsverlauf aller Elemente, die alle atomar aufgelöst sind, zeigt Abbildung 4.8b. Der Verlauf des Titansignals (orange) bestätigt, dass das Substrat TiO₂-terminiert ist, und folglich beginnt das Schichtwachstum mit einer LaO-Ebene. Die einzelnen Schichten sind zwar deutlich zu erkennen, doch ihre Grenzflächen sind nicht atomar scharf. An der

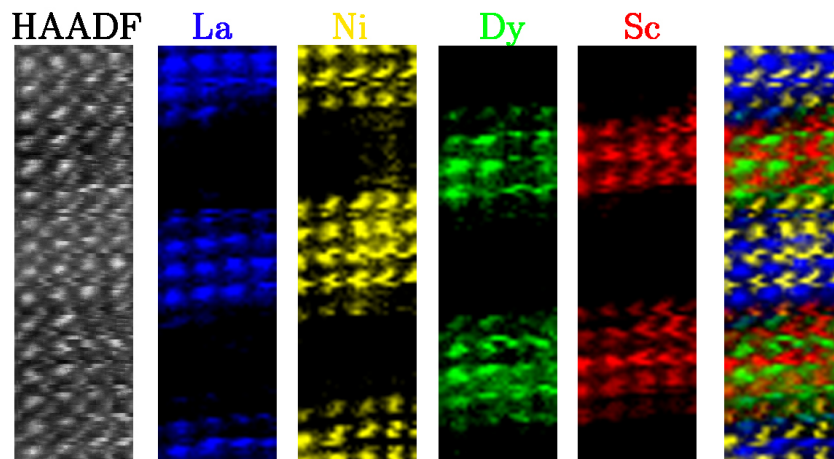


Abbildung 4.9.: HAADF-Bild und die gleichzeitig aufgenommenen EELS-Maps von Lanthan (blau), Nickel (gelb), Dysprosium (grün) und Scandium (rot) eines LNO/DSO(4x4)*8-Übergitters auf STO. Das rechte Bild ist eine Überlagerung aller Signale. Die Breite der Bilder beträgt jeweils 1,6 nm.

Grenzfläche zwischen der ersten DSO- und der zweiten LNO-Schicht beispielsweise sieht man die Durchmischung von Nickel und Scandium als auch von Lanthan und Dysprosium über zwei Atomlagen hinweg. Des Weiteren sind die einzelnen Schichten unterschiedlich dick. So ist die erste LNO-Schicht dünner als die folgenden und die LNO-Schichten sind generell dicker als die DSO-Schichten, was den Eindruck von Abbildung 4.7a bestätigt.

Zusätzlich zu den HAADF-Bildern und EELS-Linienscans wurde auch eine EELS-Map eines LNO/DSO(4x4)-Übergitters auf STO aufgenommen. Ihre Größe beträgt $29 \times 102 \text{ Pixel}^2$ bei einer Belichtungszeit von $0,1 \text{ s/Pixel}$. Abbildung 4.9 zeigt die atomar aufgelösten EELS-Maps aller vier Kationen. Die kleinen verschmierten Bereiche in den EELS-Maps und im zugehörigen HAADF-Bild gehen auf Aufladungen des DSOs zurück. Trotz dieser Aufladungen zeigt die Überlagerung aller Elemente das Übergitter recht deutlich.

4.1.3. Diskussion

Alle verwandten Verfahren belegen übereinstimmend, dass die einzelnen Schichten in Übergittern angeordnet sind, die auch über große Bereiche hinweg existieren, wie die Satellitenreflexe in Beugungsbildern zeigen (Abb. 4.2). Die Dicke der einzelnen Schichten weicht allerdings mitunter von der nominellen Dicke ab, was wohl hauptsächlich auf die fehlende RHEED-Kontrolle (engl. reflection high energy electron diffraction) während der Abscheidung der Filme zurückzuführen ist. Stattdessen wurde vorab an einer Testprobe mittels Röntgenreflektometrie die Abscheiderate bestimmt und daraus die Abscheidezeit für eine nominelle Schichtdicke berechnet, was natürlich ungenauer als eine in-situ-Kontrolle mittels RHEED ist. In den LNO/LAO-Übergittern wurde die nominelle Dicke besser eingehalten als in den LNO/DSO-Übergittern. Dies liegt aber eher an der größeren Erfahrung im Wachstum von LNO/LAO-Übergittern als an einer grundlegenden Ursache. Um diese Ungenauigkeiten zu vermeiden, soll das PLD-System mit einer RHEED-Kontrolle ausgestattet werden, so dass zukünftig eine zuverlässigere Einhaltung der nominellen Schichtdicken erwartet werden kann.

Insbesondere die EELS-Linienscans (Abb. 4.4d, 4.5b und 4.8b) deuten an, dass nicht alle Grenzflächen atomar scharf sind. Für eine quantitative Analyse dieser EELS-Linienscans wurde der Nickelgehalt in den B-Atomlagen und der Lanthangehalt in den A-Atomlagen für jede Atomlage einzeln bestimmt. Der Konzentrationsverlauf (blaue Kurven in Abb. 4.10) zeigt, wie erwartet, in allen Fällen die Schichtstruktur. Die rote Kurve gibt zusätzlich an, wie stark sich die Konzentration von einer Atomlage zur nächsten betragsmäßig verändert (sie entspricht sozusagen der ersten Ableitung der blauen Kurve) und ist somit ein gutes Maß um die Schärfe der Grenzflächen zu beurteilen. Der Verlauf dieser roten Kurven ist in den verschiedenen Übergittern sehr unterschiedlich. Dies gilt sowohl für die Höhe der maximalen Veränderung der Konzentration von einer Atomlage zur nächsten als auch für die Anzahl der durchmischten Atomlagen. Diese Unterschiede zeigen auch, dass die Grenzflächenunschärfe kein Artefakt der Messung, beispielsweise durch eine Strahlaufweitung innerhalb der Probe oder durch Elektronendechanneling, ist. Betrachtet man den Verlauf des Nickel- bzw. Lanthangehalts in Abbildung 4.10, so stellt sich heraus, dass es in allen Übergittern durchmischte Atomlagen gibt, selbst wenn

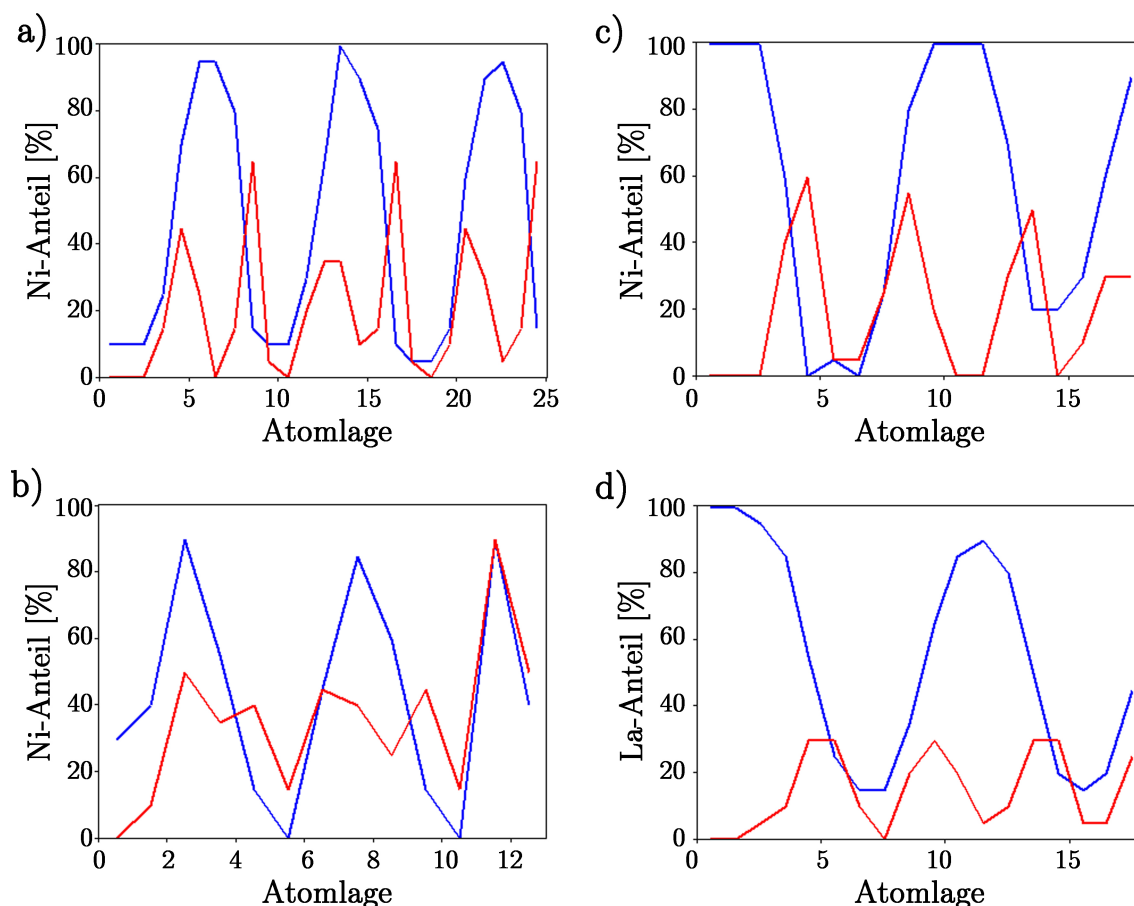


Abbildung 4.10.: Quantitative Auswertung des Ni- bzw. La-Gehalts (blaue Kurven) in den einzelnen Atomlagen basierend auf den EELS-Linescans eines a) LNO/LAO(4x4)-Übergitters (Abb. 4.4d), LNO/LAO(2x2)-Übergitters (Abb. 4.5b) und c und d) LNO/DSO(4x4)-Übergitters (Abb. 4.8b). Die roten Kurven entsprechen der Veränderung der Konzentration von einer zur nächsten Atomlage (entsprechend der 1. Ableitung).

man eine Messungenauigkeit von 10 % zugrunde legt. Im Rahmen dieses Fehlers sind in den hier gezeigten EELS-Linescans eines LNO/LAO(2x2)-Übergitters (Abbildung 4.10b) sogar weniger als 25 % der Atomlagen (4 von 13) stöchiometrisch rein (gegenüber 56 % in den LNO/LAO(4x4)-Übergittern). In anderen hier nicht gezeigten EELS-Linescans von LNO/LAO(2x2)-Übergittern ist der Anteil stöchiometrisch reiner Atomlagen sogar noch geringer. Selbst wenn die Schichtstruktur fast immer erkennbar

ist, zeigt die Betrachtung aller aufgenommenen Daten – und nicht nur eines einzelnen EELS-Linienscans –, dass man in den LNO/LAO(2x2)-Übergittern nur in vereinzeltten Bereichen stöchiometrisch reine Atomsäulen findet. Dies lässt sich damit erklären, dass im Fall der (2x2)-Übergitter alle Einheitszellen auch an Einheitszellen mit einer anderen Zusammensetzung grenzen (d.h. die Umgebung aller Einheitszellen der von Einheitszellen an einer Grenzfläche entspricht). Dementsprechend wirken sich in diesen Übergittern unscharfe Grenzflächen stärker aus als in (4x4)-Übergittern.

In letzter Zeit wurde bereits in anderen Oxid-Heterostrukturen von solch unscharfen Grenzflächen berichtet, z.B. in LAO–STO [96, 97], LaVO₃–STO (LVO–STO) [34], DSO–STO [33] und LaMnO₃–SrMnO₃ (LMO–SMO) [36]. Ihre genaue Struktur ist allerdings durchaus unterschiedlich. In den meisten Fällen geht man davon aus, dass die zwei Atomsorten in der durchmischten Atomlage stochastisch verteilt sind. Andererseits haben Luysberg et al. gezeigt, dass z.B. in der DSO–STO-Heterostruktur die Dy- und Sr-Kationen an der Grenzfläche geordnet sind [33]. Doch in beiden Fällen entspricht die Konzentration beider Atomsorten selbst in nur wenige Atome umfassenden Bereichen der mittleren Konzentration der ganzen Atomlage. Dagegen wird die Unschärfe der SMO–LMO-Grenzfläche durch eine periodische Anordnung von Tälern in einem Abstand von 10 – 20 nm verursacht, so dass die Konzentration über solch verhältnismäßig große Bereiche schwankt [36]. Zusätzlich können die Konzentrationsprofile der Übergitter sowohl symmetrisch [33] als auch asymmetrisch [34–36] sein. Wie in Abschnitt 4.1.1 gezeigt, ist auch das Konzentrationsprofil der LNO/LAO(4x4)-Übergitter asymmetrisch (Abb. 4.4d). Diese Asymmetrie wird an der roten Kurve in Abbildung 4.10a besonders deutlich. So ist die Konzentrationsänderung an der LNO–LAO-Grenzfläche mit 65 % höher als an der LAO–LNO-Grenzfläche (35 – 40 %) und eine wesentliche Konzentrationsänderung tritt nur in einer Atomlage auf wohingegen sich an der LAO–LNO-Grenzfläche die Konzentration über zwei Atomlagen hinweg deutlich verändert. In den LNO/LAO(2x2)-Übergittern kann dagegen nicht entschieden werden, ob eine Asymmetrie vorliegt, da die Durchmischung in den dünnen Schichten zu stark und inhomogen ist, um die Schärfe der beiden Grenzflächen zuverlässig vergleichen zu können. HAADF-Bilder der LNO/DSO(4x4)-Übergitter zeigen, dass die Durchmischung lokal schwankt, so dass einzelne EELS-Linienscans für eine allgemeine Beurteilung der Grenzflächen nur bedingt herangezogen

werden dürfen. Eine rein visuelle Betrachtung vieler Bilder erweckt den Eindruck, dass die LNO–DSO-Grenzfläche schärfer als die DSO–LNO-Grenzfläche ist (siehe z.B. Abb. 4.8a). Quantitative Auswertungen von EELS-Linienscans wie in Abbildung 4.10c+d können diesen Eindruck allerdings nicht bestätigen. So lässt sich im Verlauf der Konzentrationsänderung (rote Kurven) weder im Ni/Sc-Gitter noch im La/Dy-Gitter ein Unterschied zwischen den beiden Grenzflächen feststellen. Allerdings zeigt ein Vergleich des Ni/Sc-Gitters mit dem La/Dy-Gitter, dass die Durchmischung von Lanthan mit Dysprosium wesentlich ausgeprägter als die von Nickel mit Scandium ist. Die Ursachen für die Durchmischung können vielfältig sein und werden kontrovers diskutiert. Insbesondere im Hinblick auf die Abscheidung von Monolagen ist es wichtig zu unterscheiden, ob die Durchmischung eine intrinsische Eigenschaft der Grenzfläche ist oder ob äußere Einflüsse das Wachstum einer atomar scharfen Grenzfläche verhindern. Zu den äußeren Einflüssen zählen in diesem Zusammenhang vor allem Ursachen, die mit dem Schichtwachstum verknüpft sind. Um atomar scharfe Grenzflächen überhaupt erhalten zu können, müssen die Prozessparameter des PLD-Verfahren so eingestellt sein, dass die Schichten zweidimensional aufwachsen, d.h. im layer-by-layer- (Frank-van der Merwe) oder step-flow-Modus [109]. Außerdem kann es aufgrund der relativ hohen Energie der einfallenden Ionen bei der PLD (ca. 10 eV) gegenüber einer Energie von ca. 0,1 eV der Atome in der MBE leicht zum Einbau von Atomen in tiefere Atomlagen kommen, was aber für atomar scharfe Grenzflächen vermieden werden muss. Daneben können intrinsische Eigenschaften des Systems eine scharfe Grenzfläche verhindern. So haben Chambers et al. anhand von ab-initio-Rechnungen an der LAO–STO-Heterostruktur gezeigt, dass eine diffuse Grenzfläche in diesem Fall energetisch bevorzugt ist [96]. In anderen Fällen wird die polare Diskontinuität, die in den meisten untersuchten Heterostrukturen vorhanden ist, als Ursache für eine Durchmischung vermutet, da so ein Ladungsausgleich erreicht werden kann, der die polare Katastrophe verhindert [33, 97]. Dagegen nehmen Kourkoutis et al. an, dass im LVO–STO-System anstatt der polaren Diskontinuität Strontiumablagerungen an der Oberfläche während des Wachstums von STO für die Unschärfe verantwortlich sind [34].

Da sowohl LNO als auch LAO und DSO polar sind, kann in den LNO/LAO- und LNO/DSO-Übergittern die polare Diskontinuität als Ursache für die Verschmierung der Grenzflächen ausgeschlossen werden. Eine Auswertung der Intensitätsprofile von

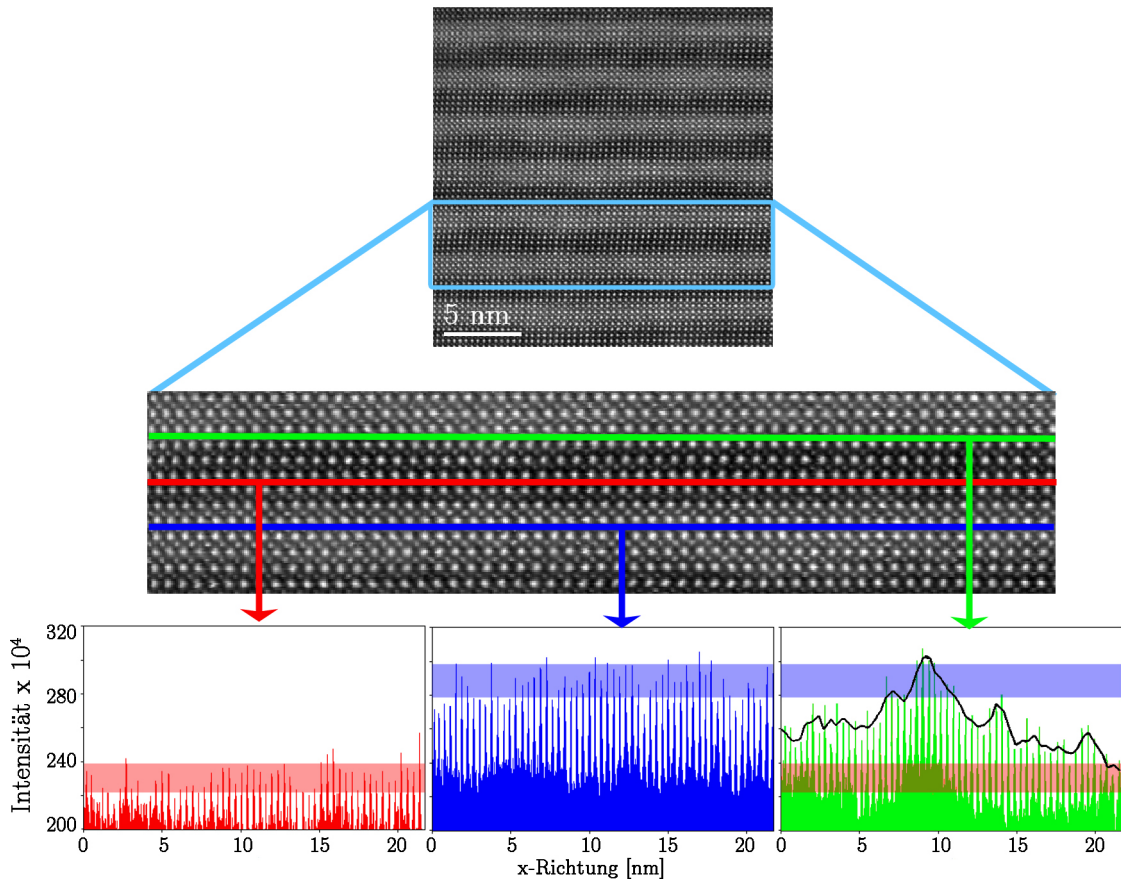


Abbildung 4.11.: HAADF-Bild eines LNO/LAO(4x4)*33-Übergitters, aus dem drei horizontale Intensitätsprofile extrahiert wurden: durch eine AlO_2 -Ebene in der Mitte einer LAO-Schicht (rot), durch eine NiO_2 -Ebene in der Mitte einer LNO-Schicht (blau) und an einer LAO-LNO-Grenzfläche (orange). Das rote und blaue Rechteck markiert jeweils die mittlere Intensität der Aluminium- bzw. Nickelsäulen, wobei die Höhe der einfachen Standardabweichung entspricht. An der Grenzfläche schwankt die Intensität wesentlich stärker und umfasst den kompletten Intensitätsbereich von Aluminium bis Nickel. Die schwarze Linie zeigt den gleitenden Durchschnitt der Maxima.

HAADF-Bildern parallel zu den Schichten erlaubt weitere Rückschlüsse auf die Art der Durchmischung der Grenzflächen. Dies soll beispielhaft an einem LNO/LAO(4x4)-Übergitter auf LSAO gezeigt werden. Abbildung 4.11 zeigt ein HAADF-Bild eines solchen Übergitters mit den zugehörigen Intensitätsprofilen der NiO₂- bzw. AlO₂-Ebenen, einerseits innerhalb der LNO- bzw. LAO-Schicht sowie andererseits entlang der unscharfen LAO–LNO-Grenzfläche. Die Intensität der Aluminiumsäulen (Maxima im roten Profil) schwankt innerhalb der LAO-Schicht zwischen 215 und 257 (alle Angaben $\times 10^4$). Der Mittelwert beträgt 231 bei einer Standardabweichung von 8. Aufgrund der höheren Ordnungszahl Z ist die mittlere Intensität der Nickelsäulen (blaues Profil) innerhalb der LNO-Schicht mit 287 ± 10 höher. Sie schwankt zwischen 267 und 306 und überlappt somit nicht mit der Intensität der Aluminiumsäulen, so dass eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Atomsäulen zu einer Schicht möglich ist. Die Standardabweichung ist in beiden Fällen ähnlich, so dass sie als Fehler der Methode angesehen werden kann. Die mittlere Intensität der Atomsäulen an der Grenzfläche (oranges Profil) beträgt 265 ± 17 , was eine Durchmischung der Nickel- und Aluminiumatome in der Ebene der Grenzfläche bestätigt. Dabei reicht die Intensität von 233 bis 308, was auf die Existenz reiner Aluminium- und Nickelsäulen neben den gemischten Atomsäulen schließen lässt. Allerdings wechseln sich im Gegensatz zu den von Luysberg et al. [33] beschriebenen DSO–STO-Grenzflächen weder reine Atomsäulen ab noch verändert sich die Intensität periodisch über wenige Atomlagen hinweg, so dass eine Kationenordnung hier ausgeschlossen werden kann. Auch eine energetisch bedingte Durchmischung, wie sie die ab-initio-Rechnungen von Chambers et al. [96] am Beispiel der LAO–STO-Heterostruktur nahelegen, ist aus mehreren Gründen unwahrscheinlich. Um die Energie lokal zu reduzieren, muss die Durchmischung sehr homogen sein, d.h. bereits über sehr kleine Bereiche, zumindest deutlich kleiner als die Dicke einer TEM-Probe, sollte die Konzentration konstant sein. Doch sowohl die Existenz der reinen Nickel- und Aluminiumsäulen als auch die deutlich höhere Standardabweichung gegenüber den Atomlagen innerhalb der Schichten sprechen gegen eine solch homogene Durchmischung. Wie die schwarze Linie im Intensitätsprofil der Grenzfläche zeigt, verändert sich die Konzentration eher kontinuierlich mit einer Periode von über 10 nm, ähnlich der Beobachtungen von Shah et al. [36] an LMO/SMO-Übergittern. Ein mögliches Modell, das solch einen Intensitätsverlauf erklären würde,

wäre die Bildung von entmischten Bereichen in der gemischten (Ni,Al)O₂-Ebene an der Grenzfläche. Innerhalb dieser Inseln mit Seitenlängen von über 10 nm sind alle Kationenplätze nur mit Aluminium- oder nur mit Nickelatomen besetzt. Nach diesem Modell könnten die Grenzflächen lokal, d.h. in diesem Fall innerhalb einer Insel, durchaus atomar scharf sein.

Anhand der TEM-Ergebnisse alleine kann die Ursache und der Mechanismus der Durchmischung allerdings nicht eindeutig geklärt werden. Im Hinblick auf die Herstellung von Übergittern mit nur einer Einheitszelle dicken Einzelschichten, die supraleitend sein sollen [6, 85], geben die TEM-Ergebnisse trotz der teilweise unscharf aussehenden Grenzflächen keine Hinweise darauf, dass atomar scharfe Grenzflächen generell nicht stabil sind. Vielmehr deuten die Inseln darauf hin, dass der PLD-Prozess noch weiter optimiert werden muss, um überall atomar scharfe Grenzflächen zu erhalten. Die Asymmetrie im Konzentrationsprofil der LNO/LAO(4x4)-Übergitter könnte darauf hindeuten, dass mit den derzeitigen PLD-Prozessparametern LNO zwar im layer-by-layer-Modus aufwächst, diese jedoch nicht exakt mit den optimalen Parametern für layer-by-layer-Wachstum von LAO und vor allem DSO übereinstimmen. Wie bereits diskutiert, gelingt es des Weiteren aufgrund der fehlenden in-situ-Kontrolle mittels RHEED nicht immer, die nominelle Schichtdicke exakt einzuhalten. Genaugenommen werden im Mittel dann z.B. 3,5 anstatt 4 Atomlagen abgeschieden, wie Messungen mittels Röntgenreflektometrie bestätigen [107]. Dadurch muss zwar lokal keine Unschärfe entstehen, doch über größere Bereiche hinweg wird die Grenzfläche per se unscharf. Dementsprechend wird eine Nachrüstung der PLD-Anlage mit einem RHEED-System voraussichtlich auch die Unschärfe der Grenzflächen reduzieren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Qualität der LNO/LAO-Übergitter tendenziell besser als die der LNO/DSO-Übergitter ist. Dünnere Einzelschichten vermindern eher die Güte der Übergitter, da in diesen der Einfluss der teilweise unscharfen Grenzflächen zunimmt. Dagegen scheint das Substratmaterial keinen Einfluss auf die Qualität der Übergitter zu haben.

4.2. Polaritätsabhängige NiO-Ausscheidungen

Alle Materialien, aus denen die Übergitter aufgebaut sind, LNO, LAO und DSO, sind in [100]-Richtung polar, so dass die Übergitter selbst keine polare Diskontinuität besitzen. Allerdings ist das häufig als Substrat verwendete STO unpolar, so dass an dieser Grenzfläche eine polare Diskontinuität entsteht (siehe Abb. 3.2). Folglich muss es an der Grenzfläche zwischen Substrat und Übergitter zu einer strukturellen Veränderung gegenüber der perfekten Struktur kommen, um die polare Katastrophe zu verhindern, wie in Abschnitt 3.2 ausführlich beschrieben wurde. Die bisherigen experimentellen Ergebnisse zur Aufklärung der polaren Katastrophe wurden im wesentlichen mit integralen Methoden (z.B. Röntgenbeugung oder Röntgenabsorptionsspektroskopie) gewonnen [93, 97, 110], die lateral über große Bereiche mitteln, so dass lokale Inhomogenitäten nicht erfasst werden. Andererseits berichten TEM-Untersuchungen meist nur über die Struktur der Grenzflächen auf atomarem Maßstab [33, 35]. Doch

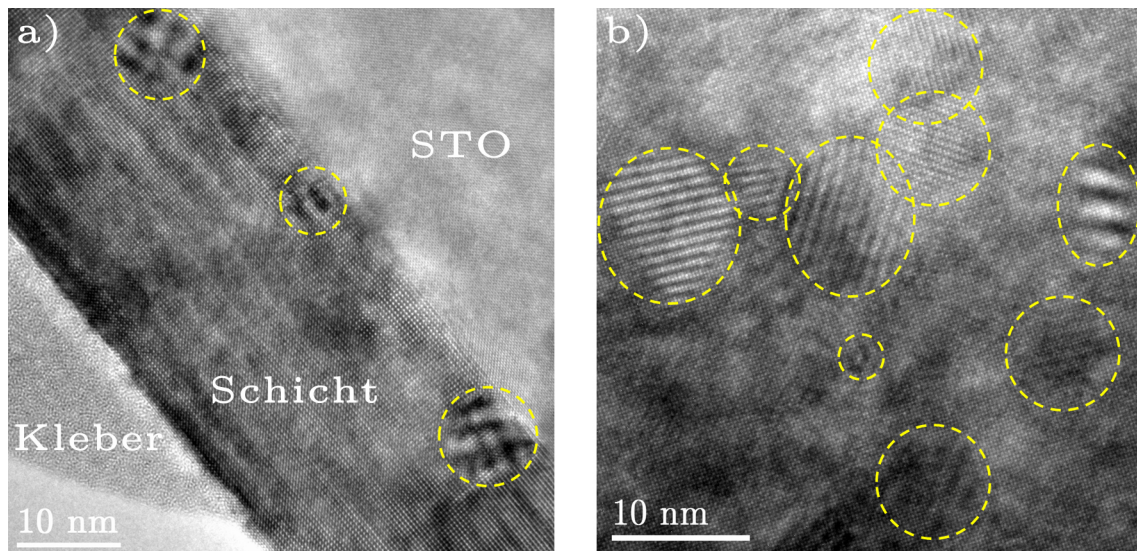


Abbildung 4.12.: HRTEM-Bilder eines LNO/LAO(4x4)*8-Übergitters auf STO a) im Querschnitt und b) in Aufsicht zeigen Ausscheidungen (gestrichelte, gelbe Kreise). Sie sind wegen des Überlapps der Gitter der Ausscheidungen mit dem des Übergitters hier als Moiré-Streifen sichtbar.

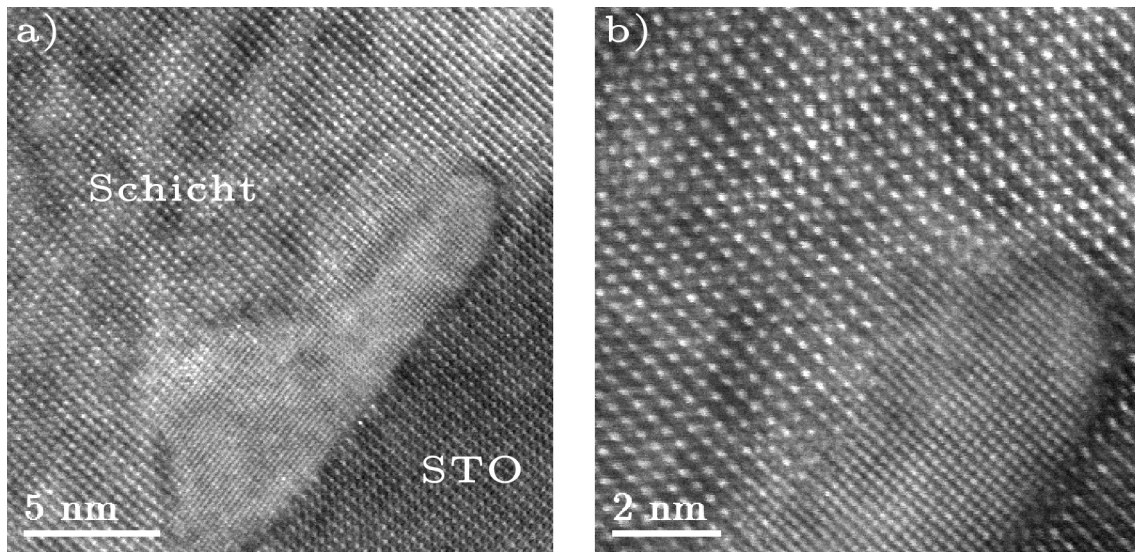


Abbildung 4.13.: Atomar aufgelöste HAADF-Bilder einer NiO-Ausscheidung an der Grenzfläche zwischen einem LNO/LAO(4x4)*8-Übergitter und dem Substrat (STO).

gerade im Hinblick auf zukünftige Bauteile, sollte ebenso die Mikrostruktur auf einer größeren Längenskala untersucht werden, da sie die makroskopischen Eigenschaften wesentlich beeinflussen kann.

Das HRTEM-Bild (Abb. 4.12a) zeigt die Mikrostruktur eines kompletten LNO/LAO-Übergitters auf STO im Querschnitt. In den mit den gelben, gestrichelten Kreisen markierten Bereichen der Schicht treten Moiré-Streifen auf, die durch die Überlagerung von zwei verschiedenen Kristallgittern entstehen. Sie rühren von in der Schicht eingelagerten Ausscheidungen, die sich entlang der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht bilden und bis zu 5 nm hoch werden. Die Aufsicht (Abb. 4.12b) zeigt, dass die Ausscheidungen eine laterale Ausdehnung von wenigen Nanometern bis zu 10 nm haben und gibt einen Eindruck von der Bedeckung des Substrates mit den Ausscheidungen. Allerdings schwankt diese Bedeckung zwischen den einzelnen Proben in einer Größenordnung von 5–20 %.

Anhand eines mit hoher Vergrößerung aufgenommenen HAADF-Bildes einer in Zonenachse orientierten Ausscheidung (Abb. 4.13b) lässt sich aus dem Abstand der einzelnen Atome der Gitterparameter bestimmen. Er beträgt $4,15 \pm 0,05 \text{ \AA}$ und ist damit

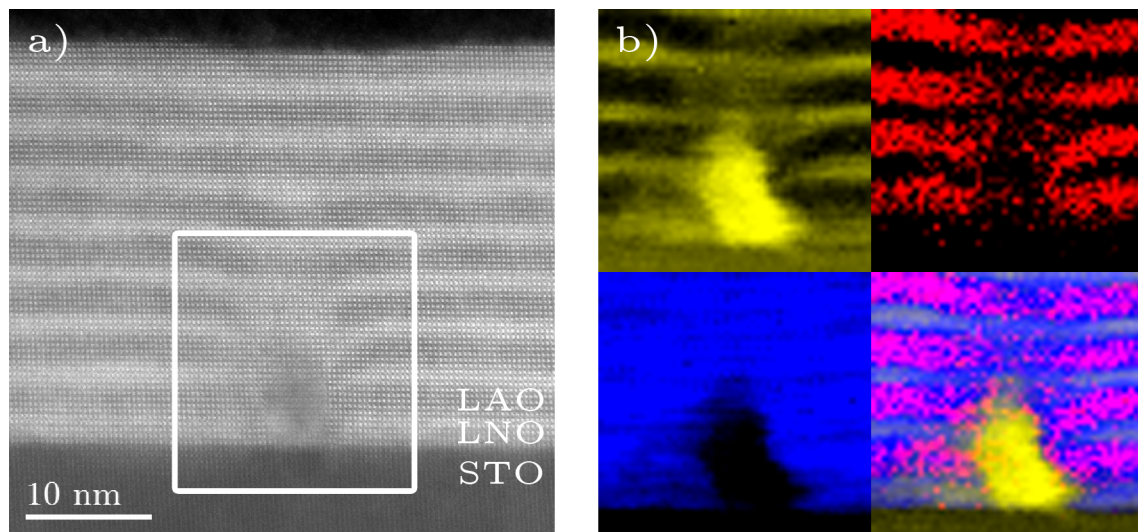


Abbildung 4.14.: a) HAADF-Bild eines LNO/LAO(4x4)*8-Übergitters, an dessen Grenzfläche zum STO sich eine Ausscheidung befindet. b) Innerhalb des Rechtecks in a) aufgenommene EELS-Maps von Nickel (gelb), Aluminium (rot) und Lanthan (blau) sowie eine Überlagerung der drei Signale.

größer als der Gitterparameter von LNO oder STO. Allerdings stimmt er im Rahmen des Fehlers mit dem Gitterparameter von NiO ($4,176 \text{ \AA}$ [111]) überein, was ein erster Hinweis darauf ist, dass es sich bei den Ausscheidungen um NiO handelt. Ähnliche Ausscheidungen werden auch in LNO/DSO-Übergittern beobachtet.

Da sich mit EELS-Maps die chemische Zusammensetzung bestimmen lässt, eignen sie sich hervorragend um diese erste Vermutung zu überprüfen. Das HAADF-Bild eines LNO/LAO(4x4)-Übergitters auf STO (Abb. 4.14a) zeigt eine Übersicht der kompletten Schicht, deren einzelne LNO- und LAO-Schichten deutlich zu erkennen sind. An der Grenze zum Substrat befindet sich eine Ausscheidung, von der innerhalb des weißen Rechtecks eine EELS-Map aufgenommen wurde. Im Vergleich zu den EELS-Maps zur Beurteilung der Übergitter ist die Rasterung in diesem Fall deutlich gröber, so dass bei einer Größe von $52 \times 50 \text{ Pixel}^2$ die einzelnen Atomsäulen zwar nicht aufgelöst werden, dafür aber der Ausschnitt groß genug ist, um die ganze Ausscheidung abzubilden. Aus der EELS-Map lässt sich wie oben beschrieben die Verteilung von Nickel (rot), Aluminium (blau) und Lanthan (gelb) extrahieren (Abb. 4.14b). Man

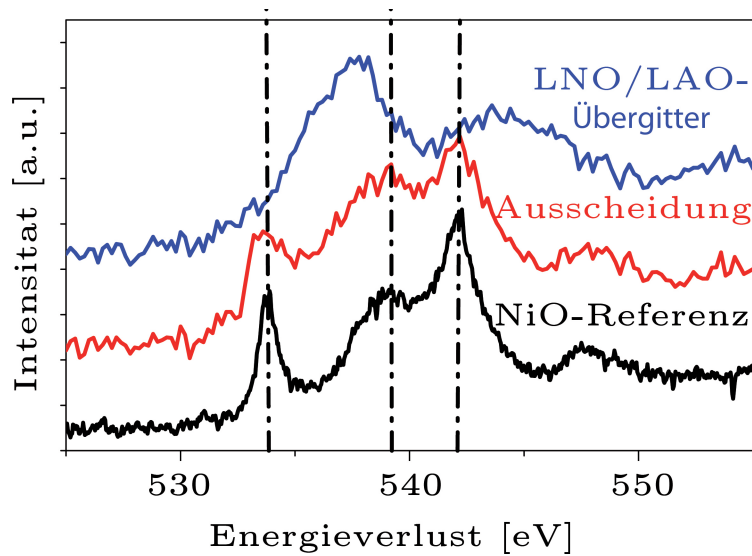


Abbildung 4.15.: EELS-Finestructure der O K-Absorptionskante vom Übergitter (blau) und einer Ausscheidung (rot) im Vergleich zu einer NiO-Referenz (schwarz).

erkennt, dass innerhalb der Ausscheidung das Nickelsignal deutlich verstärkt ist, während die Aluminium- und Lanthansignale kaum noch messbar sind. Um die Ausscheidung herum ist die Schichtstruktur am Nickel- und Aluminiumsignal klar zu erkennen, so dass in der Überlagerung der drei Signale die in das Übergitter eingelagerte, nickelreiche Ausscheidung sichtbar wird. Der Sauerstoffgehalt ist in der Ausscheidung und im Übergitter ähnlich, so dass die EELS-Map die Vermutung erhärtet, dass die Ausscheidungen NiO-Partikel sind.

Aus der Finestructure einer Absorptionskante lassen sich Rückschlüsse auf die Umgebung und elektronische Struktur der Atome ziehen, so dass mit ihrer Hilfe auch zwischen verschiedenen Verbindungen gleicher Elemente unterschieden werden kann. Um die Finestructure vergleichen zu können, wurden Spektren der O K-Absorptionskante mit geringer Dispersion (0,2 eV/Kanal) innerhalb und außerhalb einer Ausscheidung aufgenommen. Die Spektren des ungestörten Übergitters (blau) und der Ausscheidung (rot) unterscheiden sich signifikant (Abb. 4.15). Dagegen stimmt das Spektrum der Ausscheidung sehr gut mit dem Spektrum einer NiO-Standardprobe (schwarz) überein, wie die gestrichelten Linien an den Hauptmerkmalen der Kante verdeutlichen.

Zusammen mit den EELS-Maps und der Übereinstimmung des Gitterparameters beweist dies eindeutig, dass es sich bei den Ausscheidungen um NiO handelt.

In Abbildung 4.14 ist zu erkennen, dass die Schichten in der Nähe der NiO-Ausscheidung leicht zum Substrat hin verbogen sind. Gleichzeitig scheint der Nickelgehalt an der Grenze zwischen Ausscheidung und Übergitter etwas geringer zu sein. Dies deutet darauf hin, dass Nickel aus dem Übergitter in die Ausscheidung hineingezogen wird und die leeren Nickelplätze dann von Aluminiumatomen aufgefüllt werden, was die leichte Verbiegung des Übergitters in der Umgebung der Ausscheidung erklären würde. Das überschüssige Lanthan könnte eine zusätzliche Atomlage LaO bilden, so dass die erste LNO-Schicht anstatt aus je vier Atomlagen LaO und NiO₂ aus fünf LaO- und vier NiO₂-Ebenen besteht. An den LNO/LAO-Übergittern lässt sich dieses Modell allerdings nicht überprüfen, da beide Schichten eine LaO-Ebene besitzen. Doch EELS-Linienscans von LNO/DSO-Übergittern an der Grenzfläche zum Substrat deuten auf solch einen Mechanismus hin. So treten beispielsweise in der ersten LNO-Schicht des EELS-Linienscans in Abbildung 4.8b fünf Lanthan- aber nur vier Nickelmaxima auf.

Die NiO-Ausscheidungen konnten ausnahmslos in allen untersuchten, von verschiedenen Proben stammenden, Schichten, darunter sowohl LNO/LAO- als auch LNO/DSO-Übergitter, nachgewiesen werden (in mehr als zehn TEM-Proben). Dagegen existieren keine NiO-Ausscheidungen in Übergittern auf LSAO- oder DSO-Substraten, wie Abbildung 4.16 zeigt. Ihre Bildung tritt also nur bei bestimmten Substratmaterialien auf und ist nicht die Ursache von Unregelmäßigkeiten zu Beginn des PLD-Prozesses. Die Substrate unterscheiden sich in mehreren Punkten, nämlich in ihrer Polarität und in ihrem Gitterparameter, der den in der Schicht induzierten Spannungszustand bestimmt (siehe Tabelle 3.1). Der Spannungszustand kann als Ursache ausgeschlossen werden, da LSAO eine Druckspannung induziert, DSO jedoch eine Zugspannung. Im Gegensatz zu STO sind jedoch LSAO als auch DSO polar, so dass die Bildung der NiO-Ausscheidungen höchstwahrscheinlich eine Folge der polaren Diskontinuität zwischen STO und LNO ist.

Basierend auf Untersuchungen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie, die die Existenz von zweiwertigem Nickel an der Grenzfläche zeigen, haben Liu et al. bereits ein Modell vorgeschlagen, wie die polare Katastrophe an der LNO-STO-Grenzfläche vermieden werden kann [93]. Sie vermuten, dass das Nickel der ersten NiO₂-Ebene

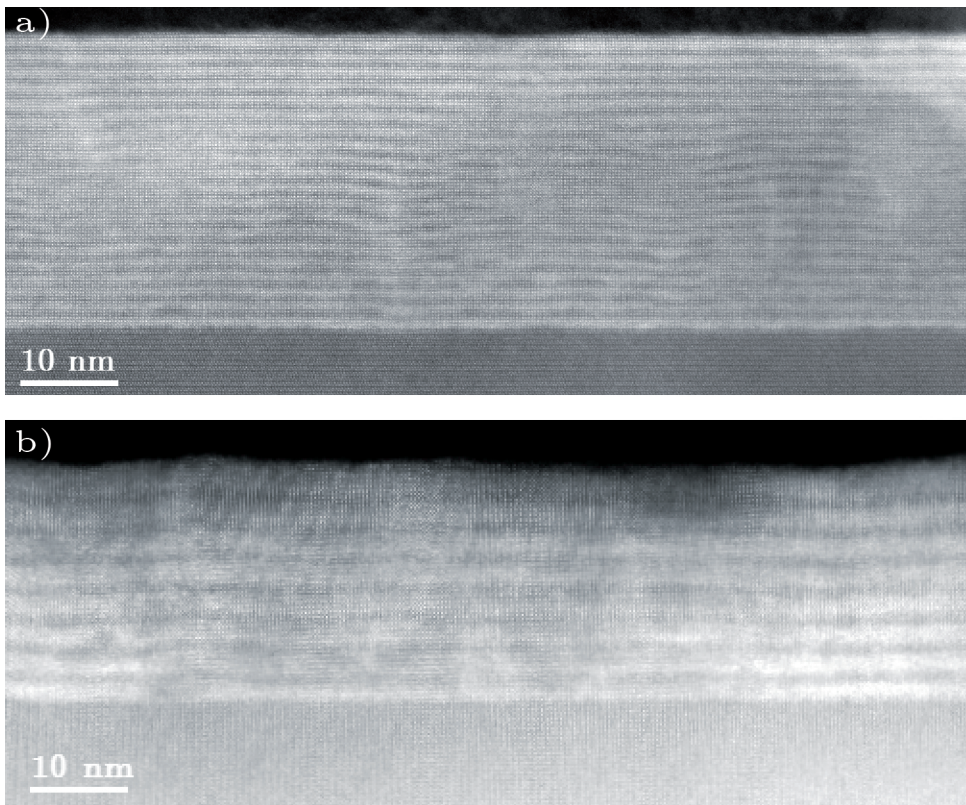


Abbildung 4.16.: HAADF-Bilder eines a) LNO/LAO-Übergitters auf LSAO und b) LNO/DSO-Übergitters auf DSO zeigen keine NiO-Ausscheidungen entlang der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht.

zwei- anstatt dreiwertig ist, was zu einer Ladungsverschiebung führen würde, ähnlich der von Nakagawa et al. vorgeschlagenen elektronischen Rekonstruktion der Grenzfläche [35]. Auch in den NiO-Ausscheidungen ist Nickel zweiwertig, was die Ergebnisse der Röntgenabsorptionsspektroskopie von Liu et al. bestätigt. Allerdings sprechen die lokalen NiO-Ausscheidungen gegen die Vermutung einer homogenen Verteilung des zweiwertigen Nickels entlang der Grenzfläche, so dass das ganze Modell in Frage gestellt werden muss. Die Ergebnisse weisen vielmehr darauf hin, dass ein in Frage kommendes Modell die Bildung der NiO-Ausscheidungen beinhalten muss. Allerdings führt bereits ein nur über wenige Einheitszellen hinweg anwachsendes elektrisches Potential zur polaren Katastrophe, die kritische Schichtdicke der LAO-STO-Heterostruktur beträgt z.B. nur vier Einheitszellen [82]. Deshalb erscheint es unwahrscheinlich, dass die im Vergleich

dazu recht weit verteilten NiO-Ausscheidungen die polare Katastrophe direkt verhindern. Es spricht vielmehr dafür, dass die NiO-Ausscheidungen eine Folge des Mechanismus, der die polare Katastrophe überwindet, sind. Beispielsweise könnte eine asymmetrische Interdiffusion der Kationen, z.B. des Titans in die erste LNO-Schicht, das Nickel teilweise aus dem LNO verdrängen, so dass die Bildung der NiO-Ausscheidungen ausgelöst wird.

Durch die Abscheidung einer LAO-Pufferschicht zwischen dem STO-Substrat und der ersten LNO-Schicht kann die Bildung der NiO-Ausscheidungen vermieden werden. Dies ist im Einklang mit der Arbeit von Liu et al., die auch kein zweiwertiges Nickel in solchen Schichten gefunden haben. Zum einen bestätigt dies zusätzlich, dass die Bildung der NiO-Ausscheidungen eine direkte Folge der polaren Diskontinuität der LNO–STO-Grenzfläche ist. Außerdem zeigt es einen einfachen Weg auf, auch zukünftig das leicht handhabbare STO als Substrat verwenden zu können und trotzdem NiO-freie Übergitter auf LNO-Basis herzustellen, so dass eine Beeinflussung der Eigenschaften der Übergitter durch die NiO-Ausscheidungen per se ausgeschlossen werden kann. Denn NiO als Mott-Isolator könnte insbesondere die Transporteigenschaften der auf metallischem LNO basierenden Übergitter verändern. In dicken Übergittern ist ihr Einfluss nicht so kritisch, da sie nur direkt an der Grenzfläche zum Substrat auftreten, doch insbesondere in den ultradünnen LNO-Schichten muss ihr Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften sorgfältig überprüft werden. Insbesondere muss hier betont werden, dass die Existenz von sekundären Phasen generell mit Standardmethoden sehr schwer auszuschließen ist. Aufgrund des sehr geringen Volumenanteils und ihrer geringen Größe konnten beispielsweise in den untersuchten Proben auch in den am Synchrotron aufgenommenen Diffraktogrammen keine Bragg-Reflexe von NiO gefunden werden. Dies unterstreicht die Notwendigkeit, solche Schichten auch mit lokalen Methoden wie der Transmissionselektronenmikroskopie zu charakterisieren.

4.3. Ruddlesden-Popper-Fehler

In Oxid-Heterostrukturen werden die Transporteigenschaften oft durch die Grenzflächen bzw. deren elektronischer Struktur bestimmt, so dass sie sich mitunter völlig von den Eigenschaften der einzelnen Komponenten (siehe Abschnitt 3.3) unterscheiden. Trotzdem können die makroskopischen Eigenschaften zusätzlich von der Mikrostruktur des gesamten Schichtsystems, z.B. in Form von Versetzungen [112–114] oder planaren Fehlern [115, 116], beeinflusst werden, da solche Defekte die Bewegung der Ladungsträger durch ein Bauteil erheblich stören können. Da derartige Defekte oft unbeabsichtigt während des Wachstumsprozesses entstehen, sollte neben dem atomaren Aufbau der Grenzfläche auch die Mikrostruktur der Schichten charakterisiert werden. Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, lassen sich die Eigenschaften der Heterostrukturen durch Parameter wie eine durch das Substrat induzierte Spannung, der Schichtdicke oder äußeren Feldern modifizieren. Insbesondere wenn solche Korrelationen zwischen dem Probandendesign und den Eigenschaften hergestellt werden, ist es notwendig, die Mikrostruktur zu kontrollieren, um sicherstellen zu können, dass die unterschiedlichen Eigenschaften auf einer veränderten elektronischen Struktur der Grenzflächen beruhen und nicht durch eine veränderte Mikrostruktur hervorgerufen werden.

Im Folgenden werden die Schichtsysteme im Hinblick auf Defekte charakterisiert und gleichzeitig überprüft, ob es einen Zusammenhang mit den Parametern der Übergitter gibt, wobei ein besonderes Augenmerk auf die Schichtdicke gelegt wird, da sie die Eigenschaften der LNO/LAO-Übergitter wesentlich bestimmt [7]. Es zeigt sich, dass in den Filmen Ruddlesden-Popper-Fehler (RP-Fehler) vorkommen, wie es schon von anderen perowskitartigen Dünnschichten berichtet wurde [117–121]. Aufgrund der ähnlichen Struktur leitet sich ihr Name von den RP-Phasen (allg. Summenformel $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$) ab, in denen in [001]-Richtung n Perowskitlagen von einer Lage AO unterbrochen werden [122, 123], so dass die RP-Fehler als Stapelfehler interpretiert werden können. Wie die RP-Phasen schon nahelegen, sind die RP-Fehler in den Dünnschichten oft die Folge einer veränderten Stöchiometrie, z.B. eines SrO-Überschusses in STO-Schichten [117–120]. In den hier untersuchten Schichten treten dagegen zwei unterschiedliche Arten von RP-Fehlern auf, die nicht auf eine fehlerhafte

Stöchiometrie zurückgeführt werden können. Ihr Ursprung sowie ihre genaue atomare Anordnung werden in den beiden folgenden Abschnitten untersucht.

4.3.1. Ausgedehnte planare Fehler

Alle Schichten, die auf LSAO-Substrate abgeschieden wurden, enthalten planare Fehler wie die niedrig vergrößerten HRTEM-Bilder der ganzen Schicht in Abbildung 4.17 beispielhaft zeigen. Sie sind senkrecht zu den Schichten orientiert und erstrecken sich zumindest in den Schichten mit geringer Gesamtdicke (< 30 nm) zumeist vom Substrat bis zur Oberfläche. Auch ihre Ausdehnung in Blickrichtung ist recht groß, wobei die Dicke der TEM-Folie (20–40 nm) als untere Grenze angenommen werden kann. Der Abstand

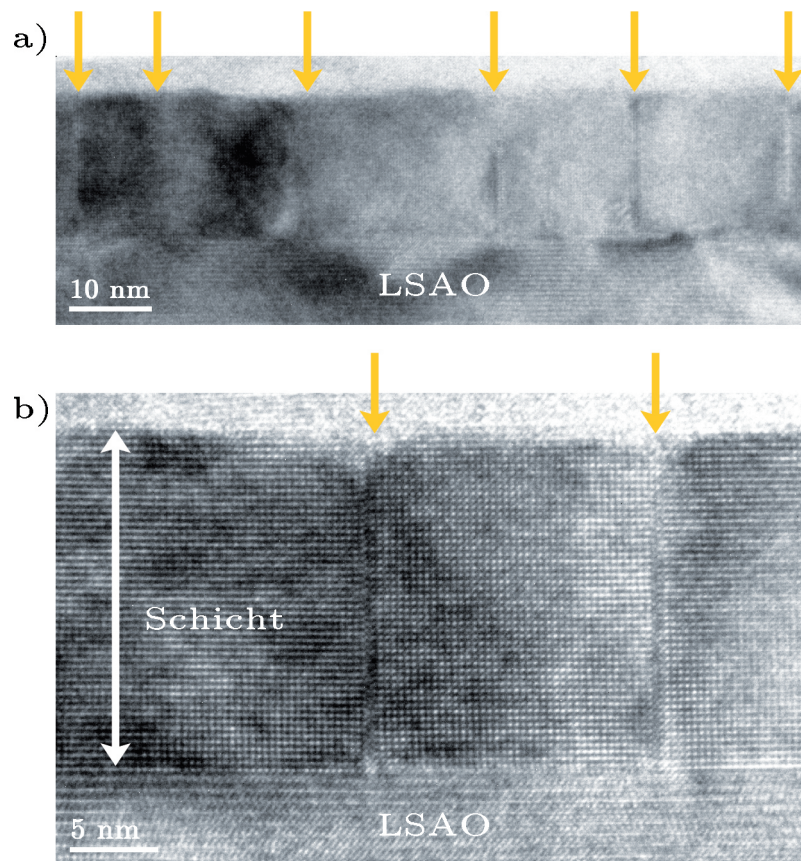


Abbildung 4.17.: HRTEM-Bilder eines LNO/LAO(2x2)*15-Übergitters auf LSAO, in denen die planaren RP-Fehler mit orangenen Pfeilen markiert sind.

zwischen den Fehlern schwankt allerdings sehr stark. In Einzelfällen beträgt er nur wenige Nanometer wohingegen auch 100 nm weite, fehlerfrei Bereiche vorkommen. Zu betonen ist, dass die Fehler unabhängig von der Dicke der Einzelschichten aber ausschließlich auf LSAO-Substraten auftreten. Zusammen mit der Tatsache, dass sie immer bereits am Substrat beginnen, deutet dies bereits stark daraufhin, dass ihre Bildung durch das LSAO-Substrat verursacht wird.

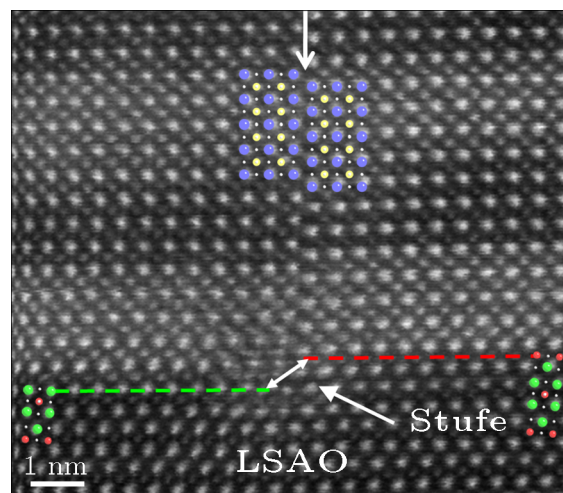


Abbildung 4.18.: HAADF-Bild eines planaren RP-Fehlers (weißer Pfeil) an der Grenzfläche zwischen dem LSAO-Substrat und der Schicht. Die Einheitszellen von LSAO und LNO (La blau, Ni gelb, (La,Sr) grün, Al rot) sind dem Bild überlagert.

Das HAADF-Bild der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht an einem planaren Fehler (weißer Pfeil) zeigt, dass das Substrat unterhalb des Fehlers an seiner Oberfläche eine Stufe besitzt (Abb. 4.18), die scheinbar zu der Bildung des planaren Fehlers führt. Ihre Höhe sollte nach Literaturangaben $4,538 \text{ \AA}$ [102] betragen und unterscheidet sich somit deutlich vom Gitterparameter von LNO ($3,838 \text{ \AA}$). Eine weitere Konsequenz der Stufe ist die unterschiedliche Terminierung des Substrats auf beiden Seiten der Stufe. Wie die überlagerten LSAO-Einheitszellen verdeutlichen, endet das Substrat auf der linken Seite mit einer (La,Sr)O-Ebene (grüne Linie), während rechts eine AlO_2 -Ebene (rote Linie) das Substrat abschließt. Dadurch startet auch das Schichtwachstum mit unterschiedlichen Ebenen, nämlich links mit einer NiO_2 - und rechts mit einer LaO -

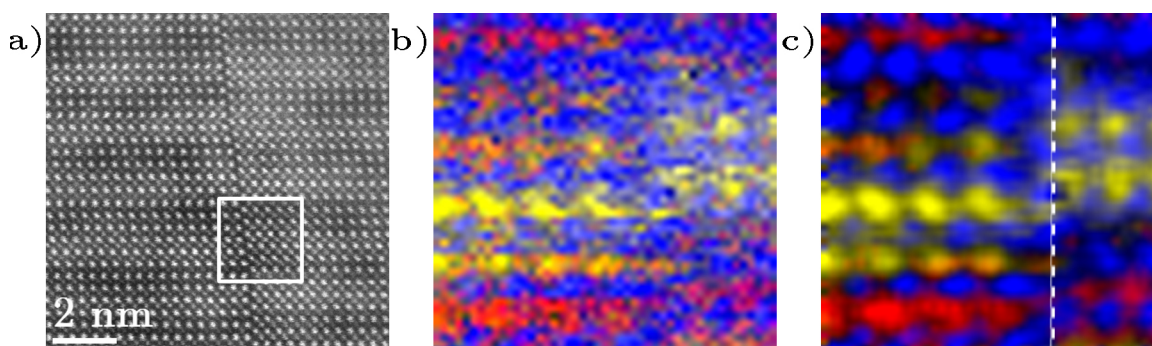


Abbildung 4.19.: a) HAADF-Bild eines planaren RP-Fehlers in einem LNO/LAO(2x2)*20-Übergitter auf LSAO (die Verzerrung ist ein Artefakt durch Probendrift während der Aufnahme). b) Innerhalb des Rechtecks in a) aufgenommene EELS-Map, in der die Signale von Nickel (gelb), Aluminium (rot) und Lanthan (blau) überlagert sind. c) Zur Verdeutlichung der Atompositionen tiefpass-gefilterte EELS-Map, in der die gestrichelte, weiße Linie die Position des RP-Fehlers markiert.

Ebene. Zusammen mit der Gitterfehlpassung durch die Stufe führt das zu einer vertikalen Verschiebung der Gitter gegeneinander wie durch die LNO-Einheitszellen in Abbildung 4.18 veranschaulicht wird. In der EELS-Map (Abb. 4.19) wird besonders offensichtlich, dass zusätzlich entlang des Fehlers (weiße Linie) eine NiO_2 -Ebene fehlt, wodurch eine charakteristische Zigzag-Anordnung der Lanthanatome entsteht. Neben dem vertikalen Versatz der einzelnen Atomlagen wird in der EELS-Map auch die Verschiebung der LNO- und LAO-Schichten gegeneinander besser sichtbar. Alternativ kann der planare Fehler als zwei um einen Verschiebungsvektor von $\frac{1}{2}$ [111] gegeneinander verschobene Gitter betrachtet werden, genau wie es auch bei RP-Fehlern der Fall ist. Somit handelt es sich bei den beobachteten Defekten um ausgedehnte, planare RP-Fehler.

Da die RP-Fehler ausschließlich in den Schichten auf LSAO und nicht in den unter gleichen Bedingungen hergestellten Schichten auf STO oder DSO vorkommen, können sie im Gegensatz zu den meisten anderen Berichten über RP-Fehler in Dünnschichten [117–120] kaum durch einen Überschuss einer Kationensorte erzeugt werden. Mehr spricht dafür, dass die wahre Ursache für ihre Bildung die Oberflächenstufen im LSAO-Substrat

sind. Das wird insbesondere durch die Tatsache bestätigt, dass die Dichte der planaren RP-Fehler nicht gleichmäßig ist, sondern genau mit der Anzahl der Oberflächenstufen übereinstimmt. Umgekehrt ist auch ihr Einfluss auf die Stöchiometrie des gesamten Schichtsystems aufgrund ihrer geringen Dichte vernachlässigbar, auch wenn lokal die Stöchiometrie nicht exakt eingehalten ist.

Die fehlende NiO₂-Ebene entlang der planaren RP-Fehler erlaubt prinzipiell die Relaxation der durch das LSAO-Substrat induzierten Spannung in der Schicht, wie es von Arredondo et al. beschrieben wurde [121]. Allerdings lässt sich aufgrund ihrer stark schwankenden Dichte nur schwer beurteilen wie groß ihr Beitrag wirklich ist. Röntgenbeugungsmessungen zeigen jedoch, dass in den Schichten auf LSAO nur ein geringfügiger Teil der Spannung relaxiert ist [107]. Da auch die planaren RP-Fehler direkt am Substrat beginnen, könnten sie für diese kleine Spannungsrelaxation verantwortlich sein.

4.3.2. 3D-Nano-Einschlüsse

Die gestrichelten Rechtecke in Abbildung 4.20a zeigen einen weiteren Fehlertyp, der in einigen Schichten auftritt. In der vergrößerten Darstellung eines einzelnen Blocks (Abb. 4.20b) erkennt man, dass die Intensität aller Atomsäulen innerhalb des Blocks ähnlich ist. Da die TEM-Bilder eine Projektion des Kristalls in Blickrichtung sind, bedeutet dies allerdings nicht zwingend, dass alle Atome innerhalb des Blocks gleich sind (gleiches Z). Aus dem homogenen Kontrast kann nur geschlossen werden, dass die mittlere Ordnungszahl jeder Atomsäule annähernd identisch ist. Der Grund sind quaderförmige Einschlüsse, die gegenüber dem Wirtsgitter um einen Vektor $\frac{1}{2}$ [111] verschoben sind. Das dreidimensionale (3D), atomare Modell in Abbildung 4.20c stellt die Situation im Bereich des weißen Rechtecks in Abbildung 4.20b genau dar, wobei die Sauerstoffatome weggelassen wurden, um die Übersichtlichkeit zu gewähren. An der Deckfläche erkennt man, dass entlang des schwarzen Pfeils, der in Blickrichtung (Strahlrichtung im Mikroskop) zeigt, die Atomsäulen im perfekten Übergitter (im Modell rechts) entweder pure Lanthan- oder pure Nickelsäulen (bzw. Aluminiumsäulen) sind, was in den fehlerfreien Bereichen zu der unterschiedlichen Intensität im Bild führt. Dagegen bestehen die Atomsäulen innerhalb des Einschlusses (im Modell oben links) aus Lanthan- und Nickelatomen, so dass die Intensität dieser gemischten Atomsäulen im

Bild zumindest sehr ähnlich ist. Alle Ränder dieser Einschlüsse (gestrichelte Linien in Abb. 4.20c) sind RP-Fehler wie die Zickzack-Anordnung der Lanthanatome zeigt. Deshalb werden diese Einschlüsse im Folgenden als 3D-RP-Fehler bezeichnet.

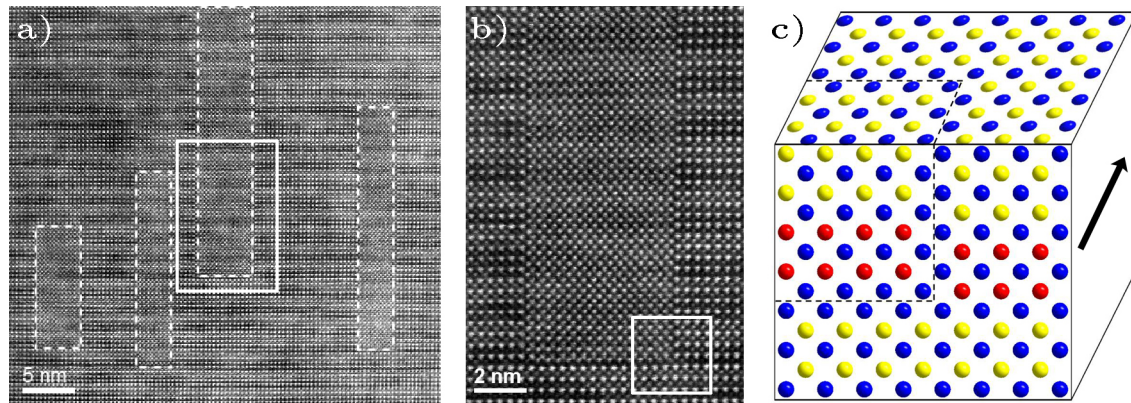


Abbildung 4.20.: a) HAADF-Bild eines LNO/LAO(2x2)*66-Übergitters auf LSAO mit mehreren 3D-RP-Fehlern (gestrichelte Rechtecke). b) Vergrößerter Ausschnitt (weißes Rechteck in a)) eines einzelnen Einschlusses. c) Atomares 3D-Modell (Lanthan blau, Nickel gelb, Aluminium rot) der Probe innerhalb des Rechtecks in b). Der Pfeil zeigt in Blick- bzw. Strahlrichtung und die gestrichelten Linien markieren die Grenzen des Blocks, an denen sich die RP-Fehler befinden.

Im Gegensatz zu den planaren RP-Fehlern treten die 3D-RP-Fehler auch auf anderen Substraten, z.B. DSO, auf. Außerdem beginnen sie meist erst weit oberhalb des Substrats, so dass das Substrat als Ursprung ausgeschlossen werden kann. Wahrscheinlicher wird ihre Bildung durch minimale Unregelmäßigkeiten während des Wachstumsprozesses ausgelöst. Abbildung 4.21 zeigt ein mögliches Modell, das die Bildung der 3D-RP-Fehler erklärt. Ausgangspunkt ist eine flache LNO-Schicht, die von einer LaO-Ebene begrenzt wird (Abb. 4.21a). Normalerweise, d.h. bei fehlerfreiem Wachstum, folgt nun eine AlO₂-Ebene gefolgt von einer LaO-Ebene und so weiter (linke Seite in Abb. 4.21b+c). Dagegen bildet sich ein 3D-RP-Fehler, wenn lokal eine weitere LaO-Ebene anstatt einer AlO₂-Ebene auf die vorhandene LaO-Ebene der LNO-Schicht aufwächst (rechte Seite in Abb. 4.21b). Dieser lokale Stapelfehler, der von einer regulär gewachsenen AlO₂-Ebene umgeben ist, führt zur Entstehung der 3D-RP-

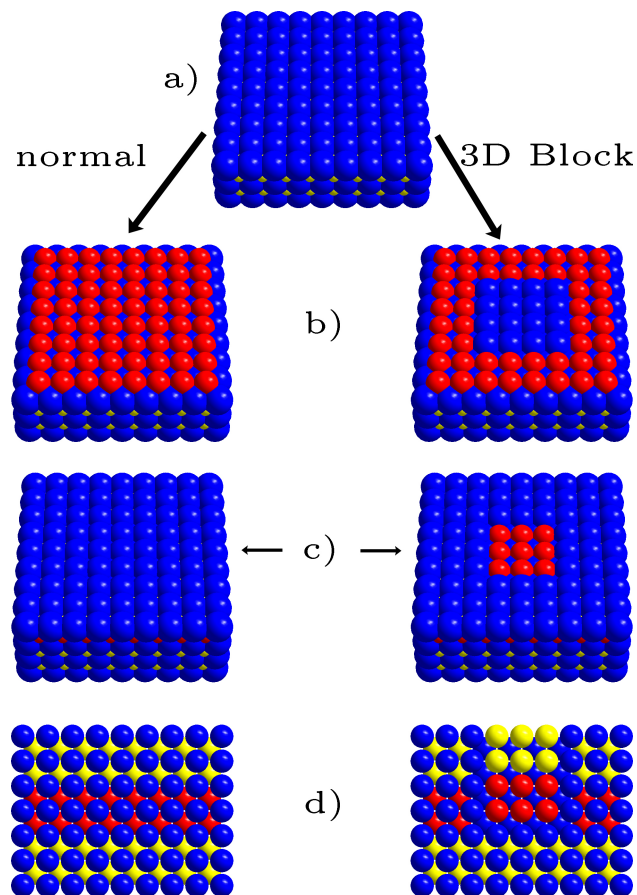


Abbildung 4.21.: Atomares Modell, das das Wachstum eines fehlerfreien Übergitters (links) und eines 3D-RP-Fehlers (rechts) zeigt: a) ebene LNO-Schicht als Ausgangspunkt und b+c) Struktur während des Schichtwachstums. d) Querschnitte des Modells, deren Position mit den Pfeilen in c) markiert ist. Lanthanatome sind blau, Nickel- gelb, Aluminium- rot dargestellt, dagegen sind die Sauerstoffatome der Einfachheit halber weggelassen.

Fehler. Oberhalb des Stapelfehlers wächst die Schicht normal weiter, d.h. LaO wird auf AlO_2 abgeschieden und umgekehrt (Abb. 4.21c), bis einer weiterer Stapelfehler den 3D-RP-Fehler abschließt. Abbildung 4.21d zeigt die Querschnitte in beiden Fällen nach Abscheidung einiger weiterer Atomlagen. Links erkennt man erwartungsgemäß das fehlerfreie Übergitter. Dagegen zeigt der rechte Querschnitt die Zig-zag-Anordnung der

Lanthanatome entlang der Grenzen des Einschlusses und bestätigt damit, dass ein auf lokalen Stapelfehlern beruhendes Modell die Bildung der 3D-RP-Fehler erklären kann.

4.3.3. Diskussion

Einerseits beruht die Struktur beider beschriebener Fehlertypen auf RP-Fehlern, doch in wesentlichen Punkten unterscheidet sich ihr Aufbau erheblich. Am auffälligsten wird das an ihrer Größe. Während die Seitenlänge der 3D-RP-Fehler parallel zum Substrat nur wenige Nanometer beträgt und sie zumeist auch nicht höher als 15 nm werden, erstrecken sich die planaren RP-Fehler oft über das gesamte Schichtsystem (> 30 nm) und gehen durch die komplette TEM-Folie. Somit kann man sie eher als ein offenes Netzwerk entlang der Oberflächenstufen des Substrats betrachten, wohingegen die 3D-RP-Fehler winzige, abgeschlossene Einschlüsse sind. Des Weiteren treten die planaren RP-Fehler lediglich in Schichten auf LSAO auf, während die 3D-RP-Fehler auch in Schichten auf anderen Substraten vorkommen. Damit verknüpft ist die Tatsache, dass ihre Bildung auf unterschiedlichen Ursachen beruht. So hängt die Bildung der planaren RP-Fehler über die Oberflächenstufen mit dem Substrat zusammen, während die durch Unregelmäßigkeiten im Schichtwachstum verursachten lokalen Stapelfehler die Grundlage für die 3D-RP-Fehler bilden.

Allerdings existieren die RP-Fehler unabhängig von der Dicke der Einzelschichten (Abb. 4.18 zeigt beispielsweise einen Fehler in einem (4x4)-Übergitter während Abb. 4.19 an einem (2x2)-Übergitter aufgenommen wurde). Somit unterscheidet sich die Mikrostruktur der Schichten zwar je nach verwendetem Substrat (auf STO NiO-Partikel gegenüber planaren RP-Fehlern auf LSAO), doch die Einzelschichtdicke hat kaum einen Einfluss auf die Mikrostruktur. Das zeigt, dass das unterschiedliche Phasenverhalten der LNO/LAO-Übergitter je nach Einzelschichtdicke nicht durch die Mikrostruktur verursacht wird, sondern auf der räumlichen Beschränkung der Leitungselektronen in den (2x2)-Übergittern beruht [7]. Inwiefern die makroskopischen Eigenschaften überhaupt von den RP-Fehlern beeinflusst werden, wie es von Wang et al. [116] beschrieben wird, ist nur schwer zu beurteilen. Allerdings ist die Dichte der RP-Fehler in den hier untersuchten Proben um mindestens eine Größenordnung geringer als in den von Wang untersuchten Proben, so dass nicht erwartet werden kann, dass sie einen wesentlichen Einfluss haben.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Übergitter, deren eine Komponente LNO ist, mit verschiedenen Techniken der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Ausgehend von den spektakulären Entdeckungen – unter anderem die Ausbildung eines quasi-2D Elektronengases oder Supraleitfähigkeit – an der LAO–STO-Heterostruktur sind Oxid-Heterostrukturen bzw. Oxid-Übergitter in den letzten Jahren immer mehr in den Fokus der aktuellen Forschung gerückt. Auch wenn die Mechanismen, die diesen außergewöhnlichen Eigenschaften zugrunde liegen, teilweise immer noch zur Debatte stehen, hat sich gezeigt, dass die elektronische Struktur der Grenzflächen für die veränderten Eigenschaften der Heterostrukturen im Vergleich zu den Volumeneigenschaften der Komponenten verantwortlich ist.

Neben der LAO–STO-Heterostruktur werden neuerdings auch immer mehr andere auf perowskitartigen Oxiden beruhende Heterostrukturen untersucht, unter denen eine Kombination des metallischen LNO mit einem Isolator, z.B. LAO oder DSO, zu den vielversprechendsten gehört. In solchen Übergittern wurde z.B. bereits gezeigt, dass sich die Transporteigenschaften in Abhängigkeit der Dicke der LNO-Schicht verändern. Außerdem sagen theoretische Modelle in solchen Systemen supraleitende Eigenschaften voraus.

Allerdings ist die Herstellung solch dünner Schichten mit ausreichend hoher Perfektion sehr herausfordernd, weshalb es wichtig ist, experimentell zu überprüfen, inwiefern das Wachstum qualitativ hochwertiger Schichten gelungen ist. Da die Eigenschaften wesentlich durch den Aufbau der Grenzfläche, d.h. auf einem atomaren Maßstab, bestimmt werden, sollte auch die Charakterisierung der chemischen und elektronischen Struktur mit atomarer Auflösung erfolgen. Durch die Entwicklung der C_s -Korrektoren kann das TEM genau diese Anforderungen erfüllen, wobei sich insbesondere rasternde TEMs zur Aufnahme von High-Angle Annular Dark Field

(HAADF)-Bildern in Kombination mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) für derartige Untersuchungen anbieten.

In den hier untersuchten Systemen belegen sowohl HAADF-Bilder als auch EELS-Linienscans und EELS-Maps, dass alle untersuchten Schichten epitaktisch aufgewachsen sind und Übergitter bilden. Allerdings sind nicht alle Grenzflächen atomar glatt, wobei die LNO/LAO-Übergitter im Mittel eine bessere Qualität als die LNO/DSO-Übergitter aufweisen. Auffallend ist die Asymmetrie der Grenzflächenschärfe. In den LNO/LAO-Übergittern ist eindeutig zu erkennen, dass die LNO–LAO-Grenzfläche schärfer als die LAO–LNO-Grenzfläche ist. Auch in den LNO/DSO-Übergittern deutet einiges darauf hin, dass die LNO-Schicht glatter als die DSO-Schicht ist. Trotz dieser Durchmischung zeigt die Auswertung zu den Schichten paralleler Intensitätsprofile von HAADF-Bildern, dass die Durchmischung eher keine intrinsische Eigenschaft, d.h. energetisch begünstigte Konfiguration, der Grenzflächen ist. Dies ist im Hinblick auf die vorhergesagten supraleitenden Eigenschaften von besonderer Wichtigkeit, da sie LNO-Monolagen voraussetzen, deren Herstellung ansonsten höchstens als metastabile Phase möglich wäre. Wahrscheinlicher beruht die Durchmischung auf einer unzureichenden Prozesskontrolle, vor allem der Abscheidezeiten für die einzelnen Schichten, während des Schichtwachstums.

In den auf STO-Substraten aufgewachsenen Übergittern entsteht an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht eine polare Diskontinuität, da die Atomlagen von STO in [001]-Richtung ungeladen sind, während sie in LNO geladen sind. Dadurch tritt die sogenannte polare Katastrophe ein, nach der solch eine Grenzfläche keine perfekte Struktur haben kann, sondern sich in irgendeiner Art rekonstruieren muss. Die TEM-Ergebnisse zeigen, dass sich an der Grenzfläche wenige Nanometer große NiO-Ausscheidungen bilden, die auf anderen (polaren) Substraten, z.B. LSAO oder DSO, nicht vorkommen. Außerdem kann ihre Bildung durch eine LAO-Pufferschicht verhindert werden. Die NiO-Ausscheidungen stellen ein in der Literatur vorgeschlagenes Modell zur Überwindung der polaren Katastrophe an dieser Grenzfläche, nachdem Nickel in der ersten NiO₂-Lage eine Valenz von 2+ anstatt 3+ besitzen soll, in Frage. Denn die NiO-Ausscheidungen bestätigen zwar die Existenz von Ni²⁺ an der Grenzfläche, zeigen aber, dass dieses nicht homogen entlang der Grenzfläche verteilt ist.

Des Weiteren wurden in den Schichten zwei verschiedene Defekttypen gefunden,

die beide auf Ruddlesden-Popper-Fehlern (RP-Fehler) beruhen. Zum einen handelt es sich dabei um den „klassischen“, d.h. ausgedehnten, planaren, RP-Fehler, dessen Existenz zumeist mit dem Überschuss einer Kationensorte in Verbindung gebracht wird. Allerdings tritt er nur in den untersuchten Schichten auf, die auf LSAO abgeschieden wurde, und zwar immer oberhalb einer Oberflächenstufe des Substrats, was eindeutig zeigt, dass diese Stufen der Ursprung sind. Daneben treten noch quaderförmige Einschlüsse auf, deren Seiten alle von RP-Fehlern begrenzt sind. Ihre Größe beträgt nur wenige Nanometer und sie treten nicht ausschließlich in Schichten auf LSAO auf, was bedeutet, dass die Bildung dieser Einschlüsse nicht durch das Substrat ausgelöst wird. Sie lassen sich eher mit einem Modell, das auf der Bildung lokaler Stapelfehler beruht, erklären.

Insgesamt hat sich gezeigt, dass die Mikrostruktur nur eine untergeordnete Rolle hinsichtlich der makroskopischen Eigenschaften spielt. Zumindest auf das veränderte Phasenverhalten der LNO/LAO-Übergitter in Abhängigkeit der Dicke der einzelnen LNO-Schichten hat die Mikrostruktur keinen entscheidenden Einfluss, da sie sich in diesen Schichten kaum unterscheidet. Die Hauptunterschiede in der Mikrostruktur werden dagegen durch das Substrat hervorgerufen (NiO-Ausscheidungen vs. planare RP-Fehler), was höchstens die Unterschiede zwischen den LNO/LAO(2x2)-Übergittern auf STO und LSAO, beispielsweise in der Übergangstemperatur des Metall-Isolator-Übergangs, erklären kann.

Zukünftig wird es wichtig sein, die nominelle Dicke der Einzelschichten noch besser einzuhalten, was durch eine in-situ Kontrolle mittels RHEED erreicht werden soll. Dadurch sollten die Grenzflächen schärfer werden, so dass atomar aufgelöste TEM-Untersuchungen auch besser quantitativ ausgewertet werden können. Bei diesen wird ein Fokus auf der atomar aufgelösten Analyse der Feinstruktur der O K- und Ni L-Kanten liegen, um die elektronische Struktur zu bestimmen und etwaige Unterschiede zwischen den einzelnen Atomlagen der Übergitter bzw. zwischen den verschiedenen Übergittern festzustellen. Aus methodischen Gesichtspunkten wird es in diesem Zusammenhang spannend sein, ob es mit neuen Mikroskopen erstmalig gelingen wird, EELS-Maps der jeweiligen Feinstruktur aufzunehmen.

A. Strain Mapping

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, können die Eigenschaften von oxydischen Übergittern durch den Spannungszustand beeinflusst werden [89]. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter der Substrate lässt sich der Spannungszustand in den Schichten gezielt einstellen, wenn das Schichtwachstum epitaktisch ist. So entsteht in den auf LSAO gewachsenen Übergittern eine Druckspannung, da der Gitterparameter von LSAO in der Wachstumsebene um 2,1% kleiner als der von LNO ist (basierend auf den Gitterparametern der Volumenmaterialien). Dagegen sind die Gitterparameter von STO und DSO um 1,7% bzw. 2,8% größer, so dass diese Übergitter unter Zug stehen. Zusätzlich unterscheiden sich natürlich auch die Gitterparameter der Komponenten der Übergitter: der Gitterparameter von LAO ist um 1,2% kleiner als der von LNO. Daher kann man erwarten, dass die Verzerrung der beiden Komponenten der Übergitter durch die in der Schicht vorliegende Spannung unterschiedlich ist. Eine quantitative Abbildung des exakten Verzerrungszustandes anhand von TEM-Bildern ist daher von großem Interesse.

In der Vergangenheit wurden bereits verschiedene Verfahren entwickelt, um anhand von atomar aufgelösten Bildern die Verzerrung in Materialien zu bestimmen. Dabei muss zwischen zwei Gruppen unterschieden werden. Als Standardverfahren kann die von Hytch et al. [124] entwickelte Geometric Phase Analysis (GPA) angesehen werden, die im reziproken Raum durchgeführt wird. Daneben gibt es noch zahlreiche Verfahren, die die exakte Position aller Atomsäulen im Ortsraum bestimmen und daraus die Verzerrung berechnen. Zu diesen Verfahren zählen beispielsweise PPA (Peak Pair Analysis) [125] und LADIA (LAttice DIstortion Analysis) [126].

Im Fall der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Übergitter sind die Anforderungen an die Verfahren allerdings in zweierlei Hinsicht sehr hoch. Zum einen sind die Unterschiede in den Gitterparametern mit kaum mehr als 1% sehr gering und zum

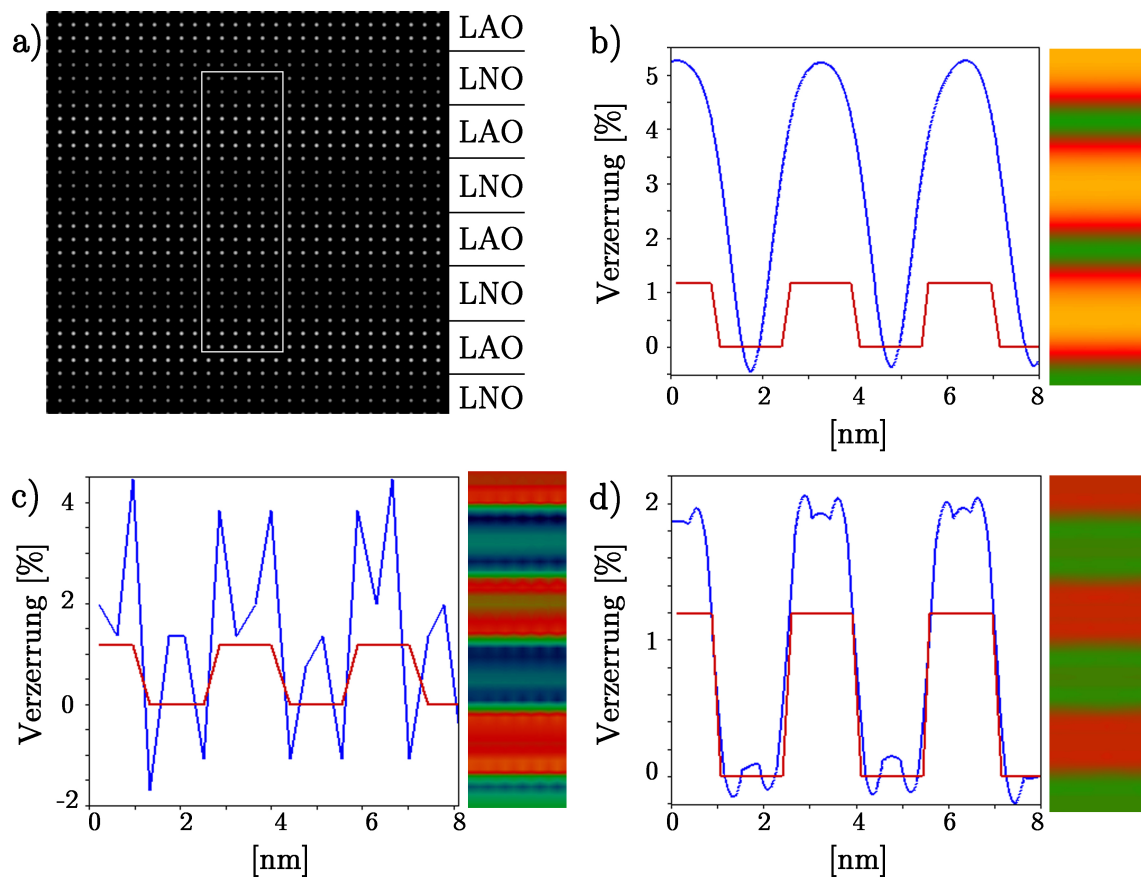


Abbildung A.1.: a) Simuliertes HRTEM-Bild von vier Doppelschichten eines LNO/LAO(4x4)-Übergitters. Dehnungsverteilung innerhalb des weißen Rechtecks von a) nach b) GPA, c) LADIA und d) PPA. Die blaue Kurve zeigt jeweils das Profil des Ausschnitts von oben nach unten und die rote Kurve entspricht dem Verlauf nach dem Referenzmodell mit einer Dehnung von 1,2%.

anderen wird ein sehr hohes laterales Auflösungsvermögen verlangt, um zwischen den beiden Komponenten des Übergitters unterscheiden zu können. Gerade im Fall der (2x2)-Übergitter bedeutet dies im Endeffekt, dass die Verzerrung mit atomarer Auflösung bestimmt werden muss. Da in simulierten Bildern die exakte Position aller Atome vom der Simulation zugrunde liegenden Modell bekannt sind, eignen sie sich hervorragend, um zu testen, welche Verfahren in der Lage sind, die Verzerrung in solchen Übergittern korrekt zu bestimmen.

Dazu wurde mittels QSTEM [127], das auf dem so genannten Multislice-Algorithmus basiert, ein HRTEM-Bild von vier Doppelschichten eines LNO/LAO(4x4)-Übergitter simuliert (Abb. A.1a). Senkrecht zu den Schichten unterscheidet sich der Gitterparameter zwischen LNO (3,838 Å) und LAO (3,791 Å) im zugrunde liegenden Modell um 1,2%; die Probendicke beträgt 20 nm. Zur Berechnung des HRTEM-Bildes (Gauss-Fokus) aus der Wellenfunktion wurden als Abbildungsparameter die Werte des JEOL JEM-4000 FX eingesetzt. Dieses HRTEM-Bild wurde genutzt, um den Verzerrungszustand mittels GPA, LADIA und PPA zu berechnen. Da an den Bildrändern Artefakte auftreten können, zeigen die Abbildungen A.1b-d nur die Verzerrung in der Bildmitte innerhalb des weißen Rechtecks in Abbildung A.1a. In diesen Abbildungen entsprechen die blauen Kurven dem Profil der von oben nach unten aufgetragenen gemessenen Verzerrung und die roten den nach dem Modell zu erwartenden Verlauf. Die Bilder erwecken durchaus den erwarteten Eindruck einer Schichtstruktur, doch die Profile offenbaren, dass die Ergebnisse aller Verfahren deutlich vom Modell abweichen. In diesem Beispiel stimmen die Ergebnisse von PPA noch am besten mit dem idealen Verlauf überein, wobei selbst hier die Verzerrung noch um fast 100% überschätzt wird. Allerdings lässt sich dieser Fall nicht verallgemeinern, da die Ergebnisse unter anderem sehr stark von Parametern wie Probendicke und Defokus abhängen. Des Weiteren muss angemerkt werden, dass alle Verfahren auch in unverzerrten Übergittern Verzerrungen feststellen, wobei es sich offensichtlich um von den Grenzflächen erzeugte Artefakte handelt. Zudem treten die Artefakte auch in HAADF-Bildern auf, so dass sie unabhängig vom Abbildungsmodus zu sein scheinen.

Im Folgenden soll nun diskutiert werden, welche Ursachen für die Fehler in Betracht kommen und inwiefern es möglich ist die Fehlerquellen zu vermeiden oder zu umgehen. Bei der GPA muss im reziproken Raum eine Maske um die Reflexe gelegt werden, deren Radius auf den halben reziproken Gittervektor begrenzt ist, so dass eine sinnvolle Interpretation mit atomarer Auflösung per se nicht erwartet werden kann [128]. Erschwerend hinzu kommt, dass Grenzflächen zu periodischen Oszillationen führen, die der wahren Verzerrung überlagert sind und deren Stärke mit der Maskengröße zunimmt [129]. Da im Fall der Übergitter jedoch eine hohe Ortsauflösung und damit verbunden eine große Maske benötigt wird, bedeutet dies, dass GPA für die Untersuchung des Verzerrungszustandes von Übergittern prinzipiell ungeeignet erscheint.

Die Problematik mit der Maske im reziproken Raum entfällt bei PPA und LADIA, so dass es in diesen Fällen andere Ursachen für die Artefakte geben muss. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um denselben Effekt wie er von Guerrero et al. an einzelnen Grenzflächen beschrieben wurde [130]. Nach dieser Arbeit kommt es an Grenzflächen zu einem Überschwingen der gemessenen Verzerrung, was als „overshot“ bzw. „undershot“ bezeichnet wird, und einer Verschmierung der Grenzfläche, „falltime“ genannt (siehe Abb. 2 in [128]). Wie im Fall der Übergitter sind diese Phänomene je nach Defokus und Probendicke unterschiedlich stark ausgeprägt. Da ininigem Abstand von der Grenzfläche die korrekte Verzerrung herauskommt, kann dieser Bereich als Referenz verwendet werden, um die optimale Dicken-Defokus-Kombination zu bestimmen. In Übergittern ist dies aufgrund der begrenzten Schichtdicke dagegen nicht möglich. Da weder von Guerrero et al. noch im Rahmen dieser Arbeit eine Korrelation von den Artefakten mit Parametern wie der Probendicke und dem Defokus festgestellt werden konnte, bleibt die Bestimmung des Verzerrungszustandes in Übergittern weiterhin problematisch. Gleiches gilt für LADIA, dessen Genauigkeit im Fall von GaInP–InP-Grenzflächen mit 2% angegeben wurde [131], was für die untersuchten Übergitter jedoch unzureichend ist.

Da scheinbar kein Zusammenhang mit den Abbildungsparametern besteht und ähnliche Artefakte sowohl in HRTEM- als auch in HAADF-Bildern mit beiden Methoden auftreten, liegt die Vermutung nahe, dass die Artefakte auf einen systematischen Fehler bei der Bestimmung der exakten Position der Atomsäulen im Ortsraum zurückzuführen sind. Ein Grund könnte die Asymmetrie der Peakform an den Grenzflächen sein, die durch eine unterschiedlich hohe Untergrundintensität in beiden Materialien hervorgerufen werden kann. Da sich diese Untergrundintensität nicht sprunghaft sondern kontinuierlich anpasst, kann der Intensitätsverlauf an der Grenzfläche im einfachsten Fall als eine Überlagerung einer Gerade mit einem von der Atomsäule hervorgerufenen symmetrischen Peak, z.B. einer Gauss-Kurve, angenähert werden. Allerdings zeigt sich, dass die Bestimmung der Peakposition in solch einem Fall nicht mit dem Mittelpunkt der Gauss-Kurve übereinstimmt. Dieser Fehler in der Positionsbestimmung würde genau zu den mittels PPA und LADIA festgestellten Artefakten führen. Die Funktion, nach der sich der Untergrund der beiden Materialien anpasst, ist jedoch unbekannt. Sie scheint aber beispielsweise vom Defokus und der Probendicke, also genau den

Parametern, die auch die Artefakte beeinflussen, abzuhängen. Allerdings ist es nicht gelungen die Artefakte zu vermeiden, in dem alle Peaks mit einer Kombination aus einer symmetrischen und asymmetrischen Funktion anstatt einer rein symmetrischen Funktion angefitet werden. Somit bleibt die genaue Ursache für diese Artefakte weiterhin unklar.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Strahlengang	8
2.2. Wechselwirkung zwischen Elektronen und Materie	9
2.3. Inelastische Wechselwirkung	13
2.4. EELS-Spektrum von Strontiumtitanat	14
3.1. Kristallstruktur von Lanthannickelat	18
3.2. Polare Katastrophe	21
3.3. Definition des Übergitters	23
3.4. Kristallstruktur der Substrate	24
4.1. HAADF-Bilder eines LNO/LAO(4x4)-Übergitters	28
4.2. Beugungsbild eines LNO/LAO(4x4)-Übergitters	29
4.3. HAADF-Bilder eines LNO/LAO(2x2)-Übergitters	30
4.4. EELS-Linienscan eines LNO/LAO(4x4)-Übergitters	31
4.5. EELS-Linienscan eines LNO/LAO(2x2)-Übergitters	33
4.6. EELS-Map eines LNO/LAO(4x4)-Übergitters	34
4.7. HAADF-Bilder eines LNO/DSO(4x4)-Übergitters	35
4.8. EELS-Linescan eines LNO/DSO(4x4)-Übergitters	36
4.9. EELS-Map eines LNO/DSO(4x4)-Übergitters	37
4.10. Quantitative Auswertung der EELS-Linienscans	39
4.11. Intensitätsprofile eines HAADF-Bildes	42
4.12. HRTEM-Bilder eines LNO/LAO(4x4)-Übergitters auf STO	45
4.13. HAADF-Bilder einer NiO-Ausscheidung	46
4.14. EELS-Maps einer NiO-Ausscheidung	47
4.15. EELS-Feinstruktur der O K-Ionisationskante	48
4.16. HAADF-Bilder eines LNO/LAO-Übergitters auf LSAO und DSO	50

4.17. HRTEM-Bilder von planaren RP-Fehlern	53
4.18. HAADF-Bild eines planaren RP-Fehlers	54
4.19. EELS-Map eines planaren RP-Fehlers	55
4.20. HAADF-Bilder und atomares Modell eines 3D-RP-Fehlers	57
4.21. Atomares Modell des Wachstums eines 3D-RP-Fehlers	58
A.1. Strain Mapping	66

Literaturverzeichnis

- [1] H. Kroemer: *Nobel Lecture: Quasielectric fields and band offsets: teaching electrons new tricks*. Reviews of Modern Physics **73**, 783 (2001).
- [2] L. Venema: *Silicon electronics and beyond*. Nature **479**, 309 (2011).
- [3] J. Mannhart, D.H.A. Blank, H.Y. Hwang, A.J. Millis und J.-M. Triscone: *Two-Dimensional Electron Gases at Oxide Interfaces*. MRS Bulletin **33**, 1027 (2008).
- [4] H.Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa und Y. Tokura: *Emergent phenomena at oxide interfaces*. Nature Materials **11**, 103 (2012).
- [5] J. Heber: *Materials science: Enter the oxides*. Nature **459**, 28 (2009).
- [6] J. Chaloupka und G. Khaliullin: *Orbital order and possible superconductivity in $LaNiO_3/LaMO_3$ superlattices*. Physical Review Letters **100**, 016404 (2008).
- [7] A.V. Boris, Y. Matiks, E. Benckiser, A. Frano, P. Popovich, V. Hinkov, P. Wochner, M. Castro-Colin, E. Detemple, V.K. Malik, C. Bernhard, T. Prokscha, A. Suter, Z. Salman, E. Morenzoni, G. Cristiani, H.-U. Habermeier und B. Keimer: *Dimensionality Control of Electronic Phase Transitions in Nickel-Oxide Superlattices*. Science **332**, 937 (2011).
- [8] E. Hecht: *Optik*. Oldenbourg, (2005).
- [9] L. De Broglie: *Quantum theory*. Annales de Physique **3**, 22 (1925).
- [10] M. Knoll und E. Ruska: *Electron microscope*. Zeitschrift für Physik **78**, 318 (1932).
- [11] O.L. Krivanek, N. Dellby und A.R. Lupini: *Towards sub-angstrom electron beams*. Ultramicroscopy **78**, 1 (1999).

- [12] M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius und K. Urban: *Electron microscopy image enhanced*. Nature **392**, 768 (1998).
- [13] P.E. Batson, N. Dellby und O.L. Krivanek: *Sub-angstrom resolution using aberration corrected electron optics*. Nature **418**, 617 (2002).
- [14] P.D. Nellist, M.F. Chisholm, N. Dellby, O.L. Krivanek, M.F. Murfitt, Z.S. Szilagy, A.R. Lupini, A. Borisevich, W.H. Sides und S.J. Pennycook: *Direct sub-angstrom imaging of a crystal lattice*. Science **305**, 1741 (2004).
- [15] H. Sawada, Y. Tanishiro, N. Ohashi, T. Tomita, F. Hosokawa, T. Kaneyama, Y. Kondo und K. Takayanagi: *STEM imaging of 47-pm-separated atomic columns by a spherical aberration-corrected electron microscope with a 300-kV cold field emission gun*. Journal of Electron Microscopy **58**, 357 (2009).
- [16] R. Erni, M.D. Rossell, C. Kisielowski und U. Dahmen: *Atomic-Resolution Imaging with a Sub-50-pm Electron Probe*. Physical Review Letters **102**, 096101 (2009).
- [17] D.B. Williams und C.B. Carter: *Transmission Electron Microscopy: A Text Book for Materials Science*. Springer, (2009).
- [18] L. Reimer: *Transmission Electron Microscopy*. Springer, (1989).
- [19] A.V. Crewe, J. Wall und J. Langmore: *Visibility of Single Atoms*. Science **168**, 1338 (1970).
- [20] E. Rutherford: *The Scattering of alpha and beta Particles by Matter and the Structure of the Atom*. Philosophical Magazine **21**, 669 (1911).
- [21] C.R. Hall und P.B. Hirsch: *Effects of Thermal Diffuse Scattering on Propagation of High Energy Electrons through Crystals*. Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences **286**, 158 (1965).
- [22] Z.L. Wang und J.M. Cowley: *Simulating High-Angle Annular Dark-Field STEM Images Including Inelastic Thermal Diffuse-Scattering*. Ultramicroscopy **31**, 437 (1989).

- [23] P. Hartel, H. Rose und C. Dinges: *Conditions and reasons for incoherent imaging in STEM*. Ultramicroscopy **63**, 93 (1996).
- [24] S. Hillyard und J. Silcox: *Detector Geometry, Thermal Diffuse-Scattering and Strain Effects in ADF STEM Imaging*. Ultramicroscopy **58**, 6 (1995).
- [25] P.D. Pennycook, S.J. und Nellist: *Z-contrast scanning transmission electron microscopy*. NATO Advanced Science Institutes Series **364**, 161 (1999).
- [26] P.D. Nellist und S.J. Pennycook: *The principles and interpretation of annular dark-field Z-contrast imaging*. Advances in Imaging and Electron Physics **113**, 147 (2000).
- [27] S.J. Pennycook und D.E. Jesson: *High-Resolution Incoherent Imaging of Crystals*. Physical Review Letters **64**, 938 (1990).
- [28] S.J. Pennycook und D.E. Jesson: *High-Resolution Z-Contrast Imaging of Crystals*. Ultramicroscopy **37**, 14 (1991).
- [29] Y. Kotaka: *Essential experimental parameters for quantitative structure analysis using spherical aberration-corrected HAADF-STEM*. Ultramicroscopy **110**, 555 (2010).
- [30] P.M. Voyles, D.A. Muller, J.L. Grazul, P.H. Citrin und H.J.L. Gossmann: *Atomic-scale imaging of individual dopant atoms and clusters in highly n-type bulk Si*. Nature **416**, 826 (2002).
- [31] S.-Y. Choi, S.-Y. Chung, T. Yamamoto und Y. Ikuhara: *Direct Determination of Dopant Site Selectivity in Ordered Perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Polycrystals by Aberration-Corrected STEM*. Advanced Materials **21**, 885 (2009).
- [32] F. Azough, R. Freer und B. Schaffer: *Direct Observation of A-Site Vacancies and a Twin Boundary Structure in $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ -Based Ceramics Using HAADF/STEM*. Journal of the American Ceramic Society **93**, 1237 (2010).
- [33] M. Luysberg, M. Heidelmann, L. Houben, M. Boese, T. Heeg, J. Schubert und M. Roeckerath: *Intermixing and charge neutrality at $\text{DyScO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces*. Acta Materialia **57**, 3192 (2009).

- [34] L.F. Kourkoutis, D.A. Muller, Y. Hotta und H.Y. Hwang: *Asymmetric interface profiles in $LaVO_3/SrTiO_3$ heterostructures grown by pulsed laser deposition*. Applied Physics Letters **91**, 163101 (2007).
- [35] N. Nakagawa, H.Y. Hwang und D.A. Muller: *Why some interfaces cannot be sharp*. Nature Materials **5**, 204 (2006).
- [36] A.B. Shah, Q.M. Ramasse, S.J. May, J. Kavich, J.G. Wen, X. Zhai, J.N. Eckstein, J. Freeland, A. Bhattacharya und J.M. Zuo: *Presence and spatial distribution of interfacial electronic states in $LaMnO_3$ - $SrMnO_3$ superlattices*. Physical Review B **82**, 115112 (2010).
- [37] S. Van Aert, J. Verbeeck, R. Erni, S. Bals, M. Luysberg, D. Van Dyck und G. Van Tendeloo: *Quantitative atomic resolution mapping using high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy*. Ultramicroscopy **109**, 1236 (2009).
- [38] P.D. Robb und A.J. Craven: *Column ratio mapping: A processing technique for atomic resolution high-angle annular dark-field (HAADF) images*. Ultramicroscopy **109**, 61 (2008).
- [39] S.D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, T. Yamamoto und Y. Ikuhara: *Robust atomic resolution imaging of light elements using scanning transmission electron microscopy*. Applied Physics Letters **95**, 191913 (2009).
- [40] S.D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo und Y. Ikuhara: *Dynamics of annular bright field imaging in scanning transmission electron microscopy*. Ultramicroscopy **110**, 903 (2010).
- [41] S. Lazar, Y. Shao, L. Gunawan, R. Nechache, A. Pignolet und G.A. Botton: *Imaging, Core-Loss, and Low-Loss Electron-Energy-Loss Spectroscopy Mapping in Aberration-Corrected STEM*. Microscopy and Microanalysis **16**, 416 (2010).
- [42] X. He, L. Gu, C. Zhu, Y. Yu, C. Li, Y.-S. Hu, H. Li, S. Tsukimoto, J. Maier, Y. Ikuhara und X. Duan: *Direct Imaging of Lithium Ions Using Aberration-Corrected Annular-Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscopy and Associated Contrast Mechanisms*. Materials Express **1**, 43 (2011).

- [43] R.F. Egerton: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Springer, (2011).
- [44] L. Gu, V. Srot, W. Sigle, C. Koch, P. van Aken, F. Scholz, S.B. Thapa, C. Kirchner, M. Jetter und M. Rühle: *Band-gap measurements of direct and indirect semiconductors using monochromated electrons*. Physical Review B **75**, 195214 (2007).
- [45] W. Sigle: *Analytical transmission electron microscopy*. Annual Review of Materials Research **35**, 239 (2005).
- [46] K. Kimoto, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui und K. Ishizuka: *Element-selective imaging of atomic columns in a crystal using STEM and EELS*. Nature **450**, 702 (2007).
- [47] D.A. Muller, L.F. Kourkoutis, M. Murfitt, J.H. Song, H.Y. Hwang, J. Silcox, N. Dellby und O.L. Krivanek: *Atomic-scale chemical imaging of composition and bonding by aberration-corrected microscopy*. Science **319**, 1073 (2008).
- [48] A.J. D'Alfonso, B. Freitag, D. Klenov und L.J. Allen: *Atomic-resolution chemical mapping using energy-dispersive x-ray spectroscopy*. Physical Review B **81**, 100101 (2010).
- [49] M. Varela, S.D. Findlay, A.R. Lupini, H.M. Christen, A.Y. Borisevich, N. Dellby, O.L. Krivanek, P.D. Nellist, M.P. Oxley, L.J. Allen und S.J. Pennycook: *Spectroscopic imaging of single atoms within a bulk solid*. Physical Review Letters **92**, 095502 (2004).
- [50] T.C. Lovejoy, Q.M. Ramasse, M. Falke, A. Kaepfel, R. Terborg, R. Zan, N. Dellby und O.L. Krivanek: *Paramagnetische Resonanz von Fe^{3+} in $SrTiO_3$ Einkristallen*. Applied Physics Letters **100**, 154101 (2012).
- [51] R.F. Egerton: *Limits to the spatial, energy and momentum resolution of electron energy-loss spectroscopy*. Ultramicroscopy **107**, 575 (2007).

- [52] M.P. Oxley, M. Varela, T.J. Pennycook, K. van Benthem, S.D. Findlay, A.J. D'Alfonso, L.J. Allen und S.J. Pennycook: *Interpreting atomic-resolution spectroscopic images*. Physical Review B **76**, 064303 (2007).
- [53] R.F. Loane, E.J. Kirkland und J. Silcox: *Visibility of Single Heavy-Atoms on Thin Crystalline Silicon in Simulated Annular Dark-Field STEM Images*. Acta Crystallographica A **44**, 912 (1988).
- [54] E. J. Kirkland: *On the optimum probe in aberration corrected ADF-STEM*. Ultramicroscopy **111**, 1523 (2011).
- [55] J.G. Bednorz und K.A. Müller: *Possible High- T_C Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*. Zeitschrift für Physik B-Condensed Matter **64**, 189 (1986).
- [56] Tokura, Y.: *Colossal Magnetoresistive Oxides*. Gordon and Breach Publishers, (2000).
- [57] Y. Tokura und N. Nagaosa: *Orbital physics in transition-metal oxides*. Science **288**, 462 (2000).
- [58] E. Dagotto: *Complexity in strongly correlated electronic systems*. Science **309**, 257 (2005).
- [59] N.F. Mott: *The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals*. Proceedings of the Physical Society of London Section A **62**, 416 (1949).
- [60] J. Hubbard: *Electron Correlations in Narrow Energy Bands*. Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences **276**, 238 (1963).
- [61] J. Hubbard: *Electron Correlations in Narrow Energy Bands.2. Degenerate Band Case*. Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences **277**, 237 (1964).
- [62] M. Imada, A. Fujimori und Y. Tokura: *Metal-insulator transitions*. Reviews of Modern Physics **70**, 1039 (1998).

-
- [63] I.I. Mazin, D.I. Khomskii, R. Lengsdorf, J.A. Alonso, W.G. Marshall, R.A. Ibberson, A. Podlesnyak, M.J. Martinez-Lope und M.M. Abd-Elmeguid: *Charge ordering as alternative to Jahn-Teller distortion*. Physical Review Letters **98**, 176406 (2007).
- [64] V. Scagnoli, U. Staub, A.M. Mulders, M. Janousch, G.I. Meijer, G. Hammerl, J.M. Tonnerre und N. Stojic: *Role of magnetic and orbital ordering at the metal-insulator transition in NdNiO₃*. Physical Review B **73**, 100409 (2006).
- [65] J.L. Garcia-Munoz, M.A.G. Aranda, J.A. Alonso und M.J. Martinez-Lope: *Structure and charge order in the antiferromagnetic band-insulating phase of NdNiO₃*. Physical Review B **79**, 134432 (2009).
- [66] J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, P. Lacorre und J.B. Torrance: *Neutron-Diffraction Study of RNiO₃ (R = La, Pr, Nd, Sm) - Electronically Induced Structural-Changes across the Metal-Insulator-Transition*. Physical Review B **46**, 4414 (1992).
- [67] J.B. Torrance, P. Lacorre, A.I. Nazzari, E.J. Ansaldo und C. Niedermayer: *Systematic Study of Insulator-Metal Transitions in Perovskites RNiO₃ (R = Pr, Nd, Sm, Eu) due to Closing of Charge-Transfer Gap*. Physical Review B **45**, 8209 (1992).
- [68] M.L. Medarde: *Structural, magnetic and electronic properties of RNiO₃ perovskites (R equals rare earth)*. Journal of Physics-Condensed Matter **9**, 1679 (1997).
- [69] G. Catalan: *Progress in perovskite nickelate research*. Phase Transitions **81**, 729 (2008).
- [70] A. Wold, B. Post und E. Banks: *Rare Earth Nickel Oxides*. Journal of the American Chemical Society **79**, 4911 (1957).
- [71] J. Yang: *Structural analysis of perovskite LaCr_(1-x)Ni_xO₃ by Rietveld refinement of X-ray powder diffraction data*. Acta Crystallographica Section B-Structural Science **64**, 281 (2008).
- [72] S.J. May, J.-W. Kim, J.M. Rondinelli, E. Karapetrova, N.A. Spaldin, A. Bhattacharya und P.J. Ryan: *Quantifying octahedral rotations in strained perovskite oxide films*. Physical Review B **82**, 014110 (2010).

- [73] S.J. May, C.R. Smith, J.-W. Kim, E. Karapetrova, A. Bhattacharya und P.J. Ryan: *Control of octahedral rotations in $(\text{LaNiO}_3)_n/(\text{SrMnO}_3)_m$ superlattices*. Physical Review B **83**, 153411 (2011).
- [74] D. Dijkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H. Minlee, W.L. Mclean und M. Croft: *Preparation of Y-Ba-Cu Oxide Superconductor Thin-Films using Pulsed Laser Evaporation from High-TC Bulk Material*. Applied Physics Letters **51**, 619 (1987).
- [75] D.G. Schlom, J.N. Eckstein, E.S. Hellman, S.K. Streiffer, J.S. Harris, M.R. Beasley, J.C. Bravman, T.H. Geballe, C. Webb, K.E. Vondessonneck und F. Turner: *Molecular-Beam Epitaxy of Layered Dy-Ba-Cu-O Compounds*. Applied Physics Letters **53**, 1660 (1988).
- [76] A. Ohtomo, D.A. Muller, J.L. Grazul und H.Y. Hwang: *Artificial charge-modulation in atomic-scale perovskite titanate superlattices*. Nature **419**, 378 (2002).
- [77] A. Ohtomo und H.Y. Hwang: *A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface*. Nature **427**, 423 (2004).
- [78] A. Brinkman, M. Huijben, M. Van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J.C. Maan, W.G. Van der Wiel, G. Rijnders, D.H.A. Blank und H. Hilgenkamp: *Magnetic effects at the interface between non-magnetic oxides*. Nature Materials **6**, 493 (2007).
- [79] N. Reyren, S. Thiel, A.D. Caviglia, L. Fitting Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C.W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Ruetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D.A. Muller, J.-M. Triscone und J. Mannhart: *Superconducting interfaces between insulating oxides*. Science **317**, 1196 (2007).
- [80] M. Huijben, G. Rijnders, D.H.A. Blank, S. Bals, S. Van Aert, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, A. Brinkman und H. Hilgenkamp: *Electronically coupled complementary interfaces between perovskite band insulators*. Nature Materials **5**, 556 (2006).
- [81] J.H. Lee, L. Fang, E. Vlahos, X. Ke, Y.W. Jung, L.F. Kourkoutis, J.-W. Kim, P.J. Ryan, T. Heeg, M. Roeckerath, V. Goian, M. Bernhagen, R. Uecker, P.C.

- Hammel, K.M. Rabe, S. Kamba, J. Schubert, J.W. Freeland, D.A. Muller, C.J. Fennie, P. Schiffer, V. Gopalan, E. Johnston-Halperin und D.G. Schlom: *A strong ferroelectric ferromagnet created by means of spin-lattice coupling*. Nature **466**, 954 (2010).
- [82] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C.W. Schneider und J. Mannhart: *Tunable quasi-two-dimensional electron gases in oxide heterostructures*. Science **313**, 1942 (2006).
- [83] J. Mannhart und D.G. Schlom: *Oxide Interfaces-An Opportunity for Electronics*. Science **327**, 1607 (2010).
- [84] C. Cen, S. Thiel, J. Mannhart und J. Levy: *Oxide Nanoelectronics on Demand*. Science **323**, 1026 (2009).
- [85] P. Hansmann, X. Yang, A. Toschi, G. Khaliullin, O.K. Andersen und K. Held: *Turning a Nickelate Fermi Surface into a Cupratelike One through Heterostructuring*. Physical Review Letters **103**, 016401 (2009).
- [86] R. Scherwitzl, P. Zubko, C. Lichtensteiger und J.-M. Triscone: *Electric-field tuning of the metal-insulator transition in ultrathin films of LaNiO_3* . Applied Physics Letters **95**, 222114 (2009).
- [87] J. Son, J.M. LeBeau, S.J. Allen und S. Stemmer: *Conductivity enhancement of ultrathin LaNiO_3 films in superlattices*. Applied Physics Letters **97**, 202109 (2010).
- [88] R. Scherwitzl, S. Gariglio, M. Gabay, P. Zubko, M. Gibert und J.-M. Triscone: *Metal-Insulator Transition in Ultrathin LaNiO_3 Films*. Physical Review Letters **106**, 246403 (2011).
- [89] J. Son, P. Moetakef, J.M. LeBeau, D. Ouellette, L. Balents, S.J. Allen und S. Stemmer: *Low-dimensional Mott material: Transport in ultrathin epitaxial LaNiO_3 films*. Applied Physics Letters **96**, 062114 (2010).
- [90] E. Benckiser, M.W. Haverkort, S. Brueck, E. Goering, S. Macke, A. Frano, X. Yang, O.K. Andersen, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, A.V. Boris, I. Zegkinoglou,

- P. Wochner, H.-J. Kim, V. Hinkov und B. Keimer: *Orbital reflectometry of oxide heterostructures*. Nature Materials **10**, 189 (2011).
- [91] J. Chakhalian, J.M. Rondinelli, J. Liu, B.A. Gray, M. Kareev, E.J. Moon, N. Prasai, J.L. Cohn, M. Varela, I.C. Tung, M.J. Bedzyk, S.G. Altendorf, F. Strigari, B. Dabrowski, L.H. Tjeng, P.J. Ryan und J.W. Freeland: *Asymmetric Orbital-Lattice Interactions in Ultrathin Correlated Oxide Films*. Physical Review Letters **107**, 116805 (2011).
- [92] W.A. Harrison, E.A. Kraut, J.R. Waldrop und R.W. Grant: *Polar Heterojunction Interfaces*. Physical Review B **18**, 4402 (1978).
- [93] J. Liu, M. Kareev, S. Prosandeev, B. Gray, P. Ryan, J.W. Freeland und J. Chakhalian: *Effect of polar discontinuity on the growth of $\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ superlattices*. Applied Physics Letters **96**, 133111 (2010).
- [94] W. Siemons, G. Koster, H. Yamamoto, W.A. Harrison, G. Lucovsky, T.H. Geballe, D.H.A. Blank und M.R. Beasley: *Origin of charge density at LaAlO_3 on SrTiO_3 heterointerfaces: Possibility of intrinsic doping*. Physical Review Letters **98**, 196802 (2007).
- [95] M. Basletic, J.-L. Maurice, C. Carretero, G. Herranz, O. Copie, M. Bibes, E. Jacquet, K. Bouzouane, S. Fusil und A. Barthelemy: *Mapping the spatial distribution of charge carriers in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures*. Nature Materials **7**, 621 (2008).
- [96] S.A. Chambers, M.H. Engelhard, V. Shutthanandan, Z. Zhu, T.C. Droubay, L. Qiao, P.V. Sushko, T. Feng, H.D. Lee, T. Gustafsson, E. Garfunkel, A.B. Shah, J.-M. Zuo und Q.M. Ramasse: *Instability, intermixing and electronic structure at the epitaxial $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ heterojunction*. Surface Science Reports **65**, 317 (2010).
- [97] P.R. Willmott, S.A. Pauli, R. Herger, C.M. Schlepuetz, D. Martoccia, B.D. Patterson, B. Delley, R. Clarke, D. Kumah, C. Cionca und Y. Yacoby: *Structural basis for the conducting interface between LaAlO_3 and SrTiO_3* . Physical Review Letters **99**, 155502 (2007).

- [98] S.A. Hayward, F.D. Morrison, S.A.T. Redfern, E.K.H. Salje, J.F. Scott, K.S. Knight, S. Tarantino, A.M. Glazer, V. Shuvaeva, P. Daniel, M. Zhang und M.A. Carpenter: *Transformation processes in LaAlO₃: Neutron diffraction, dielectric, thermal, optical, and Raman studies*. Physical Review B **72**, 054110 (2005).
- [99] M.D. Biegalski, J.H. Haeni, S. Trolier-McKinstry, D.G. Schlom, C.D. Brandle und A.J. Ven Graitis: *Thermal expansion of the new perovskite substrates DySCO₃ and GdSCO₃*. Journal of Materials Research **20**, 952 (2005).
- [100] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto und H. Koinuma: *Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal-Surface*. Science **266**, 1540 (1994).
- [101] K.A. Müller: *Paramagnetische Resonanz von Fe³⁺ in SrTiO₃ Einkristallen*. Helvetica Physica Acta **31**, 173 (1958).
- [102] X.C. Fan, X.M. Chen und X. Q. Liu: *Structural dependence of microwave dielectric properties of SrRAlO₄ (R = Sm, Nd, La) ceramics: crystal structure refinement and infrared reflectivity study*. Chemistry of Materials **20**, 4092 (2008).
- [103] R.P. Liferovich und R.H. Mitchell: *A structural study of ternary lanthanide orthoscamate perovskites*. Journal of Solid State Chemistry **177**, 2188 (2004).
- [104] R.K. Singh und J. Narayan: *Pulsed-Laser Evaporation Technique for Deposition of Thin-Films - Physics and Theoretical-Model*. Physical Review B **41**, 8843 (1990).
- [105] K.M. Satyalakshmi, R.M. Mallya, K.V. Ramanathan, X.D. Wu, B. Brainard, D.C. Gautier, N.Y. Vasanthacharya und M.S. Hedge: *Epitaxial Metallic LaNiO₃ Thin-Films Grown by Pulsed Laser Deposition*. Applied Physics Letters **62**, 1233 (1993).
- [106] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret und D. Laub: *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy*. Springer, (2010).
- [107] A. Frano: *X-ray Scattering Investigations of Transition-Metal-Oxide Heterostructures*. Masterarbeit, Universität Stuttgart (2010).
- [108] M. Watanabe, *MSA plugin.* , www.hremresearch.com.

- [109] R. Eason: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*. Wiley-VCH, (2006).
- [110] M. Sing, G. Berner, K. Goß, A. Müller, A. Ruff, A. Wetscherek, S. Thiel, J. Mannhart, S. A. Pauli, C. W. Schneider, P. R. Willmott, M. Gorgoi, F. Schäfers und R. Claessen: *Profiling the Interface Electron Gas of $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Heterostructures with Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Review Letters **102**, 176805 (2009).
- [111] H. Landolt und R. Börnstein: *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. Springer, (1997).
- [112] V. Nagarajan, C.L. Jia, H. Kohlstedt, R. Waser, I.B. Misirlioglu, S.P. Alpay und R. Ramesh: *Misfit dislocations in nanoscale ferroelectric heterostructures*. Applied Physics Letters **86**, 192910 (2005).
- [113] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer und R. Waser: *Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO_3* . Nature Materials **5**, 312 (2006).
- [114] S. Thiel, C.W. Schneider, L. Fitting Kourkoutis, D. A. Muller, N. Reyren, A.D. Caviglia, S. Gariglio, J. M. Triscone und J. Mannhart: *Electron Scattering at Dislocations in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Interfaces*. Physical Review Letters **102**, 046809 (2009).
- [115] H. Li, H. Zheng, L. Salamanca-Riba, R. Ramesh, .I Naumov und K. Rabe: *Origin of antiphase domain boundaries and their effect on the dielectric constant of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ films grown on MgO substrates*. Applied Physics Letters **81**, 4398 (2002).
- [116] Z. Wang, M. Okude, M. Saito, S. Tsukimoto, A. Ohtomo, M. Tsukada, M. Kawasaki und Y. Ikuhara: *Dimensionality-driven insulator-metal transition in A-site excess non-stoichiometric perovskites*. Nature Communications **1**, 106 (2010).
- [117] R.J.D. Tilley: *Electron-Microscope Study of Perovskite-Related Oxides in Sr-Ti-O System*. Journal of Solid State Chemistry **21**, 293 (1977).

- [118] T. Suzuki, .Y Nishi und M. Fujimoto: *Defect structure in homoepitaxial non-stoichiometric strontium titanate thin films*. Philosophical Magazine A-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties **80**, 621 (2000).
- [119] S. Sturm, A. Recnik, C. Scheu und M. Ceh: *Formation of Ruddlesden-Popper faults and polytype phases in SrO-doped SrTiO₃*. Journal of Materials Research **15**, 2131 (2000).
- [120] Y. Tokuda, S. Kobayashi, T. Ohnishi, T. Mizoguchi, N. Shibata, Y. Ikuhara und T. Yamamoto: *Growth of Ruddlesden-Popper type faults in Sr-excess SrTiO₃ homoepitaxial thin films by pulsed laser deposition*. Applied Physics Letters **99**, 173109 (2011).
- [121] M. Arredondo, M. Weyland, M. Hambe, Q.M. Ramasse, P. Munroe und V. Nagarajan: *Chemistry of Ruddlesden-Popper planar faults at a ferroelectric-ferromagnet perovskite interface*. Journal of Applied Physics **109**, 084101 (2011).
- [122] S.N. Ruddlesden und P. Popper: *New Compounds of the K₂NiF₄ Type YPE*. Acta Crystallographica **10**, 538 (1957).
- [123] S.N. Ruddlesden und P. Popper: *The Compound Sr₃Ti₂O₇ and its Structure*. Acta Crystallographica **11**, 54 (1958).
- [124] M.J. Hytch, E. Snoeck und R. Kilaas: *Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs*. Ultramicroscopy **74**, 131-146 (1998).
- [125] P.L. Galindo, S. Kret, A.M. Sanchez, J.-Y. Laval, A. Yanez, J. Pizarro, E. Guerrero, T. Ben und S.I. Molina: *The Peak Pairs algorithm for strain mapping from HRTEM images*. Ultramicroscopy **107**, 1186-1193 (2007).
- [126] K. Du, Y. Rau, N.Y. Jin-Phillipp und F. Phillipp: *Lattice distortion analysis directly from high resolution transmission electron microscopy images - the LADIA program package*. Journal of Materials Science & Technology **18**, 135-138 (2002).
- [127] C. Koch: *Determination of Core Structure Periodicity and Point Defect Density along Dislocations*. Masterarbeit, Arizona State University (2002).

- [128] E. Guerrero, P.L. Galindo, A. Yanez, J. Pizarro, M.P. Guerrero-Lebrero und S.I. Molina: *Accuracy assessment of strain mapping from Z-contrast images of strained nanostructures*. Applied Physics Letters **95**, (2009).
- [129] W. Chang und T.D. Brown: *Reliability of the CFTM and GPA methods for strain analysis at ultra-thin layers*. Micron **42**, 392-400 (2011).
- [130] E. Guerrero, P. Galindo, A. Yanez, T. Ben und S.I. Molina: *Error quantification in strain mapping methods*. Microscopy and Microanalysis **13**, 320-328 (2007).
- [131] K. Du und F. Phillipp: *On the accuracy of lattice-distortion analysis directly from high-resolution transmission electron micrographs*. Journal of Microscopy **221**, 63-71 (2005).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Eric Detemple
Geburtsdaten: 10.05.1983 in Völklingen
Familienstand: verheiratet

Ausbildung

03/2010-12/2012 Promotion am Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme
10/2002-12/2008 Diplomstudium der Werkstoffwissenschaften
an der Universität des Saarlandes
Diplomarbeit: „Untersuchung der Steifigkeitsskalierung am Beispiel
von LIMET-strukturierten TiAl-Multilayern mittels Bulge-Test “
1993-2002 Abitur am Warndtgymsnasium in Völklingen

Berufserfahrung

03/2010-12/2012 Doktorand am Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme
05/2009-02/2010 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe
an der Universität des Saarlandes
07/2004-12/2008 Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe
an der Universität des Saarlandes
08/2006-11/2006 Fachpraktikum am Stuttgarter Zentrum für Elektronenmikroskopie
am Max-Planck-Institut für Metallforschung
08/2002-09/2002 Industriepraktikum bei der Deutschen Steinkohle AG

Eigene Veröffentlichungen

Publikationen

2011

A.V. Boris, Y. Matiks, E. Benckiser, A. Frano, P. Popovich, V. Hinkov, P. Wochner, M. Castro-Colin, E. Detemple, V.K. Malik, C. Bernhard, T. Prokscha, A. Suter, Z. Salman, E. Morenzoni, G. Cristiani, H.-U. Habermeier und B. Keimer: *Dimensionality Control of Electronic Phase Transitions in Nickel-Oxide Superlattices*. Science **332**, 937 (2011)

E. Detemple, Q.M. Ramasse, W. Sigle, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, E. Benckiser, A.V. Boris, A. Frano, P. Wochner, M. Wu, B. Keimer und P.A. van Aken: *Polarity-driven nickel oxide precipitation in LaNiO₃-LaAlO₃ superlattices*. Applied Physics Letters **99**, 211903 (2011)

2012

E. Detemple, Q.M. Ramasse, W. Sigle, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, B. Keimer und P.A. van Aken: *Ruddlesden-Popper faults in LaNiO₃/LaAlO₃ superlattices*. Journal of Applied Physics **112**, 013509 (2012)

E. Detemple, Q.M. Ramasse, W. Sigle, E. Benckiser, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, B. Keimer und P.A. van Aken: *NiO Precipitates in LaNiO₃/LaAlO₃ Superlattices Induced by a Polar Mismatch*. Proceedings Nature Conference „Frontiers in Electronic Materials“, Aachen, Editoren J. Heber, D. Schlom, Y. Tokura, R. Waser und M. Wutig, Wiley-VCH, Weinheim (2012), Seite 135

E. Detemple, Q.M. Ramasse, W. Sigle, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, B. Keimer und P.A. van Aken: *Ruddlesden-Popper type faults in LaNiO₃/LaAlO₃ superlattices*. Proceedings Nature Conference „Frontiers in Electronic Materials“, Aachen, Editoren J. Heber, D. Schlom, Y. Tokura, R. Waser und M. Wutig, Wiley-VCH, Weinheim (2012), Seite 139

Konferenzbeiträge

2011

E. Detemple, M. Luysberg, C. Koch, W. Sigle, P. van Aken: *Electron Microscopy Study on Nickelate Superlattices*. EMRS Nizza, 09.–13.05. (Vortrag)

E. Detemple, W. Sigle, M. Luysberg, E. Benckiser, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, B. Keimer, P.A. van Aken: *Microstructure of LaNiO₃-LaAlO₃ superlattices*. MC2011 Kiel, 28.08.–02.09. (Poster)

2012

E. Detemple, Q.M. Ramasse, W. Sigle, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, E. Benckiser, A.V. Boris, A. Frano, P. Wochner, M. Wu, B. Keimer, P.A. van Aken: *Polarity-driven Nickel Oxide Precipitation in Nickelate Superlattices*. MRS San Francisco, 09.–13.04. (Vortrag)

E. Detemple, Q.M. Ramasse, W. Sigle, E. Benckiser, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, B. Keimer, P.A. van Aken: *NiO Precipitates in LaNiO₃/LaAlO₃ Superlattices Induced by a Polar Mismatch*. Nature Conference Aachen, 17.–20.06. (Nanosession)

E. Detemple, Q.M. Ramasse, W. Sigle, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, B. Keimer, P.A. van Aken: *Ruddlesden-Popper type faults in LaNiO₃/LaAlO₃ superlattices*. Nature Conference Aachen, 17.–20.06. (Nanosession)

E. Detemple, Q.M. Ramasse, W. Sigle, E. Benckiser, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, B. Keimer, P.A. van Aken: *Polarity-driven Nickel Oxide Precipitation in LaNiO₃-LaAlO₃ Superlattices*. IMRC Cancun, 12.–17.08. (Vortrag)

E. Detemple, Q.M. Ramasse, W. Sigle, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, B. Keimer, P.A. van Aken: *Ruddlesden-Popper faults in LaNiO₃/LaAlO₃ superlattices*. IMRC Cancun, 12.–17.08. (Vortrag)

E. Detemple, Q.M. Ramasse, W. Sigle, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, E. Benckiser, A.V. Boris, A. Frano, B. Keimer, P.A. van Aken: *Polarity-driven Nickel Oxide Precipitation in Nickelate Superlattices*. EMC Manchester, 16.–21.09. (Vortrag)

E. Detemple, Q.M. Ramasse, W. Sigle, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, B. Keimer, P.A. van Aken: *Ruddlesden-Popper type faults in LaNiO₃/LaAlO₃ superlattices*. EMC Manchester, 16.–21.09. (Vortrag)

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, im November 2012

(Eric Detemple)