

Einfluss epitaktischer Verspannung auf die  
ferromagnetische Ordnung von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
von der Fakultät für Physik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl. Phys. Markus Erik Wissinger  
aus Pfinztal-Berghausen

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 2012

Referent: Prof. Dr. H. von Löhneysen  
Korreferent: Prof. Dr. D. Gerthsen



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2. Physikalische Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1. Phasenübergänge . . . . .	7
2.1.1. kritisches Verhalten . . . . .	8
2.1.2. Quantenphasenübergänge . . . . .	11
2.2. Itineranter Ferromagnetismus . . . . .	13
2.3. Physikalische Eigenschaften von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ . . . . .	16
2.3.1. Kristallstruktur . . . . .	16
2.3.2. Magnetische und elektronische Eigenschaften . . . . .	19
2.4. Epitaktische Schichten . . . . .	22
2.4.1. Epitaktische Verspannung . . . . .	22
2.4.2. Wachstumsmodi . . . . .	25
<b>3. Experimentelle Methoden</b>	<b>27</b>
3.1. Präparation der Proben . . . . .	27
3.1.1. Polykristalline Proben . . . . .	27
3.1.2. Herstellung dünner Schichten . . . . .	27
3.2. Strukturelle Charakterisierung . . . . .	30
3.2.1. Röntgendiffraktion . . . . .	30
3.2.2. RHEED . . . . .	33
3.2.3. LEED . . . . .	36
3.2.4. Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	38
3.3. Chemische Analyse . . . . .	39
3.4. Charakterisierung magnetischer Eigenschaften . . . . .	43
3.4.1. Kritisches Verhalten von polykristallinen Proben . . . . .	47
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>51</b>
4.1. Strukturelle Eigenschaften . . . . .	51
4.1.1. Polykristalline Proben . . . . .	51
4.1.2. Epitaktische Schichten . . . . .	54
4.2. Magnetische Eigenschaften . . . . .	64
4.2.1. Merkmale der polykristallinen Proben . . . . .	64

## *Inhaltsverzeichnis*

4.2.2. Anisotropie der Schichten . . . . .	72
4.3. Einfluss der epitaktischen Verspannung auf die ferromagnetische Ordnung in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ . . . . .	75
4.4. Kritisches Verhalten von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ . . . . .	82
4.4.1. Polykristalline Volumenproben . . . . .	82
4.4.2. Polykristalline Schicht . . . . .	86
4.4.3. Diskussion der kritischen Exponenten . . . . .	88
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>93</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>95</b>
A.1. Abbildung der Bandstruktur . . . . .	95
A.1.1. Grundlagen der winkelaufgelösten Photoemission . . . . .	95
A.1.2. ARPES an $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{RuO}_3$ . . . . .	97
A.2. Magnetische Isothermen der polykristallinen Volumenproben . . . . .	99
A.3. Magnetische Isothermen der polykristallinen $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{RuO}_3$ -Schicht	105
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>

# 1. Einleitung

Die Familie der Ruthenate bietet eine Vielzahl faszinierender physikalischer Effekte. Die Energie ferro-, antiferro- und nicht-magnetischer Grundzustände liegt in den Ruthenaten nah beieinander [1]. Daher können sich geringfügige Änderungen, beispielsweise der Struktur oder Stöchiometrie, in diesen Systemen stark auf den Magnetismus auswirken.

Die Ruddelston-Popper-Serie der Lagenperowskite  $A_{n+1}Ru_nO_{3+n}$  ( $A=\text{Sr},\text{Ca}$ ) enthält einige der prominentesten Vertreter der Ruthenate. Ihre Struktur besteht aus Sauerstoffoktaedern um die Ruthenium-Ionen, die in Lagen übereinander geschichtet sind. Damit sind diese Ruthenate strukturell verwandt mit den Cuprat-Hochtemperatursupraleitern. Seit der Entdeckung des Spin-Triplett-Supraleiters  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [2], der ferromagnetische Fluktuationen mit Supraleitung kombiniert [3], ist diese Verbindung aktiver Gegenstand der Forschung. Gleiches gilt für  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ , das Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten im Widerstand zeigt [4]. Als Ursache wird ein Quantenphasenübergang vermutet, der zu Verhalten führt, das von dem der Fermi-Flüssigkeit abweicht.

Der Vertreter mit  $n = \infty$ ,  $\text{SrRuO}_3$ , ist einer der wenigen bekannten Ferromagnete der  $4d$ -Übergangsmetalloxide und hat mit  $T_C \approx 160\text{ K}$  eine hohe Curie-Temperatur. Der Ferromagnetismus dieses Materials kann allerdings durch isoelektronische Substitution der  $\text{Sr}^{2+}$ - durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen bei einer Calcium-Konzentration von  $x \approx 0.7$  unterdrückt werden. Dort wird ein Quantenphasenübergang vermutet. Der elektrische Widerstand [5] und die spezifische Wärme [6] zeigen oberhalb dieses Calcium-Gehalts Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten. Die Möglichkeit eines Quantenphasenübergangs motiviert weitere Untersuchungen zur Unterdrückung der Curie-Temperatur. Dabei bleibt  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  für alle  $x$  metallisch, was ein itinerantes Bild erfordert.

Da durch die isoelektronische Substitution von  $\text{Sr}^{2+}$  durch  $\text{Ca}^{2+}$  keine Änderung der Ladungsträgerdichte zu erwarten ist, ist die Unterdrückung von  $T_C$  in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  bemerkenswert, und regt weitere Untersuchungen an. Als mögliche Ursache kommt eine starke Kopplung der magnetischen an strukturelle Freiheitsgrade in Frage. Tatsächlich kann eine *ab-initio*-Rechnung, die die Bandstruktureffekte der Verformung in Kombination mit dem Stoner-Modell verwendet, die Unterdrückung der Curie-Temperatur und die magnetischen Momente reproduzieren [7].

Vor dem Hintergrund der starken Kopplung von Struktur und Magnetismus bei

## 1. Einleitung

Veränderung des Calcium-Gehalts in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  sind andere Wege der strukturellen Verzerrung interessant. Da sich die Korrelationsstärke in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  mit  $x$  ändert, sind Untersuchungen bei gleicher chemischer Zusammensetzung, jedoch unterschiedlicher struktureller Eigenschaften interessant und könnten Aufschluss über die Abhängigkeit zwischen Struktur und Magnetismus geben.

Der Magnetismus von reinem  $\text{SrRuO}_3$  unter hydrostatischem Druck wurde bereits untersucht. Dabei ist es gelungen die Curie-Temperatur substantiell abzusenken, aber nicht, sie zu unterdrücken [8]. Epitaktische Verspannung dünner Schichten bietet einen anderen Zugang zu struktureller Verformung. Im Gegensatz zu hydrostatischem Druck sind bei Epitaxie Kompression und Dehnung möglich. Zudem ist die Verspannung anisotrop und kann durchaus zu Effekten führen, die sich von isotropem Druck unterscheiden. So zeigen  $\text{SrRuO}_3$ -Schichten auf  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat trotz Formanisotropie eine magnetische Anisotropie, die eine Ausrichtung der magnetischen Momente nicht-parallel zur Schichtoberfläche bevorzugt [9].

Ziel dieser Arbeit ist es, die Veränderung des Ferromagnetismus in dünnen  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Schichten unter epitaktischer Verspannung zu untersuchen. Dazu werden diese  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Schichten auf oxidischen Einkristallsubstraten präpariert. Ihre strukturellen Eigenschaften, insbesondere ihre Verspannung, wird mittels Röntgendiffraktion und Transmissionselektronenmikroskopie dokumentiert. Die magnetischen Eigenschaften der Schichten werden mittels SQUID Magnetometrie untersucht und mit „unverspannten“ Volumenproben verglichen. Die Abhängigkeit des magnetischen Phasenübergangs von strukturellen Eigenschaften sowie das Verhalten der isothermen Magnetisierung nahe  $T_C$  ist Gegenstand der Diskussion dieser Arbeit.

## 2. Physikalische Grundlagen

### 2.1. Phasenübergänge

Physikalische Systeme können ihr Verhalten und Erscheinungsbild durch geringfügige Variation eines äußeren Parameters radikal verändern. Eine solche Veränderung wird als Phasenübergang bezeichnet. Zum Beispiel schmilzt Eis, wenn es nur ein wenig über den Gefrierpunkt erwärmt wird. Dabei wandelt sich eine feste Phase in eine flüssige um. Die Phase, in der sich ein System befindet, hängt nur von den Werten der äußeren Parameter  $\mathbf{p}_i$  (der Zustandsgrößen) ab, nicht vom Weg auf dem diese Werte erreicht werden. Daher kann in einem Phasendiagramm ein Punkt  $x(\mathbf{p})$  einer Phase zugeordnet werden. Wenn zwei im Phasendiagramm aneinander grenzende Phasen verschiedene Symmetrien haben, werden sie stets durch Grenzen, die Phasenübergänge getrennt. Phasen mit gleicher Symmetrie können sich ohne Phasenübergang in einander umwandeln, wie es oberhalb des kritischen Punktes bei flüssigem Wasser und Wasserdampf möglich ist. Zur Charakterisierung des Zustandes des Systems dient im allgemeinen der Ordnungsparameter. Dieser verschwindet in der einen Phase, während er in der anderen einen nicht-verschwindenden Wert hat.

Bei Phasenübergängen tritt eine Unstetigkeit in physikalischen Größen auf, die sich als Ableitung der freien Energie ausdrücken lassen. Der Grad der Ableitung bei der diese Unstetigkeit auftritt, bestimmt nach der Klassifikation von Ehrenfest die Ordnung des Phasenübergangs. In der Praxis ist besonders die Unterteilung in Phasenübergänge erster Ordnung und höherer Ordnungen wichtig. Beim Phasenübergang erster Ordnung muss eine Energiebarriere überwunden werden, damit der Zustand von der einen in die andere Phase wechseln kann. Diese Form des Phasenübergangs geschieht durch die Nukleation von kleinen Bereichen der neuen Phase, die sich anschließend vereinigen und ausdehnen. Bei Phasenübergängen höherer Ordnung existiert keine Energiebarriere, die die Umwandlung der Phasen ineinander behindert. Daher nennt man diese Phasenübergänge kontinuierlich. Das System kann direkt an der Phasengrenze durch thermische Fluktuationen beliebig zwischen beiden Phasen wechseln.

### 2.1.1. kritisches Verhalten

#### Skalenhypothese

Ein kontinuierlicher Phasenübergang zeichnet sich dadurch aus, dass der Ordnungsparameter kohärenten Schwankungen unterworfen ist. Diese kritischen Fluktuationen treten am Phasenübergang in allen Größenordnungen auf, sie haben also keine charakteristische räumliche Ausdehnung. Am Phasenübergang divergiert also die Korrelationslänge  $\xi$ , die diese Ausdehnung beschreibt. Dies führt zu Selbstähnlichkeit des Systems bei Skalentransformation. Das Verhalten der fluktuierenden physikalischen Größen des Systems darf daher nicht von der Skala abhängen, auf der es betrachtet wird. Diese Hypothese wird im Anschluss in Anlehnung an [10] skizziert.

Eine Renormierungsgruppentransformation  $R$  bildet ein System (genauer dessen Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$ ) auf ein reskaliertes ab, die Längen des Systems werden angepasst. Ein System, das durch diese Transformation nicht-trivial auf sich selbst abgebildet wird, befindet sich in einem sogenannten Fixpunkt. Diese Fixpunkte (die in Systemen mit mehreren Parametern auch Linien oder Flächen bilden können) sind identisch mit kritischen Punkten, an denen schließlich Skaleninvarianz herrscht.

$$R(\mathcal{H}_{fix}) = \mathcal{H}_{fix} \quad (2.1)$$

In der Nähe des Fixpunktes kann der kritische Teil von  $\mathcal{H}$  durch die Summe von  $\mathcal{H}_{fix}$  und kleinen Abweichungen dargestellt werden. Hier werden o.B.d.A die Parameter reduzierte Temperatur  $\tau = \frac{T-T_C}{T_C}$  und äußeres Feld  $H$  betrachtet.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{fix} + \tau \delta\mathcal{H}_\tau + H \delta\mathcal{H}_H \quad (2.2)$$

Da die Abweichungen klein sind, kann das Verhalten unter der Transformation  $R$  linearisiert werden.

$$R(\mathcal{H}) = \mathcal{H}_{fix} + \tau \lambda_\tau \delta\mathcal{H}_\tau + H \lambda_H \delta\mathcal{H}_H = \mathcal{H}(\lambda_\tau \tau, \lambda_H H) \quad (2.3)$$

Betrachten wir nun die freie Enthalpie  $G$ . Diese stellt eine extensive Größe dar, also muss sie sich bei Skalierung um  $L$  in  $d$  Dimensionen proportional zu  $L^d$  verhalten. Da sich  $G(\tau, H)$  unter der Transformation  $R$  analog Gleichung 2.3 verhält, folgt daraus mit den Umbenennungen  $\lambda_\tau = \lambda^{a_\tau}$ ,  $\lambda_h = \lambda^{a_H}$  und  $L^d = \lambda$  Gleichung 2.4. Somit motiviert sich aus der Skaleninvarianz am kritischen Punkt die Forderung, dass  $G$  in dessen Umgebung eine generalisierte homogene Funktion ist.

$$G(\lambda^{a_\tau} \tau, \lambda^{a_H} H) = \lambda G(\tau, H) \quad a_\tau, a_H \in \mathfrak{R}, \forall \lambda \in \mathfrak{R} \quad (2.4)$$

Die Magnetisierung ist definiert als  $M = -\frac{\partial G}{\partial H}$ . Partielle Ableitung von Gleichung 2.4 nach  $H$  liefert Gleichung 2.5 für  $M$  [11]. Analog kann die freie Energie  $F$  als Funktion von  $\tau$  und  $M$  ausgedrückt werden. Mit  $\frac{\delta F}{\delta M} = H$  lässt sich Gleichung 2.6 analog zu Gleichung 2.5 für  $H$  herleiten.

$$\lambda^{a_H-1} M(\lambda^{a_\tau} \tau, \lambda^{a_H} H) = M(\tau, H) \quad a_\tau, a_H \in \mathfrak{R}, \forall \lambda \in \mathfrak{R} \quad (2.5)$$

$$\lambda^{a_M-1} H(\lambda^{a_\tau} \tau, \lambda^{a_M} M) = H(\tau, M) \quad a_\tau, a_M \in \mathfrak{R}, \forall \lambda \in \mathfrak{R} \quad (2.6)$$

### Kritische Exponenten

Da Gleichung 2.5 für alle  $\lambda$  gilt, gilt sie auch für  $\lambda = (-\tau)^{-1/a_\tau}$ . Wird nun noch  $H=0$  gesetzt, erhält man Gleichung 2.7. Dabei ist  $M(-1,0)$  konstant, also folgt die Magnetisierung im kritischen Bereich unterhalb der Curie-Temperatur im verschwindenden äußeren Feld einem Potenzgesetz. Der Exponent  $(a_H - 1)/a_\tau$  wird als  $\beta$  bezeichnet.

$$M(\tau, 0) = (-\tau)^{(a_H-1)/a_\tau} M(-1, 0) \quad (2.7)$$

Analog lassen sich verschiedene Potenzgesetze finden, die das Verhalten thermodynamischer Größen entlang festgelegter Pfade im kritischen Bereich beschreiben [11]. In Tabelle 2.1 ist eine für magnetische Phasenübergänge relevante Auswahl solcher Pfade und Potenzgesetze dargestellt. Außerdem können auf diese Weise Skalenrelationen wie die Widom-Relation (Gleichung 2.8) abgeleitet werden.

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad (2.8)$$

Die Werte der kritischen Exponenten hängen dabei nur von der Symmetrie des Ordnungsparameters, der Dimension Systems und der Reichweite der Wechselwirkung ab, die Details des Systems werden durch die Divergenz der Korrelationslänge am Phasenübergang unwichtig. Dadurch ergeben sich dieselben kritischen Exponenten für, auf den ersten Blick, völlig unterschiedliche physikalische Systeme. Dieser Umstand wird als Universalität bezeichnet. Die kritischen Exponenten einiger Modelle unterschiedlicher Symmetrie für Ferromagnete sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

Tab. 2.1.: Kritische Exponenten am magnetischen Phasenübergang

$$\begin{array}{lll} M(T) & \propto (T_C - T)^\beta & (T < T_C) \\ \chi(T) & \propto (T - T_C)^{-\gamma} & (T > T_C) \\ M(H) & \propto H^{1/\delta} & (T = T_C) \end{array}$$

## 2. Physikalische Grundlagen

Tab. 2.2.: Kritische Exponenten einiger Modelle mit verschiedener Dimension  $D$  des Systems [12].

Name	$D$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
2d Ising	2	0.125	1.75	15
3d Ising	3	0.326	1.2378	4.78
3d Heisenberg	3	0.367	1.388	4.78
Molekularfeld	jede	0.5	1	3

### Skalenrelationen

Bei Wahl von  $\lambda = |\tau|^{-1/a_\tau}$  in Gleichung 2.6 ergibt sich mit  $a_H/a_\tau = \beta\delta$  und  $(1 - a_H)/a_\tau = \beta$  Gleichung 2.9 für das äußere Feld  $H$  [13]. Diese besagt, dass das skalierte äußere Feld  $h_1 = H/|\tau|^{\beta\delta}$  lediglich eine Funktion  $F_1$  der skalierten Magnetisierung  $m_1 = M/|\tau|^\beta$  sowie des Vorzeichens von  $\tau$  ist. Also fällt bei Auftragung der skalierten Größen  $m_1$  über  $h_1$  im kritischen Bereich jeder Messpunkt auf je eine von zwei Kurven, abhängig davon, ob für den konkreten Messpunkt  $\tau > 0$  oder  $\tau < 0$  gilt.

Analog ergeben sich mit  $\lambda = |M|^{-1/a_M}$  und  $\lambda = |H|^{-1/a_H}$  zwei weitere Skalenrelationen (Gleichungen 2.10 und 2.11), die allerdings keine Abhängigkeit von Vorzeichen enthalten, da  $M$  eine gerade Funktion von  $H$  ist [13]. Somit lässt die Auftragung der entsprechenden skalierten Größen alle Messpunkte im kritischen Bereich auf je eine Kurve zusammenfallen.

$$\frac{H}{|\tau|^{\beta\delta}} = F_1 \left( \text{sign}(\tau), \frac{M}{|\tau|^\beta} \right) \quad (2.9)$$

$$\frac{H}{|M|^\delta} = F_2 \left( \tau |M|^{-1/\beta} \right) \quad (2.10)$$

$$\frac{M}{|H|^{1/\delta}} = F_3 \left( \frac{\tau}{|H|^{1/\beta\delta}} \right) \quad (2.11)$$

### Ginzburg-Kriterium

Die kritischen Fluktuationen finden sich nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich in der Nähe der Übergangstemperatur. Außerhalb des kritischen Regimes erwartet man ein Verhalten des Systems entsprechend der Molekularfeldnäherung, die am kritischen Punkt gerade scheidet, weil sie die Fluktuationen ignoriert.

$$\tau_G = \frac{k_B^2}{32\pi^2(\Delta C_V)^2\xi_0^2} \quad (2.12)$$

Der Gültigkeitsbereich der Molekularfeldnäherung wird durch das Ginzburg-Kriterium beschrieben [14], das eine reduzierte Temperatur  $\tau_G$  angibt (siehe Gleichung 2.12). Für  $|\tau| < \tau_G$  befindet sich das System im kritischen Bereich. Dabei ist  $\Delta C_V$  der Sprung in der spezifischen Wärme am Phasenübergang und  $\xi_0$  die Kohärenzlänge.

### 2.1.2. Quantenphasenübergänge

Bei  $T = 0$  existieren keine thermischen Fluktuationen, aber quantenmechanische Nullpunktsfluktuationen. Diese können zu einem Quantenphasenübergang führen, bei dem sie die Rolle der thermischen Fluktuationen übernehmen. Dazu wird ein System benötigt, dessen Grundzustand durch einen externen nicht-thermischen Kontrollparameter  $p$  manipuliert werden kann.

Eine mögliche Route zu einem Quantenphasenübergang ist die Unterdrückung eines Phasenübergangs durch einen Kontrollparameter  $p$  bis zum Verschwinden der Übergangstemperatur. Als Beispiel kann die Unterdrückung einer magnetischen Ordnung (Phase *I*) durch Druck, oder auch Dotierung des Systems zu einem paramagnetischen Grundzustand (Phase *II*) dienen. Diese Idee ist in Abbildung 2.1 für ein durchgehend metallisches System skizziert, das sich abseits von  $p_c$  als Fermi-Flüssigkeit (FL) beschreiben lässt.

In der Nähe von  $p = p_c$  wird das Verhalten des Systems auch bei endlichen Temperaturen vom Quantenphasenübergang sichtbar beeinflusst. Dort erfährt das System thermische Anregungen des quantenkritischen Grundzustands, in dem keine konventionellen Quasipartikel der Fermi-Flüssigkeit auftreten [15]. Daher kann das System in diesem Bereich Nicht-Fermi-Flüssigkeits-Verhalten (NFL) aufweisen. Der Übergang zwischen FL- und NFL-Verhalten in Phase *II* ist dabei fließend, was als *crossover* bezeichnet wird.

Bei  $T = 0$  existieren nur Quantenfluktuationen, die den Quantenphasenübergang bei  $p = p_c$  treiben. Bei endlichen Temperaturen hingegen dominieren immer die thermischen Fluktuationen das kritische Verhalten des Phasenübergangs, wenn die betrachtete reduzierte Temperatur nur klein genug gewählt ist. Insofern sind Phasenübergänge bei endlichen Temperaturen immer „klassisch“.

Eine Annäherung an den Quantenphasenübergang wird durch das System häufig durch die Entstehung ungewöhnlicher Phasen vermieden. Die supraleitende Kuppel im Phasendiagramm von Hochtemperatur-Supraleitern wird mit diesem Phänomen in Verbindung gebracht.

## 2. Physikalische Grundlagen

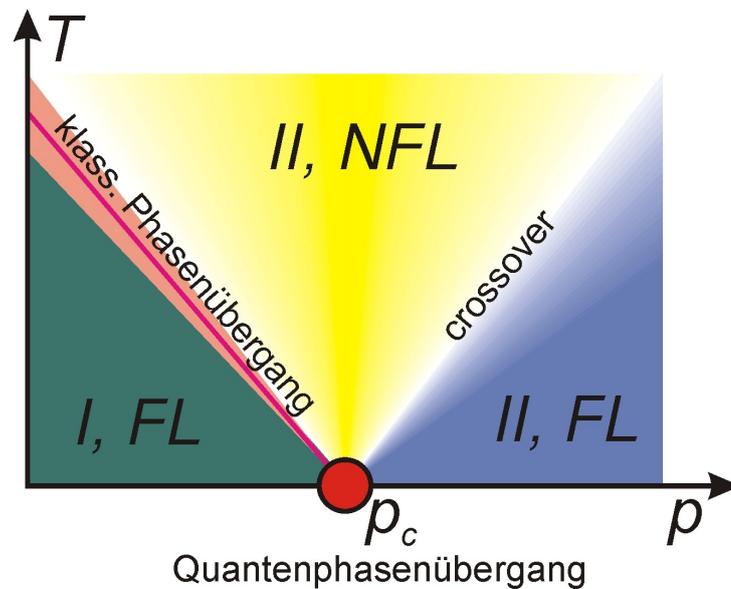


Abb. 2.1.: Skizze eines möglichen Szenarios eines Quantenphasenübergangs. Mit zunehmendem  $p$  wird die Übergangstemperatur zwischen den Phasen  $I$  und  $II$  reduziert und bei  $p = p_c$  vollständig unterdrückt. Bei endlichen Temperaturen bleibt das kritische Verhalten des Phasenübergangs klassisch und ist von einem Temperaturbereich umgeben, in dem die klassischen Fluktuationen dominieren. Der Quantenphasenübergang bei  $T = 0$  sorgt in der Nähe von  $p = p_c$  in Phase  $II$  für NFL-Eigenschaften des Systems bei endlichen Temperaturen.

## 2.2. Itineranter Ferromagnetismus

Bei Metallen kann Ferromagnetismus durch Leitungselektronen erzeugt werden. Insofern sind die magnetischen Momente keine Eigenschaft einzelner Ionen und daher nicht lokalisiert. Das Stoner-Modell ist die einfachste Möglichkeit, die Entstehung eines magnetischen Grundzustandes durch Bandeffekte zu beschreiben. Der zugrundeliegende Mechanismus ist in Abbildung 2.2 skizziert. Eine ungleichmäßige Verteilung von Elektronen in Zustände mit verschiedener Ausrichtung der Momente kostet kinetische Energie  $\Delta E_{kin}$ , aber führt bei ferromagnetischem Austausch zu einem Gewinn  $\Delta E_{pot}$  an potentieller Energie. Die Kosten  $\Delta E_{kin}$  sind niedriger, wenn die Zustandsdichte an der Fermienergie höher ist. Der Gewinn  $\Delta E_{pot}$  ist größer, wenn die Austauschwechselwirkung (und damit die Coulombabstoßung  $U$  der Elektronen) größer ist. Bei Erfüllung des Stoner-Kriteriums (Gleichung 2.13) überwiegt der Gewinn an potentieller Energie, so dass es energetisch günstiger ist, einen ferromagnetischen Grundzustand einzunehmen.

$$U D(E_F) \geq 1 \quad (2.13)$$

Für Materialien, in denen dieses Kriterium gerade nicht erfüllt ist ( $U D(E_F) < 1$ ), wird dennoch die Suszeptibilität  $\chi$  des Grundzustandes entsprechend Gleichung 2.14 beeinflusst. Die paramagnetische Pauli-Suszeptibilität  $\chi_P$  des freien Elektronengases wird durch einen Faktor verändert, der bei nahezu erfülltem Stoner-Kriterium sehr groß wird. Der Paramagnet wird also austauschverstärkt bis hin zum beinahe ferromagnetischen Metall [12].

$$\chi = \frac{\chi_P}{1 - U D(E_F)} \quad (2.14)$$

Das Stoner-Modell beschreibt jedoch nur Eigenschaften des Grundzustands. Insbesondere macht es für die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments und die magnetische Übergangstemperatur für viele Materialien falsche Vorhersagen. Aus dem Stoner-Modell ergibt sich kein Curie-Weiss-Verhalten der magnetischen Suszeptibilität oberhalb der Übergangstemperatur. Außerdem sagt das Modell viel zu hohe Übergangstemperaturen für Fe oder Ni vorher, die in der Größenordnung der Fermitemperatur liegen (und somit weit oberhalb des Schmelzpunktes der betrachteten Materialien). Die zusätzliche Berücksichtigung von thermischen Spin-Fluktuationen ermöglicht sowohl die Beschreibung eines Curie-Weiss-Verhaltens, als auch in vielen Systemen korrekte Vorhersagen der Curie-Temperatur [17]. In diesem Bild zerstören die thermischen Fluktuationen zwar die Fernordnung bei  $T = T_C$ , Nahordnung bleibt allerdings bei beträchtlich höheren Temperaturen erhalten.

Das Moment eines itineranten Ferromagneten lässt sich nicht im Bild lokaler Momente beschreiben und ist damit nicht zwangsläufig ein ganzzahliges vielfaches von

## 2. Physikalische Grundlagen

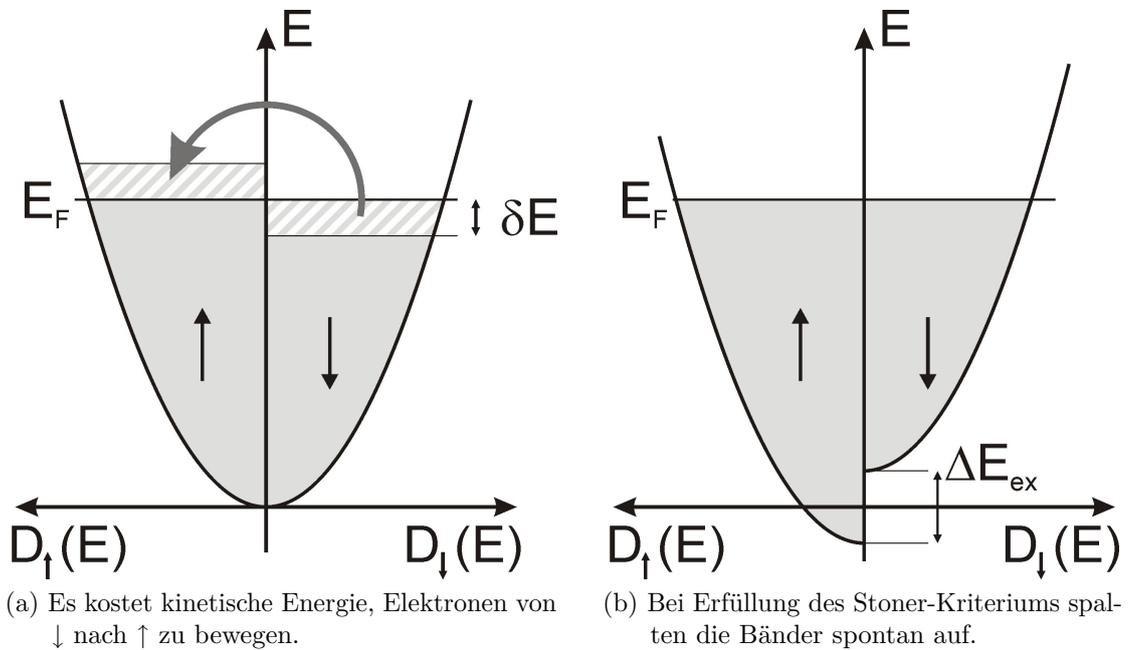


Abb. 2.2.: Skizze des Stoner-Modells: Die elektronischen Zustände sind bis zur Fermienergie  $E_F$  mit Elektronen (grau) besetzt. Es kostet die kinetische Energie  $\Delta E_{kin} \approx (1/2) D(E_F) (\delta E)^2$ , Elektronen aus einem Energiebereich der Breite  $\delta E$  von der  $\downarrow$  zur  $\uparrow$  Seite zu transferieren. Bei hoher Zustandsdichte an der Fermienergie  $D(E_F)$  wird dafür pro Elektron wenig Energie benötigt. Bei ferromagnetischer Wechselwirkung der Momente entsteht ein Gewinn an potentieller Energie  $\Delta E_{pot} \approx -(1/2) U (D(E_F) \delta E)^2$ , wenn die Zustände auf der  $\uparrow$  und  $\downarrow$  Seite unterschiedlich besetzt sind. Je stärker der Austausch (also je größer die Coulombabstoßung  $U$ ) desto größer ist dieser Gewinn. Falls für die gesamte Energieänderung  $\Delta E_{kin} + \Delta E_{pot} \leq 0$  gilt, ist es energetisch vorteilhaft, einen ferromagnetischen Grundzustand einzunehmen. Diese Forderung ist equivalent zum Stoner Kriterium  $U D(E_F) \geq 1$ .

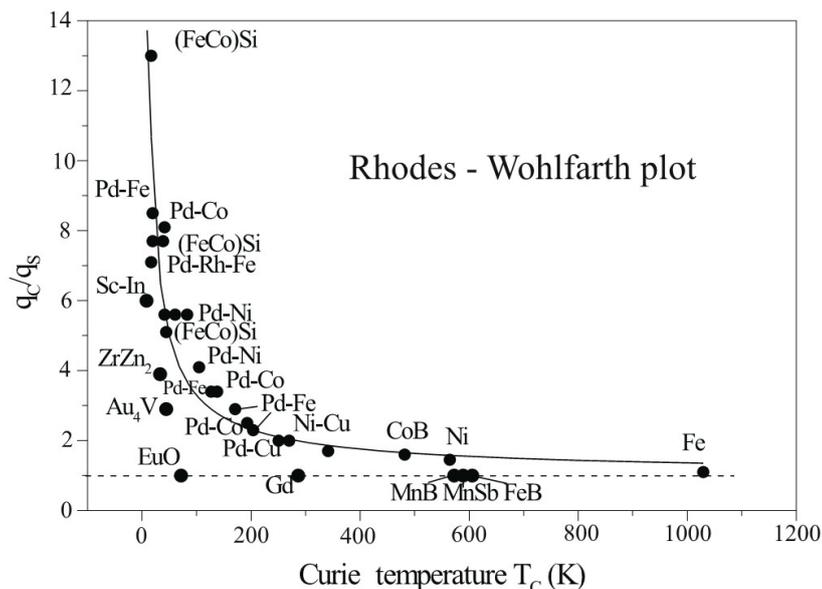


Abb. 2.3.: Das Rhodes-Wohlfarth-Verhältnis  $q_c/q_s$  verschiedener Ferromagnete als Funktion ihrer Curie-Temperatur. Für Systeme mit lokalisierten Momenten gilt  $q_c/q_s = 1$ , für itinerante Systeme divergiert  $q_c/q_s$  für  $T_C \rightarrow 0$  [16].

$\mu_B$ . Diese Eigenschaft zeigt sich besonders deutlich im Rhodes-Wohlfarth-Verhältnis. Für Elektronen mit  $g_j = 2$  beträgt das Sättigungsmoment für  $T \rightarrow 0$  pro Atom  $q_s = M_{sat} N_{at}^{-1} \mu_B^{-1} = 2J$ . Aus dem effektiven Moment  $\mu_{eff} = g_j \mu_B \sqrt{J(J+1)}$  des Curie-Weiss-Verhaltens oberhalb von  $T_C$  ergibt sich ein  $q_c = 2J = \sqrt{(\mu_{eff}^2 / \mu_B^2) + 1} - 1$ . Für den Betrag eines lokalisierten atomaren Moments spielt die magnetische Ordnung keine Rolle, daher gilt dort stets  $q_c/q_s \approx 1$ . Bei itinerantem Magnetismus entsteht ein magnetischer Grundzustand durch die spontane Aufspaltung von Bändern mit verschieden gerichteten Drehimpulsen. Ohne magnetische Ordnung ist dieser magnetische Grundzustand jedoch energetisch ungünstiger, als die Entartung der Bänder beizubehalten. Also gilt in itineranten Ferromagneten  $q_s \rightarrow 0$ , falls  $T_C \rightarrow 0$ . Dabei bleibt auch in itineranten Magneten das Moment  $q_c$  oberhalb von  $T_C$  konstant. Damit ergibt sich eine Divergenz von  $q_c/q_s$  bei  $T_C \rightarrow 0$  für itinerante Ferromagneten. Damit erhält man ein Unterscheidungsmerkmal für itinerante und lokalisierte Ferromagnete. In Abbildung 2.3 ist  $q_c/q_s$  für verschiedene itinerante und lokalisierte Systeme über ihrer Curie-Temperatur aufgetragen. Dabei fällt auf, dass es, neben vollständig lokalisierten oder itineranten Systemen, auch Systeme gibt, die zwischen den beiden Extremen angesiedelt sind.

## 2.3. Physikalische Eigenschaften von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$

### 2.3.1. Kristallstruktur

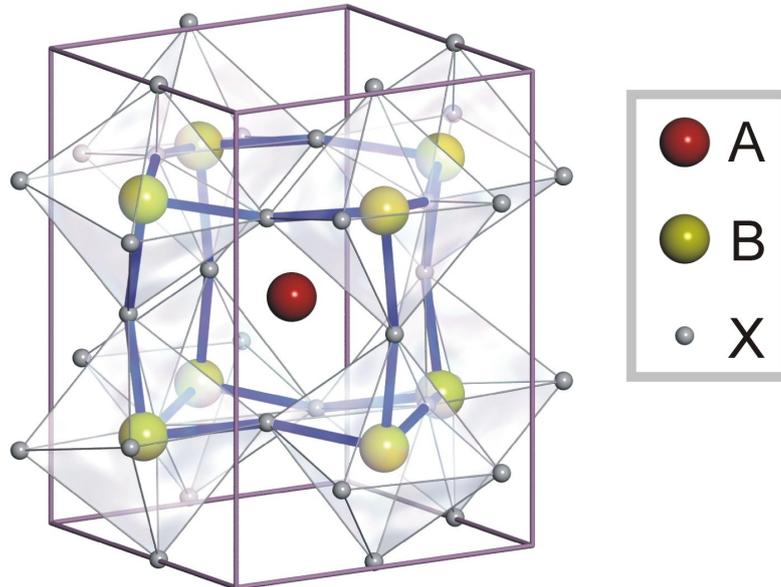


Abb. 2.4.: Die Einheitszelle der orthorhombische Perowskitstruktur der Raumgruppe  $Pbnm$  und der chemischen Zusammensetzung  $ABX_3$ .

$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  kristallisiert für  $0 < x < 1$  in der Perowskitstruktur  $ABX_3$ . Diese besteht aus  $BX_6$  ( $\text{RuO}_6$ )-Oktaedern, die Ecke an Ecke um das  $A$ -Kation ( $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Sr}^{2+}$ ) angeordnet sind. In der idealen Perowskitstruktur sitzen die  $\text{Ru}$ -Ionen auf den Ecken eines Würfels um das  $A$ -Kation. Die ideale Perowskitstruktur hat damit die Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$  (Nr. 221), die selbe wie das kubisch-primitive Gitter.

Die meisten Perowskite kommen allerdings nicht in der idealen, sondern in einer verzerrten Struktur vor. Dabei werden die Oktaeder gekippt und gedreht. Unter der Annahme, dass die Einheitszelle in jeder Richtung maximal verdoppelt wird, die Oktaeder formstabil bleiben und die  $A$ -Kationen nicht aus dem Zentrum zwischen den Oktaedern verschoben werden, ergeben sich insgesamt 15 abgeleitete Perowskitstrukturen (einschließlich der idealen), die in jeweils verschiedene Raumgruppen fallen [18][19].

Eine einfache Kennzahl für die Verzerrung und Stabilität der Perowskitstruktur ist der Goldschmidt-Toleranzfaktor  $\tau$  [20], der in Gleichung 2.15 angegeben ist. Dieser benutzt die Ionenradien der beteiligten Ionen, um auf die  $A$ - $X$ - und  $B$ - $X$ -Bindungslängen zu schließen. Ist  $\tau = 1$ , so passen diese Bindungslängen exakt zur idealen Perowskitstruktur. Fast alle bekannten Perowskite befinden sich im Bereich

### 2.3. Physikalische Eigenschaften von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$

$0.75 \leq \tau \leq 1$ . Allerdings ist dieses Kriterium nicht hinreichend für die Bildung einer stabilen Perowskit-Phase [21].

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{R_A + R_X}{R_B + R_X} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{d_{A-X}}{d_{B-X}} \quad (2.15)$$

Einsetzen der Ionenradien aus Tabelle 2.3 [22] liefert  $\tau_{\text{SrRuO}_3} = 1.001$  und  $\tau_{\text{CaRuO}_3} = 0.966$ . Somit kommt reines  $\text{SrRuO}_3$  der idealen Perowskitstruktur sehr nahe, während  $\text{CaRuO}_3$  stärker von ihr abweicht. Die experimentell aus einer Rietveld-Verfeinerung von Pulverdiffraktionsdaten bestimmten Toleranzfaktoren weichen davon mit  $\tau_{\text{SrRuO}_3} = 0.95$  und  $\tau_{\text{CaRuO}_3} = 0.88$  etwas ab, zeigen aber den selben Trend [23].

Die Raumgruppe von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  ist für alle Ca-Konzentrationen  $\text{Pbnm}$  (Nr. 62) [23]. Durch Kippen und Drehen der  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder ergibt sich in dieser Raumgruppe eine im Vergleich zur idealen Perowskitstruktur vergrößerte orthorhombische Einheitszelle, die vier Formeleinheiten enthält. Diese Situation ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Die Gitterparameter resultieren, bei Annahme formstabiler Oktaeder, aus geometrischen Überlegungen entsprechend Tabelle 2.4. Dabei ist  $d_{BX}$  die  $B$ - $X$ -Bindungslänge, die in der idealen Perowskitstruktur dem halben Gitterparameter entspricht, und  $\omega$  der Oktaeder-Kippwinkel um die kubische  $[0\bar{1}1]$  Achse [24].

Häufig werden auch die pseudokubischen Gitterparameter benutzt (siehe Tabelle 2.4). Diese ergeben Zahlenwerte, die direkt miteinander, und mit dem Gitterparameter der idealen Perowskitstruktur vergleichbar sind. Wenn von dem mittleren pseudokubischen Gitterparameter gesprochen wird, ist damit die dritte Wurzel des pseudokubischen Einheitszellenvolumens, also  $\sqrt[3]{a_{pk}b_{pk}c_{pk}}$ , gemeint.

Die pseudokubischen Gitterparameter von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  sind in Abbildung 2.5 gegen den Calcium-Gehalt  $x$  aufgetragen [23]. Die orthorhombische Verzerrung der Einheitszelle, also der Unterschied zwischen den Gitterparametern, nimmt mit  $x$  zu.

Tab. 2.3.: Radien der in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  vorkommenden Ionen mit entsprechender Koordinationszahl ( $Z$ ) [22]

Ion	$Z$	Ionenradius
$\text{Ca}^{2+}$	12	1,48 Å
$\text{Sr}^{2+}$	12	1,58 Å
$\text{Ru}^{4+}$	6	0,76 Å
$\text{O}^{2-}$	2	1,21 Å

## 2. Physikalische Grundlagen

Tab. 2.4.: Die Gitterparameter der orthorhombischen Perowskitstruktur (Pbnm)

Gitterparameter [24]	pseudokubisch
$a_{ort} = d_{BX} \sqrt{\frac{8}{3}(2 + \cos^2\omega)}$	$a_{pk} = \frac{1}{\sqrt{2}} a_{orth}$
$b_{ort} = \sqrt{8} d_{BX} \cos\omega$	$b_{pk} = \frac{1}{\sqrt{2}} c_{orth}$
$c_{ort} = d_{BX} \sqrt{\frac{48}{1+2\sec^2\omega}}$	$c_{pk} = \frac{1}{2} b_{orth}$

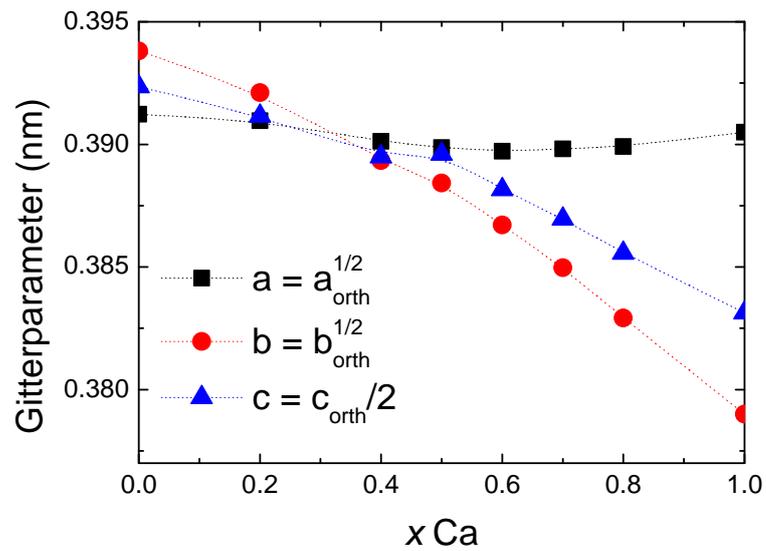


Abb. 2.5.: Gitterparameter von Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub> nach Rietveld-Verfeinerung [23].

### 2.3.2. Magnetische und elektronische Eigenschaften

Reines  $\text{SrRuO}_3$  ist metallisch und ordnet unterhalb der Curie-Temperatur von  $T_C \approx 165$  K ferromagnetisch. Die Zustände an der Fermienergie leiten sich von den  $4d$ -Zuständen der  $\text{Ru}^{4+}$ -Ionen ab. Das oktaedrische Kristallfeld, das aufgrund der Sauerstoffoktaeder um die  $\text{Ru}^{4+}$ -Ionen existiert, sorgt für eine Aufspaltung der zehn  $4d$ -Zustände in sechs energetisch tiefer liegende  $t_{2g}$ - und vier höher liegende  $e_g$ -Zustände. Die  $e_g$ -Zustände werden nicht besetzt, die vier  $d$ -Elektronen des  $\text{Ru}^{4+}$  werden in die sechs  $t_{2g}$ -Zustände einsortiert. Dadurch heben sich die Spins von zwei Elektronen gegenseitig auf, die beiden übrigen ergeben ein Spinmoment von  $S=1$  [25]. Da das Bahnmoment in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  gequencht ist [26], erwartet man in diesem Einzelelektronen-Bild eine Sättigungsmagnetisierung von  $M = 2 \mu_B/\text{Ru}$  und ein effektives Moment von  $\mu_{eff} = 2.8 \mu_B/\text{Ru}$ . Der Wert des effektiven Moments wird entsprechend beobachtet, die Sättigungsmagnetisierung erreicht allerdings auch in Feldern bis  $\mu_0 H = 30$  T einen Wert von nur  $M \leq 1.6 \mu_B/\text{Ru}$  [27]. Das resultierende Rhodes-Wohlfarth-Verhältnis von  $q_c/q_s = 1.3$  bei  $T_C \approx 165$  K spricht daher für einen vergleichsweise stark lokalisierten Bandmagneten.

Bei Substitution des Sr durch Ca bleibt das System metallisch und  $T_C$  nimmt monoton mit dem Ca-Gehalt  $x$  ab. Oberhalb eines Ca-Gehaltes von ungefähr  $x_c \geq 0.7$  wird die Curie-Temperatur von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  unterdrückt. Auch bei den tiefsten erreichten Temperaturen wird nicht sicher eine magnetische Ordnung beobachtet. Als Ursache der Unterdrückung von  $T_C$  werden strukturelle Änderungen, die den magnetischen Austausch behindern, diskutiert [7]. Diese führen zu Veränderungen der Zustandsdichte und Bandbreite [28][29], die möglicherweise den Stoner-Faktor reduzieren, bis das Stoner-Kriterium nicht mehr erfüllt ist. Auch wird die Beschreibung im Rahmen der Theorie der selbstkonsistenten Renormalisierung der Spinfluktuationen versucht [30][31]. Das effektive Moment bleibt auch im paramagnetischen Bereich endlich, während die Sättigungsmagnetisierung verschwindet. Entsprechend divergiert das Rhodes-Wohlfarth-Verhältnis mit wachsendem  $x$  bei  $x_c$ , in Übereinstimmung mit der Erwartung an den Übergang eines itineranten Ferromagneten zu einem austauschverstärkten Paramagneten oder beinahe ferromagnetischen Metall.

Messungen der Magnetisierung  $M(T)$  (bei Abkühlung im Magnetfeld) zeigen bei Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur von  $\text{SrRuO}_3$  ein typisches Curie-Weiss-Verhalten. Damit ergeben sich bei Auftragung von  $\chi^{-1}$  über  $T$  Geraden. Für niedrige Temperaturen weicht  $\chi^{-1}$  von diesen Geraden nach unten ab, was als Indiz für eine Griffiths-Phase gesehen werden kann. Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.6 dargestellt [32].

Griffiths-Phasen können in verdünnten Ferromagneten auftreten. Im Falle von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  entspricht die Verdünnung des Ferromagneten  $\text{SrRuO}_3$  der Substitution von  $\text{Sr}^{2+}$ - durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen. Durch die Erhöhung von  $x$  wird die Ru-O-Ru

## 2. Physikalische Grundlagen

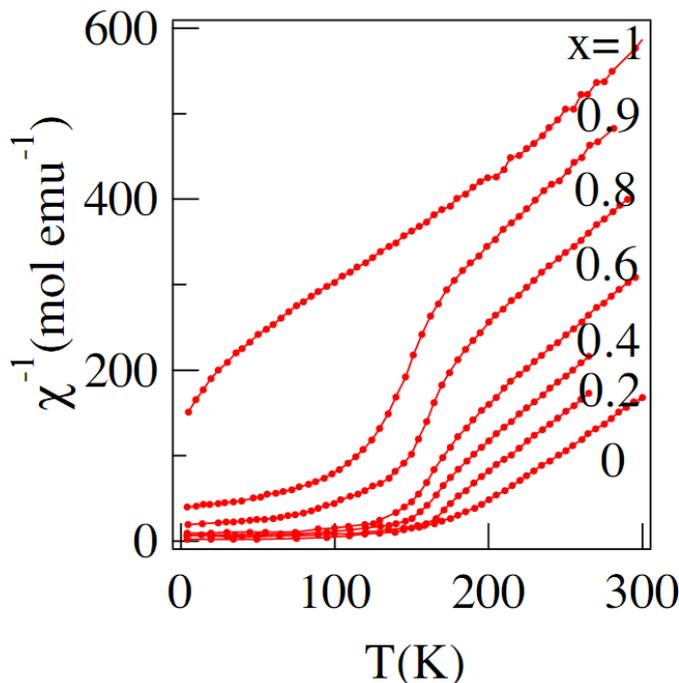


Abb. 2.6.: Die inverse Suszeptibilität von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  ist für  $T \geq 200$  K Curie-Weiss-artig. Für niedrigere Temperaturen knickt sie nach unten ab, das ist ein typisches Verhalten einer Griffiths-Phase [32].

Bindung stärker geknickt, was zu einer Schwächung der Spin-Spin Wechselwirkung über diese Bindung führen kann. Bei starker Verdünnung jenseits der Perkolationsschwelle separiert die Probe in einzelne nicht miteinander wechselwirkende Bereiche (*Cluster*), zeigt also keine langreichweitige Ordnung mehr. Im thermodynamischen Grenzfall einer unendlich großen Probe finden sich aber stets seltene beliebig große Bereiche, die unverdünnt sind. Griffiths zeigt unter Zuhilfenahme des Yang-Lee-Theorems [33], dass diese Bereiche zu nicht-analytischem Verhalten (der Griffiths-Singularität) von Größen wie der Magnetisierung  $M(T)$  unterhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  des unverdünnten Ferromagneten führen. Dieses Ergebnis behält für jeden Verdünnungsgrad  $x$  seine Gültigkeit, so dass nicht-analytisches Verhalten von  $M(T)$  in der Griffiths-Phase zwischen  $T_C$  und der durch Verdünnung verringerten Curie-Temperatur  $T_C(x)$  auftritt. Große *Cluster* können also in verdünnten Ferromagneten bereits oberhalb von  $T_C$  zu einer vergrößerten Suszeptibilität  $\chi(T)$  führen, wie sie in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  beobachtet wird.

Die Ursache dieser Griffiths-Singularität in verdünnten Ferromagneten liegt in Tunnelprozessen des jeweiligen magnetischen Moments der einzelnen ferromagnetischen *Cluster*. Falls die Unordnung nicht korreliert ist, ist die Größe der *Cluster* Poissonverteilt. Mit zunehmendem Volumen der *Cluster* verringert sich also die

### 2.3. Physikalische Eigenschaften von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$

Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens exponentiell [34]. Ein solcher ferromagnetischer *Cluster* kann als ein einzelner großer Spin betrachtet werden, der durch quantenmechanisches Tunneln seine Richtung ändern kann. Die Tunnelrate verringert sich exponentiell mit der Anzahl mikroskopischer Momente innerhalb des *Clusters* (also dessen Volumen), da diese für den Tunnelprozess alle gemeinsam neu ausgerichtet werden müssen. Die Kombination der exponentiellen Abhängigkeiten von Größenverteilung und Tunnelrate ergibt ein Potenzgesetz für die Verteilung der Energieaufspaltung von Grundzustand und erstem angeregten Zustand der einzelnen *Cluster*. Dieses Energiespektrum  $P(E) \propto E^{\lambda-1}$  führt zu Potenzgesetzen in Messgrößen wie der spezifischen Wärme  $C_V(T) \propto T^\lambda$  oder der mittleren statischen Suszeptibilität  $\chi(T) \propto T^{\lambda-1}$ . Dabei ist der nicht-universelle Griffiths-Exponent  $0 \leq \lambda < 1$ , so dass diese Größen bei  $T = 0$  divergieren [35]. An einem Quantenphasenübergang kann  $\lambda = 0$  auftreten, wobei  $\lambda$  sich kontinuierlich für zunehmenden Abstand vom Quantenphasenübergang vergrößert.

In metallischen Systemen kann die Dissipation durch Leitungselektronen möglicherweise die Tunnelprozesse innerhalb der *Cluster* und damit die Griffiths-Phase unterdrücken [36]. Allerdings ist das Auftreten dieser Unterdrückung von der Symmetrie der magnetischen Ordnung abhängig [37].

Möglicherweise ist für die Ausbildung der Griffiths-Phase in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  auch die Probenqualität von Bedeutung, da das charakteristische Abknicken von  $\chi^{-1}(T)$  in verschiedenen Arbeiten unterschiedlich stark auftritt [31][32]. Abweichungen vom Curie-Weiss-Verhalten sind auch im Bild des itineranten Ferromagneten, wie er durch die SCR-Theorie der Spinfluktuationen beschrieben wird, verständlich. Der itinerante Ferromagnet zeigt allgemein erst für Temperaturen, die etwas oberhalb  $T_C$  liegen, Curie-Weiss-Verhalten [17].

Mit einem verschwindenden  $T_C$  bei Erhöhung des Calcium-Gehalts bis zu  $x_c$  ist  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  ein potentieller Kandidat für einen Quantenphasenübergang. Damit erscheint in diesem System wegen der Unordnung durch die chemische Substitution auch eine Quanten-Griffiths-Phase möglich. Tatsächlich zeigt  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  oberhalb von  $x_c$  vom Modell der Fermiflüssigkeit abweichendes Verhalten, was auf einen Quantenphasenübergang deuten kann. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes ist dort  $R(T) \propto T^{3/2}$  [38] [5], allerdings zeigt reines  $\text{CaRuO}_3$  für Temperaturen unter 2 K einen Übergang zu Fermi-Flüssigkeits-Verhalten mit  $R(T) \propto T^2$  [39]. Die spezifische Wärme von  $\text{CaRuO}_3$  verhält sich für  $T < 10$  K mit der Temperatur wie  $C/T \propto -\ln(T)$ .  $\text{SrRuO}_3$  verhält sich dagegen wie eine Fermiflüssigkeit und zeigt ein für Magnonanregungen im Ferromagneten typisches Verhalten von  $C(T) \propto T^{3/2}$  [6], sowie einen Widerstand mit  $R(T) \propto T^2$  [5].

## 2.4. Epitaktische Schichten

### 2.4.1. Epitaktische Verspannung

Bei pseudomorphem Wachstum einer Schicht auf einem Substrat passen sich die *in-plane*-Gitterparameter der Schicht denen des Substrates an. Der *out-of-plane*-Gitterparameter ist nicht direkt an die Gitterparameter des Substrates gekoppelt. Per Epitaxie lassen sich üblicherweise kleine Gitterparameteränderungen  $\lesssim 5\%$  in der Ebene realisieren. Diese können näherungsweise im Rahmen der linearen Elastizitätstheorie betrachtet werden. In homogenen, isotropen Materialien gilt, unter Vernachlässigung von Scherkräften, das verallgemeinerte Hook'sche Gesetz [40], das in Gleichung 2.16 dargestellt ist. Die Dehnung ist als  $\epsilon_{ii} = (L - L_0)/L_0$  definiert. Die Poissonzahl  $\nu$  und das Elastizitätsmodul  $E$  sind Materialkonstanten. Das Elastizitätsmodul entspricht der Federkonstanten und ist das Verhältnis von Spannung zu Dehnung eines bestimmten Materials. Im Falle eines Stabes beschreibt die Poissonzahl das Verhältnis von relativer Dicken- zu Längenänderung bei Krafteinwirkung entlang der Längsachse des Stabes. In den meisten Materialien gilt  $0 < \nu < 0.5$ , wobei  $\nu = 0.5$  einer in erster Ordnung volumenerhaltenden Verformung entspricht. Perowskite wie  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  haben Poissonzahlen in der Nähe von  $\nu = 0.3$ . Eine LDA (bzw. GGA) Berechnung ergibt ein Poissonverhältnis von  $\nu = 0.35$  (bzw. 0.36) für den ähnlichen isoelektronischen kubischen Perovskit  $\text{BaRuO}_3$  [41].

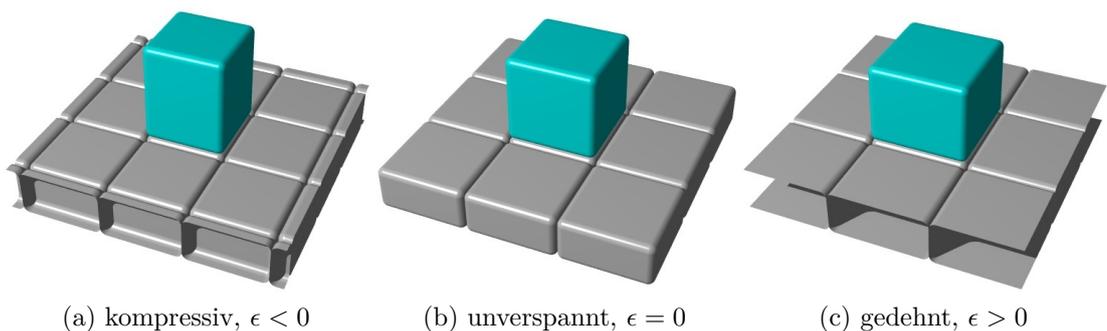


Abb. 2.7.: Kubische Einheitszelle unter verschiedenen epitaktischen Verspannungen. Es sei  $\epsilon = \epsilon_x = \epsilon_y$  die Dehnung in der Ebene.

$$\begin{aligned}
\epsilon_x = \epsilon_{xx} &= \frac{1}{E}(\sigma_{xx} - \nu\sigma_{yy} - \nu\sigma_{zz}) \\
\epsilon_y = \epsilon_{yy} &= \frac{1}{E}(-\nu\sigma_{xx} + \sigma_{yy} - \nu\sigma_{zz}) \\
\epsilon_z = \epsilon_{zz} &= \frac{1}{E}(-\nu\sigma_{xx} - \nu\sigma_{yy} + \sigma_{zz})
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Die epitaktische Verspannung wirkt nur in der Ebene, somit verschwindet die *out-of-plane* Komponente  $\sigma_{zz}$  der Spannung. Unter diesen Bedingungen ergibt sich direkt Gleichung 2.17 für das Verhalten der Dehnung  $\epsilon_z$  senkrecht zur Ebene in Abhängigkeit der Dehnungen  $\epsilon_x$  und  $\epsilon_y$  in der Ebene.

$$\epsilon_z = \frac{\nu}{\nu - 1}(\epsilon_x + \epsilon_y) \tag{2.17}$$

Betrachtet man nun die Einheitszelle der epitaktischen Schicht als gedehnten Quader auf dem Substrat, folgt bei Kompression in der Ebene daraus eine Vergrößerung der *out-of-plane* Gitterkonstante. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.7 illustriert. Da jedoch  $\nu < 0.5$  gilt, ist diese Vergrößerung nicht ausreichend, um das Volumen konstant zu halten, und das Einheitszellenvolumen schrumpft. Umgekehrt verkleinert sich bei Dehnung in der Ebene der *out-of-plane* Gitterparameter, während das Einheitszellenvolumen zunimmt. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.8 beispielhaft für  $\nu = 0.5$  und  $\nu = 0.3$  dargestellt.

Die orthorhombische Einheitszelle von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  hat nun drei Möglichkeiten, sich auf einem kubischen Substrat anzuordnen, entsprechend unterscheiden sich die Dehnungen  $\epsilon_i$  und die Gitterfehlanspassungen für die einzelnen Achsen. In dieser Arbeit werden die Substrate  $(\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Al}_{0.65}\text{Ta}_{0.35})\text{O}_3$  (LSAT) und  $\text{SrTiO}_3$  (STO) benutzt. Die berechneten Werte der Gitterfehlanspassungen auf LSAT- und  $\text{SrTiO}_3$ -Substraten sind in Abbildung 2.9 für jede einzelne Achse dargestellt. Insbesondere bei starker orthorhombischer Aufspaltung auf der Calcium-reichen Seite unterscheiden sich die Dehnungen beträchtlich. Allerdings ist zu beachten, dass auch die Elastizität für die verschiedenen Richtungen unterschiedlich sein kann. Messungen der Gitterparameter von  $\text{SrRuO}_3$  unter hydrostatischem Druck ergeben bei Drücken bis 5 GPa eine konstante, je nach Achse um mehr als 50% unterschiedliche Kompression  $\delta L/\delta P$  der Einheitszelle [8]. Somit ist alleine aus der Gitterfehlanspassung keine Aussage möglich, in welcher Orientierung sich die Einheitszelle der Schicht auf dem Substrat anordnet. Für eine grobe Abschätzung des Verspannungszustandes wird mit dem mittleren Gitterparameter gearbeitet.

Da  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  mechanisch anisotrop ist, kann die einfache Betrachtung oben keine quantitativ korrekten Ergebnisse liefern. Eine theoretische Vorhersage der strukturellen Eigenschaften von  $\text{SrRuO}_3$ -Schichten auf Substraten mit verschiedener

## 2. Physikalische Grundlagen

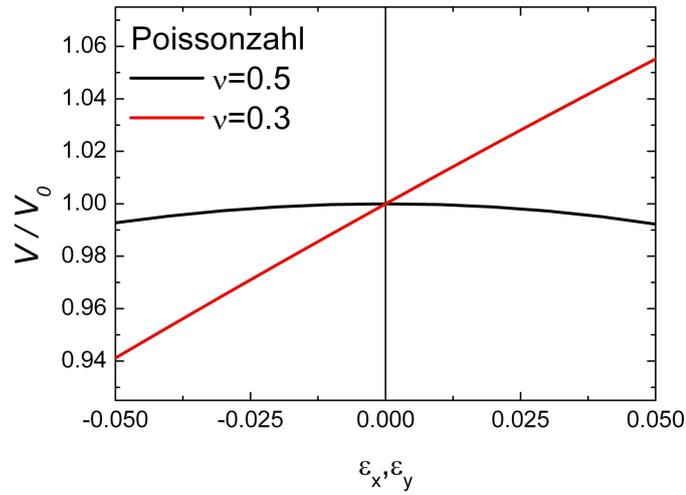


Abb. 2.8.: Veränderung des Einheitszellenvolumens bei epitaktischer Verspannung. Für  $\nu = 0.5$  ist die Verformung in erster Näherung Volumenerhaltend. Für  $\nu < 0.5$  verringert sich das Einheitszellenvolumen bei Kompression und erhöht sich bei Dehnung.

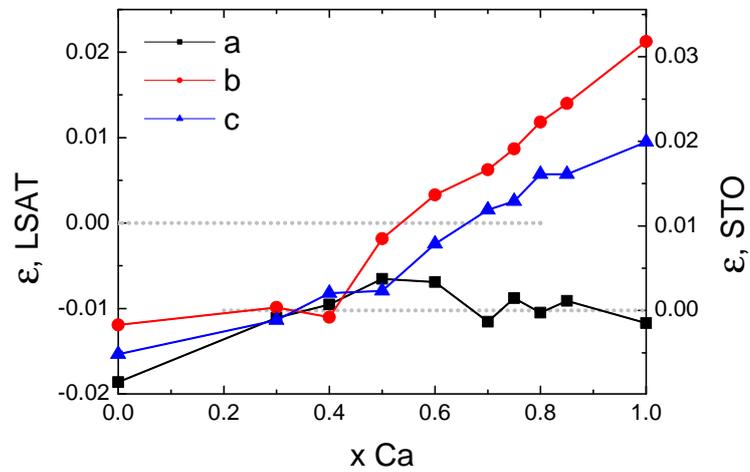


Abb. 2.9.: Die Gitterfehlpassung der Kristallachsen von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  auf LSAT und  $\text{SrTiO}_3$  Substraten.

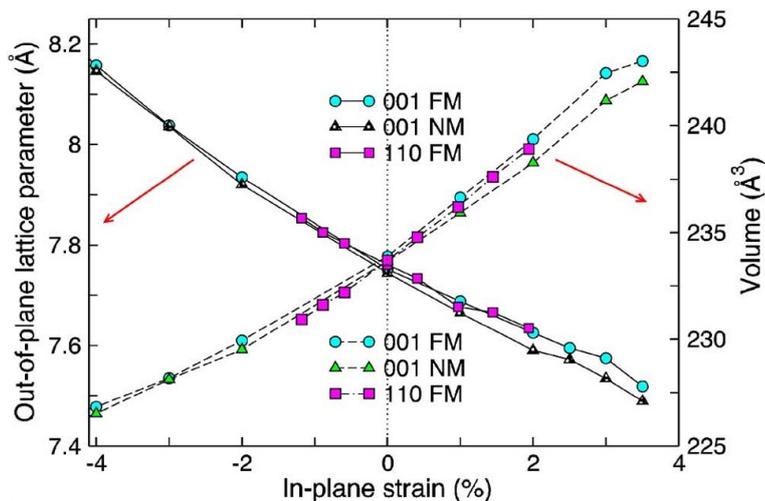


Abb. 2.10.: Theoretische Vorhersage des Einheitszellenvolumens und des Gitterparameters senkrecht zur Ebene für verschiedene mögliche Strukturen einer  $\text{SrRuO}_3$ -Schicht unter epitaktischer Verspannung [42].

Gitterfehlpassung, die mithilfe der Dichte-Funktional-Theorie erstellt ist, ist in Abbildung 2.10 dargestellt [42]. Der Trend einer Vergrößerung des Gitterparameters senkrecht zur Ebene bei gleichzeitiger Verringerung des Einheitszellenvolumens unter kompressiver Verspannung findet sich auch in diesem Modell. Allerdings ist auch diese Rechnung für eine quantitative Vorhersage wahrscheinlich unzureichend, da bereits die berechneten Werte für das Einheitszellenvolumen von unverspanntem  $\text{SrRuO}_3$  (auch in der  $Pbnm$ -Struktur von Volumenproben) mit  $V_{EZ,theo} \approx 234 \text{ \AA}^3$  auf der Skala dieses Graphen vom experimentellen Wert ( $V_{EZ,exp} \approx 242 \text{ \AA}^3$ ) deutlich abweichen.

### 2.4.2. Wachstumsmodi

Schichtwachstum findet per Definition nicht im thermodynamischen Gleichgewicht statt. Dennoch liefert eine Betrachtung thermodynamischer Potentiale Hinweise auf unterschiedliche Wachstumsmodi, die zu einer verschiedenen Morphologie der Schichten führen. Die Summe der Oberflächenenergien  $\sigma$  von Filmoberfläche, Interface und Substratoberfläche bestimmt, welcher Wachstumsmodus energetisch vorteilhaft ist [43]:

$$\Delta\sigma = \sigma_f + \sigma_i - \sigma_s . \quad (2.18)$$

Für  $\Delta\sigma < 0$  binden die einfallenden Partikel stärker an das Substrat als aneinander. Daher werden sie bestrebt sein, das Substrat komplett zu bedecken. Für

## 2. Physikalische Grundlagen

$\Delta\sigma > 0$  binden die Partikel stärker aneinander, als an das Substrat. Dadurch ergeben sich zwei Extremfälle des Wachstumsmodus. Für  $\Delta\sigma < 0$  wird Lagenwachstum (auch Frank-van der Merwe-Wachstum) bevorzugt, dabei wird eine begonnene Lage abgeschlossen, bevor eine neue begonnen wird. Dadurch ergibt sich eine glatte Schichtoberfläche mit wenigen Defekten. Für  $\Delta\sigma > 0$  wird Inselwachstum (auch Volmer-Weber-Wachstum) bevorzugt, bei dem sich einzelne Inseln bilden, die stark in die Höhe wachsen.

Bei Heteroepitaxie kommt zusätzlich die Verspannungsenergie durch die Gitterfehlanpassung zwischen Schicht- und Substratmaterial ins Spiel. Bei  $\Delta\sigma < 0$  bildet sich zu Beginn eine deckende Schicht auf dem Substrat. Mit zunehmender Schichtdicke ist es jedoch energetisch vorteilhaft, die homogene Verspannung durch das Substrat mittels der inhomogenen Verspannung, die durch Inseln induziert wird, oder Defektbildung zu kompensieren. Dadurch kann das Wachstum spontan von Lagen- zu Inselwachstum umschlagen. Dieses Mischwachstum (auch Stranski-Krastanov-Wachstum) wird zwischen Lagen- und Inselwachstum eingeordnet. Die verschiedenen Wachstumsmodi sind in Abbildung 2.11 dargestellt.

Bei Lagenwachstum ergibt sich eine epitaktisch verspannte Schicht, während Inselwachstum es der Schicht erlaubt, die Verspannung effektiv abzubauen. Daher ist Lagenwachstum für die Untersuchung epitaktischer Verspannung notwendig.

Da Schichtwachstum kein Gleichgewichtsprozess ist, spielt die Kinetik eine entscheidende Rolle, die durch Diffusionsprozesse auf der Oberfläche beschreibbar ist. Für diese Diffusionsprozesse sind die Substrattemperatur, die Rate der einfallenden Partikel und ihre chemische Konfiguration (die beim Wachstum von Oxiden durch eine Sauerstoffatmosphäre beeinflusst werden kann) wichtige äußere Parameter. Diese Parameter entscheiden im allgemeinen darüber, welcher Wachstumsmodus realisiert wird.

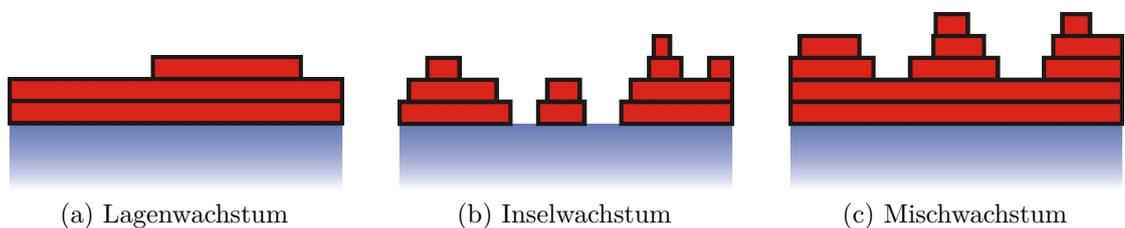


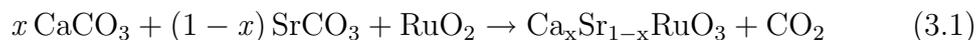
Abb. 2.11.: Aufbau der Schicht auf dem Substrat in den drei grundlegenden Wachstumsmodi.

# 3. Experimentelle Methoden

## 3.1. Präparation der Proben

### 3.1.1. Polykristalline Proben

Polykristalline  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Volumenproben werden durch eine Feststoffreaktion gemäß Gleichung 3.1 hergestellt. Die Ausgangsmaterialien  $\text{CaCO}_3$ -,  $\text{SrCO}_3$ - und  $\text{RuO}_2$ -Pulver (Alfa Aesar) werden in einem Muffelofen für 10 h bei  $600^\circ\text{C}$  getrocknet, um eventuell gebundenes Wasser zu verdampfen, das bei der späteren Einwaage zu falschen stöchiometrischen Verhältnissen führen kann. Dann werden die Pulver mit einer Feinwaage eingewogen und mittels einer Kugelmühle vermischt. Diese Pulvermischung wird für 10 h bei  $900^\circ\text{C}$  calciniert. Anschließend wird das Pulver erneut mindestens 1 h lang in der Kugelmühle gemahlen und mit einer hydraulischen Presse mit Stahlstempel bei einem Druck von etwa 190 MPa zu Tabletten gepresst. Die Tabletten sind zylinderförmig und haben einen Durchmesser von 14 mm sowie eine Höhe zwischen 2 mm und 4 mm.



Die Tabletten werden für 30 h bei  $1370^\circ\text{C}$  gesintert, um die Körner des calcinierten Pulvers fest zu verbinden und die chemische Reaktion abzuschließen. Dabei werden die Tabletten auf Platinblechen in einem Verbrennungsschiffchen gestapelt. Die Schiffchen bestehen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik, das Platinblech unterbindet eine Reaktion der  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  Tabletten mit diesem Material. Die erreichte Dichte der Targets wird aus Messungen ihres Volumens und ihrer Masse ermittelt. Die Dichte der Targets liegt danach, unabhängig vom Ca-Gehalt, bei rund 60 Prozent der jeweiligen röntgenographischen Dichte. Das lässt auf eine hohe Porosität der Tabletten schließen. In dieser Arbeit werden Ca-Konzentrationen im Bereich  $0 \leq x \leq 1$  ( $x=0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 1$ ) benutzt.

### 3.1.2. Herstellung dünner Schichten

Die dünnen Schichten werden per gepulster Laserablation (*pulsed laser deposition* - PLD) hergestellt. Der grundlegende apparative Aufbau ist in Abbildung 3.2 dargestellt, Photographien einzelner Komponenten finden sich in Abbildung 3.1.

### 3. Experimentelle Methoden

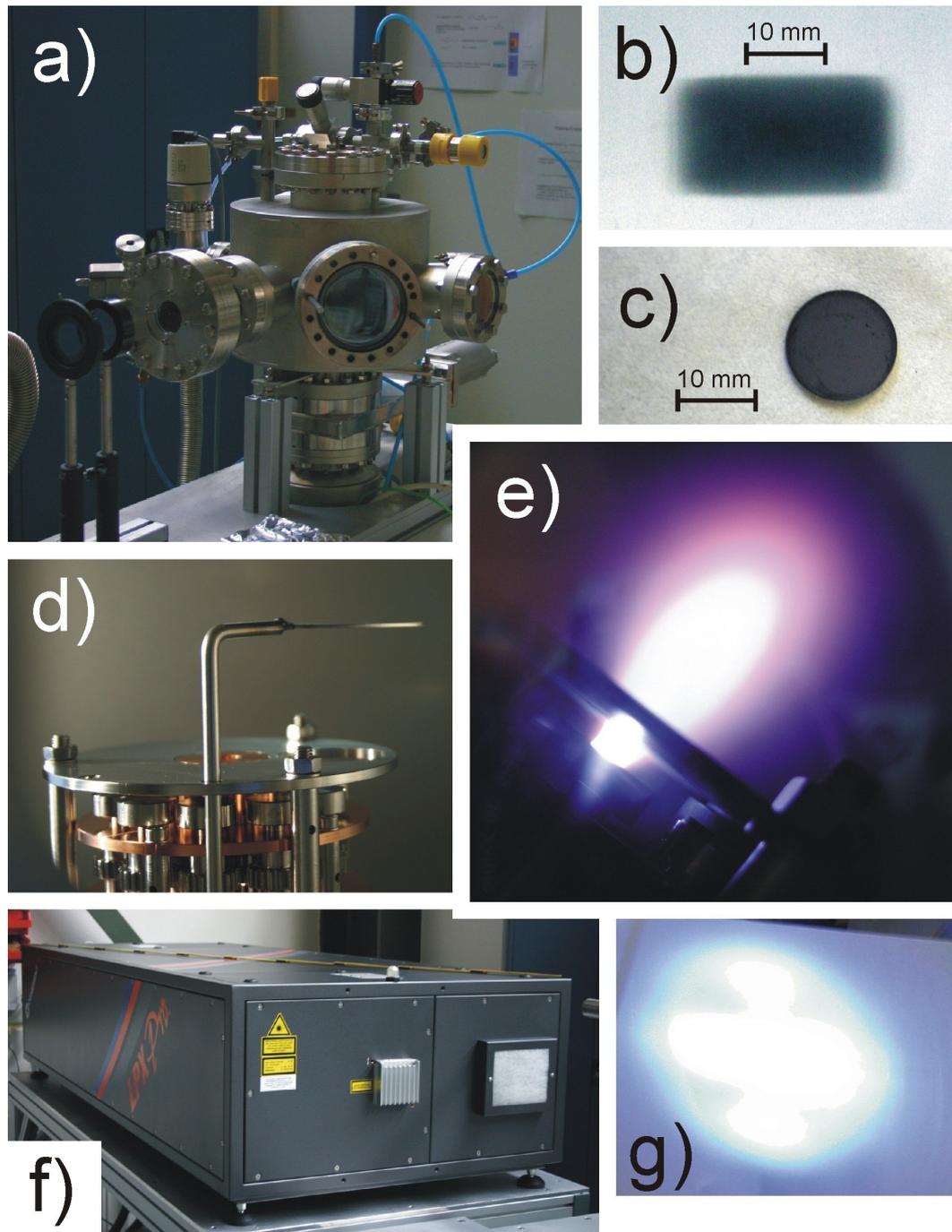


Abb. 3.1.: (a) Vakuumkammer. (b) Strahlprofil des Excimer-Lasers, Schwärzung von Thermopapier. (c) Polykristallines Target. (d) Target-Karussell zum Wechsel des Targets ohne öffnen der Kammer. (e) Laser-Plume. (f) Laser. (g) sichtbares Leuchten der Pump-Entladung bei Betrieb des Lasers.

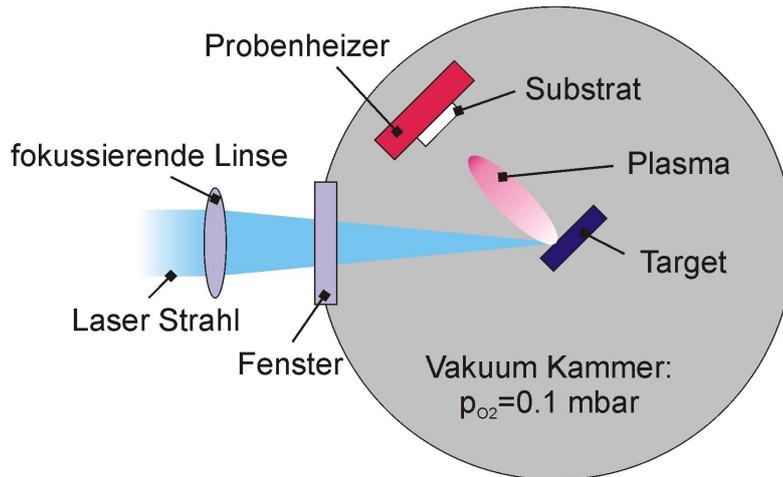


Abb. 3.2.: PLD: Ein fokussierter Laserstrahl trifft das Target. Das entstehende Plasma (Plume) zeigt senkrecht von der Targetoberfläche zum Substrat. Die Plasmapartikel schlagen sich auf dem Substrat nieder. Das Substrat wird beheizt, um die Partikelmobilität auf der Oberfläche zu erhöhen. Target und Substrat befinden sich in einer Sauerstoffatmosphäre, um die schnellen Partikel des Plasmas abzubremsen und die Oxidation der Schicht sicherzustellen.

Der Strahl eines KrF-Excimer-Lasers ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) wird mittels einer Quarzlinse durch ein Quarzfenster in eine Vakuummotte fokussiert. Der synthetische Quarz hat eine geringe UV-Absorption und hohe thermische und mechanische Stabilität. Der gesamte weitere Prozess findet im Inneren der Vakuummotte in einer Sauerstoffatmosphäre von  $p_{\text{O}_2} \approx 0.1 \text{ mbar}$  statt. Im Bereich des Laserfokus befindet sich das sogenannte Target. Das Target kann ein- oder polykristallin sein und besteht aus dem gewünschten Schichtmaterial in stöchiometrischer Zusammensetzung. Der Laser arbeitet gepulst und kann bei einer Pulsdauer von 20 ns eine Energie von bis zu einem Joule pro Puls abgeben. Durch die Fokussierung ergeben sich im Brennfleck auf dem Target über die Pulsdauer Leistungsdichten von bis zu  $10^9 \text{ W/cm}^2$ . Dies genügt, um das lokal bestrahlte Material an der Oberfläche des Polykristalls aufzuschmelzen und in die Gasphase zu überführen. Die sehr starke Anregung des Gases führt zur Ausbildung eines Plasmas, der sogenannten Laser-Plume. Bei vielen komplexen Elementzusammensetzungen werden die einzelnen Komponenten dabei stöchiometrisch ablatiert. Auch werden tiefer liegende Bereiche des Targets nicht erhitzt, so dass die Oberfläche des Targets durch mechanisches Abschleifen wieder in seinen Ausgangszustand versetzt werden kann. Während des Beschusses wird das Target um die Achse Target-Substrat rotiert, um einen gleichmäßigeren Materialabtrag von der Targetoberfläche zu erreichen.

### 3. Experimentelle Methoden

Die Ausbreitungsrichtung der Plume ist stets senkrecht zur Targetoberfläche. Gegenüber vom Target wird ein Substrat angebracht, auf dem sich die Partikel niederschlagen. Die Partikel haben im Plasma eine kinetische Energie von einigen 10 eV. Diese ist hoch im Vergleich zur Situation bei thermischer Verdampfung (z.B. bei Molekularstrahlepitaxie), bei der kinetische Energien von einigen 10 meV auftreten. Dadurch kann es bei PLD zu Ionen Bombardement kommen, bei dem die auf der Oberfläche eintreffenden Ionen die oberen Atomlagen der Probe durchmischen. Die Sauerstoffatmosphäre sorgt jedoch für eine weitgehende Thermalisierung der Partikel auf dem Weg zum Substrat, so dass sie dort nur noch mit einer Energie im Bereich von 1 eV eintreffen. Diese Energie ist wiederum zu niedrig, um Durchmischung zu induzieren. Bei PLD von Oxiden ist die Sauerstoffatmosphäre außerdem wichtig, um ausreichend  $O_2$  für das Wachstum der Schicht bereitzustellen. Um pseudomorphe epitaktische Schichten des Targetmaterials zu erhalten muss das verwendete Substrat ein Einkristall mit ähnlicher Kristallstruktur sein. Zusätzlich muss das Substrat beheizt werden, um die Mobilität der einfallenden Partikel auf der Oberfläche zu erhöhen. Für unterschiedliche Materialien sind verschiedene Substrattemperaturen  $T_S$  und Sauerstoffpartialdrücke  $p_{O_2}$  notwendig. Die in dieser Arbeit betrachteten Schichten werden bei  $T_S = 650\text{ °C}$  und  $p_{O_2} = 0.1\text{ mbar}$  hergestellt.

## 3.2. Strukturelle Charakterisierung

### 3.2.1. Röntgendiffraktion

Die polykristallinen Volumenproben und die Schichten werden per Röntgendiffraktion untersucht. Die Geometrie des verwendeten Diffraktometers (STOE STADI P) ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Die divergente Strahlung einer ortsfesten Kupfer-Röntgenröhre  $R$  wird durch einen gebogenen Ge (111)-Monochromator  $M$  auf den Detektorkreis fokussiert. In Kombination mit der Schlitzblende  $B$  und der Klingenblende  $K$  werden nur noch die spezifischen Röntgenlinien  $Cu\ K_{\alpha 1}$  und  $Cu\ K_{\alpha 2}$  transmittiert. Die Linien  $K_{\alpha 1}$  und  $K_{\alpha 2}$  treten dabei etwa mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1 auf.

Durch Beugung am Kristallgitter der Probe wird der Strahl um den Winkel  $2\Theta$  abgelenkt. Der Fokus  $F$  bleibt dabei näherungsweise auf dem Detektorkreis. Es ist also keine Parallelisierung des Strahls auf Kosten der Intensität notwendig. Diese Anordnung erlaubt insgesamt eine hohe Intensität bei akzeptabler Auflösung.

Im Falle polykristalliner Volumenproben ist der Winkel  $\omega$  in Abbildung 3.3 ohne Bedeutung. Da die Kristallite in solchen Proben in jeder beliebigen Orientierung relativ zum Wellenvektor des einfallenden Strahls vorkommen, können in einem Diffraktometer mit nur einem fahrbaren Kreis ( $2\Theta$ ) alle Reflexe (hkl) erfasst werden

(falls  $d_{hkl} > \lambda/2$ ). In diesem Fall wird ein positionssensitiver Detektor D verwendet, der einen Winkelbereich von  $\Delta 2\Theta \approx 10^\circ$  abdeckt. Durch zusätzliche Bewegung des Detektors um den Winkel  $2\Theta$  wird das komplette Spektrum aufgenommen. Die erhaltenen Pulverspektren werden einer Strukturverfeinerung unter Annahme der Raumgruppe unterzogen. Dadurch ergeben sich die Gitterparameter der Einheitszelle.

Die Untersuchung epitaktischer Schichten ist in der benutzten Geometrie (siehe Abbildung 3.3) möglich, weil die Substratkristalle in definierten Kristallebenen (hkl) geschnitten sind. Allerdings kann durch Verfahren der zwei Kreise  $2\Theta$  und  $\omega$  die Beugungsbedingung nur für die zu diesen Ebenen korrespondierenden Richtungen [hkl] erfüllt werden. Da die Rotation der Probe um ihre Oberflächennormale nicht kontrolliert werden kann, ist es zwar prinzipiell möglich, aber sehr unwahrscheinlich, andere Reflexe zu detektieren. Für die Schichten bedeutet das, dass nur die Gitterparameter in Richtung der Flächennormalen  $\mathbf{n}$  bestimmt werden können.

Es wird die pseudokubische Notation zur Indizierung des  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  Kristallgitters in der selben Orientierung wie beim Substrat benutzt, bei Nutzung der orthorhombischen Notation wird dies durch den Zusatz  $[\text{hkl}]_{\text{orth}}$  kenntlich gemacht.

Es werden zwei Modi in der Röntgenbeugung verwendet, die  $\Theta/2\Theta$ -Messung und die Rocking-Kurve. Bei der  $\Theta/2\Theta$ -Messung werden  $\omega$ - und  $2\Theta$ -Kreis gleichzeitig gefahren, so dass  $\omega = 2\Theta/2$  gilt. Dadurch steht  $\mathbf{G} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$  stets senkrecht auf der Netzebene (hkl) der Probenoberfläche, und es treten Peaks an Winkelpositionen entsprechend der Bragg-Bedingung auf. Zur Bestimmung der Gitterparameter aus den beobachteten Beugungswinkeln wird ein Verfahren benutzt, das röntgenabsorptionsbedingte Fehler in den Peakpositionen eliminiert [44]. Dazu werden die Netzebenenabstände für verschiedene Ordnungen  $d = \frac{n\lambda}{2 \sin(\frac{2\Theta_n}{2})}$  über  $\frac{1}{2}(\frac{\cos^2\Theta_n}{\sin\Theta_n} + \frac{\cos^2\Theta_n}{\Theta_n})$  aufgetragen. Die Extrapolation zu  $\Theta = 90^\circ$  ergibt den korrigierten Gitterparameter.

Da  $\mathbf{G}$  während der  $\Theta/2\Theta$ -Messung stets senkrecht zur Netzebene steht, die parallel zur Probenoberfläche ist, können Kristallite, die verkippt zum Substrat aufgewachsen sind, nicht detektiert werden. Das ist jedoch mit einer Rocking-Kurve möglich. Dabei wird, bei einem festen  $2\Theta$  Wert unter Erfüllung der Bragg-Bedingung  $n\lambda = 2d \sin\Theta$ , die Röntgenintensität in Abhängigkeit von  $\omega$  aufgenommen. Daher tragen nun auch verkippte Kristallite zur Röntgenintensität bei. Durch drehen der Probe um  $\Delta\omega$  geht jedoch der Fokus auf dem Detektorkreis verloren, daher muss die Detektorblende weit geöffnet werden. Durch die Rocking-Kurve erhält man ein Abbild der Verteilung verkippter Kristallkörner. Die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve ist daher ein Maß für die Mosaizität und stellt damit ein wichtiges Kriterium für die kristalline Qualität und Epitaxie dar. Gute Einkristalle erreichen Halbwertsbreiten in einer Größenordnung von 10 Bogensekunden ( $\Delta\omega \approx 0.003 \text{ deg}$ ) [45].

Insbesondere um die Gitterparameter der Schichten in der Ebene (und damit die

### 3. Experimentelle Methoden

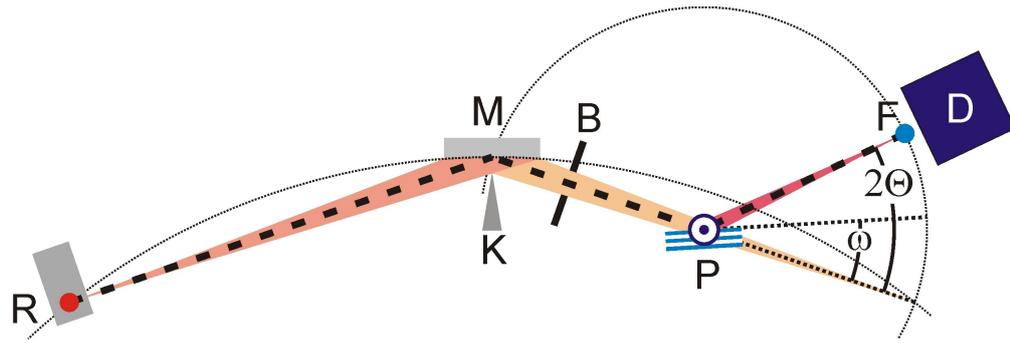


Abb. 3.3.: Schema der Diffraktometergeometrie: Der divergente Strahl einer Röntgenröhre wird durch einen gebogenen Monochromator auf den Detektorkreis fokussiert. Durch Beugung am Gitter der Probe wird der Strahl um den Winkel  $2\Theta$  abgelenkt. Der Fokus  $F$  bleibt dabei auf dem Detektorkreis.

Relaxation der epitaktischen Verspannung) auszumessen, wurde Röntgendiffraktion an einem Vier-Kreis-Diffraktometer durchgeführt. Dieses erlaubt im Gegensatz zum Zwei-Kreis-Diffraktometer, den reziproken Raum in allen drei Dimensionen zu vermessen. Dabei kippt  $\chi$  den Normalenvektor der Probe aus der Ebene, in der  $\omega$  und  $\Theta$  drehen. Der Winkel  $\phi$  dreht die Probe um ihre Oberflächennormale.

Zur Beurteilung der Schichten werden die Röntgenbeugungsintensitäten in bestimmten Ebenen des reziproken Raums, sogenannten reziproken Gitterkarten (*reciprocal space mappings* - RSM) aufgenommen. In Abbildung 3.4 ist die (010) Ebene des reziproken Raumes für eine pseudomorphe kompressiv verspannte Schicht und eine relaxierte Schicht des gleichen Materials auf jeweils dem gleichen Substrat dargestellt. Dabei ist die Substratnormale  $\mathbf{n} \parallel [001]$ . Bei der pseudomorphen Schicht stimmen die  $k_{\parallel}$ -Werte der Reflexe der Schicht mit denen des Substrates überein, da ja auch die Gitterparameter in der Ebene übereinstimmen. Anders bei der relaxierten Schicht, hier unterscheiden sich die Gitterparameter in der Ebene. Die entsprechenden (h00)-Reflexe sind jedoch experimentell schlecht zugänglich. Daher wird rund um einen asymmetrischen Reflex (in dieser Arbeit die (103)- und (013)-Reflexe) gemessen, um einerseits die Gitterparameter in Richtung senkrecht zur Probenoberfläche zu bestätigen und andererseits die Gitterparameter in der Ebene zu bestimmen. Aufgrund der elastischen Eigenschaften unterscheiden sich auch die Gitterparameter senkrecht zur Probenoberfläche im pseudomorphen und relaxierten Fall.

Bei einer teilweise relaxierten Schicht erfahren manche Bereiche vollständige Verspannung, andere nur eine teilweise oder auch gar keine. Dadurch ergibt sich im reziproken Raum als Intensitätsverteilung eine Linie zwischen der Position eines Schichtreflexes im verspannten und relaxierten Fall, die Relaxationslinie. Je stärker

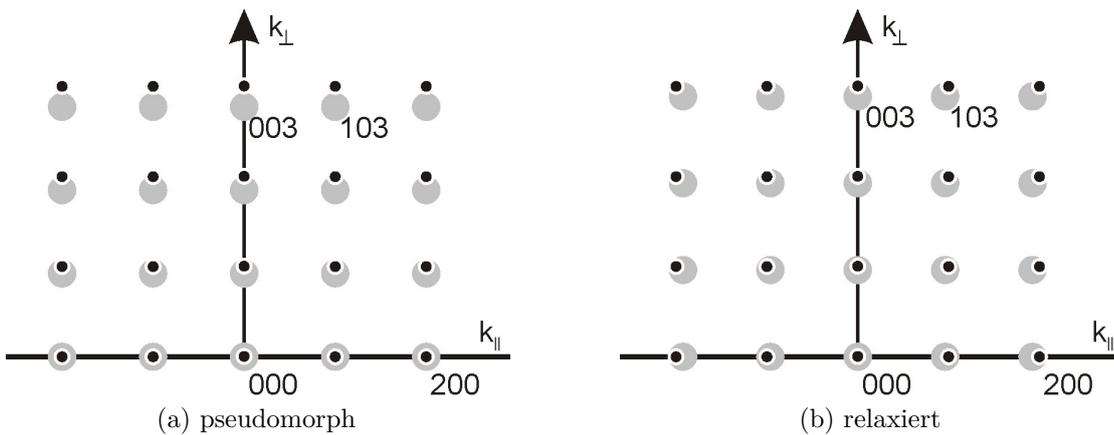


Abb. 3.4.: Reziprokes Gitter von Schicht (grau) und Substrat (schwarz) im Fall einer pseudomorphen kompressiv verspannten Schicht sowie einer relaxierten Schicht.

die Relaxationslinie in Richtung der relaxierten Reflexposition verschmiert ist, desto geringer ist der pseudomorphen Anteil der Schicht. Daher lässt sich durch RSM der Grad der Relaxation abschätzen.

### 3.2.2. RHEED

Zur Kontrolle des Wachstumsprozesses wird reflektierte hochenergetische Elektronenbeugung (RHEED - *reflection high energy electron diffraction*) eingesetzt. Dabei wird ein fokussierter Elektronenstrahl mit einer Energie von 30 keV in streifendem Einfall an der Probenoberfläche gebeugt. Durch den streifenden Einfall hat der Brennfleck in Strahlrichtung eine Ausdehnung in der Größenordnung von 1 mm. Die Beugungsbilder werden auf einem Fluoreszenzschirm mittels einer CCD-Kamera aufgenommen. Die Beugungsbilder reagieren bei dieser Methode sehr empfindlich auf die Rauigkeit der Oberfläche. Die Situation ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Die Elektronen haben nur eine geringe Eindringtiefe. Bei einer atomar glatten Oberfläche tragen nur die obersten Atomlagen zur Beugung bei. Im Gegensatz dazu können bei einer rauen Oberfläche auch tiefere Atomlagen beitragen.

Falls die Beugung an einer atomar glatten Schicht stattfindet, beträgt also die Eindringtiefe trotz der hohen Elektronenenergie aufgrund des flachen Einfallswinkels nur wenige Atomlagen. Die Periodizität senkrecht zur Oberfläche spielt daher keine Rolle für die Beugung. Also gibt es senkrecht zur Oberfläche keine Quantisierung des bei der Beugung übertragenen Gitterimpulses. Somit besteht das reziproke Gitter aus kontinuierlichen Stäben, die senkrecht zur Oberfläche stehen. Das Beugungsbild ergibt sich aus den Schnittpunkten des reziproken Gitters mit der Ewaldkugel.

### 3. Experimentelle Methoden

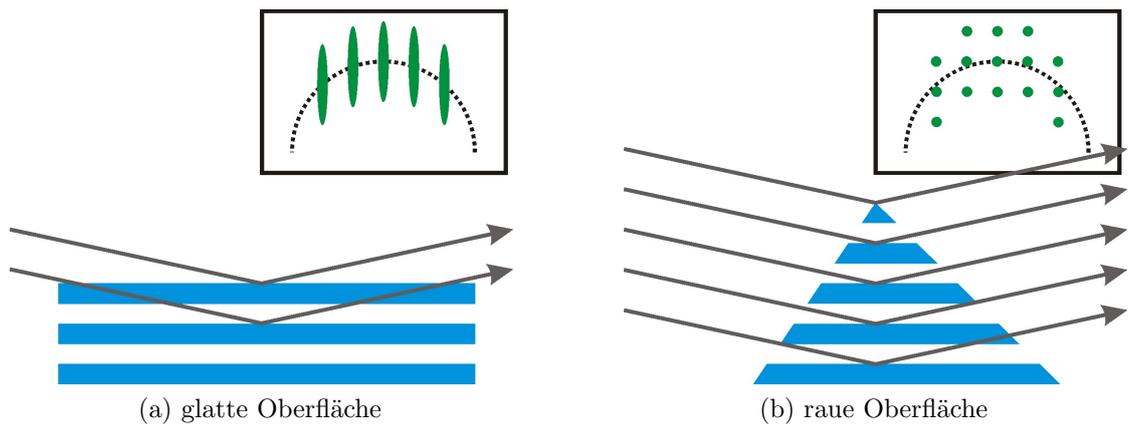


Abb. 3.5.: Elektronenbeugung am Gitter einer glatten und einer rauhen Oberfläche. Da die Elektronen nur eine geringe Eindringtiefe haben, nehmen sie im Fall der rauhen Oberfläche die Periodizität der Lagen wahr, im Fall der glatten Oberfläche nicht. Eingerahmt: schematische Anordnung der Beugungsreflexe auf dem Schirm in beiden Fällen.

Diese RHEED-Geometrie ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. In diesen Skizzen ist allerdings die Ewaldkugel zu klein dargestellt. Bei Elektronen mit einer Energie von 30 keV hat sie einen Radius von  $9 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$ . Damit ist sie um 2 bis 3 Größenordnungen größer als die Brillouinzone üblicher Materialien (z.B.  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\frac{2\pi}{a} = 2,6 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ ).

Als Projektion der Beugungsrichtungen auf den Fluoreszenzschirm ergeben sich Beugungsreflexe, die auf Halbkreisen angeordnet sind. Die Elektronen, die von der Kanone emittiert werden, weisen eine Verteilung der kinetischen Energie mit einer gewissen Breite  $\Delta E_{kin}$  auf. Daher ist der Radius der Ewaldkugel im  $k$ -Raum mit einer Breite von  $\Delta k = \sqrt{2m_e E_{kin} \hbar^{-2}}$  unscharf. Wenn die reziproken Gitterstäbe durch die Ewaldkugel tangential angeschnitten werden, werden die Schnittpunkte aufgrund der Impulsunschärfe der Ewaldkugel entlang der Gitterstäbe verschmiert. Deshalb erhält man für niedrig indizierte Reflexe auf dem Fluoreszenzschirm Streifen (*streaks*) statt definierter Punkte.

Falls die Oberfläche dreidimensionale Strukturen aufweist (vergleiche Abbildung 3.5), deren laterale Ausdehnung kleiner ist als die Eindringtiefe der Elektronen, spielt die Periodizität der tieferen Atomlagen eine Rolle. Damit ergibt sich, im Gegensatz zur Situation bei der glatten Oberfläche, ein dreidimensionales reziprokes Punktgitter. Der Schnitt mit der Ewaldkugel bestimmt wiederum die Beugungsrichtungen, die nun, anders als im Fall einer glatten Schicht, in einzelne Punkte zerfallen.

Die Anordnung der Beugungsreflexe auf dem Fluoreszenzschirm ist für eine

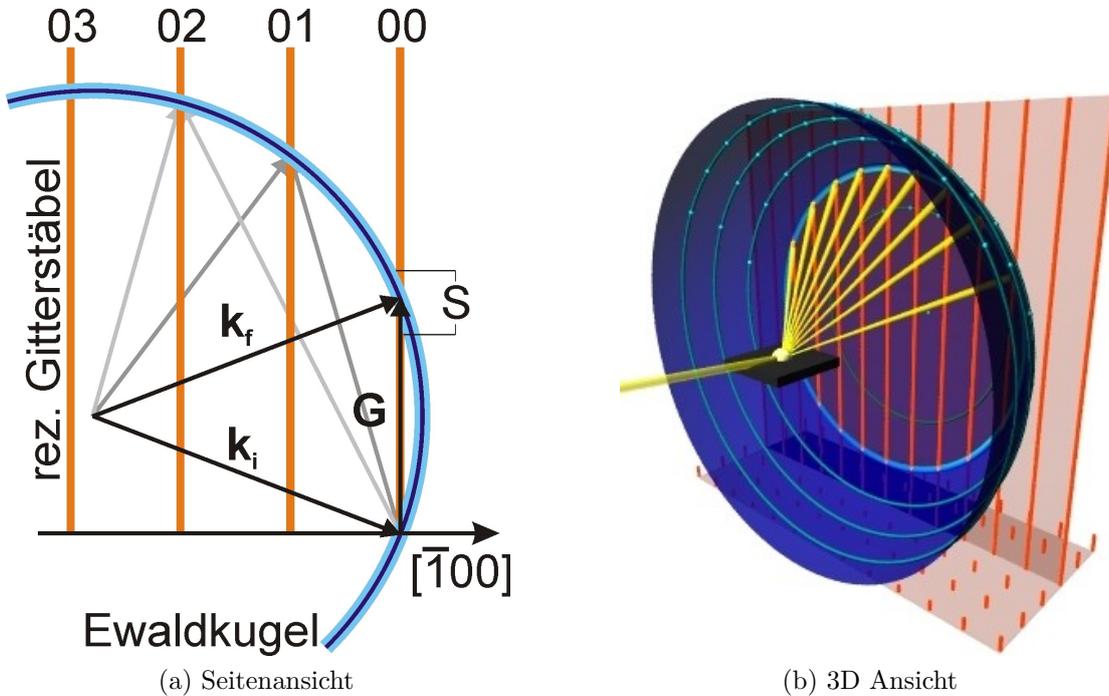


Abb. 3.6.: Beugungsrichtungen des Elektronenstrahls ergeben sich aus dem Schnittpunkt von rez. Gitterstäben (Orange) und Ewaldkugel (Blau). Da es senkrecht zum Substrat keine Quantisierung des übertragenen Gitterimpulses gibt, genügt ein Zahlenpaar  $hk$  zu Indizierung der Reflexe. Reflexe mit gleichem  $k$  erscheinen auf dem Fluoreszenzschirm auf einem Halbkreis. Reflexe mit niedrigem  $k$  erscheinen wegen des tangentialen Schnittes von rez. Gitterstab und Ewaldkugel (sowie der Verbreiterung von  $|\mathbf{k}_i|$ ) auf dem Schirm als Projektion der Strecke  $S$ , also als Strich.

### 3. Experimentelle Methoden

atomar glatte und eine raue Oberfläche mit bloßem Auge unterscheidbar. Dies wird benutzt, um Insel- und Lagenwachstum sowie einen möglichen Übergang zwischen beiden (Mischwachstum) bereits während des Wachstums zu erkennen.

Zusätzlich erhält man durch RHEED im Falle von Lagenwachstum weitere Informationen. Da bei Lagenwachstum immer erst eine Lage abgeschlossen wird, bevor die nächste beginnt, weist die Oberfläche eine zeitlich oszillierende Rauigkeit in der Größenordnung einer Atomlage auf. Im einfachsten Modell interferieren Elektronen, die an der nicht abgeschlossenen Lage gebeugt werden, destruktiv mit solchen, die an der obersten abgeschlossenen Lage gebeugt werden. Dadurch oszilliert die Intensität der RHEED-Reflexe während des Lagenwachstums, da größere Rauigkeit zu geringerer konstruktiver Interferenz der gebeugten Elektronen führt. Die Periodendauer dieser Oszillationen entspricht der Dauer des Wachstums einer Lage und wird benutzt, um Wachstumsraten und Schichtdicken in-situ zu bestimmen. Falls die Rauigkeit der Schicht während des Wachstums zunimmt, kontrastieren die Rauigkeitsminima immer schwächer mit den Rauigkeitsmaxima. Dann wird die Amplitude der Oszillationen mit der Zeit gedämpft. Diese Zunahme der Rauigkeit kann mit dem Einbau von Defekten in Verbindung gebracht werden.

Für das Wachstum von Oxiden mittels PLD wird eine Sauerstoffatmosphäre mit einem Partialdruck von  $p_{O_2} \approx 0,1$  mbar benötigt. In dieser Umgebung haben Elektronen eine geringe freie Weglänge. Deshalb können keine Beugungsbilder erhalten werden, wenn die Elektronen lange Wegstrecken durch diese Atmosphäre zurücklegen müssen, da sie ihre Kohärenz verlieren. Daher ist das verwendete RHEED-System mit einer differentiell gepumpten Kapillare zwischen Elektronenquelle und Probe ausgerüstet, die bis in die Wachstumskammer hineinragt. Dadurch herrscht einerseits an der Elektronenquelle mit  $p = 10^{-6}$  mbar ein ausreichend niedriger Druck, um Spannungsüberschläge und vorzeitige Alterung der Glühemissionswendel zu vermeiden. Andererseits können die Elektronen den größten Teil des Weges zwischen Elektronenkanone und Probe bei einem Druck von  $p = 10^{-6}$  mbar zurücklegen, während in der Wachstumskammer der gewünschte Sauerstoffpartialdruck herrscht. Dieses System wird als *high pressure RHEED* bezeichnet [46].

#### 3.2.3. LEED

Durch Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED - *low energy electron diffraction*) erhält man ein Abbild des reziproken Gitters der Oberfläche. Bei LEED beträgt die Elektronenenergie  $\approx 100$  eV, die Einfallsrichtung der Elektronen ist senkrecht zur Oberfläche. Aufgrund der niedrigen Energie dringen die Elektronen nur in die ersten wenigen Atomlagen der Probe ein. Diese Situation ist analog zur Beugung an einer glatten Oberfläche bei RHEED. Tatsächlich ist die Komponente senkrecht zur Oberfläche  $\mathbf{k}_{i,\perp}$  des  $\mathbf{k}$ -Vektors der Elektronen, bei beiden Verfahren

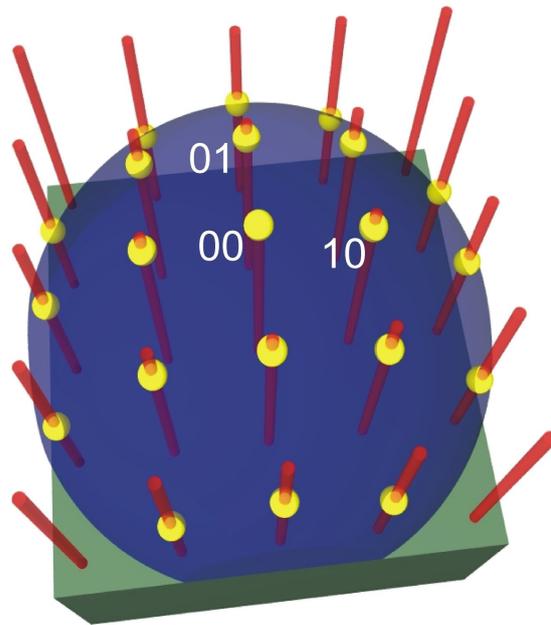


Abb. 3.7.: LEED-Reflexe (gelb) ergeben sich aus Schnittpunkten der Ewaldkugel (blau) mit den reziproken Gitterstäben (rot). Zur Indizierung werden wie bei RHEED nur Zahlenpaare benötigt. Da  $\mathbf{k}_i$  senkrecht zum Substrat und parallel zu den rez. Gitterstäben ist, liegt 00 in der Mitte der Darstellung.

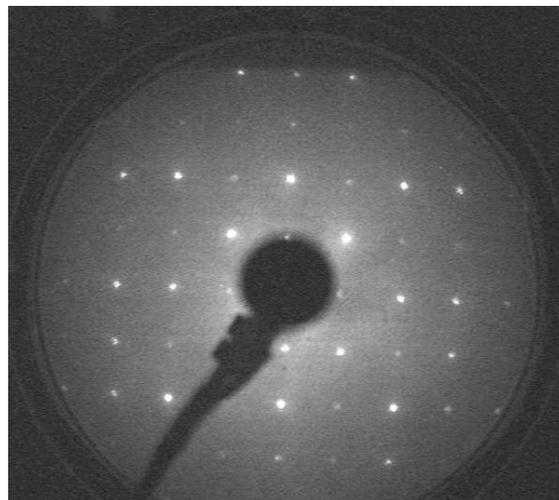


Abb. 3.8.: Abbildung der LEED-Reflexe einer epitaktischen  $\text{CaRuO}_3$ -Schicht auf  $\text{NdGaO}_3$  (110)-Substrat auf dem Fluoreszenzschirm.

### 3. Experimentelle Methoden

von einer ähnlichen Größenordnung. Bei RHEED wird dies durch hohe Energie bei flachem Einfallswinkel, bei LEED durch die niedrige Energie bei senkrechtem Einfall gewährleistet. Da die Periodizität senkrecht zur Probe daher auf die Elektronenbeugung keinen Einfluss haben kann, ergeben sich als reziprokes Gitter deshalb auch bei LEED Stäbe, die senkrecht zur Probenoberfläche stehen. Die Beugungsrichtungen ergeben sich aus den Schnittpunkten des reziproken Gitters mit der Ewaldkugel (s. Abb. 3.7). Da das reziproke Gitter aus Stäben besteht, wird wie bei RHEED nur ein Zahlenpaar benötigt, um diese zu indizieren.

Zur Realisierung des senkrechten Einfalls ist die Elektronenkanone gegenüber der Probe in der Mitte des Fluoreszenzschirms montiert. Der Schatten der Kanone und ihrer Zuleitung ist in LEED-Aufnahmen daher stets zu sehen (vergleiche Abbildung 3.8). Der Schirm wird in diesem Aufbau von einer CCD-Kamera beobachtet. Der Elektronenstrahl kann im Bereich von  $\approx 100 \mu\text{m}$  fokussiert werden. Der Fluoreszenzschirm ist als Ausschnitt einer Kugeloberfläche ausgeführt. Das Zentrum der dieser Oberfläche entsprechenden Kugel fällt ungefähr mit dem Fokus der Elektronenkanone zusammen. Dadurch wird die Abbildung der LEED-Reflexe auf dem Schirm geometrisch besonders einfach.

Wegen der niedrigen Elektronenenergie ist LEED sehr viel anfälliger für störende elektromagnetische Felder als RHEED. Deshalb stellt LEED auch höhere Anforderungen an die elektrische Kontaktierung der Probe. Außerdem reagiert LEED sehr empfindlich auf die Oberflächenqualität der Probe, wodurch eine Güte-Beurteilung derselben möglich wird. Dies ist im Hinblick auf sehr oberflächensensitive und zeitaufwändige ARPES-Messungen sinnvoll. Die Probe kann zudem anhand des LEED-Beugungsbildes orientiert werden. Die Bildung von Wachstumsdomänen sowie Oberflächenrekonstruktion ist ebenfalls mit LEED nachvollziehbar.

#### 3.2.4. Transmissionselektronenmikroskopie

Durch das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) erhält man ein bildgebendes Verfahren, bei dem, im Gegensatz zur optischen Mikroskopie, Elektronen statt Photonen zur Messung verwendet werden. Die *de Broglie* Wellenlänge eines Teilchens ist definiert als  $\lambda = h/p$ . Im TEM werden die Elektronen üblicherweise auf kinetische Energien im Bereich von 100 keV beschleunigt. Ein Elektron mit  $E_{kin} = 100 \text{ keV}$  hat eine de Broglie-Wellenlänge von 4 pm. Damit können insbesondere unter Berücksichtigung des Abbé-Kriteriums einzelne Atome im Kristallgitter aufgelöst werden.

Die tatsächliche Auflösung des TEM wird allerdings durch Abbildungsfehler im elektronischen Linsensystem bestimmt. Insbesondere gibt es kein direktes Analogon der optischen konkaven Linse für Elektronenmikroskope. Dadurch wird die Korrektur von sphärischer Aberration sehr kompliziert und ist insbesondere alleine mit rotationssymmetrischen elektronischen Linsen unmöglich [47]. Jedoch wurden

in den letzten Jahren große Fortschritte bei aberrationskorrigierten Elektronenmikroskopen gemacht. Diese nutzen nichtsphärische elektronenoptische Elemente, unter anderem eine Anordnung zweier elektrischer Hexapole [48]. Diese Elemente erzeugen die gewünschte Korrektur in dritter Ordnung. Für ein TEM mit atomarer Auflösung hat sich die Bezeichnung HRTEM (*high-resolution transmission electron microscope*) eingebürgert.

Damit die Elektronen die Probe durchdringen können, darf diese höchstens eine Dicke in der Größenordnung von 10 nm aufweisen. Da Proben deshalb üblicherweise gedünnt werden müssen, resultiert aus dieser Bedingung ein zusätzlicher präparativer Aufwand. Für epitaktische dünne Filme ist insbesondere Querschnitts-TEM interessant. Dazu wird die Schicht senkrecht zur Oberfläche entlang hochsymmetrischer Richtungen in Scheiben gesägt und anschließend gedünnt. Man erhält damit eine seitliche Perspektive auf die Grenzschicht zwischen Schicht und Substrat. Dadurch lassen sich Verspannung und Defektbildung als Funktion der Schichtdicke untersuchen.

In einem TEM ist nicht nur eine Abbildung des realen Raumes, sondern auch des reziproken Raumes möglich. Dazu werden Beugungsbilder der Elektronen, die das Gitter passieren aufgenommen. Insbesondere kann mittels Blenden der Bereich des Realraumes, aus dem die gebeugte Intensität stammt, ausgewählt werden. Das entsprechende Verfahren wird als SAED (*selected area electron diffraction*) bezeichnet.

Es kann auch die charakteristische Röntgenstrahlung, die bei der Wechselwirkung hochenergetischer Elektronen mit der Probe entsteht, zur Bestimmung der in der Probe vorhandenen chemischen Elemente benutzt werden. Diese Methode wird energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX - *energy dispersive x-ray spectroscopy*) genannt.

Die TEM-Daten in dieser Arbeit stammen von einem FEI Titan<sup>3</sup> 80-300. Das Mikroskop befindet sich am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) im Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Die Messungen wurden von Levin Dieterle in der Arbeitsgruppe von Prof. Gerthsen durchgeführt.

### 3.3. Chemische Analyse

Untersuchungen der Schichten mittels Rutherford-Rückstreuung (*Rutherford Backscattering Spectrometry* - RBS) erlauben die Bestimmung der chemischen Elementzusammensetzung, sowie der Schichtdicke. Bei dieser Methode werden leichte Ionen, üblicherweise  $^4\text{He}^+$ , mit hoher kinetischer Energie (in der verwendeten Apparatur 2 MeV) auf die Probe geschossen. Die  $^4\text{He}^+$ -Ionen werden von der Probe rückgestreut und treffen unter einem festgelegten Streuwinkel  $\Theta$  auf einen Silizium-Detektor. Ein in den Detektor rückgestreutes  $^4\text{He}^+$ -Ion regt in dessen

### 3. Experimentelle Methoden

Verarmungszone Ladungsträger an, die Energie des  ${}^4\text{He}^+$ -Ions bestimmt die Menge der angeregten Ladungsträger. Es entsteht also bei Eintreffen eines  ${}^4\text{He}^+$ -Ions ein Strompuls, dessen Amplitude von der Teilchenenergie abhängt. Die elektrischen Impulse werden mittels eines Vielkanalanalysators gezählt, und nach Amplitude in Kanäle sortiert.

Das Zustandekommen des Spektrums wird im folgenden skizziert. Es beruht im wesentlichen auf zwei Effekten, nämlich der elastischen Streuung der  ${}^4\text{He}^+$ -Ionen an den Atomen der Probe sowie dem Energieverlust der  ${}^4\text{He}^+$ -Ionen bei Wechselwirkung mit den Hüllenelektronen.

In erster Näherung sind die Streuprozesse zwischen den  ${}^4\text{He}^+$ -Ionen und den Atomen analog zum elastischen Stoß der klassischen Mechanik beschreibbar. Die kinetische Energie  $E_f$  der rückgestreuten  ${}^4\text{He}^+$ -Ionen im Verhältnis zur Einfallenergie  $E_i$ , in Abhängigkeit von den Massen der Stoßpartner  $M_1$  und  $M_2$ , sowie des Streuwinkels  $\Theta$ , wird durch den kinematischen Faktor ausgedrückt [49]:

$$\frac{E_f}{E_i} = \left( \frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta} + M_1 \cos \Theta}{M_1 + M_2} \right)^2. \quad (3.2)$$

Die Häufigkeit, mit der ein solcher Prozess zur Streuung eines  ${}^4\text{He}^+$ -Ions in einen bestimmten Raumwinkelausschnitt führt, wird durch den differentiellen Wirkungsquerschnitt ausgedrückt. Für Streuung punktförmiger geladener Partikel an punktförmigen geladenen Streuzentren ist dieser im Laborsystem für  $M_2 \gg M_1$  durch den Rutherford-Wirkungsquerschnitt gegeben [49]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\Theta/2)}, \quad (M_2 \gg M_1). \quad (3.3)$$

Die Wechselwirkung der  ${}^4\text{He}^+$ -Ionen mit den Hüllenelektronen der Probe führt zu einem kontinuierlichen Verlust ihrer kinetischen Energie, der daher abhängig vom in der Probe zurückgelegten Weg ist. Für die betrachteten hohen Energien ist die Bethe-Bloch-Formel [49] eine gute Näherung für den Energieverlust pro zurückgelegter Wegstrecke:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 Z_1^2 N_A Z_2}{m v_1^2 A_2} \left( \ln \frac{2m v_1^2}{I} + \ln \frac{1}{1 - \beta^2} - \beta^2 - \frac{C}{Z_2} + Z_1 L_1 + \Phi \right). \quad (3.4)$$

Das schematische Spektrum einer dünnen Schicht (ohne Substrat), die aus einer Mischung zweier chemischer Elemente  $A$  und  $B$  mit  $Z_A > Z_B$  besteht, ist in Abbildung 3.9 skizziert. Es ist die Anzahl der rückgestreuten  ${}^4\text{He}^+$ -Ionen über ihrer kinetischen Energie aufgetragen. Das Spektrum besteht aus der Summe zweier Plateaus, die je einem Element zugeordnet sind. Die Kanten der Plateaus, die bei den

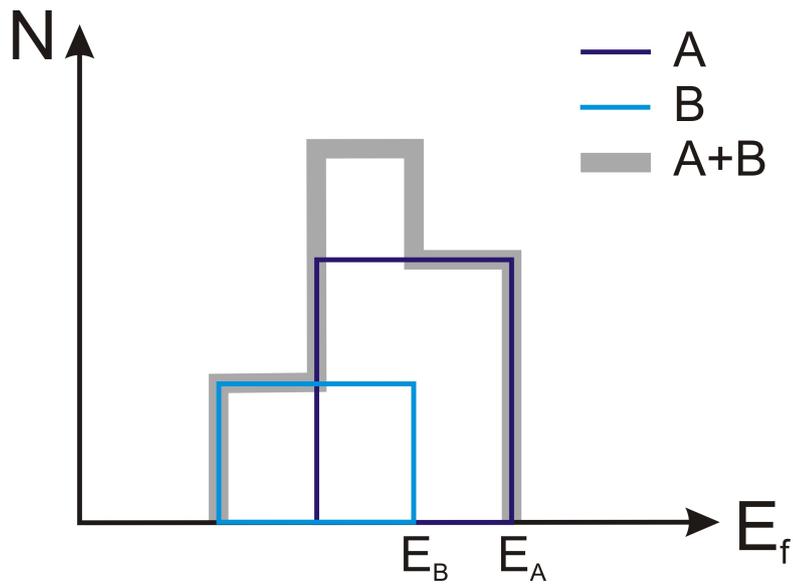


Abb. 3.9.: Schema des RBS-Spektrums einer hypothetischen freistehenden Schicht (ohne Substrat), die aus einem Gemisch der Elemente  $A$  und  $B$  mit  $Z_A > Z_B$  besteht.

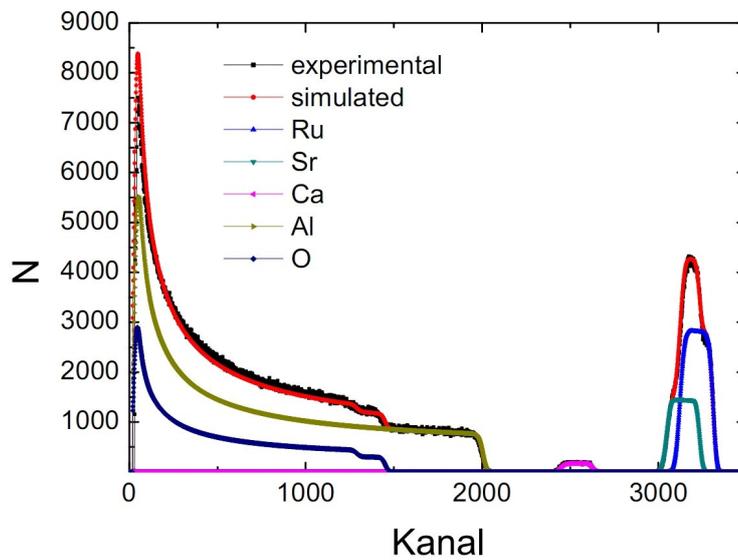


Abb. 3.10.: Anpassung des RBS-Spektrums einer polykristallinen  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{RuO}_3$ -Schicht (nominelle Zusammensetzung) auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat mit SIMNRA. Die Anpassung ergibt eine gemessene Zusammensetzung von  $\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.68}\text{Ru}_{0.99}\text{O}_{3.05}$  bei einer Schichtdicke von 103 nm.

### 3. Experimentelle Methoden

Energien  $E_A$  und  $E_B$  liegen, entsprechen  $^4\text{He}^+$ -Ionen, die direkt an der Oberfläche der Probe rückgestreut werden. Diese Energien sind gemäß Gleichung 3.2 charakteristisch für die Massenzahl des jeweiligen Atomkerns. Daher erscheinen verschiedene Isotope bei verschiedenen charakteristischen Energien im Spektrum.  $^4\text{He}^+$ -Ionen die tiefer in die Probe eindringen, verlieren nach Gleichung 3.4 zunehmend Energie. Teilchen, die an der Rückseite der Schicht gestreut werden, und somit die meiste Energie durch Wechselwirkung mit den Hüllenelektronen verloren haben, entsprechen den linken Kanten der Elementplateaus. Die Breite der Plateaus liefert durch Integration von Gleichung 3.4 die Materialmenge der Schicht. In erster Näherung ist die Schichtdicke proportional zur Breite der Plateaus. Die Plateauhöhen sind einerseits proportional zu den entsprechenden differentiellen Wirkungsquerschnitten (Gleichung 3.3) andererseits auch zur Häufigkeit des entsprechenden Elements in der Probe. Damit lässt sich die chemische Zusammensetzung ermitteln. Insbesondere für die relative Häufigkeit zweier Elemente  $A$  und  $B$  ergibt sich, mit jeweils der Häufigkeit der Elemente  $N$ , der Plateauhöhe  $h$  und der Kernladungszahl  $Z$ :

$$\frac{N_A}{N_B} \propto \frac{h_A Z_B^2}{h_B Z_A^2} . \quad (3.5)$$

Zur genauen Auswertung werden die Spektren mittels SIMNRA simuliert und angepasst [50]. Eine solche Anpassung ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Die Abbildung zeigt das Spektrum einer Schicht der nominellen Zusammensetzung  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{RuO}_3$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat. Das Substrat ist so dick, dass alle  $^4\text{He}^+$ -Ionen gestreut werden, bevor sie die Rückseite erreichen. Daher ist beim Substrat keine Kante bei niedrigen Energien im Spektrum sichtbar. Als Substrate sind für RBS besonders Kristalle aus leichten Elementen geeignet. Substrate, die schwerere Elemente beinhalten als die Schicht, erzeugen einen hohen Untergrund unter dem Spektrum der Schicht, der die quantitative Auswertung ungenau macht. Die Anpassung in Abbildung 3.10 ergibt eine Zusammensetzung von  $\text{Ca}_{0.28}\text{Sr}_{0.68}\text{Ru}_{0.99}\text{O}_{3.05}$ . Der experimentelle Fehler bei dieser Methode liegt bei etwa 5%.

Mit RBS kann nicht direkt auf die Schichtdicke, sondern nur auf die Zahl der Atome pro Flächeneinheit geschlossen werden. Das Spektrum einer porösen Schicht unterscheidet sich per se nicht vom Spektrum einer Probe, bei der die gleiche Menge Material dicht gepackt liegt. Für die Messung in Abbildung 3.10 ergeben sich  $8.59 \cdot 10^{17}$  Atome pro  $\text{cm}^2$ . Unter der Annahme der röntgenographischen Dichte entspricht dies, bei vier Formeleinheiten pro Einheitszelle, einer Schichtdicke von 103 nm.

### 3.4. Charakterisierung magnetischer Eigenschaften

Zur Messung der magnetischen Eigenschaften wird ein SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS XL) benutzt. Dabei wird die Probe an einem Probenstab mittels eines Servomotors längs durch eine Pickup Spule bewegt. Diese Spule ist in einer (- + + -) Konfiguration gewickelt, so dass beim Durchfahren einer magnetisierbaren Probe durch die Spule ein induziertes Spannungssignal analog Abbildung 3.11 entsteht. Das eigentliche SQUID (*superconducting quantum interference device*) dient zur Verstärkung des induzierten Spannungssignals. Durch Anpassung an das theoretische Signal eines magnetischen Dipols kann aus dieser Kurve das magnetische Moment der Probe bestimmt werden. Die Spulenkonfiguration sorgt insbesondere dafür, dass störende externe elektromagnetische Felder, die an allen Wicklungen gleich auftreten, dort jeweils gegenpolige Spannungen induzieren und im Messsignal verschwinden. Insbesondere die Drift des supraleitenden Magneten nach einem Wechsel des Magnetfeldes kann so bis auf 0.1% ausgelöscht werden.

Eine supraleitende NiTi-Spule liefert ein äußeres Feld von bis zu  $\mu_0 H = 7$  T im Probenraum, mit dem die Probe magnetisiert werden kann. Der Magnet befindet sich in einem Bad aus flüssigem Helium. Dieses wird auch zur Regulierung der Proben temperatur eingesetzt. Oberhalb der Siedetemperatur von flüssigem Helium wird der Probenraum durch einen Strom kalten Heliumgases gekühlt, der aus dem

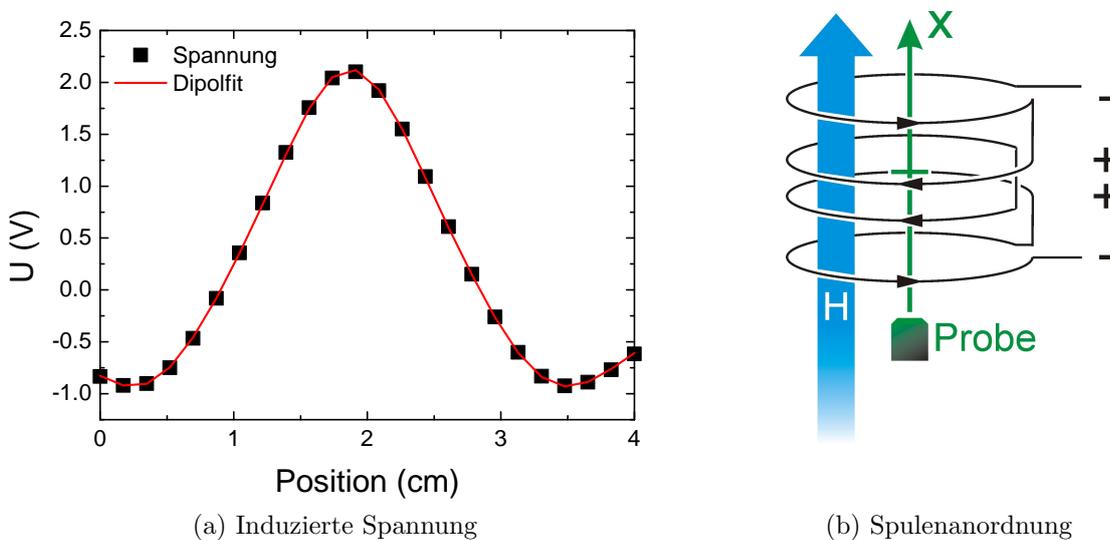


Abb. 3.11.: Bei Bewegung durch die Spulenordnung induziertes und verstärktes Spannungssignal einer paramagnetischen Palladium Eichprobe. Das gemessenen Moment beträgt  $m = 1.47 \cdot 10^{-2}$  emu bei einem äußeren Feld von  $\mu_0 H = 1$  T und einer Proben temperatur von  $T = 298$  K.

### 3. Experimentelle Methoden

Bad verdampft, und durch einen resistiven Heizer auf die gewünschte Temperatur erwärmt wird. Es können aber auch Temperaturen unterhalb von 4.2 K erreicht werden. Dazu wird flüssiges He in den Probenraum gesaugt und die Verdampfungswärme des He bei Anlegen eines Unterdrucks für die Kühlung genutzt. Damit lassen sich Temperaturen bis 1.9 K erreichen. Als Glied im Regelkreis existiert zusätzlich ein resistiver Probenraumheizer, um die Temperaturkontrolle zu beschleunigen.

Zur Bestimmung der Curie-Temperatur  $T_C$ , des spontanen magnetischen Moments unterhalb von  $T_C$  und der Parameter des Curie-Weiss-Verhaltens oberhalb von  $T_C$  werden Messungen der Magnetisierung  $M(T)$  bei Abkühlung in einem kleinen äußeren Feld (in dieser Arbeit üblicherweise  $\mu_0 H = 20$  mT) durchgeführt. Das Ergebnis einer solchen Messung ist zusammen mit den daraus ableitbaren Größen in Abbildung 3.12 dargestellt. Die spontane Magnetisierung ergibt sich näherungsweise aus dem Wert von  $M(T_{min})$ , in dieser Arbeit üblicherweise  $M(5$  K). Die Curie-Temperatur wird aus dem Minimum von  $\partial M/\partial T$ , also dem Wendepunkt von  $M(T)$ , bestimmt.

$$\chi = \underbrace{\frac{C}{T - \Theta}}_{\chi_{CW}} + \chi_0, \quad C = \mu_0 \frac{N \mu_{eff}^2}{V 3k_B} \quad (3.6)$$

Die Suszeptibilität eines Ferromagneten oberhalb von  $T_C$  wird näherungsweise durch das Curie-Weiss-Verhalten (Gleichung 3.6) beschrieben. Der Term  $\chi_0$  berücksichtigt temperaturunabhängige Beiträge zur Suszeptibilität wie zum Beispiel den Pauli-Paramagnetismus. Der Term  $\chi_{CW}$  bildet das Curie-Weiss-Gesetz, mit der Curie-Konstanten  $C$  und der Weiss-Temperatur  $\Theta$ , ab. Die Curie-Konstante  $C$  ist dabei proportional zum effektiven Moment  $\mu_{eff} = g_j \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ . In  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  ist der Gesamtdrehimpuls  $J$ , wegen des gequenchten Bahnmoments, nahezu identisch mit dem Spinmoment  $S$ . Durch eine Anpassung von Gleichung 3.6 an  $M(T)/H$  oberhalb von  $T_C$  lassen sich die Konstanten  $\chi_0$ ,  $C$  und  $\Theta$  bestimmen.

Proben, die eine Griffiths-Phase ausbilden, zeigen in einem ausgedehnten Bereich oberhalb von  $T_C$  Abweichungen vom Curie-Weiss-Verhalten (vergleiche Abschnitt 2.3.2). Um diese Bereiche zu identifizieren, ist es sinnvoll,  $(-\partial\chi/\partial T)^{-1/2}$  über  $T$  aufzutragen. Die Ableitung bei einer Temperatur  $T_j$  wird durch den Mittelwert der Steigungen zu den beiden benachbarten Datenpunkten bei  $T_{j-1}$  und  $T_{j+1}$  erzeugt. Durch die Ableitung geht die Konstante  $\chi_0$  verloren:

$$\frac{\partial\chi}{\partial T} = -C(T - \Theta)^{-2} \quad \Rightarrow \quad \left(-\frac{\partial\chi}{\partial T}\right)^{-1/2} = C^{-1/2}(T - \Theta). \quad (3.7)$$

Durch die Auftragung der inversen Quadratwurzel wird ein lineares Verhalten im Gültigkeitsbereich des Curie-Weiss-Gesetzes erzeugt, ohne dass zuvor ein Parameter

### 3.4. Charakterisierung magnetischer Eigenschaften

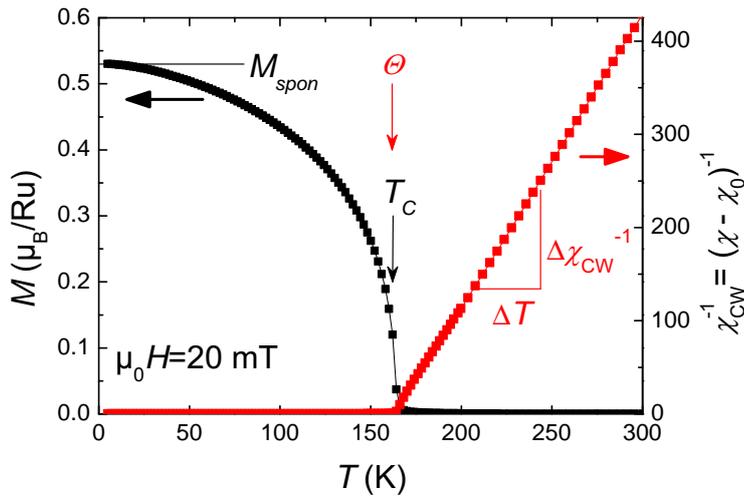


Abb. 3.12.: Messung von  $M(T)$  eines Ferromagneten (SrRuO<sub>3</sub>-Volumenprobe) und abgeleitete Größen: die spontane Magnetisierung  $M_{spon}$  wird bei  $M(T_{min})$  abgelesen.  $T_C$  ergibt sich aus dem Minimum von  $\partial M/\partial T$  (Datenpunkte nicht eingetragen). Die Curie-Konstante  $C$  ergibt sich aus der Steigung, die Weiss-Temperatur  $\Theta$  aus dem Nullpunkt der inversen Curie-Weiss-Suszeptibilität  $\chi_{CW}^{-1}$ .

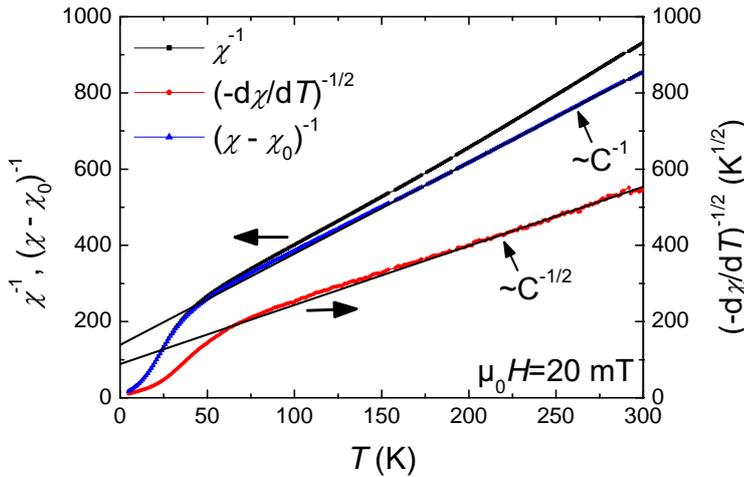


Abb. 3.13.: Vergleich der Auftragung von  $\chi^{-1}$ ,  $(\chi - \chi_0)^{-1}$  und  $(-\partial\chi/\partial T)^{-1/2}$  einer polykristallinen Sr<sub>30</sub>Ca<sub>70</sub>RuO<sub>3</sub>-Volumenprobe. In den Bereichen, in denen  $(-\partial\chi/\partial T)^{-1/2}$  von einer Geraden abweicht, tritt eindeutig kein Curie-Weiss-Verhalten auf. Der Temperaturbereich, in dem  $(-\partial\chi/\partial T)^{-1/2}$  linear ist, wird für eine Anpassung von Gleichung 3.6 an  $\chi$  benutzt.

### 3. Experimentelle Methoden

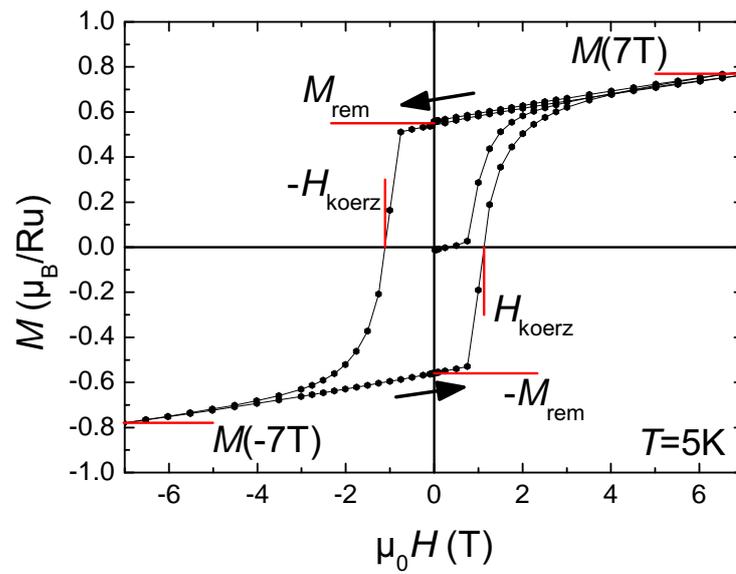


Abb. 3.14.: Bestimmung des genäherten Sättigungsmoments  $M(H_{max})$ , des remanenten Moments  $M_{rem}$  und der Koerzitivfeldstärke  $H_{koerz}$  der magnetischen Hysteresis einer polykristallinen  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{RuO}_3$ -Volumenprobe. Die Richtung der Änderung des äußeren Felds  $H$  ist durch Pfeile markiert.

### 3.4. Charakterisierung magnetischer Eigenschaften

aus einer Anpassung benutzt werden muss, deren Grenzen nicht zweifelsfrei feststehen. Die Konstanten  $C$  und  $\Theta$  ergeben sich direkt aus Steigung und Nullpunkt einer angepassten Geraden im linearen Bereich von  $(-\partial\chi/\partial T)^{-1/2}$ . Dies ist der gültige Temperaturbereich des Curie-Weiss-Gesetzes, der auch für die Anpassung von Gleichung 3.6 an  $\chi$  benutzt werden kann. Entsprechend ergeben sich aus Anpassung von Gleichung 3.6 und Gleichung 3.7 nahezu identische Werte für  $C$  und  $\Theta$ . In Abbildung 3.13 sind die entsprechenden Auftragungen einer polykristallinen  $\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{RuO}_3$ -Volumenprobe dargestellt.

Zur Bestimmung des Sättigungsmoments, des remanenten Moments und der Koerzitivfeldstärke werden Hysteresekurven  $M(H)$  aufgenommen. Die Bestimmung dieser Parameter aus der Hysterese ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Die Koerzitivfeldstärke ist das äußere Feld  $H_{koerz}$ , bei dem das magnetische Moment nach Aufmagnetisierung der Probe und anschließendem Vorzeichenwechsel des äußeren Feldes ebenfalls einen Vorzeichenwechsel hat. Das remanente magnetische Moment  $M_{rem}$  ist das Moment, das die Probe nach dem aufmagnetisieren der Probe beim Nulldurchgang des äußeren Feldes hat. Für ausreichend hohe Felder läuft das magnetische Moment der Probe gegen einen konstanten Wert, das Sättigungsmoment. Itinerante Ferromagnete haben die Eigenschaft, erst bei sehr hohen Feldern in Sättigung zu gehen. In dieser Arbeit wird daher als Näherung für das Sättigungsmoment der Wert von  $M(H)$  beim höchsten gemessenen Feld angegeben.

#### 3.4.1. Kritisches Verhalten von polykristallinen Proben

Zur Untersuchung des kritischen Verhaltens der polykristallinen  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  Proben wird eine Reihe von magnetischen Isothermen  $M(H)$  bei verschiedenen Temperaturen  $T_I$  rund um  $T_C$  aufgenommen. Die Isothermen sind Neukurven, daher wird die Probe zuerst auf 300 K aufgewärmt, dann bei  $H \approx 0$  auf die jeweilige Temperatur  $T_I$  abgekühlt und bei konstanter Temperatur und monotoner Erhöhung des äußeren Feldes  $M(H, T_I = \text{konst.})$  gemessen. Aus diesen Daten kann nun auf die kritischen Exponenten  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  geschlossen werden. Diese Exponenten beschreiben das Verhalten der Magnetisierung  $M(H, T)$  am Phasenübergang auf den verschiedenen Wegen durch das Phasendiagramm, die in Tabelle 2.1 beschrieben sind.

##### Die kritischen Exponenten $\beta$ und $\gamma$

Zur Bestimmung der kritischen Exponenten  $\beta$  und  $\gamma$  wird die Arrott-Noakes-Zustandsgleichung 3.8 ausgenutzt. Diese ergibt sich aus Gleichung 2.10 wenn die Funktion  $F_2(x)$  ( $x = \tau|M|^{-1/\beta}$ ) durch  $(1+x)^\gamma$  angenähert wird [51]. Diese Näherung ist in erster Ordnung von  $x$  korrekt. Die Werte  $M_1$  und  $T_1$  sind dabei beliebige Konstanten.

### 3. Experimentelle Methoden

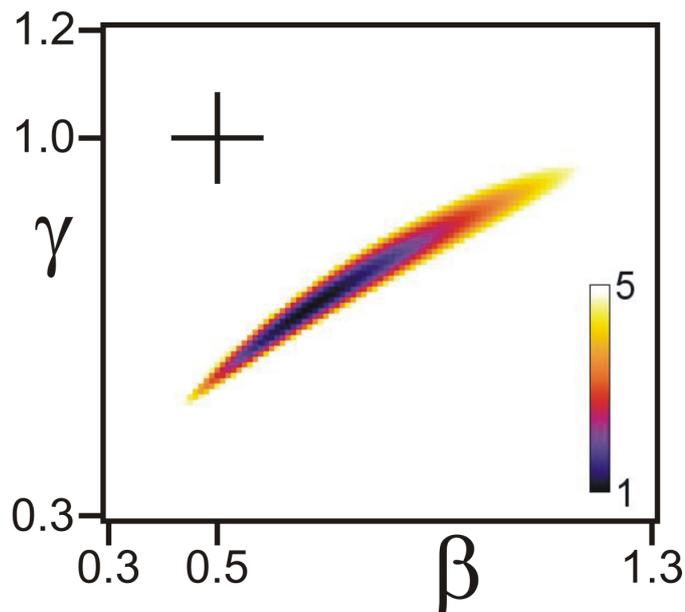


Abb. 3.15.: Auf das Minimum normierte  $\sum_i (1 - R_i^2)$  für einen modifizierten Arrott-Plot von  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{RuO}_3$ .

$$\left(\frac{H}{M}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = \frac{T - T_C}{T_1} + \left(\frac{M}{M_1}\right)^{\frac{1}{\beta}} \quad (3.8)$$

Die Bestimmung der Exponenten wird mittels modifizierter Arrott-Plots durchgeführt. Es wird  $M^{1/\beta}$  über  $(H/M)^{1/\gamma}$  für verschiedene  $\beta$  und  $\gamma$  aufgetragen. Für die korrekten Exponenten  $\beta$  und  $\gamma$  ergeben sich nach Gleichung 3.8 in dieser Auftragung aus den Isothermen Geraden, wobei die Ursprungsgerade derjenigen Isothermen entspricht, die bei  $T = T_C$  gemessen wurde.

Allerdings ergeben sich für den Bereich kleiner Felder insbesondere in inhomogenen Ferromagneten in dieser Auftragung keine Geraden. Aus diesem Grund muss der Bereich kleiner äußerer Felder von der folgenden Anpassung ausgeschlossen werden. Zudem ist Gleichung 3.8 nur in erster Näherung gültig. Da höhere Ordnungen in  $x$  nicht korrekt wiedergegeben werden, ist bei hohen Feldern Vorsicht geboten.

Zuerst wird ein Startwert für  $T_C$  aus dem Wendepunkt der entsprechenden  $M(T)$ -Kurve bei Abkühlung im Feld geschätzt. Dann werden Isothermen in einem Temperaturfenster von  $\approx 5\%$  rund um das geschätzte  $T_C$  ausgewählt. Zur weiteren Auswertung wird ein MATLAB-Programm verwendet. Dieses variiert  $\beta$  und  $\gamma$  in einem gewählten Bereich in festen Schritten, wobei die minimale verwendete Schrittweite 0.001 beträgt. Danach passt es für jedes Paar  $\beta$  und  $\gamma$  Geraden an die Isothermen im modifizierten Arrott-Plot an und ermittelt deren Bestimmtheitsmaße  $R_i^2$ . Die Summe  $\sum_i (1 - R_i^2)$  wird für jedes Paar  $\beta$  und  $\gamma$  ausgegeben. Das Minimum

### 3.4. Charakterisierung magnetischer Eigenschaften

dieser Summe wird als Kriterium für das beste Paar  $(\beta, \gamma)$  ausgegeben.

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3.15  $\sum_i (1 - R_i^2)$  für einen Wertebereich von  $\beta$  und  $\gamma$  dargestellt. Die Farbskala ist so normiert, dass Werte zwischen dem Minimum und dem fünffachen des Minimums sichtbar sind. Das Kreuz markiert hier die Werte der kritischen Exponenten, die nach der Molekularfeldnäherung zu erwarten wären. Es ist offensichtlich, dass die Unsicherheit bei der Bestimmung der kritischen Exponenten bei gleichsinniger Veränderung von  $\beta$  und  $\gamma$  beträchtlich größer ist als im umgekehrten Fall. Dieser Trend tritt bei allen betrachteten Arrott-Plots auf. Er scheint intrinsisch für diese Art der Auftragung zu sein, da er auch auftritt, wenn künstliche Daten in die Auswertung eingespeist werden, die aus einer impliziten Lösung  $M(H, T)$  von Gleichung 3.8 stammen.

Die Fehlerbalken der Exponenten  $\beta$  und  $\gamma$  werden abgeschätzt, indem die Auswertung jeweils ohne die Isotherme mit dem größten Abstand zu  $T_C$  wiederholt wird. Aus den leicht verschiedenen Werten der Exponenten wird dann die Standardabweichung gebildet. Die Fehlerbalken für  $\delta$  ergeben sich aus der Standardabweichung der Exponenten, die sich aus den Isothermen mit der besten Anpassung, sowie den beiden Nachbarisothermen mit jeweils  $T < T_C$  und  $T > T_C$  ergeben.

Die Geraden, auf die die Kurven  $M(H)$  durch den Arrott-Plot abgebildet werden, ermöglichen eine Interpolation der Messwerte zu  $H = 0$ . Dadurch erhält man  $M(T, H = 0)$  bei  $T_I < T_C$  und  $\chi(T, H = 0)$  für  $T_I > T_C$ . Diese beiden Größen verhalten sich im kritischen Bereich analog den Gleichungen in Tabelle 2.1, mit den kritischen Exponenten  $\beta$  und  $\gamma$ .

#### Der kritische Exponent $\delta$

Für eine Isotherme, die bei der Curie-Temperatur aufgenommen wird gilt  $M(H) \propto H^{1/\delta}$ . Die Isothermen können also direkt an die Funktion  $M(H) = a H^{1/b}$  mit den freien Parametern  $a$  und  $b$  angepasst werden. Diejenige Isotherme, die bei der Temperatur am nächsten bei  $T_C$  aufgenommen wurde, erhält bei der Anpassung das geringste Fehlerquadrat. Der Parameter  $b$  dieser Anpassung entspricht näherungsweise (da nicht exakt  $\tau_I = 0$  gilt) dem kritischen Exponenten  $\delta$ . Dabei ist zu beachten, dass die Isothermen für kleine Felder vom erwarteten Potenzgesetz abweichen. Deshalb wird die Anpassung nur im Bereich hoher Felder ausgeführt. Dazu wird mittels eines MATLAB-Programms die untere Grenze für die berücksichtigten äußeren Felder schrittweise erhöht, und jede Isotherme einzeln angepasst. Sobald die untere Grenze weit genug erhöht wird, ergibt sich eindeutig eine Isotherme, die auch bei weiterer Erhöhung der unteren Grenze das geringste Fehlerquadrat erhält. Aus dieser Isotherme kann dann auf  $\delta$  und  $T_C$  geschlossen werden.

### 3. Experimentelle Methoden

#### **Skalierungsauftragung**

In die Skalierungsauftragung fließen die selben Daten der Isothermen, die auch für die Arrott-Plots benutzt werden, ein. Dazu wird die reduzierte Magnetisierung  $M/|T - T_C|^\beta$  über dem reduzierten äußeren Feld  $H/|T - T_C|^{\beta\delta}$  in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Bei korrekter Wahl der Parameter fallen die Daten entsprechend Gleichung 2.9 oberhalb und unterhalb von  $T_C$  auf je eine gemeinsame Kurve. Die Skalierungsauftragung wird hier nicht zur Anpassung der Parameter benutzt. Es werden lediglich die aus dem Arrott-Plot erhaltenen Parameter verifiziert.

# 4. Ergebnisse und Diskussion

## 4.1. Strukturelle Eigenschaften

### 4.1.1. Polykristalline Proben

Stücke der polykristallinen  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Proben werden für jede der hergestellten Calcium-Konzentrationen ( $x = 0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 1$ ) zermahlen und bei Raumtemperatur per Röntgendiffraktion untersucht. Die Gitterparameter der  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Volumenproben ergeben sich unter Annahme der Raumgruppe Pbnm (Nr. 62) und der Einheitszelle durch eine Strukturverfeinerung. Die pseudokubischen Gitterparameter sowie die dritte Wurzel des Einheitszellenvolumens sind in Abbildung 4.1 über dem Calcium-Gehalt  $x$  aufgetragen. Die Werte stimmen mit den Literaturdaten gut überein [25][23]. Mit zunehmendem  $x$  nehmen  $b$  und  $c$  monoton ab, während  $a$  nur bis  $x \approx 0.5$  abnimmt und für  $x > 0.5$  nahezu konstant bleibt. Das führt zu einer zunehmenden  $a - b$  und  $b - c$  Aufspaltung mit zunehmender Calcium-Konzentration. Die Ursache ist der, im Vergleich zu  $\text{Sr}^{2+}$ , kleinere Ionenradius des  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions. Die Aufspaltung führt zu einer etwas stärker verzerrten und daher weniger idealen Perowskitstruktur. Die Diffraktogramme (außer in geringem Maß für  $x=0.8$ ) zeigen keine Peaks, die nicht der Phase  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  zuzuordnen sind. Damit ist der kristalline Fremdphasenanteil dieser polykristallinen Volumenproben  $\lesssim 5\%$ .

Um die chemische Zusammensetzung anhand der Röntgendaten zu verifizieren, wird am Diffraktogramm der  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{RuO}_3$ -Volumenprobe exemplarisch eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. In Abbildung 4.2 ist das Diffraktogramm, sowie die Rietveld-Verfeinerung dargestellt. Als Gitterparameter ergeben sich  $a=5.52855(22)$ ,  $b=5.53026(19)$  und  $c=7.81856(37)$ , in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorherigen Gitterverfeinerung. Als Maß für die Güte der Rietveld-Verfeinerung ergibt sich ein Wert von  $R_{wp} = 9.75$ . In die Berechnung von  $R_{wp}$  fließen dabei nur Messpunkte in Regionen des Diffraktogramms ein, in denen Beiträge der Beugung zu erwarten sind. Der Wert von  $R_{wp}$  zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Verfeinerung und Messdaten an. Die sich ergebenden Atompositionen und die Besetzung finden sich in Tabelle 4.1. Die Besetzung der Calcium, Strontium und Ruthenium Plätze entspricht im Rahmen des zu erwartenden Fehlers von  $\lesssim 5\%$  der nominellen Zusammensetzung. Über die

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

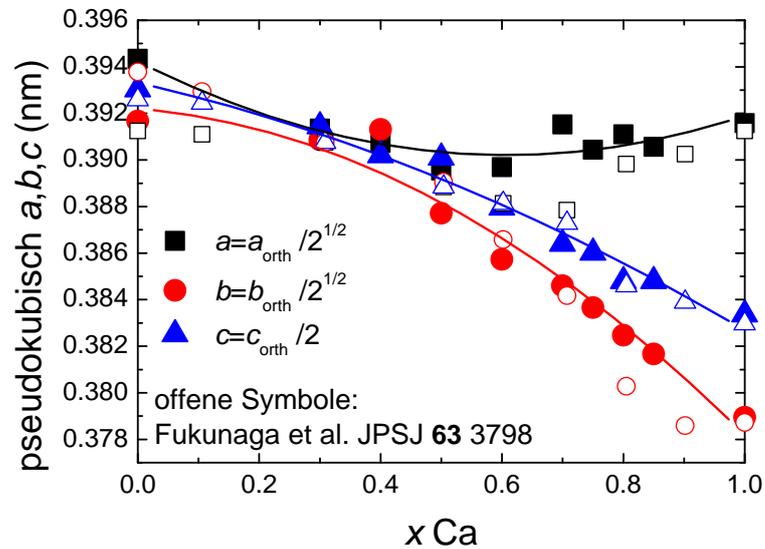


Abb. 4.1.: Pseudokubische Gitterparameter der polykristallinen Proben über dem Calcium-Gehalt.

Tab. 4.1.: Atompositionen und Besetzung in der orthorhombischen Elementarzelle von  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{RuO}_3$  nach Rietveld-Verfeinerung. Die Raumgruppe ist Pbnm (Nr.62).

Name	x	y	z	Bes.	Mult.
Sr	-0.00226( 76)	0.02614( 15)	0.25000( 0)	0.326(1)	4
Ca	-0.00226( 76)	0.02614( 15)	0.25000( 0)	0.174(1)	4
Ru	0.50000( 0)	0.00000( 0)	0.00000( 0)	0.500(0)	4
O1	0.09035(177)	0.49142(102)	0.25000( 0)	0.500(0)	4
O2	0.71569(186)	0.28623(179)	0.02336(90)	1.000(0)	8

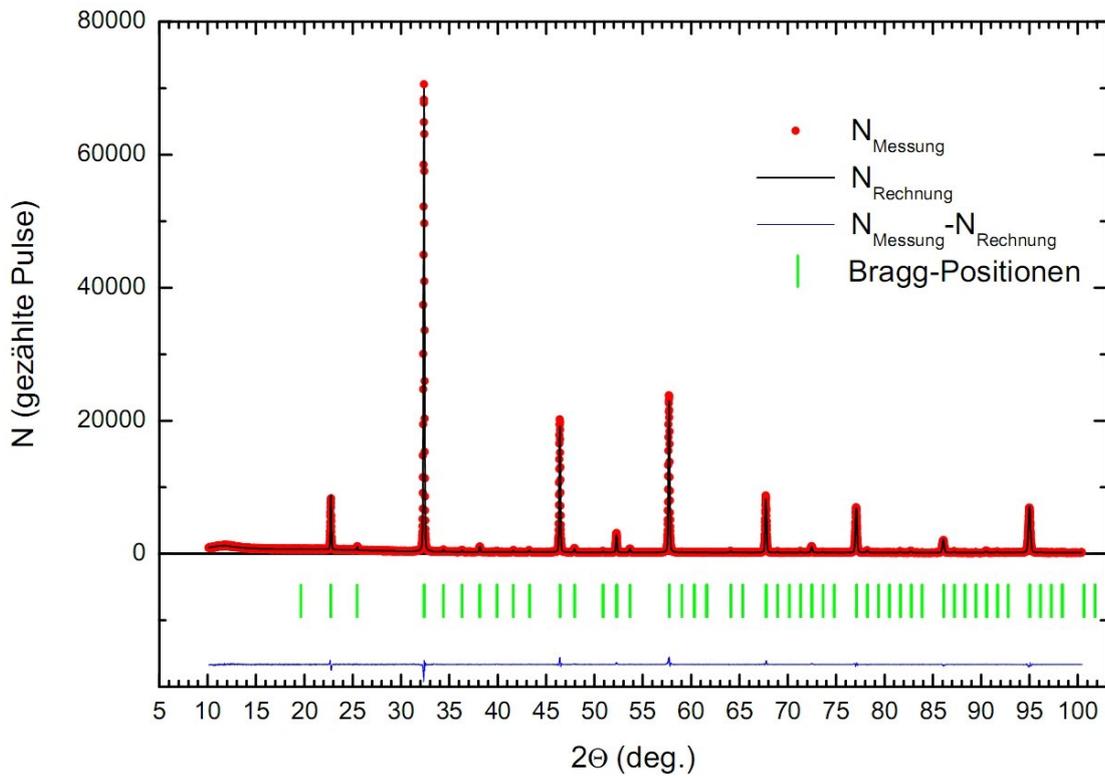


Abb. 4.2.: Rietveld-Verfeinerung der Pulverdiffraktionsdaten einer polykristallinen  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{RuO}_3$ -Probe. Im Schaubild ist die gemessene und die berechnete Beugungsintensität, sowie die Differenz zwischen beiden dargestellt. Zusätzlich sind die erwarteten Positionen der Bragg-Reflexe abgebildet. Als Maß für die Güte der Verfeinerung ergibt sich  $R_{wp} = 9.75$ .

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Besetzung der Sauerstoffplätze lässt sich mit dieser Methode, aufgrund des geringen Wirkungsquerschnitts für Sauerstoff bei Röntgenstreuung, keine Aussage machen.

### 4.1.2. Epitaktische Schichten

Die Schichten werden mit einem Zweikreis-Diffraktometer untersucht. Dadurch erhält man den Gitterparameter senkrecht zur Oberfläche  $c$ , und die Halbwertsbreite der Rocking-Kurve  $\Delta\omega$  als Maß der Mosaizität. Die Halbwertsbreite der Rocking-Kurven liegt dabei typischerweise bei  $\Delta\omega \leq 0.2^\circ$ . Eine typische  $\Theta/2\Theta$ -Messung der (00l)-Schichtreflexe ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die sichtbaren Laue-Oszillationen zeigen die geringe Rauigkeit der Schicht. Andere Reflexe, die auf das Vorhandensein anderer Orientierungen der Filmkristallite hindeuten, werden nicht beobachtet. Die resultierenden Gitterparameter  $c$  für Schichten auf SrTiO<sub>3</sub> (001) und LSAT (001) sind in Abbildung 4.4 über dem Calcium-Gehalt aufgetragen. Sie sind für Schichten auf LSAT (001) stets größer, als für die Schichten gleichen Calcium-Gehalts auf SrTiO<sub>3</sub> (001). Da der Gitterparameter von LSAT kleiner ist als der von SrTiO<sub>3</sub>, sind die Schichten auf LSAT relativ zu denen auf SrTiO<sub>3</sub> in der Ebene stets stärker komprimiert bzw. weniger stark gedehnt (siehe Abbildung 2.9). Das elastische Verhalten von Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub> sorgt für den größeren Gitterparameter senkrecht zur Oberfläche. Für das Poisson-Verhältnis von SrRuO<sub>3</sub>-Schichten auf SrTiO<sub>3</sub>- und LSAT-Substrat ergibt sich nach Gleichung 2.17, bei Annahme der orthorhombischen  $b$  Achse senkrecht zur Ebene, ein Wert von  $\nu = 0.35$ , der dem Wert von BaRuO<sub>3</sub> entspricht [41]. Für höhere  $x$  ergeben sich teilweise keine sinnvollen Werte für  $\nu$  mehr. Möglicherweise treten aufgrund der stärkeren orthorhombischen Aufspaltung nicht-vernachlässigbare Scherkräfte auf, die eine Beschreibung nach Gleichung 2.17 verhindern. Für  $x = 1$  ist der Unterschied der Gitterparameter der Schichten auf LSAT und SrTiO<sub>3</sub> deutlich kleiner als für Proben mit anderem Calcium-Gehalt. Eine mögliche Erklärung ist eine Relaxation der Schicht auf SrTiO<sub>3</sub>. Bei Nachlassen der Dehnung in der Ebene der Substratoberfläche vergrößert sich der Gitterparameter senkrecht zur Oberfläche. Eine andere mögliche Erklärung ist eine unterschiedliche Anordnung der Kristallachsen auf dem Substrat. Da die orthorhombische Aufspaltung in CaRuO<sub>3</sub> groß ist, kann die unterschiedliche Gitterfehlانpassung auf LSAT- und SrTiO<sub>3</sub>-Substraten zu verschiedenen bevorzugten Wachstumsrichtungen führen.

Zur Untersuchung der Gitterparameter in der Ebene ( $a, b$ ), sowie der Relaxation der Verspannung werden reziproke Gitterkarten (*reciprocal space mapping* - (RSM)) aufgenommen. Hierzu werden Messungen an asymmetrischen Reflexen in der ( $a, c$ )- und ( $b, c$ ) Ebene durchgeführt. Eine RSM-Messung einer SrRuO<sub>3</sub>-Schicht auf LSAT (001) ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Sie zeigt die (103)-Reflexe von Schicht und Substrat. Der Azimut dieser Messung liegt entlang der [100]-Richtung, die Intensität ist logarithmisch aufgetragen. Das Intensitätsmaximum sowohl von

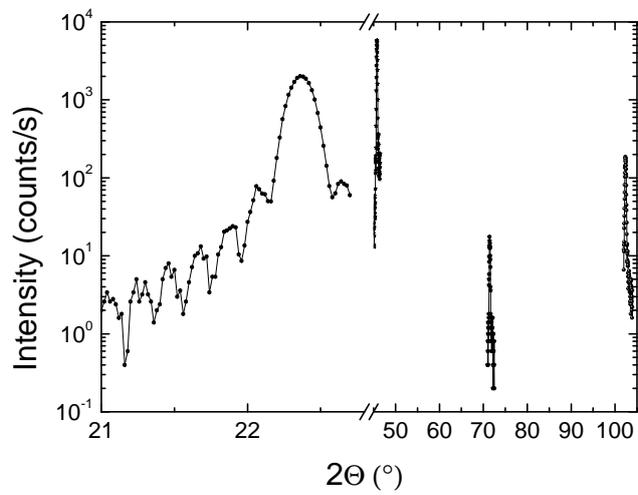


Abb. 4.3.:  $\Theta/2\Theta$ -Messung einer 45 nm dicken epitaktischen  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{RuO}_3$ -Schicht auf LSAT (001).

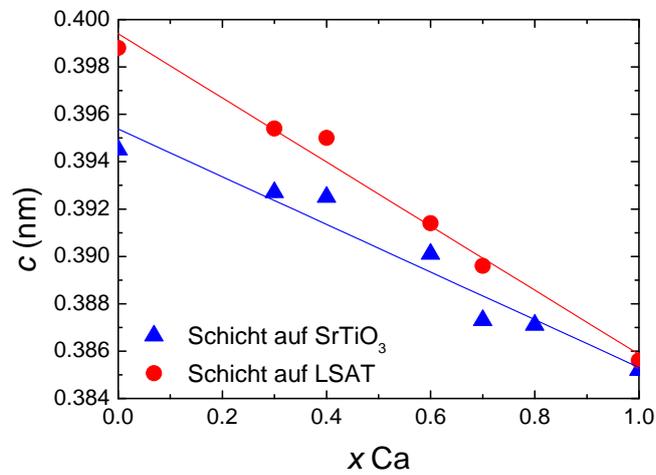


Abb. 4.4.: Gitterparameter  $c$  (senkrecht zur Schichtoberfläche) als Funktion des Ca-Gehalts für Schichten auf  $\text{SrTiO}_3$  und LSAT.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

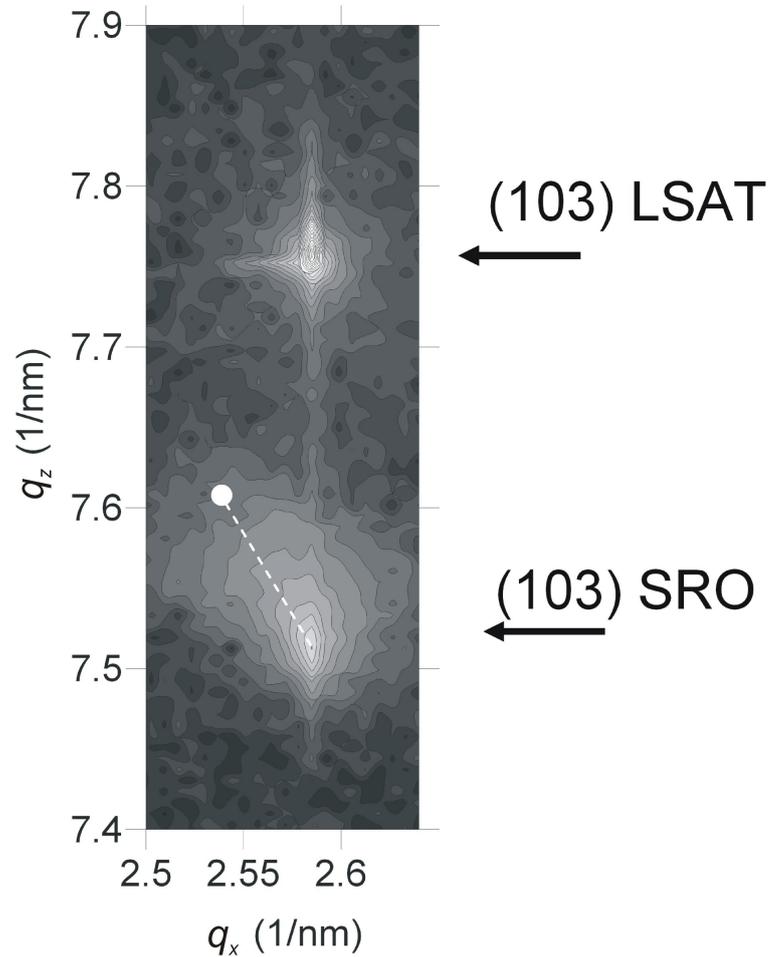


Abb. 4.5.: Reziproke Gitterkarte in der Nähe des (103)-Reflexes von SrRuO<sub>3</sub>-Schicht und LSAT-Substrat. Der Azimut liegt bei dieser Messung entlang [100], die Intensität ist logarithmisch aufgetragen. Die Position im  $q$ -Raum, die sich aus der Messung der unverspannten polykristallinen Volumenprobe ergibt, ist als weißer Punkt eingetragen. Zwischen dieser Position und dem gemessenen Schichtreflex ist die Relaxationslinie als gestrichelte weiße Linie angedeutet.

Schicht- als auch von Substratreflex tritt bei dem selben Wert von  $q_x$  auf. Der Gitterparameter  $a$  der Schicht in der Ebene ist daher identisch mit dem des Substrats. Die Gitterparameter in der Ebene ergeben sich für Schicht und Substrat zu  $3.87 \text{ \AA}$ , dem Literaturwert für LSAT (001). Die Schicht ist also pseudomorph und übernimmt den Gitterparameter des Substrates in der Ebene. Der Wert für den Gitterparameter senkrecht zur Oberfläche ergibt sich zu  $3.98 \text{ \AA}$ , in Übereinstimmung mit dem Wert, der sich aus Messungen mit dem Zweikreis-Diffraktometer ergibt. Die Mosaizität der Schicht (die Verbreiterung entlang  $q_x$ ) ist, analog zur Messung mit dem Zweikreis-Diffraktometer, etwas breiter als die des Substrates. In Abbildung 4.5 ist die erwartete Position der Relaxationslinie als gestrichelte Linie eingetragen. Der weiße Punkt markiert die Position von unverspanntem  $\text{SrRuO}_3$  im  $q$ -Raum bei  $q_x = 2.53 \text{ nm}^{-1}$  und  $q_z = 7.61 \text{ nm}^{-1}$  aus Messungen der polykristallinen Proben. Es gibt allerdings nur wenig Beugungsintensität entlang der Relaxationslinie, was für eine größtenteils vollverspannte Schicht spricht. Messungen am (013)-Reflex ergeben das gleiche Resultat. Also ist die pseudokubische Einheitszelle der Schicht entsprechend der kubischen Einheitszelle des Substrates angeordnet und pseudomorph aufgewachsen. Die Gitterparameter in der Ebene sind identisch und entsprechen denen des Substratkristalls. Ebenso wird bei Schichten mit anderem Calcium-Gehalt stets ein identischer Gitterparameter von Schicht und Substrat beobachtet. Dabei werden nur Schichten mit einer Dicke von  $d \lesssim 50 \text{ nm}$  betrachtet, für höhere Schichtdicken ist eine Relaxation der epitaktischen Verspannung zu erwarten.

Die Struktur der Schichten wird als „pseudotetragonal“ betrachtet und das Volumen der Einheitszelle der Schichten durch  $V_{EZ} = c \cdot a^2$  berechnet. Die dritte Wurzel des resultierenden Einheitszellenvolumens ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Da das  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion (bei gleicher Koordination) kleiner als das  $\text{Sr}^{2+}$ -Ion ist, verkleinert sich die Einheitszelle sowohl von unverspanntem als auch von epitaktisch verspanntem  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  mit zunehmendem  $x$ . Der Gitterparameter der Schichten ist in der Ebene jedoch durch das Substrat festgelegt. Die resultierende elastische Verformung der Einheitszelle führt entsprechend einem Poisson-Verhältnis von  $\nu < 0.5$  zu einer Veränderung des Einheitszellenvolumens relativ zur unverspannten Struktur (vergleiche Abbildung 2.8). Bei einem Calcium-Gehalt von  $x < 0.3$  ( $x < 0.55$ ) ist das Einheitszellenvolumen für Schichten auf  $\text{SrTiO}_3$  (LSAT) reduziert, bei höherem Calcium-Gehalt dagegen vergrößert.

Die tetragonale Verzerrung  $c/a$  ist in Abbildung 4.7 über dem Calcium-Gehalt dargestellt, sie nimmt ungefähr linear mit  $x$  ab. Für  $x \approx 0.5$  (0.9) zeigen die Schichten auf  $\text{SrTiO}_3$  (LSAT) eine kubische Einheitszelle mit  $c/a = 1$ . An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Calcium-Konzentrationen, bei denen jeweils  $c/a=1$  gilt, nicht mit denen zusammenfallen, bei denen das Einheitszellenvolumen der polykristallinen Volumenproben und der Schichten jeweils gleich ist. Da die ursprünglich orthorhombische Struktur der unverspannten  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Einheitszelle der Volumenproben

4. Ergebnisse und Diskussion

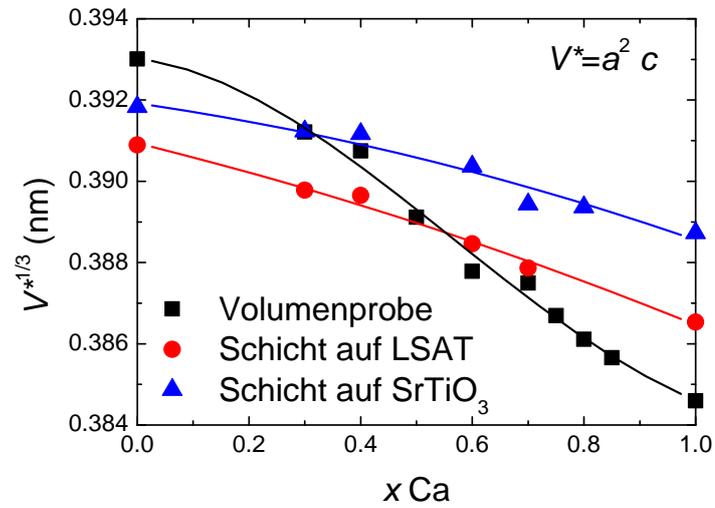


Abb. 4.6.: Einheitszellenvolumen der Schichten auf LSAT und SrTiO<sub>3</sub>, sowie der Polykristalle über dem Calcium-Gehalt.

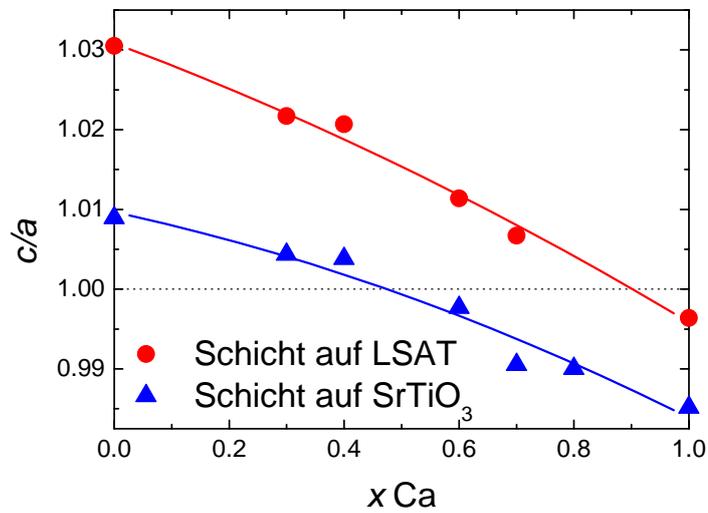


Abb. 4.7.: Tetragonale Verzerrung der Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub>-Schichten auf SrTiO<sub>3</sub>- und LSAT-Substraten als Funktion des Calcium-Gehalts.

durch die elastische Verformung in eine pseudotetragonale umgewandelt wird, haben die verspannten Schichten und die Volumenproben bei gleichem Calcium-Gehalt jeweils unterschiedliche Einheitszellenvolumina oder tetragonale Aufspaltung.

Eine genauere Untersuchung einer SrRuO<sub>3</sub>-Schicht auf LSAT-Substrat wird mittels TEM durchgeführt. Dazu wird ein Querschnitt der Probe parallel zur (100)-Netzebene des LSAT (001)-Substrates präpariert. Eine EDX-Messung entlang [001] ergibt die Konzentration von Strontium- und Ruthenium-Kationen relativ zum Gesamtgehalt an Sr und Ru, die in Abbildung 4.8a dargestellt ist. Die Messung zeigt im Substrat lediglich Strontium, aber kein Ruthenium. Das gemessene Verhältnis der Kationen in der Schicht entspricht, unter Berücksichtigung des Messfehlers, der Stöchiometrie des polykristallinen Targets, nach der Sr und Ru zu gleichen Anteilen vorliegen. In der Schicht zeigt die Messung eine homogene Verteilung von Strontium und Ruthenium über den gesamten gemessenen Bereich der Schicht. Insbesondere sind keine Segregation oder Präzipitate festzustellen. In Abbildung 4.8b ist die Region um die gemessene Linie dargestellt, die sichtbaren Kontraste in der Schicht sind lediglich präparativ bedingt und entsprechen keinem abweichenden Sr/Ru-Verhältnis. Die Dicke der Schicht in diesem Bild entspricht etwa 63 nm. Die HRTEM-Aufnahme entlang der [100]<sub>LSAT</sub>-Zonenachse in Abbildung 4.9 zeigt die glatte Grenzschicht und den abrupten Übergang zwischen LSAT und SrRuO<sub>3</sub>. Das zugehörige SAED-Beugungsbild ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Es ist eine Überstruktur zu erkennen, die in [010]-Richtung (also in der Filmebene) eine Verdopplung der pseudokubischen Einheitszelle anzeigt. Diese verdoppelte pseudokubische Einheitszelle entspricht der langen Achse (der *c*-Achse) der orthorhombischen Einheitszelle. LEED-Experimente an Sr<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>RuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> (siehe Abbildung A.2) und CaRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>-Schichten zeigen eine Verdopplung der Einheitszelle der Oberfläche in beiden Richtungen, die wahrscheinlich auf die Bildung von Zwillingsdomänen zurückzuführen ist [52]. Die Orientierung der Zwillingsdomänen ist in der LEED-Aufnahme in Abbildung 4.11 nachvollziehbar.

Die LSAT- und SrRuO<sub>3</sub>-SAED-Reflexe sind aufgrund unterschiedlicher Gitterparameter senkrecht zur Ebene aufgespalten, das ist in der eingebetteten Vergrößerung in Abbildung 4.10 zu sehen. Der pseudokubische Gitterparameter der Schicht ist in der Ebene identisch mit dem Gitterparameter des Substrates. Der Gitterparameter der Schicht senkrecht zur Oberfläche ist allerdings im Vergleich zum LSAT-Substrat um 2% größer. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktion ist dieser Unterschied geringer. Dies lässt sich jedoch durch den teilweisen Verlust der biaxialen Verspannung bei der Querschnittspräparation der Probe erklären.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

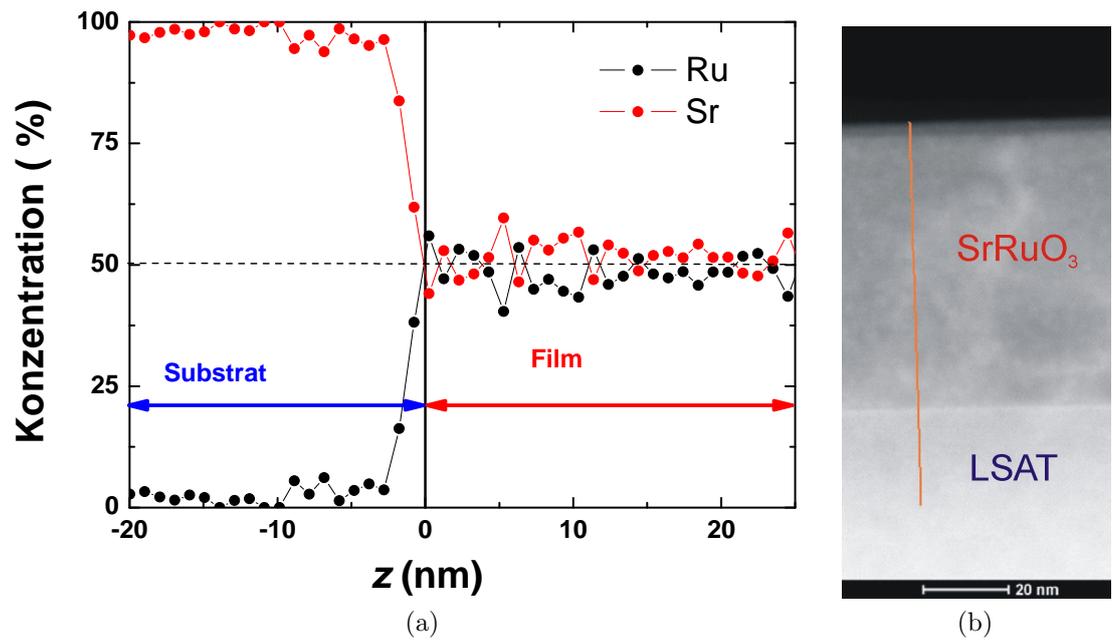


Abb. 4.8.: (a) Konzentration von Ru und Sr, bezogen auf den gesamten Ru- und Sr-Gehalt der Probe, aus EDX-Messung entlang der  $c$ -Achse (b) Abbildung der vermessenen Region, Messung entlang der roten Linie. Die Schichtdicke beträgt etwa 63 nm.

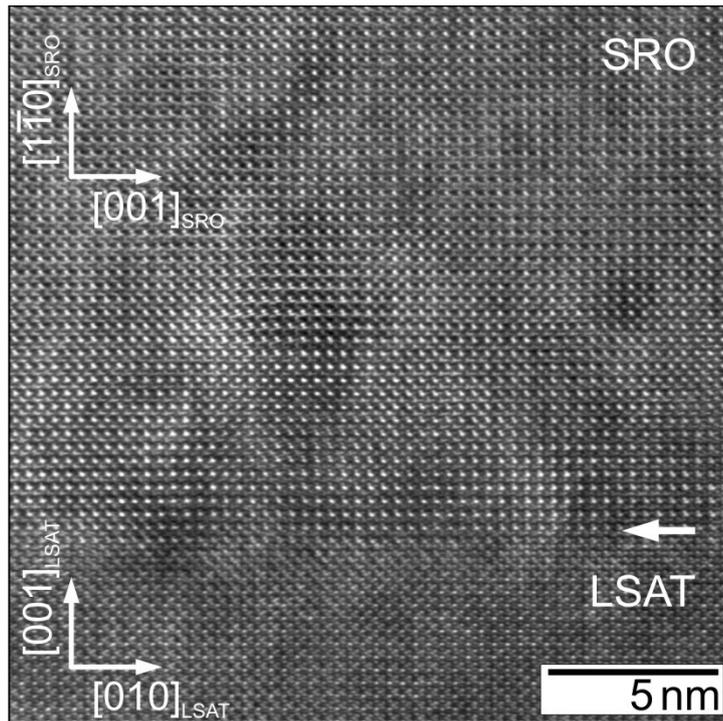


Abb. 4.9.: HRTEM-Abbildung der Grenzfläche zwischen LSAT-Substrat und SrRuO<sub>3</sub>-Schicht, die Achsen der Schicht sind orthorhombisch indiziert.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

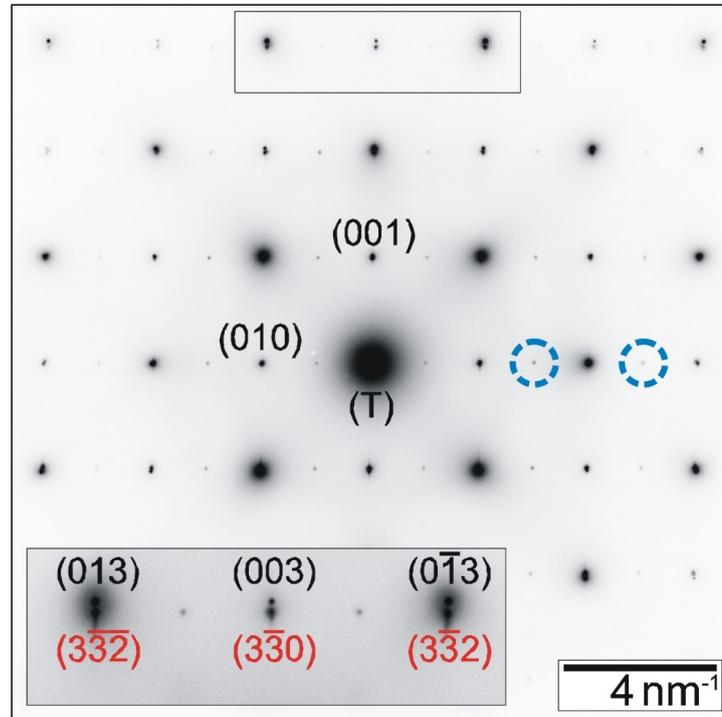


Abb. 4.10.: SAED Beugungsbild der  $\text{SrRuO}_3$ -Schicht auf LSAT-Substrat. Die Wachstumsrichtung liegt entlang  $[001]_{\text{LSAT}}$ , es ist ein Querschnitt parallel zur  $(100)_{\text{LSAT}}$ -Netzebene präpariert. Ausschnitt: vergrößerte Darstellung. Schwarz indiziert: Substrat-Reflexe. Rot Indiziert (orthorhombisch): Schicht-Reflexe. Die Reflexe, die durch blau gestrichelte Kreise hervorgehoben sind, sprechen für einen im Vergleich zur  $[001]$ -Richtung doppelt so großen Gitterparameter in  $[010]$ -Richtung. Dies impliziert, dass die lange Achse der orthorhombischen Struktur,  $c_{\text{orth}}$  parallel zu  $[010]_{\text{LSAT}}$  ist.

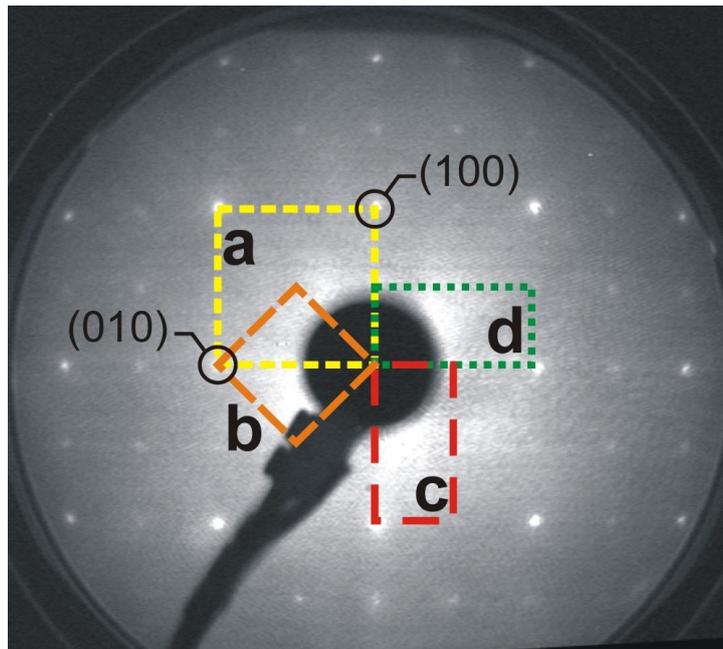


Abb. 4.11.: LEED-Aufnahme einer  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Schicht auf  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat mit Indizierung der Substrat-Reflexe. Verschiedene Brillouin-zonen, die sich durch die Richtung der langen orthorhombischen Achse  $c$  unterscheiden, sind markiert: (a) Substrat, (b) Schicht mit  $c \parallel [001]$ , (c) Schicht mit  $c \parallel [010]$ , (d) Schicht mit  $c \parallel [100]$ . In dieser Schicht treten die Zwillingsdomänen b,c und d auf.

## 4.2. Magnetische Eigenschaften

### 4.2.1. Merkmale der polykristallinen Proben

Die Magnetisierung  $M(T)$  der polykristallinen  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  Volumenproben ist in Abbildung 4.12 für verschiedene  $x$  bei einem äußeren Feld von  $\mu_0 H = 20$  mT im Temperaturbereich zwischen 5 K und 300 K dargestellt. Es ist für Proben mit  $x \leq 0.6$  eine spontane Magnetisierung unterhalb der jeweiligen Curie-Temperatur  $T_C(x)$  festzustellen. Sowohl  $T_C$ , als auch die spontane Magnetisierung der Proben  $M_{\text{spont}}$  reduziert sich monoton mit zunehmendem Calcium-Gehalt  $x$ . Bei Bestimmung von  $T_C$  aus dem Wendepunkt von  $M(T)$  ergibt sich der Verlauf von  $T_C(x)$ , der in Abbildung 4.14 (a) dargestellt ist.

Zur Dokumentation des Curie-Weiss-Verhaltens ist  $(-\partial\chi/\partial T)^{-1/2}$  sowie  $(\chi - \chi_0)^{-1}(T)$  der polykristallinen  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  Proben für  $0 \leq x \leq 1$  in Abbildung 4.13 dargestellt. Alle Proben zeigen für ausreichend hohe Temperaturen einen linearen Verlauf von  $(-\partial\chi/\partial T)^{-1/2}$ . Dies entspricht einem Curie-Weiss-Verhalten der Magnetisierung (siehe Gleichung 3.6). Für Proben, die Calcium enthalten, knickt  $\chi_{\text{cw}}^{-1}$  für niedrige Temperaturen (und unterhalb der Curie-Temperatur von  $\text{SrRuO}_3$ ) nach unten ab. Das ist ein mögliches Anzeichen für eine Griffiths-Phase, kann aber auch bei itineranten Ferromagneten nach der SCR-Theorie der Spinfluktuationen auftreten.

Die Parameter der Anpassung des Curie-Weiss-Verhaltens der  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Volumenproben sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Weiss-Temperatur  $\Theta$  verringert sich monoton für zunehmende  $x$ , und wird für  $x > 0.5$  negativ. Der Wert von  $\Theta$ , der sich aus  $\chi(T)$  für  $T > T_C$  ergibt, weicht dabei für zunehmendes  $x$  immer stärker von der Curie-Temperatur ab, die sich aus dem Wendepunkt von  $M(T)$  ergibt. Das ist eine mögliche Folge einer Griffiths-Phase, die für eine Erhöhung von  $M(T)$  oberhalb von  $T = \Theta$  sorgt. Aus der Steigung des linearen Verlaufs ergibt sich das effektive Moment. Dieses liegt für  $x \leq 0.5$  in der Nähe von  $\mu_{\text{eff}} = 2.8 \mu_B/\text{Ru}$ . Für  $x > 0.5$  steigt das effektive Moment bis auf einen Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 3.3 \mu_B/\text{Ru}$  an. Eine Verringerung der Curie-Temperatur, aber gleich bleibendes effektives Moment bei Änderung der chemischen Zusammensetzung, kann bei itineranten Ferromagneten und austauschverstärkten Paramagneten auftreten. Die selbstkonsistente Renormalisierungstheorie der Spinfluktuationen (SCR, *self-consistent renormalization*) [17] beschreibt dieses Phänomen. Das effektive Moment wird dabei durch die Bandstruktur an der Fermienergie bestimmt und ist nicht direkt mit der Weiss-Temperatur oder dem Sättigungsmoment verknüpft.

Der Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 2.8 \mu_B/\text{Ru}$  entspricht exakt der Erwartung, wenn man, bei gequenchem Bahnmoment, ein Spinmoment mit  $S = 1$  pro Ruthenium-Ion annimmt. Diese Annahme ist durch das Termschema des  $\text{Ru}^{4+}$ -Ions gerechtfertigt. In  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  sorgt das oktaedrische Kristallfeld der Sauerstoffoktaeder für eine

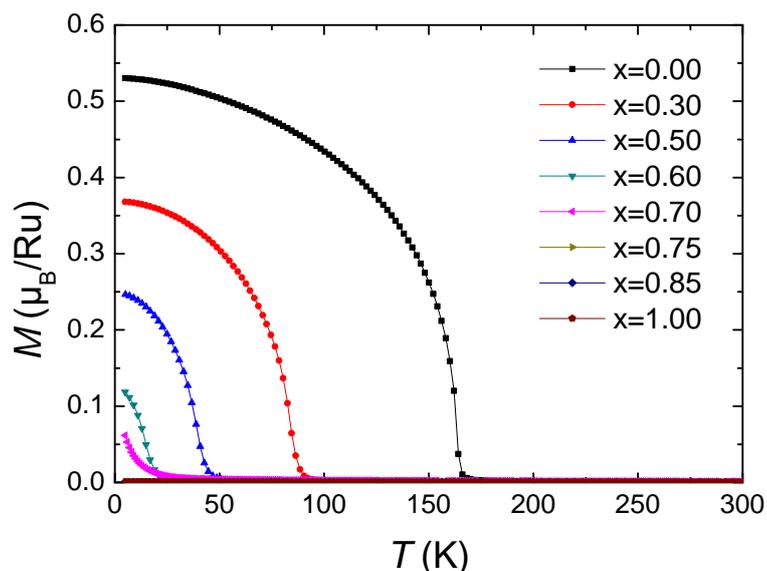


Abb. 4.12.: Magnetisierung der  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Proben für verschiedene  $x$  bei Abkühlung in einem äußeren Feld von  $\mu_0 H = 20$  mT. Das spontane Moment und die Curie-Temperatur verringern sich monoton mit dem Calcium-Gehalt.

Aufspaltung der Ru  $4d$ -Zustände in vier energetisch höher liegende  $e_g$ - und sechs energetisch darunter liegende  $t_{2g}$ -Zustände. Bei Einsortierung der Elektronen in die sechs  $t_{2g}$  Zustände bleiben zwei unkompensierte Elektronenspins, die zu einem Spinnmoment von  $S = 1$  führen.

Der temperaturunabhängige Beitrag zur Suszeptibilität  $\chi_0$ , der sich aus der Anpassung der Daten an das Curie-Weiss-Gesetz (Gleichung 3.6) in dessen Gültigkeitsbereich ergibt, ist für alle Proben negativ. Dabei beträgt  $\chi_0$  bei 300 K für alle Proben etwa 10% der gesamten Suszeptibilität. Für Metalle erwartet man einen positiven Beitrag durch den Pauli-Paramagnetismus. Außerdem variiert das gemessene  $\chi_0$  stark. Dieser diamagnetische Beitrag zum Signal stammt von den Kunststofftrinkhalmen und Gelatinekapseln, die jeweils zur Befestigung der Proben verwendet werden.

Das Curie-Weiss-Verhalten von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  wurde bereits häufig untersucht. In Abbildung 4.15 sind die Parameter  $\Theta$  und  $\mu_{eff}$  des Curie-Weiss-Verhaltens der polykristallinen Volumenproben im Vergleich zu Literaturwerten zu sehen. Bei  $\text{SrRuO}_3$  ist die Varianz der Werte vergleichsweise niedrig. Für höheren Calcium-Gehalt, insbesondere im paramagnetischen Bereich bis zu reinem  $\text{CaRuO}_3$ , ist die Varianz von  $\Theta$  und  $\mu_{eff}$  dagegen deutlich erhöht. Die Variation von  $\Theta$  der verschiedenen  $\text{CaRuO}_3$ -Proben ist sogar ungefähr so groß wie die gesamte Veränderung von

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

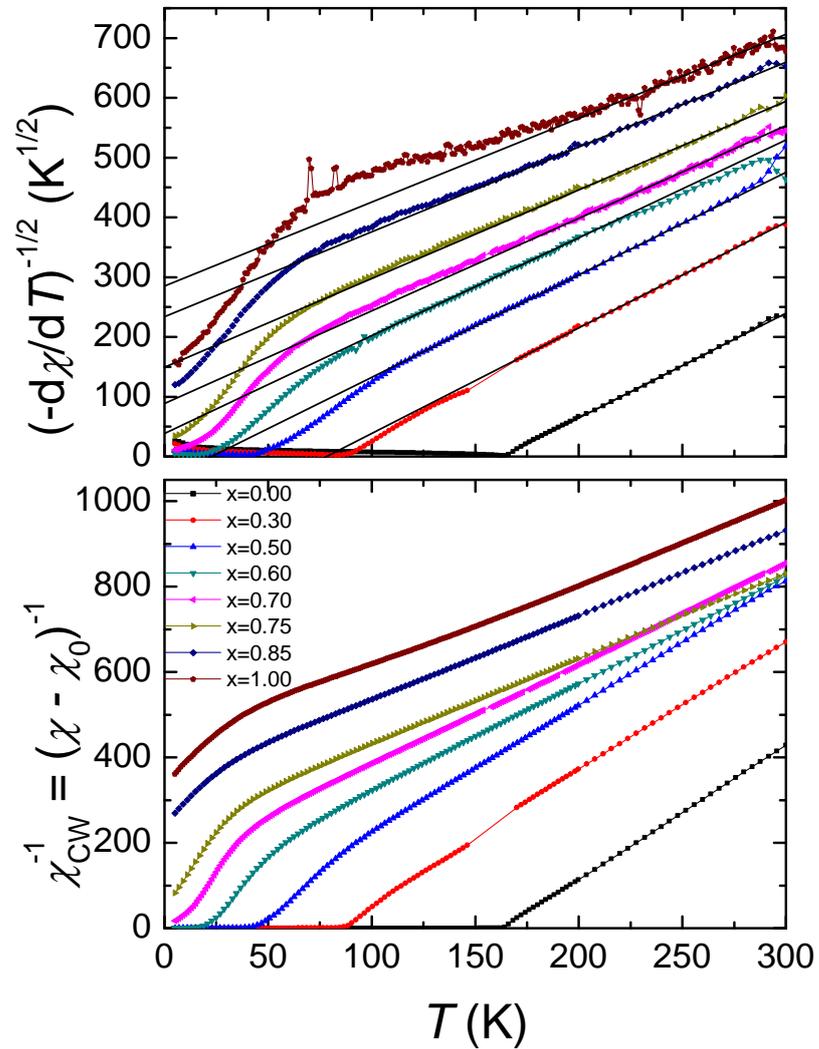


Abb. 4.13.: Auftragung von  $(-\partial\chi/\partial T)^{-1/2}$  und  $(\chi - \chi_0)^{-1}$  der polykristallinen  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Volumenproben für verschiedene  $x$  bei Abkühlung in einem äußeren Feld von  $\mu_0 H = 20$  mT. Die Linearität bei Temperaturen oberhalb der jeweiligen Curie-Temperatur demonstriert das Curie-Weiss-Verhalten. Die Abweichungen von den Geraden bei niedrigen  $T$  und  $x > 0$  sind Resultat einer Griffiths-Phase oder der Tatsache, dass itinerante Ferromagnete dem Curie-Weiss-Gesetz nur näherungsweise für hohe  $T$  genügen.

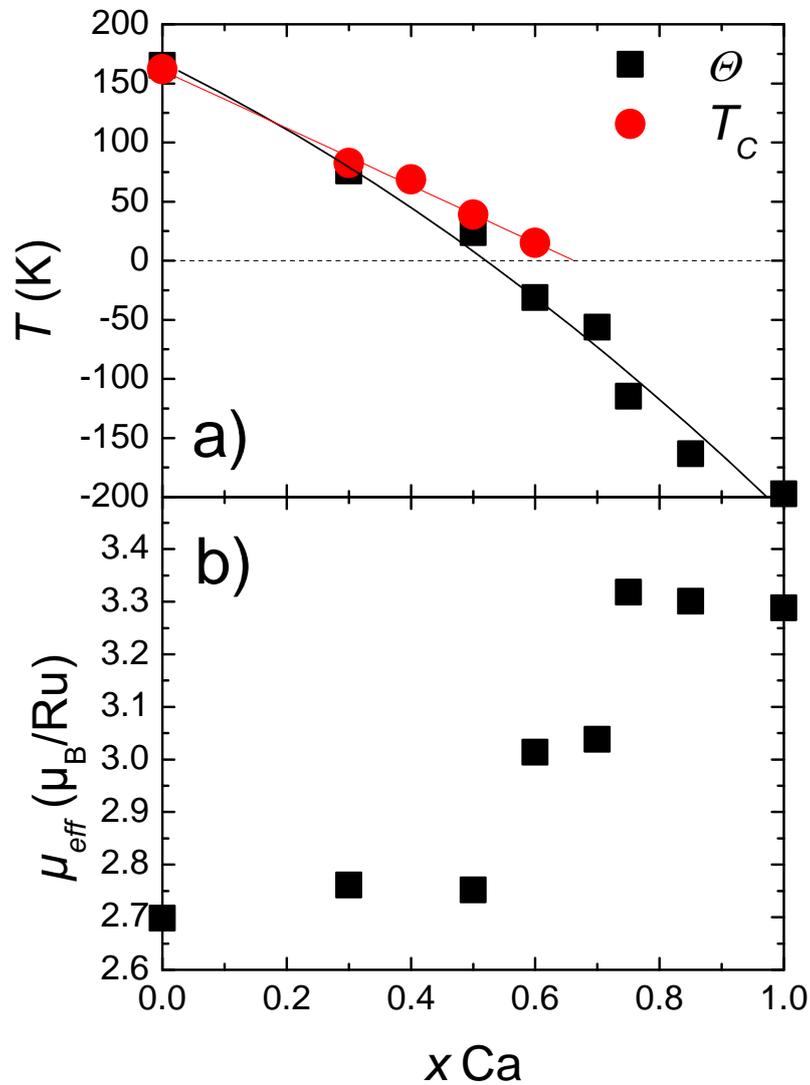


Abb. 4.14.: Parameter der Anpassung des Curie-Weiss-Gesetzes. (a) Die Weiss-Temperatur  $\Theta$  nimmt monoton mit  $x$  ab. (b) Das effektive magnetische Moment hat für  $x \leq 0.5$  einen Wert von  $\mu_{eff} = 2.8 \mu_B/Ru$ , der einem Spinnmoment von  $S = 1$  entspricht. Für  $x > 0.5$  kommt es zu einem deutlichen Anstieg von  $\mu_{eff}$ .

4. Ergebnisse und Diskussion

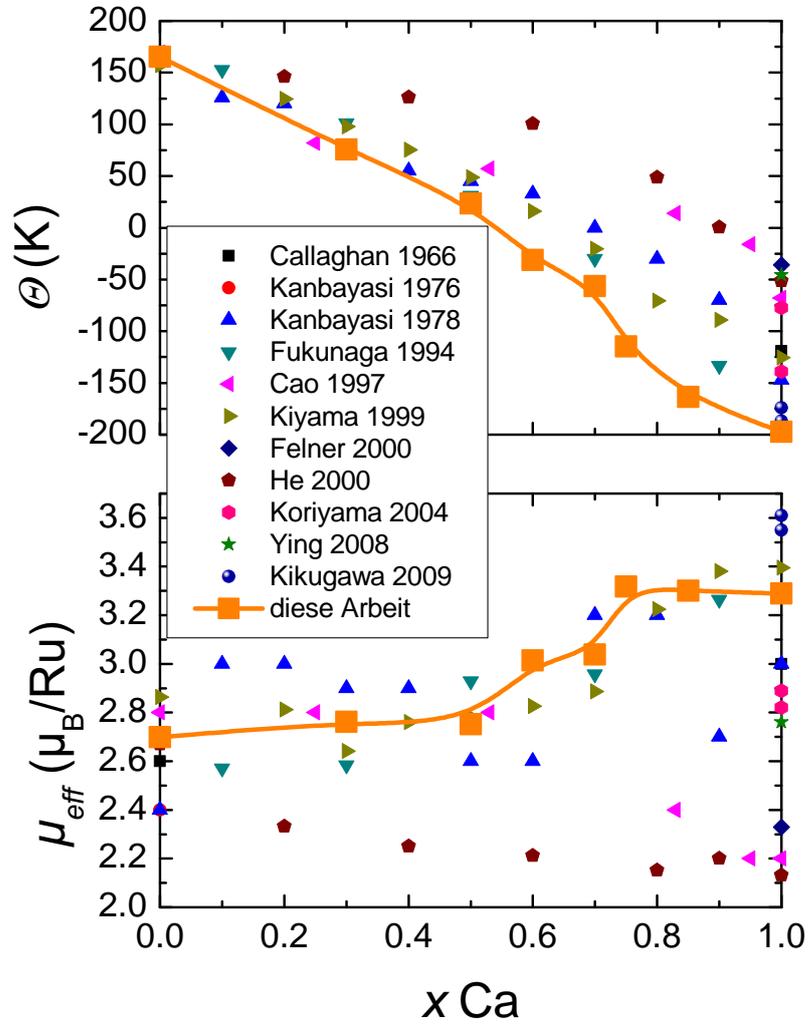


Abb. 4.15.: Vergleich der Parameter des Curie-Weiss-Gesetzes in  $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$  mit Literaturwerten: Weiss Temperatur  $\Theta$  und effektives Moment  $\mu_{eff}$ . Literaturdaten aus [53][54][55][25][27][30][56][57][58][59][60].

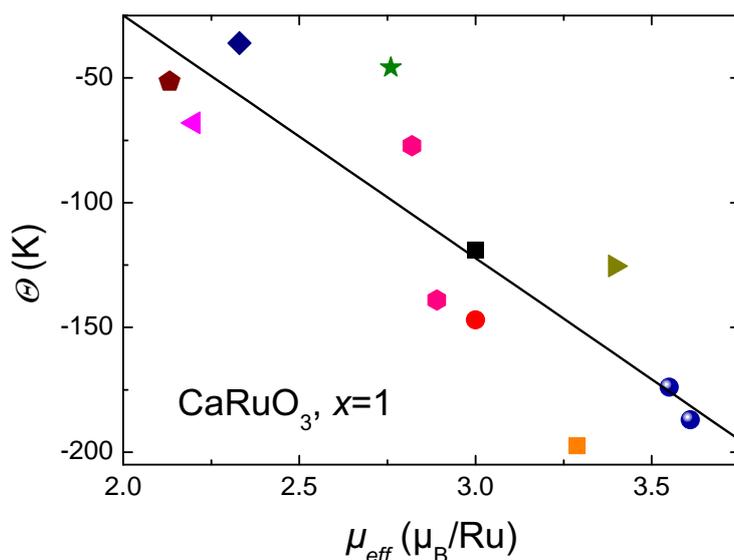


Abb. 4.16.: Die Variation der Parameter  $\Theta$  und  $\mu_{eff}$  in bei verschiedenen  $\text{CaRuO}_3$ -Proben ist nicht zufällig, ein hohes effektives Moment geht mit einer stark negativen Weiss-Temperatur einher. Form und Farbe der Symbole entsprechen Abbildung 4.15.

$\Theta$  zwischen  $x = 0$  und  $x = 1$  in manchen der  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Reihen. Die Varianz ist allerdings nicht zufällig, Proben mit stark negativem  $\Theta$  weisen ein hohes  $\mu_{eff}$  auf (siehe Abbildung 4.16). Dabei ist anzumerken, dass in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ , trotz der stark negativen Weiss-Temperatur bei hohem Calcium-Gehalt, durchgehend für alle  $x$  ferromagnetische Spin-Fluktuationen beobachtet werden [61]. Daher ist  $\text{CaRuO}_3$  trotz der stark negativen Weiss-Temperatur nicht als lokaler Antiferromagnet zu verstehen, sondern als beinahe ferromagnetisches Metall. Die Literaturwerte stammen sowohl von Messungen an polykristallinen Volumenproben, als auch an Einkristallen. Die Art der Probenpräparation hat jedoch keinen sichtbaren Einfluss auf die Werte von  $\Theta$  und  $\mu_{eff}$ . Das unterschiedliche Curie-Weiss-Verhalten nominell identischer  $\text{CaRuO}_3$ -Proben wird wahrscheinlich durch Fehlstellen oder Verunreinigungen induziert. Substitution von Ru durch verschiedene andere Spezies in  $\text{CaRuO}_3$ -Proben erzeugt variierende  $\Theta$  und  $\mu_{eff}$  mit einer Korrelation zwischen stark negativem  $\Theta$  und hohem  $\mu_{eff}$ , allerdings müssen für diese Größenordnung des Effekts etwa 5% der Ru-Ionen substituiert werden [62]. Die hohe Sensitivität des magnetischen Verhaltens von  $\text{CaRuO}_3$  auf anscheinend jede Form der Verunreinigung ist ein Indiz dafür, dass sich  $\text{CaRuO}_3$  nahe an einer ferromagnetischen Instabilität befindet.

In Abbildung 4.17 sind Messungen der Magnetisierung in Abhängigkeit des

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

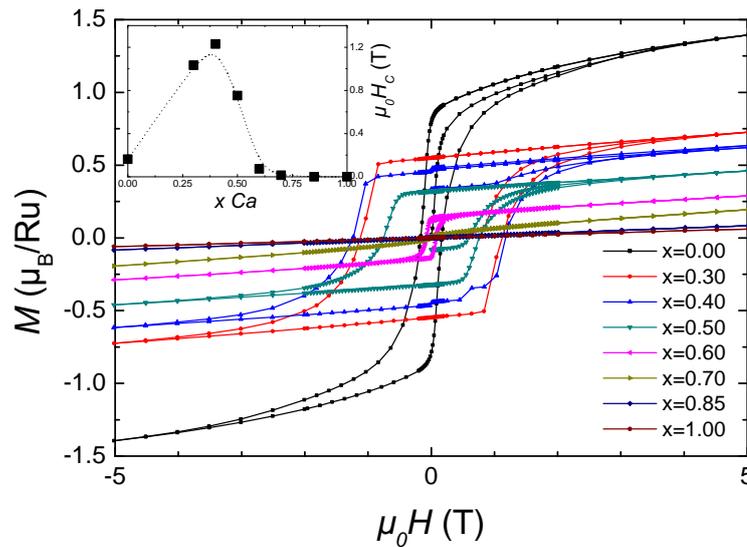


Abb. 4.17.: Messungen der Hysterese von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  für verschiedene  $x$  bis zu einem Feld von  $\mu_0 H = 5$  T bei einer Temperatur von  $T = 5$  K. Im eingebetteten Graphen ist die Koerzitivfeldstärke als Funktion des Calcium-Gehalts dargestellt.

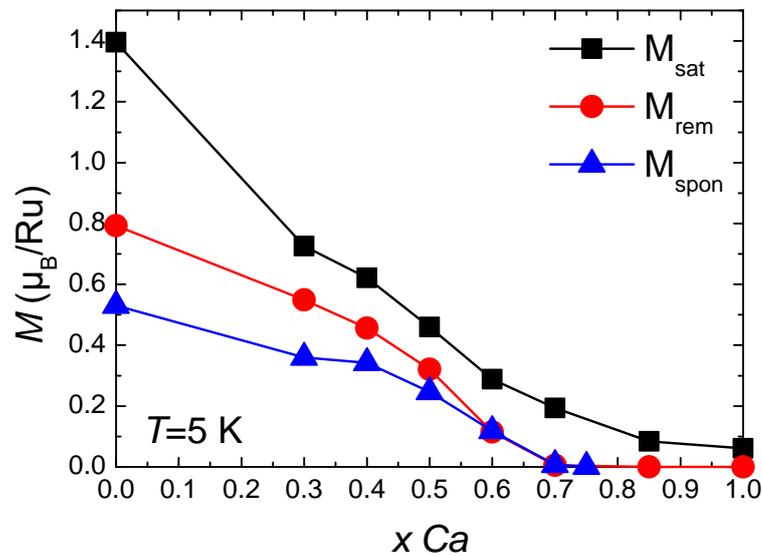


Abb. 4.18.: Magnetisierung von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  bei  $T = 5$  K: Sättigungsmagnetisierung  $M_{max}$  bei  $\mu_0 H = 5$  T, remanente Magnetisierung  $M_{rem}$  nach Herunterfahren des äußeren Feldes von  $\mu_0 H = 5$  T, sowie die spontane Magnetisierung nach Abkühlen in einem äußeren Feld von  $\mu_0 H = 20$  mT.

äußeren Feldes bei einer Temperatur von  $T=5$  K aufgetragen. Die Koerzitivfeldstärke erhöht sich von  $H_{koerz}=160$  mT bei reinem  $\text{SrRuO}_3$  bis zu einem Wert von  $H_{koerz}=1.2$  T bei  $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{RuO}_3$ . Für höheren Calcium-Gehalt sinkt die Koerzitivfeldstärke wieder. Möglicherweise ist die Unordnung der Calcium- und Strontium-Ionen dafür verantwortlich: bei Substitution des Strontium durch Calcium erhöht sich in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  bei  $x \leq 0.5$  die Unordnung bezogen auf die Besetzung der Ca- und Sr-Plätze, die die Domänenwandbewegung behindert und somit die Koerzitivfeldstärke erhöht. Bei Verschwinden des Ferromagnetismus bei  $x \approx 0.7$  muss andererseits auch die Koerzitivität verschwinden.

Selbst bei den höchsten verwendeten äußeren Feldern ist die Magnetisierung nicht völlig gesättigt, alle Proben zeigen bei  $\mu_0 H = 5$  T eine endliche Steigung von  $M(H)$ . Diese Steigung ist für  $\text{SrRuO}_3$  am größten ist und verkleinert für steigenden Calcium-Gehalt. Daher ist diese nicht das Ergebnis eines paramagnetischen Anteils, sondern der Anisotropie oder der Sättigung in itineranten Ferromagneten. Das Ausbleiben der Sättigung bei hohen äußeren Feldern ist ein typisches Verhalten für den schwachen itineranten Ferromagneten. Die Magnetisierung von reinem  $\text{SrRuO}_3$  ist selbst in einem äußeren Feld von  $\mu_0 H = 30$  T noch nicht gesättigt [27]. Die Magnetisierung  $M_{max}$  bei  $\mu_0 H=5$  T ist in Abbildung 4.18 als Funktion von  $x$  dargestellt. In diesem Schaubild ist außerdem die remanente Magnetisierung  $M_{rem}$ , sowie die Magnetisierung bei  $T = 5$  K nach Abkühlung in einem äußeren Feld von  $\mu_0 H=20$  mT,  $M_{spon}$  eingetragen. Alle diese Größen verkleinern sich mit zunehmendem  $x$ . Das geordnete magnetische Moment verschwindet bei einem kritischen Calcium-Gehalt von  $x \approx 0.7$ . Die Bildung von Domänen sorgt wahrscheinlich für die, im Vergleich zu  $M_{max}$ , verringerten Magnetisierungen  $M_{rem}$  und  $M_{spon}$ .

Das Sättigungsmoment  $M_{sat}$ , das aus  $M_{max}$  von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  abgeschätzt werden kann, ist kleiner als nach dem effektiven Moment (im Falle lokaler Momente) zu erwarten ist. Es ist  $q_s = M_{sat} N^{-1} \mu_B^{-1}$  die Zahl der Bohrschen Magnetonen pro magnetischem Atom aus der Sättigungsmagnetisierung für  $T \rightarrow 0$  und  $q_c = \sqrt{(\mu_{eff}/\mu_B)^2 + 1} - 1$  (für Elektronen mit  $g_j = 2$ ) die entsprechende Anzahl Bohrscher Magnetonen im Gültigkeitsbereich des Curie-Weiss-Gesetzes oberhalb  $T_C$ . Das Rhodes-Wohlfarth-Verhältnis von  $\text{SrRuO}_3$  beträgt  $q_c/q_s = 1.3$  bei einer Curie-Temperatur von  $T_C = 160$  K [25]. Im Rhodes-Wohlfarth-Plot (vergleiche Abbildung 2.3) liegt  $\text{SrRuO}_3$  damit zwischen den beiden Extremen des komplett lokalisierten Systems ( $q_c/q_s = 1$ ) und des stark itineranten Systems, das bei einer Curie-Temperatur von  $T_C = 160$  K ein Rhodes-Wohlfarth-Verhältnis von  $q_c/q_s \gtrsim 3$  aufweist [16]. Mit zunehmendem Calcium-Gehalt verringert sich das Sättigungsmoment. Bei  $x \approx 0.7$  verschwindet der Ferromagnetismus, für höhere  $x$  bleibt nur ein kleines paramagnetisches Moment. Dabei ändert sich  $\mu_{eff}$  für alle  $x$  nur schwach. Daher vergrößert sich das Rhodes-Wohlfarth-Verhältnis für  $T_C \rightarrow 0$ , dies ist ein Indiz für itineranten Ferromagnetismus [63].

### 4.2.2. Anisotropie der Schichten

Die Magnetisierung  $M(T)$  einer polykristallinen SrRuO<sub>3</sub>-Volumenprobe sowie einer SrRuO<sub>3</sub>-Schicht auf LSAT-Substrat ( $H||[100]$ ) bei Abkühlung in einem Feld von  $\mu_0 H = 20$  mT ist in Abbildung 4.19 über der Temperatur aufgetragen. Die Curie-Temperatur der kompressiv verspannten SrRuO<sub>3</sub>-Schicht ist deutlich um 24 K reduziert. Diese Verringerung von  $T_C$  ist vergleichbar mit den Literaturdaten für SrRuO<sub>3</sub>-Schichten auf SrTiO<sub>3</sub> (001) [64].

Das Moment der Schicht ist im Vergleich zur Volumenprobe deutlich reduziert. Auch wenn kompressive epitaktische Verspannung das magnetische Moment von SrRuO<sub>3</sub> leicht reduziert [42], ist die hier vorliegende starke Reduzierung wahrscheinlich eine Folge der magnetischen Anisotropie. Dazu ist in Abbildung 4.20 das normierte magnetische Moment der Schicht für zwei zueinander senkrechte Richtungen des angelegten äußeren Felds  $H$  aufgetragen. Die Messung ist bei einer Temperatur von  $T = 5$  K bis zu einem maximalen Feld von  $\mu_0 H = 7$  T aufgenommen. Der Beitrag des Substrates ist durch separate Messung eines Substrates aus der selben Charge bestimmt und abgezogen. Für  $H||[001]$  beträgt die Magnetisierung  $M_{[001]} = 1.5 \mu_B/\text{Ru}$  bei maximalem äußeren Feld, für  $H||[100]$  lediglich  $M_{[100]} = 0.45 \mu_B/\text{Ru}$ . Somit ist klar, dass die Anisotropie eine Ausrichtung des magnetischen Moments der Probe senkrecht zur Ebene bevorzugt. Das Anisotropiefeld beträgt in dieser Messung mehr als das maximale äußere Feld von  $\mu_0 H = 7$  T. Durch die starke Anisotropie ist das magnetische Moment der Schicht in der Ebene (also entlang einer schweren Achse) bei Messungen mit kleinen angelegten Feldern im Vergleich zum Polykristall reduziert. Dort sind aufgrund der zufällig verteilten Ausrichtung der einzelnen Körner harte und leichte Achsen in Feldrichtung vorhanden.

Die starke Spin-Bahn-Kopplung [65] führt in SrRuO<sub>3</sub> Einkristallen zu einer ausgeprägten Anisotropie mit einem Anisotropiefeld von  $\mu_0 H = 6 - 10$  T [27][66]. Die schwere Achse der Magnetisierung liegt in Einkristallen entlang der  $[001]_{\text{orth}}$ -Richtung, die beiden leichten Achsen  $[100]_{\text{orth}}$  und  $[010]_{\text{orth}}$  liegen in der  $(001)_{\text{orth}}$ -Ebene.

Kompressiv verspannte SrRuO<sub>3</sub>-Schichten auf SrTiO<sub>3</sub> (001) zeigen eine leichte Achse, deren Richtung, für dünne Schichten wegen der Formanisotropie ungewöhnlich, senkrecht zur Filmebene liegt. Diese uniaxiale Anisotropie ist in der Literatur gut dokumentiert [9][67][68][69]. Sie wird auf die, durch die epitaktische Verspannung modifizierte, magnetokristalline Anisotropie zurückgeführt.

In Abbildung 4.21 ist die remanente Magnetisierung von polykristallinen Volumenproben und Schichten auf LSAT- und SrTiO<sub>3</sub>-Substraten abgebildet. Für die Schichten ist jeweils der Wert für  $H||[100]$  ( $M_{\text{rem},[100]}$ : gefüllte Symbole) und  $H||[001]$  ( $M_{\text{rem},[001]}$ : offene Symbole) eingetragen. Von den Messwerten  $M_{\text{rem}}$  der Schichten wurde dazu ein Substratbeitrag abgezogen, da Messungen der Substrate

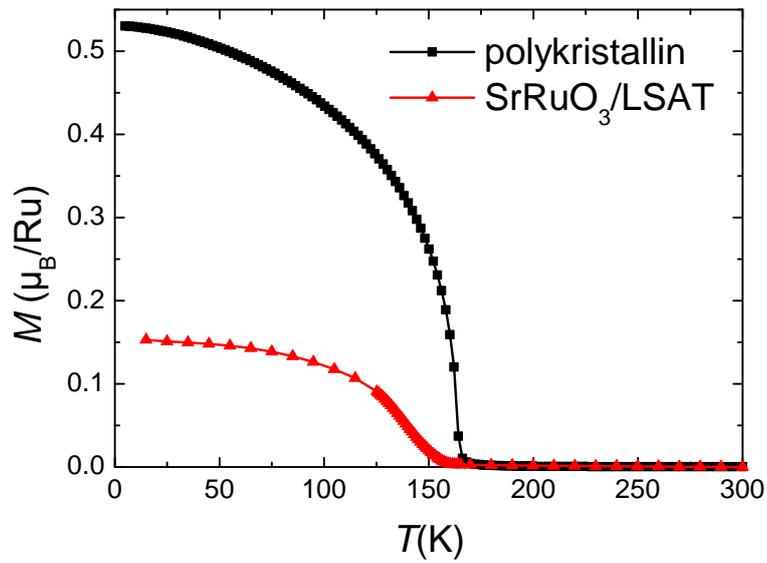


Abb. 4.19.: Magnetisierung  $M(T)$  einer polykristallinen SrRuO<sub>3</sub>-Volumenprobe sowie einer epitaktischen SrRuO<sub>3</sub>-Schicht auf LSAT-Substrat in einem äußeren Feld von  $\mu_0 H = 20 \text{ mT}$  ( $H \parallel [100]$ ).

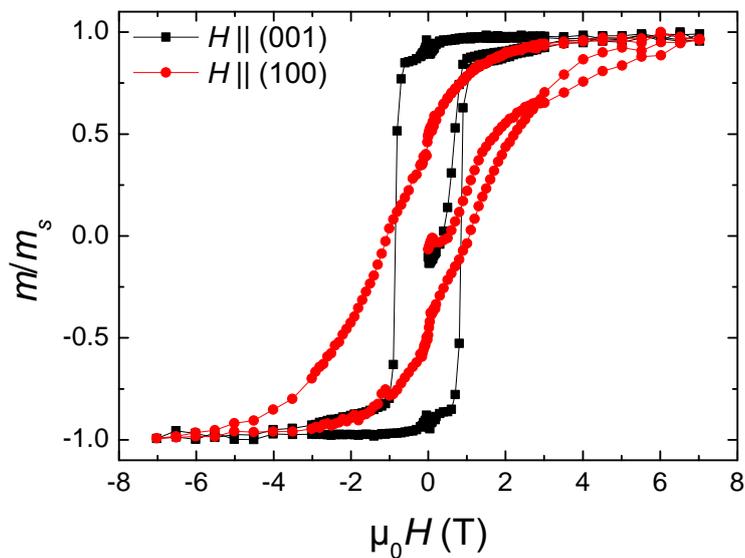


Abb. 4.20.: Normalisiertes magnetisches Moment einer SrRuO<sub>3</sub>-Schicht auf LSAT-Substrat über dem äußeren Feld  $H$ , bei  $H$  parallel zur Filmebene ( $H \parallel [100]$ ) und  $H$  senkrecht zur Filmebene ( $H \parallel [001]$ ).

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

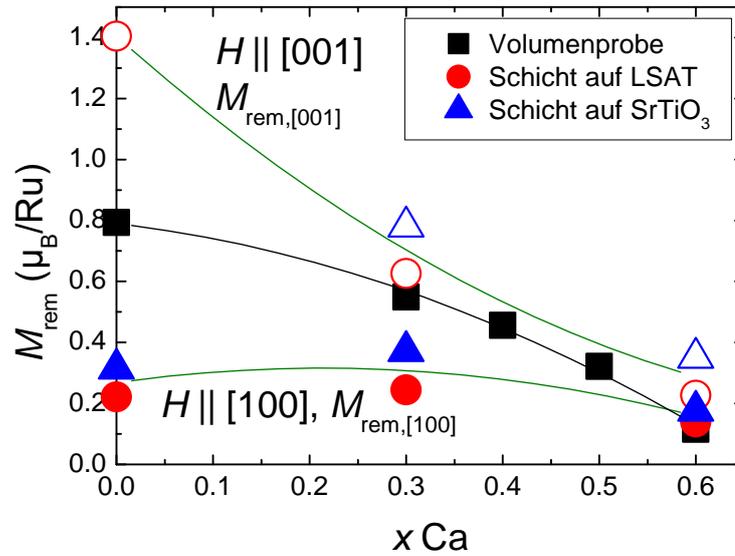


Abb. 4.21.: Remanente Magnetisierung von polykristallinen Volumenproben sowie Schichten auf LSAT und SrTiO<sub>3</sub>. Für die Schichten sind die Richtungen des äußeren Feldes  $H \parallel [001]$  (offene Symbole) und  $H \parallel [100]$  (gefüllte Symbole) dargestellt. Der Messpunkt SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> fehlt.

ebenfalls kleine Hysteresen offenbaren, die wahrscheinlich aufgrund marginaler Verunreinigungen des Substratmaterials entstehen. Alle Schichten weisen eine Anisotropie auf, die eine Ausrichtung des magnetischen Moments senkrecht zur Schichtoberfläche bevorzugt. Dabei nimmt der Wert der remanenten Magnetisierung für  $H \parallel [001]$  monoton mit zunehmendem Calcium-Gehalt  $x$  ab. Für  $H \parallel [100]$  nimmt  $M_{rem}(x)$  nicht monoton ab, sondern zeigt bei  $x = 0.3$  ein schwach ausgeprägtes Maximum. Die starke Veränderung von  $M_{rem,[001]}(x)$  und die schwache Änderung von  $M_{rem,[100]}(x)$  spricht für eine Verringerung der Anisotropie mit zunehmendem  $x$ . Eine mögliche Veränderung der Anisotropie als Funktion von  $x$  wird auch bei Einkristallen beobachtet [27].

Für  $x \leq 0.3$  liegt  $M_{rem}$  der Volumenproben zwischen den Magnetisierungen der jeweils leichten und schweren Achse. Dies gilt unabhängig vom betrachteten Substrat. Dieses Verhalten legt nahe, dass  $M_{rem}$  der Volumenproben eine Mittelung der verschiedenen Richtungen der magnetokristallinen Anisotropie darstellt. Diese Mittelung ist in den Schichten durch die Epitaxie beseitigt, so dass leichte und schwere Achsen auftreten.

### 4.3. Einfluss der epitaktischen Verspannung auf die ferromagnetische Ordnung in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$

Die isoelektronische Substitution von  $\text{Sr}^{2+}$  durch  $\text{Ca}^{2+}$  führt zu einer Unterdrückung des Ferromagnetismus in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ . Eine *ab initio*-Rechnung von *Mazin et al.* kann diese Unterdrückung, basierend auf der Bandstruktur, im Rahmen des Stoner-Modells beschreiben [7]. Die Rotation der  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder ändert den Ru-O-Ru-Bindungswinkel von  $163^\circ$  in  $\text{SrRuO}_3$  zu  $148^\circ$  in  $\text{CaRuO}_3$ . Dadurch verringert sich die Entartung der Bänder und damit die Zustandsdichte an der Fermienergie  $\rho(E_F)$ , so dass das Stoner-Kriterium in  $\text{CaRuO}_3$  nicht mehr erfüllt ist. Diese Rechnung impliziert allerdings, dass für eine kubische Struktur das höchste  $T_C$  erreicht wird, da dort durch die hohe Symmetrie an der Fermienergie scharfe Spitzen in  $\rho$  vorliegen. Allerdings ergibt sich im isoelektronischen kubischen Perowskit  $\text{BaRuO}_3$  nur ein  $T_C$  von 60 K [32]. Daher kann der Effekt auf  $T_C$  nicht alleine durch geometrische Überlegungen aus dem  $A$ -Kationen-Radius erklärt werden. Neben der Größenänderung des  $A$ -Kations in  $A^{2+}\text{Ru}^{4+}\text{O}_3^{2-}$  ( $A=\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba}$ ) führt die Substitution zu einer signifikanten chemischen Änderung, die  $T_C$  ebenfalls beeinflusst. Um diese Effekte zu trennen, sind Untersuchungen notwendig, die bei konstanter Calcium-Konzentration die Struktur verändern. Das ist mit hydrostatischem Druck oder mittels epitaktischer Verspannung möglich.

In Abbildung 4.22(c) ist die Curie-Temperatur der polykristallinen Proben sowie der verspannten Schichten auf  $\text{SrTiO}_3$  und LSAT dargestellt. Sowohl für die Volumenproben, als auch für die Schichten auf einem bestimmten Substrat verringert sich  $T_C$  mit zunehmendem  $x$ . Bei den polykristallinen Proben wird, in Übereinstimmung mit der Literatur [55],  $T_C$  bei  $x \approx 0.66$  vollständig unterdrückt. Die Abnahme von  $T_C$  mit dem Calcium-Gehalt,  $\partial T_C/\partial x$ , ist für die Schichten kleiner als für die Volumenproben. Allerdings ist  $\partial T_C/\partial x$  für die Schichten auf LSAT und  $\text{SrTiO}_3$  nahezu gleich. Das führt zu je einem Schnittpunkt von  $T_{C,bulk}(x)$  der polykristallinen Volumenproben mit  $T_{C,STO}(x)$  und  $T_{C,LSAT}(x)$  der Schichten auf  $\text{SrTiO}_3$ - ( $x = 0.3$ ) und LSAT-Substraten ( $x = 0.55$ ). Diese Schnittpunkte sind in Abbildung 4.22(c) mit Pfeilen markiert. Die Schichten auf  $\text{SrTiO}_3$  (LSAT) haben im Vergleich zu den polykristallinen Volumenproben ein höheres  $T_C$  für  $x > 0.3$  (0.55) und ein niedrigeres  $T_C$  für  $x < 0.3$  (0.55). Daher schiebt auch die Konzentration, bei der  $T_C$  vollständig unterdrückt wird, von  $x = 0.66$  für die polykristallinen Volumenproben zu  $x = 0.8$  (0.7) für Schichten auf  $\text{SrTiO}_3$  (LSAT).

In itineranten Ferromagneten geht mit einer höheren Curie-Temperatur auch ein höheres magnetisches Sättigungsmoment einher (vergleiche: Rhodes-Wohlfarth-Plot in Abbildung 2.3).  $T_C$  der Schichten auf  $\text{SrTiO}_3$  ist für gleichen Calcium-Gehalt stets größer als  $T_C$  der Schichten auf LSAT. Entsprechend ist auch die remanente Magnetisierung der Schichten auf  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat für beide betrachteten

4. Ergebnisse und Diskussion

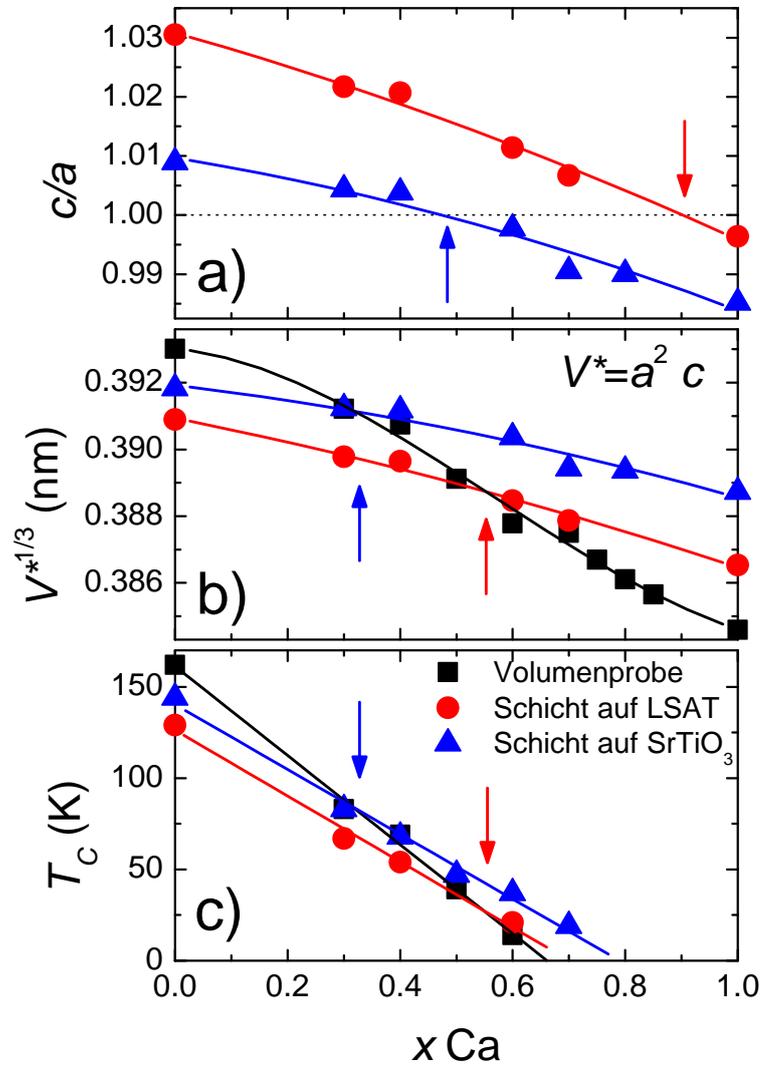


Abb. 4.22.: Strukturelle Parameter und Curie-Temperaturen der Schichten auf SrTiO<sub>3</sub> und LSAT sowie der polykristallinen Volumenproben als Funktion von  $x$ . Pfeile kennzeichnen Schnittpunkte. (a) Tetragonale Verzerrung. (b) Einheitszellenvolumen. (c) Curie-Temperatur.

### 4.3. Einfluss der epitaktischen Verspannung auf die ferromagnetische Ordnung in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$

Orientierungen ( $H||[001]$  und  $H||[100]$ ) größer als diejenige der Schichten auf LSAT-Substrat (siehe Abbildung 4.21). Auch die, im Vergleich zur Volumenprobe, für  $x = 0.6$  vergrößerte remanente Magnetisierung der Schichten passt in dieses Bild. Die Curie-Temperatur der Schichten ist bei diesem Calcium-Gehalt höher als die der Volumenprobe und ebenso ihr remanentes Moment.

Beim Vergleich zwischen  $T_C(x)$  (Abbildung 4.22(c)) und  $V_{EZ}(x)$  (Abbildung 4.6(b)) fällt ein Zusammenhang auf. Ist bei festem  $x$   $V_{EZ}$  einer Schicht relativ zur Volumenprobe kleiner (größer), dann ist auch  $T_C$  dieser Schicht relativ zur Volumenprobe reduziert (erhöht). Außerdem fallen für Schichten auf beiden Substraten die mittels Pfeilen markierten Schnittpunkte zwischen Bulk- $T_C$  und Schicht- $T_C$  auf die gleichen  $x$ , bei denen sich auch Bulk- $V_{EZ}$  und Schicht- $V_{EZ}$  schneiden. Im Gegensatz dazu liegen (siehe Abbildung 4.22(a)) die  $x$  mit  $c/a = 1$  deutlich abseits dieser Calcium-Konzentrationen bei  $x = 0.5$  ( $x = 0.9$ ) für Schichten auf  $\text{SrTiO}_3$  (LSAT). Interessanterweise ist also die Veränderung von  $T_C$  durch epitaktische Verspannung bei festem  $x$  mit dem Einheitszellenvolumen, aber nicht mit der tetragonalen Verzerrung korreliert.

Die dritte Wurzel des Einheitszellenvolumens  $V_{EZ}^{1/3}$  ist der mittlere pseudokubische Gitterparameter. Um den Zusammenhang der Curie-Temperatur mit dem Einheitszellenvolumen näher zu beleuchten, ist  $T_C$  in Abbildung 4.23 über  $V_{EZ}^{1/3}$  aufgetragen. Für jede einzelne Calcium-Konzentration ( $x = 0, 0.3, 0.4, 0.6$ ) ist eine Gerade angepasst, die die Abnahme von  $T_C$  mit  $V_{EZ}^{1/3}$  demonstriert. Es sind die Daten für Volumenproben und Schichten auf  $\text{SrTiO}_3$  und LSAT aufgetragen. Zusätzlich sind Daten von *Hamlin et al.* eingetragen, die an polykristallinen  $\text{SrRuO}_3$ -Volumenproben und  $\text{SrRuO}_3$ -Einkristallen unter hydrostatischem Druck aufgenommen sind [8]. Hier werden nur Datenpunkte bis zu einem Druck von  $p \approx 8.5$  GPa gezeigt. Die Abnahme der Curie-Temperatur mit dem Druck ist in diesem Bereich linear und beträgt etwa  $-6.8$  K/GPa für die Volumenproben. Bei  $x = 0$  fallen die Kurven für verspannte  $\text{SrRuO}_3$ -Schichten und  $\text{SrRuO}_3$  unter hydrostatischem Druck nahezu zusammen. Also zeigen kompressiv verspannte Schichten das selbe Verhalten von  $T_C(V_{EZ})$  wie die Volumenproben unter hydrostatischem Druck. Die kompressive epitaktische Verspannung von  $\text{SrRuO}_3$  auf LSAT mit einer mittleren Gitterfehlانpassung von  $\epsilon \approx -1.5\%$  (siehe Abbildung 2.9), und das Kompressionsmodul von  $\text{SrRuO}_3$  ( $B_0 = 192$  GPa) ergeben in der Tat einen biaxialen Druck von  $P \approx \epsilon B_0 = 2.9$  GPa. Das liegt in der selben Größenordnung wie der hydrostatische Druck, der nötig ist, um das Einheitszellenvolumen der Volumenprobe auf einen ähnlichen Wert abzusenken wie das der Schicht auf LSAT. Allerdings ist es verblüffend, dass Schicht und Volumenprobe ein so ähnliches  $T_C$  zeigen, obwohl die Schicht mit  $c/a = 1.03$  (siehe Abbildung 4.22(a)) im Vergleich zur Volumenprobe (bei der die Gitterparameter sich für  $P \leq 5$  GPa um weniger als 1% unterscheiden) deutlich stärker tetragonal verzerrt ist. Daher zeigen die

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

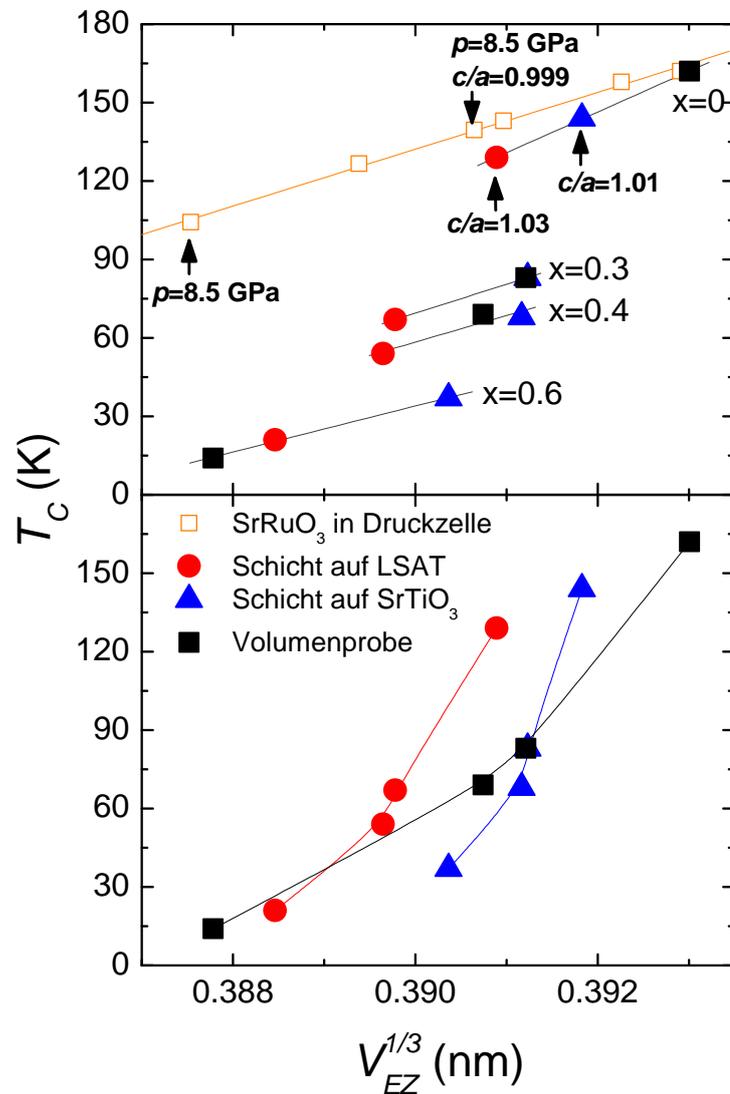


Abb. 4.23.: (a) Abhängigkeit der Curie-Temperatur vom mittleren pseudokubischen Gitterparameter  $V_{EZ}^{1/3}$  für  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Schichten ( $x=0, 0.3, 0.4, 0.6$ ). Zum Vergleich ist das Verhalten von  $\text{SrRuO}_3$  unter hydrostatischem Druck eingetragen [8]. Für jede Ca-Konzentration sind Geraden angepasst. (b) Selbe Auftragung wie in (a), um die Volumenabhängigkeit von  $T_C(x)$  zu unterstreichen. Die Linien verdeutlichen den Verlauf.

### 4.3. Einfluss der epitaktischen Verspannung auf die ferromagnetische Ordnung in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$

experimentellen Ergebnisse klar, dass die Verringerung von  $T_C$  bei den Schichten vor allem von der Verkleinerung des Einheitszellenvolumens abhängt, aber kaum von struktureller Verzerrung oder Veränderung der Symmetrie. Aus Abbildung 4.23 ist ersichtlich, dass die Vergrößerung der tetragonalen Verzerrung zu keiner ausgeprägten zusätzlichen Verringerung von  $T_C$  führt, obwohl eine geringere Entartung der Bänder und somit kleinere Zustandsdichte an der Fermienergie zu erwarten wäre.

Im orthorhombischen Perowskit  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  wird die magnetische Kopplung durch den Ru-O-Ru-Bindungswinkel und die Ru-O-Bindungslänge bestimmt. Für kleinen hydrostatischen Druck ergibt sich die Verringerung des Einheitszellenvolumens ausschließlich durch eine Verkürzung der Ru-O Bindungslänge. Das ist das Ergebnis von Neutronenstreuung an polykristallinen  $\text{SrRuO}_3$ -Volumenproben unter hydrostatischem Druck bis  $p = 0.55$  GPa [70]. Dabei verkürzt sich die Ru-O-Bindungslänge mit zunehmendem Druck monoton, während der Bindungswinkel nahezu konstant bleibt. Dies impliziert eine gleichzeitige Verkürzung der Sr-O-Bindung, die den Toleranzfaktor konstant hält. Daher sorgt niedriger hydrostatischer Druck nicht für eine stärkere Abweichung von der kubischen Symmetrie.

Im Gegensatz zu isotropem hydrostatischem Druck ist die epitaktische Verspannung stark anisotrop. Bei kompressiver Verspannung werden die Ru-O-Bindungen parallel zur Schichtoberfläche zusammengedrückt, aber die Bindungen senkrecht zur Oberfläche gedehnt. Da sich dabei das Einheitszellenvolumen reduziert, führt dies im Mittel zu einer Komprimierung der Bindungen. Allerdings kann sich die Hybridisierung und der magnetische Austausch in der Ebene und senkrecht dazu stark unterscheiden. Zudem sind die Schichten tetragonal verzerrt, was durchaus zu einer Rotation der  $\text{RuO}_6$ -Oktaeder und damit zu einer Änderung des Ru-O-Ru-Bindungswinkels führen kann. Die Verkleinerung der Einheitszelle kann also auf verschiedenen Wegen erreicht werden, also durch eine Verkürzung der Ru-O-Bindungslänge, eine Verringerung des Ru-O-Ru-Bindungswinkels oder beides.

Für die Schichten bei  $x = 0$  beträgt die Änderung  $\partial T_C / \partial V_{EZ}^{1/3} = 16$  K/pm und ist sehr ähnlich für  $\text{SrRuO}_3$ -Volumenproben unter hydrostatischem Druck ( $\partial T_C / \partial V_{EZ}^{1/3} = 11$  K/pm), während Calcium Substitution zu einem deutlich anderen  $\partial T_C / \partial V_{EZ}^{1/3} = 44$  K/pm führt. Die strukturelle Verzerrung der Volumenproben unter hydrostatischem Druck bleibt dabei konstant, während für die  $\text{SrRuO}_3$ -Schichten die tetragonale Verzerrung  $c/a$  mit abnehmendem  $V_{EZ}^{1/3}$  klar zunimmt. Da nicht klar ist, wie sich die strukturellen Parameter, insbesondere Ru-O-Bindungslänge und Ru-O-Ru-Bindungswinkel, mit der epitaktischen Verspannung ändern, ist es nicht möglich eine mikroskopische Erklärung für das ähnliche Verhalten von  $\partial T_C / \partial V_{EZ}^{1/3}$  bei  $\text{SrRuO}_3$ -Schichten und Volumenproben unter Druck zu geben.

Als weitere interessante Beobachtung ergibt sich, dass  $\partial T_C / \partial V_{EZ}^{1/3}$  für die Schichten mit verschiedenem  $x$  recht ähnlich ist. Das scheint somit durch die Änderung

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

des  $A$ -Ionenradius und vom Grad der Abweichung von der kubischen Symmetrie nicht beeinflusst zu werden, die sich sicher für die untersuchten  $x$  und Proben unter epitaktischer Verspannung oder hydrostatischem Druck unterscheiden.

Da die Curie-Temperatur der epitaktischen Schichten bei konstantem  $x$  mit  $V_{EZ}^{1/3}$  korreliert ist, scheint dafür im wesentlichen eine „mittlere“ Verbreiterung der Bänder durch eine größere „mittlere“ Hybridisierung zwischen den Ru  $4d$ - und O  $2p$ -Zuständen verantwortlich zu sein. Bei linearer Extrapolation zu  $T_C = 0$  ergibt sich bei den SrRuO<sub>3</sub>-Schichten ein potentieller Quantenphasenübergang bei  $V_{EZ}^{1/3} = 3.80 \text{ \AA}$ . Das entspricht einer kompressiven epitaktischen Verspannung, die stärker als -3.5% ist. Eine so starke Verspannung ist üblicherweise nicht erreichbar, da sie durch vorzeitige strukturelle Relaxation verhindert wird. *Ab initio*-Rechnungen von Zayak *et al.* ergeben, dass auch eine zusätzliche uniaxiale Kompression von -1.9% senkrecht zur Filmebene (bei gleichzeitiger kompressiver epitaktischer Verspannung durch eine Gitterfehlpassung von -2.5% zum Substrat) die Curie-Temperatur unterdrücken kann [71]. Für eine SrRuO<sub>3</sub>-Volumenprobe sollte ein hydrostatischer Druck von  $p \approx 24 \text{ GPa}$  ausreichen, um das Einheitszellenvolumen auf diesen Wert zu verkleinern. Allerdings kann nicht davon ausgegangen werden, dass  $\partial T_C / \partial V_{EZ}$  bis zu diesen hohen Drücken oder Verspannungen konstant bleibt. Bisher ist die Unterdrückung von  $T_C$  durch Druckexperimente in diesem Material nicht gelungen. Es wird aber in Volumenproben unter hydrostatischem Druck ein lineares Verhalten von  $\partial T_C / \partial P = 6.8 \text{ K/GPa}$  bis zu einem Druck von 17.2 GPa beobachtet und die Curie-Temperatur dabei auf  $T_C = 42.7 \text{ K}$  abgesenkt [8]. Bei einer SrRuO<sub>3</sub>-Schicht auf SrTiO<sub>3</sub> Substrat unter hydrostatischem Druck bis 13 GPa finden Le Marrec *et al.* aufgrund des ähnlichen Kompressionsmoduls von Schicht und Substrat ein mit  $\partial T_C / \partial P = 5.9 \text{ K/GPa}$  ähnliches Verhalten wie in Volumenproben [72]. Es ist allerdings unklar, ob die hierbei beobachtete plötzliche Sättigung von  $T_C = 77 \text{ K}$  oberhalb von 13 GPa Folge eines intrinsischen Effekts, oder ein experimentelles Artefakt ist.

Wahrscheinlich resultiert die Calcium-Substitution nicht nur in chemischem Druck, der das Einheitszellenvolumen reduziert, sondern sorgt auch für elektronische Korrelationseffekte. Es ist anzunehmen, dass diese mit zunehmendem  $x$  stärker werden [73][74], dabei könnten sie  $T_C$  ebenfalls beeinflussen. Um diese Effekte klarer herauszustellen, ist in Abbildung 4.23(a)  $T_C$  als Funktion des mittleren pseudokubischen Gitterparameters bei konstantem  $x$  dargestellt. Weder die tetragonale Verzerrung, noch die Ca-Substitution hat einen signifikanten Einfluss auf  $\partial T_C / \partial V_{EZ}^{1/3}$ . Somit ist in Abbildung 4.23(a) der „reine“ Volumeneffekt ohne Änderung der Korrelationen bei konstantem  $x$  zu sehen.

In Abbildung 4.23(b) ist dagegen an den selben Daten die Abhängigkeit der Curie-Temperatur der Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub>-Volumenproben und der beiden Schichtserien auf LSAT und SrTiO<sub>3</sub> vom Calcium-Gehalt  $x$  deutlich zu sehen. Für  $x > 0.3$  weicht die Abnahme von  $T_C$  immer stärker von einem linearen Verhalten ab und ist offensicht-

### 4.3. Einfluss der epitaktischen Verspannung auf die ferromagnetische Ordnung in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$

lich im Vergleich zum Trend bei kleineren  $x$  verringert. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses Verhalten von intrinsischen Korrelationseffekten verursacht wird. Die erhöhte Calcium-Konzentration zieht, wegen der höheren Elektronegativität des  $\text{Ca}^{2+}$  im Vergleich zum  $\text{Sr}^{2+}$ , möglicherweise stärker Elektronen aus der Ru-O-Bindung ab. Daher kann die Kovalenz und die Hybridisierung der Ru-O-Bindung mit zunehmendem  $x$  geschwächt werden, was die Abnahme von  $T_C$  verringert. Tatsächlich ist die niedrigere Elektronegativität der  $\text{Pb}^{2+}$ - und  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen im Vergleich zu  $\text{Sr}^{2+}$ , die mit zunehmendem  $y$  immer mehr Elektronen in Richtung der Ru-O Bindung schiebt, der entscheidende Faktor bei der Unterdrückung von  $T_C$  in  $\text{Sr}_{1-y}\text{Pb}_y\text{RuO}_3$  und  $\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y\text{RuO}_3$ .

Im Gegensatz zu isotropem hydrostatischem Druck führt biaxiale epitaktische Verspannung zu einer anisotropen Veränderung der Gitterparameter. Der Vergleich dieser beiden Experimente offenbart jedoch, dass die Änderung der Curie-Temperatur mit dem Einheitszellenvolumen von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  für verspannte Schichten und Volumenproben unter Druck nahezu gleich ist. Die anisotropen Verzerrungen spielen trotz der starken magnetischen Anisotropie eine erstaunlich geringe Rolle für die Unterdrückung der Curie-Temperatur.

## 4.4. Kritisches Verhalten von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$

### 4.4.1. Polykristalline Volumenproben

Um das kritische Verhalten des Ordnungsparameters in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  bei Annäherung an den Quantenphasenübergang zu untersuchen, wurden an polykristallinen Volumenproben über den ganzen ferromagnetischen Bereich von  $x$  ( $x = 0, 0.3, 0.5, 0.6$ ) magnetische Isothermen bei Temperaturen rund um das jeweilige  $T_C$  aufgenommen. Die Daten sind in modifizierten Arrott-Plots in den Abbildungen 4.24-4.27 dargestellt. Die Rohdaten in linearer und doppelt logarithmischer Auftragung, sowie die Skalierungsauftragungen finden sich in den Abbildungen A.4-A.15 im Anhang. Durch die Wahl jeweils optimaler Werte für  $\beta$  und  $\gamma$  fallen in einem modifizierten Arrott-Plot die Daten jeder Isotherme auf eine parallele Gerade. Die Werte  $\beta$  und  $\gamma$ , bei denen die Summe des Bestimmtheitsmaße der einzelnen Geraden eines modifizierten Arrott-Plots minimal wird, sind in Tabelle 4.2 aufgetragen. Die Werte von  $\delta$  ergeben sich aus der Anpassung eines Potenzgesetzes an die jeweilige kritische Isotherme.

In Abbildung 4.28 sind die Curie-Temperaturen, die sich aus den verschiedenen Verfahren ergeben, als Funktion von  $x$  aufgetragen. Die Werte aus der Anpassung eines Potenzgesetzes an die jeweilige kritische Isotherme und aus den modifizierten Arrott-Plots liegen sehr nahe beieinander. Beim Vergleich mit den Curie-Temperaturen, die sich aus dem Wendepunkt der Magnetisierung bei Abkühlung in einem äußeren Feld von  $\mu_0 H = 20$  mT ergeben, zeigen sich allerdings Unterschiede. Die verschieden ermittelten Werte für  $T_C$  sind bei  $x=0$  nahezu identisch. Für zunehmendes  $x$  nimmt die Temperatur des Wendepunktes mit zunehmendem  $x$  allerdings stärker ab, als die Curie-Temperaturen, die sich aus den Isothermen ergeben. Als Ursache kommt die zunehmende Inhomogenität der Proben bei Erhöhung des Calcium-Gehalts in Frage. Diese sorgt in  $M(T, 20 \text{ mT})$  bereits bei Temperaturen oberhalb des Wendepunktes für eine deutlich sichtbare Magnetisierung.

Tab. 4.2.: Ermittelte Werte für die kritischen Exponenten der polykristallinen  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Volumenproben.

$x$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
0	0.53(5)	0.94(9)	2.64(6)
0.3	0.67(6)	0.70(6)	2.05(4)
0.5	0.81(14)	0.71(12)	1.86(3)
0.6	0.95(7)	0.69(5)	1.69(2)

4.4. Kritisches Verhalten von  $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$

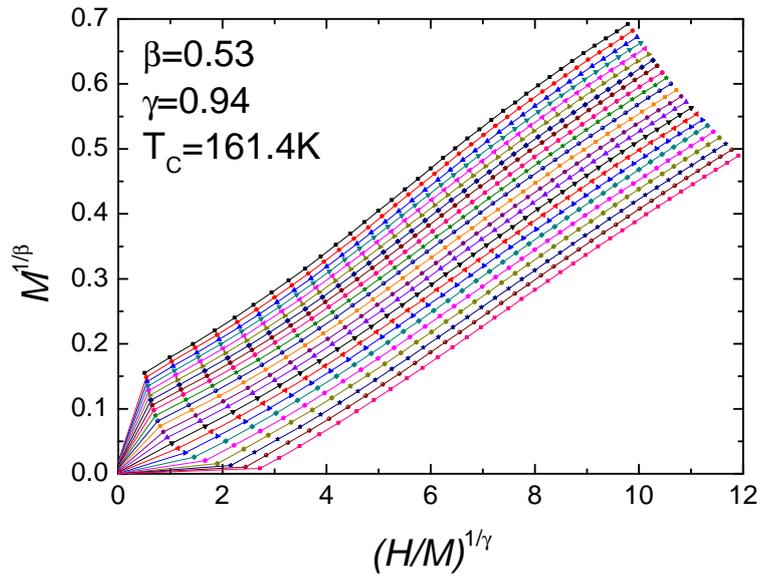


Abb. 4.24.: Arrott-Plot für  $x = 0$ .

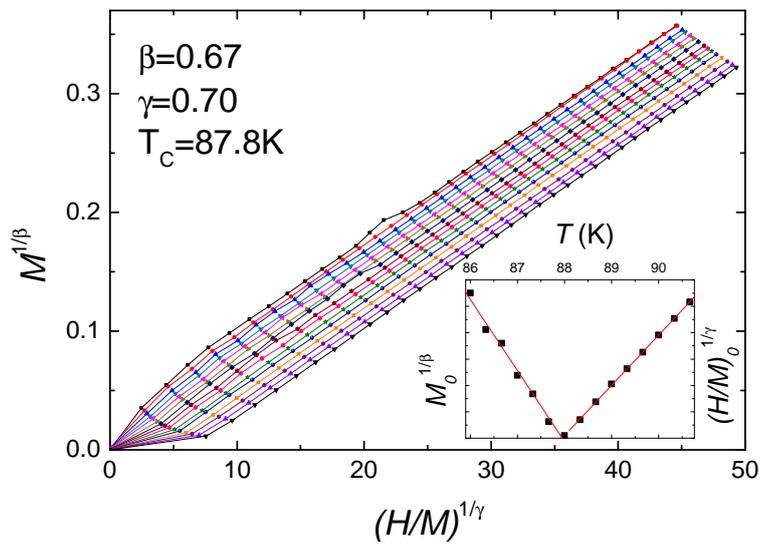


Abb. 4.25.: Arrott-Plot für  $x = 0.3$ . Im eingebetteten Graphen ist die Extrapolation zu  $H = 0$  abgebildet.

4. Ergebnisse und Diskussion

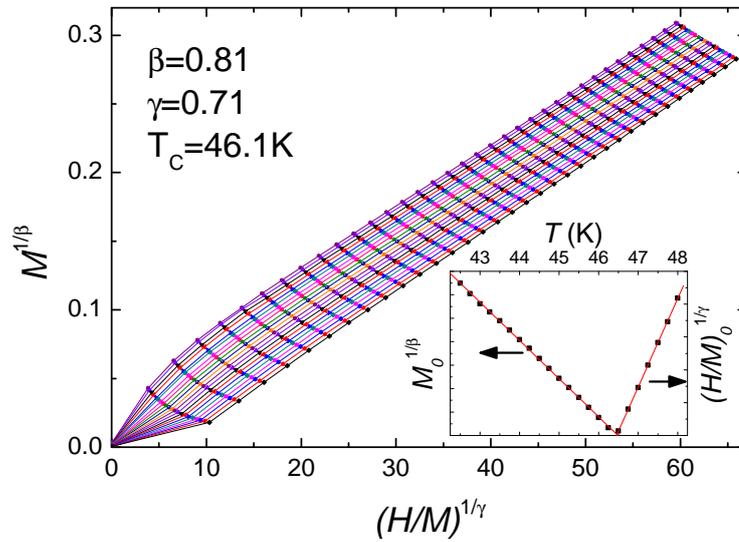


Abb. 4.26.: Arrott-Plot für  $x = 0.5$ . Im eingebetteten Graphen ist die Extrapolation zu  $H = 0$  abgebildet.

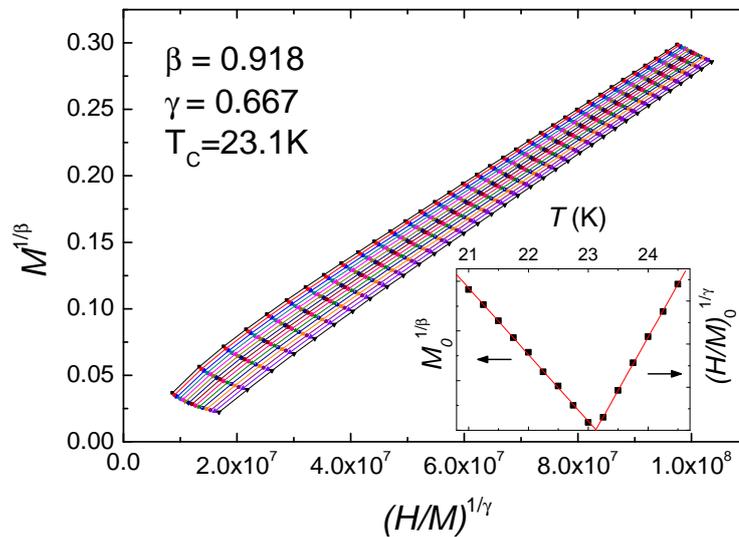


Abb. 4.27.: Arrott-Plot für  $x = 0.6$ . Im eingebetteten Graphen ist die Extrapolation zu  $H = 0$  abgebildet.

#### 4.4. Kritisches Verhalten von $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$

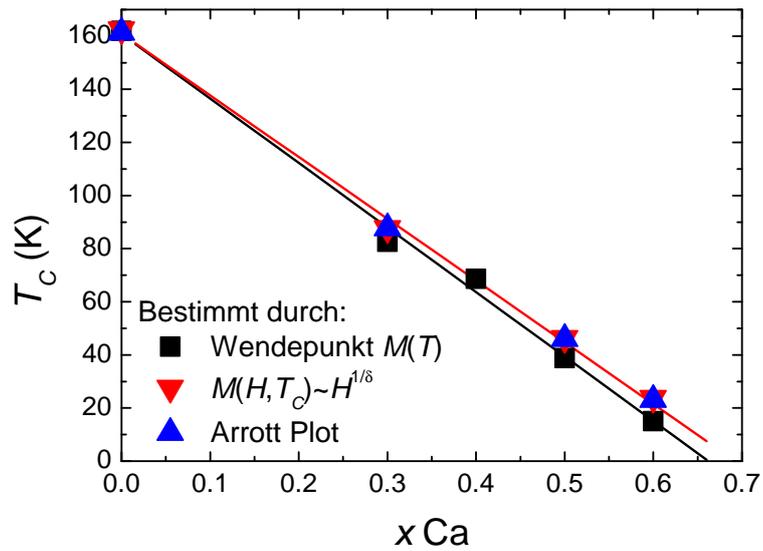


Abb. 4.28.:  $T_C$  der polykristallinen  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Volumenproben in Abhängigkeit von  $x$ . Die Wert für  $T_C$ , die sich aus den Isothermen ergeben, liegen für zunehmende  $x$  immer weiter über den aus dem Wendepunkt von  $M(T)$  bestimmten Werten.

### 4.4.2. Polykristalline Schicht

Bei Messungen der Magnetisierung von Schichten mittels eines SQUID-Magnetometers muss der Substratbeitrag auf geeignete Weise korrigiert werden, bevor eine Auswertung der kritischen Exponenten versucht werden kann. Am auffälligsten ist dabei der diamagnetische Beitrag des Substrats, der auch bei vergleichsweise dicken ferromagnetischen Schichten insbesondere bei hohen Feldern betragsmäßig größer ist als der Beitrag der Schicht. Das liegt daran, dass das Substrat mit einer Dicke von  $d = 1$  mm stets um mehrere Größenordnungen dicker ist als die Schicht. Um zu untersuchen, ob die kritischen Exponenten einer epitaktischen Schicht ( $d \approx 30$  nm) unter diesen Umständen bestimmbar sind, wurde zuerst eine dickere polykristalline  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{RuO}_3$ -Schicht auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) untersucht. Die im Nachhinein per RBS gemessene Schichtdicke beträgt  $d = 687$  nm, das RBS-Spektrum inklusive Simulation mit SIMNRA [50] ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Die gemessenen magnetischen Isothermen sind in Abbildung A.16 im Anhang zu sehen. Die Probenoberfläche ist während der Messung parallel zum äußeren Feld orientiert. Der diamagnetische Beitrag verursacht die negative Steigung der Isothermen bei hohen Feldern.

Der lineare diamagnetische Term dominiert die Magnetisierung des Substrats. Trotzdem ist eine Beschreibung des Substratbeitrags einschließlich nichtlinearer Terme sinnvoll, da Arrott-Plots empfindlich auf die Krümmung der Isothermen reagieren. Es wurde eine Serie von Messungen eines Substrates aus der selben Charge bei verschiedenen Temperaturen rund um die zu erwartende Curie-Temperatur der Schicht durchgeführt (siehe Abbildung A.17). An alle Messpunkte bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen äußeren Feldern wurde ein einzelnes Polynom neunten Grades angepasst. Diese Messungen sind, abzüglich des linearen Terms des Polynoms neunten Grades, in Abbildung 4.30 dargestellt. Die Kurven verändern sich nicht systematisch mit der Temperatur, wie beispielhaft aus den Daten für 77 K und 79 K ersichtlich ist. Somit sind die Variationen Rauschen, daher ist die Anpassung einer einzelnen Kurve als Substratbeitrag bei allen Temperaturen gerechtfertigt.

Die starke Variation des magnetischen Beitrags des Substrats (Abbildung 4.30) macht eine ähnliche Auswertung für dünne epitaktische Schichten unmöglich. Dieses Rauschen liegt in der Größenordnung der zu erwartenden Differenz zwischen den Isothermen einer epitaktischen Schicht, die etwa um einen Faktor 20 dünner sein muss, um strukturelle Relaxation zu vermeiden.

Im Anschluss wurde der Substratbeitrag von den Isothermen der Schicht abgezogen und das Ergebnis in modifizierten Arrott-Plots aufgetragen. Dabei wurde das Polynom mit einem Vorfaktor als zusätzlichem Fitparameter versehen, um Schwankungen in der Charge auszugleichen. Dieser wich jedoch nur wenige Prozent von eins ab. Die Isothermen der Schicht ohne Substratbeitrag sind in Abbildung A.18 gezeigt. Der resultierende Arrott-Plot ist in Abbildung 4.31 dargestellt. Der

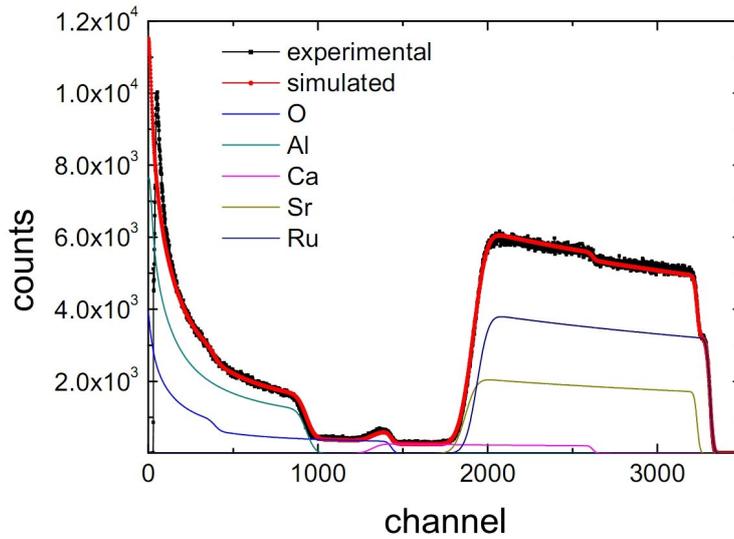


Abb. 4.29.: RBS-Spektrum der polykristallinen Schicht auf  $Al_2O_3$  (0001). Die Dicke beträgt 687 nm. Die aus der Anpassung bestimmte Zusammensetzung von  $Sr_{0.70}Ca_{0.31}Ru_{0.98}O_{3.02}$  stimmt gut mit der nominellen überein.

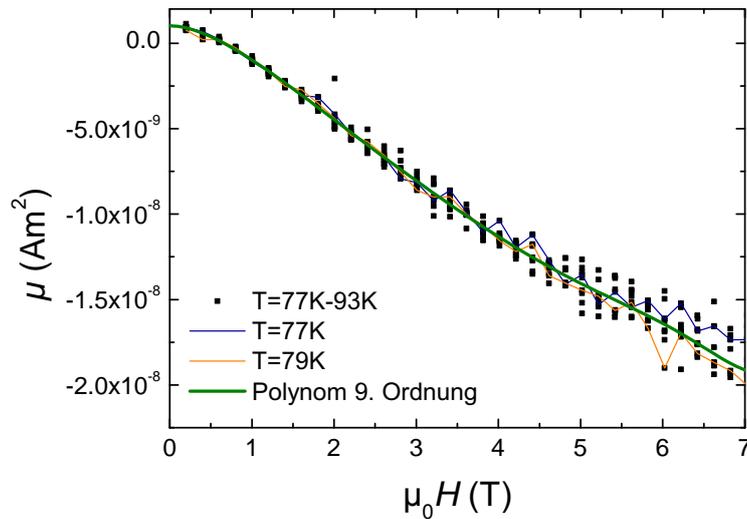


Abb. 4.30.: Magnetischer Substratbeitrag abzüglich des linearen Terms des Polynoms 9. Ordnung. Die beiden ausgewählten Kurven bei 77 K und 79 K zeigen die willkürliche Variation des Substratbeitrags mit der Temperatur.

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

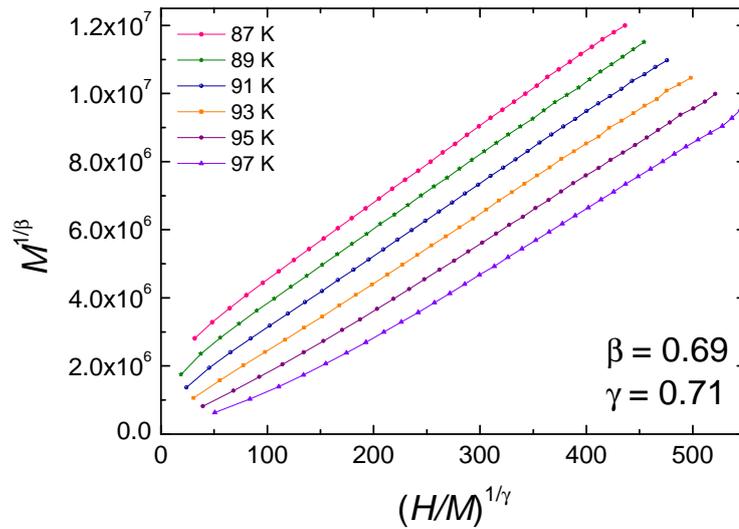


Abb. 4.31.: Arrott-Plot der polykristallinen  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{RuO}_3$ -Schicht. Die kritischen Exponenten passen gut zu denen der polykristallinen Probe gleichen Calcium-Gehalts.

Exponent  $\delta$  konnte unabhängig davon aus einer Anpassung eines Potenzgesetzes an die Isothermen bestimmt werden. Die kritischen Exponenten  $\beta = 0.69$ ,  $\gamma = 0.71$  und  $\delta = 1.98$  der polykristallinen  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{RuO}_3$ -Schicht stimmen gut mit denen überein, die an der polykristallinen Probe mit entsprechendem Calcium-Gehalt bestimmt wurden.

#### 4.4.3. Diskussion der kritischen Exponenten

In Abbildung 4.32 sind die kritischen Exponenten  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  als Funktion des Calcium-Gehalts dargestellt. Die Größe der Fehlerbalken der Exponenten liegt für  $\beta$  und  $\gamma$  etwas über der Symbolgröße, für  $\delta$  darunter. Reines  $\text{SrRuO}_3$  zeigt Exponenten, die der Molekularfeldnäherung ( $\beta = 0.5$ ,  $\gamma = 1$ ,  $\delta = 3$ ) entsprechen. Dies wurde auch bei Messungen an Einkristallen beobachtet [75]. Mit zunehmendem  $x$  weichen die in dieser Arbeit bestimmten Werte der Exponenten deutlich davon ab. Der Exponent  $\beta$  erhöht sich und extrapoliert zu einem Wert von  $\beta \approx 1$  an der kritischen Konzentration ( $x \approx 0.7$ ). Die beiden anderen Exponenten extrapolieren dort zu  $\gamma \approx 0.5$  und  $\delta \approx 1.5$ . Für eine polykristalline  $\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{RuO}_3$ -Volumenprobe wird auch in der Literatur ein Exponent  $\delta = 1.5$  bei Anpassung von  $M(H)$  an ein Potenzgesetz beobachtet [76]. Die hier bestimmten Werte der Exponenten erfüllen dabei für alle  $x$  die Widom-Relation  $\gamma = \beta(\delta - 1)$  (Gleichung 2.8). Dazu sind in Tabelle 4.3 die gemessenen Exponenten  $\beta$  den Werten von  $\gamma/(\delta - 1)$

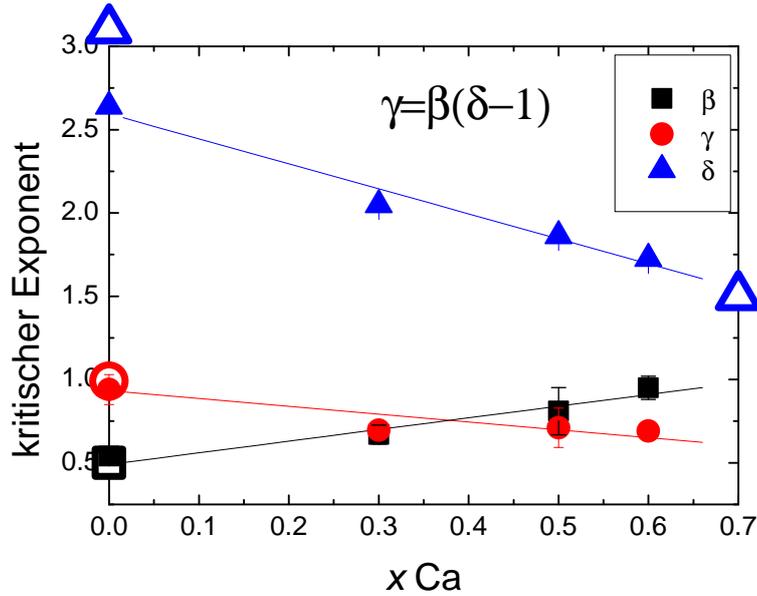


Abb. 4.32.: Kritische Exponenten von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  als Funktion von  $x$ . Geschlossene Symbole: experimentelle Werte dieser Arbeit. Offene Symbole: Literaturwerte (für  $x = 0$  [75] und  $x = 0.7$  [76]).

gegenübergestellt, die sich nach der Widom-Relation ergeben.

In reinem  $\text{SrRuO}_3$  werden selbst bei einer reduzierten Temperatur von  $\tau = 0.0003$  Exponenten entsprechend der Molekularfeldnäherung beobachtet [75]. Nach dem Ginzburg-Kriterium (siehe Gleichung 2.12) ist damit, bei einem Sprung in der spezifischen Wärme am Phasenübergang  $\Delta C_V = 9.4 \text{ J}/(\text{mol K})$ , eine Kohärenzlänge der Fluktuationen von  $\xi_0 > 7 \text{ \AA}$  verknüpft. Da  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  für alle  $x$  metallisch bleibt, ist anzunehmen, dass die Kohärenzlänge auch für  $x > 0$  groß ist. Für einen Calcium-Gehalt von  $x > 0$  konnte  $\Delta C_V$  jedoch nicht beobachtet werden,

Tab. 4.3.: Gemessene Exponenten  $\beta$  im Vergleich zu den Werten von  $\gamma/(\delta - 1)$ , die sich nach der Widom-Relation ergeben.

$x$	$\beta$	$\gamma/(\delta - 1)$
0.0	0.54	0.57
0.3	0.67	0.66
0.5	0.81	0.82
0.6	0.95	0.95

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

allenfalls für  $x = 0.2$  ist noch eine kleine Anomalie in  $C(T)$  bei  $T_C$  feststellbar [77]. Die Ausdehnung des kritischen Temperaturbereichs um  $T_C$  ist damit für  $x > 0$  unklar. Ein Szenario, in dem sich der kritische Bereich mit zunehmendem  $x$  ausdehnt, kann zu einer zunehmenden Abweichung der kritischen Exponenten von den Werten der Molekularfeldnäherung führen. Allerdings erscheinen klassische kritische Fluktuationen als Ursache der  $x$ -abhängigen Exponenten unwahrscheinlich, da die Exponenten nicht in Richtung der Werte eines etablierten Modells tendieren.

Bei Messungen an itineranten Ferromagneten werden (auch in der Nähe von Quantenphasenübergängen) häufig die kritischen Exponenten der Molekularfeldnäherung in Arrott-Plots gefunden. Diese treten z.B. in  $\text{ZrZn}_2$  auf [78], das unter einem hydrostatischen Druck von  $p_c \approx 17$  kbar einen Quantenphasenübergang zum Paramagneten erfährt [79]. Auch Systeme, deren Ferromagnetismus durch chemische Substitution unterdrückt wird, zeigen Exponenten der Molekularfeldnäherung. So ergeben sich in  $\text{Ni}_3\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x$  für ausreichend hohe Felder [80] und auch in  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  [81] Geraden in konventionellen Arrott-Plots ( $M^2$  als Funktion von  $H/M$ ) über den gesamten ferromagnetischen Bereich. Für  $x > 0$  können die Isothermen von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  nahe bei  $T_C$  nicht durch die Molekularfeldnäherung beschrieben werden. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.33 der konventionelle Arrott-Plot für eine polykristalline  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{RuO}_3$ -Volumenprobe dargestellt.

Eine Theorie von *Belitz et al.* beschreibt Quantenphasenübergänge in ungeordneten itineranten Ferromagneten [82]. Die Unordnung sorgt für eine zweite Klasse von Fluktuationen zusätzlich zu den kritischen Fluktuationen, die zu einer Veränderung des kritischen Verhaltens führen. Konkret ergibt sich in dieser Theorie ein fester Wert von  $\gamma = 1$ . In  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  extrapoliert dieser Exponent bei  $x_c$  jedoch gegen  $\gamma \approx 0.5$ .

Die Unordnung kann auch in eine Griffiths-Phase münden (siehe Abschnitt 2.3.2), die bizarre Werte der kritischen Exponenten erzeugen kann. So werden in substituiertem  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $A=\text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ca}$ ) verschiedene Werte bis zu  $\delta = 17$  in Magnetisierungsmessungen beobachtet [83]. An Quantenphasenübergängen ist auch eine Quanten-Griffiths-Phase denkbar. So ist es bei höheren Feldern möglich, in  $\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x$  Geraden in modifizierten Arrott-Plots (mit  $\beta = 0.5$ ,  $\gamma < 1$ ) zu erzeugen, deren Exponenten nicht als kritisches Verhalten zu interpretieren sind [84]. Allerdings wird die für eine Quanten-Griffiths-Phase erwartete Skalierung  $H/T \propto M/H^\alpha$  in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  nicht beobachtet (Daten nicht gezeigt).

In  $\mu\text{SR}$ -Experimenten an  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  zeigt sich bei für Temperaturen  $T < T_C(x)$  für  $0 \leq x \leq 0.5$  statische magnetische Ordnung im gesamten Volumen. Jedoch wird in einem engen Konzentrationsbereich ( $0.65 \leq x \leq 0.8$ ) um die kritische Konzentration  $x_c$  Phasenseparation beobachtet, die allerdings nicht durch chemische Unordnung allein erklärt werden kann. Zudem ergibt sich bei  $x_c$  eine Unterdrückung des *critical slowing down* der dynamischen Spinfluktuationen. Dies wird als Indizien für einen Phasenübergang 1. Ordnung an der kritischen Konzentration

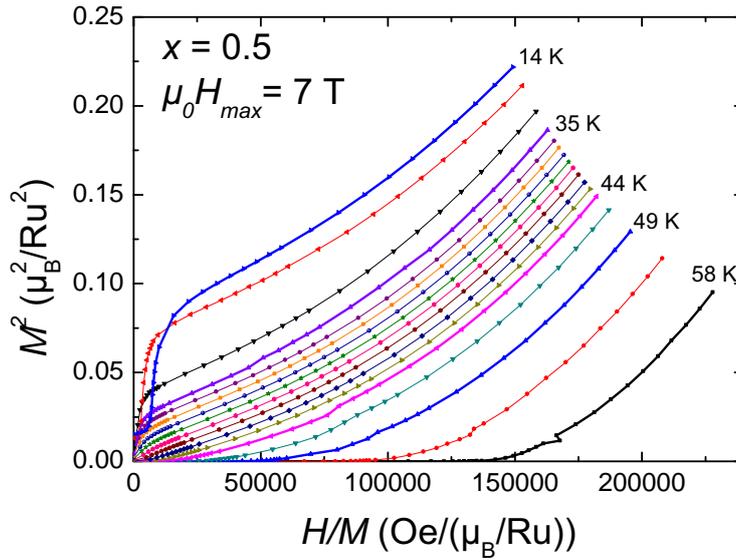


Abb. 4.33.: Konventioneller Arrott-Plot einer polykristallinen  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{RuO}_3$ -Volumenprobe. Die Isothermen lassen sich auch bei hohen Feldern nicht durch Geraden darstellen.

gewertet [85][31]. Tatsächlich impliziert eine Verringerung von  $\gamma$  mit steigendem  $x$  eine stärkere Krümmung der Suszeptibilität bei  $T_C$  und somit eine schärfere Divergenz, was physikalisch als Trend in Richtung eines Phasenübergangs 1. Ordnung interpretiert werden kann. Die Zunahme des Exponenten  $\beta$  mit steigendem  $x$  deutet zugleich auf ein langsames Wachstum der Magnetisierung unterhalb von  $T_C$ . Die Extrapolation zu  $\beta = 1$  bei  $x = x_c$  impliziert, dass  $M(T)$  dort direkt am Phasenübergang eine endliche Steigung aufweist. Das ist geradezu Voraussetzung für einen Phasenübergang 1. Ordnung. Die Umwandlung eines Phasenübergangs 2. Ordnung in einen Phasenübergang 1. Ordnung an Quantenphasenübergängen in itineranten Ferromagneten ist wahrscheinlich ein generisches Phänomen [86]. Allerdings ist die kontinuierliche Verschiebung der kritischen Exponenten, die in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  beobachtet wird, in diesem Bild nicht vorgesehen.

In  $\text{URu}_{2-x}\text{Re}_x\text{Si}_2$  wird bei der Substitution von Re durch Ru ebenfalls eine kontinuierliche Verschiebung kritischer Exponenten beobachtet. In diesem System existiert ferromagnetische Ordnung mit einem maximalen  $T_C = 38 \text{ K}$  bei  $x = 0.8$ , die bei  $x_c \approx 0.15$  vollständig unterdrückt wird. An dieser Konzentration geht  $\gamma \rightarrow 0$ , was auch in dieser Verbindung den Übergang zu einem Phasenübergang 1. Ordnung signalisieren könnte [87].

Bereits seit längerer Zeit ist bekannt, dass sich auch in Systemen mit lokalisierten Momenten starke Änderungen der kritischen Exponenten durch Unordnung ergeben

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

können, z.B. des Exponenten  $\alpha$  der spezifischen Wärme im Heisenberg-System  $\text{Eu}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}$  [88]. Hier ändert sich  $\alpha$  vom Heisenberg-Wert  $\alpha \approx -0.12$  für  $x = 1$  zu einem Wert von  $\alpha = -1$  für  $x = 0.5$ . Diese Änderung ist auch deshalb überraschend, weil Unordnung nach dem Harris-Kriterium [89] das kritische Verhalten bei negativem Exponenten  $\alpha$  nicht beeinflussen sollte.

Die Ursache der kontinuierlichen Veränderung der kritischen Exponenten von  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  mit  $x$  ist ungeklärt, ebenso wenig sind die Werte der Exponenten nahe der kritischen Konzentration verstanden. Als wahrscheinliche Auslöser kommen die durch Calcium-Substitution induzierte Unordnung und die Annäherung an den Quantenphasenübergang in Frage.

## 5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden epitaktische  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  Schichten auf einkristallinen  $(\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})(\text{Al}_{0.65}\text{Ta}_{0.35})\text{O}_3$ - und  $\text{SrTiO}_3$ -Substraten mittels gepulster Laserablation präpariert. Als Targetmaterial wurden polykristalline  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Volumenproben präpariert. Insbesondere die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Proben wurden untersucht und verglichen. Durch Röntgendiffraktion an den polykristallinen Proben ließ sich ihre Einphasigkeit verifizieren. Eine Rietveld-Verfeinerung demonstriert ihre stöchiometrische Zusammensetzung.

Röntgendiffraktion an den epitaktischen Schichten liefert ihre Gitterparameter. Insbesondere demonstrieren reziproke Gitterkarten, die mittels Röntgendiffraktion gewonnen wurden, das pseudomorphe Wachstum der Schichten. Dies wird auch durch Aufnahmen mittels Querschnitts-Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt. Rutherford-Rückstreuung zeigt die stöchiometrische Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten. Die Kombination aus LEED- und TEM-Ergebnissen legt nahe, dass die Schichten Zwillingsdomänen aufweisen.

Das elastische Verhalten der Schichten unter epitaktischer Verspannung entspricht der Erwartung für einen oxidischen Perowskit mit einer Poissonzahl von  $\nu = 0.35$ . Kompressive epitaktische Verspannung erhöht den Gitterparameter senkrecht zur Ebene und verringert das Einheitszellenvolumen, Dehnung in der Ebene bewirkt das Gegenteil.

Eine Veränderung des Einheitszellenvolumens  $\partial V_{EZ}$  und damit eine Veränderung des mittleren Gitterparameters  $\partial V_{EZ}^{1/3}$  durch epitaktische Verspannung führt zu einer proportionalen Änderung  $\partial T_C$  der Curie-Temperatur. Mit der Änderung der Curie-Temperatur ist eine gleichsinnige Änderung des magnetischen Moments verknüpft. Für  $\text{SrRuO}_3$  beträgt die Änderung der Curie-Temperatur bei Änderung des mittleren Gitterparameters  $\partial T_C / \partial V_{EZ}^{1/3} = 16 \text{ K/pm}$ . Dieser Wert ist dem  $\partial T_C / \partial V_{EZ}^{1/3} = 11 \text{ K/pm}$  sehr ähnlich, dass durch hydrostatischen Druck bei  $\text{SrRuO}_3$ -Volumenproben erzeugt wird. Auch für  $x > 0$  ( $x = 0.3, 0.4, 0.6$ ) ändert sich das durch Verspannung induzierte  $\partial T_C / \partial V_{EZ}^{1/3}$  nicht stark. Dagegen ist die Verringerung des Volumens durch Calcium-Substitution in  $\text{SrRuO}_3$  mit einer viel stärkeren Abnahme der Curie-Temperatur verknüpft ( $\partial T_C / \partial V_{EZ}^{1/3} = 44 \text{ K/pm}$ ).

Mit zunehmendem  $x$  wird die Steigung  $\partial T_C / \partial V_{EZ}^{1/3}$ , die durch Calcium-Substitution ausgelöst wird, kleiner. Das ist ein Indiz für die Abnahme der Hybridisierung der Ru-O-Ru-Bindung, die durch die höhere Elektronegativität des  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions im

## 5. Zusammenfassung

Vergleich zu  $\text{Sr}^{2+}$  verursacht wird.

In  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  ist die Änderung der Curie-Temperatur durch strukturelle Veränderungen bei konstantem  $x$  weitgehend unabhängig von der tetragonalen Verzerrung der Schichten. Die Änderung der Curie-Temperatur ist primär mit der mittleren Bindungslänge und nicht mit der struktureller Verzerrung verknüpft.

Weiterhin wurde in dieser Arbeit die isotherme Magnetisierung polykristalliner  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ -Volumenproben bei Annäherung an den Quantenphasenübergang durch Calcium-Substitution untersucht. Aus der Auftragung in modifizierten Arrott-Plots ergeben sich kritische Exponenten, die sich über den gesamten ferromagnetischen Konzentrationsbereich ( $0 \leq x < 0.7$ ) linear mit  $x$  ändern. Reines  $\text{SrRuO}_3$  zeigt, wie bereits früher beobachtet, die Exponenten der Molekularfeldnäherung ( $\beta = 0.5$ ,  $\gamma = 1$ ,  $\delta = 3$ ). Bei Erhöhung des Calcium-Gehalts ändern sich die Exponenten monoton mit  $x$  und gehen an der Konzentration  $x_c = 0.7$  gegen die Werte  $\beta = 1$ ,  $\gamma = 0.5$ ,  $\delta = 1.5$ . Weder die kontinuierliche Änderung der Exponenten mit  $x$  noch die Werte bei  $x = x_c$  entsprechen einem bekannten Modell und bedürfen weiterer Untersuchung.

Die Unterdrückung der Curie-Temperatur in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  bei Annäherung an den Quantenphasenübergang wurde in dieser Arbeit aus verschiedenen Richtungen beleuchtet. Strukturelle Änderungen bei konstantem  $x$  erzeugen eine Änderung der Curie-Temperatur, die hauptsächlich von der mittleren Bindungslänge abhängt. Änderung des Calcium-Gehalts erzeugt eine sehr viel stärkere Änderung der Curie-Temperatur und beeinflusst das kritische Verhalten des Phasenübergangs auf dem Weg zum Quantenphasenübergang.

# A. Anhang

## A.1. Abbildung der Bandstruktur

### A.1.1. Grundlagen der winkelaufgelösten Photoemission

Zur Untersuchung der Bandstruktur wird winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (*angular resolved photoemission spectroscopy* - ARPES) am Strahlrohr für Weichröntgenanalytik WERA an der Angströmquelle Karlsruhe (ANKA) durchgeführt. Der Perowskit  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  ist ein dreidimensionales Material ohne bevorzugte Spaltebenen. Da ARPES höchste Ansprüche an die Sauberkeit und Glattheit der Probenoberfläche stellt, erschwert dies die Untersuchung erheblich. Einkristalle scheiden aufgrund fehlender bevorzugter Spaltebenen, die durch Spalten im UHV eine saubere Oberfläche erzeugen könnten, als Objekt dieser Untersuchung aus. Somit bleibt als einzige Möglichkeit, ARPES an quasi in-situ präparierten epitaktischen Schichten durchzuführen. Am WERA-Strahlrohr ist dazu eine PLD-Präparationskammer installiert, die UHV-Transfer zu den Messstationen erlaubt. Die Präparation der Probe sollte dennoch unmittelbar vor dem Experiment stattfinden, da die Probenoberfläche selbst unter UHV-Bedingungen innerhalb von 24h stark genug kontaminiert wird, um eine sichtbare Abschwächung der ARPES-Intensität zu erzeugen.

Bei Photoemission wird ein einfallendes Photon durch Anregung eines Elek-

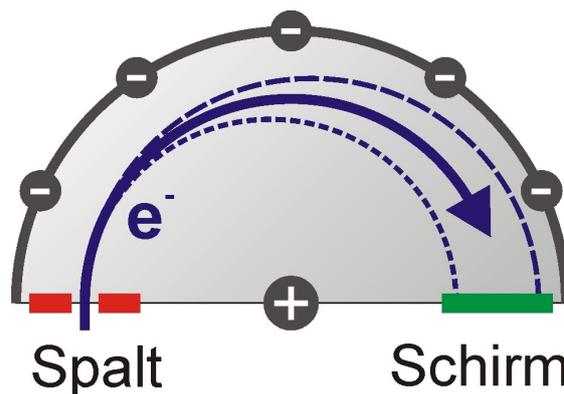


Abb. A.1.: Schema des Halbkugelanalysators

## A. Anhang

trons im Festkörper absorbiert. Ist die Energie des einfallenden Photons hoch (im Ultraviolett- oder Röntgenbereich des elektromagnetischen Spektrums), erhält das angeregte Elektron dabei genug Energie, um den Festkörper zu verlassen. Verlässt das angeregte Elektron den Festkörper ohne weiteren Streuprozess, erhält es die Energie des einfallenden Photons, abzüglich seiner Bindungsenergie sowie der Austrittsarbeit, als kinetische Energie. Bei Einstrahlung von monochromatisiertem Licht lässt sich also aus der kinetischen Energie der Photoelektronen auf die Energie der elektronischen Zustände im Festkörper schließen. Zugleich entspricht die Häufigkeit, mit der Photoelektronen einer bestimmten Energie auftreten, der Zustandsdichte.

Photoelektronen haben außerdem die Eigenschaft, dass beim Verlassen des Festkörpers die Komponenten ihres  $\mathbf{k}$ -Vektors in der Ebene der Probenoberfläche,  $\mathbf{k}_{\parallel}$  stetig bleiben. Also wird zusätzlich zur Energie noch die Richtung der Photoelektronen bestimmt, die durch zwei Winkel ( $\alpha, \beta$ ) zur Oberflächennormalen ausgedrückt wird. Die Winkel können unabhängig voneinander nach Gleichung A.1 in die orthogonalen Komponenten  $\mathbf{k}_{\parallel,\alpha}$  und  $\mathbf{k}_{\parallel,\beta}$  des Wellenzahlvektors umgewandelt werden. Dadurch kann man die Dispersion der Elektronen im Festkörper, also die Bandstruktur, abbilden.

$$\mathbf{k}_{\parallel,\Theta} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_{kin}} \sin\Theta, \quad \Theta = \alpha, \beta \quad (\text{A.1})$$

Vor der Durchführung der zeitaufwändigen ARPES-Messung wird niederenergetische Elektronenbeugung (siehe Kapitel 3.2.3) zur Kontrolle der Oberflächenqualität sowie zur Orientierung der Probe durchgeführt. Um die thermische Verbreiterung der ARPES-Spektren zu verringern, wird die Probe anschließend auf etwa 30 K abgekühlt.

Zur Detektion der Elektronen wird ein Halbkugelanalysator benutzt. Dieser ist schematisch in Abbildung A.1 dargestellt. Der Analysator entspricht einem Kugelkondensator, dessen elektrisches Feld die Elektronen ablenkt. Bei einem festen Wert dieses Feldes lässt der Analysator nur Elektronen rund um eine bestimmte kinetische Energie durch, der sogenannten Pass-Energie. Im Messbetrieb wird eine feste Pass-Energie gewählt, die kinetische Energie der Elektronen wird vor Eintritt in den Halbkugelanalysator mittels einer Beschleunigungsspannung variiert. Dadurch lassen sich die verschiedenen Bindungsenergien abtasten. Die Größe des Eintrittsspalts und die Pass-Energie des Analysators bestimmen die Energieauflösung der Messung sowie die Zahl der detektierten Elektronen pro Zeiteinheit. Die Detektion der Elektronen auf der anderen Seite des Analysators geschieht mithilfe einer Mikrokanalplatte als Elektronenvervielfacher. Die resultierenden Elektronen werden durch den folgenden Fluoreszenzschirm in sichtbares Licht umgewandelt. Dieses wird mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Durch die Breite des Schirms

ist es möglich, ein ganzes Energiefenster auf einmal abzubilden, da Elektronen unterschiedlicher Energie auf verschiedenen Bahnen durch den Analysator laufen. Das ist durch die gestrichelten Linien in Abbildung A.1 angedeutet. Die Höhe des Eintrittsspalts und des Schirms (senkrecht zur Bildebene in Abbildung A.1) ermöglicht direkt die Winkelauflösung in der Richtung parallel zum Eintrittsspalt. Der andere Winkel wird durch Drehen der Probe variiert.

### A.1.2. ARPES an $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{RuO}_3$

Zur Demonstration ausreichender Oberflächenqualität, sowie zur Orientierung der Probe, wird vor Beginn des eigentlichen ARPES-Experiments LEED durchgeführt. Ein Beugungsbild der Probe ist in Abbildung A.2 dargestellt.

Ein Schnitt durch die gemessene Bandstruktur einer  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{RuO}_3$ -Schicht auf  $\text{SrTiO}_3(001)$  entlang der  $\Gamma$ -X Richtung ist in Abbildung A.3 dargestellt. Um die Bandstruktur hervorzuheben, wird die zweite Ableitung der Daten in Richtung des nicht-dargestellten Winkels gebildet [90]. Anschließend wird die Helligkeit invertiert, so dass elektronische Zustände hell dargestellt werden. Außerdem ist das Spektrum symmetrisiert, indem eine um die Energieachse gespiegelte Kopie desselben, bei Koinzidenz der Symmetrieachsen, zum Original addiert ist. In der selben Abbildung befindet sich zum Vergleich auch eine Bandstrukturrechnung [28]. Diese ist eigentlich für  $\text{SrRuO}_3$  gerechnet, zum direkten Vergleich ist der  $\Gamma$ -X-Abstand gedehnt, sodass diese Länge der Einheitszelle von  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{RuO}_3$  entspricht. Dieser Schritt ist für einen ersten Vergleich gerechtfertigt, da es sich um eine isoelektronische Substitution handelt.

Die groben Merkmale der Rechnung sind gut reproduziert. Allerdings zeigt die gemessene Bandstruktur eine starke experimentelle Verbreiterung, die eine Auswertung feiner Details unmöglich macht. Diese Verbreiterung ist dabei keine Konsequenz der Messapparatur, insbesondere die Energieauflösung ist deutlich höher als zur Auflösung dieser Bandstruktur notwendig wäre. Die Verbreiterung stammt wahrscheinlich von der Dreidimensionalität des Materials, Defekten in der Schicht oder Oberflächenverunreinigungen.

Trotz der experimentellen Verbreiterung spricht die Tatsache, dass überhaupt ARPES-Spektren beobachtet werden können, für die sehr gute Qualität der präparierten Proben.

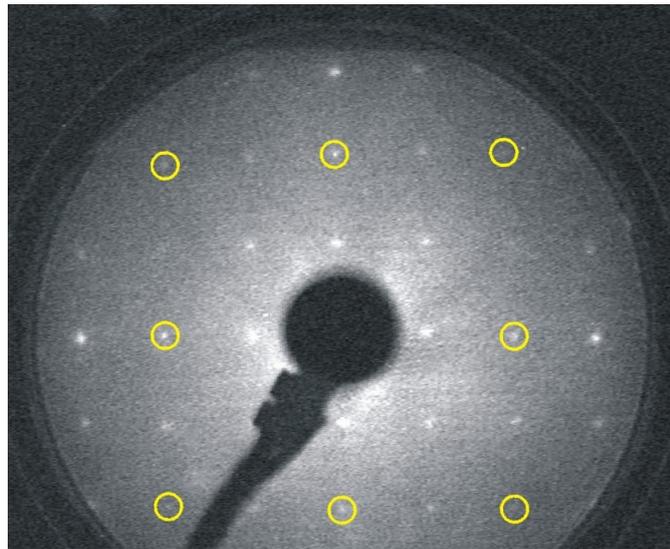


Abb. A.2.: LEED-Abbildung der  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{RuO}_3$ -Schicht bei einer Elektronenenergie von 64.1 eV. Reflexe, die dem Gitterparameter des Substrats entsprechen, sind gelb markiert

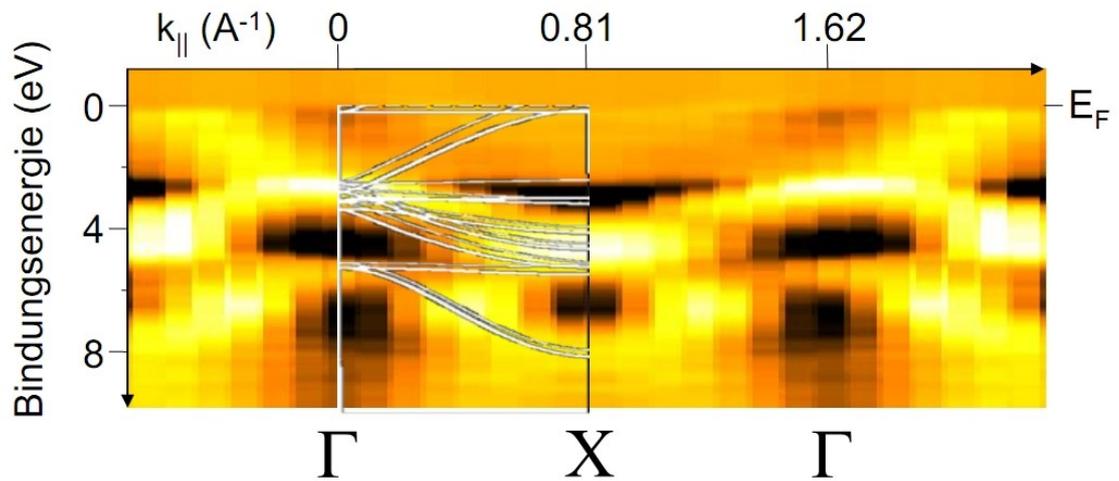


Abb. A.3.: Photoemissionsintensität entlang der  $\Gamma$ -X-Richtung, Bandstrukturrechnung zum Vergleich [28]

## A.2. Magnetische Isothermen der polykristallinen Volumenproben

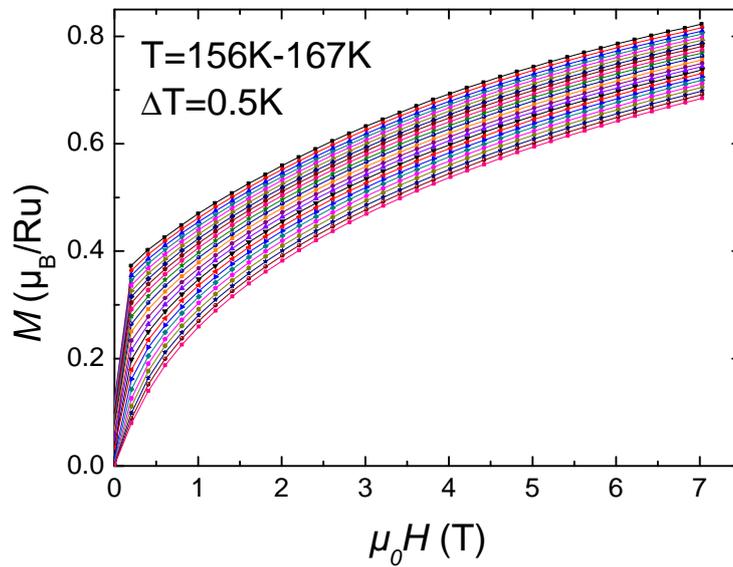


Abb. A.4.: Isothermen um  $T_C$  für  $x = 0$ .

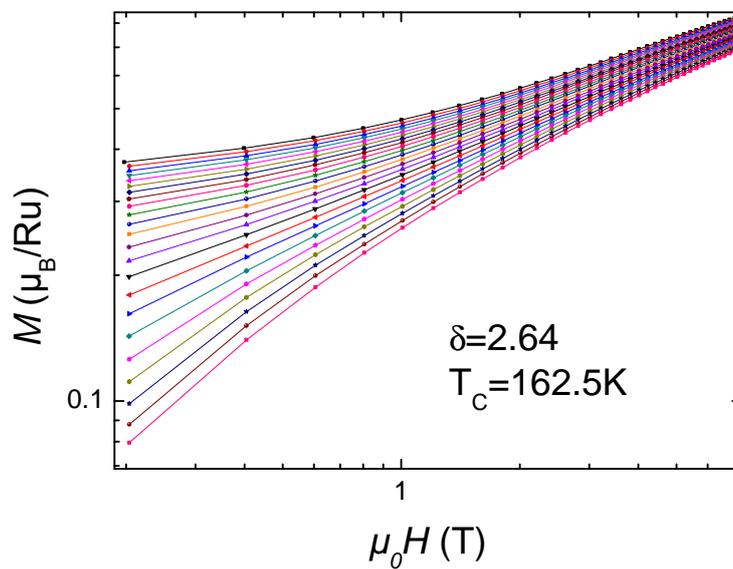


Abb. A.5.: Bestimmung des Exponenten  $\delta$  für  $x = 0$ .

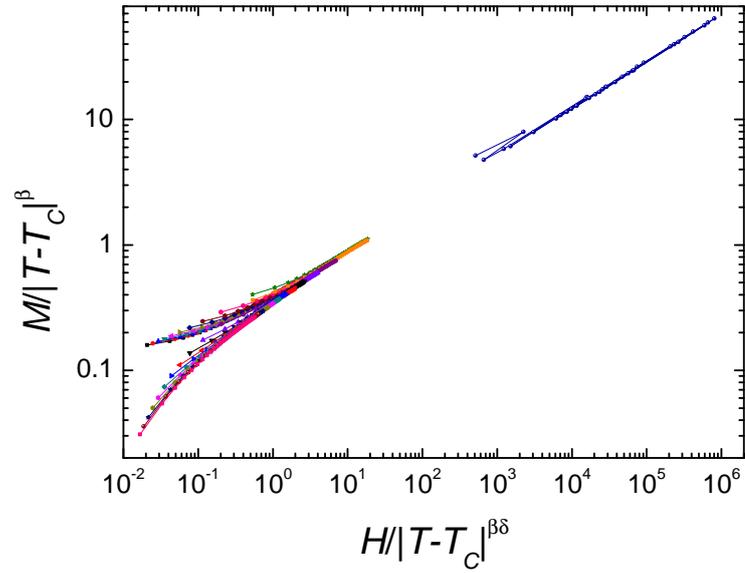


Abb. A.6.: Skalierungsauftragung für  $x = 0$ .

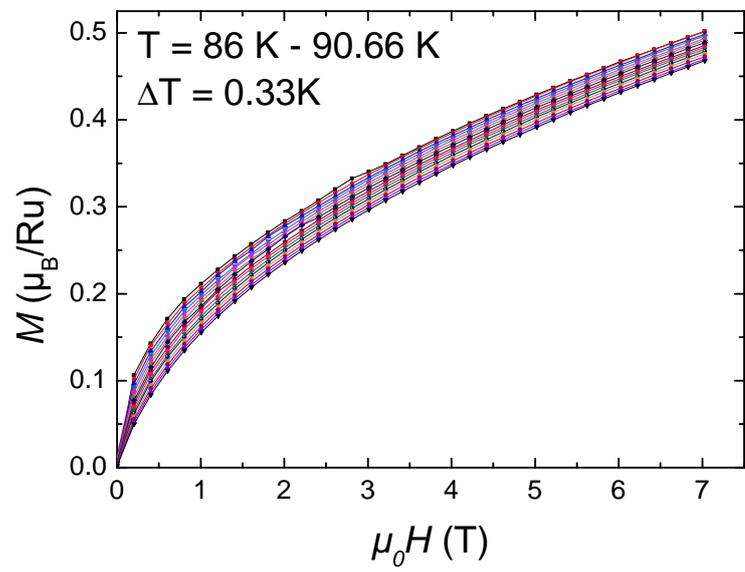


Abb. A.7.: Isothermen um  $T_C$  für  $x = 0.3$ .

A.2. Magnetische Isothermen der polykristallinen Volumenproben

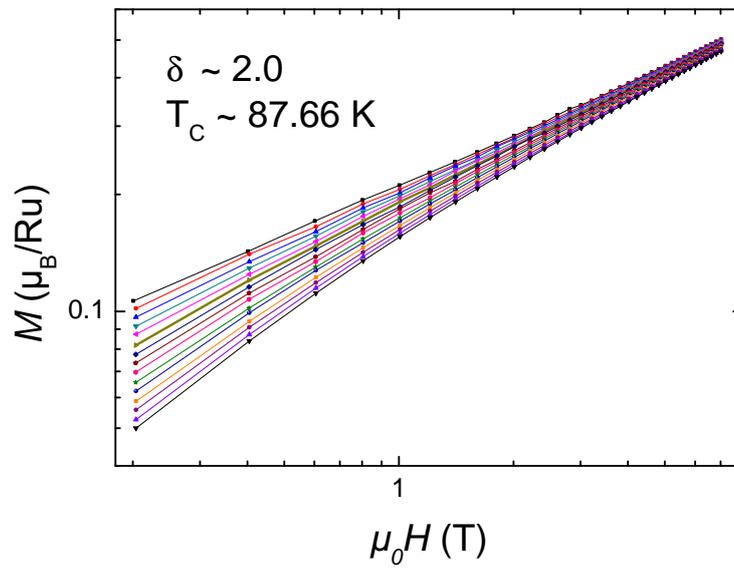


Abb. A.8.: Bestimmung des Exponenten  $\delta$  für  $x = 0.3$ .

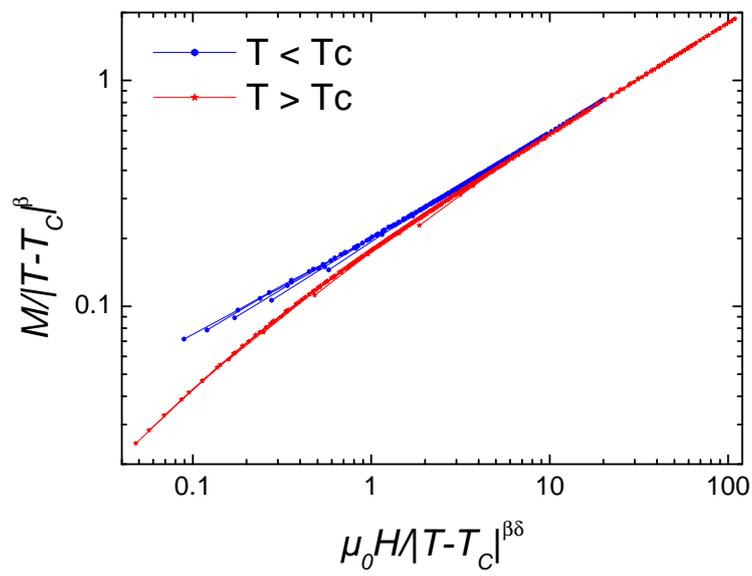


Abb. A.9.: Skalierungsauftragung für  $x = 0.3$ .

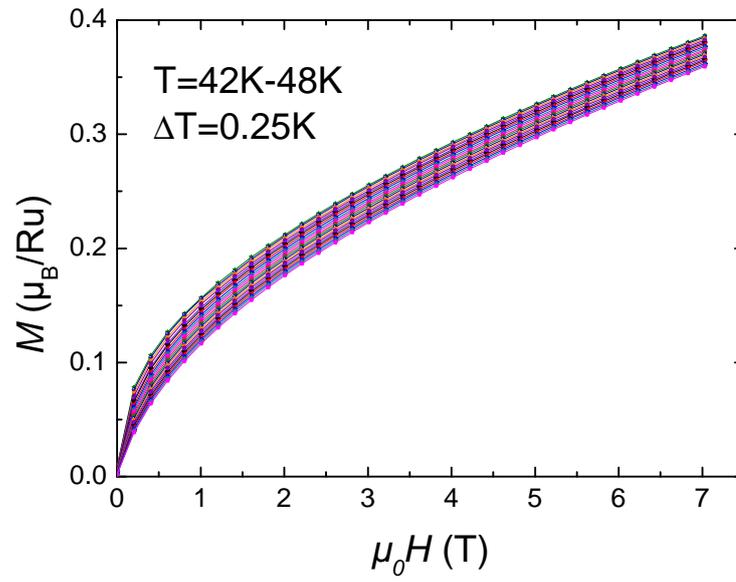


Abb. A.10.: Isothermen um  $T_C$  für  $x = 0.5$ .

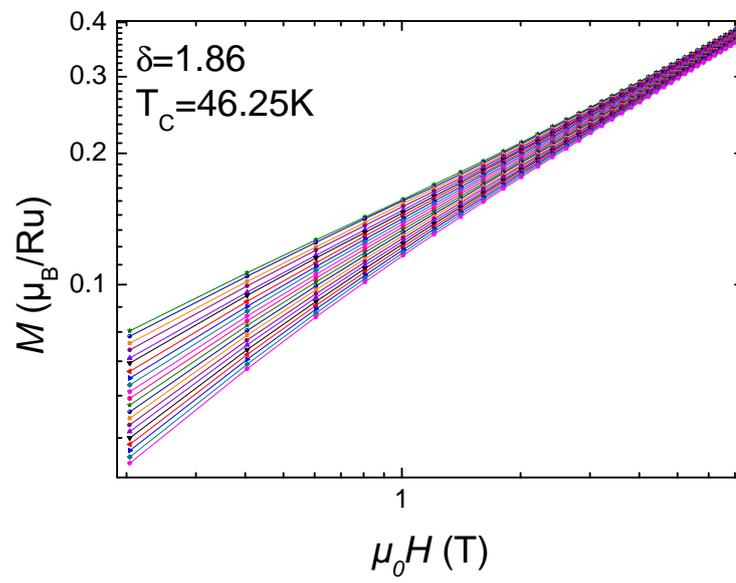


Abb. A.11.: Bestimmung des Exponenten  $\delta$  für  $x = 0.5$ .

A.2. Magnetische Isothermen der polykristallinen Volumenproben

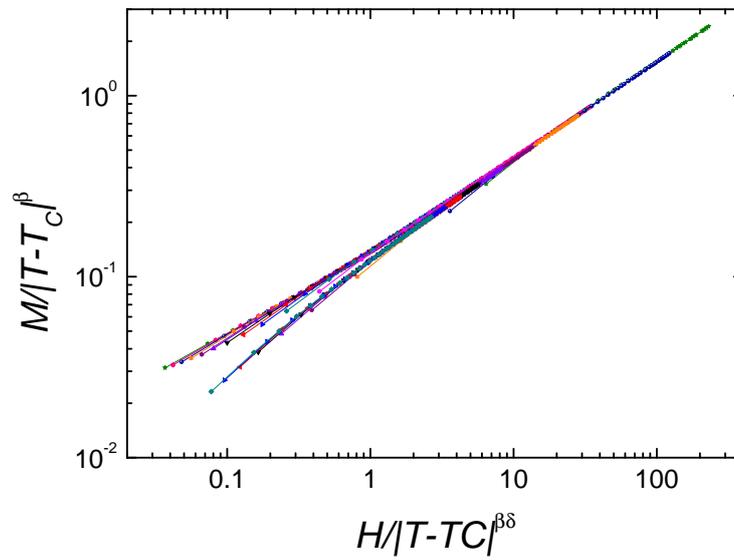


Abb. A.12.: Skalierungsauftragung für  $x = 0.5$ .

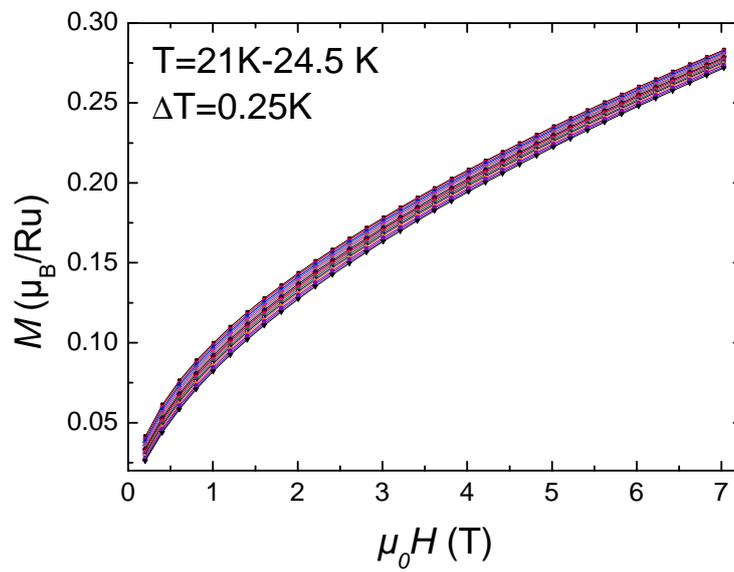


Abb. A.13.: Isothermen um  $T_C$  für  $x = 0.6$ .

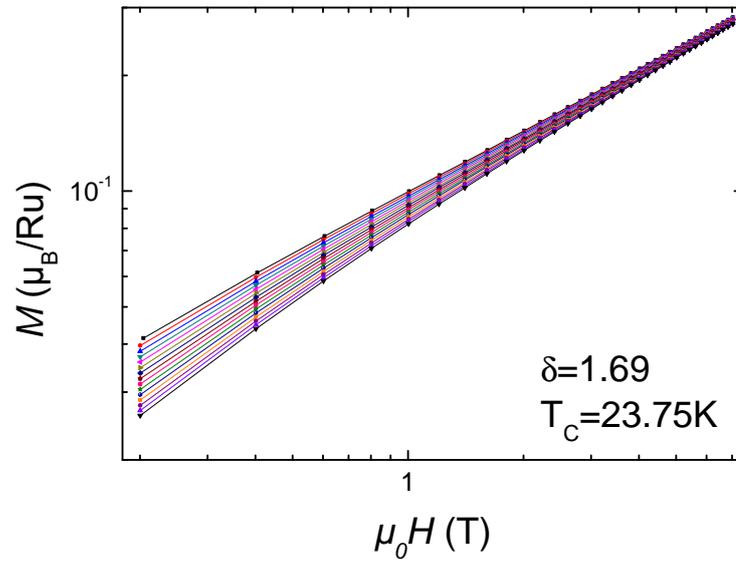


Abb. A.14.: Bestimmung des Exponenten  $\delta$  für  $x = 0.6$ .

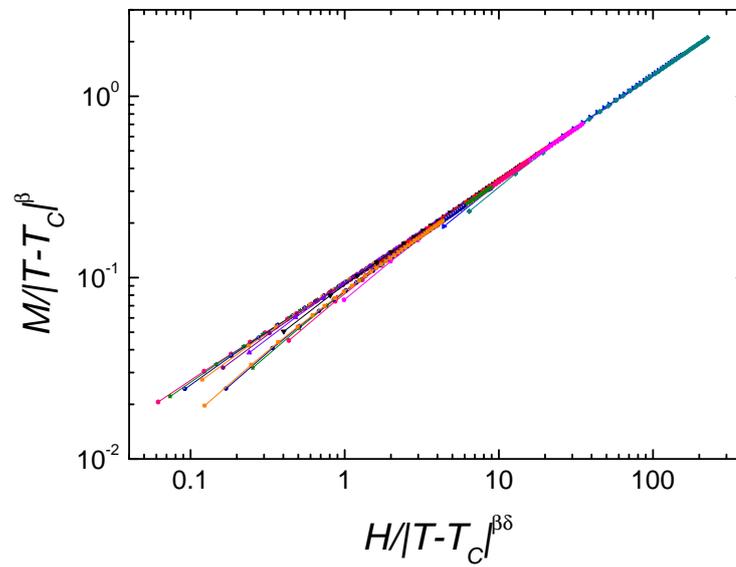


Abb. A.15.: Skalierungsauftragung für  $x = 0.6$ .

### A.3. Magnetische Isothermen der polykristallinen $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{RuO}_3$ -Schicht

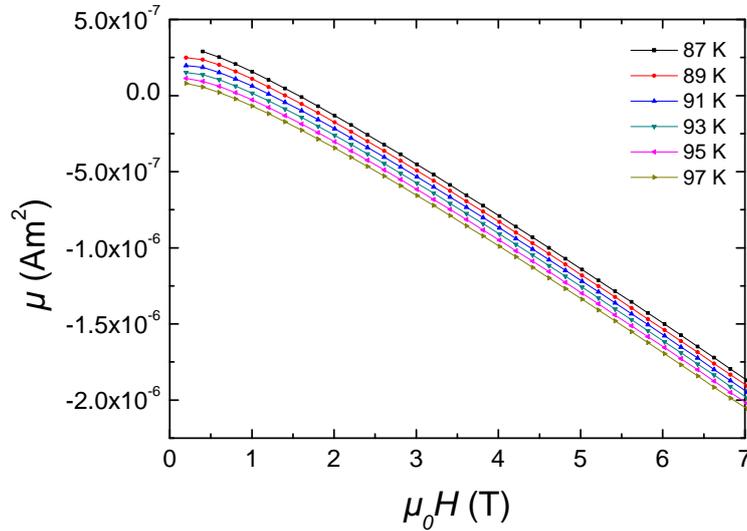


Abb. A.16.: Isothermen der polykristallinen  $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{RuO}_3$ -Schicht um  $T_C$ . Der diamagnetische Beitrag des Substrats sorgt für ein negatives Gesamtmoment von Substrat und Schicht bei hohen Feldern. Das äußere Feld liegt in der Ebene der Schichtoberfläche.

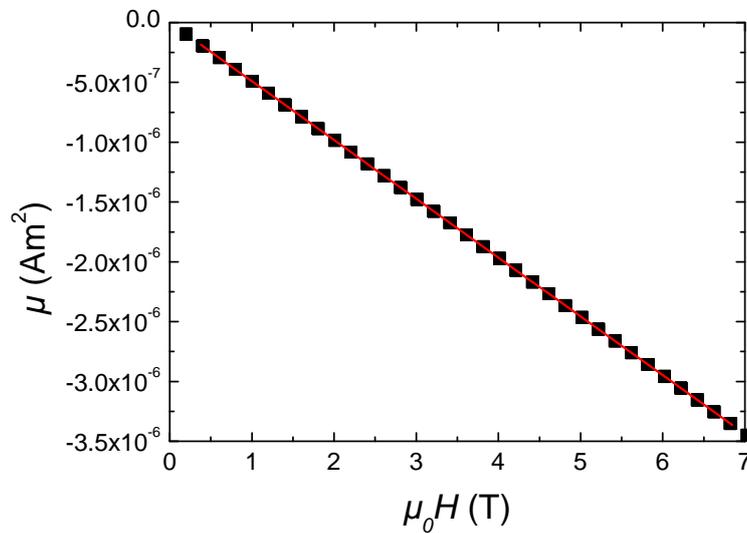


Abb. A.17.: Messung eines Substrats aus der selben Charge.

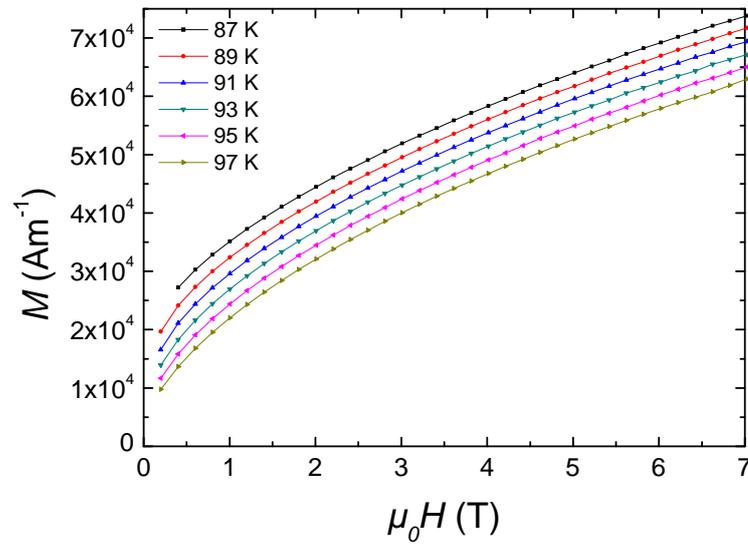


Abb. A.18.: Magnetisierung der Schicht ohne Substratbeitrag.

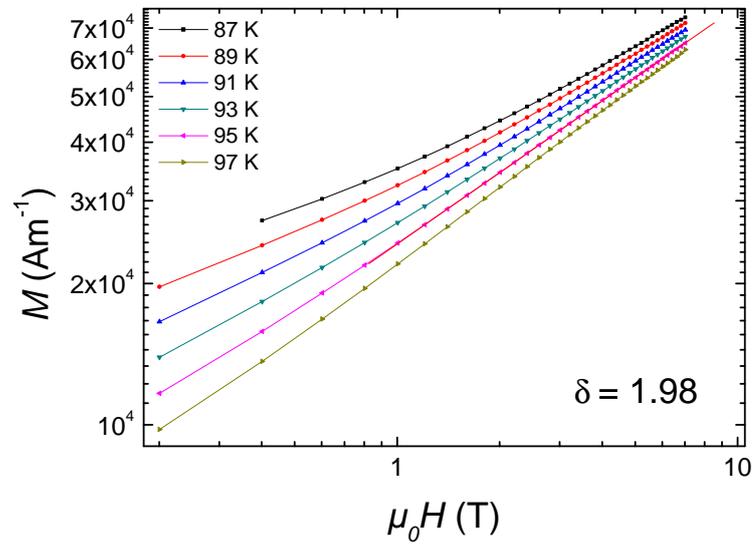


Abb. A.19.: Bestimmung von  $\delta$  nach  $\log M = \delta^{-1} \log H$ .

# Literaturverzeichnis

- [1] R. J. Cava, “Schizophrenic electrons in ruthenium-based oxides,” *Dalton Trans.*, vol. 19, pp. 2979–2987, 2004.
- [2] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, “Superconductivity in a layered perovskite without copper,” *Nature*, vol. 372, pp. 532–534, 1994.
- [3] T. Imai, A. W. Hunt, K. R. Thurber, and F. C. Chou, “ $^{17}\text{O}$  NMR Evidence for Orbital Dependent Ferromagnetic Correlations in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, pp. 3006–3009, 1998.
- [4] S. A. Grigera, R. S. Perry, A. J. Schofield, M. Chiao, S. R. Julian, G. G. Lonzarich, S. I. Ikeda, Y. Maeno, A. J. Millis, and A. P. Mackenzie, “Magnetic Field-Tuned Quantum Criticality in the Metallic Ruthenate  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ ,” *Science*, vol. 294, pp. 329–332, 2001.
- [5] P. Khalifah, I. Ohkubo, H. M. Christen, and D. G. Mandrus, “Evolution of transport and magnetic properties near the ferromagnetic quantum critical point in the series  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{RuO}_3$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, pp. 134426/1–6, 2004.
- [6] G. Cao, O. Korneta, S. Chikara, L. DeLong, and P. Schlottmann, “Non-Fermi-liquid behavior in single-crystal  $\text{CaRuO}_3$ : Comparison to ferromagnetic  $\text{SrRuO}_3$ ,” *Solid State Communications*, vol. 148, pp. 305–309, 2008.
- [7] I. I. Mazin and D. J. Singh, “Electronic structure and magnetism in Ru-based perovskites,” *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 2556–2571, 1997.
- [8] J. J. Hamlin, S. Deemyad, J. S. Schilling, M. K. Jacobsen, R. S. Kumar, A. L. Cornelius, G. Cao, and J. J. Neumeier, “ac susceptibility studies of the weak itinerant ferromagnet  $\text{SrRuO}_3$  under high pressure to 34 GPa,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, pp. 014432/1–7, 2007.
- [9] Q. Gan, R. A. Rao, C. B. Eom, L. Wu, and F. Tsui, “Lattice distortion and uniaxial magnetic anisotropy in single domain epitaxial (110) films of  $\text{SrRuO}_3$ ,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, pp. 5297–5299, 1999.

- [10] F. Schwabl, “Phasenübergänge, Skaleninvarianz, Renormierungsgruppentheorie und Perkolation,” in *Statistische Mechanik*, Springer-Lehrbuch, pp. 335–416, Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [11] W. Nolting, “Phasenübergänge,” in *Grundkurs Theoretische Physik 6*, Springer-Lehrbuch, pp. 275–390, Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [12] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.
- [13] A. Hankey and H. E. Stanley, “Systematic Application of Generalized Homogeneous Functions to Static Scaling, Dynamic Scaling, and Universality,” *Phys. Rev. B*, vol. 6, pp. 3515–3542, 1972.
- [14] P. Chaikin and T. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University Press, 1995.
- [15] M. Vojta, “Quantum phase transitions,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 66, pp. 2069–2110, 2003.
- [16] P. Mohn, “Weiss Molecular Field Model,” in *Magnetism in the Solid State*, vol. 134 of *Springer Series in Solid-State Sciences*, pp. 53–61, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [17] T. Moriya, *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985.
- [18] A. M. Glazer, “The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites,” *Acta Cryst. B*, vol. 28, pp. 3384–3392, 1972.
- [19] C. J. Howard and H. T. Stokes, “Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites,” *Acta Crystallographica Section B*, vol. 54, pp. 782–789, 1998.
- [20] V. M. Goldschmidt. *Skrifter Norske Videnskaps Akad. (Oslo)*, I. Mat.-Nat. Kl. 1926, Nr.8, 1926. Zitat nach: Li et al. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 372, pp. 40–48, 2004.
- [21] C. Li, K. C. K. Soh, and P. Wu, “Formability of  $\text{ABO}_3$  perovskites,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 372, pp. 40–48, 2004.
- [22] R. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, pp. 751–767, 1976.

- [23] H. Kobayashi, M. Nagata, R. Kanno, and Y. Kawamoto, “Structural characterization of the orthorhombic perovskites:  $[\text{ARuO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}, \text{Pr}$ )],” *Materials Research Bulletin*, vol. 29, pp. 1271–1280, 1994.
- [24] M. O’Keeffe and B. G. Hyde, “Some Structures Topologically related to Cubic Perovskite ( $E2_1$ ),  $\text{ReO}_3$  ( $D0_9$ ) and  $\text{Cu}_3\text{Au}$  ( $L1_2$ ),” *Acta Cryst. B*, vol. 33, pp. 3802–3813, 1977.
- [25] F. Fukunaga and N. Tsuda, “On the Magnetism and Electronic Conduction of Itinerant Magnetic System  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$ ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 63, pp. 3798–3807, 1994.
- [26] J. Okamoto, T. Okane, Y. Saitoh, K. Terai, S.-I. Fujimori, Y. Muramatsu, K. Yoshii, K. Mamiya, T. Koide, A. Fujimori, Z. Fang, Y. Takeda, and M. Takano, “Soft x-ray magnetic circular dichroism study of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_3$  across the ferromagnetic quantum phase transition,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, pp. 184441/1–5, 2007.
- [27] G. Cao, S. McCall, M. Shepard, J. E. Crow, and R. P. Guertin, “Thermal, magnetic, and transport properties of single-crystal  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),” *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 321–329, 1997.
- [28] D. J. Singh, “Electronic and magnetic properties of the 4d itinerant ferromagnet  $\text{SrRuO}_3$ ,” *J. Appl. Phys.*, vol. 79, pp. 4818–4820, 1996.
- [29] Y. Maeno, S. Nakatsuji, and S. Ikeda, “Metal-insulator transition in layered ruthenates,” *Materials Science and Engineering B*, vol. 63, pp. 70–75, 1999.
- [30] T. Kiyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Mitamura, and T. Goto, “High-Field Magnetization of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ ,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 68, pp. 3372–3376, 1999.
- [31] I. M. Gat-Malureanu, J. P. Carlo, T. Goko, A. Fukaya, T. Ito, P. P. Kyriakou, M. I. Larkin, G. M. Luke, P. L. Russo, A. T. Savici, C. R. Wiebe, K. Yoshimura, and Y. J. Uemura, “Muon spin relaxation and susceptibility measurements of an itinerant-electron system  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ : Quantum evolution from ferromagnet to paramagnet,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, pp. 224415/1–12, 2011.
- [32] C.-Q. Jin, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, Q. Liu, J. G. Zhao, L. X. Yang, Y. Yu, R. Yu, T. Katsura, A. Shatskiy, and E. Ito, “High-pressure synthesis of the cubic perovskite  $\text{BaRuO}_3$  and evolution of ferromagnetism in  $\text{ARuO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) ruthenates,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, pp. 7115–7119, 2008.

- [33] R. B. Griffiths, “Nonanalytic Behavior Above the Critical Point in a Random Ising Ferromagnet,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 23, pp. 17–19, 1969.
- [34] E. Miranda and V. Dobrosavljevic, “Disorder-driven non-Fermi liquid behaviour of correlated electrons,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, pp. 2337–2408, 2005.
- [35] A. H. Castro Neto, G. Castilla, and B. A. Jones, “Non-Fermi Liquid Behavior and Griffiths Phase in f-Electron Compounds,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 16, pp. 3531–3534, 1998.
- [36] A. J. Millis, D. K. Morr, and J. Schmalian, “Quantum Griffiths effects in metallic systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, pp. 174433/1–10, 2002.
- [37] T. Vojta and J. Schmalian, “Quantum Griffiths effects in itinerant Heisenberg magnets,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, pp. 045438/1–6, July 2005.
- [38] L. Klein, L. Antognazza, T. H. Geballe, M. R. Beasley, and A. Kapitulnik, “Possible non-Fermi-liquid behavior of  $\text{CaRuO}_3$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 1448–1451, 1999.
- [39] M. Schneider, V. Moshnyaga, and P. Gegenwart, “Ferromagnetic quantum phase transition in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$  thin films,” *phys. stat. sol. (b)*, vol. 247, pp. 577–579, 2010.
- [40] O. Bruhns, *Advanced mechanics of solids*. Engineering online library, Berlin: Springer, 2003.
- [41] D.-M. Han, X.-J. Liu, S.-H. Lv, H.-P. Li, and J. Meng, “Elastic properties of cubic perovskite  $\text{BaRuO}_3$  from first-principles calculations,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, pp. 3117–3119, 2010.
- [42] A. T. Zayak, X. Huang, J. B. Neaton, and K. M. Rabe, “Structural, electronic, and magnetic properties of  $\text{SrRuO}_3$  under epitaxial strain,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 9, pp. 094104/1–11, 2006.
- [43] M. Wuttig and X. Liu, “Growth of Ultrathin Metal Films,” in *Ultrathin Metal Films*, vol. 206 of *Springer Tracts in Modern Physics*, pp. 5–44, Springer Berlin / Heidelberg, 2004.
- [44] A. Taylor and H. Sinclair, “On the determination of lattice parameters by the Debye-Scherrer method,” *Proceedings of the Physical Society*, vol. 57, pp. 126–135, 1945.

- [45] S. Sen, W. H. Konkel, S. J. Tighe, L. G. Bland, S. R. Sharma, and R. E. Taylor, “Crystal growth of large-area single-crystal CdTe and CdZnTe by the computer-controlled vertical modified-Bridgman process,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 86, pp. 111–117, 1990.
- [46] G. J. H. M. Rijnders, G. Koster, D. H. A. Blank, and H. Rogalla, “In situ monitoring during pulsed laser deposition of complex oxides using reflection high energy electron diffraction under high oxygen pressure,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, pp. 1888–1890, 1997.
- [47] O. Scherzer, “The Theoretical Resolution Limit of the Electron Microscope,” *J. Appl. Phys.*, vol. 20, pp. 20–29, 1949.
- [48] C. Hetherington, “Aberration correction for TEM,” *Materials Today*, vol. 7, pp. 50–55, Dec. 2004.
- [49] H. R. Verma, “Rutherford Backscattering Spectroscopy,” in *Atomic and Nuclear Analytical Methods*, pp. 91–141, Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [50] M. Mayer, *SIMNRA User’s Guide, Report IPP 9/113*. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997.
- [51] A. Arrott and J. E. Noakes, “Approximate Equation of State For Nickel Near its Critical Temperature,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 19, pp. 786–789, 1967.
- [52] J. Jiang, W. Tian, X. Pan, Q. Gan, and C. Eom, “Effects of miscut of the SrTiO<sub>3</sub> substrate on microstructures of the epitaxial SrRuO<sub>3</sub> thin films,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 56, pp. 152–157, 1998.
- [53] A. Callaghan, C. W. Moeller, and R. Ward, “Magnetic Interactions in Ternary Ruthenium Oxides,” *Inorganic Chemistry*, vol. 5, pp. 1572–1576, 1966.
- [54] A. Kanbayasi, “Magnetic Properties of SrRuO<sub>3</sub> Single Crystal,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 41, pp. 1876–1878, 1976.
- [55] A. Kanbayasi, “Magnetic properties of new cubic-perovskite mixtures: (La<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)RuO<sub>3</sub> and (Ca<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)RuO<sub>3</sub> (A=Mg,Sr),” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 44, pp. 108–113, 1978.
- [56] I. Felner, I. Nowik, I. Bradaric, and M. Gospodinov, “CaRuO<sub>3</sub> is not a paramagnetic material,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 11332–11335, 2000.
- [57] T. He, Q. Huang, and R. J. Cava, “Comparison of the magnetic properties of isoelectronic Sr<sub>x</sub>(Na<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>RuO<sub>3</sub> and Sr<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>RuO<sub>3</sub> perovskites,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, pp. 024402/1–8, 2000.

- [58] A. Koriyama, M. Ishizaki, T. C. Ozawa, T. Taniguchi, Y. Nagata, H. Samata, Y. Kobayashi, and Y. Noro, "Magnetism of CaRuO<sub>3</sub> crystal," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 372, pp. 58–64, 2004.
- [59] Y. Ying, Y. Lee, H. Pan, and Y. Zhang, "Detailed magnetic structure of CaRu<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3</sub>," *Solid State Communications*, vol. 147, pp. 388–391, 2008.
- [60] N. Kikugawa, L. Balicas, and A. P. Mackenzie, "Physical Properties of Single-Crystalline CaRuO<sub>3</sub> Grown by a Floating-Zone Method," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 78, pp. 014701/1–4, 2009.
- [61] K. Yoshimura, T. Imai, T. Kiyama, K. R. Thurber, A. W. Hunt, and K. Kosuge, "<sup>17</sup>O NMR Observation of Universal Behavior of Ferromagnetic Spin Fluctuations in the Itinerant Magnetic System Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub>," *Physical Review Letters*, vol. 83, pp. 4397–4400, 1999.
- [62] T. He and R. J. Cava, "The effect of Ru-site dopants on the magnetic properties of CaRuO<sub>3</sub>," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 13, pp. 8347–8361, 2001.
- [63] E. Wohlfarth, "Magnetic properties of crystalline and amorphous alloys: A systematic discussion based on the Rhodes-Wohlfarth plot," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 7, pp. 113–120, 1978.
- [64] C. B. Eom, R. J. Cava, R. M. Fleming, J. M. Phillips, R. B. van Dover, J. H. Marshall, J. W. P. Hsu, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, "Single-Crystal Epitaxial Thin Films of the Isotropic Metallic Oxides Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub> (0 < x < 1)," *Science*, vol. 258, pp. 1766–1769, 1992.
- [65] L. Klein, "Perpendicular magnetic anisotropy and strong magneto-optic properties of SrRuO<sub>3</sub> epitaxial films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, pp. 2427–2429, 1995.
- [66] A. Kanbayasi, "Magnetocrystalline Anisotropy of SrRuO<sub>3</sub>," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 41, pp. 1879–1883, 1976.
- [67] Y. Z. Yoo, "Diverse effects of two-dimensional and step flow growth mode induced microstructures on the magnetic anisotropies of SrRuO<sub>3</sub> thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 89, pp. 124104/1–3, 2006.
- [68] S. Kolesnik, "Effect of crystalline quality and substitution on magnetic anisotropy of SrRuO<sub>3</sub> thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, pp. 08F501/1–3, 2006.

- [69] M. Ziese, I. Vrejoiu, and D. Hesse, “Structural symmetry and magnetocrystalline anisotropy of SrRuO<sub>3</sub> films on SrTiO<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, pp. 184418/1–11, 2010.
- [70] J. Pietosa, B. Dabrowski, A. Wisniewski, R. Puzniak, R. Kiyonagi, T. Maxwell, and J. D. Jorgensen, “Pressure effects on magnetic and structural properties of pure and substituted SrRuO<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, pp. 104410/1–6, 2008.
- [71] A. T. Zayak, X. Huang, J. B. Neaton, and K. M. Rabe, “Manipulating magnetic properties of SrRuO<sub>3</sub> and CaRuO<sub>3</sub> with epitaxial and uniaxial strains,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, pp. 214410/1–6, 2008.
- [72] F. Le Marrec, A. Demuer, D. Jaccard, J.-M. Triscone, M. K. Lee, and C. B. Eom, “Magnetic behavior of epitaxial SrRuO<sub>3</sub> thin films under pressure up to 23 GPa,” *Applied Physics Letters*, vol. 80, pp. 2338–2340, 2002.
- [73] J. Park, S.-J. Oh, J.-H. Park, D. M. Kim, and C.-B. Eom, “Electronic structure of epitaxial (Sr,Ca)RuO<sub>3</sub> films studied by photoemission and x-ray absorption spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, pp. 085108/1–6, 2004.
- [74] M. Takizawa, D. Toyota, H. Wadati, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, A. Fujimori, M. Oshima, Z. Fang, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, “Manifestation of correlation effects in the photoemission spectra of Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, pp. 060404/1–4, 2005.
- [75] D. Kim, B. L. Zink, F. Hellman, S. McCall, G. Cao, and J. E. Crow, “Mean-field behavior with Gaussian fluctuations at the ferromagnetic phase transition of SrRuO<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, pp. 100406/1–4, 2003.
- [76] Y. Itoh, T. Mizoguchi, and K. Yoshimura, “Novel Critical Exponent of Magnetization Curves near the Ferromagnetic Quantum Phase Transitions of Sr<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>RuO<sub>3</sub> (A = Ca, La<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>, and La),” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 77, pp. 123702/1–4, 2008.
- [77] T. Kiyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Michor, and G. Hilscher, “Specific Heat of (Sr,Ca)RuO<sub>3</sub>,” *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 67, pp. 307–311, 1998.
- [78] E. A. Yelland, S. J. C. Yates, O. Taylor, A. Griffiths, S. M. Hayden, and A. Carrington, “Ferromagnetic properties of ZrZn<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, pp. 184436/1–9, 2005.
- [79] M. Uhlarz, C. Pfleiderer, and S. M. Hayden, “Quantum Phase Transitions in the Itinerant Ferromagnet ZrZn<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, pp. 256404/1–4, 2004.

- [80] J. Yang, B. Chen, H. Ohta, C. Michioka, K. Yoshimura, H. Wang, and M. Fang, “Spin fluctuations on the verge of a ferromagnetic quantum phase transition in  $\text{Ni}_3\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, pp. 134433/1–9, 2011.
- [81] K. Yoshimura and Y. Nakamura, “New weakly itinerant ferromagnetic system,  $\text{Y}(\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ ,” *Solid State Communications*, vol. 56, pp. 767–771, 1985.
- [82] D. Belitz, T. R. Kirkpatrick, M. T. Mercaldo, and S. L. Sessions, “Quantum critical behavior in disordered itinerant ferromagnets: Logarithmic corrections to scaling,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, pp. 174428/1–14, 2001.
- [83] M. B. Salamon and S. H. Chun, “Griffiths singularities and magnetoresistive manganites,” *Phys. Rev. B*, vol. 68, pp. 014411/1–8, 2003.
- [84] S. Ubaid-Kassis, T. Vojta, and A. Schroeder, “Quantum Griffiths Phase in the Weak Itinerant Ferromagnetic Alloy  $\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, pp. 066402/1–4, 2010.
- [85] Y. J. Uemura, T. Goko, I. M. Gat-Malureanu, J. P. Carlo, P. L. Russo, A. T. Savici, A. Aczel, G. J. MacDougall, J. A. Rodriguez, G. M. Luke, S. R. Dunsiger, A. McCollam, J. Arai, C. Pfleiderer, P. Boni, K. Yoshimura, E. Baggio-Saitovitch, M. B. Fontes, J. Larrea, Y. V. Sushko, and J. Sereni, “Phase separation and suppression of critical dynamics at quantum phase transitions of  $\text{MnSi}$  and  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{RuO}_3$ ,” *Nat. Phys.*, vol. 3, pp. 29–35, 2007.
- [86] D. Belitz, T. R. Kirkpatrick, and J. Rollbühler, “Tricritical Behavior in Itinerant Quantum Ferromagnets,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, pp. 247205/1–4, 2005.
- [87] N. P. Butch and M. B. Maple, “Evolution of Critical Scaling Behavior near a Ferromagnetic Quantum Phase Transition,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, pp. 076404/1–4, 2009.
- [88] J. Wosnitzer and H. v. Löhneysen, “Specific Heat near the Ferromagnetic Phase Transition of  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ ,” *EPL*, vol. 10, pp. 381–386, 1989.
- [89] A. B. Harris, “Effect of random defects on the critical behaviour of ising models,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 7, pp. 1671–1692, 1974.
- [90] H. Wadati, A. Chikamatsu, M. Takizawa, R. Hashimoto, H. Kumigashira, T. Yoshida, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Oshima, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma, “Strong localization of doped holes in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  from angle-resolved photoemission spectra,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, pp. 115114/1–5, 2006.