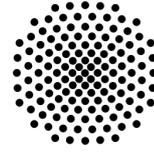




MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT



**Universität
Stuttgart**

Experimentelle Untersuchungen der magnetischen und elektronischen Eigenschaften von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen

Von der Fakultät für Mathematik und Physik der Universität Stuttgart zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Pascal Wittlich, Dipl. Phys.

aus Neuwied

Hauptberichter: Prof. Dr. Jochen Mannhart

Nebenberichter: Prof. Dr. Martin Dressel

Tag der mündlichen Prüfung: 11.11.2021

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Stuttgart, Deutschland

2021

INHALTSVERZEICHNIS

Abbildungsverzeichnis	IV
Glossar	VII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Übergangsmetalloxide	5
2.2 LaAlO ₃ /SrTiO ₃ -Heterostruktur	5
2.2.1 SrTiO ₃	6
2.2.2 LaAlO ₃	8
2.2.3 Elektronensystem an der Grenzfläche	8
2.2.4 Supraleitung	11
2.2.5 Magnetismus	12
2.3 Gepulste Laserdeposition	13
2.4 Epitaxiesystem	15
2.5 Lithographie	17
2.5.1 Optische Lithographie	17
2.5.2 Elektronenstrahlithographie	19
2.6 Mikroskopische Oberflächencharakterisierung	20
2.6.1 RHEED	20
2.6.2 Rasterkraftmikroskopie	22
2.6.3 Rasterelektronenmikroskopie	23
2.7 Elektrische Charakterisierung	25
2.8 Magnetische Charakterisierung	27
2.8.1 Drehmoment-Magnetometrie	27
2.8.2 Raster-SQUID-Magnetometrie	28
2.8.3 Elektronenspinresonanz	29
2.8.4 Kerr Magnetometrie	30
2.8.5 NV-Zentrum Magnetometrie	32

3	Probenherstellung	35
3.1	Substratpräparation	35
3.1.1	SrTiO ₃	36
3.1.2	Thermische α -Al ₂ O ₃ (Saphir) Präparation	37
3.2	Epitaktisches PLD Wachstum	42
3.2.1	Vorbereitung der Targets	43
3.2.2	Epitaktisches LaAlO ₃ Wachstum	43
3.2.3	Tempern	46
3.3	Lithographische Strukturierung	48
3.3.1	Optische Lithographie	48
3.3.2	Elektronenstrahlithographie	51
3.4	Hartmaskenprozesse	60
3.4.1	Kristalline MgO Hartmaske	62
3.5	Kontaktierung der 2DEL	66
3.6	Sägen der Proben	68
3.7	Drahtbonden	70
4	Nanostrukturierung	73
4.1	Elektrischer Transport in mesoskopischen Proben	73
4.2	Gegenüberstellung der Strukturierungsmethoden	75
4.3	Probenherstellung	77
4.3.1	Probenlayout	77
4.3.2	Prozesskette	78
4.4	Ergebnisse	83
4.5	Diskussion	96
4.6	Fazit	99
5	Magnetismus	101
5.1	Literaturübersicht	101
5.1.1	Experimentelle Studien	102
5.1.2	Theoretische Modelle	102
5.2	Vorarbeiten	104
5.2.1	Anforderungen an die Probenserie	104
5.2.2	Wachstum mit Heizblock	104
5.2.3	Wachstum mit direkter Probenheizung	106
5.2.4	Wachstumsparameter Optimierung	107
5.3	Probenherstellung	109
5.4	Elektrische Charakterisierung	111
5.5	Magnetische Charakterisierung	114
5.5.1	Elektronenspinresonanzmessungen	114
5.5.2	Raster-SQUID Messungen	115
5.5.3	Drehmoment-Magnetometrie Messungen	118
5.5.4	Kerr-Magnetometrie Messungen	120

5.5.5 NV-Zentrum Magnetometrie Messungen	121
5.6 Diskussion	124
5.7 Fazit	125
6 Zusammenfassung	127
7 Abstract	131
Anhang	137
Literaturverzeichnis	147

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1	LaAlO ₃ /SrTiO ₃ -Heterostruktur	6
2.2	SrTiO ₃ Kristall	7
2.3	Titan 3d-Orbitale	7
2.4	Polare Katastrophe	9
2.5	Bandstruktur der LaAlO ₃ /SrTiO ₃ -Heterostruktur	12
2.6	Funktionsweise PLD	14
2.7	Wachstumskinetik auf der Probenoberfläche	14
2.8	Epitaxiesystem im 4C11 Labor	15
2.9	Optische Lithographie	18
2.10	Elektronenstrahlithographie	19
2.11	RHEED Geometrie	21
2.12	RHEED Oszillationen	22
2.13	Schematischer Aufbau REM	23
2.14	Aufbau REM und Interaktion eines Elektronenstrahls mit Materie	25
2.15	Hall-Bar und Van-der-Pauw-Geometrie	25
2.16	Drehmoment-Magnetometrie	28
2.17	Raster-SQUID-Magnetometrie	29
2.18	Aufbau ESR-Spektrometer	30
2.19	Aufbau Sagnac-Interferometer	31
2.20	Modifizierter Sagnac-Interferometer Aufbau zur Messung des MOKE	32
2.21	Schema NV-Zentrum	33
2.22	NV-Zentrum-Magnetometrie	34
3.1	SrTiO ₃ -Terminierung	37
3.2	Saphir Kristallstruktur	38
3.3	Saphir Terminierung Röhrenofen	38
3.4	Angeschmolzene Saphir Substrate	39
3.5	Saphir Terminierung Heizkurve	40
3.6	Saphir Terminierung Temperaturfenster	41
3.7	Saphir Terminierung extremal	41
3.8	RHEED und AFM Aufnahmen Saphir Terminierung	42
3.9	RHEED Oszillationen	44

3.10 AFM Aufnahmen nach Wachstum auf SiC-Heizblock	45
3.11 Temper Prozesse	47
3.12 Kontaktierung Umkehrlack	50
3.13 Zusammenhänge Elektronenstrahlithographie	52
3.14 PEC Resultat	53
3.15 Markererzeugung mit PMMA Doppellagen	55
3.16 PEC Fraktionierung Ringstruktur	57
3.17 Vergleich PEC und Liftoff Ringstruktur	58
3.18 Ergebnis Kontaktierung	59
3.19 Beispiel einer amorphen Dünnschicht	61
3.20 RHEED Oszillationen MgO Wachstum	63
3.21 AFM Aufnahmen von MgO Dünnschichten	64
3.22 Rheed Oszillationen LaAlO ₃	65
3.23 AFM Liftoff MgO Hartmaske	66
3.24 AFM MgO nach LaAlO ₃ Deposition	66
3.25 2DEL Kontaktierungsprozess	67
3.26 REM Aufnahme 2DEL Kontaktierung	68
3.27 Sägeprozesse	69
3.28 Gesägte Proben	70
3.29 Drahtbondprozesse	71
3.30 Gebondete Probe	71
4.1 Aharonov-Bohm-Effekt	74
4.2 Gegenüberstellung Strukturierungsmethoden	77
4.3 Probenlayout	78
4.4 Probenfeld	79
4.5 Prozesskette Nanostrukturierung	81
4.6 Erzeugung Hartmaske	82
4.7 REM Aufnahme Limit Nanostrukturierung	84
4.8 Flächenwiderstand gemessen an VdP-Strukturen	86
4.9 Isolierendes Verhalten von Ringstrukturen	87
4.10 Verarmung in Hall-Bars	88
4.11 Einfluss von Backgating auf den elektrischen Widerstand von Nanostrukturen	90
4.12 Einfluss von LED-Licht auf den elektrischen Widerstand von Nanostrukturen	91
4.13 Effektive Kanalbreite durch den Einfluss vorhandener Defekte	92
4.14 Anti-Lokalisation in Ring-Strukturen	93
4.15 Transportmessungen an Hall-Bars	95
5.1 Substratterminierung kleiner Proben	105
5.2 RHEED Oszillationen LaAlO ₃	108
5.3 AFM Aufnahmen nach Terminierung und PLD Wachstum	108
5.4 Probenlayout der magnetischen Probenserie	111
5.5 Widerstandskurven der magnetischen Probenserie	113

5.6	FMR Messungen	115
5.7	Raster-SQUID Messungen	116
5.8	Modulierte Supraleitung	118
5.9	Drehmoment-Magnetometrie Messungen	119
5.10	Kerr-Magnetometrie Messungen	120
5.11	Kerr-Magnetometrie Messungen als Funktion der Temperatur	121
5.12	NV-Messungen Teil 1	122
5.13	NV-Messungen Teil 2	123

GLOSSAR

2DEL	zweidimensionale Elektronenflüssigkeit (Two Dimensional Electron Liquid)
AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EBL	Elektronenstrahlolithographie (Electron Beam Lithography)
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)
ESR	Elektronenspinresonanz (Electron Spin Resonance)
FMR	ferromagnetische Resonanz
MBE	Molekularstrahlepitaxie (Molecular Beam Epitaxy)
MIBK	Methylisobutylketon
NV Zentrum	Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum (Nitrogen-Vacancy Center)
ODMR	optisch detektierte magnetische Resonanz
PEC	<i>Proximity-Effect</i> -Korrektur (Proximity Effect Correction)
PENELOPE	Durchdringung und Energieverlust von Positronen und Elektronen (Penetration and ENergy LOss of Positrons and Electrons)
PLD	gepulste Laserdeposition (Pulsed Laser Deposition)
PSF	Punktspreizfunktion
REM	Rasterelektronenmikroskop
RHEED	Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (Reflective High Energy Electron Diffraction)
S-SQUID	Raster-SQUID (Scanning SQUID)
SQUID	supraleitende Quanteninterferenzeinheit (Superconducting Quantum Interference Device)
XMCD	zirkularer magnetischer Röntgendichorismus
XRD	Röntendiffraktometrie (X-ray Diffraction)

Das Bestreben der Menschheit sich stets weiterzuentwickeln, hat mit der industriellen Revolution im 18. Jahrhundert einen Wandel vollzogen, bei dem der technologische Fortschritt in den Fokus gerückt ist. Seit dem 20. Jahrhundert ist dieser Aspekt primär durch die Entwicklung von Computern gefördert worden, die den aktuellen Endpunkt einer Entwicklung von "Rechenmaschinen" darstellen, die mit der Erfindung des Abakus als erste Rechenhilfe vor ca. 3000 Jahren begann [1]. Zur Erweiterung einfacher Aufgabengebiete waren dazu sowohl die Entwicklung grundlegender Konzepte wie die der *Turingmaschine* und der *Von-Neumann-Architektur* notwendig als auch Durchbrüche auf dem Gebiet der Halbleiter, welche die Konstruktion leistungsfähiger elektronischer Bauteile erst ermöglichten. So führten erste Experimente über gleichrichtende Eigenschaften von Kristallen [2] zur Entwicklung von Kristalldetektoren, auf deren Basis Halbleiterdioden und später Bipolartransistoren entwickelt wurden [3]. Transistoren stellen auch heute noch die Basis von Computerchips dar, wobei der primär genutzte Transistortyp der Metalloxid-Feldeffekttransistor ist. Das Konzept dazu wurde bereits 1930 von Julius Edgar Lilienfeld entwickelt [4], konnte aber in der Praxis erst realisiert werden, als mit Silizium/Siliziumoxid ein Halbleitersystem mit ausreichender Qualität zur Verfügung stand [5].

Die Weiterentwicklung von Silizium-basierter Halbleitertechnologie ermöglichte über Jahrzehnte hinweg eine Steigerung der Leistungsfähigkeit von Computern unter anderem durch die Erhöhung der Transistordichte pro Computerchip [6]. Diese Skalierung ist allerdings fundamental durch eine minimale Größe der Transistoren und deren Kontaktierung limitiert [7]. Durch stetige Fortschritte in der Lithographie hin zur Verwendung von EUV-Technologie [8] ist bereits jetzt ein Punkt erreicht, an dem komplexe *wrap around* Gatestrukturen eingesetzt werden müssen, um eine weitere Skalierung zu ermöglichen [9]. Besitzen die hergestellten Bauteile zudem eine Kanallänge, die in derselben Größenordnung wie der mittlere Abstand individueller Defekte im Kanal selbst ist, weicht das elektrische Verhalten individueller Bauteile stark von dem durch gängige semiklassische Modelle beschriebenen Verhalten ab. Der fehlerfreie Betrieb eines solchen Computerchips ist nicht garantiert, sodass Alternativen zur weiteren Skalierung gefunden werden müssen. Gleichzeitig steigt der Bedarf an spezialisierten Halbleiter-Bauelementen, die nicht nur binäre Operationen beherrschen, sondern auch weitere Funktionen übernehmen und damit ganz andere Anforderungen erfüllen können. So ist die Nachfrage an MEMS-basierten Sensoren, magnetischen Sensoren sowie Kamera-Sensoren in den letzten Jahren - auch verstärkt durch die Corona Pandemie - stark angestiegen. Gleichzeitig gewinnt die Elektromobilität immer mehr an Bedeutung und damit auch der Bereich von

Leistungshalbleitern, bei denen nicht die Strukturgröße, sondern die elektrische Effizienz und Haltbarkeit im Vordergrund stehen. Aus diesen Gründen ist es notwendig, neuartige Materialsysteme zu erforschen, die in der Zukunft bisher nicht realisierbare Anwendungen ermöglichen. Hierzu müssen sowohl die physikalischen Eigenschaften der entsprechenden Materialsysteme sehr genau bestimmt als auch deren Verarbeitbarkeit detailliert untersucht werden.

Komplexe Oxide auf Basis von Übergangsmetallen weisen aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften ein breites Spektrum interessanter Anwendungsmöglichkeiten auf [10]. Hierbei erzeugen die stark korrelierten Elektronen der nicht vollständig gefüllten Unterschalen der Übergangsmetalle eine Fülle exotischer Phänomene, die sich deutlich von dem Verhalten herkömmlicher Halbleiter unterscheiden [11]. Aufgrund der deutlich stärkeren Wechselwirkung beweglicher Ladungsträger in diesen Oxiden reicht das von Halbleitern bekannte Bändermodell nicht aus um das Verhalten der Materialien bzw. Elektronensysteme zu beschreiben und muss daher durch eine orbitale Komponente ergänzt werden. Diese starke Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern kann zum Auftreten von Korrelationseffekten, wie beispielsweise Supraleitung, (Anti-)Ferromagnetismus und Multiferroizität führen [12]. Die Weiterentwicklung von Herstellungsprozessen, die eine gezielte Modifikation durch Dotierungen oder Erzeugung von Übergittern erlaubt, ermöglicht daher die Untersuchung ungewöhnlicher Phasen und Phasenübergänge [13]. In Heterostrukturen aus mehreren komplexen Oxiden können darüber hinaus Eigenschaften hervortreten, die in keiner der Konstituenten allein vorhanden sind [14, 15].

Ein Beispiel dafür und Fokus meiner Arbeit ist die Heterostruktur aus den Isolatoren SrTiO_3 und LaAlO_3 , an deren Grenzfläche ein lokalisiertes Elektronensystem erzeugt werden kann [16]. Hierzu muss eine mindestens vier Einheitszellen dicke Schicht [17] von epitaktischem LaAlO_3 auf einem SrTiO_3 -Substrat abgeschieden werden, welches eine homogene TiO_2 -Terminierung aufweist [18, 19]. Die mittels RHEED *in situ* überwachte gepulste Laserdeposition [20] bietet das dafür notwendige kontrollierte Dünnschichtwachstum. In dem entstehenden intrinsisch zweidimensionalen Elektronensystem [21, 22] kann durch Anlegen von Gate-Spannungen ein Metall-Isolator Übergang erzwungen werden [17], mit dem die Erzeugung von monolithisch integrierten Schaltungen ermöglicht wird [23]. Außerdem wurden sowohl Supraleitung [24] als auch ferromagnetische Signaturen [25] in der Heterostruktur gefunden, sodass eine genauere Untersuchung zum Ursprung dieser Phänomene von großem Interesse ist.

Ziel meiner Untersuchungen war es daher, das Verständnis über dieses Materialsystem zu erweitern. Dazu sollte die Grenzen der Nanostrukturierung untersucht werden und, falls möglich, Quantentransportphänomene genutzt werden, um das Verhalten der 2DEL besser verstehen zu können. Zudem sollte in einer systematischen Studie auf Basis unterschiedlicher Messverfahren der Ursprung ferromagnetischer Signaturen gefunden werden.

In Kapitel 2 (Grundlagen) der vorliegenden Arbeit wird daher zuerst eine theoretische und technische Basis geschaffen, um die Motivation, physikalische Grundlagen, sowie Herstellungsprozesse und verwendete Messtechniken dieser Untersuchungen zu verstehen. Im Anschluss folgt mit Kapitel 3 (Probenherstellung) eine ausführliche Darstellung aller in dieser Arbeit genutzten Herstellungsprozesse, um die Grenzen der Strukturierbarkeit oxidischer Heterostrukturen zu finden. Diese Prozesse werden im Detail erläutert und bereits einige strukturelle Ergebnisse dazu präsentiert. Im Anschluss daran wird in Kapitel 4 (Nanostrukturierung), in wel-

chem der Fortschritt in der Nanostrukturierung von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen in Form von nicht-trivialer Geometrien detailliert untersucht und beschrieben wird, ein Fokus auf die elektrische Charakterisierung gelegt. Kapitel 5 (Magnetismus) dieser Arbeit befasst sich schließlich mit der Thematik von ferromagnetischen Effekten in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen, die durch die Herstellung einer hochreinen Probenserie systematisch untersucht wurden. Die Aufschlüsse aus diesen Studien helfen, ein vollständigeres Bild über dieses vielseitige Materialsystem und dessen Verarbeitbarkeit zu generieren.

In diesem Kapitel werden alle notwendigen Grundlagen erläutert um die folgenden experimentellen Kapitel verstehen zu können. Da es den Umfang der Arbeit übersteigen würde alle Aspekte im Detail zu erklären, wird an den entsprechenden Stellen auf die weiterführende Literatur verwiesen.

2.1 Übergangsmetalloxide

Ein großer Teil von Untersuchungen, die an oxidischen Materialien durchgeführt werden, beschäftigt sich mit Übergangsmetalloxiden sowie mit komplexen Oxiden in denen Übergangsmetalle enthalten sind. Aufgrund ungefüllter Unterschalen können in diesen Materialien eine Fülle exotischer Phänomene auftreten. In Heterostrukturen, also Stapelungen aus mehreren Oxiden, ist es sogar möglich Eigenschaften zu finden, die in keinem der Ausgangsmaterialien vorhanden sind.

2.2 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktur

Ein besonderes Augenmerk wird in dieser Arbeit auf eine Heterostruktur gelegt, die durch epitaktisches Wachstum von LaAlO_3 auf TiO_2 -terminiertem (001)-orientiertem SrTiO_3 erzeugt wird (siehe Abb. 2.1). Neben der Entstehung eines räumlich lokalisierten Elektronensystems an der Grenzfläche dieser beiden Isolatoren [16], wurden in dieser Heterostruktur unter anderem Supraleitung [24] und Ferromagnetismus [25] entdeckt. Außerdem wurde gezeigt, dass sich mit Hilfe einer Gate-Elektrode aufgrund eines starken vorhandenen Feldeffekts direkt die Ladungsträgerdichte über Größenordnungen variieren lässt [17]. Diese Eigenschaften der Heterostruktur ermöglichen es, spannende Fragen über grundlegende physikalische Phänomene näher zu untersuchen.

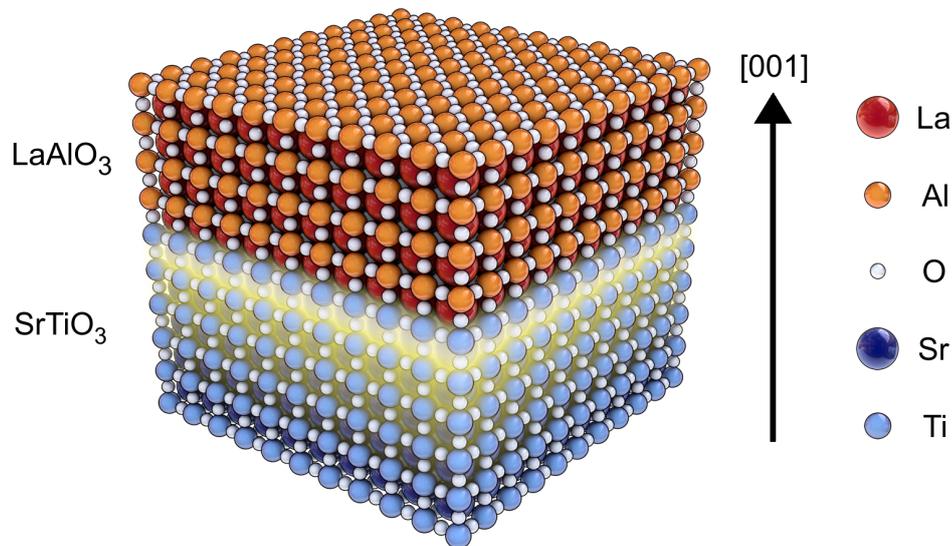


Abbildung 2.1: Darstellung der $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktur und des an der Grenzfläche entstehenden Elektronensystems (gelb). Grafik angefertigt von Jeroen Huijben.

2.2.1 SrTiO_3

Strontiumtitanat ist ein transparentes Oxid, das oberhalb von 110 K in Perowskit-Struktur [26] mit einer Gitterkonstante von $3,905 \text{ \AA}$ bei 300 K vorliegt [27]. In dieser Struktur (siehe Abb. 2.2a) sitzen Titanatome auf den Ecken eines Würfels, in dessen Zentrum sich ein Strontiumatom befindet. Auf jeder Kante befindet sich ein Sauerstoffatom. Unterhalb von 105 K rotieren die Sauerstoffoktaeder, die das Titan umgeben, um die äquivalenten $[001]$, $[010]$ oder $[100]$ Achsen [28]. In Abwesenheit externer symmetriebrechender Einflüsse gibt es keine bevorzugte Rotationsachse, wodurch letztendlich tetragonale Domänen im makroskopischen Kristall erzeugt werden. Aufgrund seiner chemischen Stabilität und seines hohen Schmelzpunktes von $2080 \text{ }^\circ\text{C}$ [29], eignet SrTiO_3 sich sehr gut als Substrat zur Deposition oxidischer Materialien. Die Kompatibilität in Gitterstruktur, Gitterkonstante und thermischer Ausdehnung ermöglicht hierbei ein epitaktisches Wachstum vieler Perowskite mit vergleichsweise geringer Fehlstellendichte. Durch die Herstellung im Verneuil-Verfahren kann zwar eine für Perowskite hohe kristalline Qualität erreicht werden, jedoch ist die Fehlerdichte [30, 31] immer noch bedeutend höher als die von gewöhnlichen Halbleitersubstraten [32].

Die elektronischen Eigenschaften von SrTiO_3 werden maßgeblich durch die 3d-Orbitale des Titanatoms bestimmt. Diese werden durch das Kristallfeld der Sauerstoffoktaeder (siehe Abb. 2.2a) erheblich beeinflusst. Die entarteten 3d-Orbitale werden so in zwei Gruppen aufgespalten, wobei die doppelt entarteten e_g Orbitale energetisch höher liegen als die dreifach entarteten t_{2g} -Orbitale [14] (siehe Abb. 2.3). Experimente zeigen, dass SrTiO_3 ein Bandisolator mit einer Bandlücke von $3,25 \text{ eV}$ ist [34]. Die Leitungsbänder werden durch die 3d-Orbitale des Titans gebildet, die Valenzbänder durch die 2p-Orbitale des Sauerstoffs. Durch Dotierung mit Nb (für Ti) oder La (für Sr) ist es möglich, SrTiO_3 leitfähig zu machen [35, 36]. Ebenso ist es möglich,

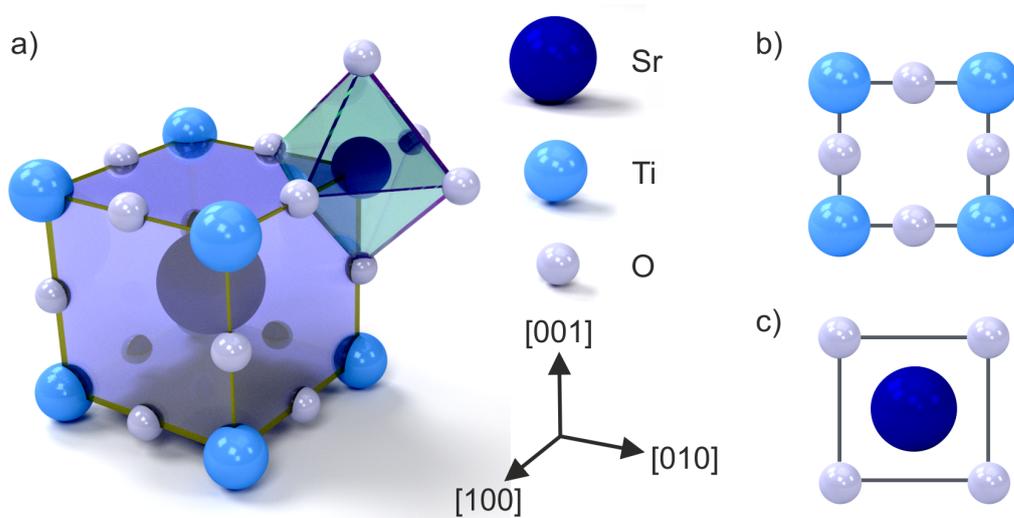


Abbildung 2.2: a) Perowskit-Struktur am Beispiel von SrTiO₃. An die reguläre Einheitszelle (blau) ist ein zusätzlicher Sauerstoffoktaeder an eines der Titanatome angebracht (grün). b) Darstellung der sich entlang der [001]-Achse wiederholenden TiO₂ Schichten und c) SrO Schichten. Abbildung nach [33].

eine hohe Leitfähigkeit durch Sauerstofffehlstellen zu induzieren [37], die Dotierniveaus knapp unter dem Leitungsband erzeugen [38]. Das kann zum Beispiel durch gezielte Reduktion im Vakuum oder durch das Aufbringen amorpher oxidischer [39] oder sauerstoffaffiner metallischer Schichten [40, 41] in reduzierenden Bedingungen geschehen. Auch mechanische Bearbeitung durch Ionenätzverfahren kann aufgrund der Zerstörung der Kristallstruktur Sauerstofffehlstellen erzeugen. Messungen an gezielt dotierten Kristallen zeigen zudem einen supraleitenden Übergang bei ca. 400 mK [42]. In Abhängigkeit von Ladungsträgerdichte und Temperatur kann ein supraleitender Dom beobachtet werden [43], wie er aus Kuprat-Hochtemperatursupraleitern bekannt ist [44].

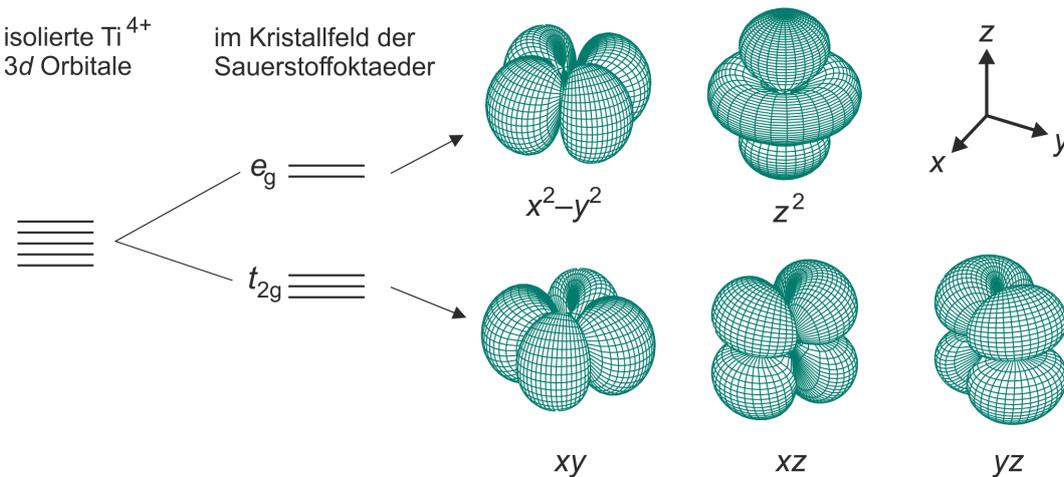


Abbildung 2.3: Aufspaltung der entarteten Titan 3d-Orbitale, hervorgerufen durch das Kristallfeld der Sauerstoffoktaeder. Abbildung nach [14, 45].

2.2.2 LaAlO₃

Lanthanaluminat ist ebenfalls ein transparentes Perowskit und Bandisolator mit einer Bandlücke von 5,6 eV [46]. Im Gegensatz zu SrTiO₃ liegt es bei Temperaturen unterhalb von ca. 810 K nicht in perfekt kubischer Perowskitstruktur, sondern als rhomboedrischer Kristall vor [47]. Da der Verzerrungswinkel des trigonalen Gitters im Vergleich zum kubischen Gitter allerdings extrem klein ist (0,1° bei 300 K [48]), wird es als pseudokubisch mit einer Gitterkonstante von 3,79 Å betrachtet. In der pseudokubischen Betrachtung kann es in der idealen Perowskit-Struktur dargestellt werden und dementsprechend in der [001] Richtung auch in abwechselnden Schichten von LaO und AlO₂. Diese besitzen formal je einen Überschuss von einer Elementarladung und bilden somit einen polaren Kristall, was für die spätere Betrachtung der LaAlO₃-SrTiO₃ Heterostruktur essentiell ist. Die konstituierenden Metalle sind zudem nur in jeweils einer Oxidationsstufe stabil (La³⁺, Al³⁺). Somit kann LaAlO₃ durch diese unveränderbaren Oxidationszustände weder durch mechanische noch thermische Bearbeitung leitfähig gemacht werden.

2.2.3 Elektronensystem an der Grenzfläche

Entdeckung

2004 veröffentlichten Akira Ohtomo und Harold Hwang ihre Entdeckung eines Elektronensystems an der Grenzfläche von SrTiO₃ und LaAlO₃ [16]. In ihren Experimenten konstruierten sie einen Übergang zwischen unpolarem, TiO₂-terminiertem (001) SrTiO₃ und einem epitaktisch darauf abgeschiedenen polaren LaAlO₃-Film (siehe Abb. 2.1). Senkrecht zur Grenzfläche ergibt sich also, gemäß der AO/BO₂ Stapelfolge (siehe Abb.2.2 b,c), eine Stapelung von LaO auf TiO₂. In diesen Proben gelang es ihnen, eine metallisch leitende Grenzfläche herzustellen. Der genaue Ursprung ist nicht eindeutig geklärt, wenngleich einige Theorien existieren die, in Kombination, das Verhalten von Proben in Experimenten erklären können. Die Wichtigsten sind hierbei das Modell der polaren Katastrophe, Sauerstofffehlstellen (nahe der Grenzfläche im SrTiO₃ [49], oder auf der Oberseite der LaAlO₃-Schicht [50]), sowie Kationenvermischung nahe der Grenzschicht [16]. Auch ein Kationendefizit [51] und Gitterverzerrungen [52] scheinen einen Einfluss auf das Elektronensystem zu haben. Ausführlichere Analysen sind in den Quellen [14, 15, 53–56] zu finden, nachfolgend sind nur die wichtigsten Modelle erörtert.

Polare Katastrophe

Das Modell der polaren Katastrophe hat seinen Ursprung in Halbleiterheterostrukturen, erstmals diskutiert für GaAs, welches auf (001) Ge abgeschieden wurde [57, 58]. Auch dort gibt es senkrecht zur Wachstumsrichtung einen Übergang nichtpolarer zu polarer Schichten, so dass sich ein internes elektrisches Potential aufbaut. Dieses Potential kann durch atomare Rekonstruktion kompensiert werden sobald es einen kritischen Wert übersteigt. Analog können an einer speziell konstruierten Grenzfläche zwischen oxidischen Materialien geladene Schichten auf ungeladene folgen, so dass sich auch hier ein internes elektrisches Feld aufbaut. Theoretisch führt das bei steigender Schichtanzahl zu einem divergierenden elektrostatischen Potential, insofern dies

nicht durch atomare Rekonstruktion oder einen Ladungstransfer zur Grenzfläche (siehe Fig. 2.4) verhindert wird. Diese Überlegungen waren die Grundlage zu den von Ohtomo und Hwang durchgeführten Studien.

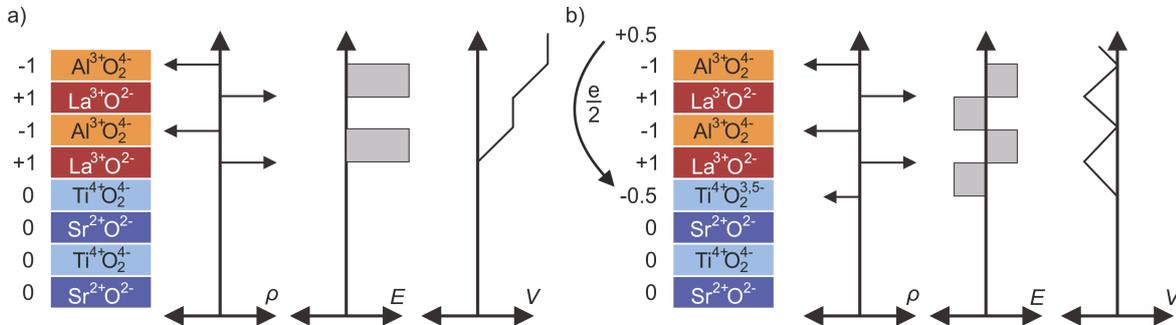


Abbildung 2.4: Darstellung des Modells der polaren Katastrophe. Um ein unendliches Anwachsen des Potentials V zu vermeiden, werden ab einer kritischen LaAlO₃-Schichtdicke Elektronen von der Oberfläche an die Grenzfläche transferiert. Abb. nach [59].

Messungen zeigen, dass diese kritische Schichtdicke erreicht ist, sobald mehr als drei Einheitszellen LaAlO₃ auf TiO₂ terminiertem SrTiO₃ abgeschieden werden [17]. Berechnungen ergeben, dass in der Tat bis zu einer Grenze von 4-5 Einheitszellen die polare Energie intern kompensiert werden kann bevor es zu einem Ladungstransfer kommt [52, 60, 61]. Diese Grenzdicke lässt sich experimentell durch Änderung der Stöchiometrie des LaAlO₃ erhöhen [62], da so die Polarität der erzeugten Schicht verringert wird. Photoelektronenspektroskopie zeigt allerdings, dass auch in reinen LaAlO₃-Schichten das interne Potential deutlich geringer ist als das Modell voraussagt [63, 64]. Außerdem sind die durch Hall-Messungen bestimmten elektronischen Flächenladungsdichten (typ. $n_s \approx 1-5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) [17, 65, 66] deutlich geringer als die durch dieses Modell vorhergesagten $n_s \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [52, 59]. Wenn man annimmt, dass nur ein Teil der Ladungsträger mobil ist, wohingegen ein anderer Teil nahe der Grenzfläche gebunden vorliegt [67], lässt sich diese Diskrepanz erklären. Eine weitere Diskrepanz zwischen Modell und Experiment zeigt sich außerdem bei der Verwendung von SrO-terminierten Substraten. Da die geladenen Schichten im LaAlO₃ nun ein steigendes Potential mit umgekehrten Vorzeichen erzeugen, müsste sich auch hier ab einer kritischen Schichtdicke eine elektronische Rekonstruktion mit ebenfalls umgekehrtem Vorzeichen einstellen. Proben, die auf diese Weise hergestellt werden, bleiben allerdings isolierend [16]. Eine kürzlich veröffentlichte Studie zeigt aber, dass zumindest die Erzeugung und direkte Messung eines Lochgases in SrTiO₃-LaAlO₃-SrTiO₃-Strukturen möglich ist [68], wobei auch hier stets das Elektronengas präsent ist.

Sauerstofffehlstellen

Eine Sauerstofffehlstelle im SrTiO₃-Kristall erzeugt formal zwei freie Elektronen, die sich auf umliegende Atome verteilen können. Die Idee, die Leitfähigkeit dem Entstehen von Sauerstofffehlstellen im SrTiO₃ zuzuschreiben, kam auf, da der Sauerstoffdruck in der Kammer während des Wachstums der Heterostrukturen einen sehr starken Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der hergestellten Proben hat [25, 69]. Außerdem ist die metallische Leitfähigkeit von reduziertem SrTiO₃ seit langem bekannt [37], so dass diese Möglichkeit untersucht werden muss. Ein Substrat, das nur in den gängigen Wachstumsbedingungen ($p_{O_2} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ mbar) geheizt wird, bleibt jedoch isolierend [49]. Das gleiche gilt für ein unterminiertes oder SrO-terminiertes Substrat bei gleichen Bedingungen [16]. Somit kann die Entstehung von Sauerstofffehlstellen nicht der primäre Entstehungsgrund der Leitfähigkeit sein. Ein neueres Modell postuliert die Erzeugung von Sauerstofffehlstellen auf der Oberseite der LaAlO₃-Schicht [50]. Diesem Modell zur Folge ist die Energie, die notwendig ist, um eine solche Fehlstelle zu erzeugen, abhängig von der Dicke der LaAlO₃-Schicht. Überschreitet die Dicke einen kritischen Wert, ist die Erzeugungsenergie negativ, also thermodynamisch bevorzugt. Die Fehlstelle kann dann, ebenso wie eine Fehlstelle im SrTiO₃, Elektronen an die Grenzfläche weitergeben und so ein Elektronensystem erzeugen. Mit diesem Modell würde sich auch die beobachtete kritische Schichtdicke erklären lassen.

Kationenvermischung

Da ähnlich zu reduziertem SrTiO₃ auch mit La³⁺ dotiertes SrTiO₃ leitfähig ist, besteht auch die Hypothese, dass die Vermischung von Kationen an der Grenzfläche das Elektronensystem erzeugen könnte. Nimmt in diesem Fall ein Sr³⁺-Ion die Position eines Al²⁺-Ions ein, muss ein benachbartes Ti⁴⁺-Ion zu Ti³⁺ reduziert werden, um Ladungsneutralität zu erhalten. Dieses zusätzliche Elektron im 3d-Orbital des Titans kann nun zur Leitfähigkeit beitragen. In der Tat kann mittels Röntgenbeugung eine Vermischung an der Grenzfläche gemessen werden [70, 71], jedoch bleibt eine Legierung aus SrTiO₃ und LaAlO₃ isolierend [54]. Außerdem ist der Unterschied der Vermischung in Heterostrukturen mit drei Einheitszellen und fünf Einheitszellen LaAlO₃ nicht groß genug, um den extremen Unterschied in der Leitfähigkeit zu erklären [72].

Eine weitere in Ref. [73] vorgestellte Theorie basiert auf einem Zusammenspiel der zuvor dargestellten Phänomene, deren Anteil stark von den gewählten Wachstumsbedingungen sowie dem Aufbau der jeweiligen PLD-Anlage abhängt. In der Gesamtbetrachtung herrscht also kein Konsens, da die jeweiligen Modelle sowohl durch Experimente gestützt werden, gleichzeitig aber zumindest Teilaspekte des Verhaltens der Heterostruktur nicht erklären können. Für die in dieser Arbeit hergestellten Proben ist der genaue Ursprung der Leitfähigkeit allerdings weniger wichtig als der genaue Ort und Charakter des Elektronensystems. Die Kontrolle der Parameter, die dieses Verhalten steuern, ist daher von großer Bedeutung um gezielt und reproduzierbar Proben herzustellen. Um die Grenzen der Strukturierbarkeit zu finden muss eine exakte Definition von leitfähigen und isolierenden Bereichen erfolgen können (siehe Kapitel 4). Gleichzeitig müssen die Proben für die Untersuchung von Magnetismus möglichst rein und homogen sein (siehe Kapitel 5).

Eigenschaften des Elektronensystems

Übergangsmetalloxide besitzen häufig mehrere Leitungsbänder, die am elektrischen Transport teilnehmen [11]. Zusätzlich können aufgrund komplexer Orbitale räumlich anisotrope Effekte verstärkt auftreten. In LaAlO₃-SrTiO₃-Heterostrukturen sind die Elektronen außerdem korreliert, weshalb man das entstehende Elektronensystem auch als Elektronenflüssigkeit bezeichnet. Dieses Elektronensystem unterscheidet sich zudem deutlich von Elektronensystemen in einfach dotiertem SrTiO₃ [74]. Mit Hilfe von leitfähiger Rasterkraftmikroskopie ist es möglich, die Ausdehnung des Elektronensystems in Proben direkt zu messen. Daraus wird ersichtlich, dass im Fall getemperter Proben (der Temperprozess wird in Abschnitt 3.2.3 genauer erläutert) die Leitfähigkeit auf einen Bereich mit einer Dicke von weniger als 7 nm begrenzt ist, wobei die Geometrie der im Mikroskop verwendeten AFM-Spitze selbst der limitierende Faktor in der Messung sein könnte [21]. Infrarot-Ellipsometrie zeigt ebenfalls ein stark räumlich lokalisiertes Elektronensystem auf der SrTiO₃-Seite der Grenzfläche. Es besitzt eine exponentiell abfallende Ladungsträgerdichte bei einer charakteristischen Ausdehnung von 5 nm bei 300 K [22] bzw. 12 nm bei 10 K [75]. Diese Messungen stimmen auch mit anisotropen Transportmessungen überein [76]. Inelastische Röntgenstreuung [77] und niederenergetische Ionenspektroskopie [72] zeigen außerdem, dass die Ladungsträger in den 3d-Orbitalen des Titans lokalisiert sind und dass die elektronische Struktur durch das Vorhandensein der lokalisierten Elektronen geprägt wird [78]. Berechnungen zum Ursprung dieser lokalisierten Ladungsträger [67, 79–81] und der resultierenden Bandstruktur der Heterostruktur [54, 55, 67] stützen diese Messungen. Hier werden auch noch weitere Eigenschaften des Systems berücksichtigt, die in dieser Arbeit bisher noch nicht angesprochen wurden. Wie in Abschnitt 2.2.1 erklärt, ist die Entartung der 3d-Orbitale in SrTiO₃ aufgrund des kubischen Kristallfelds aufgehoben. Durch die Brechung der Inversionssymmetrie entlang der z-Achse an der Grenzfläche und der eingeschränkten Bewegung der Elektronen parallel zur Grenzfläche wird die Entartung innerhalb der energetisch tiefer gelegenen t_{2g}-Orbitale noch weiter aufgehoben. Das d_{xy}-Subband wird hierdurch in der Nähe der Grenzfläche deutlich gegenüber den beiden d_{xz}- und d_{yz}-Orbitalen abgesenkt. Tiefer im SrTiO₃ ist dieser Einfluss deutlich geringer, sodass hier die d_{yz,xz}-Orbitale dominieren [82] (siehe Fig. 2.5a). Berücksichtigt man außerdem die vorliegende (Rashba-)Spin-Bahn-Wechselwirkung [83, 84], so muss das Bandschema weiter ergänzt werden, wie es in Abb. 2.5b) dargestellt ist. So wird mit steigender Elektronendichte an der Grenzfläche der Charakter des Elektronensystems weiter modifiziert [85].

2.2.4 Supraleitung

Ein weiteres interessantes Phänomen der Heterostruktur ist das Auftreten von Supraleitung unterhalb von 300 mK [24]. Wie in SrTiO₃, zeigt die LaAlO₃/SrTiO₃-Heterostruktur einen supraleitenden Dom [51]. Die Supraleitung ist dabei zweidimensional ausgeprägt und auf eine Schichtdicke von ca. 10 nm begrenzt [76]. Wie auch die zweidimensionale Elektronenflüssigkeit (2DEL, Two Dimensional Electron Liquid) im normalleitenden Zustand, kann die supraleitende Phase durch Anlegen von Gatespannungen in der Ladungsträgerdichte gezielt verändert werden [86] und ebenso ein Supraleiter-Isolator-Übergang erzwungen werden [87]. Dadurch kann das

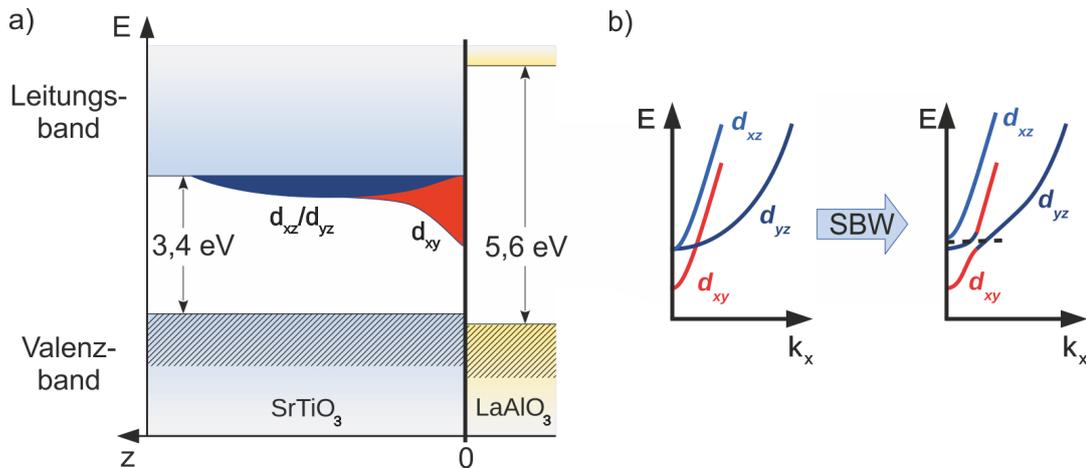


Abbildung 2.5: a) Schematische Bandstruktur und räumliche Variation der t_{2g} -Orbitale an der LaAlO_3 - SrTiO_3 -Grenzschicht basierend auf Berechnungen aus [82]. b) Durch Spin-Bahn-Wechselwirkung hervorgerufene Modifikation der d_{xy} - und d_{yz} -Subbänder, die ein Kreuzen verhindert. Abb. nach [55].

Phasendiagramm der Supraleitung in Abhängigkeit von Ladungsträgerdichte und Temperatur an einer einzelnen Probe bestimmt werden.

2.2.5 Magnetismus

Neben Supraleitung konnten überraschenderweise auch magnetische Signaturen in diesem Materialsystem beobachtet werden [25], die teilweise auch koexistent mit Supraleitung [88–90] auftraten. Das ist insofern interessant, da weder SrTiO_3 noch LaAlO_3 magnetisch sind. Eine große Zahl von Veröffentlichung setzt sich daher mit dem experimentellen Nachweis von Ferromagnetismus in diesem Materialsystem auseinander. Die Ergebnisse reichen von Proben frei von magnetischen Effekten [91, 92] über indirekt nachgewiesenen Magnetismus durch elektrische Transportmessungen [93–95] bis zu direkt gemessenen, vergleichsweise starken ferromagnetischen Signalen [88], die teilweise bis zu Raumtemperatur stabil sind [96, 97]. Diese exemplarisch angeführten Studien, speziell im Bezug auf Transportmessungen, stellen nur einen Teil der veröffentlichten Ergebnisse dar. Neben diesen Studien wurden bereits 2006 bei Berechnungen zur Leitfähigkeit der Heterostruktur eine spezielle Bandfüllungen, die ferromagnetische Ordnung besitzen, als stabil berechnet [79]. Auch hier folgte eine Vielzahl von weiteren Modellen, die die Entstehung ferromagnetischer Zustände entweder auf intrinsische Effekte [98–104] oder extrinsische Defekte [105–110] zurückführt. Wie auch bei dem Ursprung der Leitfähigkeit gibt es bezüglich der Existenz und dem Ursprung des Magnetismus bisher keinen Konsens, da möglicherweise neben den Wachstumsbedingungen auch die Interaktion der Proben mit den diversen Messtechniken großen Einfluss auf die Resultate hat. In der vorliegenden Arbeit wird daher in Kapitel 5 ein tieferer Einblick in verschiedene Modelle gegeben und versucht, diese Fragestellung experimentell zu lösen.

2.3 Gepulste Laserdeposition

gepulste Laserdeposition (PLD, Pulsed Laser Deposition) ist ein Verfahren zur Herstellung dünner Schichten nahezu beliebiger Ausgangsmaterialien. Das abzuscheidende Material liegt während der Deposition als Festkörper in Form eines sog. Targets vor. Während der Deposition werden pulswise kleine Mengen dieses Targets mit Hilfe eines UV-Lasers in ein Plasma überführt, welches sich vom Target in wenigen Mikrosekunden zur Probe, auf der es abgeschieden werden soll, ausbreitet. Die Form und Ausdehnung dieser kurzlebigen Plasmakugel wird primär durch die Energiedichte und Form des Laserstrahles sowie dem Druck in der Wachstumskammer gesteuert. Das Targetmaterial bzw. dessen Kopplung an den Laser sowie das gewählte Prozessgas beeinflussen die Ausbreitung des Plasmas ebenfalls. Typischerweise werden als Prozessgas hochreiner Sauerstoff oder hochreines Argon verwendet. Die Grundidee für dieses Depositionsverfahren existiert seit der Erfindung von (leistungsstarken) Lasern und konnte bereits 1965 demonstriert werden [111]. Allerdings wurde PLD erst mit der Entdeckung von Hochtemperatursupraleitung in komplexen Oxiden [112] in der Praxis breit aufgegriffen. Zuvor standen für solche Herstellungsprozesse Elektronenstrahlverdampfer oder Sputterprozesse zur Verfügung, die allerdings nicht den Vorteil einer Wachstumskinetik weit abseits vom thermodynamischen Gleichgewicht bieten, wie es bei PLD der Fall ist. [113]. Ein Epitaxiesystem auf Basis von PLD besteht aus einer Vakuumkammer, deren Atmosphäre durch gezielte Drosselung von Vakuumpumpen sowie dosierten Einlass der gewünschten Prozessgase eingestellt werden kann. In dieser Kammer befinden sich außerdem im einfachsten Fall ein Probenmanipulator sowie ein Targethalter gegenüber der Probe. Die Probe wird in einem Probenhalter auf dem Manipulator platziert, der eine Positionierung der Probe im Bezug zur Kammer ermöglicht, und dort entweder resistiv oder mit Hilfe von Heizlasern auf die gewünschte Temperatur geheizt. Die Ablation erfolgt mit Hilfe eines Ablationslasers, der sich außerhalb der Kammer befindet und mittels geeigneter Optik durch ein spezielles Kammerfenster auf das Target fokussiert wird. Die Probenoberfläche und dadurch das Schichtwachstum kann mit Hilfe von Beugung hochenergetischer Elektronen in Reflexion (RHEED, Reflective High Energy Electron Diffraction) (erklärt in Abschnitt 2.6.1) analysiert und überwacht werden. Der kammerinterne Aufbau einer PLD ist in Abb. 2.6a skizziert.

Da das Filmwachstum nicht kontinuierlich sondern gepulst stattfindet, unterscheidet sich die Kinetik auf der Probenoberfläche deutlich von den viel genutzten epitaktischen Wachstumsverfahren wie die chemische Gasphasenabscheidung (CVD, Chemical Vapor Deposition) oder Molekularstrahlepitaxie (MBE, Molecular Beam Epitaxy). Bei diesen muss ein komplexes Gleichgewicht zwischen verschiedenen verwendeten atomaren Spezies eingestellt werden, um ein kontrolliertes kontinuierliches Wachstum zu erreichen. Der Wachstumsprozess bei PLD hingegen ist in mehrere Schritte unterteilt. Zuerst wird Material durch einen Ablationslaser im UV Bereich lokal so stark erhitzt, dass eine Teilchenwolke explosionsartig aus der Targetoberfläche entfernt wird. Diese wird dann durch weiteres Aufheizen durch den Laserpuls in einen Plasmazustand überführt. Dieses Plasma breitet sich in Richtung der Probe aus, wobei die Geschwindigkeitsverteilung der einzelnen Subspezies stark von dem Umgebungsdruck und dem gewähltem Prozessgas abhängt. Mit steigendem Kammerdruck sowie Distanz zwischen Target und Substrat bei Vorhandensein ausreichend hoher Kammerdrücke sinkt diese Energie stark ab.

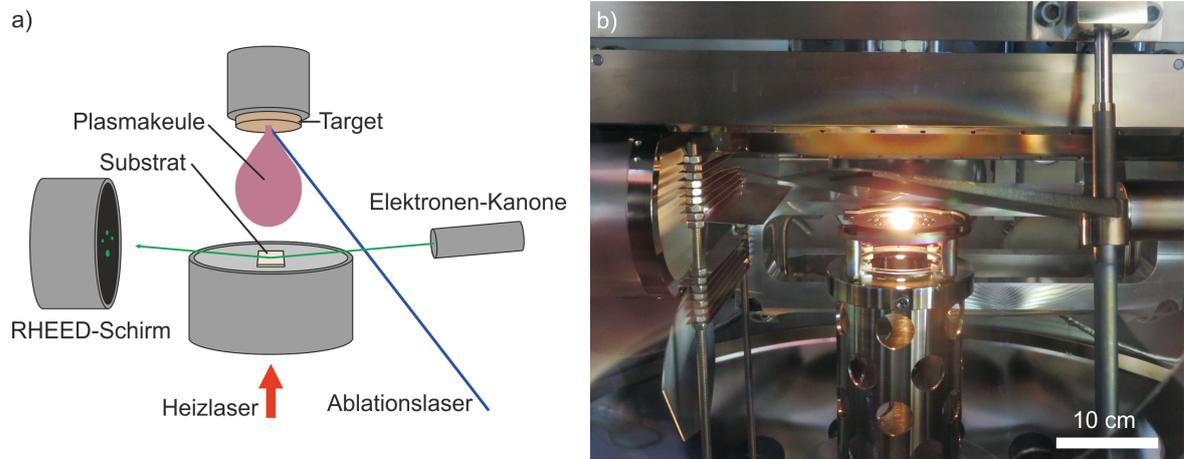


Abbildung 2.6: a) Schematischer Aufbau einer PLD-Anlage. Das Substrat (beige) wird von einem Heizlaser (rot) auf die gewünschte Temperatur gebracht. Durch die Energie eines UV-Lasers (blau) wird aus dem Target (braun) explosionsartig Material entfernt und in ein Plasma gewandelt, welches sich in Form einer Plasmakeule (violett) ausbreitet. Das Schichtwachstum kann mit Hilfe von Elektronenbeugung (grün) beobachtet werden. Der von der Probe kommende Strahl wird auf einem Phosphorschirm (schwarz) gelenkt um ihn sichtbar zu machen. b) Aufnahme der verwendeten PLD-Kammer während des Aufheizens einer Probe.

Idealerweise sind Atome bzw. Moleküle, die auf der Probenoberfläche ankommen, energetisch thermalisiert, sodass deren kinetische Energie maßgeblich durch die Substrattemperatur und die dadurch bereitgestellte thermische Energie bestimmt wird (siehe Abb. 2.7). Die kombinierte kinetische Energie sowie die chemische Bindungsenergie bestimmen nun, wie weit sich Atome auf der Substratoberfläche bewegen können um an Stufenkanten oder zusammen mit anderen Adatomen einen Cluster zu bilden und welcher Anteil wieder von der Oberfläche desorbiert wird.

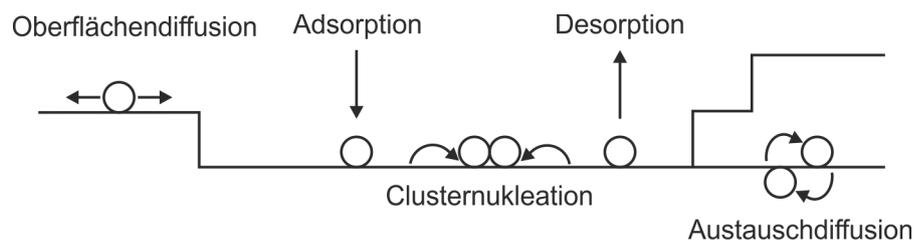


Abbildung 2.7: Darstellung der Kinetik abgeschiedener Atome auf der Oberfläche einer Probe während des PLD-Wachstums. Abbildung nach [114].

Die initiale Keimbildung auf der Substratoberfläche ist deutlich übersättigt, sodass auch hochqualitative dünne Schichten oder Filme bei Materialkombinationen abgeschieden werden können, bei denen die Grenzflächenchemie (z.B. Benetzung) dies mit anderen Methoden nicht zulassen würde. Man unterscheidet bei epitaktischem Wachstum auf gestuften Oberflächen prinzipiell zwischen drei verschiedenen Wachstumsmodi. Idealerweise wachsen Filme, deren Wachstum mittels RHEED überwacht werden soll, im *layer-by-layer-Wachstum*. Hier besitzen die

auf der Oberfläche ankommende Atome (Adatome) genügend Oberflächenmobilität, um sich eine geeignete Position auf einer Terrasse zu suchen. Erst wenn eine Schichtlage vollständig abgeschlossen ist, beginnt das Wachstum der nächsten Schicht. Das geschieht allerdings nur, wenn die Adatome eine Bindung mit der bereits vorhandenen Kristallschicht gegenüber einer Bindung mit anderen Adatomen bevorzugen. Ist die Bindung zu anderen Adatomen zu stark, entsteht bevorzugt ein *3D-Wachstum*, bei dem unregelmäßig verteilt Kristallite auf der Oberfläche erzeugt werden. Bei großer Oberflächenmobilität, wenn Adatome also weiter diffundieren können als eine Stufe auf der Probenoberfläche breit ist, kann auch *Stepflow-Wachstum* auftreten, bei dem Adatome stets bis an die Stufenkante diffundieren und dort ihren Gitterplatz einnehmen. Bei noch höherer Energie steigt schließlich die Desorptionsrate stark an bis letztendlich kein Schichtwachstum mehr erfolgt. Eine ausführlichere Erklärung kann in Ref. [115] gefunden werden.

2.4 Epitaxiesystem

Bei der Probenherstellung ist es wichtig, größtmögliche Reinheit und Reproduzierbarkeit zu erreichen. Deshalb werden soweit möglich alle Herstellungs- und Bearbeitungsschritte in den verschiedenen Kammern des UHV-Systems durchgeführt, welches sich im Labor 4C11 befindet. Der komplexe Aufbau (Abb. 2.8) wurde am Max Planck Institut für Festkörperforschung entwickelt und soweit möglich auch gefertigt.

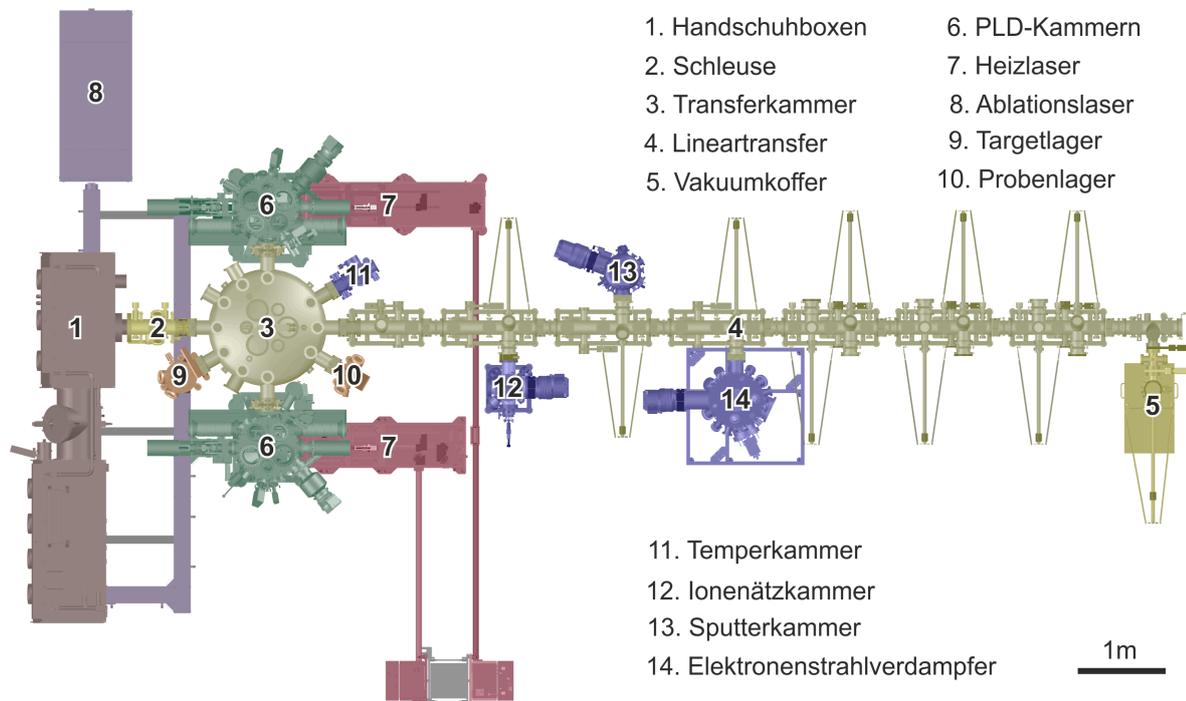


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau des UHV-Epitaxiesystems im Labor 4C11.

Durch die Verwendung diverser Turbopumpen sowie Titan-Sublimationspumpen an den einzelnen Kammern ist ein Basisdruck $p \approx 10^{-8}$ mbar über den gesamten Trakt gewährleistet. Jede Kammer sowie jedes Element des Lineartransfers kann zusätzlich durch Schotte isoliert werden, um das Hochvakuum weiter zu sichern. Im Fall von Umbauarbeiten oder Ausfällen einzelner Kammern kann der verbleibende Teil des Systems so weiterhin genutzt werden, ohne dass das Ultrahochvakuum durch die Arbeiten gestört wird.

Die Vorbereitung von Proben und Targets für den Transfer in den UHV-Bereich beginnt in mit Stickstoff gefluteten Handschuhboxen. Über eine Schleuse gelangen Proben und Targets dann in die Transferkammer, in der ein Roboterarm sie entweder in Lagerkammern, in die PLD-Kammern oder in den Lineartransfer verteilt. Die PLD-Kammern werden jeweils von einem CO₂-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda=9,27$ μm gespeist, der die oxidischen Substrate direkt heizt. Außerdem ist ein KrF basierter Excimerlaser mit einer Wellenlänge von $\lambda=248$ nm angeschlossen, der zur Laserdeposition des Targetmaterials genutzt wird. Mit Hilfe einer aufwändig konstruierten optischen Bank können der Durchmesser und das Profil des Heizlasers über große Bereiche angepasst werden. Die Größe und Form des Ablationslaserspots wird mit Hilfe von Schattenmasken im Lasergang bestimmt. Eine Anpassung der Intensität und damit der Laserfluenz erfolgt durch einen variablen Laserstrahl-Abschwächer. Zur Drucksteuerung werden Turbopumpen in Verbindung mit steuerbaren Drosseln sowie Gasflussreglern für die Prozessgase Argon und Sauerstoff verwendet. Somit ist jeder Parameter des Wachstumsprozesses gezielt steuerbar. Weitere Bearbeitungsschritte der Proben können in Kammern durchgeführt werden, die sich am Lineartransfer befinden.

In der Ionenätzkammer werden durch den Einsatz von gerichtetem Argonplasma Trockenätzprozesse durchgeführt. Die Plasmadichte und Beschleunigung der Ar-Ionen auf die Probe können separat eingestellt werden, um das Ätzverhalten an die Probe anzupassen. Um eine zu starke thermische Belastung der Probe zu verhindern, besteht die Möglichkeit, einen wassergekühlten Kupferblock mechanisch an die Probenrückseite zu pressen. Außerdem wird eine Blende verwendet, die pneumatisch gesteuert zwischen Probe und Ionenstrahl geschoben werden kann. So lassen sich Ätzphasen und Abkühlphasen beliebig kombinieren. Speziell beim Einsatz von Polymermasken auf Basis von Photolacken ist dies notwendig, um unerwünschtes Verbrennen des Lackes zu vermeiden.

In der Sputterkammer können, je nach eingebauten Targets, über eine Plasmadeposition metallische oder oxidische Schichten auf Proben abgeschieden werden. Dieses Verfahren ist speziell zur Erzeugung vergleichsweise dicker Schichten von Nutzen, da die Wachstumsrate im Vergleich zu anderen Depositionsverfahren sehr hoch ist. Im Gegenzug ist die auf die Probe einwirkende thermische Last ebenfalls hoch, sodass empfindliche Lackstrukturen oder Probenschichten beschädigt werden können.

Im Elektronenstrahlverdampfer sind zwei Quellen angebracht, deren Tiegelpositionen unter einem Winkel von ca. 23° zur Probennormalen angeordnet sind. Die Tiegel können mit einer Vielzahl von Materialien, hier mit Metallen wie Titan oder Gold, gefüllt werden. Das Füllmaterial wird über einen Elektronenstrahl lokal geheizt bis es verdampft. Die Verdampfungsrate aus dem Tiegel und damit die Aufdampfrate auf die Probe können durch den Emissionsstrom des Filaments, welches den Elektronenstrahl erzeugt, gesteuert werden. Die Messung der Schicht-

dicke erfolgt mit Hilfe eines Quarzkristalles, der sich in der unmittelbaren Umgebung der Probe befindet. Während des Aufdampfprozesses kann die Probe zusätzlich, falls gewünscht, von der Rückseite mit Hilfe eines SiC-Heizers auf Temperaturen bis 1000 °C geheizt werden. Schatteneffekte, die durch das gewinkelte Aufdampfen entstehen, können mit Hilfe von Probenrotation eliminiert werden. Ein Aufdampfen senkrecht zur Probenoberfläche ist durch geeignete Probenhalter ebenfalls möglich.

Am Ende des Lineartransfers befindet sich außerdem eine zweite Schleuse sowie ein Vakuunkoffer. Mit diesem können Proben unter Ultrahochvakuumbedingungen zu anderen experimentellen Aufbauten transportiert werden.

Insgesamt ermöglicht dieser zusammenhängende Aufbau verschiedener Anlagen die Erzeugung und Bearbeitung komplexer Heterostrukturen mit *in-situ*-Transfer zwischen den einzelnen Bearbeitungsschritten. Auf diese Weise kann eine Kontamination der Probenoberfläche in zusammenhängenden Prozessketten verhindert werden. Das ist z. B. für die Kontaktierung vergrabener Elektronensysteme in LaAlO₃-SrTiO₃-Heterostrukturen von Vorteil.

2.5 Lithographie

Die strukturelle Definition funktional unterschiedlicher Probenbereiche, wie Marker, leitfähiger Bereiche oder isolierender Bereiche, kann entweder mittels Schattenmasken erfolgen oder mit lithographischen Prozessen erreicht werden. Schattenmasken haben den Vorteil, dass sie keinen eigenständigen Fertigungsschritt in der Probenherstellung benötigen und wiederverwendbar sind. Da in dieser Arbeit allerdings nicht nur Deposition, sondern auch Ätzprozesse verwendet werden und die angestrebten Strukturen bis in wenige 10 nm reichen, ist die Anwendung von Schattenmasken hier nicht möglich. Stattdessen werden optische Lithographie und Elektronenstrahlithographie verwendet, bei denen auf der Probe eine Polymermaske durch geeignete Belichtung und Entwicklung strukturiert wird. Diese kann dann nach den entsprechenden Fabrikationsschritten wieder entfernt werden, sodass die Probe nur temporär bedeckt ist und das Risiko für mechanische Beschädigung gering ist.

2.5.1 Optische Lithographie

Optische Lithographie oder Photolithographie bezeichnet eine Strukturierungsmethode, bei der optisch empfindliche Polymerschichten durch Schattenmasken aus Chrom und Glas hindurch gezielt belichtet werden. Die Belichtung erfolgt dabei in einem Maskaligner. Dieser besitzt eine Quecksilberdampfampe als Belichtungsquelle, eine vier-achsige Probenjustage und ein Lichtmikroskop zur exakten Ausrichtung von Probe und Maske zueinander. Diese Belichtung mit UV-Quellen verändert die chemische Konfiguration der lichtempfindlichen Polymerschichten (siehe Abb. 2.9). Dadurch ändert sich die Löslichkeit gegenüber geeigneten Entwicklern stark zwischen belichteten und unbelichteten Bereichen. Dies ermöglicht eine schnelle Herstellung von großflächigen Lackmasken, da die Belichtung der gesamten Probe in einem Schritt erfolgt. Die Struktur ergibt sich nach dem Entwickeln in speziellen Lösungen. Als Entwickler kommen häufig alkalische Lösungen auf Basis von NaOH, KOH oder TMAH (Tetramethylammoniumhy-

dioxid) zum Einsatz, die je nach Anwendung mit weiteren Additiven versehen sind, um z. B. eine bessere Benetzung zu gewährleisten.

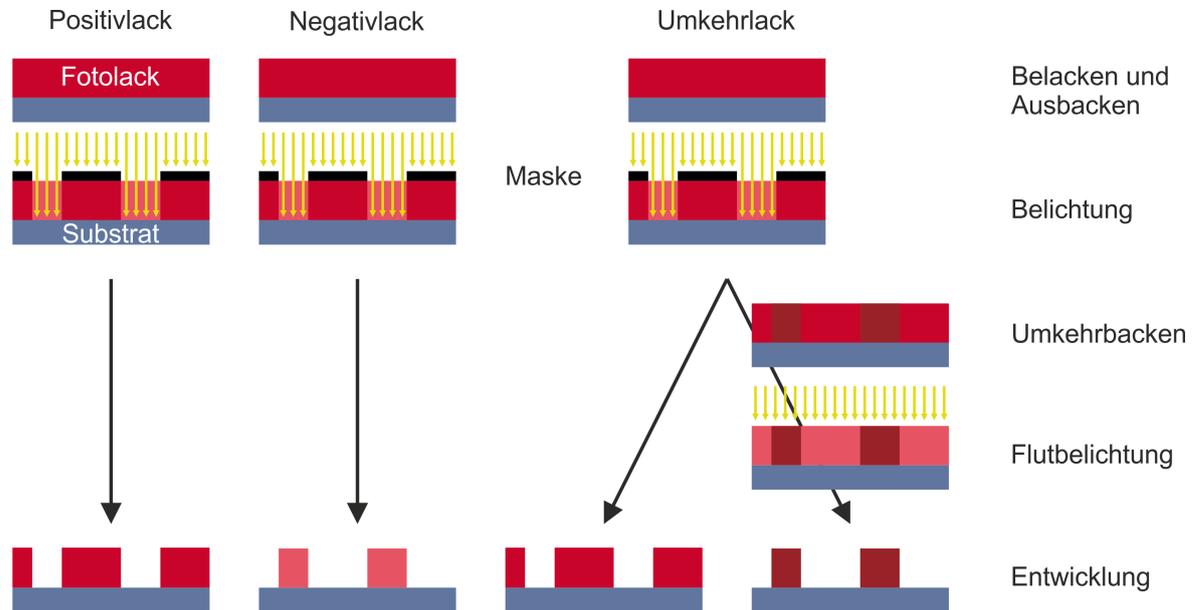


Abbildung 2.9: Prozessabläufe der optischen Lithographie für verschiedene Lacktypen. Sowohl Positiv- als auch Negativlacke können nach der Belichtung direkt entwickelt werden, um die gewünschte Struktur zu erhalten. Umkehrlacke können direkt nach dieser Belichtung ebenfalls entwickelt werden, wenn sie als Positivlack eingesetzt werden sollen. Nach einem weiteren Backprozess und einer Flutbelichtung vor dem Entwickeln arbeiten sie als Negativlack.

In der Funktionsweise gibt es im Prinzip zwei Arten von Lacken. Positivlacke besitzen eine aktive Komponente, die sich bei der Belichtung aufspaltet und so in entsprechenden Entwicklern leicht löslich wird. Negativlacke hingegen werden bei Belichtung vernetzt, sodass sie beständiger gegenüber dem entsprechenden Entwickler werden. Bei Umkehrlacken, die im Prinzip aus Positivlacken mit zusätzlichen Quervernetzern bestehen, ist der Prozess mehrstufig. In der ersten Belichtung, die die Struktur definiert, werden die belichteten Bereiche löslich gemacht. Danach wird die Probe für eine exakt definierte Zeitspanne über eine kritische Temperatur geheizt, so dass die Quervernetzer im Lack aktiv werden. Dieser chemische Prozess kann allerdings nur in zuvor belichteten Bereichen stattfinden. In einer darauf folgenden Flutbelichtung werden die vorher nicht quervernetzten Bereiche für den Entwickler löslich gemacht. In den meisten Proben soll nur ein Bruchteil der Probenfläche mit Strukturen versehen werden. Hier bietet der Umkehrprozess den Vorteil, dass die verwendeten Masken somit ebenfalls größtenteils transparent sind, sodass eine exakte Ausrichtung von Maske und Probe deutlich einfacher möglich ist. Außerdem sorgt der gestaffelte Prozess für einen signifikanten Unterschnitt in der Lackmaske, der für spätere Liftoff Prozesse erhebliche Vorteile bringt.

2.5.2 Elektronenstrahlithographie

Im Gegensatz zur optischen Lithographie werden bei der Elektronenstrahlithographie (EBL, Electron Beam Lithography) Elektronen zur Belichtung der Lackschicht verwendet. Der prinzipielle Aufbau einer solchen Anlage entspricht dem Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (REM) (welches in Abschnitt 2.6.3 erläutert wird), wobei der Elektronenstrahl zum Belichten stark fokussiert wird und dann die Probe abrastert. Diese Belichtungsmethode ist also, im Gegensatz zur optischen Lithographie, sequenziell, was einen deutlichen Anstieg der Belichtungszeit bedeutet. Im Gegenzug kann jede Belichtung individuell in Dosis und Geometrie angepasst werden, da keine Belichtungsmaske angefertigt werden muss. Die in dieser Arbeit verwendete Raith e-LiNE besitzt, wie auch das verwendete ZEISS Merlin Rasterelektronenmikroskop, eine sogenannte Zeiss Gemini Elektronensäule zur Erzeugung und Fokussierung des Elektronenstrahls. Der schematische Aufbau dieser Säule ist in Abb.2.14b dargestellt. Die hohe Detektorqualität ermöglicht dabei eine hohe Ausrichtegenauigkeit, speziell an oxidischen Strukturen. Durch die wesentlich kleinere Wellenlänge der Elektronen gegenüber UV-Strahlung bietet die EBL eine deutlich höhere Auflösung. Sobald der Elektronenstrahl auf die Lackschicht trifft, wird er allerdings durch Vorwärtstreuung aufgeweitet (siehe Abb. 2.10a). Diese Aufweitung ist ein limitierender Faktor in der erreichbaren Auflösung. Zudem erfolgt, im Kontrast zur optischen Lithographie, die Aktivierung des Lackes zudem nicht durch die primäre Belichtungsquelle, hier also den hochenergetischen Elektronenstrahl, sondern durch niederenergetische Sekundärelektronen. Diese entstehen durch inelastische Stöße des primären Elektronenstrahls mit den Atomen der Lackschicht. Da die Bewegung der Sekundärelektronen im Lack isotrop ist, wird die effektiv belichtete Struktur weiter verbreitert.

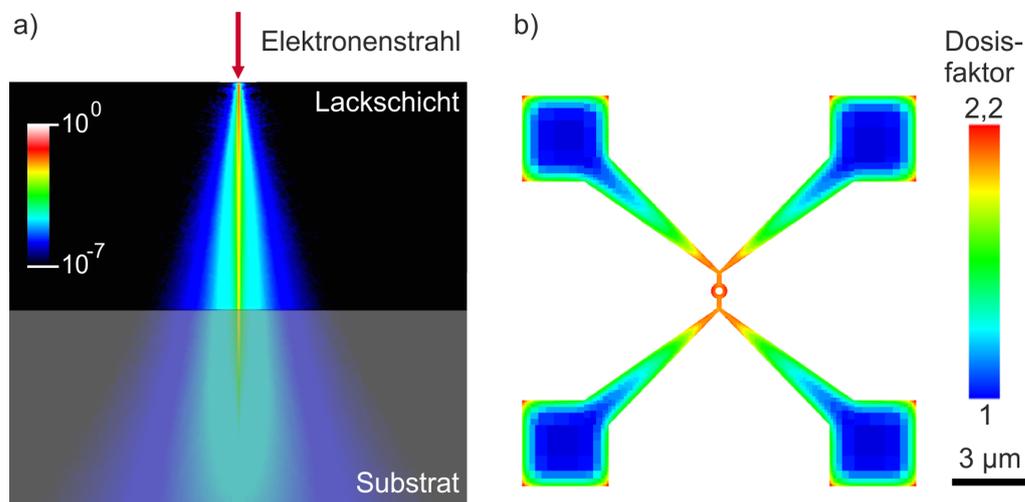


Abbildung 2.10: a) Monte-Carlo-Simulation eines Elektronenstrahls beim Durchdringen einer Lackschicht. Farblich dargestellt ist die normalisierte, lokale Elektronendichte. Ein Großteil des Strahles dringt unbeeinflusst durch die Lackschicht. Durch Vorwärtstreuung und Erzeugung von Sekundärelektronen weitet sich der Strahl mit steigender Eindringtiefe deutlich auf. b) Beispiel für eine Belichtungskorrektur zum Ausgleich der Strahlaufweitung und Dunkelbelichtung in Bereichen hoher Objektdichte.

In Bereichen mit hoher Objektdichte beeinflussen sich belichtete Strukturen durch diese Aufweitungen sowie durch Rückstreuung vom Substrat gegenseitig, was man als *Proximity Effect* bezeichnet. Um in Proben mit starken Größenvariationen und Objektdichten exakt definierte Belichtungsergebnisse zu erhalten, ist somit eine Korrektur der Belichtung erforderlich. Für diese *Proximity-Effect-Korrektur* (PEC, Proximity Effect Correction) muss zuerst für jede genutzte Kombination von Probenmaterialien und Lackschichten eine Punktspreizfunktion (PSF) berechnet werden. Die für diese Arbeit verwendeten PSFs wurden durch Thomas Reindl (MPI Stuttgart) in Durchdringung und Energieverlust von Positronen und Elektronen (PENELOPE, Penetration and ENergy LOss of Positrons and Electrons), einem Monte-Carlo Simulations Softwarepaket, berechnet. Diese PSF wird dann genutzt um auf Basis der gewünschten Struktur angepasste Dosiswerte für jeden Probenbereich zu erhalten (siehe Abb. 2.10b). Analog zur optischen Lithographie gibt es sowohl Positivlacke als auch Negativlacke. Da nach den meisten Belichtungen nur ein geringer Flächenanteil der Probe freigelegt werden soll um z.B. Metallbahnen aufzubringen, werden hauptsächlich Positivlacke verwendet.

2.6 Mikroskopische Oberflächencharakterisierung

2.6.1 RHEED

RHEED wird genutzt um während des Wachstumsvorganges Informationen über die Oberfläche der Proben zu gewinnen. Hierzu wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl ($E_e \approx 10\text{--}50\text{ keV}$) unter einem flachen Einfallswinkel ($\theta_i \leq 5^\circ$) auf die Probe gerichtet. Innerhalb einer nicht-relativistischen Näherung kann man der entsprechenden Energie E_e einen Wellenvektor k zuordnen:

$$E = \frac{\hbar k^2}{2 m_e} \quad (2.1)$$

Hierbei entspricht m_e der Elektronenmasse. Nutzt man nun die de-Broglie-Gleichung $k=2\pi/\lambda$ [116] so erhält man

$$\lambda(E) = 2 \pi \hbar \sqrt{\frac{1}{2mE}} \quad (2.2)$$

Für die verwendeten Beschleunigungsspannungen ergibt sich dadurch eine Wellenlänge im Bereich von $\lambda \approx 0,1\text{ \AA}$. Die Wellenlänge ist daher deutlich kürzer, als der mittlere Abstand benachbarter Atome der in dieser Arbeit hergestellten oxidischen Dünnschichten.

Der auf die Probe treffende Elektronenstrahl (siehe Abb.2.11) wird teilweise von der Probe transmittiert (grün) und teilweise durch die Kristallstruktur gebeugt (rot und blau). Hierbei findet Bragg-Reflexion, also eine Interferenz der reflektierten Strahlen der verschiedenen Gitterebenen statt, die ein für die Kristallstruktur charakteristisches Interferenzmuster auf dem RHEED-Schirm bilden. Dieser ist phosphoreszierend und wandelt so die auftreffenden Elektronen in optisch sichtbares Licht um. Position, Form und Intensität der Interferenzmaxima geben hierbei einen Aufschluss über Ordnung, Verspannung, Oberflächenrekonstruktion sowie die An-

wesenheit, Dichte und Geometrie von Kristalliten auf der Oberfläche [117]. Die Beugungsbilder werden mit Hilfe einer CCD-Kamera aufgenommen und computergestützt ausgewertet.

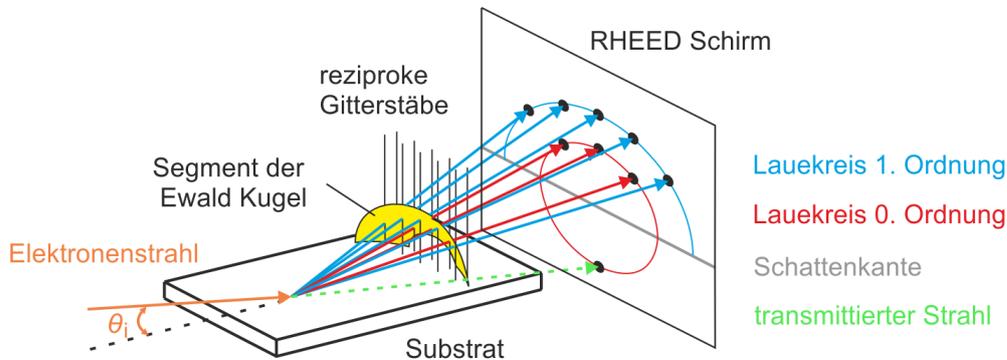


Abbildung 2.11: Geometrie eines RHEED-Systems und Erzeugung des Beugungsbildes. Abb. nach [114].

Um die Entstehung der Interferenzmuster (Fig.2.12) zu verstehen, betrachtet man das reziproke Gitter eines perfekten Kristalls und konstruiert eine Ewald-Kugel, die die Bedingung für elastische Streuung darstellt [118]. Dort wo die Ewald-Kugel die reziproken Gitterstäbe, die sich im Falle einer perfekt kristallinen dünnen Schicht ergeben, schneidet befinden sich Beugungsmaxima.

Abbildung 2.12a zeigt ein Beispiel für das von einer CCD-Kamera aufgenommene Beugungsbild. Die Farbskala wurde nichtlinear gewählt, um Änderungen in der Intensität deutlicher erkennbar zu machen. Um während des Schichtwachstums beurteilen zu können, wie viele Lagen des gewünschten Materials aufgetragen wurden und um das Schichtwachstum mit einer geschlossenen Schicht abzuschließen, kann man nun die Intensität der individuellen Reflexe auf dem RHEED-Schirm als Funktion der Zeit messen. Bei dem in Abschnitt 2.3 erwähnten *layer-by-layer* Wachstum ergibt sich eine sinusoidale Oszillation der Intensität, was in Abb. 2.12b stark vereinfacht dargestellt ist. Die genaue Form sowie Phase können aber auch stark variieren [119], was durch die vereinfachte Annahme der Intensitätsvariation aufgrund diffuser Streuung nicht erklärbar ist. In einem Modell, in dem Doppelbrechung zwischen der rekonstruierten Oberfläche und der darunterliegenden Grenzfläche angenommen wird, lassen sich diese Diskrepanzen sehr gut modellieren [120, 121]. Da allerdings auch dieses Modell, sowie eine Vielzahl anderer Modelle nicht alle beeinflussenden Parameter im Schichtwachstum genau beschreiben können, darf RHEED nicht die einzige Informationsquelle zur Beurteilung der Depositionsdicke und -qualität sein. Zusätzlich sollten nach Beenden des Probenwachstums Rasterkraftmikroskopie (AFM, Atomic Force Microscopy), sowie gegebenenfalls Röntendiffraktometrie (XRD, X-ray Diffraction) durchgeführt werden.

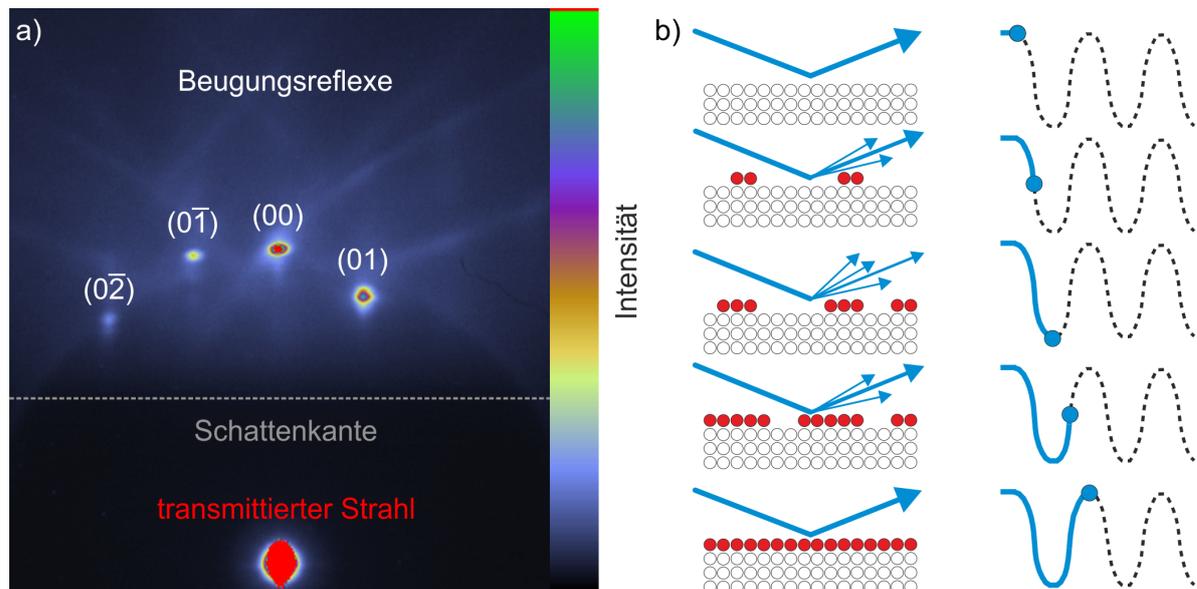


Abbildung 2.12: a) Beispiel eines RHEED-Bildes von SrTiO₃. b) Stark vereinfachte Darstellung der Entstehung von RHEED-Oszillationen beim *layer-by-layer*-Wachstum. Die Intensität startet durch eine perfekt abgeschlossene Schicht des Substrates in einem Maximum. Durch die Deposition werden Cluster auf der Probenoberfläche deponiert, die mit steigender Anzahl mehr diffuse Streuung hervorrufen, die die Intensität verringert. Sobald mehr als die Hälfte der Oberfläche durch eine neue Schichtlage bedeckt ist, steigt die Intensität wieder bis zu einem Maximum bei einer vollständig geschlossenen Schicht an. Abb. b) nach [114].

2.6.2 Rasterkraftmikroskopie

Als AFM bezeichnet man eine von Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber erfundene Variante der Rastersondenmikroskopie, bei der die Oberfläche beliebiger Materialien mit einer feinen Spitze abgetastet wird [122]. Diese Spitze wird als Cantilever bezeichnet und setzt sich beispielsweise aus einer Silizium Blattfeder und einer filigranen Spitze zusammen, die sich an deren Ende befindet (siehe Fig.2.13a). Typischerweise besitzen diese einen Spitzenradius von $r \approx 10$ nm, welcher eine laterale Auflösung von wenigen Nanometern ermöglicht.

Zur Messung wird die Spitze in der Regel langsam über der Probe abgesenkt, bis sie eine abstoßende Kraft durch die Oberfläche erfährt. Der Probenabstand Z wird mit Hilfe eines Laserstrahls kontrolliert, der vom Cantilever reflektiert wird und dessen Position von einem Photodetektor gemessen wird. Nachdem der gewünschte Probenabstand eingestellt wurde, wird dieser während der Messung ständig durch eine Rückkopplungsschleife der Probenoberfläche nachgeführt, um eine Beschädigung der Probe oder der Spitze zu vermeiden [123].

Die von der Spitze erfahrene Kraft (Fig.2.13b) wird primär durch zwei Komponenten erzeugt. Bei sehr kleinen Probenabständen dominiert die abstoßende Coulomb-Kraft, die durch die Elektronen der jeweiligen Atome hervorgerufen wird. In größeren Abständen dominieren anziehende Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Atomen der Spitze und den Atomen der Probenoberfläche. Zusätzlich können noch elektrostatische Potentiale, magnetische Effekte oder

Kapillarkräfte eine Rolle spielen. Bei den vorliegenden Proben spielen diese keine signifikante Rolle.

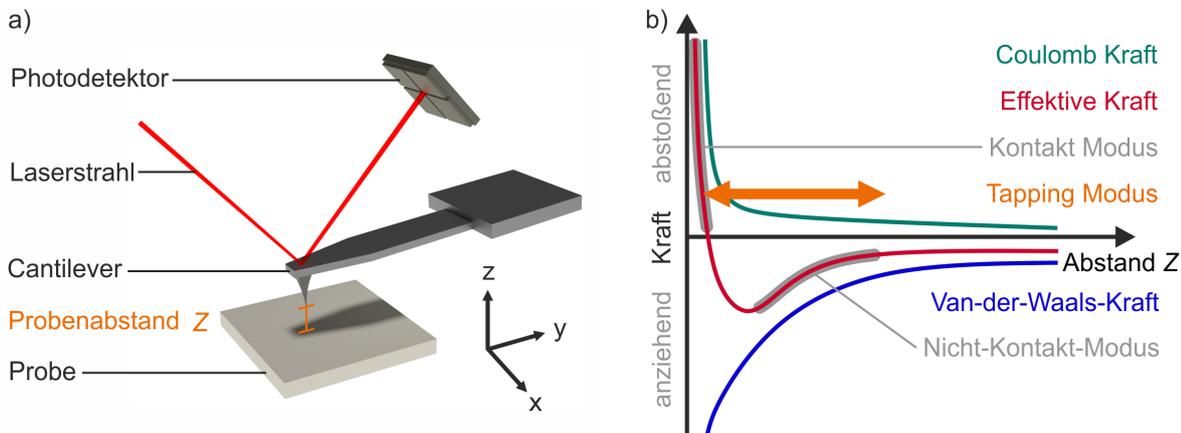


Abbildung 2.13: a) Schematischer Aufbau eines AFMs. Die Auslenkung des Cantilevers wird durch die Verschiebung eines Laserstrahls bestimmt, der vom Cantilever auf einen Photodetektor reflektiert wird. b) Schematischer Kraftverlauf in Abhängigkeit des Probenabstands Z sowie Operationsbereiche der verschiedenen Messmodi.

Das aus den verschiedenen Kräften resultierende Kraftpotential ermöglicht mehrere Betriebsmodi. Im abstoßenden Bereich können Messungen im *Kontakt-Modus* durchgeführt werden, welcher eine hohe Auflösung aber auch ein hohes Beschädigungsrisiko für Probe und Spitze mit sich bringt. Im *Nicht-Kontakt-Modus* oszilliert die Spitze weit genug von der Probenoberfläche entfernt, sodass nur das anziehende Potential relevant ist. Dadurch ist das Beschädigungsrisiko, aber auch die Auflösung, deutlich geringer. Der *intermittierende Modus*, oder auch *Tapping Modus* basiert auf der Anregung des Cantilevers mit einer Frequenz knapp unterhalb der Eigenfrequenz. Wird die Messspitze nun dicht über die Probe gebracht, reduziert sich die Amplitude der Schwingung durch die Probenähe. Die Amplitude der Schwingung kann nun als Messsignal genutzt werden. Die Phasenverschiebung zwischen Anregung und Oszillation kann als zusätzliche Informationsquelle dienen, um die Oberflächenchemie zu beurteilen [124]. Dieser Modus wurde in dieser Arbeit bevorzugt genutzt, da er gleichzeitig eine hohe Auflösung und eine gewisse Sicherheit für Probe und Messspitze bietet. Zusätzliche Informationen über die Probe können durch die Verwendung elektrisch leitfähiger oder magnetischer Spitzen gewonnen werden [125].

2.6.3 Rasterelektronenmikroskopie

Ein weiteres Instrument zur nanoskaligen Untersuchung der Probenoberfläche ist das Rasterelektronenmikroskop (REM). Während bei optischen Mikroskopen die Auflösung durch die Wellenlänge der verwendeten Lichtquellen auf wenige 100 nm limitiert ist, können im Elektronenmikroskop dank Beschleunigungsspannungen von bis zu 30 keV Strukturen bis unter 10 nm aufgelöst werden. Die vorwiegend genutzten Signale stammen aus Rückstreuелеktronen hoher

Energie sowie Sekundärelektronen mit niedriger Energie (siehe Abb. 2.14a). Erstere stammen aus dem primären Elektronenstrahl und werden von den Atomen der Probe reflektiert. Da die Streuung an Atomen höherer Ordnungszahl stärker ist, erscheinen diese Bereiche heller als Bereiche mit vorwiegend leichteren Atomen. Auf diese Weise kann Materialkontrast gewonnen werden. Durch die hohe Energie der Elektronen im Bereich von 1–10 keV ist das informationsgebende Volumen allerdings auch hoch, sodass speziell im Fall dünner Schichten ein erheblicher Teil des Signals vom Substrat selbst kommt. Sekundärelektronen entstehen durch inelastische Wechselwirkung des Primärstrahls mit dem Probenvolumen. Da diese Elektronen nur geringe Energien besitzen, schaffen es nur solche Elektronen aus der Probe, die nahe der Oberfläche erzeugt werden. Somit liefern diese Elektronen Informationen über die Topographie der Probe. Ionisiert der Primärstrahl ein Probenatom indem er ein kernnahes Elektron aus der Hülle entfernt, kann dieser Platz durch ein höherenergetisches Hüllenelektron besetzt werden, wobei charakteristische Röntgenquanten ausgesendet werden. Diese können ebenfalls analysiert werden, um eine Bestimmung der Zusammensetzung eines gewählten Probenbereiches zu erhalten. Diese Messmethode wird als energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) bezeichnet.

Zur Bildgebung wird der durch magnetische und elektrostatische Linsen fokussierte Elektronenstrahl (siehe Abb. 2.14b) über den gewählten Probenbereich bewegt. Diese serielle Abrasterung wird mit Hilfe von Rasterwinden ermöglicht. Je nach gewünschter Information kann nun entweder der im Strahlengang verbaute energiselektive Rückstreuelektronendetektor (BSE) oder Sekundärelektronendetektor (SE) verwendet werden. Außerhalb des Strahlengangs befindet sich im verwendeten Mikroskop außerdem ein energiedispersiver Röntgendetektor (EDX) sowie ein Everhard-Thornley-Detektor (ET) [126]. Letzterer besitzt durch eine Trennung von Signalerzeugung mit Hilfe eines Szintillators in der Kammer und Verstärkung mittels Photomultiplier außerhalb der Kammer eine deutlich verbesserte Effizienz gegenüber anderen Detektoren, die im Strahlengang verbaut sind.[127].

Da die in dieser Arbeit hergestellten Proben vorwiegend aus isolierenden Materialien bestehen, muss darauf geachtet werden, dass die durch den Strahl eingebrachte Ladung abfließen kann. Selbst mit konservativen Einstellungen von Beschleunigungsspannung und Emissionsstrom sind Aufladungseffekte zu erwarten. Diese verzerren das erzeugte Bild ungleichmäßig und machen eine Ausmessung der Probe ungenauer. Da außerdem primär die Oberfläche der Proben von Interesse ist, muss die Beschleunigungsspannung möglichst gering gewählt werden. Ist diese zu hoch wird zu viel Signal aus dem Substrat selbst erzeugt, was zu einem geringeren Kontrast führt. Tests haben außerdem gezeigt, dass jegliche Bestrahlung der Probe mit Elektronenstrahlen das Risiko erhöht, das empfindliche Elektronensystem der $\text{LaAlO}_3\text{-SrTiO}_3$ -Grenzschicht zu zerstören. Daher sind alle REM-Untersuchungen an Proben entweder vor dem Erzeugen dieses Elektronensystems oder nach Abschluss der elektrischen Messungen durchgeführt worden.

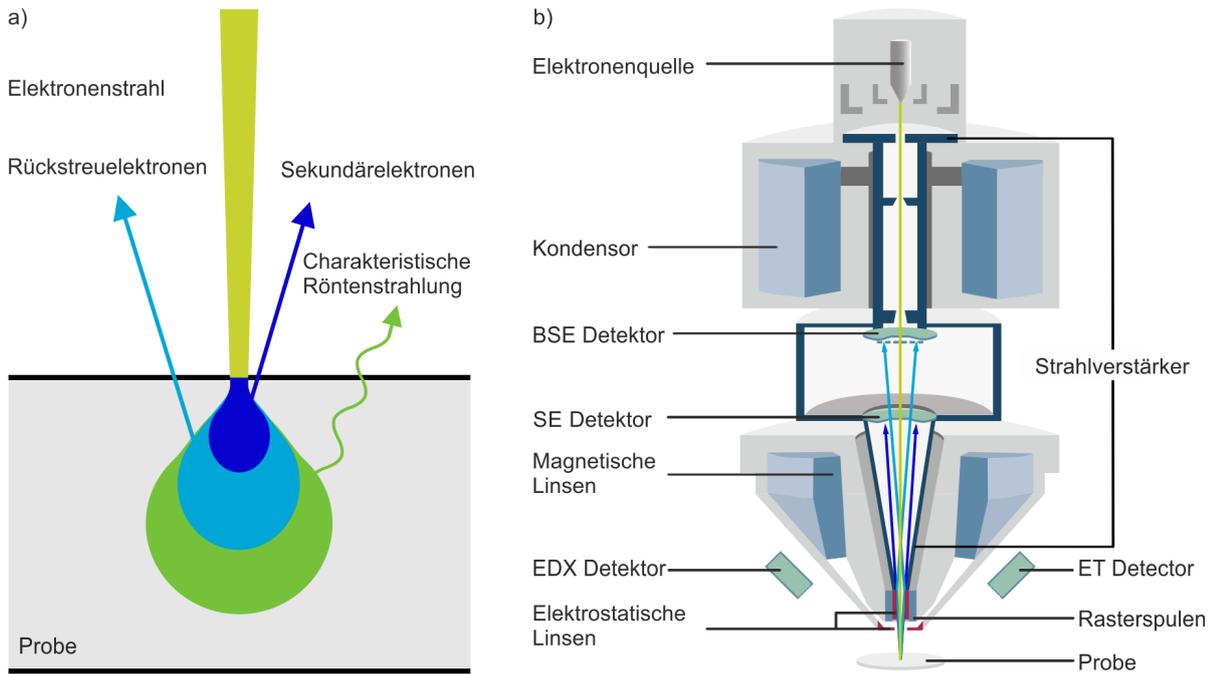


Abbildung 2.14: a) Ausgewählte Interaktionen zwischen einem Elektronenstrahl und Materie. b) Schematischer Aufbau des verwendeten Zeiss Merlin Rasterelektronenmikroskopes. Vorlage Abb. b) ©ZEISS.

2.7 Elektrische Charakterisierung

Zur elektrischen Charakterisierung, also der Bestimmung der Ladungsträgerdichte n und der Ladungsträgermobilität μ , müssen die hergestellten Proben elektrisch kontaktiert werden. Dann werden sowohl der longitudinale Widerstand als auch der transversale Widerstand in Abhängigkeit von Temperatur und angelegtem Magnetfeld gemessen. Aus diesen Messwerten sowie der Geometrie der Probe (Abb. 2.15) lassen sich dann die gewünschten Eigenschaften berechnen.

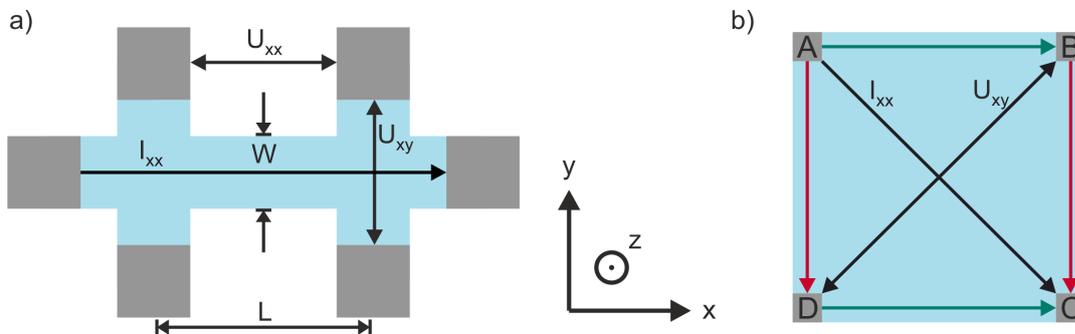


Abbildung 2.15: Elektrische Kontaktierung einer Probe in a) Hall-Bar-Geometrie und b) Van-der-Pauw-Geometrie.

Eine Grundvoraussetzung für diese Berechnung ist die Zweidimensionalität des Elektronensystems, die im Fall der LaAlO₃-SrTiO₃-Heterostruktur intrinsisch gegeben ist. Daher wird für die folgenden Berechnungen nicht der spezifische Widerstand ρ , sondern der Flächenwiderstand R_s verwendet. In einer Probe mit Länge L und Breite W (Abb. 2.15a) gilt daher:

$$R = R_s \cdot \frac{L}{B} \quad (2.3)$$

Daraus folgt direkt für die Messung einer Hall-Bar:

$$R_s = R \cdot \frac{W}{L} = \frac{U_{xx}}{I_{xx}} \cdot \frac{W}{L} \quad (2.4)$$

Wird nun ein Magnetfeld B senkrecht zum Elektronensystem angelegt (also parallel zur z -Achse) entsteht aufgrund der Lorenzkraft noch eine weitere Spannung senkrecht zum Stromfluss I und zum Magnetfeld B , die als Hall-Spannung U_H bezeichnet wird [128]. Sie ist definiert als:

$$U_H = \frac{I_{xx} \cdot B_z}{nDe} \quad (2.5)$$

In der in Abb. 2.15a dargestellten Geometrie entspricht diese U_{xy} . Aufgrund von Inhomogenitäten des Elektronensystems kann oft auch ohne angelegtes Magnetfeld eine transversale Spannung gemessen werden. Für die folgenden Berechnungen wird angenommen, dass dieser Offset bereits korrigiert wurde. Die Ladungsträgerdichte n_s kann aus den vorhandenen und gemessenen Größen und der Elementarladung e berechnet werden. Es gilt:

$$n_s = n \cdot D = \frac{I_{xx} \cdot B}{e \cdot U_{xy}} \quad (2.6)$$

Nutzt man außerdem die Definition der Leitfähigkeit [129]:

$$\sigma = ne\mu = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_s D} \quad (2.7)$$

Lässt sich damit die Hall-Mobilität μ_H berechnen:

$$\mu_H = \frac{U_{xy}}{R_s I_{xx} B} = \frac{1}{R_s n_s e} \quad (2.8)$$

Ist es nicht möglich das Elektronensystem zu strukturieren, kann dennoch eine Hall-Messung und zwar mit Hilfe einer Van-der-Pauw-Anordnung [130] durchgeführt werden. Hierzu müssen 4 Kontakte (A,B,C,D), deren Größe klein im Verhältnis zur Probenfläche ist, an beliebigen Positionen am Rand der Probe angebracht werden. Nun werden zwei Messungen durchgeführt. In der ersten Messung wird ein Strom I_{AB} zwischen A und B angelegt und die Spannung U_{CD} zwischen C und D gemessen. In der zweiten Messung wird ein Strom I_{BC} zwischen B und C angelegt und die Spannung U_{DA} zwischen D und A gemessen. Nun gilt:

$$e^{-\frac{\pi}{R_s}} \cdot \frac{U_{CD}}{I_{AB}} + e^{-\frac{\pi}{R_s}} \cdot \frac{U_{DA}}{I_{BC}} = 1 \quad (2.9)$$

Besitzt eine Probe eine homogene Leitfähigkeit und eine quadratische Geometrie (Abb. 2.15b), liefern beide Messungen das gleiche Ergebnis. Dann kann Gleichung 2.9 wie folgt umgeformt werden:

$$R_s = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{U_{CD}}{I_{AB}} \quad (2.10)$$

Ebenso kann man in einer Messung den transversalen Widerstand in Abhängigkeit des senkrecht zur Ebene angelegten Magnetfelds bestimmen und erhält analog zur Messung in Hall-Bar-Geometrie:

$$n_s = \frac{I_{AC} \cdot B}{e \cdot U_{BC}} \quad (2.11)$$

$$\mu_H = \frac{U_{BD}}{R_s I_{AC} B} = \frac{1}{R_s n_s e} \quad (2.12)$$

Im Fall inhomogener oder ungleichmäßig geformter Proben muss Gleichung 2.9 iterativ numerisch gelöst werden.

2.8 Magnetische Charakterisierung

Die magnetische Charakterisierung erfolgte durch die Nutzung eines breiten Spektrums an Messmethoden um ein möglichst umfassendes Bild über Ausprägung und Verhalten magnetischer Effekte gewinnen zu können. Diese Messungen wurden nicht im Haus durchgeführt, sondern in den Messaufbauten entsprechender Kooperationspartner, die Experten für die jeweilige Messverfahren sind.

2.8.1 Drehmoment-Magnetometrie

Eine seit langem bekannte und genutzte Methode zur Bestimmung der Magnetisierung ist die Drehmoment-Magnetometrie. Ursprünglich wurde hierzu eine magnetische Probe an einem Torsionspendel angebracht und die Ausgangsstellung gemessen (siehe Abb. 2.16a). Wird nun ein Magnetfeld B angelegt, so entsteht für eine Probe mit einem magnetischen Moment μ ein Drehmoment τ :

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (2.13)$$

Dieses erzeugt eine Rotation θ , die zum Beispiel über die Ablenkung eines Lichtstrahls bestimmt werden kann. In moderneren Aufbauten wird die Probe am Ende einer empfindlichen Blattfeder befestigt und die Auslenkung und damit das Drehmoment über die Änderung der Kapazität zwischen der Blattfeder und einer definierten Bodenplatte gemessen (siehe Abb. 2.16b). Dieser Aufbau kann innerhalb eines Kryostaten in einem beliebigen Winkel zu einem externen Magnetfeld gebracht werden. Auf diese Weise kann die globale Magnetisierung einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Orientierung vermessen werden [88]. Die Berechnung der Magnetisierung M_τ erfolgt dann mit Hilfe folgender Formel:

$$M_\tau = \tau / \mu_0 H \cdot \sin(\beta) \quad (2.14)$$

Um die höchste Messgenauigkeit zu erreichen, sollte die Magnetisierung möglichst senkrecht zur Rotationsachse ausgerichtet sein. Außerdem sollte die Probe so leicht sein, dass die Blattfeder

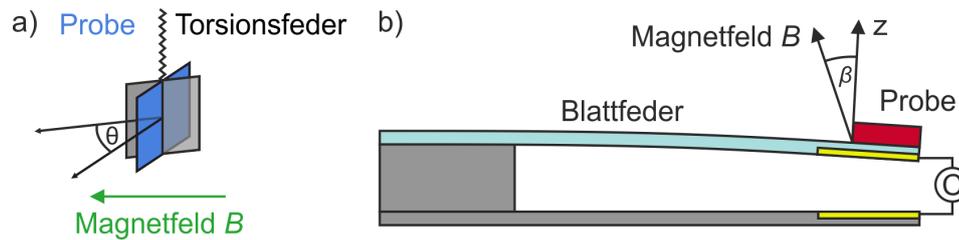


Abbildung 2.16: Aufbau eines Drehmoment-Magnetometers. a) Historischer Aufbau, bei dem die zu untersuchende Probe an einem Torsionspendel befestigt wird und die Auslenkung vor (grau) und nach (blau) Einschalten eines magnetischen Feldes (grün) gemessen wird. b) Moderner Messaufbau, bei dem die Probe am Ende einer filigranen Blattfeder befestigt ist. Das extern angelegte Magnetfeld B kann dabei unter einem Winkel β zur Normalen der Probenoberfläche ausgerichtet werden. Die Messung der Ablenkung erfolgt kapazitiv.

durch das Gewicht nicht übermäßig stark belastet wird. Mit Hilfe eines solchen Aufbaus war es das erste Mal möglich, transversale Magnetisierung in Abrikosov-Gittern von anisotropen Supraleitern zweiter Art zu messen [131].

2.8.2 Raster-SQUID-Magnetometrie

Um sehr genau und lokal aufgelöst magnetische Signale zu messen, ist es möglich, eine supraleitende Quanteninterferenzeinheit (SQUID, Superconducting Quantum Interference Device) als Rastersonde in einem Raster-SQUID (S-SQUID, Scanning SQUID) Mikroskop zu verwenden. Als SQUID bezeichnet man einen supraleitenden Ring, der durch eine (RF-SQUID) bzw. zwei (DC-SQUID) Josephson-Kontakte unterbrochen wird (siehe Abb. 2.17a,b). Um die Ortsauflösung zu steigern, wird der eigentliche Ring oft durch eine kleine Aufnahmeschleife erweitert, die dicht über der Probe positioniert wird, wohingegen sich der restliche Teil des SQUID weiter weg von der Probe befindet. Zum Messen wird im einfachsten Fall ein konstanter Biasstrom I_b durch die SQUID angelegt und der Spannungsabfall V darüber gemessen. Da der magnetische Fluss ϕ durch einen supraleitenden Ring auf ein Vielfaches von Φ_0 quantisiert ist, werden in Abhängigkeit des eingeschlossenen magnetischen Flusses Ringströme induziert, die ϕ auf das nächste ganzzahlige Vielfache von Φ_0 anheben oder absenken. Die $I(V)$ -Charakteristik ist also in Φ_0 periodisch [132]. Mit Hilfe einer zusätzlichen Magnetfeldspule kann außerdem die magnetische Suszeptibilität bestimmt werden. Die hohe Auflösung von Ort und magnetischer Flussstärke ermöglicht hierbei eine Untersuchung einer Vielzahl magnetischer Strukturen und ein breites Spektrum an Experimenten, z.B. Untersuchungen der Paarungsmechanismussymmetrie von Supraleitern [133]. Um die Leistungsfähigkeit dieses Messaufbaus weiter zu verbessern, können weitere Modulationsspulen sowie Aufnahmeschleifen in das SQUID integriert werden, z.B. in Gradiometriegeometrien. So können auch während des Messvorgangs direkt an der Probe der Hintergrund sowie in der Messkammer angelegte Felder direkt ausgeglichen werden [134]. Weitergehende Informationen zur Funktionsweise und zu Anwendungsmethoden von SQUIDs können in Ref. [135] gefunden werden.

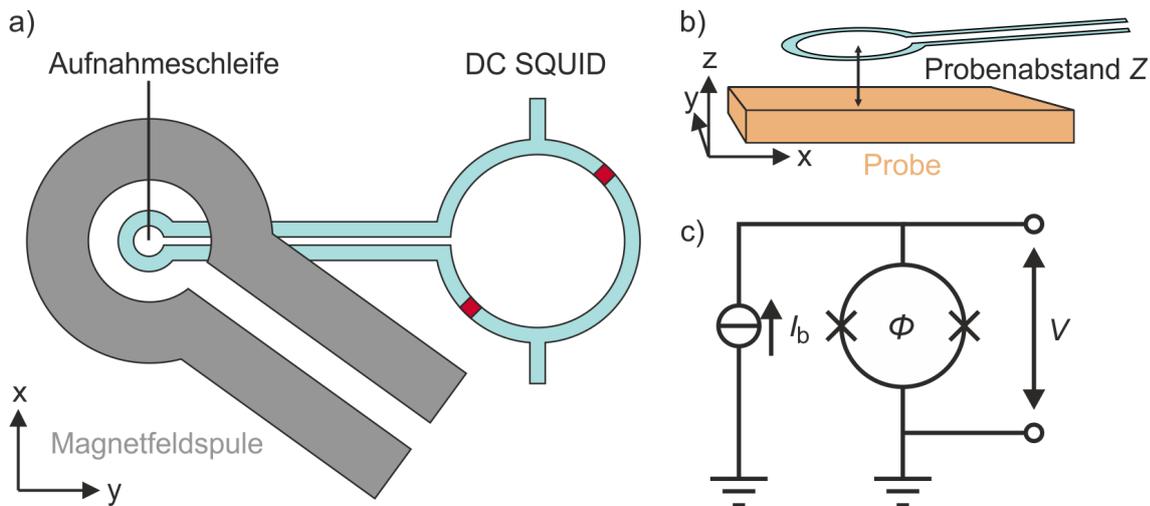


Abbildung 2.17: Aufbau eines Raster-SQUID Magnetometers. a) Aufbau des Messkopfes mit SQUID mit ausladender Aufnahmeschleife (blau), sowie zusätzlicher Magnetfeldschleife (grau) zur Anlegung externer Felder. b) Seitenansicht der Aufnahmeschleife (blau) über der Probe. c) Elektrische Schaltung eines SQUID Magnetometers. Abbildung a,b nach [136].

2.8.3 Elektronenspinresonanz

Die Elektronenspinresonanz (ESR, Electron Spin Resonance) ist eine Messmethode, bei der die Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Elektronensysteme im Mikrowellenbereich als Funktion eines angelegten Magnetfeldes gemessen wird. Platziert man eine Probe, in der sich ungepaarte Elektronen befinden, die Probe also zumindest paramagnetisch ist, in ein statisches Magnetfeld, so spalten sich die Energieniveaus dieser Elektronen proportional zur Magnetfeldstärke auf. Wird die Probe nun Hochfrequenzfeldern ausgesetzt, deren Energie der Aufspaltung entspricht, so kann die Strahlung absorbiert werden, um das Elektron von dem unteren in den oberen Zustand zu heben. Diese Absorption kann mit einem Detektor gemessen werden (siehe Abb. 2.18). Dieses Signal kann genutzt werden, um Informationen über Molekülstruktur, Bindungszustände und magnetische Eigenschaften von Materialien oder Verunreinigungen zu bestimmen. Proben können hierbei fest, flüssig oder gasförmig vorliegen, sodass auch Untersuchungen von biologischem Gewebe möglich sind [137]. In geeigneten Versuchsaufbauten sind außerdem Messungen über große Temperatur- oder Druckbereiche hinweg möglich.

Die erste Messung einer paramagnetischen Resonanz erfolgte 1945 durch Zavoisky, der $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ untersuchte [138]. Nachdem 1950 mit Hilfe von ESR der experimentelle Nachweis des Jahn-Teller-Effekts gelang [139], wurden viele Messungen an Oxiden, im speziellen an SrTiO_3 durchgeführt (Eine Zusammenfassung ist in Ref. [140] zu finden), deren Ergebnisse schließlich die Entdeckung der Hochtemperatursupraleitung unterstützte [112]. Aufgrund des breiten Anwendungsspektrums bleibt ESR relevant zur Untersuchung verschiedener Phänomene wie z.B. von Leitungsmechanismen in komplexen ferromagnetischen Systemen [141] oder der heterogenen Leitfähigkeit in Kupratsupraleitern [142, 143].

Werden Proben untersucht, bei denen auch ohne extern angelegte Magnetfelder permanente

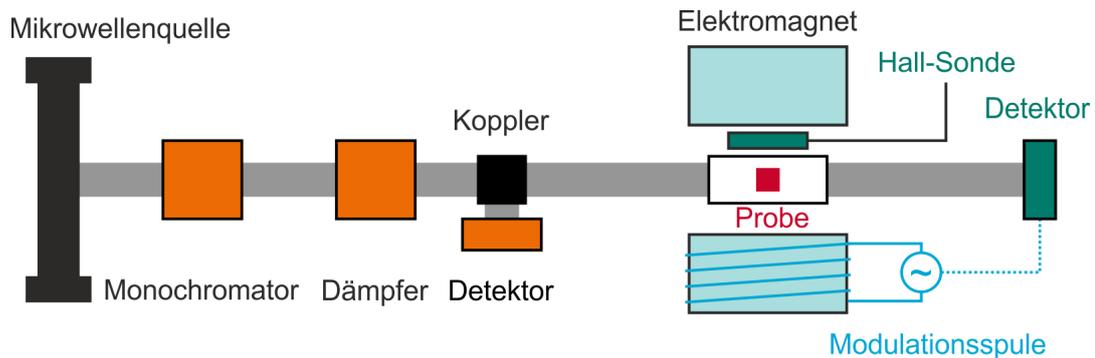


Abbildung 2.18: Vereinfachter Aufbau eines ESR-Spektrometers. Hierbei wird die Mikrowellenquelle durch einen Monochromator und einen Dämpfer reguliert. Die resultierende Strahlung kann in Frequenz und Intensität mit einem Detektor gemessen werden, der an den Strahlengang gekoppelt ist. Die Probe befindet sich in einer resonanten Kavität innerhalb eines Elektromagneten. Auf das gewünschte Magnetfeld wird ein kleines Wechselfeld mit Hilfe einer Modulationsspule addiert um Lock-in Messungen zu ermöglichen. Das innerhalb des Messbereichs anliegende Magnetfeld wird mit einem Hall-Sensor gemessen. Die durch die Probe transmittierte Strahlung wird mit einem Detektor gemessen, der an die Frequenz des Wechselfeldes gekoppelt ist. Abb. nach [144].

magnetische Momente existieren, so kann zusätzlich eine resonante Absorption stattfinden. Diese tritt an der Präzessionsfrequenz des magnetischen Moments um das extern angelegte Magnetfeld auf. Dies wird als ferromagnetische Resonanz (FMR) bezeichnet [145–147] und soll in dieser Arbeit an den hergestellten Proben gemessen werden. Obwohl das Messverfahren identisch zu ESR ist, können die aufgenommenen Spektren stark unterschiedlich ausfallen. Durch das Vorhandensein von z.B. makroskopischen Magnetisierungen, magnetischer Anisotropie oder Austauschwechselwirkungen werden Position sowie Symmetrie der Spektren verändert.

2.8.4 Kerr Magnetometrie

Die in dieser Arbeit verwendete polare Kerr Magnetometrie basiert auf der Verwendung eines modifizierten Sagnac Interferometers. Ursprünglich wurde dieses Interferometer von Georges Sagnac konzipiert, um die Existenz des sog. Äthers zu beweisen [148]. In dem entsprechenden Versuchsaufbau (Fig. 2.19) sollte ein kohärenter Lichtstrahl durch einen Strahlteiler aufgespalten werden, um dann einen beliebig konzipierten Pfad in beide Richtungen zu durchlaufen. Die Teilstrahlen werden dann wieder zusammengeführt und die Interferenz mit einem Detektor gemessen. Durch die Rotation der Erde um die Sonne sollte sich über das Jahr gesehen die relative Geschwindigkeit im Vergleich zum Äther und damit die beobachtete Interferenz ändern. Durch die Konstanz der Lichtgeschwindigkeit ist dies allerdings nicht der Fall. Wird der Aufbau aber gedreht, ändert sich während der Drehung durch die relativistische Verlängerung bzw. Verkürzung der Laufwege die Interferenz. Auf diese Weise kann die Rotationsgeschwindigkeit des Aufbaus bestimmt werden [149]. Das Konzept wird heute in Form von hoch präzisen Laserkreisel verwendet, die in Flugzeugen Anwendung finden. Dort werden sie zur exakten Bestimmung von Winkelgeschwindigkeiten genutzt, ohne bewegliche Teile zu verwenden.

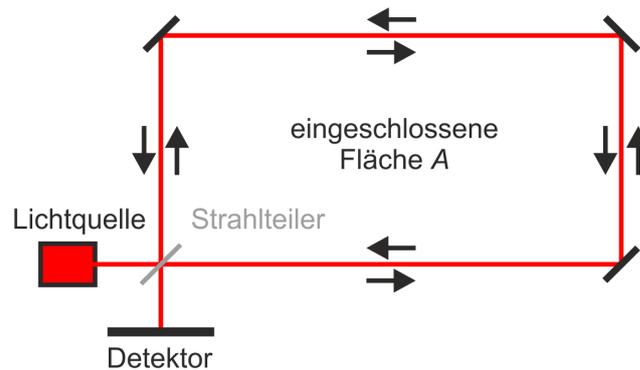


Abbildung 2.19: Schematischer Aufbau eines Original-Sagnac-Interferometers bei dem eine kohärente Lichtquelle zuerst durch einen Strahlteiler in zwei Strahlen geteilt wird. Diese umlaufen in gegenläufiger Richtung eine eingeschlossene Fläche bevor sie wieder zusammengeführt werden können um ihre Interferenz auf einem Detektor zu beobachten.

Der für diese Arbeit verwendete Aufbau (2.20) unterscheidet sich stark von dieser ursprünglichen Form. Es wird aber weiterhin die Interferenz zweier Teilstrahlen gemessen, die einen Strahlengang in entgegengesetzter Richtung durchlaufen. Die verwendeten Lichtstrahlen werden in einem doppelbrechenden elektrooptischen Phasenmodulator erzeugt. Hierzu wird ein linear polarisierter Strahl mit einem Winkel von $\alpha = 45^\circ$ zu den Achsen des Phasenmodulators geleitet, der ihn in zwei zueinander orthogonal polarisierte, parallele Strahlen aufspaltet. Diese Strahlen sind aufgrund der unterschiedlichen optischen Weglänge im Kristall zueinander nicht kohärent. Durch die am Kristall angelegten Wechselfelder entsteht zudem ein zeitlich oszillierender Phasenunterschied. Die Strahlen werden nun entlang der schnellen bzw. langsamen Achse einer polarisationserhaltenden Faser in einen Kryostaten geleitet, in dem sich die zu vermessende Probe befindet. Am Ende der Faser befindet sich ein $\lambda/4$ -Plättchen, welches die linear polarisierten Strahlen in zirkular polarisierte Strahlen mit entgegengesetzter Drehrichtung umwandelt [150]. Die Strahlen werden nun auf die Probe geleitet und von dieser reflektiert. Im Falle einer Magnetisierung in der Probe entsteht nun durch den magnetooptischen Kerr-Effekt [151] ein nichtreziproker Phasenunterschied $\phi = 2\theta_K$ zwischen den Strahlen, wobei θ_K dem Kerr-Winkel entspricht [152]. Es wird also nicht direkt die Magnetisierung der Probe gemessen, sondern die Interaktion zwischen elektromagnetischer Strahlung und einer magnetischen Oberfläche, die die Zeitinversionssymmetrie des Strahlengangs bricht. Dies wird als Kerr-Effekt bezeichnet [153].

Nachdem die beiden Strahlen von der Probe reflektiert wurden, transformiert das selbe $\lambda/4$ -Plättchen sie zurück in linear polarisierte Strahlen, die nun entlang der jeweils anderen Achse innerhalb der Faser zurück geleitet werden. Nachdem sie durch den Phasenmodulator zusammengeführt und Störsignale durch eine $\lambda/2$ -Platte herausgefiltert werden, kann das Signal durch einen Photodetektor mit hoher Bandbreite analysiert werden [155]. Die gemessenen Signale enthalten Anteile ungerader Harmonischer, die proportional zum Kerr-Winkel sind, sowie Anteile gerader Harmonischer, die proportional zur Reflektivität der Probe sind [156]. Da der gesamte Strahlengang keine Fläche einschließt, verursacht in diesem Aufbau eine Rotation

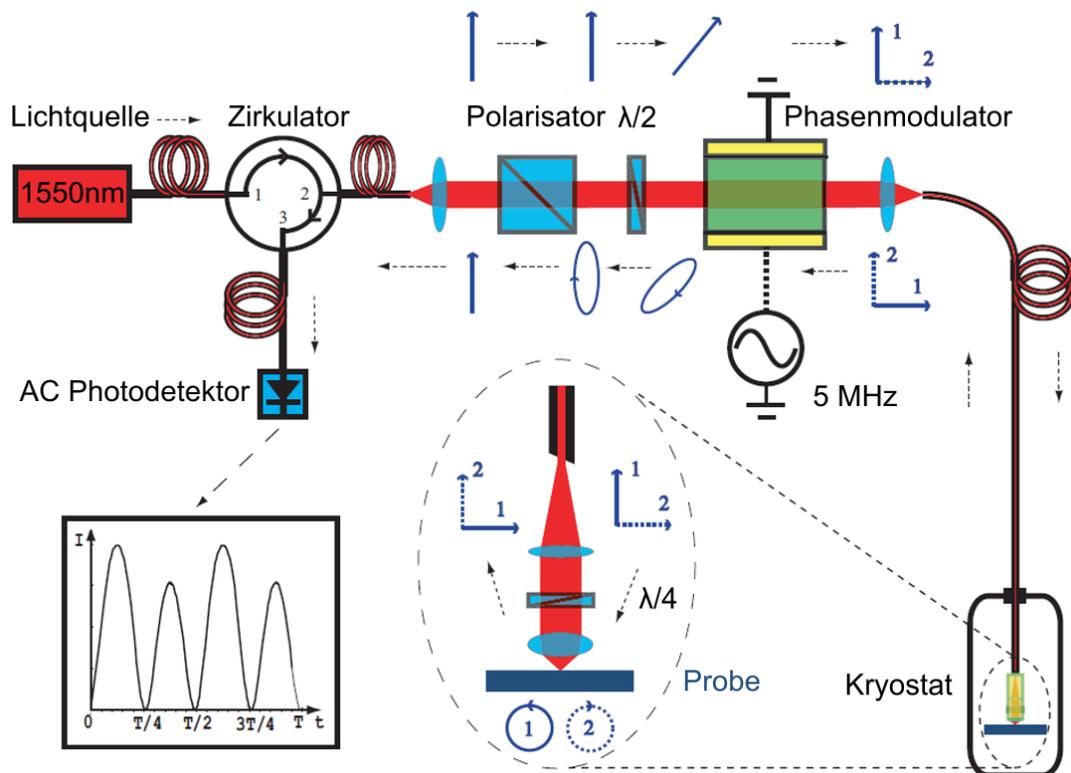


Abbildung 2.20: Modifiziertes Sagnac-Interferometer bei dem der Lichtstrahl durch mehrere Polarisationsfilter und Polarisations-erhaltende Fasern auf die Probe geleitet wird. Der Strahl wird durch dieselbe Faser zurückgeführt um mit einer Photodiode vermessen zu werden. Abbildung nach [154].

des Bezugssystems keinen Phasenunterschied. Andere Störquellen, wie interne Reflexion werden durch die Wechselfeldmessung ebenfalls weitestgehend unterdrückt.

Aufgrund der sehr geringen benötigten Strahlleistung und der Tatsache, dass der Strahl durch eine dünne Faser zur Probe geleitet wird, ist es möglich, Messungen bei tiefen Temperaturen unter 1 K durchzuführen. Das ermöglicht eine genaue Messung der Brechung der Zeitinversionssymmetrie an Supraleitern wie Sr_2RuO_4 [156] oder dotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [157].

2.8.5 NV-Zentrum Magnetometrie

Das Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum (NV Zentrum, Nitrogen-Vacancy Center) ist ein Defekt in Diamanten, bei dem sich ein Stickstoffatom (N) auf einem Gitterplatz direkt neben einer Gittervakanz (V) befindet (siehe Abb. 2.21b). Zusammen erzeugen diese beiden Defekte eine komplexe elektronische Struktur in der Bandlücke von Diamant (siehe Abb. 2.21a), die optisch aktiv ist. Die erzeugten Zustände in der Bandlücke können in verschiedene Gruppen zusammengefasst werden. Die Grundzustände $|g\rangle$, sowie die angeregten Zustände $|e\rangle$ sind Triplet Zustände, bei denen jeweils der Zustand mit der magnetischen Spinquantenzahl $m_s=0$ energetisch tiefer liegt als die beiden Zustände mit $m_s= \pm 1$. Letztere sind ohne extern angelegte magnetische Felder entlang der Defektachse, die die Vakanz mit dem Stickstoffatom verbindet,

entartet. Außerdem existiert ein Spin-Singulett Zustand $|s\rangle$, der energetisch zwischen den Grundzuständen und den angeregten Zuständen angeordnet ist. Dieser koppelt stark an die $m_s = \pm 1$ Zustände des angeregten Triplets und zerfällt nach einer gewissen Zeit immer in den $m_s = 0$ Grundzustand. Da diese Zerfallszeit deutlich länger ist als die Zerfallszeit vom Zustand $|e\rangle, m_s = 0$ zu $|g\rangle, m_s = 0$, ist es möglich, durch selektives Pumpen mit einem Laser das System in einen Zustand zu bringen, in dem primär der Zustand $|s\rangle, m_s = 0$ bevölkert ist. Wird nun neben dem Pumplaser zusätzlich Mikrowellenstrahlung in das System eingebracht, ist eine Anregung von $|g\rangle, m_s = 0$ zu $|g\rangle, m_s = \pm 1$ möglich. Das macht sich in Messungen als Absenkung in der Fluoreszenz des Defektes bemerkbar [158]. Im Fall angelegter magnetischer Felder entlang der Defektachse sind zwei Senken messbar, aus deren Abstand die magnetische Feldstärke berechnet werden kann (siehe Abb. 2.22b). Eine ausführlichere Erklärung kann in Ref.[159] gefunden werden.

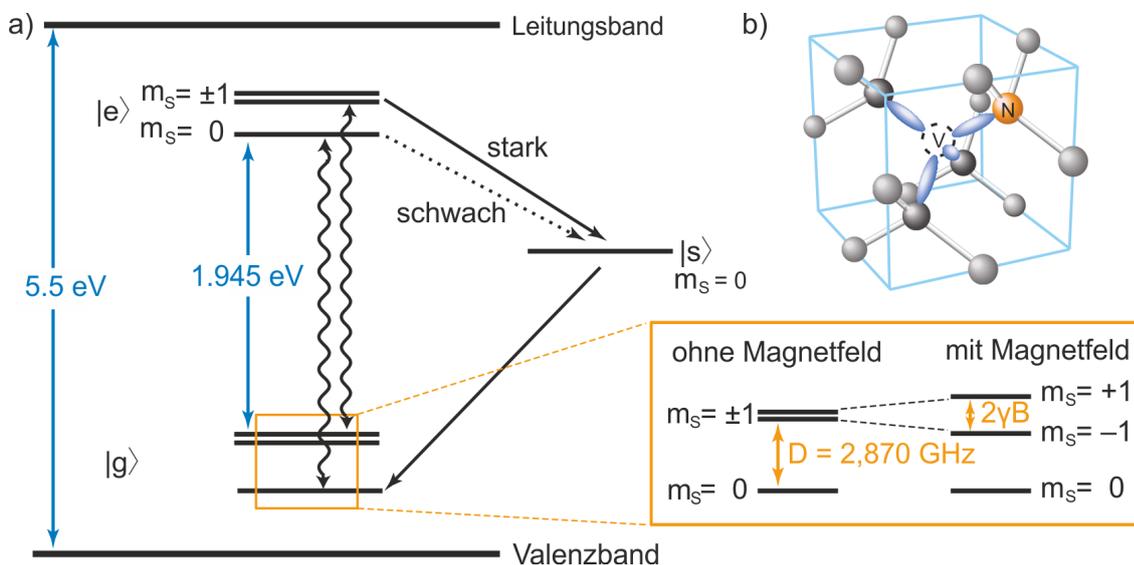


Abbildung 2.21: a) Elektronische Zustände des NV-Zentrums in Diamant, sowie Einfluss magnetischer Felder auf ausgewählte Zustände. b) Kristallstruktur des Defektes im Diamantgitter. Fig. a) nach [160], b) nach [161].

Das Konzept eines Fluoreszenzmikroskops auf Basis von NV-Zentren ist zum ersten Mal durch Gruber *et. al.* 1997 beschrieben worden [162]. Der dort beschriebene Aufbau basiert auf einer flachen Probe, in der sich eine große Anzahl von NV-Zentren befindet. In Abhängigkeit von Gitterverzerrungen, Druck, sowie magnetischen Feldern durch lokale magnetische Momente in der Nähe dieser Defekte, ändert sich die Fluoreszenz individueller Defekte stark genug um selbst bei Raumtemperatur zuverlässige Messungen zu ermöglichen. Ein Messaufbau, wie er für diese Arbeit verwendet wird, ähnelt stark dem eines in Abschnitt 2.6.2 vorgestellten AFM. Auch hier wird eine Spitze am Ende eines Cantilevers dicht über die Probe bewegt, um so deren Oberfläche abzurastern. Diese Spitze, sowie der Cantilever, bestehen hier allerdings aus Diamant. Dicht unter der Oberfläche der Spitze befindet sich ein künstlich erzeugtes NV Zentrum, dessen Orientierung im Bezug zum Cantilever bekannt ist [163]. Die Spitze befindet sich im Fokus einer Messoptik, die zum einen den Pumplaser auf die Spitze ausrichtet,

zum anderen auch die Fluoreszenz des NV-Zentrums mit einem Photodetektor misst. In der Nähe der Spitze ist zudem ein Mikrowellenleiter angebracht, um die zur Messung notwendige Mikrowellenstrahlung einkoppeln zu können. Durch die Verwendung verschiedener Anregungs- und Messpulse von Laser und Mikrowelle können unterschiedliche Messverfahren realisiert werden [160]. Nachdem ein Pixel aufgenommen wurde, wird der Cantilever relativ zur Probe weiterbewegt, um so die gesamte Probenoberfläche abzurastern [158]. Zusätzlich kann ein externes Magnetfeld senkrecht zur Probenoberfläche angelegt werden, um Informationen über die Magnetisierbarkeit der Probe zu erhalten.

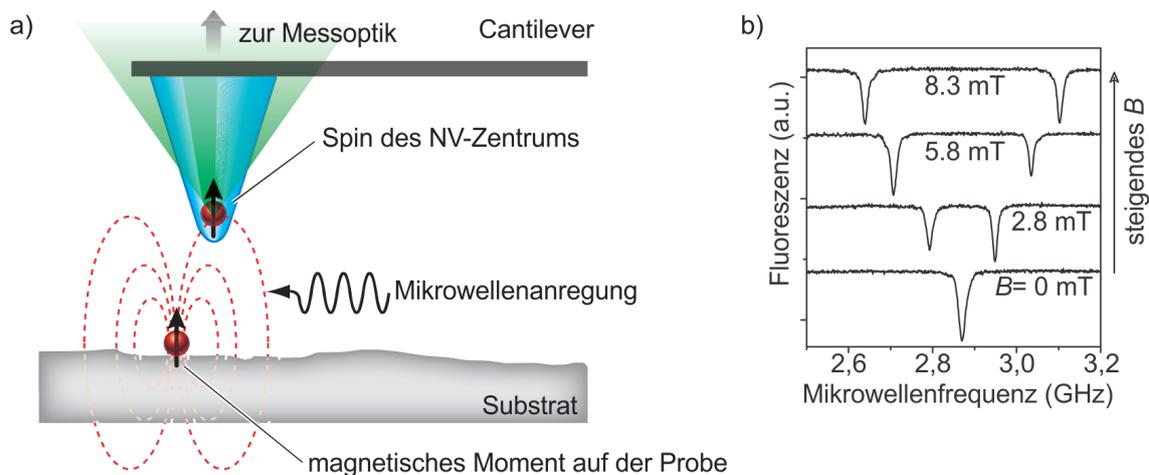


Abbildung 2.22: a) Schematische Skizze einer NV-Center Messung bei der das NV-Zentrum eine Probe mit magnetischen Momenten abrastert. b) Beispielhafte Messung in der die magnetfeldabhängige Aufspaltung der Mikrowellenabsorption anhand der Lumineszenzmessung deutlich wird. Fig. a) nach [160], b) nach [158].

Das Raster-NV-Zentrum-Mikroskop ist nur eine von vielen möglichen Anwendungen für dieses spezielle Farbzentrum. Es kann als isoliertes Nanopartikel auch als biokompatibler Fluoreszenzmarker eingesetzt werden, der neben seiner hohen Stabilität zusätzlich nicht ausbleicht. Da die Bandstruktur des Defektes außerdem sehr empfindlich auf andere Umgebungsparameter wie Temperatur, Druck oder Spannungen reagiert, kann man das NV Zentrum ebenfalls vielseitig als Sensor mit einer Ortsauflösung im Nanobereich einsetzen [160].

Die Herstellung von qualitativ hochwertigen $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen erfordert eine optimierte und stabile Prozesskette. Daher wurde in dieser Arbeit intensiv die Grenze der Nanostrukturierung mittels Wachstumsmasken untersucht. Hierbei muss jeder Einzelschritt sowohl in Bezug auf das direkte Prozessergebnis, als auch in Bezug auf die folgenden Prozessschritte angepasst werden. Die durchgeführten Entwicklungen und Optimierungen werden in diesem Kapitel genauer dargestellt. Die Abfolge der vorgestellten Prozesse entspricht dabei nicht im Detail der final genutzten Prozesskette zur Herstellung der in Kapitel 4 vorgestellten Nanostrukturen. Die dort genutzte Prozesskette ist daher gesondert aufgeführt. Neben der Herstellung von Nanostrukturen wurde außerdem eine Serie hochreiner Heterostrukturen hergestellt, um die Quelle magnetischer Signale zu finden, mit der sich eine Vielzahl an Studien befasst. Da für diese Untersuchungen Proben mit sehr kleinen Abmessungen und nominell frei von jeglicher magnetischer Verunreinigung hergestellt werden müssen, ist die Anpassung des Probenwachstums und der Nachbearbeitung ebenfalls Thema dieses Kapitels zur Probenherstellung. Während in Kapitel 3 primär auf die strukturellen Aspekte eingegangen wird, folgen die elektrischen sowie die magnetischen Untersuchungen in Kapiteln 4 und 5.

3.1 Substratpräparation

Um Dünnschichten in hoher Qualität abscheiden zu können, müssen temperaturstabile Substrate mit passenden Kristalleigenschaften und exakt präparierten Kristalloberflächen vorliegen. Strukturelle Phasenübergänge, chemische Kompatibilität und Reinheit sind weitere wichtige Eigenschaften potentieller Substratmaterialien [164]. Nur durch die richtige Auswahl kann ein defektarmes epitaktisches Wachstum auf ihnen gewährleistet werden. In dieser Arbeit wurden verschiedene oxidische Substrate, primär SrTiO_3 und Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) verwendet, die von Crystek (Deutschland) [29] und Shinkosha (Japan) [165] erworben wurden. Im Gegensatz zu bekannten Halbleitersubstraten wie Silizium können nicht alle dieser Materialien über das Czochralski-Verfahren hergestellt werden, sodass die Kristallqualität im Allgemeinen nicht an die von Silizium herankommen kann [33].

Die erworbenen Substrate besaßen eine orthogonal zur Kristallachse definierte geschliffene Oberfläche mit einem gewünschten Fehlschnittwinkel (typ. $\alpha \approx 0,3^\circ$). Daraus resultierte auch auf bestens präparierten Substraten eine Oberfläche, die von Stufen orthogonal zum Fehlschnittwinkel besetzt war. Bei Anlieferung war die Substratoberfläche durch die mechanischen

Poliervorgang gestört und potentiell verunreinigt. Aus diesem Grund war eine gründliche Reinigung sowie thermische Präparation notwendig, um die für das epitaktische Wachstum benötigte Oberflächenqualität sicher zu stellen. Im Falle von SrTiO₃ geht der thermischen Präparation noch eine chemische Terminierung voran [18].

Um die bestmögliche Probenqualität zu erhalten war es notwendig, in jedem Prozessschritt auf die größtmögliche Reinheit zu achten. Zur Vermeidung von Verunreinigungen der Substrate durch die verwendeten Werkzeuge oder Bechergläser, wurde zur Substratpräparation für jedes Material ein eigener Satz an Bechergläsern, Probenhaltern und nichtmetallischen Pinzetten verwendet. Zudem wurden in den jeweiligen Prozessen nur Lösemittel in VLSI-Qualität und hochreines Wasser verwendet. Durch diese Maßnahmen konnte eine spätere Beeinflussung des Probenverhaltens und damit der empfindlichen Messungen verhindert werden. Dieser Aspekt war speziell zur Untersuchung von Magnetismus in LaAlO₃/SrTiO₃-Heterostrukturen wichtig.

3.1.1 SrTiO₃

Chemische SrTiO₃ Terminierung

Zur Herstellung leitfähiger LaAlO₃/SrTiO₃-Heterostrukturen müssen TiO₂ terminierte SrTiO₃ Substrate verwendet werden [16]. Bei Anlieferung durch den Hersteller waren die Substrate zwar durch sehr feine mechanische oder mechanisch-chemische Polierschritte vergleichsweise glatt, allerdings nicht eindeutig terminiert (siehe Abb. 3.1a). Diese Terminierung kann durch eine Kombination aus chemischer und thermischer Prozessierung erreicht werden [19]. Das hier verwendete Rezept ist in Anhang (Rezept A.2) beschrieben. Zur Befreiung der Oberfläche von Fetten und Partikeln wurden die Substrate zunächst mit Aceton gefolgt von Isopropanol in einem Ultraschallbad gereinigt. Darauf folgte ein Ultraschall-Bad in hochreinem Wasser, um das vorhandene SrO auf der Oberfläche in Strontiumhydroxid (SrOH) umzuwandeln. Dieses wurde dann in einem darauf folgenden kurzen Ätzschritt in gepufferter Flusssäure von der Oberfläche entfernt [18]. Die resultierende Oberfläche war ab diesem Zeitpunkt TiO₂ terminiert und könnte bereits zum Wachstum von Heterostrukturen verwendet werden. Um die durch den Fehlschnitt hervorgerufenen Stufen zusätzlich sauber und gleichmäßig zu definieren, wurden die Substrate dann noch in einem Ofen (Gero HTSS 75-450/16) getempert. Während dieses Prozesses befanden sich die Probe in einem abgedeckten Aluminiumoxid-Schiffchen innerhalb einer Aluminiumoxid-Röhre, die durchgehend mit 250 sccm hochreinem (6N) Sauerstoff bei Atmosphärendruck gespült wurde. Dieser Temperprozesses resultierte in strukturell genau definierten Stufenoberflächen (siehe Abb. 3.1b).

Thermische SrTiO₃ Präparation

Mit Erweiterung des verwendeten Epitaxiesystems wurde es möglich, Substrate mit Hilfe eines CO₂-Lasers (Trumpf TruCoax 1000) direkt zu heizen. Das ermöglichte gezielte Studien zum Verhalten von oxidischen Materialien in extremen Temperaturbereichen [166], die mit herkömmlichen Heizmethoden auf Basis eines Diodenlasers nicht erreicht werden konnten. Dadurch war auch die Etablierung eines *in situ* Terminierprozesses möglich, der ohne chemische Ätzschritte eine zuverlässige TiO₂ Terminierung von SrTiO₃ gewährleistete [167]. Da durch

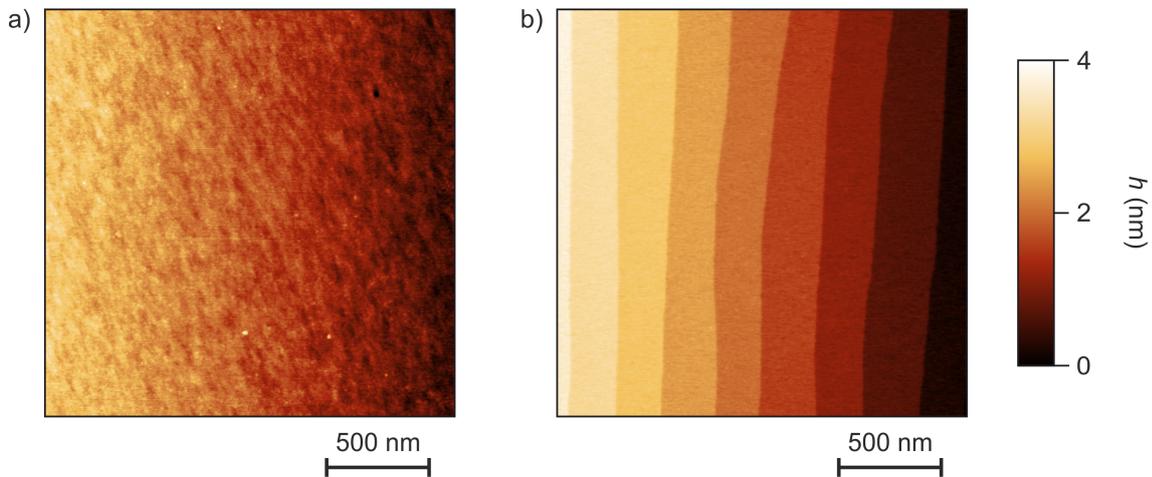


Abbildung 3.1: AFM Aufnahmen eines SrTiO₃ Substrates a) vor dem Terminierprozess und b) nach der chemischen Terminierung gefolgt von thermischer Präparation in einem Ofen.

dieses Verfahren potentielle Verunreinigungsquellen vermieden werden konnten und der Prozess zudem deutlich zeitsparender durchgeführt werden konnte, wurde daraufhin von Ali Teker das Wachstum von LaAlO₃/SrTiO₃-Heterostrukturen auf Substraten untersucht, die auf diese Weise terminiert wurden [66]. Da die resultierenden zweidimensionale Elektronenflüssigkeit (2DEL, Two Dimensional Electron Liquid) allerdings zum Zeitpunkt dieser Arbeit deutlich schlechtere elektrische Transporteigenschaften als Vergleichsproben auf Basis der chemischen Terminierung aufwiesen, wurde in dieser Arbeit auf die rein thermische Präparation von SrTiO₃ verzichtet, um keine zusätzlich zu optimierenden Parameter in der Probenherstellung einzubringen.

3.1.2 Thermische α -Al₂O₃ (Saphir) Präparation

Ein weiteres Substratmaterial mit großem Anwendungsspektrum ist Saphir (α -Al₂O₃). Es ist selbst bei hohen Temperaturen chemisch inert, besitzt eine extrem hohe Härte von 9 Mohs, einen hohen Schmelzpunkt von 2040 °C und ist außerdem ein hervorragender Isolator [168]. Zudem ist es in sehr hoher kristallographischer Qualität verfügbar. Deshalb wird es beispielsweise als Substrat zur Abscheidung von Silizium genutzt, um Substrat-induzierte Leckströme zu unterdrücken und ebenso zur Abscheidung von GaN Schichten, um Leuchtdioden im sichtbaren Bereich herzustellen [169]. Auch als Substrat zur Herstellung oxidischer Heterostrukturen ist es daher von Interesse. Wie unter Abschnitt 3.1 bereits für SrTiO₃ beschrieben, wurde es vom Lieferanten Crystek [170] mit einem gewissen Fehlschnitt ausgeliefert und musste vor dem Wachstum durch geeignete Präparation mit einer regelmäßig gestuften Oberfläche versehen werden.

Im Gegensatz zu den zuvor behandelten Perowskiten LaAlO₃ und SrTiO₃ ist Saphir ein binäres Oxid, das in hexagonaler Gitterstruktur vorliegt. Das Grundgerüst bilden Sauerstoff-Atome, in deren Zwischenräumen Aluminium-Atome unterschiedlichen Füllgrades angeordnet sind. Aufgrund der 2:3 Stöchiometrie sind diese Schichtfolgen nie vollständig mit Al-Atomen ausgefüllt. Entlang der für epitaktisches Wachstum interessanten [0001] Achse (Abb.3.2)

ergibt sich daher eine Schichtfolge, die sich erst nach 6 Sauerstofflagen wiederholt. Daraus resultiert die vergleichsweise hohe Gitterkonstante von $12,98 \text{ \AA}$, wobei auch die einzelnen Zwischenschichten als Grenzfläche energetisch stabil sind [171].

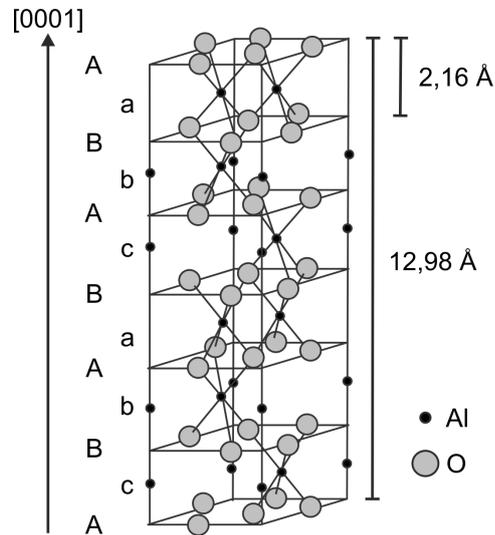


Abbildung 3.2: Kristallstruktur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Abb. nach [172].

Bei Anlieferung fiel auf, dass die Saphir Substrate im Vergleich zu SrTiO_3 -Substraten eine deutlich rauere Oberfläche aufwiesen. Sowohl Partikel als auch deutliche Schleifspuren waren erkennbar (siehe Abb.3.3a). Die Terminierung bei der Höchsttemperatur des verwendeten Ofens von $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ resultierte dabei, unabhängig von der Verweilzeit, in einer Oberfläche, die nicht der erwünschten Terrassenstruktur entspricht (siehe Abb.3.3b). Daher wurde eine Terminierung mit Hilfe des CO_2 -Lasers in der PLD-Kammer genauer untersucht, um einen höheren Temperaturbereich erschließen zu können.

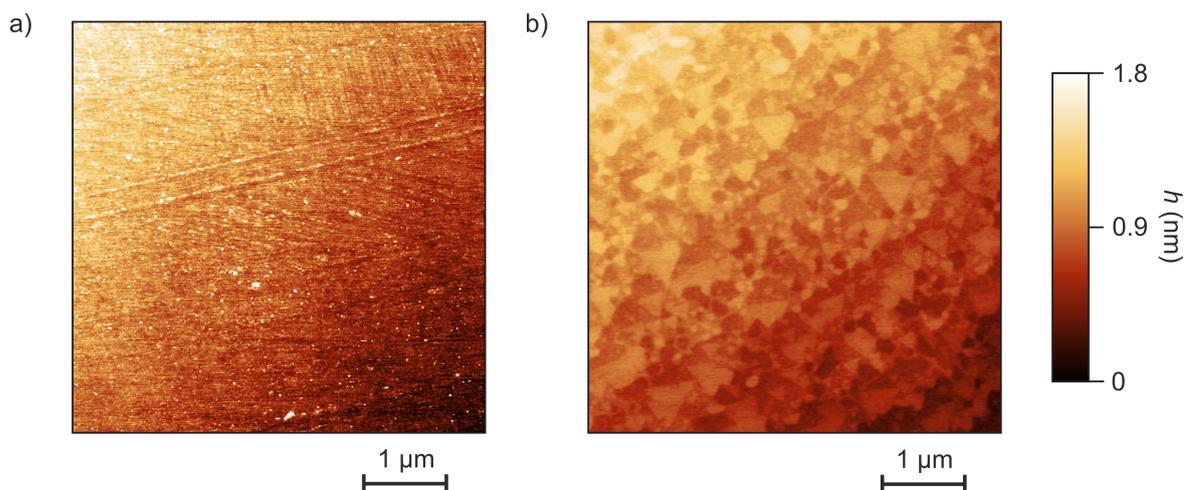


Abbildung 3.3: AFM Aufnahmen eines $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Substrates a) vor dem Terminierprozess und b) nach Terminierprozess in einem Ofen.

Das Aufheizen in der PLD-Kammer durch den CO₂-Laser funktionierte im direkten Vergleich zu SrTiO₃ sehr einfach. Bei gleichen Temperaturen wurde deutlich weniger Leistung benötigt. Dies deutet darauf hin, dass zum einen der Laser gut in den Kristall einkoppelt, zum anderen die Emission von Saphir deutlich niedriger ist als die von SrTiO₃. Daher ist es auch problemlos möglich, Kristalle bis zum Schmelzpunkt aufzuheizen (siehe Abb. 3.4). Der Phasenübergang ist dabei sehr gut kontrollierbar und einfach zu reproduzieren. Der genaue Schmelzpunkt wurde bei diesen Untersuchungen anhand von Kameraaufnahmen bestimmt, bei denen die Helligkeit der Probe in den schmelzenden Bereichen sehr stark abfiel. Typischerweise konnte der Schmelzpunkt auf diese Weise mit einer Genauigkeit von weniger als 5 K bestimmt werden. Das galt sowohl für das erneute Schmelzen des selben Substrates, als auch für das Anschmelzen anderer Substrate. Daraus ergibt sich die einfache und zuverlässige Möglichkeit, eine Referenztemperatur zu erhalten, um beide PLD-Kammern, die unterschiedliche optische Bänke, sowie unterschiedliche Pyrometer besitzen, miteinander zu vergleichen. Dadurch wird der direkte Transfer hochoptimierter Wachstumsparameter zwischen den Epitaxiekammern ohne die Herstellung von Testserien ermöglicht.

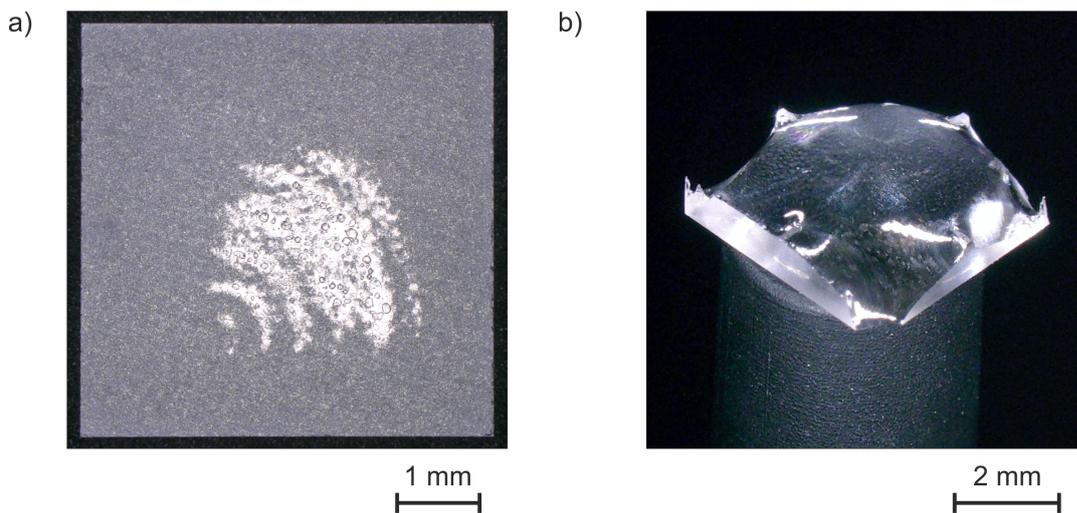


Abbildung 3.4: Lichtmikroskopaufnahmen, die die Rückseite von zwei in der PLD angeschmolzenen Saphir Substraten zeigen. Hierbei zeigt a) eine lokal begrenzte Aufschmelzung, bei der die Inhomogenität der Laserstrahlung sichtbar wird und b) eine geschwenkte Aufnahme eines Saphir Substrates, dessen Rückseite und ein signifikanter Teil des Probenvolumens komplett aufgeschmolzen und nach Abschalten des Lasers zu einem Tropfen erstarrt sind.

Das Ziel der Substratpräparation war allerdings nicht das Schmelzen der Probe, sondern die gezielte Oberflächenpräparation. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde an beiden PLD-Kammern eine Vielzahl an Proben mit unterschiedlichen Kammerdrücken, Temperaturrampen, Endtemperaturen und Verweilzeiten bearbeitet. Als Ausgangspunkt diente hierbei der in [167] vorgestellte Prozess. Die Hypothese hierzu war, dass der Prozess mit Anpassung weniger Parameter auf eine Vielzahl von Materialsystemen übertragen werden kann. Für Saphir ist das mit der in Abb. 3.5 gezeigten Heizkurve möglich. Der Prozess zeigte dabei keine große Empfindlichkeit gegenüber Variationen im Kammerdruck, sodass ein Kammerdruck von $p=0,005$ mbar gewählt wurde. Auf

diese Weise konnte nach Beenden des Prozesses die Kammer sehr schnell evakuiert werden, wodurch die Durchlaufzeit erheblich reduziert werden konnte.

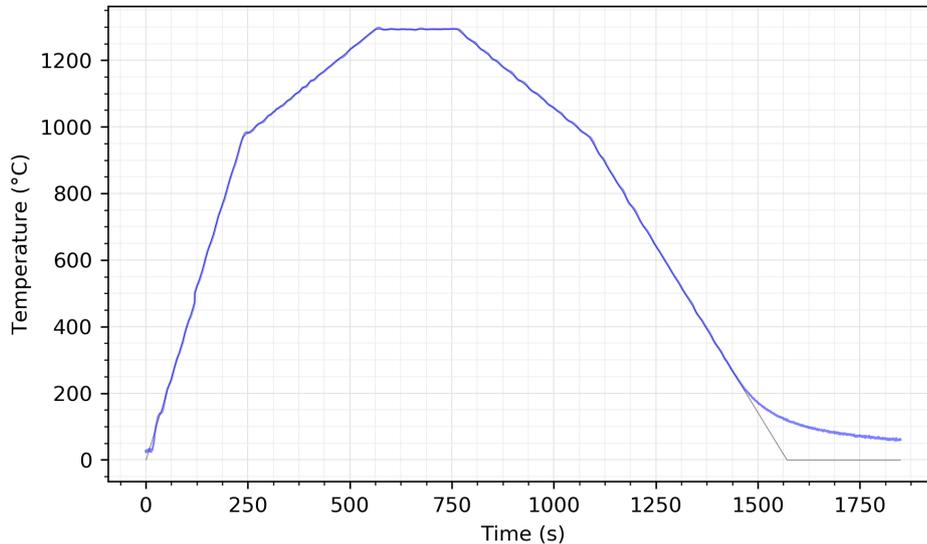


Abbildung 3.5: Temperaturkurve für die Terminierung von Saphir Substraten. Hierbei entspricht die graue Kurve der eingestellten Temperatur und die blaue Kurve der tatsächlich gemessenen Temperatur des Pyrometers. Der Kammerdruck während des Prozesses betrug 0,005 mbar.

Der in Abb. 3.5 dargestellte Terminierungsprozess resultierte in einer gleichmäßig gestuften Oberfläche (Abb.3.7a), bei der die Stufenhöhe genau dem Abstand zweier Schichten entsprach, die in Abb.3.2 dargestellt sind. Unerwartet war hierbei das enge Fenster von ca. $\Delta T \approx \pm 10$ K um die optimale Endtemperatur, außerhalb derer die Stufen entweder noch nicht vollständig ausgebildet waren (Abb. 3.6a) oder bereits gebündelt auftraten (Abb. 3.6b).

In früheren Studien [171, 173–175] konnte diese Stufenbündelung ebenfalls bei höheren Temperaturen beobachtet werden, wobei sich dabei ein Vielfaches von 2 Stufen als stabil herausgestellt hat. Dazu wurden die Proben allerdings auf Basis von Substraten mit einem deutlich höheren Fehlschnitt hergestellt, sodass die resultierende Terrassenbreite entsprechend kleiner ausfiel als dies in diesem Projekt der Fall war. Die große Terrassenbreite machte den Prozess anspruchsvoller, da Adatome mit genügend kinetischer Energie um ans Ende der Stufe zu diffundieren, diese Stufe auch einfach überwinden konnten. Dadurch konnte auch das enge Temperaturfenster erklärt werden welches zur Terminierung erforderlich war.

In Abb.3.7 sind AFM-Aufnahmen dargestellt, die verschiedene Probenbereiche auf der selben Probe zeigen. Aus diesen wird ersichtlich, dass durch hohe Temperaturen allein nicht zwingend eine gleichmäßige Oberflächenterminierung resultierte. Hierbei spielten lokale Schwankungen im Fehlschnitt, sowie evtl. vorhandene Korngrenzen oder ähnliche Defekte eine wichtige Rolle. Trotzdem ist das große Potential dieses Prozesses ersichtlich, da zum Zeitpunkt dieser Experimente keine Studie bekannt war, in der oxidische Materialien mit einer Terrassenbreite von deutlich über 5 μm erzeugt werden konnten. Auf einer solch großen Terrasse könnten komplette

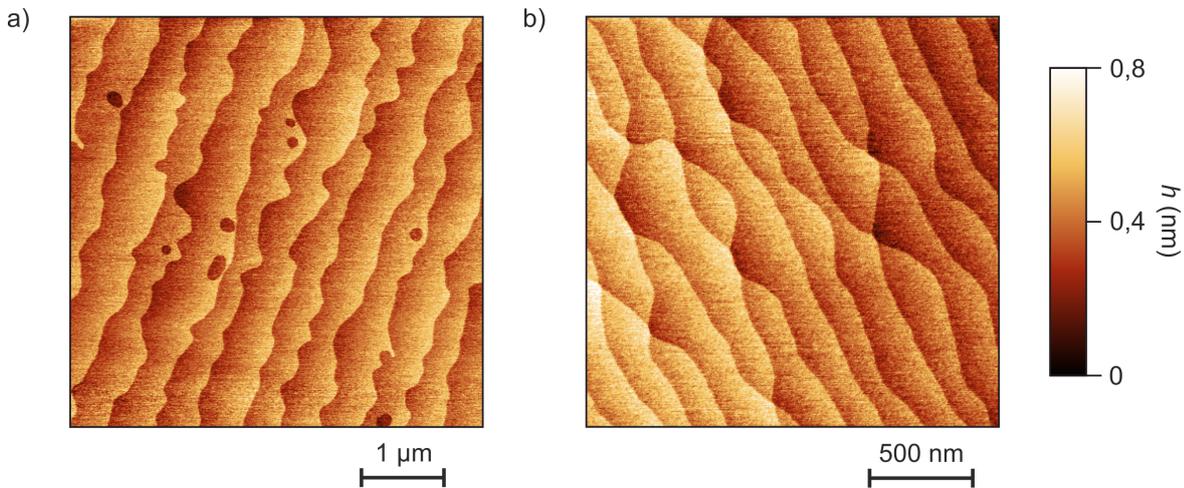


Abbildung 3.6: AFM Aufnahmen eines α - Al_2O_3 Substrates nach dem Terminieren a) 10 K unterhalb der optimalen Temperatur von 1533 K (PPAW189) und b) 10 K oberhalb der optimalen Temperatur (PPAW192). Die Aufnahmen sind hierbei gekippt um die Strukturen besser erkennbar zu machen.

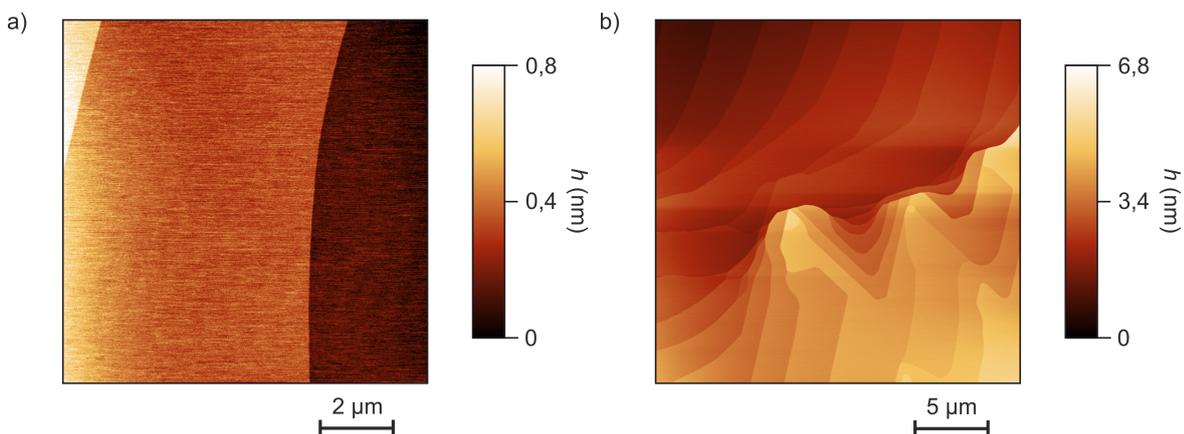


Abbildung 3.7: AFM Aufnahmen eines α - Al_2O_3 Substrates (PPAW174) nach dem Terminierprozess bei 1950 °C. Hierbei zeigt a) einen Bereich geringen Fehlschnittes und extrem breiter Terrasse, und b) einen Bereich mit vorhandenen Defekten, der in Stufenbündelung resultiert.

integrierte Schaltungen aufgebaut werden, ohne durch vorhandene Stufen in empfindlichen Bereichen eingeschränkt zu sein.

Nach der Terminierung bei der optimalen Temperatur von 1533 °C (kalibriert auf den Schmelzpunkt von Saphir) konnte im RHEED eine Vielzahl von Reflexen hoher Ordnung beobachtet werden (Abb. 3.8 a), wie sie in der Literatur bisher nicht zu finden waren. Dies ist eine weitere Bestätigung für die extrem geordnete Oberfläche über einen weit ausgedehnten Probenbereich hinweg. AFM Aufnahmen (Abb. 3.8b) bestätigen diese Messungen. Diese Ergebnisse wurden in Ref. [176] veröffentlicht.

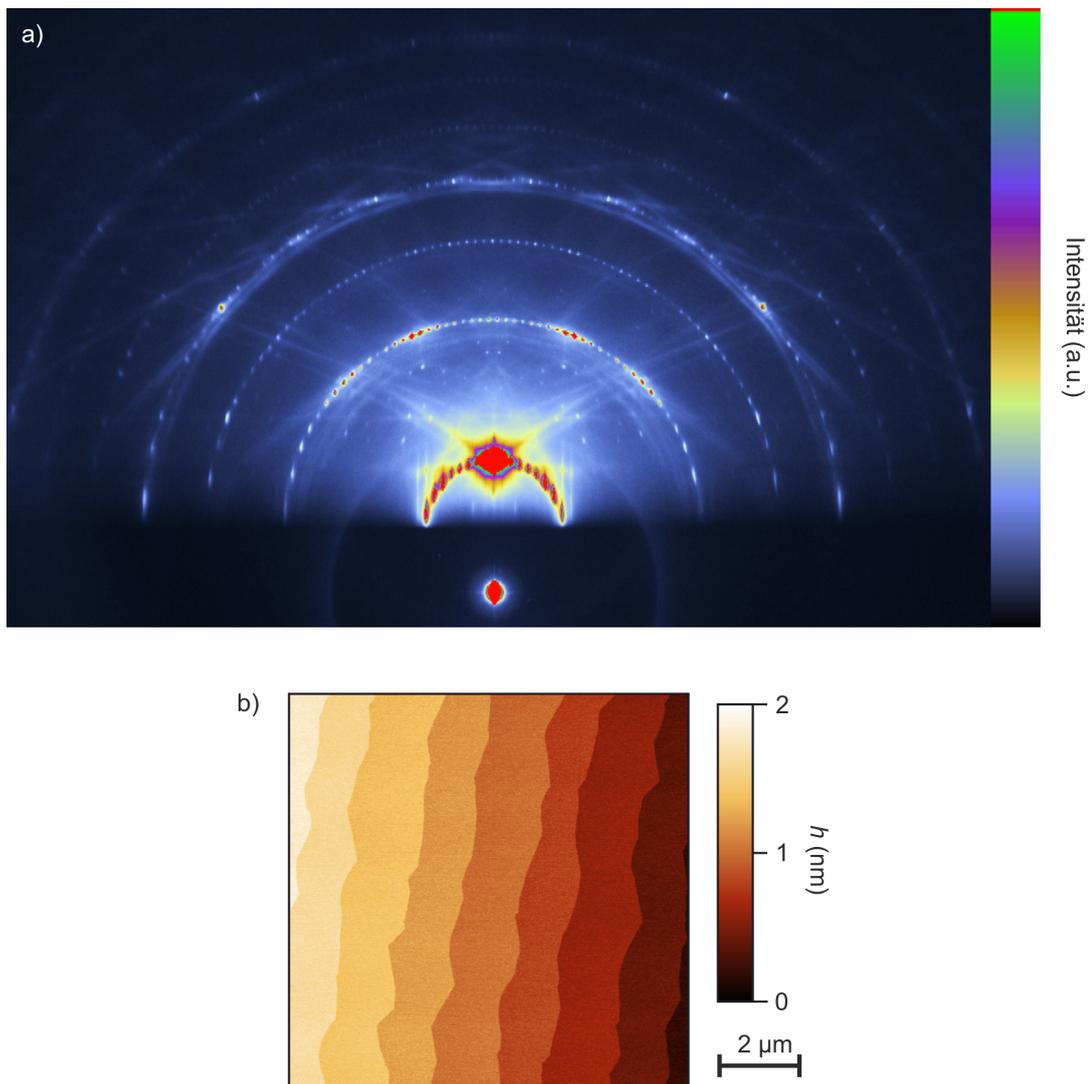


Abbildung 3.8: a) RHEED Aufnahme bei Raumtemperatur von einem Saphir Substrat (PPAW197), das bei der optimalen Temperatur von 1533 °C präpariert wurde. Hierbei zeigt die hohe Ordnung deutlich sichtbarer Reflexe die Güte der Oberflächenrekonstruktion über einen ausgedehnten Probenbereich. b) zeigt eine AFM Aufnahme der resultierenden Probenoberfläche nach Abschluss des Terminierungsprozesses.

3.2 Epitaktisches PLD Wachstum

Zur Herstellung aller in dieser Arbeit beschriebenen oxidischen Schichten wurden gepulste Laserdeposition (PLD, Pulsed Laser Deposition) genutzt. Die Erzeugung funktionaler Dünnschichten erfordert dabei eine hohe kristalline Qualität, die durch kontrolliertes epitaktisches Wachstum gewährleistet wird. Um ein wohldefiniertes *layer-by-layer*-Wachstum zu erhalten, welches durch RHEED-Oszillationen *in-situ* kontrolliert werden kann, müssen die Hauptparameter wie Substrattemperatur, Kammerdruck, Laserfluenz und Laserfrequenz auf das gewünschte Dünnschichtwachstum abgestimmt werden. Durch die Verwendung verschiedener Masken im Laserstrahlengang ist es außerdem möglich, die Form und Größe des Laserspots auf dem Target

zu verändern, sodass bei gleichbleibender Ablationsfrequenz die Wachstumsrate zusätzlich gesteuert werden kann. Die in dieser Arbeit primär genutzte rautenförmige Maske 14 ergab aufgrund des versetzten und gewinkelten Laserstrahlengangs im Bezug zum Target einen quadratischen Laserspot im Zentrum der Targetoberfläche.

3.2.1 Vorbereitung der Targets

Um ein stabiles und konstantes Dünnschichtwachstum zu erhalten, muss die Targetoberfläche in einem wohldefinierten Zustand sein. So kann gewährleistet werden, dass die Interaktion zwischen Target und Ablationslaser sich im Laufe der Deposition nicht wesentlich verändert. Daher wurde das Target vor jedem Wachstum in einer Handschuhbox unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser mechanisch poliert. Hierzu wurde die durch den Ablationsprozess veränderte Targetoberfläche durch in Isopropanol getränktes Schleifpapier verschiedener Körnungen (P80-P1200) mechanisch abgeschliffen. Dadurch wurden vorhandene Kristallite oder andere unerwünschte Oberflächenveränderungen oder Bereiche mit lokal veränderter Stöchiometrie entfernt. Der entstehende Staub wurde hierbei durch Isopropanol gebunden um eine Kontamination der Handschuhbox zu vermeiden. Polierreste wurden mit Aceton abgespült, bevor das Target in einem Ultraschallbad zuerst in Aceton, dann in Isopropanol gereinigt wurde. Nach dem Trocknen mit einer Stickstoffpistole wurde das Target zusätzlich auf einer Heizplatte bei 100 °C ausgebacken, um verbliebene Lösemittelreste aus dem Target zu entfernen. Ein zu kurzer Ausbackprozess resultierte später in extrem langen Abpumpzeiten in der Probenschleuse. Nach dem Ausbacken wurde das Target wieder in die Spannzange eingebaut und die Dicke, die für die exakte Ausrichtung des Targets in der Kammer notwendig ist, gemessen. Nach dem Einschleusen in die PLD-Kammer wurde dann unmittelbar vor der Deposition noch ein Präablationsprozess durchgeführt. Bei diesem wurde das Target bei den später gewünschten Ablationsbedingungen mit dem Ablationslaser mehrfach mäanderförmig abgerastert. Das Rasterprogramm wurde dabei so gewählt, dass jeder Bereich des Targets, der für die spätere Deposition genutzt wurde, mindestens 10 mal von dem Laser getroffen wurde. Dadurch wurde die Targetoberfläche zum einen mikroskopisch von verbliebenen Schleifspuren befreit und zum anderen durch die Konditionierung ein Gleichgewicht auf der Targetoberfläche hergestellt, welches gleichbleibende Wachstumsbedingungen in folgenden Ablationsprozessen gewährleistete. Eine höhere Anzahl an Ablationszyklen resultierte dabei in keiner Verbesserung der folgenden Deposition [66].

3.2.2 Epitaktisches LaAlO₃ Wachstum

Der Fokus dieser Arbeit lag in der Untersuchung hochreiner LaAlO₃/SrTiO₃-Heterostrukturen. Daher war das Wachstum hochqualitativer LaAlO₃ Schichten eine Grundvoraussetzung für den Erfolg dieser Projekte. Typischerweise wurden Schichten mit einer Dicke zwischen vier und acht Einheitszellen deponiert, wobei die untere Grenze durch die Schwelle zur Erzeugung eines leitfähigen Elektronensystems an der Grenzfläche gegeben ist [17]. Gleichzeitig resultieren zu dicke Schichten von LaAlO₃ zunächst in verschlechterten elektrischen Transporteigenschaften, bevor aufgrund der steigenden Gitterverspannung mit wachsender Schichtdicke Risse in der Probe auftreten [66]. Als Startpunkt wurden die von Ali Teker (Doktorand, MPI Stuttgart)

etablierten “Standard-Parameter“ genutzt, bei denen das Probenwachstum unter den in Tabelle 3.1 dargestellten Parametern stattfindet. Diese Proben wurden zum Wachstum in der PLD mit Silberleitlack auf einen Haynes-Absorberblock aufgeklebt, auf einer Heizplatte ausgebacken und danach in das Epitaxiesystem eingeschleust. Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Fluenz von $0,8 \text{ J/cm}^2$ wurde die Ablationsschwelle von LaAlO_3 bei diesen Parametern nur leicht überschritten. Daraus resultierte ein sehr langsames, aber dadurch auch gut verfolgbares Schichtwachstum, welches in Abb. 3.9 zu sehen ist. Dort kann der zu Beginn des Probenwachstums auftretende exponentielle Abfall der Intensität überlagert mit den Wachstumsoszillationen für die einzelnen LaAlO_3 -Lagen klar erkannt werden. Der Intensitätsabfall während der Deposition der ersten Einheitszellen kann dabei durch den beim Ablationsprozess bedingten Anstieg der Oberflächenunordnung erklärt werden. Die mit dieser Fluenz erreichte Wachstumsrate variierte allerdings in verschiedenen Wachstumsvorgängen signifikant, wodurch eine *in-situ* Kontrolle der Wachstumsoszillationen für jeden Wachstumsvorgang zwingend notwendig war, um eine kontrollierte Schichtdicke mit einer abgeschlossenen LaAlO_3 Schicht zu erhalten. Die resultierende Probenoberfläche, gemessen mit einem AFM, ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

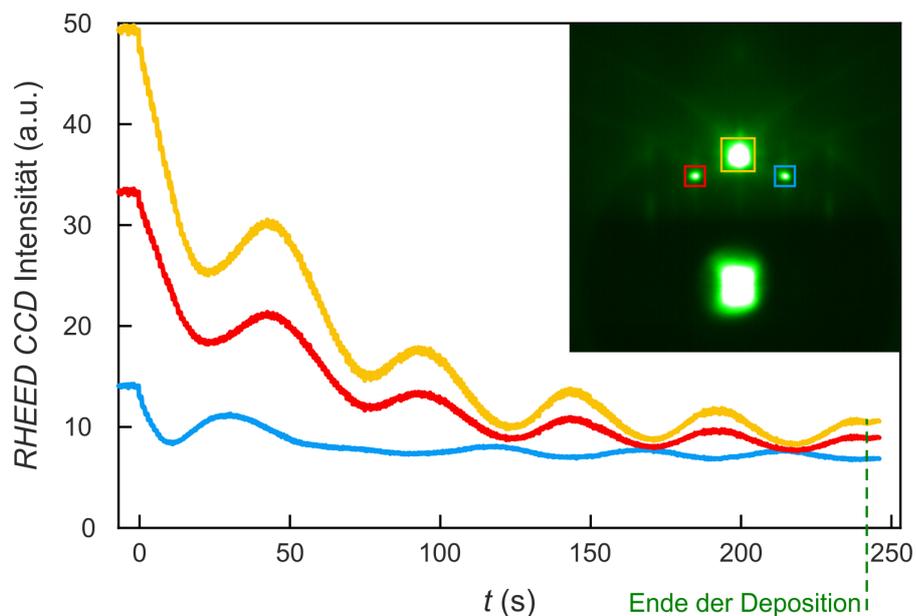


Abbildung 3.9: RHEED Oszillationen während der LaAlO_3 Deposition auf Probe PPAW015, die durch die Aufnahme der Intensität des Beugungsreflexes in den farblich gekennzeichneten Bereichen des Falschfarb-CCD Bildes erzeugt wurden. Die Deposition wurde mit einer Frequenz von $f=1 \text{ Hz}$ durchgeführt und nach $t=244 \text{ s}$ beendet.

Einen weiteren Ausgangspunkt bildeten die von René Berkold (Doktorand, MPI Stuttgart) etablierten “Augsburg-Parameter“, auf deren Basis Proben sowohl aufgeklebt auf einem Haynes-Block, als auch ohne Silberleitlack auf einem SiC-Heizblock hergestellt wurden. Auf einem solchen SiC Block wurden sowohl unbearbeitete Substrate verwendet, als auch zuvor zerschnittene und gedünnte Substrate, um die Prozessierbarkeit kleiner Substrate zu testen. Dieser Aspekt und die damit verbundene Wachstumsoptimierung sind im Detail in Kapitel 5.2 erläutert. Unabhängig von der verwendeten Probenheizung wurden diese Dünnschichten bei höherem

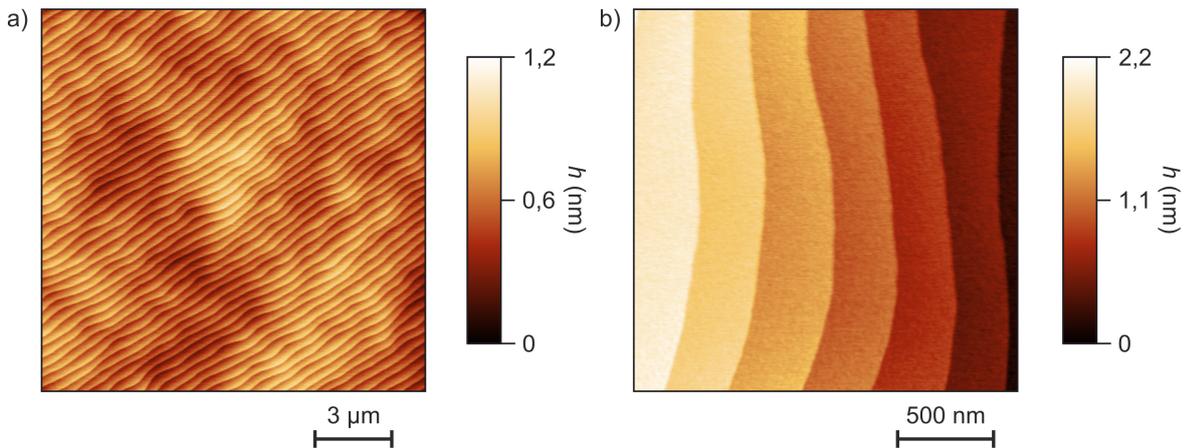


Abbildung 3.10: AFM Aufnahmen einer mit Standard-Parametern auf einem SiC-Heizblock gewachsenen Probe (PPAW015). a) Eine großflächige und gekippte Aufnahme, um die geschlossene wenn auch wellige Terrassenstruktur der Probenoberfläche zu zeigen und b) eine Nahaufnahme, die die gute Stufendefinition zeigt. Auf der Probenoberfläche sind weder Löcher, Inseln noch sonstige Kristallite zu erkennen, wodurch ein kontrolliertes und exakt abgeschlossenes Probenwachstum bestätigt wird.

Druck und höherer Fluenz als die “Standard-Parameter“ erzeugt. Während die hohe Fluenz in einer stärker ausgeprägten Plasmakeule und damit höherer Wachstumsrate resultierte, sorgte der höhere Kammerdruck für eine bessere Thermalisierung der Plasmakeule, wodurch das Risiko für die Erzeugung von Kristalldefekten oder Kristalliten auf der Probenoberfläche reduziert wurde. Weitere Anpassungen der Wachstumsparameter für die Erzeugung dünner Proben und die Verwendung einer direkten Probenheizung führten dann zu den “Magnetismus-Parametern“, welche für die Erzeugung der hochreinen magnetischen Serie aus Kapitel 5 verwendet wurden. Für Proben aus jedem dieser Parametersätze lassen sich durch stabiles Schichtwachstum im *layer-by-layer* Wachstumsmodus exakt definierte Schichtdicken mit abgeschlossenen LaAlO_3 -Lagen erzeugen. Dies wird durch die gleichmäßigen RHEED-Oszillationen während des Wachstums (Abb.5.2), sowie AFM-Messungen nach Abschluss des Probenwachstums (Abb. 5.3) in Kapitel 5.3 bestätigt.

Name	PLD	p (mbar)	T (°C)	$fl.$ (J/cm^2)	r (Pulse/u.c.)
Standard	1	$8 \cdot 10^{-5}$	800	0,8	40-65
Augsburg	1	$8 \cdot 10^{-4}$	950-1050	1,2	18-20
Magnetismus	2	$8 \cdot 10^{-4}$	660	1,2	18-20
Hochmobilität	2	$1 \cdot 10^{-4}$	780	1,6	13-15
Nanostruktur	2	$8 \cdot 10^{-4}$	800	1,2	18-20

Tabelle 3.1: Wachstumsparameter der epitaktischen LaAlO_3 -Filme. Hierbei bezeichnet PLD die verwendete Wachstumskammer, p den Kammerdruck, T die Proben temperatur, $fl.$ die Laserfluenz, f die Ablationsfrequenz und r die resultierende Wachstumsrate in Pulsen pro Einheitszelle (u.c.).

In nanostrukturierten Proben waren die elektrischen Transporteigenschaften der 2DEL

neben der strukturellen Güte von großer Bedeutung. Im speziellen war eine hohe Phasenkohärenzlänge wichtig. Diese skaliert mit der Elektronenmobilität, weshalb ein dahingehend optimiertes Probenwachstum (“Hochmobilität“) von Ali Teker [66] für einige der hergestellten nanostrukturierten Proben verwendet wurde. Ein wesentlicher Anteil an der Erhöhung der Elektronenmobilität wurde dabei durch eine geringe Ladungsträgerdichte ermöglicht [66]. Damit erzeugte Proben zeigten in makroskopischen Bereichen der strukturierten Proben sehr gute elektrische Transporteigenschaften, was in Kapitel 4 im Detail erläutert ist. Sobald die relevanten Strukturbreiten unter $1\ \mu\text{m}$ fielen, wurden die Proben allerdings isolierend, da der Strukturierungsprozess vermutlich eine hohe Defektdichte im Randbereich der leitfähigen Kanäle erzeugte. Dieses Verhalten ließ sich auch nicht durch die Verwendung von SrCuO_2 -Deckschichten verhindern, auch wenn diese in anderen Studien eine signifikante Stabilisierung des Elektronensystems in (nano-)strukturierten Proben bewirkt hatten [177]. Parallel zu diesen Versuchen hergestellte unstrukturierte Referenzproben hatten allerdings ebenfalls eine deutliche Verschlechterung im elektrischen Transportverhalten aufgezeigt, welche auf eine Veränderung am Epitaxiesystem hindeuten. Da diese Veränderung weder erklärt noch behoben werden konnte, wurde mit einem zusätzlichen Parametersatz “Nanostruktur“ eine konservative Lösung gefunden, um bei tiefen Temperaturen leitfähige nanostrukturierte Proben erzeugen zu können. Weitere Modifikationen des Wachstumsprozesses durch Deckschichten, initiale Substratversiegelung sowie externe Stimuli an den Proben während der Messung sind in Kapitel 4 im Detail beschrieben.

Parameter	Probe	$R_{\text{sh}}(\Omega/\square)$	$n_{2\text{D}}(1/\text{cm}^2)$	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$
Standard	PPAW015	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^{13}$	$(9,1 \pm 0,2) \cdot 10^2$
Augsburg (auf SiC)	PPAW040	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{13}$	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$
Magnetismus	PPAW055	$(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^2$	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{13}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^3$
Hochmobilität	ABR009	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{13}$	$(2,8 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Nanostruktur	ABR050	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{13}$	$(2,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$

Tabelle 3.2: Repräsentative elektrische Transporteigenschaften für Proben, die bei den zuvor beschriebenen Parametersätzen gewachsen wurden. Die Messungen wurden an komplett unstrukturierten Proben oder in Van-der-Pauw Quadraten auf nanostrukturierten Proben bei $T=4\text{K}$ und $\Delta B = \pm 2\text{T}$ in einem PPMS (Physical Property Measurement System, Quantum Design) durchgeführt.

3.2.3 Tempern

LaAlO_3 - SrTiO_3 Heterostrukturen werden typischerweise in Druckbedingungen hergestellt, die eine Erzeugung von Sauerstofffehlstellen im SrTiO_3 in der Nähe der Grenzschicht bis weit in das Substrat begünstigen [21]. Um einen Einfluss dieser Fehlstellen auf die folgenden Prozessierungen und Messungen auszuschließen, wurden die in dieser Arbeit hergestellten Proben direkt nach Abschluss des Schichtwachstums einem Temperprozess unterzogen. Hierzu wurde nach Abschluss des Depositionsprozesses die Temperatur auf $600\text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt und der Kammerdruck auf 400 mbar angehoben. Nach Stabilisierung wurden die Proben eine Stunde getempert. Da-

nach folgte ein weiterer Temperschritt von einer Stunde bei 400 °C. Nach Abschluss wurden die Proben zuerst auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor die Kammer evakuiert wurde. Der zeitliche Verlauf von Temperatur und Druck in diesem Prozess ist in Abbildung 3.11a dargestellt.

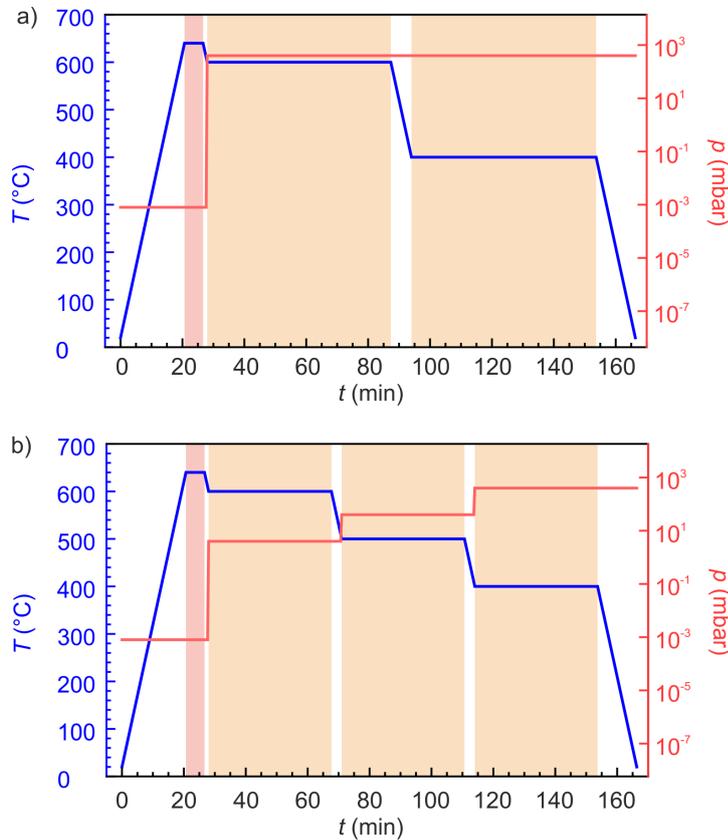


Abbildung 3.11: Darstellung a) des ursprünglichen Temperprozesses mit zwei separaten Temperschritten und b) des neuen Temperprozesses mit drei Temperschritten.

Bei filigranen Proben, wie den extrem dünnen Proben der magnetische Serie aus Kapitel 5, zeigte sich, dass diese Bedingungen große Risiken für die Proben bergen. Das erste Problem war der starke Gasfluss in die Kammer, der erforderlich war, um den Druck auf 400 mbar anzuheben. Hierbei konnte die Probe aufgrund ihrer geringen Masse aus dem Probenhalter geschleudert werden. Durch den Anbau eines weiteren Drosselventils konnte dieses Verhalten unterbunden werden. Ein weiteres Problem bestand in der extrem schnellen Abkühlung der Probenoberfläche durch den schnellen Gaseinlass. Dadurch konnte die Probe so schnell abkühlen, dass die Dynamik der Laserregelung überfordert wurde, sodass dann kein kontrollierter Temperprozess möglich war. Zudem bestand durch die schnelle Abkühlung das Risiko von Spannungsrissen in der Probe. Daher wurde für diese empfindlichen Proben ein Temperprozess in 3 Schritten bei 600 °C, 500 °C und 400 °C eingeführt, bei denen der Druck schrittweise zuerst auf 4 mbar, dann 40 mbar und schließlich 400 mbar angehoben wurde. Diese Temperschritte besaßen jeweils eine Länge von 40 min, sodass die Gesamtdauer des Temperprozesses unverändert blieb. Dieser optimierte Temperprozess ist in Abbildung 3.11b dargestellt.

3.3 Lithographische Strukturierung

Um eine gezielte Bearbeitung einzelner Probenbereiche zu ermöglichen, wurden optische Lithographie sowie Elektronenstrahlithographie eingesetzt. Bei beiden Methoden wurde zunächst mit Hilfe einer Lackschleuder eine wohldefinierte Dicke einer Polymerschicht aufgebracht und dann auf einer Heizplatte ausgebacken, um vorhandene Lösemittelreste zu entfernen. Danach erfolgte die Belichtung mit UV Licht durch eine Belichtungsmaske oder mit einem rasternden Elektronenstrahl entsprechend der gewählten Prozesse und notwendigen Auflösung. Nach der Entwicklung mit geeigneten Chemikalien entstand so eine Maske, welche Probenbereiche abdeckt oder exponiert. Die verwendeten Rezepte sowie eine Liste aller verwendeten Chemikalien sind im Anhang A aufgelistet.

3.3.1 Optische Lithographie

Für die optische Lithographie wurden in dieser Arbeit der Positivlack AZ 1512 HS, sowie der Umkehrlack Az 5214 E eingesetzt, die nach dem Ausbacken eine Dicke von ca. $1,1\ \mu\text{m}$ besaßen. Beugungseffekte der verwendeten UV-Strahlung (365 nm oder 405 nm) in der Lackschicht, sowie Intensitätsvariationen aufgrund von Dünnschichtinterferenz zwischen der Belichtungsmaske und dem Lack limitieren dabei die Auflösung. In der Praxis ergibt sich daher mit den genutzten Lacksystemen und den verwendeten Maskalignern (Suess MicroTech MJB4 und MA6) eine untere Auflösungsgrenze von ca. $2\ \mu\text{m}$, die unter optimalen Bedingungen erreicht werden kann. Da die Belichtung in diesen Prozessen stets für die gesamte Probe in einem Schritt erfolgte, konnte eine Anpassung der lokalen Dosis, wie es bei der Elektronenstrahlithographie der Fall ist, nicht erfolgen. Dadurch ergibt sich stets eine gewisse Abrundung der resultierenden Strukturen, die in der Prozessplanung berücksichtigt werden muss. Ein weiterer limitierender Faktor ist die manuelle Ausrichtung von Probe und Maske, die mit Hilfe eines optischen Mikroskops am Maskaligner erfolgte. Mit Hilfe geeigneter Marker und einer entsprechend konstruierten Belichtungsmaske ist hier ebenfalls eine Genauigkeit von ca. $2\ \mu\text{m}$ realisierbar. Diese Werte entsprechen dabei nicht den absoluten physikalischen Limits der Lack- und Belichtungssysteme, sondern realistischen und reproduzierbaren Werten.

Erzeugung großflächiger Kontakte mit Positivlack

Die Erzeugung großflächiger Kontakte auf Proben mit einer Kantenlänge von zumindest 5 mm konnte zügig durch einen einfachen Lithographieprozess unter der Verwendung des Positiv-Photolacks Az 1512 HS erfolgen (siehe A.3). Hierzu wurde die Probe in einer Lackschleuder belackt (6000 rpm für 40 s) und danach auf einer Heizplatte bei $100\ ^\circ\text{C}$ für 65 s ausgebacken. Die Belichtung erfolgte durch eine Schattenmaske, bei der nur die späteren Kontaktflächen transparent waren. Die Belichtungszeit ist hierbei unkritisch, falls zumindest die unterere Dosischwelle zur Belichtung der Lackschicht erreicht wird. Überbelichtung dieser großflächigen Kontakte resultierte in abgerundeten Strukturen, die auf die elektrische Charakterisierung der Probe keinen negativen Einfluss hatten. Im Randbereich der Probe waren durch den Belackungsprozess allerdings immer unerwünschte Lackwulste vorhanden. Diese erreichen schnell ein Vielfaches der gewünschten Lackdicke, was von Nachteil für die folgende Belichtung ist. In

einem solchen Fall konnte der direkte Kontakt zwischen Belichtungsmaske und Lackschicht nicht großflächig hergestellt werden, wodurch die Auflösung der Belichtung verringert wurde. Außerdem benötigen die Probenbereiche mit hoher Lackdicke eine extrem hohe Belichtungszeit, um das Zurückbleiben von Lackresten nach dem Entwicklungsprozess zu verhindern. Während diese Probleme bei großen Proben noch akzeptabel sind, konnten kleine Proben mit einer Kantenlänge von 2,5 mm nicht ohne Anpassung des Belackungsprozess verarbeitet werden. Durch die kleinen Abmessungen war es zunächst notwendig, einen neuen Chuck für die Lackschleuder anzufertigen, der die Proben aufnehmen konnte. Hierbei wurde die Probe zusätzlich durch einen kleinen O-Ring angehoben, um durch den entstehenden Luftspalt zwischen Probe und Chuck überschüssigen Lack einfacher abzuschleudern zu können. Die Probe selbst wurde dabei durch das durch die Lackschleuder erzeugte Vakuum sicher fixiert. Die Anpassung von einem einstufigen Schleuderprozess zu einem dreigeteilten Prozess verbesserte das Belackungsergebnis ebenfalls signifikant. Hierzu wurde im ersten Schritt durch eine sehr hohe Drehrate von 10 000 rpm eine gleichmäßige Verteilung des Photolacks auf der Probe gewährleistet. Im zweiten Schritt wurde durch die Rotationsgeschwindigkeit von 6000 rpm die gewünschte Lackdicke eingestellt. Der letzte Schritt mit höchster Geschwindigkeit (10 000 rpm) drängte die vorhandenen Lackwulste zum Großteil über die Probenränder hinaus. Nach der Entfernung vorhandener Lackreste auf der Rückseite wurden die Proben auf einer Heizplatte bei 100 °C für 65 s ausgebacken und danach belichtet. Nach der Belichtung erfolgte der Entwicklungsprozess im Entwickler AZ 400K. Das Belichtungsergebnis konnte dabei durch ein Mikroskop mit Gelbfilter begutachtet und gegebenenfalls eine Nachentwicklung durchgeführt werden. Im Anschluss konnten die gewünschten Strukturierungsprozesse wie Trockenätzen oder Metallisierung durchgeführt werden, bevor der Liftoff in Aceton in einem Ultraschallbad erfolgte. Die Lackschicht war dabei aufgrund der hohen Dicke unanfällig gegenüber thermischen Einflüssen der Strukturierungsprozesse, sodass der Liftoff problemlos ohne langes Einweichen funktionierte.

Kontaktierung von Nanostrukturen mit Umkehrlack Az 5214 E

Für die Definition komplexer Strukturen wurde ein mehrstufiger Prozess verwendet, der auf dem Umkehrlack AZ 5214 E basierte. Dieser wurde zunächst mit Standard-Parametern aufgeschleudert und ausgebacken (siehe Rezept A.4), bevor die Struktur-definierende Belichtung durch eine Schattenmaske erfolgte. Hierbei ist es wichtig, die Maske flächig in direkten Kontakt zur Probe zu bringen, um die Auflösungsverluste durch Beugungseffekte zu minimieren. In diesem Schritt muss die Belichtungs-dosis sehr genau bestimmt sein, weshalb zunächst entsprechende Dosisexperimente durchgeführt wurden. Um gleichmäßige Belichtungsbedingungen garantieren zu können, wurde außerdem der dosiskorrigierte Maskaligner (MA6) eingesetzt, der aktiv die Leistung der Belichtungsquelle auf einen zuvor eingestellten Basiswert regeln kann. In diesem ersten Lithographieschritt wurden nur die Lackflächen belichtet, die im Entwicklungsprozess gelöst werden sollten. Da dies dem Großteil der Probenfläche entspricht, ist die Belichtungs-maske also größtenteils chromfrei, was die Ausrichtung an den vorhandenen Probenstrukturen deutlich erleichtert. Nach dem ersten Belichtungsschritt erfolgte ein Backprozess, dessen Temperatur und Dauer ebenfalls zuvor verifiziert wurde. Ein zu kurzer, oder zu kalter Backprozess resultierte dabei in ungenügender Quervernetzung in den Lackstrukturen. Im Anschluss an den

Backprozess folgte eine Flutbelichtung der gesamten Probe, um alle zuvor nicht belichteten und vernetzten Probenbereiche für den Entwickler löslich zu machen. Die Entwicklung der Belichtung erfolgte in AZ 726 MIF, bevor die Probe in hochreinem Wasser abgelöscht wurde. Das Ergebnis der Belichtung konnte auch hier in einem Mikroskop mit Gelbfilter überprüft und gegebenenfalls nachentwickelt werden. Wie in Abb. 3.12 a zu sehen ist, erzeugte dieser Prozess einen deutlichen Unterschnitt in der Lackmaske, die den späteren Liftoff erheblich verbesserte. Im Anschluss erfolgten dann wieder die gewünschten Strukturierungsprozesse. Um den zuvor erzeugten Lackunterschnitt nicht zu beeinträchtigen, musste der Energieeintrag in die Lackschicht im Gegensatz zum AZ 1512 HS Lack begrenzt werden. Dies konnte durch Abkühlphasen in den Ätz- oder Metallisierungsschritten erfolgen. Der Liftoff erfolgte ebenfalls wieder in Aceton in einem Ultraschallbad, wobei hier vor dem Ultraschallschritt eine kurze Einweichphase bei 40 °C erfolgte, um den Liftoff zu erleichtern. Ein Beispiel für das Ergebnis der Lithographie sowie der resultierenden Struktur nach dem Liftoff-Prozess ist in Abb. 3.12 b dargestellt.

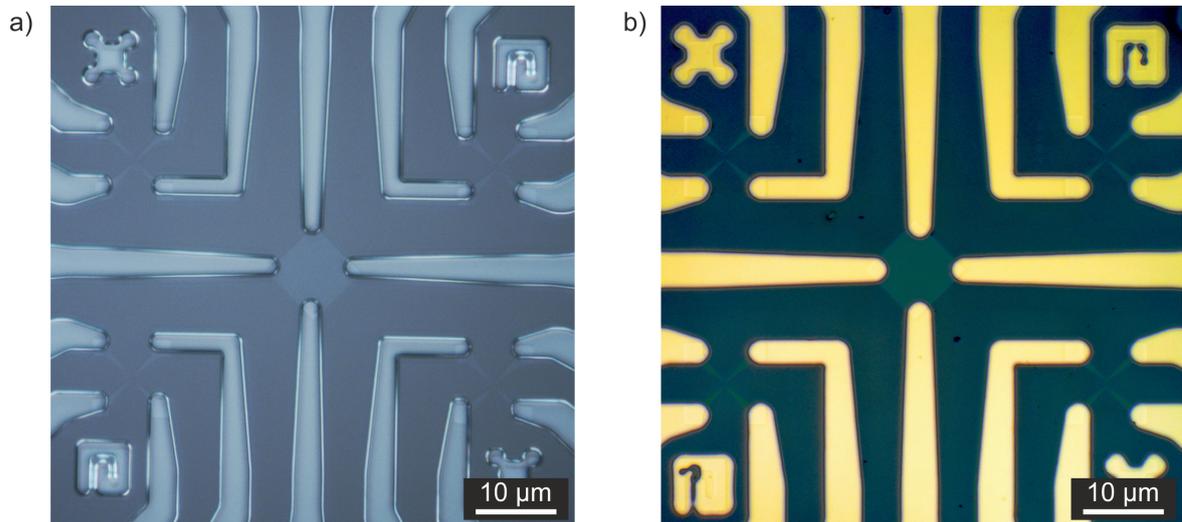


Abbildung 3.12: Vergleichsaufnahme zur lithographischen Kontaktierung eines Probenfeldes mit Hilfe von optischer Lithographie auf Basis des Umkehrlackes AZ 5214E a) nach dem Lithographieprozess an Probe ABR014 und b) nach dem Liftoff Prozess an Probe ABR006. Hierbei sind sowohl die Grenzen in der Belichtungsauflösung in Form von abgerundeten Lackstrukturen als auch das Limit der Ausrichtung durch leicht zueinander verschobenen Strukturen erkennbar.

3.3.2 Elektronenstrahlithographie

Um eine höhere Auflösung erreichen zu können, die die Grenzen der optischer Lithographie übersteigt, wurde in dieser Arbeit Elektronenstrahlithographie eingesetzt. Diese bietet aufgrund der grundlegend anderen Funktionsweise eine flexible Belichtung für jeden Prozess, sowie bessere Auflösung und Ausrichtgenauigkeit. Gleichzeitig ist sie durch die sequenzielle Belichtung der Probe und den aufwändigeren Ausrichtungsprozess zeitintensiver. Da die verwendeten Lacksysteme dünnere Lackschichten erzeugen, ist die Prozessstabilität für folgende Prozessierungsschritte außerdem nicht immer garantiert. Aus diesen Gründen müssen die Strukturierungsprozesse auf Basis von EBL stärker kontrolliert und optimiert werden. Ein wichtiger Ansatzpunkt war dabei auch die Minimierung der gesamten EBL-Prozessdauer, da die verfügbare Nutzungsdauer des verwendeten Raith e-LiNE Elektronenstrahl-Lithographiesystems durch die hohe Auslastung stark limitiert war. Diese Prozessdauer hing von einer Vielzahl von Faktoren ab, die sich teilweise auch gegenseitig beeinflussten. Ein vereinfachter Zusammenhang verschiedener Faktoren auf die Prozessdauer der Elektronenstrahlithographie ist in Abbildung 3.13 dargestellt.

Durch Probendesign, Materialsystem und das auf Folgeprozesse passende Lacksystem wurden grundsätzliche Anforderungen an den Lithographieprozess in Bezug auf Auflösung und notwendige Ausrichtungsgenauigkeit gestellt. Während die Wahl einer hohen Beschleunigungsspannung generell in einer höheren Auflösung resultiert, ist die Ausrichtbarkeit bei Beschleunigungsspannungen von über 20 kV aufgrund der Interaktion zwischen Elektronenstrahl und Probenvolumen deutlich reduziert. Daher wurde dieser Wert für alle EBL Prozesse dieser Arbeit verwendet. Die zu belichtende Fläche bestimmte dabei dann in Kombination mit dem gewählten Lack und der Belichtungsstromstärke die reine Verweildauer des Elektronenstrahls auf den zu belichtenden Lackflächen, was einen großen Einfluss auf die Prozessdauer hat. Ein Kompromiss in Form von höherer Stromstärke und damit schnellerer Bewegung des Elektronenstrahls auf der Probe kann dabei zu Fehlern in der Belichtung führen, die bei feineren Strukturen Bauteile unbrauchbar machen. Anforderungen an die Auflösung und Belichtungsgenauigkeit gaben die notwendigen Einstellungen für die Schrittgröße und die *Proximity-Effect*-Korrektur (PEC, Proximity Effect Correction) vor. Letztere resultierte mit steigender Genauigkeit in einem überproportionalen Anstieg der Prozessdauer durch stark ansteigende Einschwingzeiten. Dieses Phänomen ist nicht intrinsisch für die EBL, sondern ein limitierender Faktor der verwendeten Anlage. Aus diesem Grund waren Kompromisse bei der PEC ein wichtiger Optimierungsbereich. Die PEC wird in der Software BEAMER (GenISys GmbH) auf Basis von dem gewählten Probendesign und der im Softwarepaket Durchdringung und Energieverlust von Positronen und Elektronen (PENELOPE, Penetration and ENERgy LOss of Positrons and Electrons) berechneten Punktspreizfunktion (PSF) erzeugt. Da sowohl der Elektronenstrahl zeitlich gewisse Fluktuationen im Strahlstrom besitzt, als auch die Lackschicht in der Dicke, war es nicht notwendig, die PEC mit höchstmöglicher Genauigkeit zu berechnen. Eine Limitierung auf 64 Dosisklassen, eine minimalen Frakturgröße von 4 nm und eine Genauigkeit von 2 % reichte für alle in dieser Arbeit hergestellten Strukturen aus. Selbst mit diesen Werten wurde eine vergleichsweise einfache Struktur wie sie in Abb. 2.10 b dargestellt ist, in mehr als 4000 Einzelobjekte zerteilt. Diese starke Fraktionierung bremste den Belichtungsprozess extrem ein, da der Mustergenerator, der

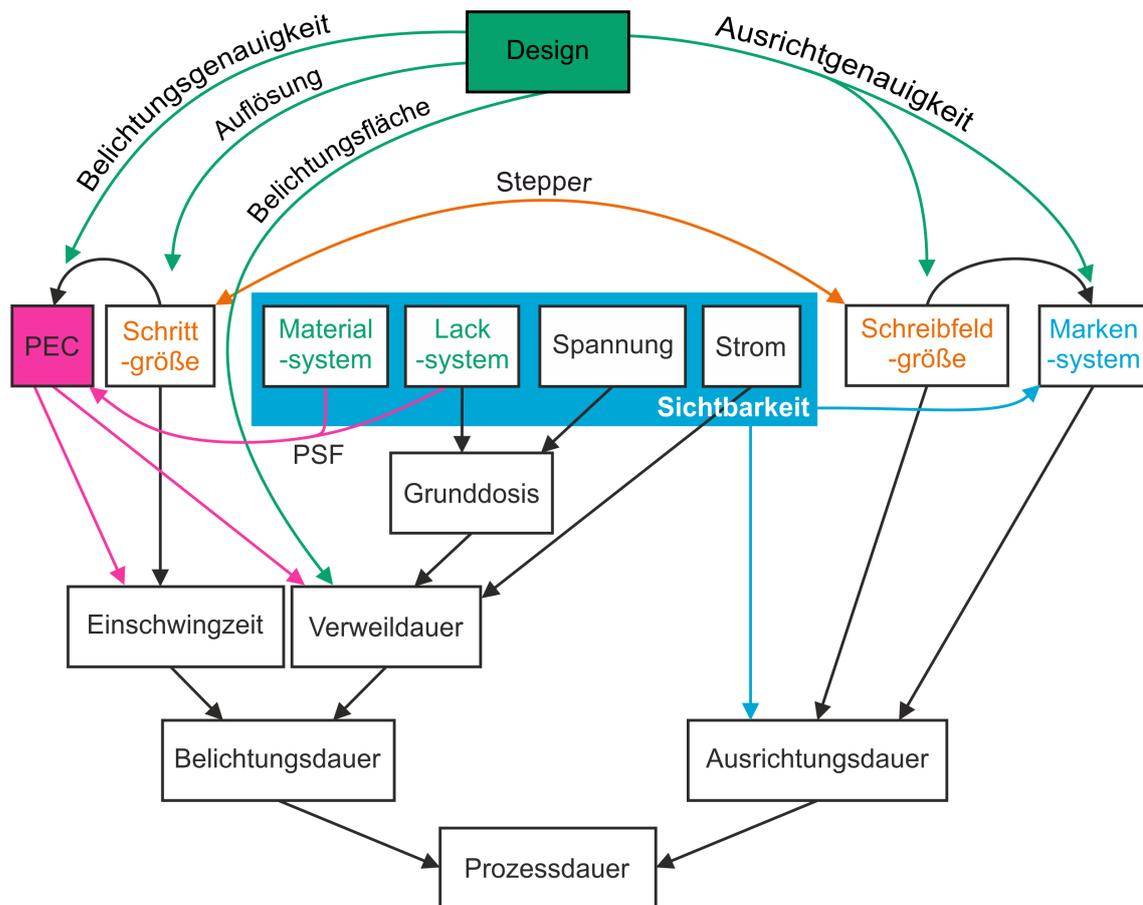


Abbildung 3.13: Darstellung der Zusammenhänge in der Elektronenstrahlolithographie, welche einen Einfluss auf die finale Prozessdauer besitzen. Mit dem Design (grün) müssen gewisse Grundeigenschaften und Anforderungen festgelegt werden. Durch gewähltes Material- und Lacksystem sowie die Spannung und Stromstärke wird die Sichtbarkeit (blau) für die Ausrichtung beeinflusst. Ist der resultierende Materialkontrast nicht hoch genug, muss zur besseren Ausrichtbarkeit ein separates Markensystem, etwa eine Metallschicht, aufgebracht werden. Durch die Auswahl der Schreiblefeldgröße wird zudem die minimale Schrittgröße und umgekehrt vorgegeben, da der 16 bit Stepper nur eine endliche Anzahl an Ablenkungsintervallen (65536) ansteuern kann. Die PEC (pink) hingegen wird aus dem Design und der PSF erzeugt und einen hat starken Einfluss auf insbesondere die Einschwingzeit, aber auch auf die Verweildauer. Diese bilden wiederum die Belichtungsdauer. Die gesamte Prozessdauer setzt sich dann aus der Ausrichtungsdauer und der Belichtungsdauer zusammen.

den Pfad und die Verweildauer des Elektronenstrahls steuert, maximal 10000 Objekte zwischenspeichern kann und so bei einer großen Anzahl von Belichtungsobjekten im Belichtungsdesign der erzeugten Probe die Prozessdauer signifikant verlangsamt. Bei stark fraktionierten Objekten entstanden neben der extrem hohen Prozessdauer auch Artefakte in der Belichtung, die zu schlechten Prozessergebnissen führten. Ein Beispiel für die PEC einer komplexen Belichtungsstruktur aus einem Nebenprojekt dieser Dissertation ist in Abb. 3.14 zu sehen. Dort ist in Abb. 3.14a,b ein Beispiel für die gute Balance zwischen Fraktionierung aufgrund der Belichtungskorrektur, aber in Abb. 3.14c,d) auch ein Beispiel für durch die Zerstückelung entstehende

Probleme in Form von Lackrückständen in empfindlichen Probenbereichen zu sehen. Ziel des gezeigten Prozesses war die Erzeugung einer plasmonischen Struktur auf einer thermoelektrischen Dünnschicht auf einem isolierenden Substrat. Das in dieser Optimierung gewonnene Wissen konnte direkt zur Anpassung der hochempfindlichen Belichtung der Nanostrukturen eingesetzt werden.

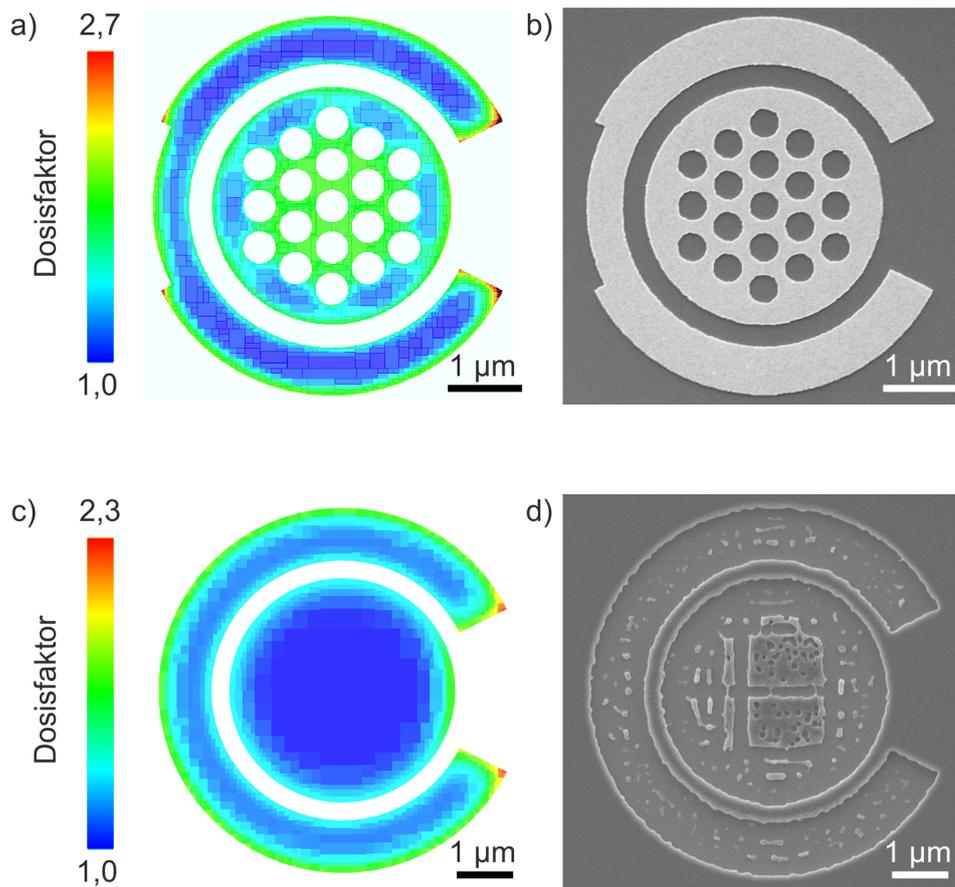


Abbildung 3.14: Darstellung der Resultate von PEC (a,c) sowie REM Aufnahmen der resultierenden Strukturen (b,d). In Beispiel a,b) resultiert die Frakturierung in einer ordnungsgemäß korrigierten Belichtung und damit gutem Liftoff Ergebnis am Ende der Prozessierung. In Beispiel c,d) sind dagegen Belichtungsprobleme aufgrund der limitierten Leistung der e-LiNE entstanden. Daher ist der Lithographielack nach dieser Belichtung “verbrannt“ und kann nicht mehr durch herkömmliche Lösemittel entfernt werden. Eine Fortführung der Prozessierung wie in Beispiel (a,c) würde daher keinen Sinn machen.

Vor jeder Belichtung war eine mehrstufige Ausrichtung und Kalibrierung des Systems notwendig. Dazu musste zuerst die Stromstärke des Elektronenstrahles gemessen werden, um die gewünschte Belichtungs-dosis einhalten zu können. Nach der Fokussierung des Elektronenstrahls auf der Lackoberfläche musste die Probe bzw. die relevanten Probenstrukturen zum Proben-tisch ausgerichtet werden. Die Bewegung des Elektronenstrahls erfolgt innerhalb eines eingestellten Probenfeldes durch den Stepper. Dieser bietet eine Auflösung von 16 bit, was bei einem Schreibfeld mit einer Abmessung von $100\mu\text{m}$ in einer Schrittgröße von ca.

1,6 nm resultiert. Eine weitere Bewegung des Elektronenstrahls erfordert die Bewegung des Probentischs relativ zum Elektronenstrahl. Um diese Bewegung zu kalibrieren, kann entweder eine automatisch Schreibfeldausrichtung vor Beginn der Belichtung erfolgen oder aber eine zeitintensivere manuelle Schreibfeldausrichtung in einzelnen kritischen Schreibfeldern. Durch eine entsprechende Gestaltung des Probendesigns konnte in den hergestellten Nanostrukturen auf eine automatische Ausrichtung der Schreibfelder zurückgegriffen werden. Alternativ kann auch die Erzeugung einer großen Zahl leicht gegeneinander versetzter Strukturen genutzt werden, sodass leichte Verschiebungen der Belichtungsschritte gegeneinander dennoch in funktionsfähigen Strukturen resultieren. Diese Methode wurde von Carsten Woltmann (Doktorand, MPI Stuttgart) genutzt, um die großskalige Herstellung elektronischer Bauteile auf Basis von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen zu demonstrieren [178, 179]. Die Sichtbarkeit des Markensystems auf dem genutzten Materialsystem und gewählten Lacksystem ist hierbei entscheidend für die Qualität der Ausrichtung und damit des gesamten Belichtungsprozesses. In den hergestellten Nanostrukturen war es daher insgesamt effizienter, in einem gesonderten EBL-Schritt ein metallisches Markensystem zu erzeugen, das zuverlässige Ausrichtung garantiert, als mit oxidischen Marken als Teil der Hartmaske zu arbeiten, die speziell bei dünnen Hartmasken problematisch zu erkennen waren.

Wie auch in der optischen Lithographie stand ein breites Spektrum an Lacksystemen mit eigenen Anwendungsfeldern zur Verfügung. So wurden in dieser Arbeit die Positivlacke CSAR und PMMA für die Definition von metallischen Ausrichtungsmarken und großflächigen Kontaktfingern genutzt, sowie der Negativlack HSQ zur Definition kleinster Nanostrukturen. Diese Lacksysteme unterscheiden sich neben ihrer Funktionsweise auch stark in der zu verwendenden Lackdicke, der Belichtungs-dosis und der erreichbaren Auflösung. Außerdem ist durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften die Prozessierbarkeit grundlegend unterschiedlich und muss in der Prozesskette entsprechend berücksichtigt werden.

Markenerzeugung mit PMMA Doppellagen

Um eine gute Ausrichtung der verschiedenen Lithographieschritte aufeinander zu gewährleisten, wurde auf den Proben ein metallisches Markensystem erzeugt. Ein oxidisches Markensystem bot in der EBL keinen ausreichenden Kontrast. Da die Auflösung der optischen Lithographie für dieses Markensystem nicht gut genug war, wurde EBL auf Basis einer PMMA Doppellage genutzt. Dieses Lacksystem bot einen guten Kompromiss aus Belichtungs-dosis und Auflösung bei gleichzeitig ausreichend hoher Prozessstabilität. Hierzu wurde zuerst eine dicke Schicht niedermolekularen PMMA (200K, 3,5 %) aufgeschleudert und gebacken, bevor eine dünne Schicht hochmolekularen PMMA (950K, 1,5 %) mit identischen Parametern aufgeschleudert und ausgebacken wurde (siehe Rezept A.5). Um elektrostatische Aufladungen zu vermeiden, wurde zum Schluss eine dünne Schicht des leitfähigen Polymers Spacer 300Z aufgeschleudert. In dieser Kombination konnte durch eine dünne Schicht hochmolekularen PMMA, der eine hohe Belichtungs-dosis benötigte, eine gute Auflösung erzielt werden und gleichzeitig durch eine dicke Lackschicht niedermolekularen PMMA, der eine niedrigere Belichtungs-dosis benötigte, ein deutlicher Unterschnitt im Lackprofil erzeugt werden, um den Liftoff zu erleichtern. Nach der Entwicklung in Methylisobutylketon (MIBK) wurde ein kurzer Reinigungsschritt in

Sauerstoffplasma durchgeführt, um verbliebene Lackreste aus den entwickelten Strukturen zu entfernen. Ein zu langer Ätzprozess rundet dabei die Lackkanten und damit den erzeugten Unterschritt ab, sodass der Liftoff beeinträchtigt werden kann.

Längere Trockenätzprozesse, im Speziellen Ar-Ätzen, führten schnell zur Degradierung der PMMA-Lackschichten, wodurch ein rückstandsfreier Liftoff nicht mehr möglich war. Die Metallisierung erfolgte in einem thermischen Verdampfer (siehe Rezept A.10). Hier wurden zunächst 5 nm Titan als Haftvermittler aufgedampft. Darauf folgten zwei Aufdampfschritte von jeweils 25 nm einer Gold-Palladium-Legierung (60 % Au). Die Aufdampfrate wurde dabei auf 2 \AA/s begrenzt und der Aufdampfprozess in zwei Teilschritte unterteilt, um ein Verbrennen des Lithographielacks zu vermeiden. Der Liftoff konnte dann nach Einweichen in NEP bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Ultraschallbad mit niedriger Leistung problemlos erfolgen. Ein Beispiel für durch diesen Prozess erzeugte Marken ist in Abb. 3.15 dargestellt.

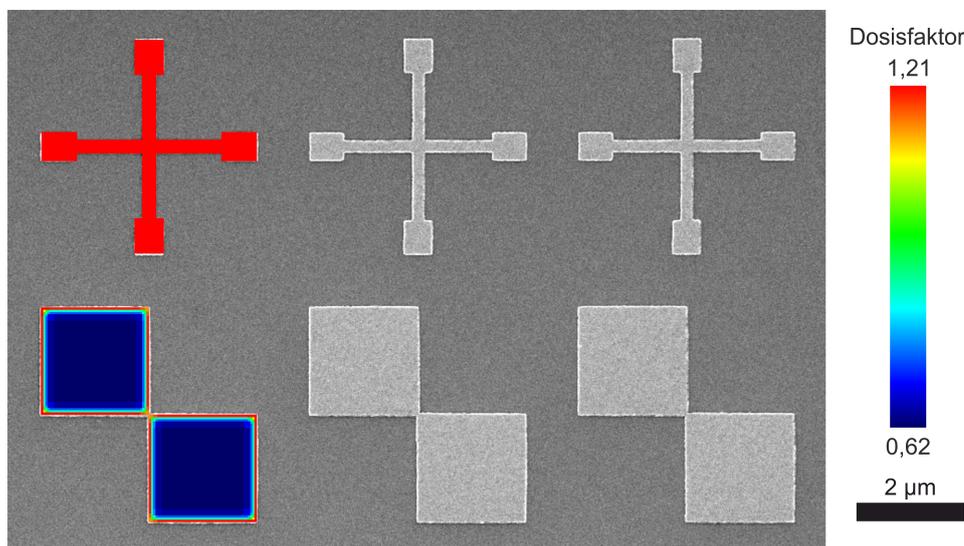


Abbildung 3.15: Marken aus Au/Pd-Legierung auf einem SrTiO_3 -Substrat. Die Kreuzmarken mit einer Linienbreite von 200 nm können zur Ausrichtung der EBL verwendet werden, während die $2 \mu\text{m}$ Quadratmarken zur Ausrichtung der optischen Lithographie genutzt werden können. Im linken Bereich ist das EBL Design nach PEC über einen Markersatz gelegt worden um die notwendige lokale Dosisanpassung in den Quadratmarken zu verdeutlichen. Aufgrund der isolierten und vergleichsweise dünnen Struktur der Kreuzmarken ist für diese jedoch keine PEC notwendig.

Nanostrukturen mit HSQ/PMMA

Die Erzeugung der kleinsten Nanostrukturen in dieser Arbeit nutzte Wachstumsmasken. In diesem Prozess war also nach der Belichtung nur ein geringer Teil der Probenoberfläche von Lack bedeckt, weshalb sich die Verwendung eines Negativlackes anbot. Als Benchmark-Prozess für die Leistungsfähigkeit der EBL wurde von Markus Rommel (Doktorand, MPI Stuttgart) ein Prozess entwickelt, der eine Kombination aus HSQ zur Strukturierung auf PMMA als Liftoff-Material nutzt. Hierbei wurde PMMA als Opferschicht für den Liftoff eingesetzt, da HSQ selbst nach der Belichtung ein amorphes Siliziumoxid bildet, welches nur mit Flusssäure entfernbar

wäre. Da dieser Ätzprozess auch das SrTiO_3 Substrat angreifen würde, ist der alleinige Einsatz von HSQ nicht möglich. Dieser Prozess wurde zum ersten Mal von Takayuki Harada (PostDoc, MPI Stuttgart) genutzt um Nanostrukturen in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen zu erzeugen. Durch die Verwendung von PEC wurde dieser Prozess als Teil dieser Arbeit weiter verbessert. Im Gegensatz zu dem zuvor vorgestellten EBL Prozessen, bedurfte dieser Prozess allerdings mehrerer Optimierungs-Iterationen, um die erwünschten Ergebnisse zu erzielen. Nach Modifikation der Belackungsprozesse, Design-Anpassungen, PEC-Variationen und Dosistests ergab sich eine reproduzierbare Prozesskette, die die Erzeugung von Nanostrukturen variabler Geometrie auf isolierenden Substraten mit der gewünschten Auflösung ermöglichte. Hierzu war es notwendig, die aktive Probenfläche auf die inneren 7 mm einzugrenzen, da in den äußeren Bereichen der Belackungsprozess speziell von Spacer auf HSQ nicht stabil genug war. Die Belichtung erfolgte mit einer Grunddosis von $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, wobei durch die PEC effektiv ein Dosisbereich zwischen $174\text{--}570 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ genutzt wurde, was in Abb. 3.17 zusammen mit der resultierenden Nanostruktur dargestellt ist. Die PEC zerteilte dabei die Nanostrukturen speziell in den Kontaktarmen so stark, dass im Randbereich lokal zuvor beschriebene und in Abb. 3.14 d dargestellte Belichtungsprobleme auftraten. Da die Ringstrukturen selbst davon nicht betroffen waren, wurde an diesem Aspekt keine weitere Optimierung durchgeführt.

Um die Fokussierung des Elektronenstrahls zu verbessern, wurde die initiale Justierung nicht nur an markanten Punkten auf der Probenoberfläche durchgeführt, sondern iterativ durch die Erzeugung eines Brennpunktes auf dem Lack selbst. Da die HSQ-Lackschicht zudem einen starken Alterungseffekt aufwies, wurde stets darauf geachtet, den Lithographieprozess ohne Unterbrechung oder unnötige Warteschritte mit der Entwicklung in MF322 abzuschließen (siehe Rezept A.7). Hierbei war die Entwicklungszeit selbst unkritisch, wobei eine Nachentwicklung nicht möglich war. Im Falle fehlgeschlagener Belichtung, die nur schwer in optischen Mikroskopen erkennbar war, musste der gesamte Lackstapel durch ein geeignetes Lösemittel entfernt und der Prozess wiederholt werden. Im Anschluss an eine erfolgreiche Entwicklung wurden die Strukturen vom HSQ durch ein gerichtetes Sauerstoffplasma in die PMMA-Schicht transferiert. Die korrekte Ätzdauer konnte dabei durch einen Kontrollkratzer in der PMMA-Schicht vor dem Ätzprozess verifiziert werden. Dies war notwendig, da ein zu kurzer Ätzprozess in PMMA-Lackresten auf der Probenoberfläche resultierte, während ein zu langer Ätzprozess in Liftoff Problemen nach der Hartmaskenerzeugung resultierte. Im Anschluss konnte die Hartmaskenerzeugung erfolgen, die im Detail in Abschnitt 3.4 erläutert wird. Die Hartmaskenerzeugung musste mit dem Aspekt möglichst geringer Hitzeintragung in die filigranen Lackstrukturen stattfinden, um eine thermische Verformung oder chemische Beschädigung der PMMA-Schicht zu verhindern. Eine solche Beschädigung resultierte in vielen Proben in deutlichen Liftoff Problemen. Ein erfolgreicher Liftoff setzte ein Einweichen der Probe in NEP bei 70°C für mehrere Stunden voraus. Darauf folgte - insofern verfügbar - ein langer Megaschall-Prozess mit hoher Leistung. Aufgrund von Maschinendefekten ohne verfügbare Ersatzteile musste hierbei für viele Proben auf einen Ultraschall-Prozess zurückgegriffen werden, der allerdings häufiger in verbliebenen Partikeln in den Nanostrukturen resultierte, wie in Abb. 3.23 zu sehen ist. Diese Partikel schienen einen oxidischen Ursprung zu haben, da sie nach einem ersten Eintrocknen weder durch einen erneuten Liftoff in NEP, noch durch einen Reinigungsschritt in Sauerstoffplasma

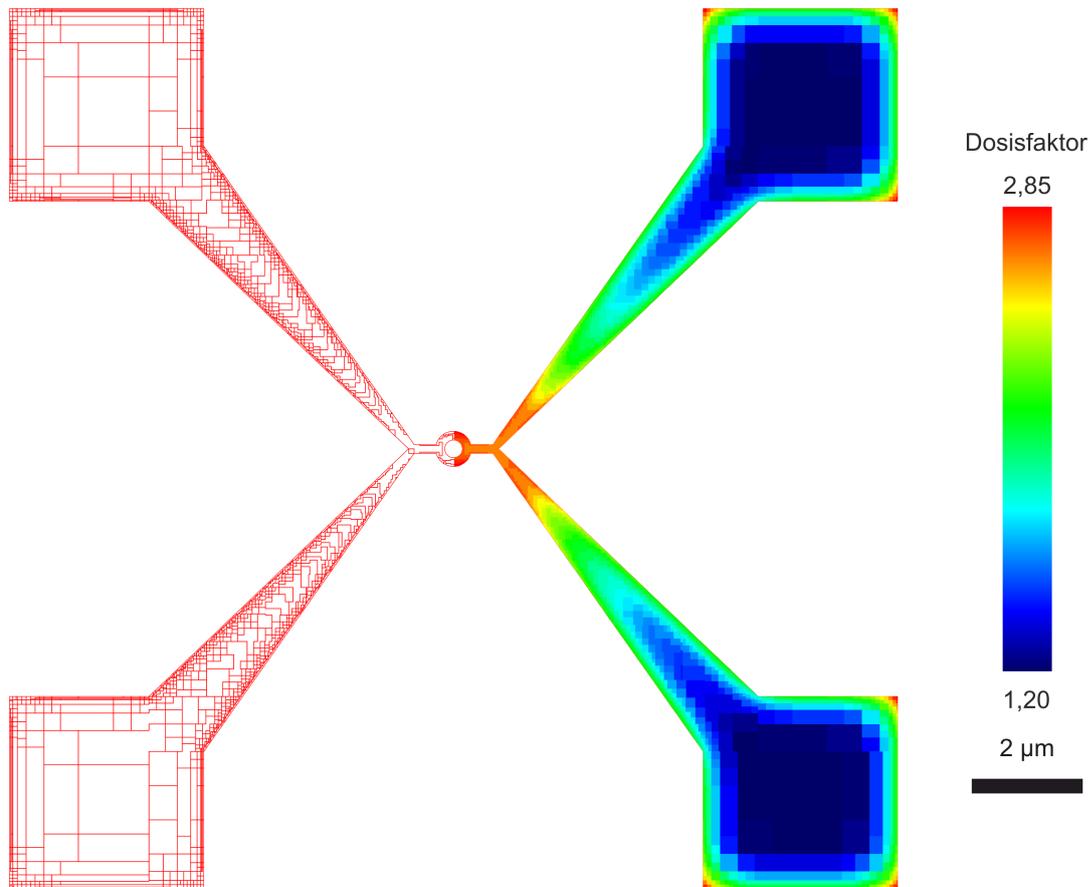


Abbildung 3.16: Fraktionierung einer Ringstruktur mit Kontakten nach PEC (links), sowie die entsprechende Dosisverteilung (rechts).

entfernt werden konnten. Betroffene Nanostrukturen waren somit unbrauchbar. Verbliebene PMMA-Lackreste in den kritischen Bereichen der Nanostruktur konnten im Anschluss an den Liftoff durch einen kurzen Reinigungsschritt in Sauerstoffplasma entfernt werden. Eine resultierende Nanostruktur ist zusammen mit ihrem dosiskorrigierten Belichtungsdesign in Abb. 3.17 dargestellt.

Elektrische Kontaktierung mit CSAR

Die elektrische Kontaktierung der Nanostrukturen konnte, wie bereits in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, durch optische Lithographie erfolgen. Um eine bessere Auflösung und genauere Ausrichtung zu erhalten, konnte dieser Schritt aber auch mit EBL durchgeführt werden, insofern auf den Proben ein passendes metallisches Markensystem vorhanden war. Da die belichtete Gesamtfläche in diesem Prozess sehr hoch war, musste ein Lack genutzt werden, dessen Belichtungs-dosis deutlich unter dem Standardlack PMMA lag und der gleichzeitig stabil genug war, um den Kontaktierungsprozess auf Basis von Ar-Ätzen und Elektronenstrahlverdampfen zu überstehen. Diese Anforderungen können von CSAR (AR-P 6200) abgedeckt werden, der

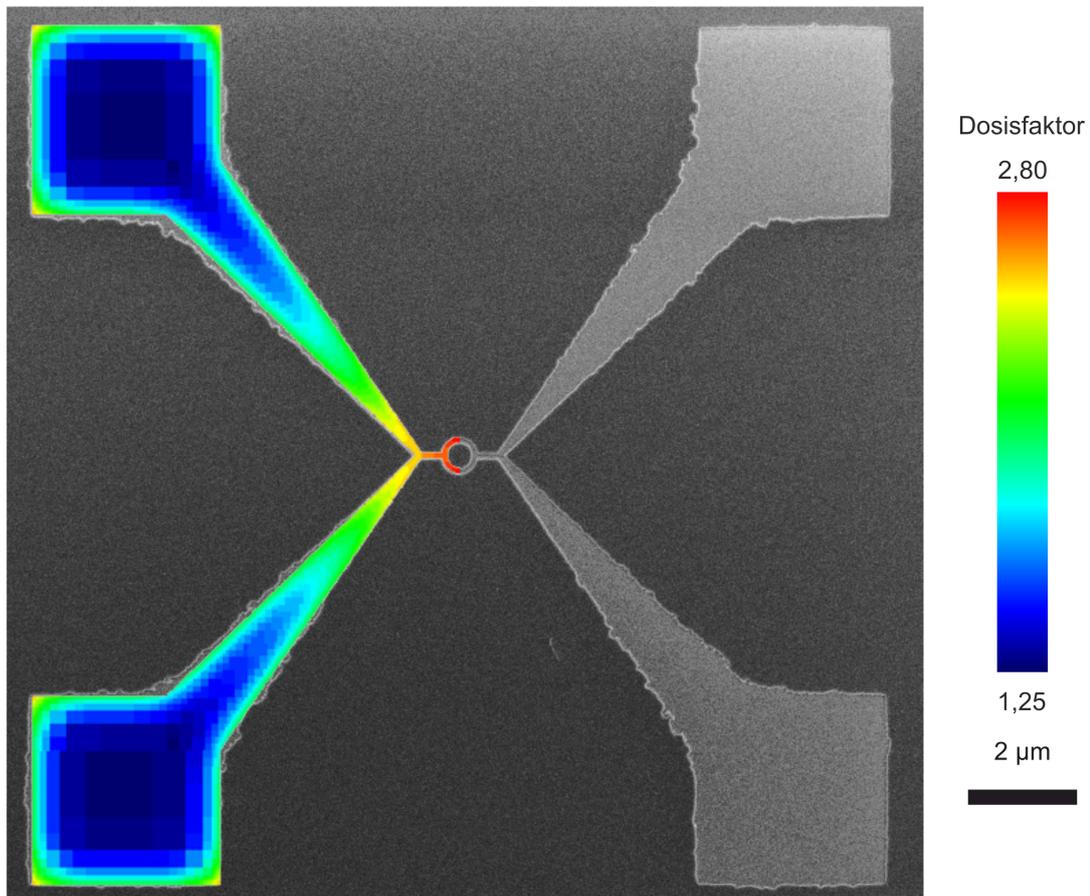


Abbildung 3.17: Dosiskorrigiertes Belichtungsdesign für eine Ringstruktur (links) und das resultierende Liftoff Ergebnis (rechts).

speziell im Hinblick auf ausreichende Trockenätzstabilität entwickelt wurde [180]. Da für die Belichtung Rundungseffekte aufgrund lokaler Dosischwankungen nicht zu kritisch waren, wurde bewusst keine PEC für diesen Prozess durchgeführt, um die Prozesszeit so kurz wie möglich zu halten. Die Belichtung selbst wurde aber zwischen den kleinen Kontaktfingern im unmittelbaren Umfeld der Nanostrukturen und der großen Kontaktarmer und Bondpads unterteilt. Die erste Belichtung erfolgte mit einer kleinen Blende und niedrigem Belichtungsstrom, um eine niedrige Schreibgeschwindigkeit von (4 mm/s) bei einer Schrittgröße von 10 nm pro Belichtungspunkt mit hoher Genauigkeit zu nutzen. Die zweite Belichtung erfolgte mit einer großen Blende und damit hohem Belichtungsstrom, um die großen Kontaktflächen in einer akzeptablen Zeitspanne von 90 min zu belichten. Die in diesem Schritt erreichte Schreibgeschwindigkeit von 13 mm/s bei einer Schrittgröße von 80 nm pro Belichtungspunkt erzeugte dabei zwar bereits gewisse Belichtungsdefekte, die allerdings keinen signifikanten Einfluss auf die großen Kontakte hatten. Im Anschluss an die Belichtung wurde die Probe in AR 600-546 entwickelt und zur weiteren Prozessierung in das Epitaxiesystem in 4C11 eingeschleust. Der dort durchgeführte Kontaktierungsprozess ist im Detail in Abschnitt 3.5 erläutert. Der Liftoff erfolgte nach dem Ausschleusen aus dem Epitaxiesystem in Dioxolan bei 65 °C. Nach einer

Einweichzeit von 30 min konnten die Materialreste mit niedriger Ultraschallleistung problemlos entfernt werden. Der direkte Vergleich zwischen Strukturen, die auf Basis von EBL kontaktiert wurden mit Proben, die mit optischer Lithographie kontaktiert wurden, ist in Abb. 3.18 dargestellt. Dort ist sehr gut erkennbar, dass die mittels EBL erzeugten Kontakte deutlich näher an die eigentlichen Nanostrukturen herangeführt werden und somit mögliche Störeffekte in den Kontaktarmen des 2DEL ausgeglichen werden konnten.

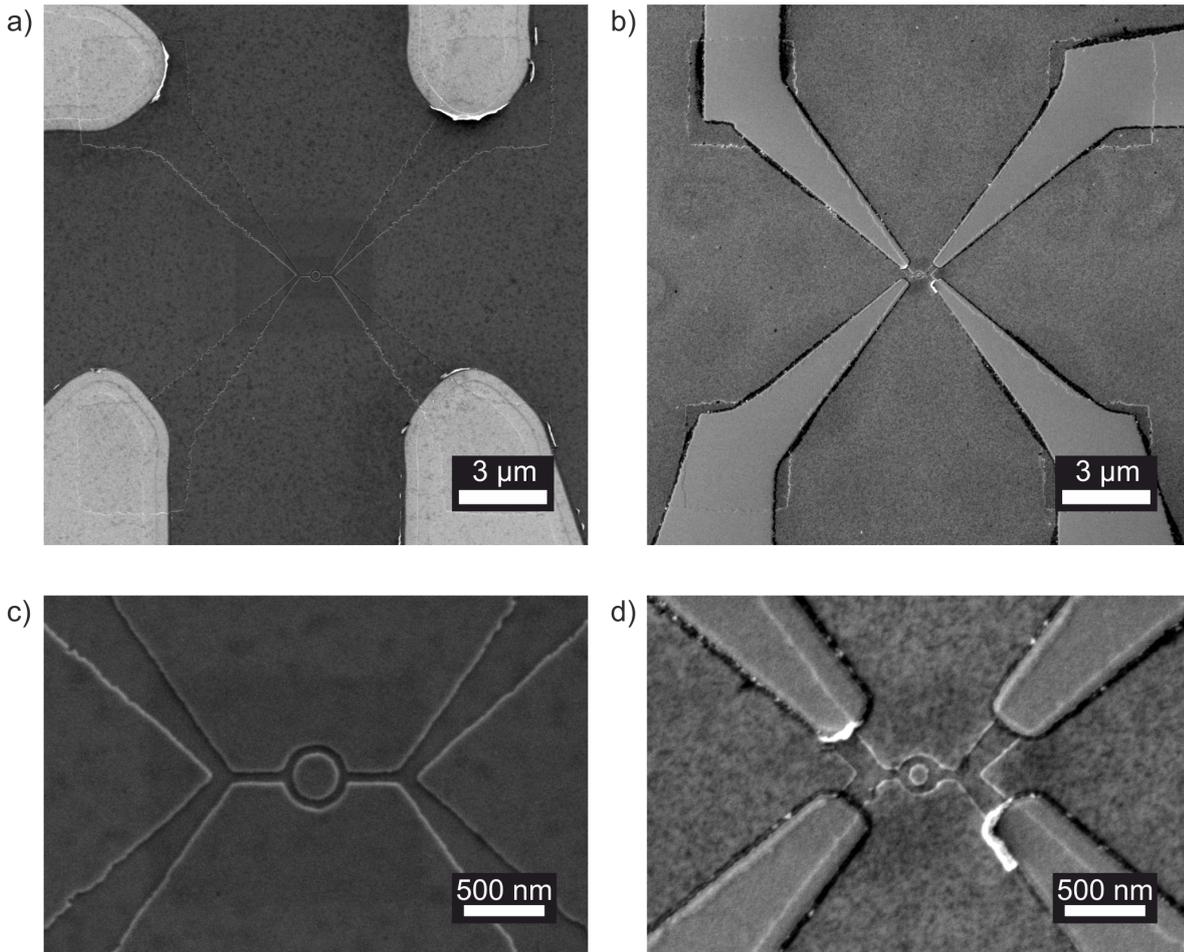


Abbildung 3.18: REM Aufnahmen von Proben nach Abschluss des Kontaktierungsprozesses a,c) auf Basis optischer Lithographie und b,d) auf Basis von Elektronenstrahlolithographie in gleichem Maßstab an Ringen unterschiedlicher Größe. In vergleichbaren Nahaufnahmen (c,d) wird der große Vorteil der EBL Kontaktierung deutlich, durch die elektrische Kontakte in der unmittelbaren Umgebung der Nanostrukturen erzeugt werden können. Diese Aufnahmen sind nach Abschluss der elektrischen Messungen aufgenommen worden.

3.4 Hartmaskenprozesse

Da die verwendeten Lithographielacke keine ausreichende Beständigkeit gegenüber den hohen Belastungen im PLD-Wachstum oder bei Ätzprozessen aufwiesen, wurden in entsprechenden Prozessen amorphe oxidische Dünnschichten als Hartmasken eingesetzt. Diese können vergleichsweise schnell in einer PLD-Kammer abgeschieden werden, da keine zeitintensiven Heiz- oder Temperschritte notwendig sind. Die Prozesszeit wird also primär durch die Wachstumsrate bestimmt. Diese ist durch Laserfluenz, Ablationsfrequenz und den Kammerdruck gegeben. Da eine zu hohe thermische Belastung die verwendeten Lithographielacke degradieren lässt, muss die Ablationsfrequenz ausreichend niedrig sein. In dieser Arbeit wurde zur Abscheidung auf Lackmasken daher eine maximale Ablationsfrequenz von 2 Hz verwendet. Gleichzeitig durfte der Kammerdruck während der Deposition nicht größer als $1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ sein, um die Anisotropie der Deposition nicht zu stark zu beeinflussen. Eine isotrope Deposition, wie beispielsweise in ALD, erschwert den Liftoffprozess enorm, da die Lösemittel keinen guten Zugang zur Lack-schicht haben. Die Laserfluenz als verbleibender Parameter musste hoch genug sein, um die Ablationsschwelle des verwendeten Materials stabil zu überschreiten, ohne durch die direkte Interaktion zwischen Plasmakäule und Probe den Lithographielack durch thermischen Einfluss zu verformen oder gar zu verbrennen. In Tabelle 3.3) sind die Wachstumsparameter aller mittels PLD hergestellter Hartmasken aufgeführt. Diese resultierten in den aufgeführten Materialien in einer glatten und geschlossenen Probenoberfläche.

Material	p (mbar)	$fl.$ (J/cm^2)	f (Hz)	r (Pulse/nm)
SrTiO ₃	$1 \cdot 10^{-4}$	1,5	2	24
LaAlO ₃	$1 \cdot 10^{-4}$	1,5	2	32
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	$1 \cdot 10^{-4}$	2,5	2	15
SrCuO ₂	$1 \cdot 10^{-4}$	1,8	2	10
Al ₂ O ₃	$8 \cdot 10^{-5}$	1,5	2	53
MgO	$1 \cdot 10^{-4}$	3,5	1	53

Tabelle 3.3: Wachstumsparameter für die Deposition amorpher oxidischer Hartmasken. Hierbei bezeichnet p den Kammerdruck, fl die Laserfluenz, f die Ablationsfrequenz und r die Wachstumsrate.

Die Definition von leitfähigen Bereichen in LaAlO₃/SrTiO₃-Heterostrukturen ist an die Deposition von mindestens 4 Einheitszellen epitaktischen LaAlO₃ auf TiO₂-terminiertem SrTiO₃ gebunden. Wird dieser Schichtstapel durch einen Liftoff-Prozess lokal entfernt, verbleiben nur die gewünschten leitfähigen Bereiche. Dies wurde durch die Verwendung von Al/ α -Al₂O₃ (als Zweischichtsystem) sowie Chrom (als rein metallische Hartmaske) getestet. Der Liftoff-Prozess scheiterte bei diesen Versuchen allerdings an der fortgeschrittenen Oxidation der Hartmaske während des Depositionsprozesses. Alternativ kann die Unterdrückung der Leitfähigkeit durch die gezielte Deposition amorpher LaAlO₃ oder SrTiO₃ Schichten oder allgemein isolierender Materialien aus anderen atomaren Spezies unterbunden werden. In diesem Fall wird lokal die Erzeugung der notwendigen Schichtfolge verhindert. Diese Materialien können also nach dem epitaktischen Wachstum auf der Probe verbleiben, ohne eine globale Leitfähigkeit in der

Probe zu erzeugen. Zu Beginn dieses Projektes wurde als Hartmaske in der Strukturierung von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen meist eine amorphe LaAlO_3 oder SrTiO_3 Schicht mit einer Dicke von mindestens 25 nm verwendet. Diese war zum einen dick genug, um in optischer Lithographie zur Probenausrichtung genutzt zu werden und gleichzeitig auch bei jeglichen Prozessparametern stabil genug, um lokal die Leitfähigkeit zu unterdrücken. Ein signifikanter Unterschied im Verhalten beider Materialien für diesen Einsatzzweck konnte dabei nicht festgestellt werden, sodass primär LaAlO_3 genutzt wurde. Ein Beispiel für eine solche Maske nach dem Liftoff ist in Abb. 3.19 zu sehen. Im Zentrum sind die sehr gute Definition des Aharonov-Bohm Rings sowie der Zuleitungen zu erkennen, die jeweils in zwei Kontaktarme aufgeteilt sind. Während diese Kontaktarme im direkten Umfeld der Ringstruktur sehr gut abgebildet werden, sind im weiter entfernten Bereich deutliche Ausbrüche im Rand erkennbar, die auf Belichtungsprobleme durch die PEC zurückzuführen sind. Da diese aber nicht in verbliebenen Partikeln in den Kontaktarmen oder der Ringstruktur resultieren, stellen diese Makel kein Problem dar.

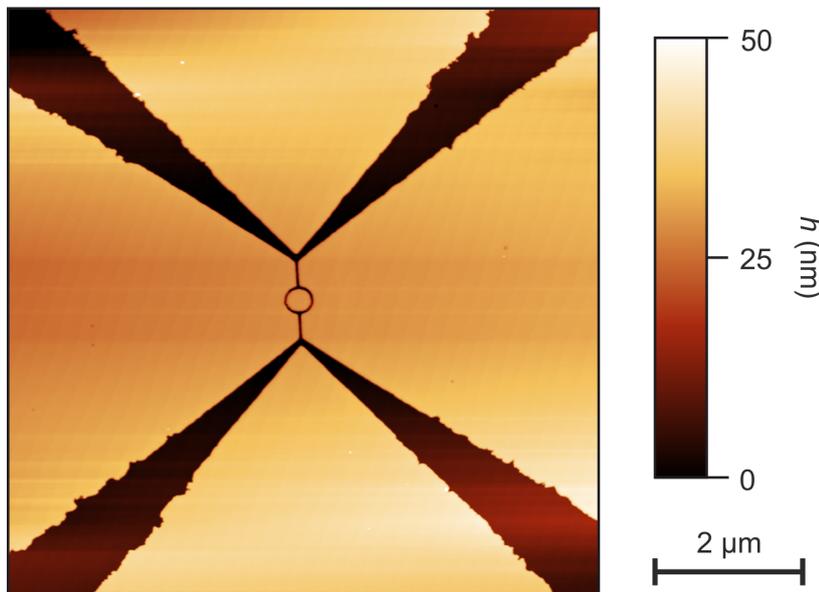


Abbildung 3.19: AFM Aufnahmen an Probe ABR014, bei der eine 30 nm dicken Wachstumsmaske aus SrTiO_3 nach dem Liftoffprozess zu sehen ist. Die dann immer noch erkennbaren Terrassenstufen der Probenoberfläche belegen dabei das wohldefinierte PLD-Wachstum. Die sehr gut definierte Ringstruktur mit den Zuleitungen weisen den erfolgreichen Liftoff auch in kritischen Probenbereichen nach.

Mit schrumpfenden Strukturen auf der Probe war diese Maskendicke allerdings nicht mehr nutzbar, da der Liftoff aufgrund des ungünstigen Aspektverhältnisses zwischen Lackdicke, Strukturbreite und Maskendicke nicht rückstandslos funktionierte. Damit war die Erfolgsquote sehr gering. Aufnahmen der kritischen Bereiche innerhalb der Strukturen mit Hilfe eines AFMS waren außerdem nur schwer möglich, da die geneigte Kante der Messspitze mehr Kontakt mit dem Randbereich der Maske als mit dem Boden der erzeugten Strukturen hatte. Im ersten Schritt wurde also die Maskendicke schrittweise reduziert. Bis zu einer Dicke von 15 nm konnten beide Materialien noch als Referenz zur Ausrichtung für die optische Lithographie genutzt werden. Die Dicke konnte weiter bis auf 5 nm reduziert werden, ohne eine globale Leitfähigkeit bzw.

einen signifikanten Leckstrom zwischen Probenstrukturen in näherer Umgebung zueinander zu erzeugen. In diesem Fall war allerdings die Verwendung eines zusätzlichen Markensystems zur Ausrichtung in den Lithographieprozessen notwendig. Eine weitere Reduktion der Maskendicke produzierte materialunabhängig so starke Leckströme, dass keine aussagekräftigen Messungen mehr möglich waren. Neben der Reduktion in Maskendicke an SrTiO₃ und LaAlO₃, wurden auch weitere Maskenmaterialien getestet. Da in verschiedenen Studien gezeigt worden ist, dass eine Deckschicht aus SrCuO₂ die Leitfähigkeit in (nano-)strukturierten Proben erhalten kann, die ohne Deckschicht isolierend waren [177, 181], wurde auch dieses Material in Form einer 25 nm dicken amorphen Maske getestet. Ebenso wurde YBCO auf Testproben abgeschieden, um die thermische Stabilität dieser Hartmaske zu überprüfen. Die während des epitaktischen Wachstums von LaAlO₃ vorliegenden Temperaturen haben diese Schichten allerdings nicht überstanden. Eine Zusammenfassung der getesteten Hartmaskenmaterialien und -dicken ist in Tabelle 3.4 gegeben.

Maskenmaterial	Dicke (nm)	global isolierend	lokal isolierend	prozesstabil ¹
LAO	5-30	✓	✓	✓
	2	✗	✗	nicht überprüft
STO	5-30	✓	✓	✓
SCO	25	✗	✗	✗
YBCO	25	✗	✗	✗
MgO	5	✓	✓	✓
	≤ 1,26	✓	✓	✗

Tabelle 3.4: In diesem Projekt getestete Hartmasken. Lokal und global isolierend bezieht sich hierbei auf die elektrische Leitfähigkeit gemessen zwischen Nanostrukturen im selben Probenfeld (lokal) und zwischen verschiedenen Probenfeldern auf der Probe (global).

¹ Prozesstabil im Bezug auf einen Standardprozess, in dem bei $T = 800\text{ °C}$ und $p = 8 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ 10 Einheitszellen LaAlO₃ abgeschieden werden und die Probe danach für 2 Stunden dem Standard Temperprozess unterzogen wird.

3.4.1 Kristalline MgO Hartmaske

Eine Sonderrolle bei den Hartmasken nahm MgO ein. Dieses einfach kubische Oxid besitzt eine sehr hohe Schmelztemperatur und wird in Hochtemperaturanwendungen als Isolator eingesetzt. Nachdem, wie in Kapitel 4 genauer erläutert wird, Defekte in der amorphen Schicht für isolierendes Verhalten filigraner Strukturen verantwortlich sein könnte, kam die Idee auf, eine extrem dünne und soweit möglich epitaktisch gewachsene Hartmaske zu nutzen. Insofern diese aus einem anderen Material als die LaAlO₃/SrTiO₃-Heterostruktur selbst besteht, sollte die Leitfähigkeit in gewissen Bereichen unterdrückt werden können, ohne das epitaktische Wachstum auf der Probe zu stören. Auch wenn der Strukturierungsprozess dieser Hartmaske analog zu anderen amorphen Dünnschichten war, musste eine Optimierung der gepulsten Laserdeposition ähnlich zu der Optimierung eines epitaktischen Wachstums durchgeführt

werden. Das Limit stellte hierbei die verwendete HSQ/PMMA Lackschicht dar, die sich bei zu hohen Temperaturen zuerst verformt und dann verbrennt. Da ein Aufheizen der Probe im Bereich unter $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in der PLD nicht möglich war, musste die für das epitaktische Wachstum notwendige kinetische Energie der deponierten atomaren Spezies alleine durch das Plasma zur Verfügung gestellt werden. Dies erforderte eine Laserfluenz, die das obere Limit des verwendeten Lasergangs der PLD darstellte und damit eine engmaschige Kontrolle am Strahlengang im Bezug auf die Transmission der Spiegel und Eintrittsfenster notwendig machte.

Um die optimalen Ablationsparameter zu finden, wurde ein Parameterraum für die Fluenz im Bereich von $2,0\text{--}3,75\text{ J/cm}^2$ und für den Kammerdruck im Bereich von $1 \cdot 10^{-6}\text{--}5 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$ abgedeckt. Durch die Verwendung einer sehr hohen Laserfluenz von $3,5\text{ J/cm}^2$ konnte auf ein Heizen der Probe verzichtet werden, aber trotzdem ein epitaktisches Wachstum erreicht werden, was durch RHEED-Aufzeichnungen in Abb.3.20 belegt wird. Bei einem Kammerdruck von $1 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$ konnte dabei ein *Stepflow-Wachstum* beobachtet werden, das durch den deutlichen Einbruch der RHEED Intensität gefolgt von asymptotischer Erholung der Reflexe für jeden Puls erkennbar ist. Höhere Drücke führten zu amorphem Wachstum, niedrigere Drücke zu *3D-Wachstum*. Der Druck reichte dabei außerdem aus um die erzeugte Plasmakäule soweit zu thermalisieren, dass die Lackschicht vor zu großen Energieeinträgen geschützt war. Gleichzeitig war dieser Kammerdruck niedrig genug, um eine directionale Abscheidung des Materials zu gewährleisten, was für einen erfolgreichen Liftoff zwingend notwendig ist. Die Wachstumsrate, die auf Basis von AFM Messungen bestimmt wurde, war mit 22 Pulsen pro Einheitszelle über viele Proben konstant.

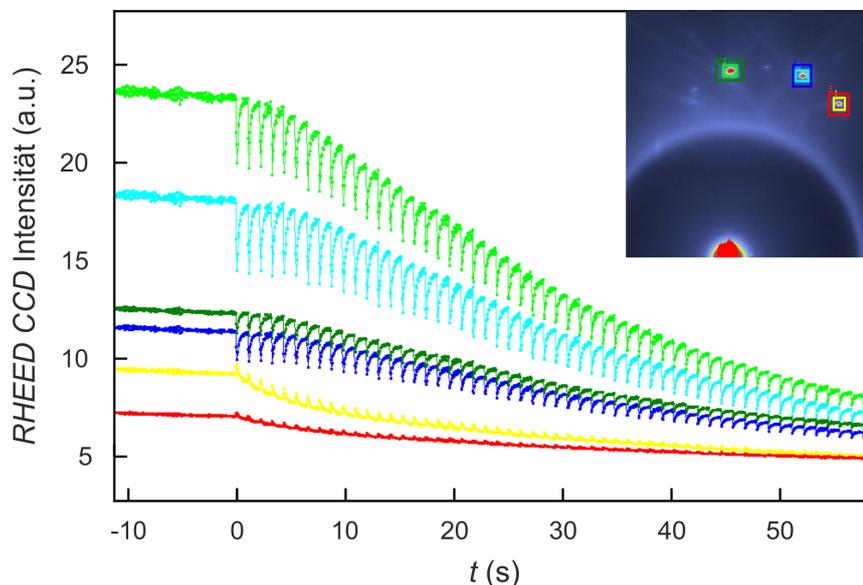


Abbildung 3.20: RHEED Messungen an Probe PPAW154, die durch die Aufnahme der Intensität des Beugungsreflexes innerhalb der farblich gekennzeichneten Bereiche des Falschfarben CCD Bildes erzeugt wurden. Hierbei ist die starke Erholung der Intensität nach jedem Puls ein deutliches Zeichen für die strukturelle Reorganisation einzelner MgO Cluster auf der SrTiO_3 Oberfläche und damit der Nachweis für ein epitaktisches Wachstum im *stepflow* Modus. Die Deposition wurde hierbei mit einer Frequenz von 1 Hz durchgeführt.

Die resultierende Probenoberfläche wies selbst bei großen Schichtdicken von bis zu 19 nm weiterhin eine geordnete Stufenstruktur auf, war jedoch rauer als die Oberfläche eines unbehandeltes Substrates. Beispiele dafür sind in Abb. 3.21 dargestellt.

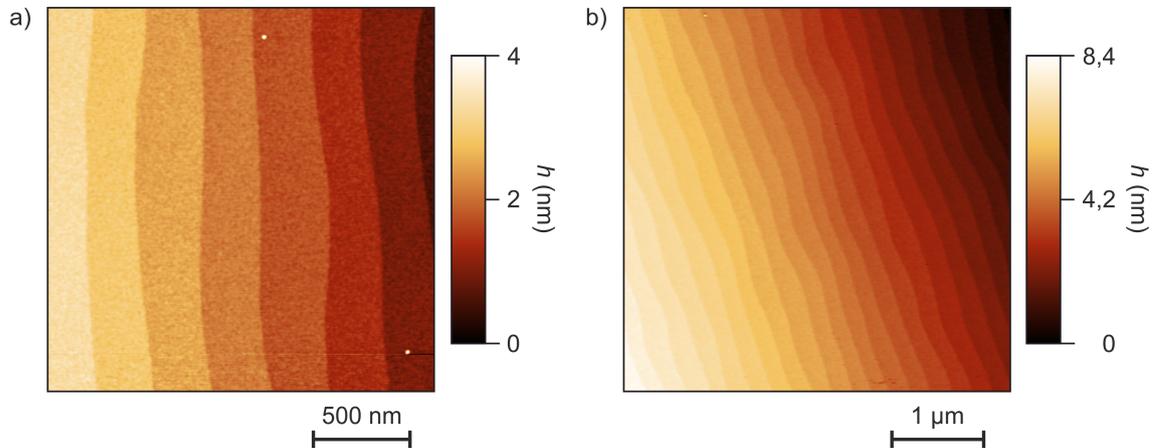


Abbildung 3.21: AFM Messungen an Proben a) PPAW145 und b) PPAW148 auf denen a) 1,9 nm MgO, entsprechend 4.5 Einheitszellen, und b) 19 nm MgO unter identischen Parametern abgeschieden wurde. Beide Proben weisen eine gestufte Oberfläche auf, wie sie durch die Terminierung der SrTiO₃ Substrate vorgegeben ist. Während des Wachstums hat sich die Rauheit der Proben jedoch erhöht, was an der körnigeren Terrassenfärbung erkennbar ist.

Im Anschluss an die erfolgreiche Erzeugung einer kristallinen Hartmaske wurde auf einigen Proben zusätzlich epitaktisches LaAlO₃ abgeschieden, was in Abb. 3.22 dargestellt ist. Die klar definierten Wachstumsoszillationen belegen die erfolgreiche epitaktische Integration der Hartmaske in die Heterostruktur. Die Oszillationsperioden unterschieden sich dabei nicht von den Oszillationsperioden, die auf terminierten SrTiO₃-Substraten beobachtet werden konnten. Die im Anschluss an die Deposition durchgeführten AFM Messungen zeigten ebenfalls die bekannte gestufte Oberfläche. Um die elektrische Leistungsfähigkeit dieser Hartmaske zu testen, wurden zwei Proben teilweise mit MgO und danach vollständig mit einer 6 Einheitszellen dicken epitaktische LaAlO₃-Schicht bedeckt. Danach wurden die Proben mit großflächigen elektrischen Kontakten versehen (s. Abschnitt 3.5). Darauf folgende Widerstandsmessungen im PPMS belegten eine ausreichende elektrische Isolation sogar bei einer einzelnen Einheitszelle MgO als Hartmaske. Während bei dieser Dicke bei Raumtemperatur zwischen Flächenkontakten auf der Probe noch ein Widerstand im Bereich von $R=40\text{ k}\Omega$ gemessen werden konnte, stieg dieser Widerstand unterhalb von 200 K bereits über das gewählte Messlimit von $1\text{ M}\Omega$ an. Dies ist vergleichbar mit der elektrischen Isolation von Proben auf Basis einer LaAlO₃ oder SrTiO₃ Hartmaske.

Da es keine Probleme bei der Herstellung und dem Verhalten an unstrukturierten Proben gab, wurden als nächstes Nanostrukturen mittels MgO Hartmasken hergestellt. Die Dicke der Hartmaske variierte dabei zwischen 1 und 3 Einheitszellen. Unabhängig von der genutzten Hartmaskendicke verlief der Liftoff dabei deutlich schlechter, als für Proben mit amorpher LaAlO₃ oder SrTiO₃ Hartmasken. Dadurch wurde die Erfolgswahrscheinlichkeit des Strukturierungsprozesses deutlich verringert. Ein Beispiel für die erfolgreiche Strukturierung ist in

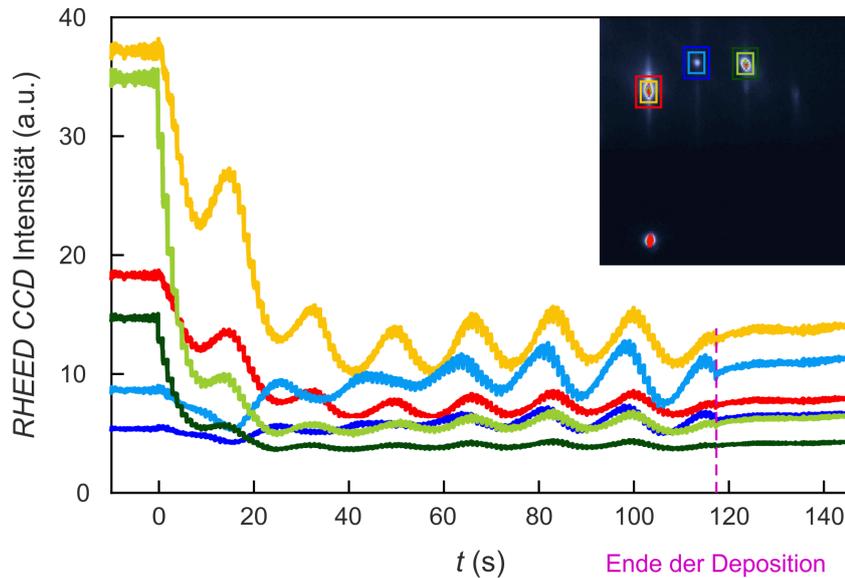


Abbildung 3.22: RHEED Oszillationen beim Wachstum von Probe PPAW154 die durch die Aufnahme der Intensität des Beugungsreflexes in den farblich gekennzeichneten Bereichen des Falschfarben CCD Bildes erzeugt wurden. Die Deposition wurde mit einer Frequenz von $f=1$ Hz durchgeführt und nach $t=118$ s beendet.

Abb. 3.23 a zu sehen, während Liftoffprobleme in Abb. 3.23 dargestellt sind. Dort wurde die Probengeometrie zwar sehr gut in die Hartmaske transferiert, allerdings sind durch einen unzureichenden Liftoff Partikel in der Nanostruktur verblieben. Der Liftoff wurde dabei in einem Ultraschallbad mit höchster Leistung durchgeführt, da das normalerweise für diesen Prozess genutzte Megaschallbad defekt war und kein Ersatz beschafft werden konnte. Nachdem die Probe einmal getrocknet war, konnten diese Partikel auch durch weitere Prozessierung nicht mehr entfernt werden.

Trotz Schwächen im Liftoff-Prozess wurde eine größere Anzahl an Proben strukturiert und eine epitaktische Abscheidung von LaAlO_3 vorgenommen. AFM-Aufnahme im Anschluss an die Deposition zeigten allerdings ein weiteres Problem der strukturierten MgO Schicht auf. Die Hartmaske überstand das Hochtemperaturwachstum nicht, sodass die klare Definition der Nanostruktur nicht erhalten blieb. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 3.24 zu sehen. Heizztests ohne epitaktisches Wachstum belegten die Instabilität der Strukturen bei hohen Temperaturen. Diese Instabilität war tendenziell auf unversiegelten SrTiO_3 -Substraten stärker ausgeprägt als auf versiegelten Substraten, allerdings war dieser Unterschied selbst mit einer Maskendicke von 3 Einheitzellen epitaktischem MgO nicht ausreichend hoch, um eine stabile Prozessierung zu gewährleisten.

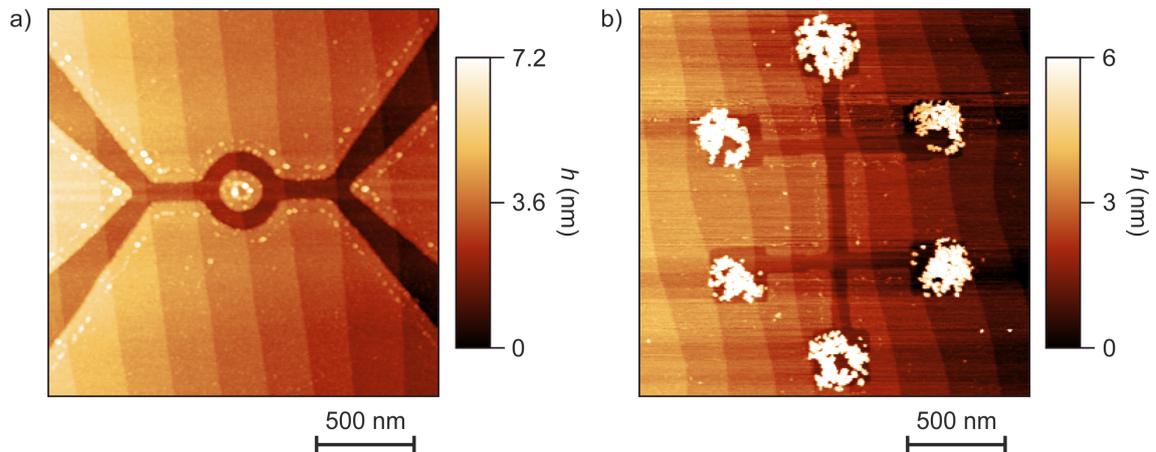


Abbildung 3.23: AFM Aufnahmen, die Nanostrukturen auf Basis der MgO Hartmaske nach dem Lift-off an zwei verschiedenen Proben zeigen. a) Probe ABR054 mit erfolgreichem Lift-off einer 3 Einheitszellen dicken Maske auf einem mit 2 Einheitszellen LaAlO_3 versiegeltem Substrat und b) Probe ABR048 mit Lift-offproblemen einer MgO Hartmaske, die eine Dicke von einer Einheitszelle aufwies und auf einem nicht-versiegelten Substrat abgeschieden wurde.

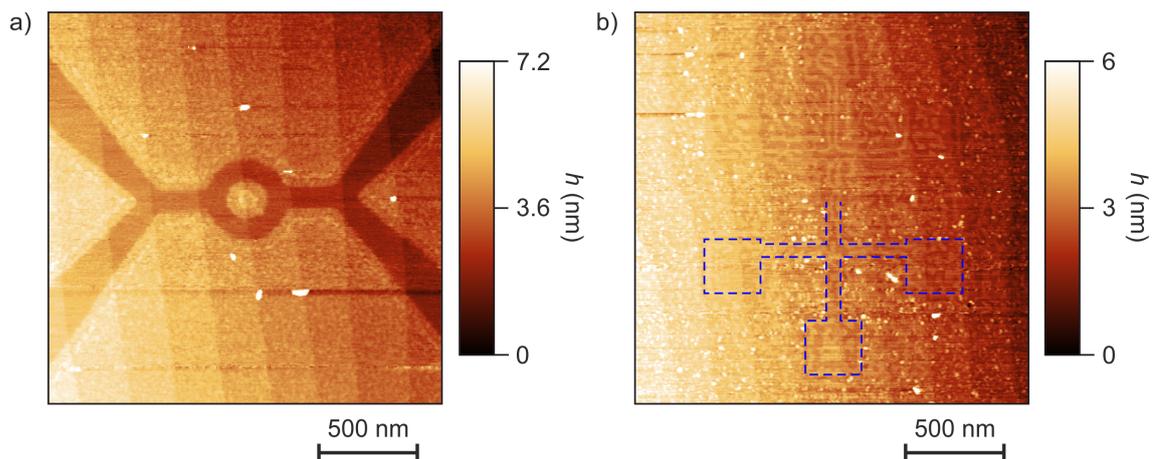


Abbildung 3.24: AFM Aufnahmen, die Nanostrukturen auf Basis der MgO Hartmaske nach dem epitaktischen LaAlO_3 -Wachstum an zwei verschiedenen Proben zeigen. a) Probe ABR054 einer 3 Einheitszellen dicken Maske auf einem mit 2 Einheitszellen LaAlO_3 versiegeltem Substrat und b) Probe ABR048 mit einer 1 Einheitszellen dicken Maske, die durch starke Partikelbildung kaum noch von der Stufenstruktur unterschieden werden kann. Daher wurde die Struktur auf der unteren Hälfte in blau gestrichelt hervorgehoben.

3.5 Kontaktierung der 2DEL

Im Anschluss an die lithographische Definition der Kontaktstrukturen durch optische Lithographie oder Elektronenstrahlolithographie erfolgte der in Abb. 3.25 dargestellte Kontaktierungsprozess. Hierzu wurde die Probe mit Silberleitlack auf einen Probenhalter aus Kupfer aufgeklebt und nach dem Ausbacken auf einer Heizplatte durch den UHV-Trakt in die Ionenätzkammer eingeschleust. Um eine ausreichende Kühlung zu gewährleisten, wurde der Probenhalter rückseitig

durch einen mit Wasser durchströmten Kühlfinger kontaktiert. Der Trockenätzprozess (siehe Rezept A.8) wurde in einer Argon-Atmosphäre von $4 \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführt. Der Ätzprozess fand mit einer Strahlspannung von $V=500$ V, einer Beschleunigungsspannung von $V_A=100$ V und einem Ionenstrahlstrom von $I=10$ mA statt. Durch einen Shutter wurden abwechselnd ein Ätzintervall von 10 s gefolgt von einer Abkühlphase von 20 s generiert, sodass die thermische Belastung der Probe und insbesondere der Lithographielacke nicht kritisch war. Aufgrund des rein physikalischen Ätzverhaltens dieses inerten Plasmas entstand im Randbereich der erzeugten Gräben eine nach innen geneigte Ätzflanke, wie auch in Ref. [182] als Querschleiff dargestellt ist. Da die Abmessung der Strukturen in diesem Prozess unkritisch war, störte dieses Verhalten nicht. Da die Ätzgeschwindigkeit sehr konstant war, konnte die Ätztiefe durch die Prozessdauer gut kontrolliert werden. Hierbei wurde die Ätztiefe so gewählt, dass der erzeugte Graben durch die LaAlO_3 -Schicht hindurch 5–10 nm tief in das SrTiO_3 -Substrat reichte. Ein zu tiefes Ätzen würde im umliegenden Bereich der Ätzfinger zu hohe Leitfähigkeit durch die lokale Erzeugung von Sauerstofffehlstellen im SrTiO_3 erzeugen und irgendwann auch den Lithographielack beschädigen.

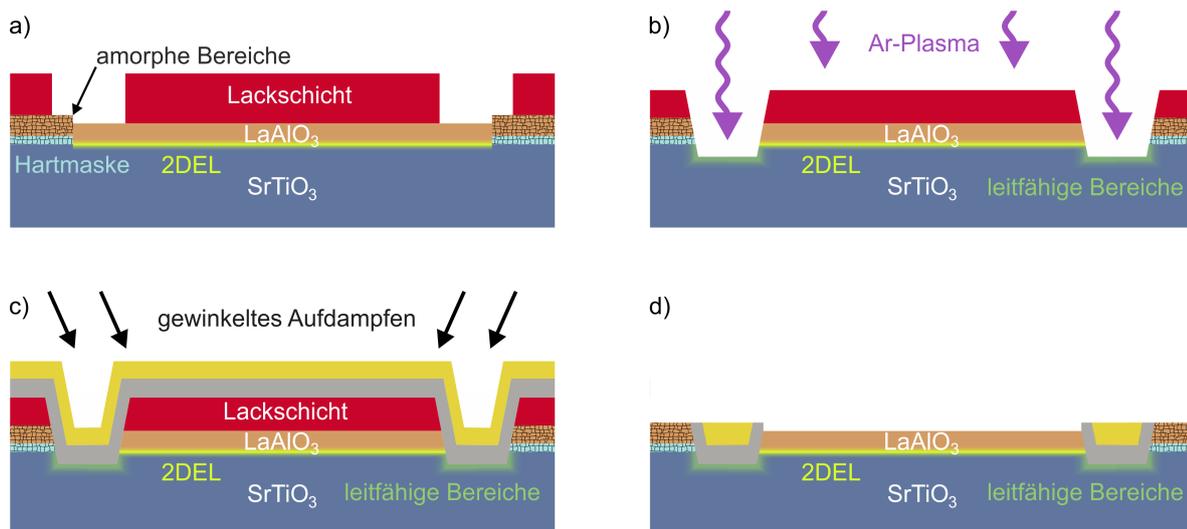


Abbildung 3.25: Darstellung des Kontaktierungsprozesses. a) Lithographische Definition der Kontaktbereiche b) Trockenätzprozess zur Erzeugung des Grabens im Substrat c) gewinkeltes Aufdampfen der Metallschichten und d) Liftoff.

Im Anschluss an den Ätzprozess wurde die Probe *in situ* aus der Ätzkammer in den Elektronenstrahlverdampfer transferiert. Die dort vorhandene Verdampfungsquelle ist nicht zentral unter der Probe angebracht, sondern unter einem Winkel von $23,4^\circ$. Wird dies mit einer Probenrotation im Aufdampfprozess verbunden, kann eine gute Bedeckung der erzeugten Ätzflanken garantiert werden, was die elektrische Kontaktierung der 2DEL verbessert. Für den Aufdampfprozess (Rezept A.9) wurde zuerst in zwei Schritten jeweils 10 nm Titan mit einer Aufdampftrate von $1,5\text{--}3 \text{ \AA/s}$ auf der Probe abgeschieden. Titan diente dabei sowohl als Haftvermittler, als auch der Erzeugung von Sauerstofffehlstellen im direkten Umfeld der Metallschicht. Darauf folgten zwei weitere Aufdampfschritte von jeweils 20 nm Gold mit einer Aufdampftrate von $1\text{--}2 \text{ \AA/s}$.

Zwischen jedem der Aufdampfschritte wurde eine Pause von 20 Minuten eingeschoben um die Probe abzukühlen. Ein durchgehendes Aufdampfen würde zumindest die EBL-Lackschichten verbrennen und damit einen Liftoff verhindern. Die optischen Lithographielacke könnten diese Belastung zwar aushalten, würden sich aber in den feineren Strukturbereichen plastisch verformen, sodass die belichteten Strukturen nicht mehr sauber abgebildet werden könnten. Ein Beispiel für einen mittel optischer Lithographie erzeugten Kontaktfinger einer Nanostruktur ist in Abb. 3.26 dargestellt.

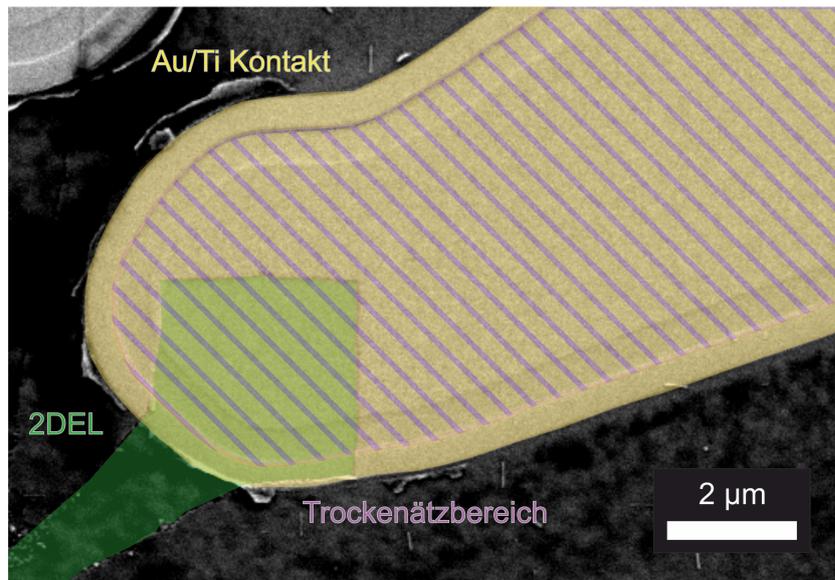


Abbildung 3.26: Partiiell eingefärbte REM Aufnahme eines Kontaktfingers zu einer Nanostruktur (grün) auf Probe ABR025 nach Abschluss der elektrischen Messung. Durch das gewinkelte und rotierende Aufdampfen der Metallschichten (gelb) entsteht ein Schattenwurf um den mittels Ar-Plasma geätzten Graben (lila) in das SrTiO₃-Substrat.

3.6 Sägen der Proben

Nicht alle Proben konnten nach der Strukturierung direkt in einem Chipcarrier geklebt und kontaktiert werden. Da die verwendeten Chipcarrier keine Proben mit einem Kantenmaß von 10 mm aufnehmen können, mussten die Proben zuerst mit einer Bandsäge (Well 3032-4) verkleinert werden. Die Probe wurde dazu mit Silberleitlack auf einer Opferscheibe aus Keramik aufgeklebt. Um eine Beschädigung der Probenoberfläche zu vermeiden, wurde diese mit einer dicken Schicht Photolack (AZ 1512 HS) versiegelt. Danach konnte die Probe in die Bandsäge eingespannt werden (siehe Abb.3.27a). Der verwendete Edelstahl-Sägedraht (Typ Well A8-3) ist mit Diamantkörnern besetzt, sodass alle verwendeten Substratmaterialien problemlos zersägt werden konnten. Während des Sägeprozesses, der unter Wasserfluss abläuft, war darauf zu achten, dass der Anpressdruck der Probe auf den Sägedraht nicht zu hoch ist, da dies zur Verkippung der Sägekante oder zur Beschädigung des Drahtes führen kann. Im schlimmsten Fall kann sich dadurch die Probe auch ablösen, sodass der Draht mit großer Kraft über die

empfindliche Probenoberfläche gezogen wird und diese, trotz Lackversiegelung, beschädigt. Nach Abschluss des Sägeprozesses fand zuerst eine mehrstufige Reinigung in hochreinem Wasser statt, um Sägerückstände zu entfernen. Erst danach wurde der Fotolack durch Aceton und Isopropanol analog zum Liftoffprozess in der optischen Lithographie entfernt.

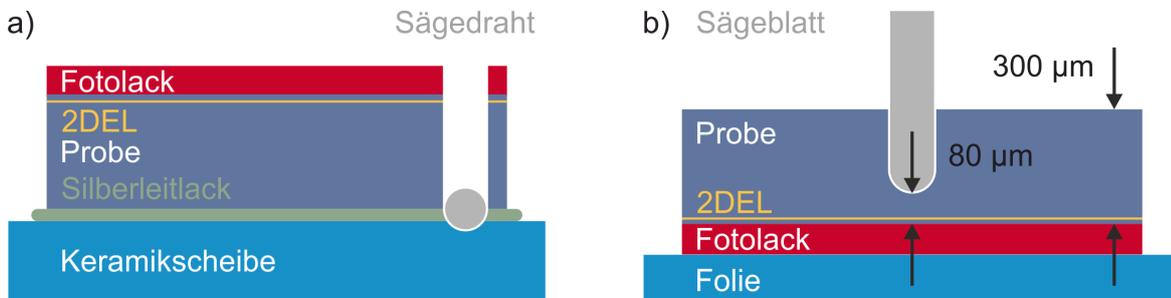


Abbildung 3.27: Schematische Darstellung von Probesägeprozessen a) mit einer Bandsäge, um Proben passend für die Chipcarrier zu verkleinern und b) mit einer Blattsäge, um die empfindlichen Proben der magnetischen Serie einzusägen.

Die Proben der magnetischen Serie mussten ebenfalls in wohldefinierte Probenstücke mit einer Größe von $2,5\text{ mm} \times 2,5\text{ mm} \times 0,3\text{ mm}$ zerteilt werden. Da die Verwendung einer Drahtsäge ein zu großes Risiko für magnetische Verunreinigungen aus dem Draht, dem Silberleitlack oder der Maschine selbst barg, wurde für diese Proben ein Schneidprozess in der Kristallpräparation etabliert. Auch hier wurde die Probenoberfläche durch eine Schicht Photolack versiegelt. Da die exakte Sägetiefe für den Prozess wichtig war, wurde die Lackschicht (AZ 1512 HS) analog zu einem Lithographieprozess mittels Lackschleuder aufgebracht und ausgebacken. Danach wurde die Probe mit der Oberfläche auf eine PVC/PET Folie (Adwill-G17s P207) geklebt, die in der Wafersäge (DISCO DAD 321) eingespannt werden kann (siehe Abb.3.27b). Die Maschine selbst wurde zuvor gründlich gereinigt und mit einem neuen, nicht magnetischem Sägeblatt (DISCO P1A851) bestückt, bevor sie für einige Stunden hochreine Silizium Wafer zerschnitt, um durch weiteren Materialfluss verbleibende Verunreinigungen aus der Maschine zu spülen. Nach einigen Testversuchen hat sich ein Einsägen der Rückseite bis auf $80\text{ }\mu\text{m}$ als guter Kompromiss erwiesen (siehe Abb.3.28a). So konnte zum einen sichergestellt werden, dass die Probe während des Schneidvorgangs nicht zerbricht, zum anderen war es aber möglich, die Probe mechanisch leicht in die gewünschte Größe zu zerbrechen, nachdem in mehrstufiger Ultraschallreinigung in hochreinem Wasser alle Sägerückstände entfernt worden waren. Nach der mechanischen Zerteilung erfolgte eine mehrstufige Reinigung in einem Ultraschallbad in Aceton gefolgt von Isopropanol, um die Lackschicht auf der Probenoberseite zu entfernen. Wie in Abb.3.28b) erkennbar ist, wurde die Probenoberfläche durch die Reinigungsprozesse so gut gereinigt, dass die einzelnen Terrassen auf der Oberfläche wieder deutlich zu erkennen waren. Verbliebene Lackreste (siehe Abb.3.28b) waren aufgrund ihrer geringen Größe für die späteren Messungen nicht problematisch. Dennoch wurde an einer Testprobe eine weitere Reinigung mittels Sauerstoffplasma durchgeführt. Allerdings wiesen die Proben bereits nach wenigen Sekunden im Plasma neue Partikel ungewisser Herkunft auf, sodass auf diesen Prozess verzichtet wurde.

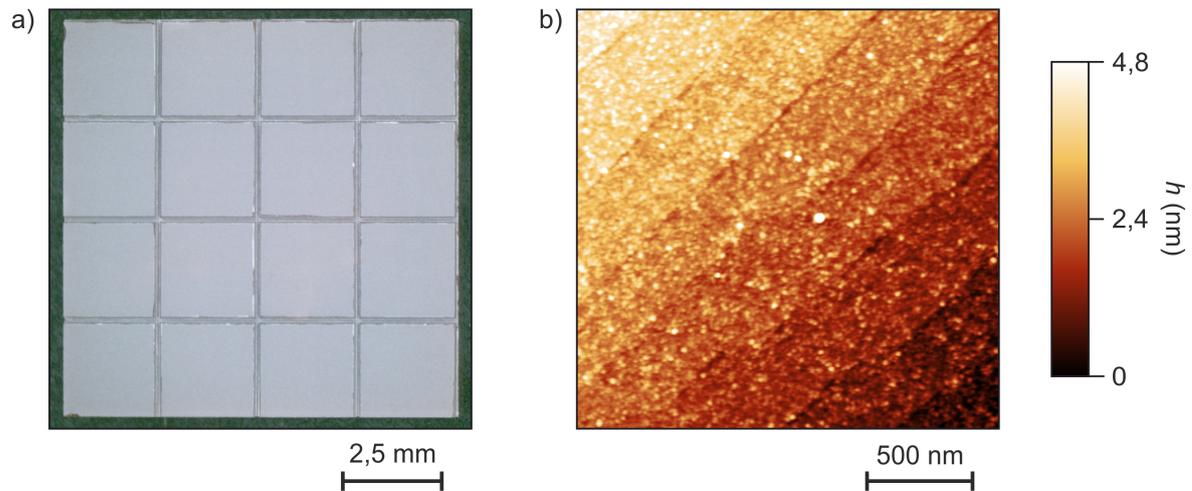


Abbildung 3.28: a) Mikroskopische Aufnahme der Rückseite einer Probe nach Abschluss des Einsägeprozesses mit einer programmierbaren Kreissäge und b) AFM Aufnahme der Probenoberfläche nach Abschluss der Reinigungsprozesse, auf der die Terrassenstruktur sowie verbliebene Lackrückstände zu sehen sind.

3.7 Drahtbonden

Um elektrische Messungen durchführen zu können, wurden die Proben mit Hilfe eines Bondprozesses kontaktiert. Hierzu wurden die fertig prozessierten Proben zuerst mit Silberleitlack auf einen Chipcarrier befestigt und danach auf einer Heizplatte ausgebacken. Ab diesem Zeitpunkt wurde darauf geachtet, dass die Füße des Chipcarriers, die mit Bondpads auf der Oberseite verbunden sind, stets geerdet waren, um elektrostatische Entladungen zu vermeiden, die ein großes Zerstörungspotential für die nanoskaligen Proben darstellten. Proben, die eine Volumenleitfähigkeit besaßen, konnten direkt mit Hilfe eines metallischen Bonddrahtes kontaktiert werden. Hierzu wurde zuerst ein Bond auf einem geerdeten Kontaktpad des Chipcarrier gesetzt, bevor ein zweiter Bond auf der gewünschten Probenposition abgeschert werden konnte. Die Kontaktierung von vergrabenen Elektronensystemen, wie z.B. von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen, konnte prinzipiell unter Verwendung eines Al-Drahtes auf die gleiche Weise erfolgen. Hierbei wurde durch ausreichende Ultraschallleistung der Bondmaschine genügend Metall durch die dünne LaAlO_3 -Deckschicht gedrückt, um eine metallisch leitfähige Verbindung zum Elektronensystem an der Grenzfläche zu erzeugen. Dieser Prozess führte allerdings nicht immer zu einer erfolgreichen Kontaktierung. Da eine Überprüfung allerdings nur mit der Hilfe der empfindlichen Messelektronik am PPMS oder am Mischkryostaten durchgeführt werden kann, können unter Umständen erhebliche Verzögerungen durch unvollständige Kontaktierung mit dieser Methode entstehen. Um diese Fehlerquelle auszuschließen, erfolgte das Drahtbonden mittels Aluminium- oder Golddraht an diesen Proben erst nach dem in Abschnitt 3.5 vorgestellten Prozess. Neben der extrem hohen Erfolgsquote dieses Kontaktierungsprozesses bieten metallische Bondpads auf den Proben außerdem den Vorteil, dass einfaches Umbonden problemlos möglich ist. Eine gebondete Probe ist in Abb. 3.30 zu sehen.

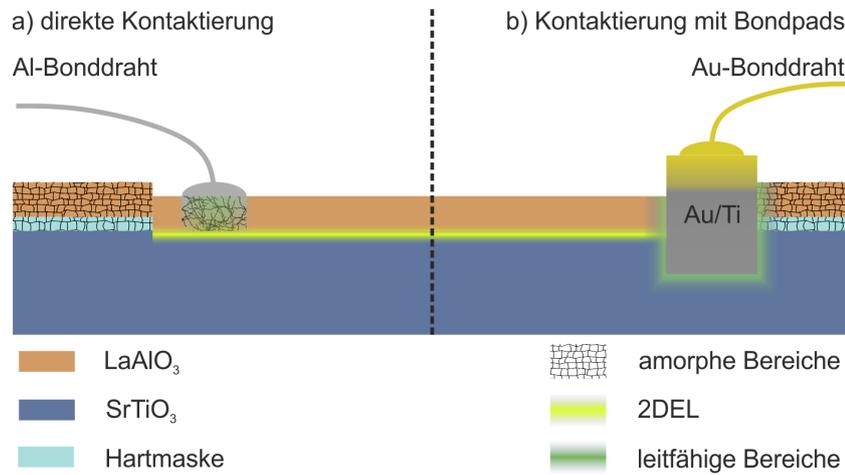


Abbildung 3.29: Probenquerschnitt für verschiedene Kontaktierungsverfahren am Beispiel einer LaAlO₃/SrTiO₃ Heterostruktur. a) beim Direktbonden b) beim Bonden mit Bondpads.

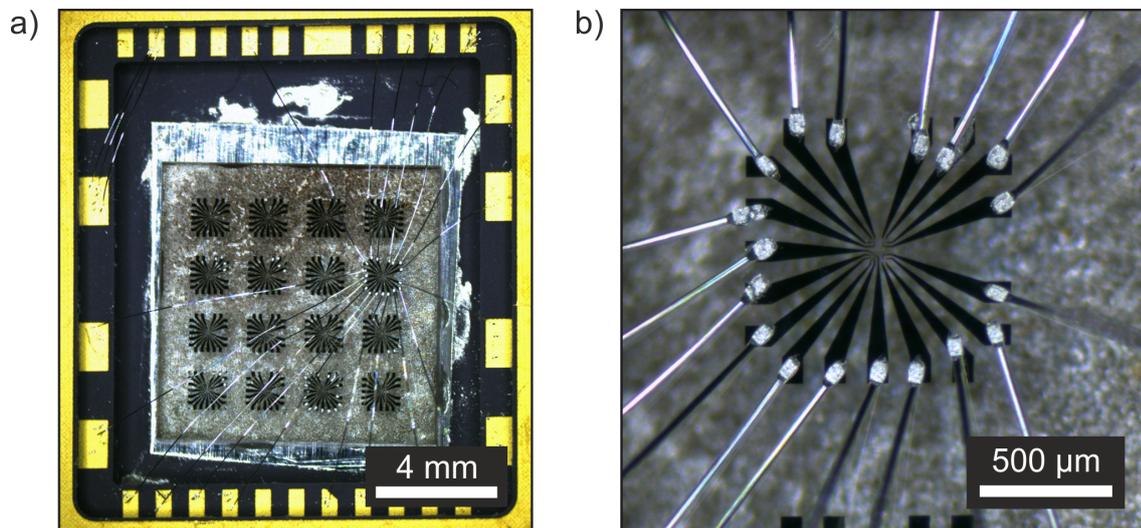


Abbildung 3.30: Mikroskopaufnahmen von Probe ABR042 nach dem Drahtbonden. Hierbei zeigt a) die gesamte Probe im Chipcarrier und b) das elektrisch kontaktierte Probenfeld 12.

Ein Schwerpunkt dieser Doktorarbeit lag in der Weiterentwicklung der Nanostrukturierung von komplexen Oxiden. Ziel hierbei war es, die Grenzen der Strukturierbarkeit von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen zu finden und dann Quantentransportphänomene in mesoskopischen Proben genauer zu untersuchen. Ein kurzer Einstieg zum elektrischen Transport in mesoskopischen Systemen ist in Abschnitt 4.1 gegeben. In der Literatur sind sehr verschiedene Konzepte der Strukturierung beschrieben. Zum einen kann die Strukturierung direkt in *bottom-up* Prozessen auf Basis von Hartmasken [23, 183, 184], sowie Schattenmasken [185] erfolgen, ebenso auch in *top-down* Prozessen auf Basis von (reaktivem) Ionenätzen [186, 187]. Zum anderen sind indirekte Strukturierungsmethoden mit Hilfe von leitfähiger Rasterkraftmikroskopie [188–191] oder niederenergetischer Ionenstrahlung [192–195] möglich. Die spezifische Vor- und Nachteile dieser Verfahren sind als Einstieg in die Thematik in Abschnitt 4.2 erläutert. Unter Abschnitt 4.3 folgt eine kurze Übersicht zum Probenaufbau und der in diesem Projekt genutzten Prozesskette, deren Einzelschritte im Detail in Kapitel 3 erläutert worden sind. Im Anschluss an diese Übersicht zum Probenaufbau und der Probenherstellung werden die an den Proben vorgenommenen elektrischen Messungen an den Proben vorgestellt. Daran schließt sich die Diskussion über die gewonnenen Erkenntnisse und weiterer, offener Fragen an.

4.1 Elektrischer Transport in mesoskopischen Proben

Mesoskopische Systeme stellen einen Zwischenbereich zwischen makroskopischen Systemen dar, in denen klassische Gesetzmäßigkeiten wie das Ohmsche Gesetz das (elektrische) Verhalten bestimmen und nanoskopischen Systemen, in denen die quantenmechanische Interaktion einzelner Atome das Verhalten des Systems vorgeben. Die relevante Größenskala hängt dabei vom jeweiligen Materialsystem und den externen Einflüssen wie der Temperatur oder vorhandener magnetischer Felder ab. Beispiele für solche Effekte sind die laterale Einschränkung von Elektronensystemen in Heterostrukturen oder in lithographisch strukturierten Proben, in denen die Bewegungsfreiheit der Ladungsträger in mindestens einer Dimension so stark eingeschränkt wird, dass die Zustandsdichte sich grundlegend verändert. Im Falle der 2DEL an der Grenzfläche von LaAlO_3 und SrTiO_3 ist das Elektronensystem zum Beispiel intrinsisch auf zwei Dimensionen beschränkt, wie durch verschiedene Messverfahren, wie anisotrope Transportmessungen [76] und leitfähige Rasterkraftmikroskopie [21] bestätigt worden ist. Damit eine solch grundlegende Änderung im Verhalten stattfinden kann, müssen die mit der Modifikation

verbundenen einschränkenden Potentiale stärker sein als die Fermi-Energie der Ladungsträger, die darin gebunden werden sollen. Diese beträgt bei Raumtemperatur ca. 25 meV, weshalb solche Phänomene primär bei tiefen Temperaturen gemessen werden.

Ein spezielles Augenmerk liegt in dieser Arbeit auf dem Aharonov-Bohm-Effekt [196, 197]. Dieser beschreibt die Änderung der Interferenz geteilter Elektronenstrahlen durch ein vorhandenes Vektorpotential im Inneren der Strahlpfade (siehe Abb. 4.1 a). Dieses Vektorpotential kann zum Beispiel durch ein eingeschlossenes Magnetfeld in einem Zylinder erzeugt werden. In einer klassischen Betrachtung kann ein Elektronenstrahl durch Magnetfelder eine Ablenkung erfahren, die durch die Lorentzkraft beschrieben wird. Dazu muss der Elektronenstrahl allerdings direkt das Magnetfeld durchdringen. Im Fall des Aharonov-Bohm-Effekts hat auch ein lokal begrenztes Magnetfeld, das nicht direkt mit dem Elektronenstrahl interagiert, dennoch einen Einfluss auf Elektronenstrahlen. Dieser Effekt belegt damit eindeutig die physikalische Relevanz des magnetischen Vektorpotentials.

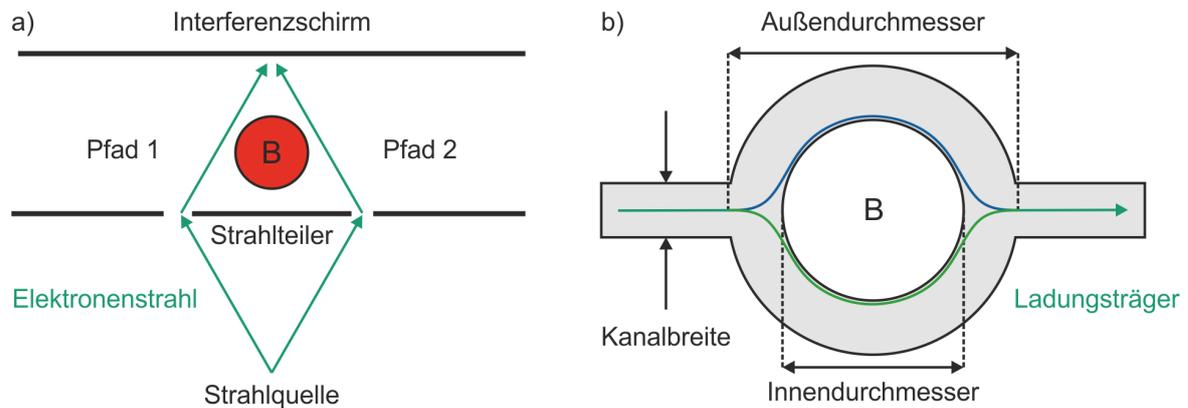


Abbildung 4.1: Illustration zum Aharonov-Bohm-Effekt.

Betrachtet man die quantenmechanische Phase von Ladungsträgern unter dem Einfluss eines Vektorpotentials (siehe Abb. 4.1a), so erfahren diese eine Phasenverschiebung, die abhängig von dem gewählten Pfad innerhalb des Vektorpotentials ist. Hierbei gilt:

$$\Delta\phi = \frac{e}{\hbar} \oint \vec{A} d\vec{r} \quad (4.1)$$

Da die beiden Pfade gezeigten Pfade eine Fläche F einschließen, kann mit Hilfe des Satzes von Stokes auch geschrieben werden:

$$\Delta\phi = \frac{e}{\hbar} \iint \nabla \times \vec{A} \cdot d^2\vec{a} = \frac{e}{\hbar} \iint \vec{B} \cdot d^2\vec{a} = \frac{e}{\hbar} \cdot \Phi_B \quad (4.2)$$

Der resultierende Phasenunterschied wird also durch den magnetischen Fluss durch die eingeschlossene Fläche bestimmt. Die quantenmechanische Phase und damit auch der Phasenunterschied weisen als komplexer Exponentialfaktor einer Wellenfunktion eine Periodizität von 2π auf. Daraus resultiert für ein senkrecht zur Flächennormalen angelegtes Magnetfeld eine Oszillationsperiode von

$$\Delta B = \frac{2\pi\hbar}{eF} = \frac{h}{eF} \quad (4.3)$$

Analog zur Interferenz von Wellen in einem Doppelschlit-Experiment oszilliert der elektrische Widerstand eines Aharonov-Bohm-Ringes (siehe Abb.4.1b) mit dieser Periode. Um diese Oszillation in einer realen Probe messen zu können, müssen aber noch zusätzliche Anforderungen erfüllt sein. So muss die Phasenkohärenzlänge der Ladungsträger in der Probe zumindest vergleichbar groß sein wie der Außendurchmesser des Aharonov-Bohm-Rings, damit die Ladungsträger innerhalb des Rings keine zufälligen Phasenänderungen erfahren. Die Phasenkohärenzlänge die angibt, wie weit sich ein Ladungsträger bewegen kann ohne seine Phase signifikant zu verändern, steigt mit steigender Ladungsträgermobilität und mit fallender Temperatur. Zudem können lokale Defekte innerhalb des leitenden Kanals als Streuzentren agieren, die eine zufällige Phasenänderung hervorrufen können, wodurch die effektive Phasenkohärenzlänge ebenfalls verringert wird. Da die Kanalbreite außerdem eine endliche Breite hat, ist ein Spektrum von Oszillationsfrequenzen möglich, das durch die extremal eingeschlossenen Flächen vorgegeben ist. Diese werden durch den Innendurchmesser, sowie den Außendurchmesser des Rings definiert. Ist dieses Verhältnis zu groß, überlagern sich mögliche Oszillationen so stark, dass global keine Variation des Widerstandes als Funktion verändernder Magnetfelder gemessen werden kann. Vorhandene Oszillationen können demnach eine hohe Probenqualität bestätigen. Die Oszillationsperiode gibt dabei Aufschluss über die effektive Kanalbreite, wodurch eine Abschätzung des Totbereiches im Rand der Strukturierung ermöglicht wird. Eine temperaturabhängige Variation in der Oszillationsperiode kann zudem einen direkten Nachweis für die Paarung von Ladungsträgern oberhalb eines supraleitenden Zustands geben, was allerdings bisher nur in elektrostatisch definierten Nanostrukturen gemessen werden konnte [198, 199].

4.2 Gegenüberstellung der Strukturierungsmethoden

Die 2DEL an der Grenzfläche der $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktur kann auf verschiedene Weisen beeinflusst werden. So ist es beispielsweise möglich, die Ladungsträgerdichte flächig oder lokal mit Hilfe von Gatterelektroden über Größenordnungen zu modifizieren und in gewissen Materialsystemen einen reversiblen Metall-Isolator-Übergang zu steuern. Hierzu werden die an der Grenzfläche lokalisierten Ladungsträger in die SrTiO_3 Schicht verlagert. Dies kann durch negative elektrische Potentiale auf der LaAlO_3 Seite oder durch positive elektrische Potentiale auf der SrTiO_3 Seite der Heterostruktur erfolgen [17, 200]. Zusätzlich ermöglichen diese Potentiale die Erzeugung der 2DEL in Proben, die weniger als die notwendige kritische LaAlO_3 -Schichtdicke von 4 Einheitszellen besitzen.

Auf Basis dieses Verhaltens ist es möglich, eine Strukturierung der 2DEL an der Grenzfläche vorzunehmen. So können durch Verwendung einer positiv geladenen AFM-Spitze in einem Rasterkraftmikroskop lokal Bereiche auf der Oberfläche einer unterkritisch dicken LaAlO_3 -Schicht bei Raumtemperatur mit einer elektrischen Ladung versehen werden. Diese agiert wie eine Modulationsdotierung, die räumlich eingeschränkt die 2DEL an der Grenzfläche entstehen lässt. Dadurch können mesoskopische Bauteile beliebiger Geometrie mit Strukturbreiten im Bereich von 10 nm erzeugt werden [188–191]. Mit Hilfe einer negativ geladenen AFM-Spitze

kann dieser leitfähige Bereich wieder in einen isolierenden Zustand gebracht werden. Dieses Ausradiieren der 2DEL wird gleichzeitig genutzt um die Abmessung der leitfähigen Bereiche zu vermessen. Hierzu wird die Leitfähigkeit des Bauteils als Funktion der Position der AFM-Spitze gemessen. Da diese Messung nur indirekt Rückschluss auf die Abmessung der leitfähigen Bereiche zulässt, wird dieses Strukturierungsverfahren als "indirekt" bezeichnet.

Eine weitere indirekte Strukturierungsmethode basiert auf der Verwendung ionisierter Strahlung. Hierbei wird die Kristallstruktur der epitaktischen LaAlO_3 Schicht durch Helium- [192], Argon- [193, 194] oder Sauerstoff-Plasma [195] lokal gestört, was die Entstehung der 2DEL in den exponierten Bereichen unterdrückt. Gleichzeitig können durch die lokale Zerstörung der Kristallstruktur im SrTiO_3 auch Sauerstofffehlstellen erzeugt werden, die wiederum lokal leitfähige Bereiche erzeugen. Dadurch ist das verfügbare Prozessfenster in diesem Verfahren stark eingeschränkt. Der Prozess kann durch einen Temperprozess unter Sauerstoffatmosphäre wieder umgekehrt werden. Da diese Strukturierungsmethode analog zu einem physikalischen Ätzverfahren funktioniert, kann neben der Zerstörung der Kristallstruktur gleichzeitig außerdem eine gewisse Schichtdicke LaAlO_3 weggeätzt werden. In diesem Fall könnte die entstehende Stufe zur Messung der resultierenden Kanalbreite genutzt werden, was in den vorgestellten Studien nicht zwingend der Fall war. Somit ist für diese Methode ebenfalls keine zuverlässige direkte Vermessung der erzeugten Struktur möglich, sodass sie in dieser Arbeit als indirekte Strukturierungsmethode klassifiziert wird.

Neben dieser indirekten Strukturierung kann das Elektronensystem auch direkt strukturiert werden. Dies kann entweder in einem *top-down* Prozess erfolgen, bei dem zunächst eine flächige 2DEL erzeugt wird, die daraufhin lokal geätzt wird, oder in einem *bottom-up* Prozess, bei dem mit Hilfe von Wachstumsmasken das epitaktische LaAlO_3 Wachstum nur lokal erfolgt und damit auch die Entstehung der 2DEL lokal begrenzt ist. Ein *top-down* Prozess mit ausreichender lateraler Auflösung kann entweder in einem rein physikalischen Ätzprozess [186] oder einer Kombination aus einem physikalischen und einem chemischen Ätzprozess in Form von Chlor-basierten reaktiven Ionenätzen [187] durchgeführt werden. Dadurch lässt sich in einem optimierten Prozess eine sehr steile Ätzkante erzeugen. Hierbei besteht allerdings das Risiko, Sauerstofffehlstellen im SrTiO_3 zu erzeugen, wodurch unerwünscht leitfähige Bereiche erzeugt werden. Diese lassen sich zwar weitgehend durch einen Temperprozess unter Sauerstoffatmosphäre ausheilen, jedoch ist es nicht ausgeschlossen, dass gewisse Defekte im Randbereich der erzeugten Strukturen vorhanden bleiben, die das elektrische Verhalten des Elektronensystems signifikant beeinflussen können.

Im Vergleich dazu sind für einen *bottom-up* Prozess solche massiven Probleme durch die Prozesskette selbst nicht intrinsisch zu erwarten. Durch die topographische Strukturierung, die direkt mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops oder eines Rasterelektronenmikroskops gemessen werden kann, ist die Ausdehnung des 2DEL prinzipiell sehr präzise und nachvollziehbar vorgegeben. Die verwendete Hartmaske kann dabei entweder auf der Probe verbleiben [23, 183, 184] oder mit einem weiteren Liftoff-Prozess entfernt werden [201]. Da dieses Verfahren ein breites Anwendungsspektrum bei gleichzeitig guter Analysierbarkeit bietet, wurde es als Ausgangspunkt für die Erzeugung nanostrukturierter Proben in dieser Arbeit ausgewählt.

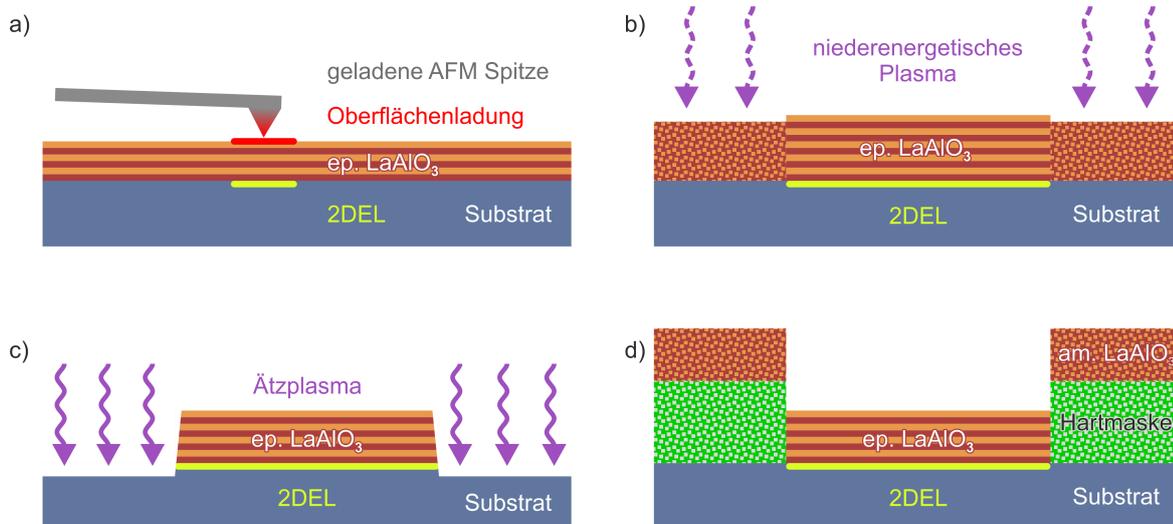


Abbildung 4.2: Gegenüberstellung verschiedener Strukturierungsmethoden zur Manipulation der 2DEL an der Grenzfläche von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen. a) Definition leitfähiger Bereiche mit Hilfe von c-AFM b) lokale Modifikation der LaAlO_3 Kristallstruktur durch niederenergetisches Argon Plasma nach dem epitaktischen Wachstum c) Reaktiver Ionenätzprozess zur Entfernung von LaAlO_3 in gewollt isolierenden Bereichen nach dem epitaktischen Wachstum und d) Hartmaske zur Definition isolierender Bereiche vor dem epitaktischen Wachstum.

4.3 Probenherstellung

4.3.1 Probenlayout

Das für dieses Projekt erzeugte Probenlayout (siehe Abb.4.3) wurde für die Verwendung von Substraten mit einer Kantenlänge von 10 mm optimiert. Der aktive Bereich, in dem Elektronenstrahlolithographie durchgeführt wurde, war dabei auf die inneren 7 mm begrenzt. Dies war notwendig, da im Randbereich der Proben sowohl im Dünnschichtwachstum in der PLD als auch in der Belackung für Lithographie Inhomogenitäten vorhanden waren, die zu einem abweichenden Prozessergebnis führten. An den Ecken sowie weiteren Punkten im Inneren dieses aktiven Feldes befand sich ein Markensystem, welches zur Ausrichtung zwischen den verschiedenen Belichtungsschritten genutzt wurde.

In den 16 vorhandenen Probenfeldern wurden 16 bzw. 20 Bondpads über Kontaktfinger zu den Nanostrukturen geführt. Diese befanden sich in einem $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ großen Schreibfeld (siehe Abb. 4.4) im Zentrum dieser Probenfelder, innerhalb derer Strukturen mit beliebiger Geometrie erzeugt werden konnten. Die Abmessungen der im Design erzeugten Strukturen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Um die strukturelle Qualität der Nanostrukturen überprüfen zu können, wurden zudem Teststrukturen außerhalb der Probenfelder angebracht. Diese konnten mit Hilfe von AFM oder REM vermessen werden, ohne eine Beschädigung der eigentlichen Nanostrukturen zu riskieren.

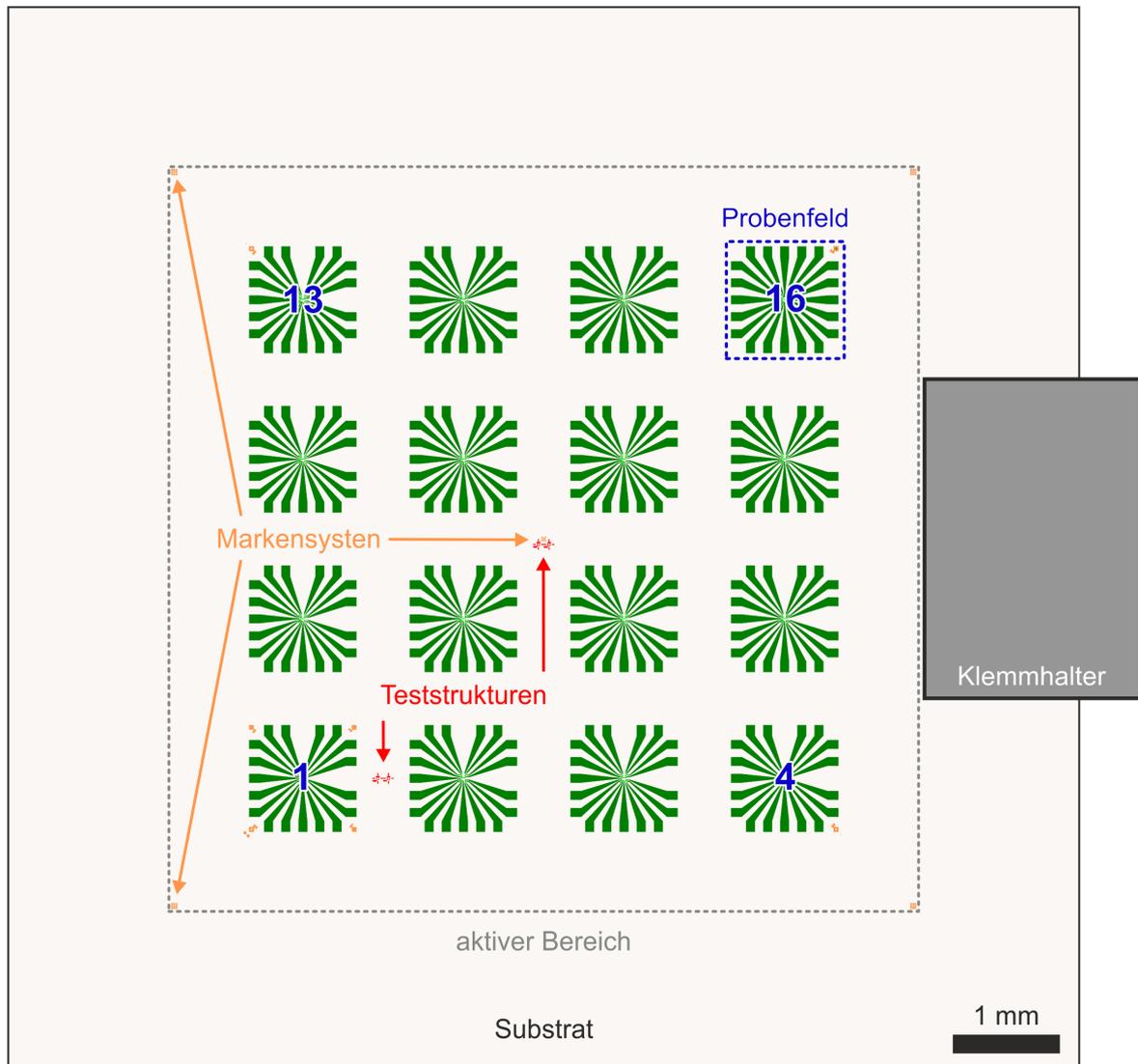


Abbildung 4.3: Probenlayout zur Erzeugung oxidischer Nanostrukturen mit variabler Geometrie. Durch den Klemmhalter in der EBL Anlage ist der aktive Bereich auf die inneren 7 mm begrenzt. In diesem Bereich sind 16 Probenfelder mit einer Größe von 1 mm und einem Abstand von 1,5 mm angeordnet. Innerhalb dieser Felder sind 16 (20 für Feld 16) elektrische Kontaktfinger vorhanden, die zu einem $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ großen Schreibfeld führen. In diesem befinden sich die erzeugten Nanostrukturen.

4.3.2 Prozesskette

Die Herstellung der Proben erforderte die Durchführung einer lange Kette von einzeln optimierten Prozessen, deren gegenseitige Wechselwirkungen nicht immer direkt ersichtlich war. Daher wurden viele Zyklen der Probenherstellung durchlaufen, um inkrementell Fortschritte im resultierenden Probenverhalten zu erzielen. In den folgenden Seiten ist eine kompakte Zusammenfassung der final genutzten Prozesskette aufgeführt, deren Einzelschritte im Detail bereits in Kapitel 3 in Form einer generalisierten Prozesskette vorgestellt worden sind.

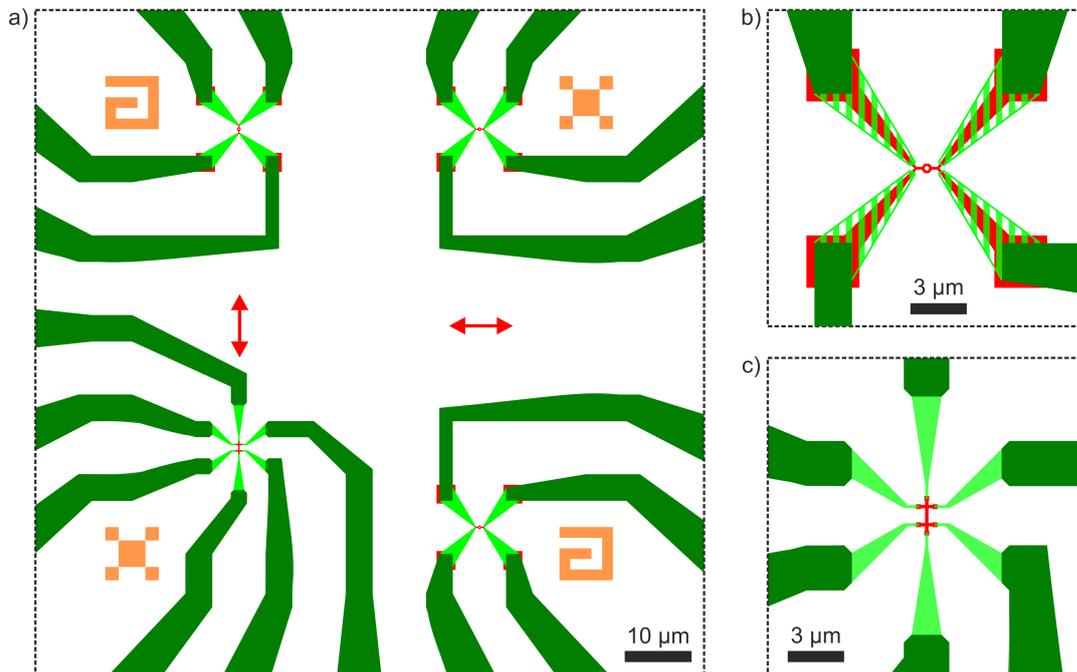


Abbildung 4.4: a) Innerer Aufbau eines Probenfeldes am Beispiel von Probenfeld 10. Hierbei sind die Nanostrukturen (rot) auf der linken Hälfte senkrecht ausgerichtet und auf der rechten Seite waagrecht. b) Kontaktierung eines Aharonov-Bohm-Rings (rot) mit Hilfe eines zweigeteilten EBL Prozesses. Hierbei werden zuerst die direkten Kontaktfinger (hellgrün gestreift) erzeugt, bevor diese mit den Bondfingern (dunkelgrün) verbunden werden. c) Analog dazu die Kontaktierung einer Hall-Bar mit Hilfe eines zweigeteilten EBL Prozesses.

Substrat-Terminierung

Die Probenherstellung startete immer mit der Terminierung der SrTiO_3 Substrate. Dieser in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Prozess resultierte in einer gleichmäßigen TiO_2 -terminierten Stufenstruktur auf der Oberseite der Substrate. Dieser Zustand ist eine Grundvoraussetzung zur Erzeugung der 2DEL an der Grenzfläche der $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktur.

Substrat Versiegelung

Im Anschluss an den Terminierprozess konnte die Oberfläche mit einer initialen Lage von ein oder zwei Einheitszellen LaAlO_3 versiegelt werden. Hierzu wurde ein epitaktischer Wachstumsprozess durchgeführt, der durch die Begrenzung auf eine Dicke unterhalb der kritischen von 4 Einheitszellen noch keine 2DEL an der Grenzfläche erzeugte, sie aber trotzdem vor Defekten wie Partikeln oder Lackresten schützte, die in den nachfolgenden Prozessschritten auftreten konnten. Im Anschluss an dieses Wachstum wurde die Probe ohne Temperprozess wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Ein Ausheilen vorhandener Sauerstofffehlstellen erfolgte nach der Erzeugung des Elektronensystems.

Probenfeld	Hall-Bars		Aharonov-Bohm-Ringe	
	W (nm)	L (nm)	W (nm)	D (nm)
1	30	150	30	60
2	80	200	30	90
3	100	500	100	100
4	50	250	40	160
5	50	250	50	250
6	100	500	60	160
7	100	500	100	200
8	150	750	120	240
9	150	750	140	280
10	200	1000	160	320
11	50	250	60	80
12	80	400	80	80
13	300	1500	60	100
14	30	150	30	120
15	100	500	100	100
16	500	2500	-	-
	1000	5000	-	-

Tabelle 4.1: Verteilung der Nanostrukturen auf die verschiedenen Probenfelder. Auf der Probe befindet sich Probenfeld 1 links unten und Probenfeld 16 rechts oben. Im Probenfeld 16 sind neben zwei großen Hall-Bars zusätzlich zwei Quadrate mit einer Kantenlänge von $14,5 \mu\text{m}$ untergebracht, an denen Hall-Messungen in Van-der-Pauw Geometrie möglich sind.

Erzeugung Markensystem

Um eine möglichst gute Ausrichtung der folgenden Strukturierungsschritte zu ermöglichen, wurde durch EBL ein metallisches Markensystem auf der Probe erzeugt. Das hierfür genutzte Lacksystem, bestehend aus einer Doppellage PPMA, ermöglichte eine schnelle Schreibgeschwindigkeit bei ausreichend hoher Auflösung und sehr gutem Lift-off-Verhalten. Die Marken selbst bestanden aus einer dünnen Schicht Palladium, welches als Haftvermittler diente, und einer dicken Schicht Gold, welches den notwendigen Kontrast im EBL Prozess bot.

Erzeugung Hartmaske

Nachdem das Markensystem definiert wurde, konnte die Hartmaske erzeugt werden. Hierzu wurde zunächst die gewünschte Struktur mit Hilfe von dosiskorrigierter Elektronenstrahlithographie, wie in Abschnitt 3.3.2 erläutert, in eine HSQ Lackschicht geschrieben. Nach dem Entwickeln wurde diese Struktur durch ein gerichtetes Ätzplasma in die darunterliegende

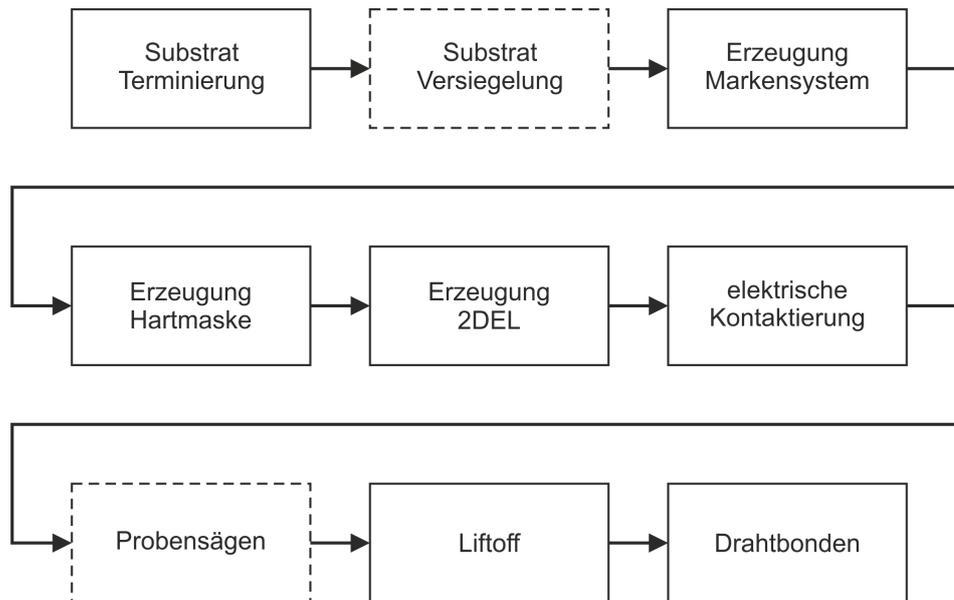


Abbildung 4.5: Vereinfachte Darstellung der Prozesskette zur Herstellung und Kontaktierung mesoskopischer Proben. Prozessschritte in gestrichelten Boxen sind nicht zwingend notwendig.

PMMA Schicht transferiert. Darauf erfolgte die Deposition des Hartmaskenmaterials mittels PLD oder anderer geeigneter gerichteter Depositionsverfahren. Hierbei musste ein zu starker Energieeintrag in die Lackschicht vermieden werden, um den Lack nicht zu “verbrennen“. Der im Anschluss an die Deposition folgende Liftoff benötigte selbst bei schonender Deposition der Hartmaske eine lange Einwirkzeit in einem spezialisierten Remover (Allresist AR-600 71), bevor ein starker Ultra- bzw. Megaschallprozess zum Entfernen der unerwünschten Materialien eingesetzt werden konnte.

Dieser Prozess musste mit dem ersten Versuch funktionieren, da verbliebene Materialreste in den filigranen Strukturen nach dem Trocken auch durch sehr langes erneutes Reinigen in einem Ultraschallbad nicht mehr entfernt werden konnten. Das Ergebnis dieses Prozesses konnte im Anschluss mit Hilfe eines AFMs oder REMs in den vorhandenen Testfeldern begutachtet werden.

Erzeugung 2DEL

Im Anschluss wurde das 2DEL durch epitaktisches LaAlO_3 -Wachstum erzeugt. Je nach gewählten Wachstumsparametern und Deckschichten, die in Abschnitt 3.2.2 vorgestellt wurden, folgte im Anschluss noch ein Temperprozess (siehe Abschnitt 3.2.3). Ab diesem Zeitpunkt musste auch darauf geachtet werden, die Proben keiner vermeidbaren Elektronenbestrahlung auszusetzen. Frühere Experimente von Takayuki Harada (Postdoc, MPI Stuttgart) haben gezeigt, dass dadurch das Elektronensystem gestört werden kann.

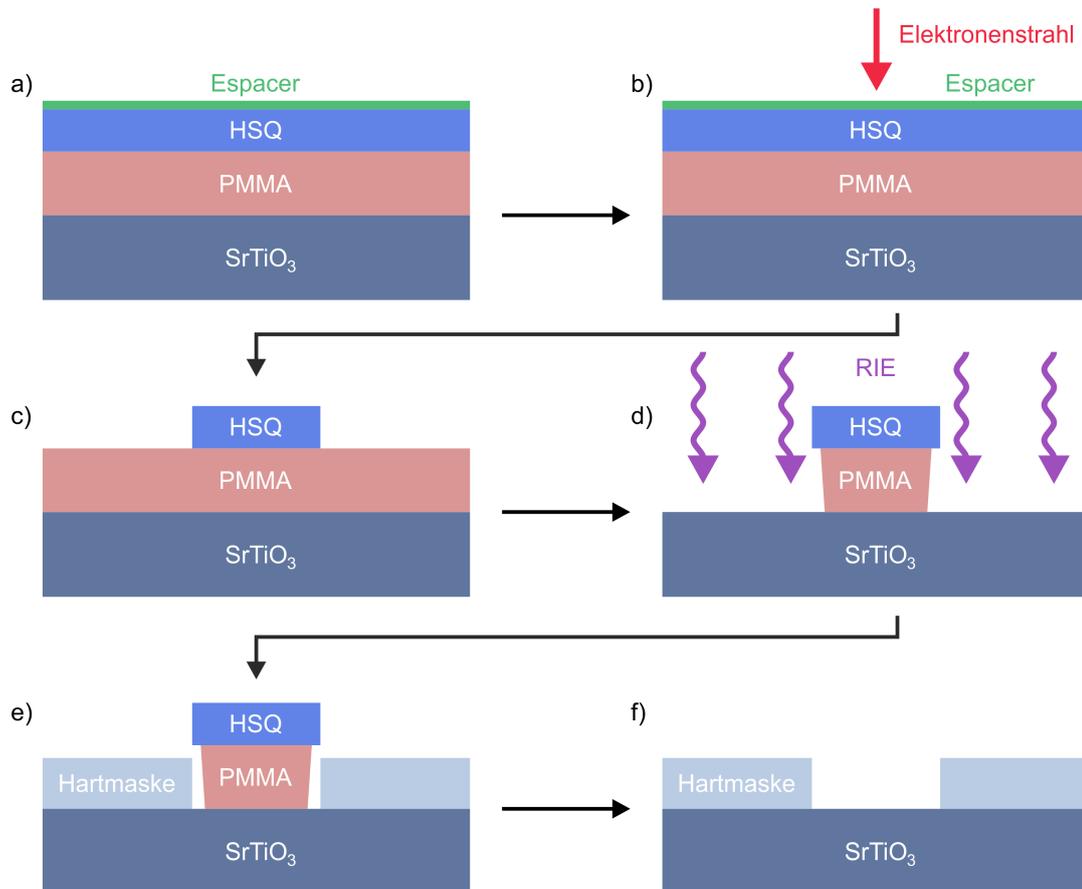


Abbildung 4.6: Prozesskette zur Erzeugung von Hartmasken auf Basis vom HSQ/PMMA-Lacksystem. a) Erzeugung des Lackstapels, b) Belichtung, c) Entwicklung, d) reaktives Ionenätzen mit Sauerstoff, e) Deposition der Hartmaske, f) Lift-off.

Elektrische Kontaktierung

Die Definition der elektrischen Kontakte konnte mit Hilfe optischer Lithographie (3.3.1) oder mittels EBL erfolgen. Unabhängig von der gewählten Methode folgte der in Abschnitt 3.5 beschriebene Prozess, der eine elektrische Verbindung zu dem Elektronensystem erzeugte. Dazu wurde zunächst unter Verwendung eines gerichteten Ar-Plasma ein Zugang zu dem vergrabenen Elektronensystem geschaffen. Dieser Graben wurde dann in-situ mit Titan gefolgt von Gold in einem Metallverdampfer aufgefüllt. Die im Ätzprozess erzeugte positive Ätzflanke sowie die geneigte und rotierende Metalldeposition gewährleistete eine zuverlässige elektrische Kontaktierung.

Sägen der Proben

Da ein Großteil der verfügbaren Probenhalter keine Proben mit einer Kantenlänge von 10 mm aufnehmen konnte, musste der Außenbereich der Probe mit Hilfe einer Drahtsäge entfernt

werden. Dieser Prozess ist in Abschnitt 3.6 erläutert. Die empfindliche Probenoberfläche wurde hierzu vor dem Sägen mit einer dicken Schicht Fotolack versiegelt.

Liftoff

Zu Beginn des Liftoffs wurde die dicke Schutzschicht aus Fotolack unter Acetonfluss von der Probenoberfläche entfernt. Wurde zuvor optische Lithographie zur Kontaktierung verwendet, erfolgte der Liftoffprozess ebenfalls in Aceton. Für Proben die mittels EBL kontaktiert worden waren, erfolgte der Liftoff Prozess im Remover (Allresist AR-600 71). In beiden Fällen folgte nach einer ausreichenden Einweichzeit ein Ultraschallprozess gefolgt von mehreren Spülprozessen in Aceton und Isopropanol. Nach Abschluss des Liftoffs konnte das Ergebnis mit einem optischen Mikroskop begutachtet werden. REM Aufnahmen der fertigen Proben wurden erst nach Abschluss der elektrischen Messungen durchgeführt, um das Elektronensystem keiner unnötigen Belastung auszusetzen.

Drahtbonden

Da weder SrTiO_3 , noch die darauf abgeschiedenen oxidischen Schichten piezoelektrisch sind, gestaltete sich der Bondprozess vergleichsweise einfach. Hierzu wurde die Probe zunächst mit Silberleitlack in den Probenhalter geklebt und dann in einen geerdeten Aufsatz in die Bondmaschine eingespannt. Die Handhabung erfolgte dabei ebenfalls mit persönlicher Erdung, um elektrostatische Entladungen zu verhindern. Der Bondprozess startete mit der Erzeugung eines Kontakts auf dem Probenhalter, bevor der zweite Bond auf dem jeweiligen Bondpad der Probe platziert wurde. Durch den zweiten Bond wurde gleichzeitig der Bonddraht abgeschert, sodass der nächste Bondzyklus starten kann. Hierbei konnte sowohl Aluminium- als auch Golddraht verwendet werden. Letzterer war aufgrund des weicheren Materials und der Oxidationsresistenz einfacher zu handhaben. Im Anschluss an den Bondprozess konnten die Proben dann in einem beliebigen Aufbau vermessen werden.

4.4 Ergebnisse

Ziel dieses Projektes war es, das Limit der Strukturierbarkeit von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen zu finden. Nach mehrstufiger Weiterentwicklung der Proben wurde es möglich, variable Geometrien mit einer minimalen Strukturbreite von 30 nm in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen auf Basis von oxidischen Wachstumsmasken zu erzeugen, was in Abb. 4.7 beispielhaft dargestellt ist. Die Basis dafür wurde durch das Probenlayout gelegt, welches kompatibel zu verschiedenen Kontaktierungsmethoden war und einen schnellen Austausch der Nanostrukturen ermöglichte. Durch die vorhandenen Testfelder konnten Zwischenergebnisse der Strukturierung überprüft werden ohne die eigentlichen Strukturen zu gefährden. Durch die redundanten Markensysteme wurden zusätzliche Prozessschritte wie die Integration von Gatterelektroden ermöglicht, die aktuell in diesen Proben noch nicht genutzt worden sind. Lokale sowie globale Störeffekte konnten durch integrierte Messpunkte erfasst werden, um eine bessere Abgrenzung des Verhaltens der Nanostrukturen gegenüber dem Verhalten der

Umgebung zu ermöglichen. Die notwendigen Optimierungen der Prozesskette, speziell in der Elektronenstrahlolithographie, wurden bereits ausführlich in Kapitel 3 erläutert sowie mit strukturellen Ergebnissen versehen. Passende Verweise zu diesen Einzelergebnissen erfolgen daher in den folgenden Seiten. Der Fokus liegt in diesem Kapitel auf der elektrischen Charakterisierung der hergestellten Proben.

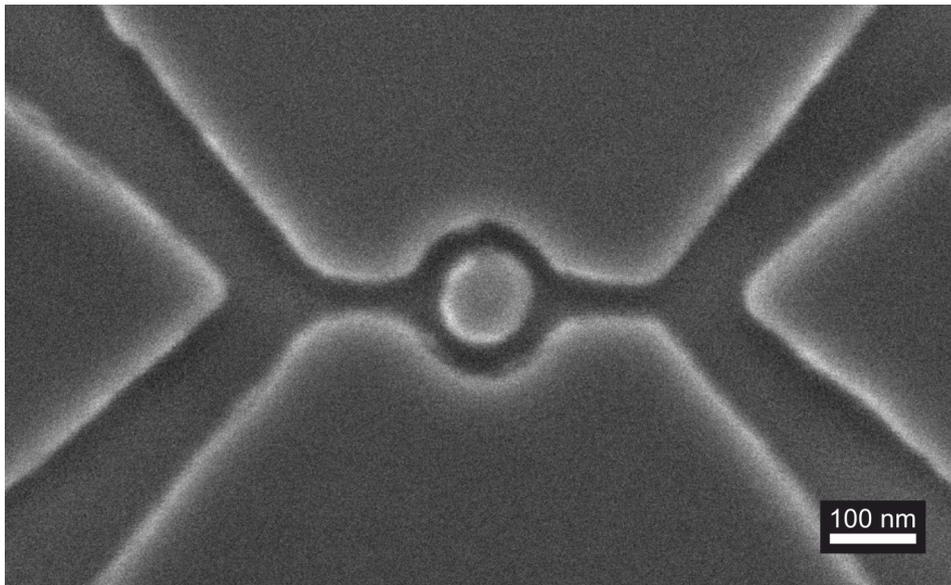


Abbildung 4.7: REM Aufnahme eines Rings mit einer minimalen Strukturbreite von ca. 30 nm auf Probe ABR006 nach Liftoff der 25 nm dicken LaAlO₃ Hartmaske.

Um eine Beschädigung der Proben durch elektrostatische Aufladungen zu verhindern, wurden die Proben im gebondeten Zustand ausschließlich mit Erdungsarmband gehandhabt und nur in zuvor geerdete Messaufbauten eingesetzt. Die Vermessung einer großen Anzahl von Proben war in dem vorhandenen Mischkryostaten aufgrund der langen Einkühlzeit beim Probenwechsel nicht möglich. Daher wurde zusammen mit Sabine Seiffert (Technikerin, MPI Stuttgart) ein Probenstab für das vorhandene PPMS gefertigt, der neben 24 geschirmten Messleitungen auch zusätzliche doppelt geschirmte Hochspannungsleitungen bis zur Probe führte. Diese konnten genutzt werden, um entweder hohe Gatespannungen an der Probenrückseite anzulegen ohne die Messleitungen negativ zu beeinflussen oder um zusätzliche Bauteile wie eine LED in der unmittelbaren Umgebung der Probe zu versorgen. Die Messleitungen wurden unabhängig von diesen zusätzlichen Leitungen in eine separate Breakout Box geführt, mit der die Messleitungen einzeln geerdet werden konnten. Auf diese Weise konnte eine Beschädigung der Proben durch äußere elektrostatische Einflüsse verhindert werden.

In den Nanostrukturen lagen während der Messung, aufgrund der geringen Abmessungen, lokal sehr hohe Stromdichten und elektrische Feldgradienten an. Um die empfindlichen Bauteile ausreichend zu schützen, wurde die elektrische Charakterisierung der Proben zu Beginn mit externen Lock-in-Verstärkern (Stanford Research 830, Zurich Instruments HF2 LI), sowie mit externen Quellen- und Messeinheiten (Keithley 6430 und Keithley 2182a) durchgeführt. Der Widerstand der hergestellten Nanostrukturen wurde über eine geometrische Betrachtung aus

dem Flächenwiderstand der hergestellten unstrukturierten Heterostrukturen berechnet. Da alle Hall-Bars eine Kanallänge der fünffachen Kanalbreite besaßen, war der Geometriefaktor für alle Hall-Bars 5. Die Ringstrukturen wurden für diese Überlegungen in die zwei Kontaktarme sowie zwei parallele Ringsegmente zerlegt. Der abgeschätzte Widerstand der Ringsegmente wurde dabei entsprechend dem Verhältnis zwischen Pfadbreite und Lochdurchmesser der Ringe angepasst. Daraus ergab sich für die in dieser Arbeit hergestellten Ringstrukturen ein Geometriefaktor im Bereich von ca. 15-41. Bei einem Flächenwiderstand von $R_{sh} \approx 10 \text{ k}\Omega/\square$ bei Raumtemperatur resultierte dies in Bauteilwiderständen im Bereich von $50 \text{ k}\Omega$ für Hall-Bars und $150\text{-}410 \text{ k}\Omega$ für die Ringstrukturen. Bei $T = 4 \text{ K}$ und einem Flächenwiderstand von $R_{sh} \approx 100 \text{ }\Omega/\square$ bei 4 K ergaben sich Bauteilwiderstände von $500 \text{ }\Omega$ bzw. $1,5\text{-}4,1 \text{ k}\Omega$. Auf Basis dieser Abschätzung wurde zunächst ein externer Lock-In Verstärker als Stromquelle mit $I_S = 50 \text{ nA}$ eingesetzt und ein Lastwiderstand von $R = 10 \text{ M}\Omega$ vor das zu messende Bauteil geschaltet. Die Spannung wurde daraufhin schrittweise bis auf 750 mV erhöht, ohne dass ein Schaden am Bauteil festgestellt wurde. An Bauteilen mit einem Widerstand von $400 \text{ k}\Omega$ lagen in diesem Fall weniger als 30 mV an. Ähnliche Messungen mit externer DC Messelektronik bestätigten die Stabilität der Probenstrukturen in diesem Bereich. Da die Messungen in einem PPMS durchgeführt werden sollten, wurde als nächstes die interne Steuer- und Messelektronik des PPMS genutzt. Dabei wurde kein gesonderter Vorwiderstand eingesetzt, dafür aber bei einem Messstrom von $I_S = 50 \text{ nA}$ die Spannung auf $U_{lim} = 25 \text{ mV}$ begrenzt. In dieser Konfiguration zeigten die gemessenen Strukturen kein von der externen Messelektronik abweichendes Verhalten. Aus diesem Grund wurde für die weiteren Messungen, insofern nicht abweichend angegeben, die interne Messelektronik des PPMS genutzt. Diese konnte unkompliziert innerhalb der Steuersoftware des PPMS (MultiVI, Quantum Design) zusammen mit Temperatur und Magnetfeld angesteuert werden. Gleichzeitig wurde die Verwendung externer Messelektronik durch die Anbindung mittels LabVIEW (National Instruments) für ergänzende Messungen ermöglicht.

Das elektrische Transportverhalten der 2DEL in Abhängigkeit von Temperatur und angelegten Magnetfeldern wurde in erster Linie durch die Depositionsbedingungen während des epitaktischen Wachstums definiert und darauf folgend durch den Strukturierungsprozess beeinflusst. Um eine möglichst große Phasenkohärenzlänge in den Proben zu erreichen, wurden zu Beginn Wachstumsparameter von Ali Teker (Doktorand, MPI Stuttgart) genutzt [66], die auf eine möglichst hohe Ladungsträgermobilität in unstrukturierten Proben optimiert worden sind. Um dies zu erreichen wurde zuerst das LaAlO_3 Wachstum optimiert (Parametersatz: Hochmobilität) und zusätzlich die epitaktische Schicht mit einer Deckschicht aus SrCuO_2 und einer Versiegelung aus SrTiO_3 versehen (Parametersatz: Deckschicht SCO/STO). Um eine Referenz für unstrukturierte Bereiche dieser optimierten Proben zu erhalten, wurden zuerst elektrische Messungen an Van-der-Pauw Quadraten mit einer Kantenlänge von $14,5 \text{ }\mu\text{m}$ durchgeführt. Die in diesen Proben aufgenommenen Widerstandskurven (siehe Abb. 4.8) entsprachen dabei dem bekannten Verhalten der Heterostruktur. In Probe ABR010 konnte bei 4 K eine Ladungsträgermobilität von ca. $9000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei einer Ladungsträgerdichte von ca. $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ gemessen werden.

Im Gegensatz dazu zeigten die Nanostrukturen auf diesen Proben ein stark abweichendes Verhalten. Während viele Nanostrukturen bei Raumtemperatur komplett isolierend waren,

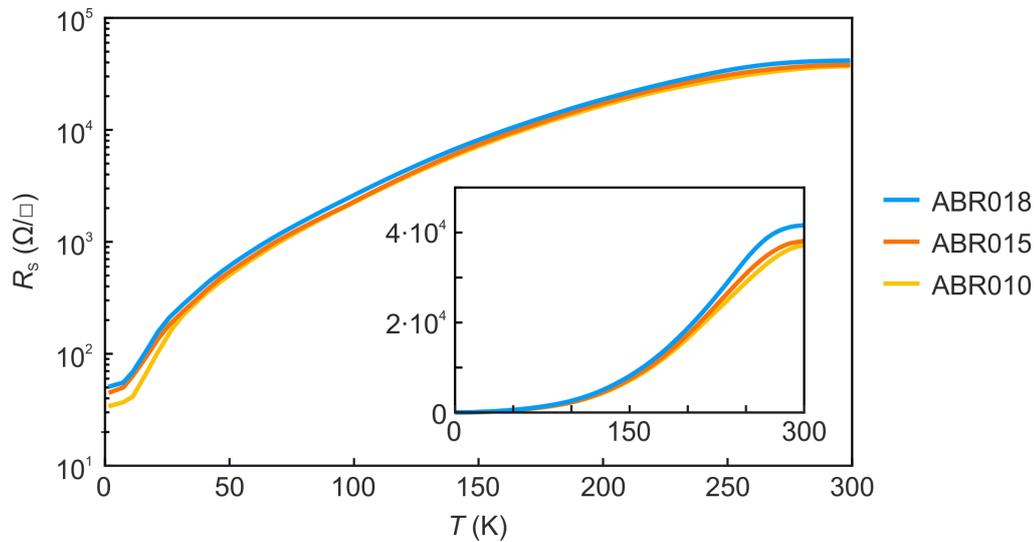


Abbildung 4.8: Flächenwiderstand n_{2D} in logarithmischer Skalierung (groß), sowie in linearer Skalierung (klein) als Funktion der Temperatur für Van-der-Pauw Strukturen gemessen an drei Proben die nominell unter den gleichen Bedingungen gewachsen worden sind.

zeigten andere erst beim Abkühlen einen ungewöhnlichen Anstieg im Widerstand. Dieser Anstieg erfolgte graduell mit einem ausgeprägten Maximum oder aber sehr abrupt. Ab einer gewissen Temperatur konnte die verwendete Messelektronik keine Datenpunkte aufzeichnen, sodass die Messdaten wie in Abb. 4.9 lückenhaft erscheinen. Ein Wechsel auf externe Messelektronik lieferte dabei keine davon abweichenden Ergebnisse. Beispiele für diese Verhalten sind in Abb. 4.9 dargestellt.

Um das Problem des Widerstandsanstiegs in strukturierten Probenbereichen besser verstehen zu können, wurde die Ladungsträgermobilität und die Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit der Temperatur an einer einzelnen Hall-Bar mit einer Breite von 250 nm genau vermessen. Die Hall-Bar selbst zeigte in einer ersten Messung des Widerstands als Funktion (siehe Abb. 4.10a) der Temperatur einen vorhandenen Anstieg im Widerstand, der allerdings erst bei tiefen Temperaturen einen starken Effekt hatte. Die Hall-Bar erholte sich zudem beim Aufheizen der Probe bis auf Raumtemperatur fast vollständig, sodass die Hall-Bar durch die Messung nicht beschädigt wurde. Durch die vorhandene Anomalie konnte in dieser Struktur sehr gut der Übergang zwischen dem erwarteten und dem beeinträchtigten Verhalten der 2DEL gemessen werden. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 4.10 dargestellt. Betrachtet man die Mobilität als Funktion der Temperatur ist ein deutlicher Anstieg mit fallender Temperatur erkennbar. Da die Mobilität maßgeblich durch Streueffekte beeinflusst wird, ist dieses Verhalten zu erwarten. Gleichzeitig fiel bei Temperaturen unterhalb von 100 K die Ladungsträgerdichte schlagartig ab. Unterhalb von 50 K waren die Messdaten lückenhaft, sodass keine Angaben zu Ladungsträgermobilität und Ladungsträgerdichte gemacht werden konnten. Auf Basis der vorhandenen Daten ist dennoch ein graduellen Metall-Isolator-Übergang erkennbar. Um diesen zu unterbinden, musste also ein Weg gefunden werden, die Ladungsträgerdichte in Nanostrukturen auch bei tiefen Temperaturen ausreichend hoch zu halten, ohne gleichzeitig die gesamte

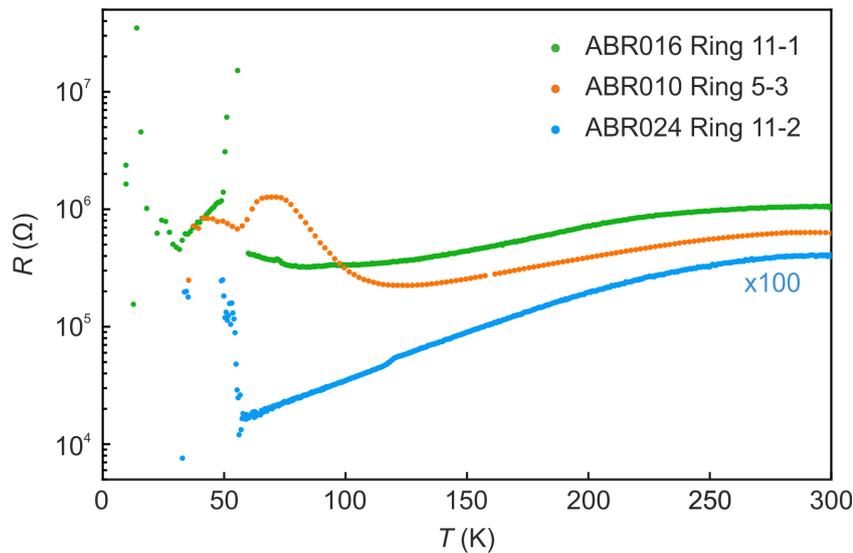


Abbildung 4.9: Elektrischer Widerstand als Funktion der Temperatur für Ringstrukturen auf verschiedenen Proben, die unter nominell identischen Bedingungen gewachsen wurden. Im Gegensatz zu unstrukturierten Proben sinkt dabei der Widerstand entweder nur bis zu einer gewissen Temperatur mit dem bekannten Verhalten (blau), oder aber er sinkt nur minimal, bis Messprobleme auftreten (grün). Ein betonter aber gradueller Anstieg im Widerstand (orange) konnte ebenfalls in verschiedenen Proben nachgewiesen werden, wobei die Temperatur für dieses Phänomen meist im Bereich von 50-100 K lag.

Probe leitfähig zu machen.

Zum Lösen dieser Problematik wurde auf einigen Proben die Grenzfläche der Heterostruktur zu Beginn der Herstellung versiegelt. Dazu wurde eine 1-2 Einheitszellen dicke epitaktische LaAlO_3 -Schicht auf Proben direkt im Anschluss an den Terminierungsprozess abgeschieden. Diese Initiallage diente dazu Defekte, aus der unmittelbaren Umgebung der entstehenden 2DEL fernzuhalten. Dieses Vorgehen resultierte in einer höheren Ladungsträgerdichte und Ladungsträgermobilität bei tiefen Temperaturen. Zudem war in diesen Proben ein größerer Anteil von Nanostrukturen auch bei tiefen Temperaturen weiterhin leitfähig. Allerdings konnten auch vermehrt Leckströme zwischen einzelnen Nanostrukturen oder sogar zwischen Probenfeldern gemessen werden, wodurch die betroffenen Proben unbrauchbar waren. Parallel wurde das epitaktische Wachstum selbst variiert, da in Abhängigkeit von Substrattemperatur, Kammerdruck und Laserfluenz sowie dem Einsatz von Deckschichten die Ladungsträgerdichte und Ladungsträgermobilität der Proben stark verändert werden konnten. Neben dem hoch-optimierten Wachstum ohne und mit SCO/STO-Deckschicht wurden als Basisreferenz Proben mit unoptimierten "Standard"-Parametern hergestellt. Nanostrukturen auf diesen Proben waren bei tiefen Temperaturen alle isolierend. Auf vergleichbare Weise verhielten sich Proben, die mit einer Initiallage LaAlO_3 versehen und durch eine BTO-Deckschicht versiegelt waren, wie sie in Transistoren auf Basis dieser Heterostruktur verwendet wurde. Daher wurde an diesen Proben keine ausführliche elektrische Charakterisierung durchgeführt. Proben, die neben dem Einsatz von einer Initiallage LaAlO_3 unter reduzierenden Bedingungen hergestellt wurden (niedriger Kammerdruck), waren hingegen durch Leckströme dominiert. Ein Kompromiss zwischen den

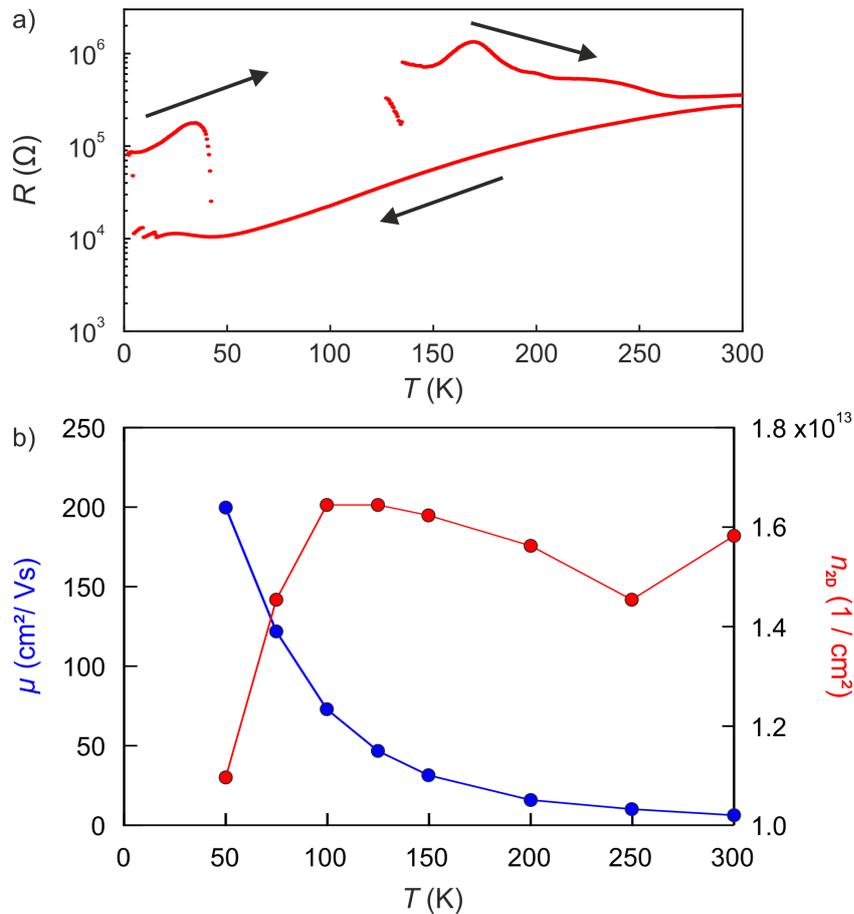


Abbildung 4.10: Transportmessungen einer 250 nm breiten Hall-Bar auf Probe ABR021 gemessen in einem PPMS. a) Zeigt den Flächenwiderstand als Funktion der Temperatur. Hierbei ist beim Abkühlen der Probe bis auf ca. 50 K das bekannte Verhalten der Heterostruktur zu sehen. Danach steigt der Widerstand erst langsam, dann stark an, sodass keine sinnvollen Daten mehr gemessen werden können. Erst beim Aufheizen oberhalb von 150 K normalisiert sich der Widerstand langsam. b) Zeigt die Ladungsträgermobilität μ (blau) sowie die Ladungsträgerdichte n_{2D} (rot) als Funktion der Temperatur gemessen bei $\Delta B = \pm 2$ T in diskreten Temperaturschritten. Die eingezeichneten Linien zwischen den Messpunkten dienen der Augenführung. Von Raumtemperatur startend kann bis ca. 100 K eine steigende Ladungsträgermobilität mit fast konstanter Ladungsträgerdichte gemessen werden. Darunter fällt die Ladungsträgermobilität so stark ab, dass unter 50 K keine Messpunkte mehr angeben werden können.

hoch-optimierten Parametern und Standard Parametern lieferte der Parametersatz "Nanostruktur". Proben, die auf diese Weise hergestellt wurden, blieben bei tiefen Temperaturen mit und ohne eine Initiallage epitaktischem LaAlO_3 eher leitfähig, wiesen dabei allerdings keine außergewöhnlich hohe Ladungsträgermobilität wie bei dem hochoptimierten Probenwachstum auf. Eine Zusammenfassung von Messungen an Van-der-Pauw Strukturen auf verschiedenen Proben ist in Tabelle 4.2 dargestellt.

Die Ladungsträgerdichte der 2DEL lässt sich aber auch auf andere Weise beeinflussen. So kann durch anlegen von Backgatespannungen ein Metall-Isolator-Übergang hervorgerufen werden. Aus diesem Grund wurden schrittweise Spannungen im Bereich von -10 - 200 V an

a)	Parametersatz	Probe	n_{2D} (1/cm ²)	μ (cm ² /Vs)	R_{sh} (Ω/\square)
	Hochmobilität	ABR009	$2,2 \cdot 10^{13}$	$2,8 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^2$
	Deckschicht SCO/STO	ABR010	$2,0 \cdot 10^{13}$	$9,0 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^1$
	Standard	ABR021	Nanostrukturen isolierend bei 4 K		
	niedriger Kammerdruck	-	nicht hergestellt		
	Deckschicht BTO	-	nicht hergestellt		
	Nanostruktur	ABR047	$1,6 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^2$
b)	Parametersatz	Probe	n_{2D} (1/cm ²)	μ (cm ² /Vs)	R_{sh} (Ω/\square)
	Hochmobilität	-	nicht hergestellt		
	Deckschicht SCO/STO	ABR035	$1,7 \cdot 10^{13}$	$9,7 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^1$
	Standard	-	nicht hergestellt		
	niedriger Kammerdruck	ABR031	Leckstrom dominiert		
	Deckschicht BTO	ABR026	Nanostrukturen isolierend bei 4 K		
	Nanostruktur	ABR051	$1,8 \cdot 10^{13}$	$2,8 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^2$

Tabelle 4.2: Repräsentative elektrische Transporteigenschaften der verschiedenen epitaktisch gewachsenen Schichtlagen gemessen an Van-der-Pauw Quadraten bei $T=4$ K und $\Delta B = \pm 2$ T in einem PPMS. Hierbei stellen die Daten in a) Proben ohne eine Initiaallage epitaktischen LaAlO₃ dar und b) Proben mit einer Initiaallage epitaktischen LaAlO₃. Ein Teil der beschriebenen Proben wurde zwar hergestellt, aber nicht in dieser Konfiguration vermessen, da die auf diesen Proben enthaltenen Nanostrukturen bei tiefen Temperaturen nicht funktionsfähig waren.

die Unterseite der SrTiO₃ Substrate von Probe ABR029 angelegt und dabei der Widerstand eines Aharonov-Bohm-Rings mit einer Kanalbreite von 100 nm gemessen. Die Messergebnisse dazu sind in Abb. 4.11 dargestellt. Die Leitfähigkeit der Probe konnte dadurch zwar verringert, allerdings bei tiefen Temperaturen nicht ausreichend stabilisiert werden.

Der Einsatz von LEDs in der unmittelbaren Umgebung der Probe hatte dagegen einen deutlich größeren Einfluss. So konnte die Leitfähigkeit speziell in Nanostrukturen bei tieferen Temperaturen gesteigert werden und somit ein Widerstandsanstieg entweder komplett unterdrückt oder zumindest so weit verringert werden, dass Messungen in einem Temperaturbereich unter 10 K möglich waren. Ein Vergleich zwischen Strukturen auf der gleichen Probe ohne und danach mit Beleuchtung durch eine weiße LED ist in Abb. 4.12 zu sehen. Neben der weißen LED wurde testweise auch eine UV LED eingesetzt, die mit ihrer geringeren Wellenlänge und damit höherer Photonenenergie eine größere Wirkung zeigte als die weiße LED. Sie erzeugte aber gleichzeitig aufgrund der größeren Betriebsspannung bei ausreichend hoher Stromstärke deutlich mehr Heizleistung im unmittelbaren Umfeld der Probe, sodass in vielen Proben keine Messungen unter 4,2 K mehr möglich waren. Daher wurde primär die weiße LED für weitere Messungen eingesetzt.

Ein Vergleich zwischen den "unstrukturierten" Bereichen der Van-der-Pauw Quadraten und

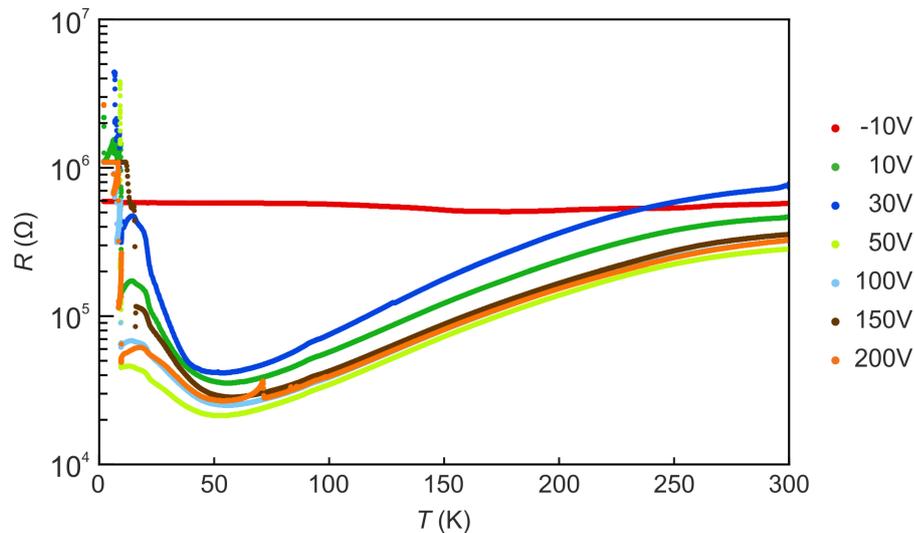


Abbildung 4.11: Elektrischer Widerstand als Funktion der Temperatur einer Ringstruktur mit einer Pfadbreite von 100 nm auf Probe ABR029. Da der Widerstand bei tiefen Temperaturen, wie bereits in Abb. 4.10 dargestellt, stark ansteigt, wird nur die jeweilige Messkurve für die angelegten Gatespannungen gezeigt, die während des Abkühlens aufgenommen worden ist. Durch die Temperaturzyklen ändert sich der Widerstand der Nanostruktur jedoch stärker, als durch die angelegte Gatespannung, sodass keine Systematik als Funktion der Gatespannung erkennbar ist. Lediglich mit negativer angelegter Spannung ist eine signifikante Änderung im Verhalten bemerkbar, da hier der Widerstand als Funktion der Temperatur quasi unverändert bleibt.

den strukturierten Bereichen in den Hall-Bars und Aharonov-Bohm-Ringen legte zudem den Schluss nahe, dass die Strukturierung und damit die Hartmaske ebenfalls einen großen Einfluss auf das elektrische Verhalten der erzeugten Bauteile haben könnte. Der deutliche Einfluss der LED zeigte zudem, dass tiefe Punktdefekte innerhalb oder in direkter Umgebung der Nanostrukturen vorhanden waren, die Ladungsträger lokalisieren. Dadurch wurde zum einen die vorhandene Ladungsträgerdichte in den Kanälen verringert, zum anderen wurden aber auch lokal geladene Bereiche erzeugt, die das Potential in den Kanälen soweit veränderten, dass die Entstehung der 2DEL lokal gestört oder komplett unterdrückt wurde. Dadurch könnte die effektive Kanalbreite deutlich verringert werden. Der Einfluss von Terrassenstufen wurde nicht näher betrachtet, da deren Position relativ zur Nanostruktur in herkömmlichen Substraten nicht mit vertretbarem Aufwand kontrolliert werden konnte. Zudem ist deren Einfluss auf die 2DEL bisher nicht eindeutig geklärt [202, 203].

Um die Erzeugung von Defekten im Strukturierungsprozess zu minimieren, wurden daher parallel zu den zuvor genannten Optimierungen am epitaktischen Wachstum und der Versiegelung der Grenzfläche auch verschiedene Anpassungen an der Hartmaske vorgenommen. So wurde neben dem Standardmaterial LaAlO_3 zusätzlich SrTiO_3 , SrCuO_2 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ und MgO als Maskenmaterial eingesetzt und die Dicke der Hartmaske in einem Bereich zwischen 30 nm bis auf eine einzelne Einheitszelle (0,42 nm) variiert. Das genaue Vorgehen sowie Beispiele für die resultierenden Nanostrukturen sind in Abschnitt 3.4 dargestellt. Durch diese Variation konnte in einem breiten Spektrum der Einfluss auf die Prozessierbarkeit und das

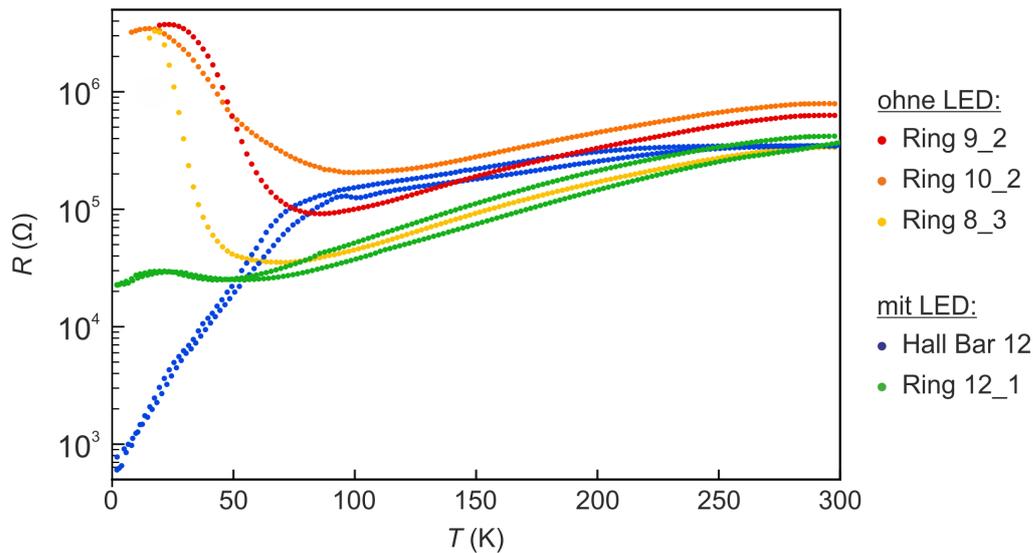


Abbildung 4.12: Widerstandskurven als Funktion der Temperatur für verschiedene Nanostrukturen mit einer Pfadbreite zwischen 120-160 nm auf Probe ABR042 gemessen ohne LED (orange,rot,gelb) und Nanostrukturen mit einer Pfadbreite von 80 nm gemessen mit weißer LED (blau,grün).

elektrische Transportverhalten innerhalb und Leckströme zwischen den Strukturen untersucht werden. Amorphe Schichten aus SrCuO_2 und $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ waren selbst mit einer Dicke von 25 nm nicht stabil genug, um das epitaktische Wachstum zu überstehen. Elektrische Messungen an diesen Proben haben außerdem starke Leckströme gezeigt, sodass diese Materialien nicht weiter berücksichtigt wurden. Vergleichbare Schichten auf Basis von LaAlO_3 , SrTiO_3 und MgO waren hingegen sowohl prozessstabil, als auch elektrisch lokal und global isolierend. Der Lift-off als Teil der Strukturierung war für hohe Schichtdicken durch das schlechtere Verhältnis zwischen Lackdicke zu amorpher Schichtdicke erschwert. Gleichzeitig war aber die mechanische Stabilität dicker Masken während des epitaktischen Schichtwachstums höher. Ein negativer Einfluss auf die elektrische Isolation benachbarter Strukturen konnte für alle prozessstabilen Materialien bis zu einer unteren Grenzdicke von 5 nm nicht gemessen werden. Eine LaAlO_3 Schicht von 2 nm bot dagegen keine ausreichende elektrische Isolation zwischen Nanostrukturen oder Probenfeldern. Als Sonderfall wurde mit MgO der Versuch unternommen, eine möglichst dünne epitaktische Hartmaske bei Raumtemperatur zu erzeugen. Diese sollte ein weitgehend ungestörtes epitaktisches Kristallwachstum von LaAlO_3 auf der gesamten Probe trotz unterschiedlicher Gitterkonstante ermöglichen und so Kristalldefekte im Randbereich der Strukturen wie in Abb. 4.13 reduzieren. Wie in Abschnitt 3.4.1 gezeigt, war das Wachstum dünner sowie dicker Schichten erfolgreich. Um die elektrische Leistungsfähigkeit dieser Hartmaske zu überprüfen, wurden terminierte SrTiO_3 Substrate unter Verwendung einer Lackmaske auf einer Seite mit MgO bedeckt und danach auf der gesamten Probe 6 Einheitszellen epitaktisches LaAlO_3 abgeschieden. Darauf folgte die elektrische Kontaktierung auf Basis von Ionenätzen und Metallverdampfung. Im Anschluss wurde der Widerstand zwischen Kontakten im Probenbereich mit MgO sowie ohne MgO vermessen. Hierbei konnte zwischen Kontakten mit einem Abstand von $500 \mu\text{m}$ selbst mit nur einer einzigen Einheitszelle MgO der Widerstand um einen Faktor 20

bei Raumtemperatur erhöht werden. Unterhalb von 200 K lag der Widerstand im Probenbereich mit MgO über dem Messlimit von $10\text{ M}\Omega$.

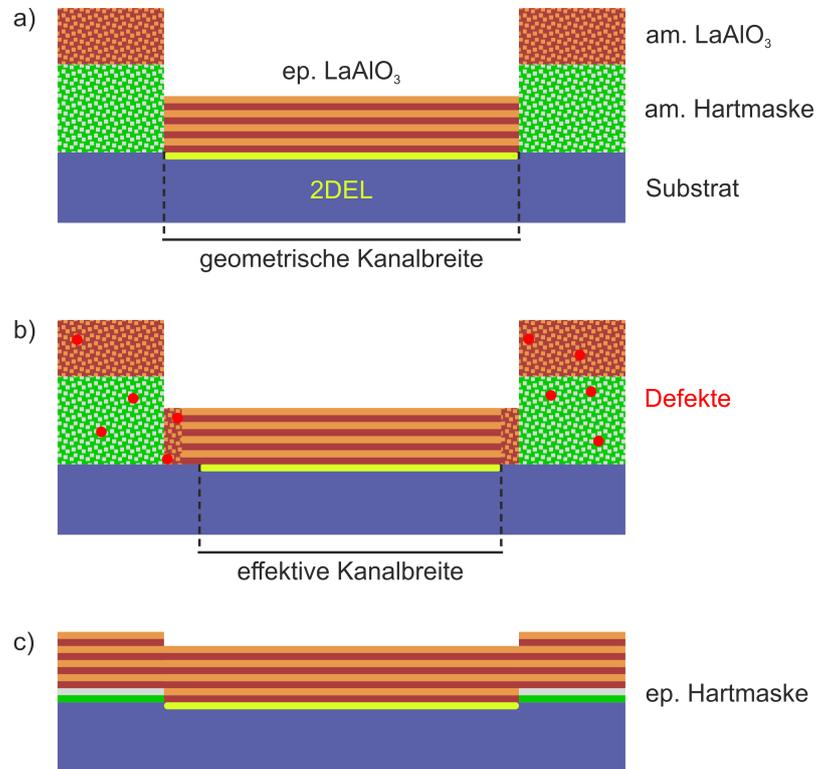


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung des Probenquerschnitts in einem Layout bei dem eine Hartmaske verwendet wird um die Breite des 2DEL zu steuern. a) Ideale Darstellung, bei der die Breite des 2DEL exakt der geometrischen Abmessung der Hartmaske entspricht. b) Realistische Darstellung, bei der zum Einen im Übergangsbereich zwischen Hartmaske und epitaktischem Wachstum strukturelle Defekte auftreten, als auch innerhalb der amorphen Schichten Defekte vorhanden sind, an denen Ladungsträger lokalisieren können und somit die effektive Kanalbreite einschränken. c) Konzept zur Verwendung einer epitaktischen Hartmaske mit einer Dicke von einer Einheitszelle, die eine extrem präzise strukturelle Definition bei gleichzeitig geringer Defektdichte ermöglicht.

Im Anschluss an die Vorcharakterisierung wurde diese Hartmaske mit Dicken von 1,2 oder 3 Einheitszellen in echten Proben verwendet. Der Strukturierungsprozess auf Basis des HSQ/PMMA-Lacksystems war dabei weiterhin erfolgreich, wobei der Liftoff trotz geringer Maskendicke deutlich schwieriger war. Vermutlich war der Energieeintrag der MgO Plasmakeule in die Lackschicht aufgrund der hohen Laserfluenz so stark, dass der Lack bereits bei der Deposition degradierte. Dadurch war das Risiko für leichte Deformationen in filigranen Strukturen sowie Liftoff-Rückstände und Lackreste in den aktiven Probenbereichen signifikant erhöht. Hochtemperaturtests zeigten zudem eine deutliche Veränderung der Oberflächenmorphologie, die eine Instabilität der MgO-Schicht nahelegen. Elektrische Messungen an nanostrukturierten Proben belegten die Instabilität der Maske durch hohe Leckströme zwischen benachbarten Nanostrukturen. Diese Modifikation konnte also nicht die gewünschte Verbesserung bringen.

Auch wenn mittels keiner der Einzeloptimierungen reproduzierbar funktionsfähige Nanostrukturen hergestellt werden konnten, war durch Kombination der zuvor aufgeführten Maßnahmen auf mehreren Proben eine ausreichende Anzahl an Nanostrukturen bei tiefen Temperaturen leitfähig, sodass Magnetotransportmessungen durchgeführt werden konnten. Hierzu wurden die Proben zunächst auf die gewünschte Temperatur herab gekühlt und dann der Widerstand als Funktion angelegter Magnetfelder senkrecht zur Probenoberfläche gemessen. Ein erster Nachweis von nicht-klassischem elektrischen Transport konnte in Form von schwacher Anti-Lokalisation in verschiedenen Proben gemessen werden, wie in Abb. 4.14 dargestellt ist. In diesen Proben besaß der Widerstand ein deutliches Minimum ohne angelegte Magnetfelder und stieg dann symmetrisch mit steigender Magnetfeldstärke bis auf einen Sättigungswert an. Somit war in diesen Proben nicht nur die klassische diffuse Streuung für den elektrischen Widerstand verantwortlich, sondern ebenfalls eine phasenabhängige Interferenz zwischen den verschiedenen möglichen Streupfaden innerhalb einer gegebenen Defekt-Manifestation der vermessenen Struktur. Diese Lokalisation tritt stärker in Systemen mit niedriger Dimensionalität auf [204] und wird in 2D Materialien durch die Anwesenheit von Unordnung zum Beispiel durch Störstellen verstärkt [205]. In $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen ist dieses Verhalten an anderer Stelle genauer untersucht worden [206], weshalb auf diesen Aspekt nicht weiter eingegangen wird.

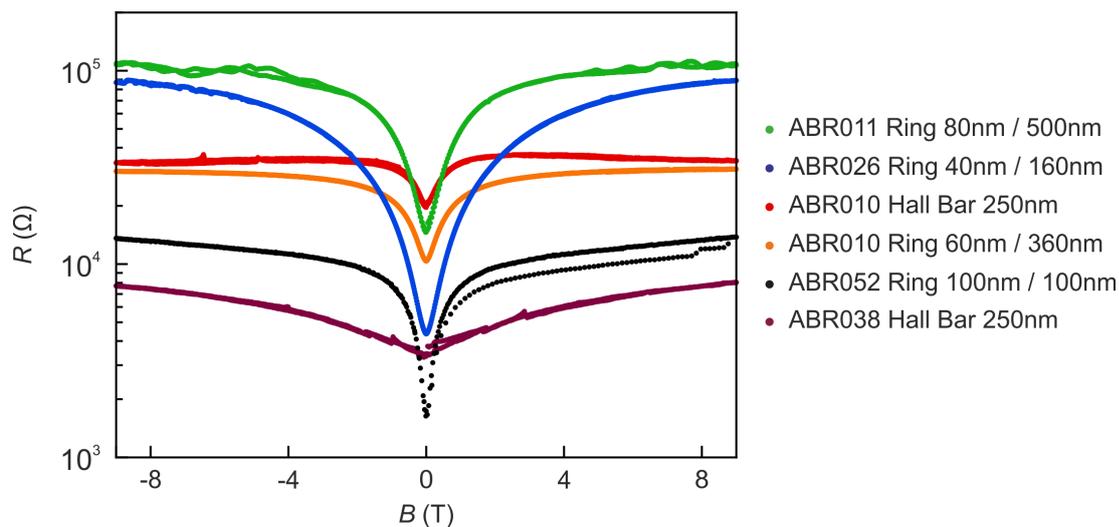


Abbildung 4.14: Anti Lokalisation in Ring-Strukturen sowie Hall-Bars verschiedener Größe gemessen an mehreren Proben bei $T = 2$ K. Das Magnetfeld B war dabei senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet.

Im Falle von Ring-Strukturen sollten allerdings periodische Oszillationen als Funktion des Magnetfeldes nachgewiesen werden, wobei die Periode in Abhängigkeit der möglichen Pfaddurchmessern innerhalb der Struktur variieren sollte. In den vorliegenden Bauteilen wären dies also extremal Perioden von 1,46 T für einen Ringinnendurchmesser von 60 nm und minimal 60 mT für einen Ringaußendurchmesser von 300 nm. In ausreichend kleinen Hall-Bars sollten zudem aperiodische Oszillationen in Form von universellen Leitwertschwankungen bei ausreichend tiefen Temperaturen nachweisbar sein. Hierbei ändert sich der Widerstand

als Funktion des angelegten Magnetfelds scheinbar zufällig, allerdings wiederholbar, insofern keine äußeren Einflüsse die Defekt-Konfiguration der Probe verändern. In beiden Fällen sollte also der Widerstand bei einer festen Temperatur durch Anlegen eines magnetischen Feldes reproduzierbar variiert werden können. Die Amplitude dieser Widerstandsschwankungen sollte in beiden Fällen mit fallender Temperatur ansteigen. Eine Grundvoraussetzung für das Auftreten dieser Effekte ist eine Phasenkohärenzlänge des Elektronensystems, die größer als die kritischen Abmessungen der jeweiligen Struktur ist. In Aharonov-Bohm-Ringen muss diese Länge zumindest vergleichbar groß sein wie der Außendurchmesser des Ringes. Ist dies nicht der Fall, ist die Wahrscheinlichkeit für Streuvorgänge, die Phasenkohärenz zerstören, innerhalb der Ringe zu groß. Um universelle Leitwertschwankungen messen zu können, muss die Phasenkohärenzlänge größer als die Kanallänge sein. Beide Effekte konnten an keinem der vermessenen Bauteile reproduzierbar gemessen werden. Am Ende aller durchgeführten Optimierungen konnte also kein phasenkohärenter Transport in den Nanostrukturen nachgewiesen werden. Ein besseres Verständnis der durch die Strukturierung entstehenden Probleme war daher notwendig, da Van-der-Pauw Strukturen sowie große Hall-Bars im Gegensatz zu Nanostrukturen bzw. kleinen Hall-Bars in allen funktionsfähigen Proben ein normales Widerstandsverhalten und eine ausreichend hohe Ladungsträgermobilität zeigten.

Daher wurde der Einfluss des Strukturierungsprozesses anhand eines systematischen Vergleichs von Hall-Bars verschiedener Kanalbreite genauer untersucht. Hierzu wurde an vorhandenen Proben mit gleichem epitaktischem Wachstum (Parametersatz: Nanostruktur), aber variierender Hartmaske (ABR047: 5 nm LaAlO_3 , ABR050: 1,26 nm MgO) verwendet. Da alle Hall-Bars den gleichen Geometriefaktor besaßen, sollten diese idealerweise einen ähnlichen Bauteilwiderstand aufweisen. Für kleinere Strukturen wurde aber durch die Strukturierung ein Anstieg im Widerstand erwartet, auf dessen Basis eine Abschätzung der möglichen Verarmungszone im Randbereich der Kanäle durchgeführt werden sollte. Beispielmessungen dazu sind in Abb. 4.15 dargestellt. Nutzt man die schwarze Kurve als Referenz für das Verhalten unstrukturierter Bereiche, so sollten die Widerstände der Nanostrukturen also über dieser Kurve liegen und zusätzlich mit fallender Kanalbreite ansteigen. Hall-Bars mit einer Kanalbreite unterhalb von 200 nm fielen dabei allerdings durch ungewöhnlich niedrige Widerstände auf. In diesem Fall muss die Leitfähigkeit durch zusätzliche Ladungsträger an oder im Umfeld der Grenzfläche erhöht worden oder der effektive Bauteilwiderstand durch Leckströme reduziert worden sein.

Daher musste in Betracht gezogen werden, dass parallel zu der 2DEL weitere elektrisch leitfähige Pfade existieren können. Dieses Verhalten trat in allen Proben auf und war daher unabhängig von der genutzten Hartmaske. Da die Proben aber gleichzeitig nicht global leitfähig waren, schienen nur lokal vorhandene Leckströme für diese Verhalten verantwortlich zu sein. Mit der Einführung der elektrischen Kontaktierung auf Basis von EBL wurden die Kontaktfinger sehr nah an die eigentlichen Nanostrukturen geführt. Der genutzte Kontaktierungsprozess auf Basis von Ionendünnung und Metallverdampfung erzeugt allerdings lokal Sauerstofffehlstellen und damit leitfähige Bereiche im SrTiO_3 , wodurch der gute Kontakt zum Elektronensystem ermöglicht wird. Um nun zu überprüfen ob diese leitfähigen Bereiche im Umfeld der Hall-Bars bereits zu kurzgeschlossenen Kontakten führen können, wurden Testproben mit vergleichbarer

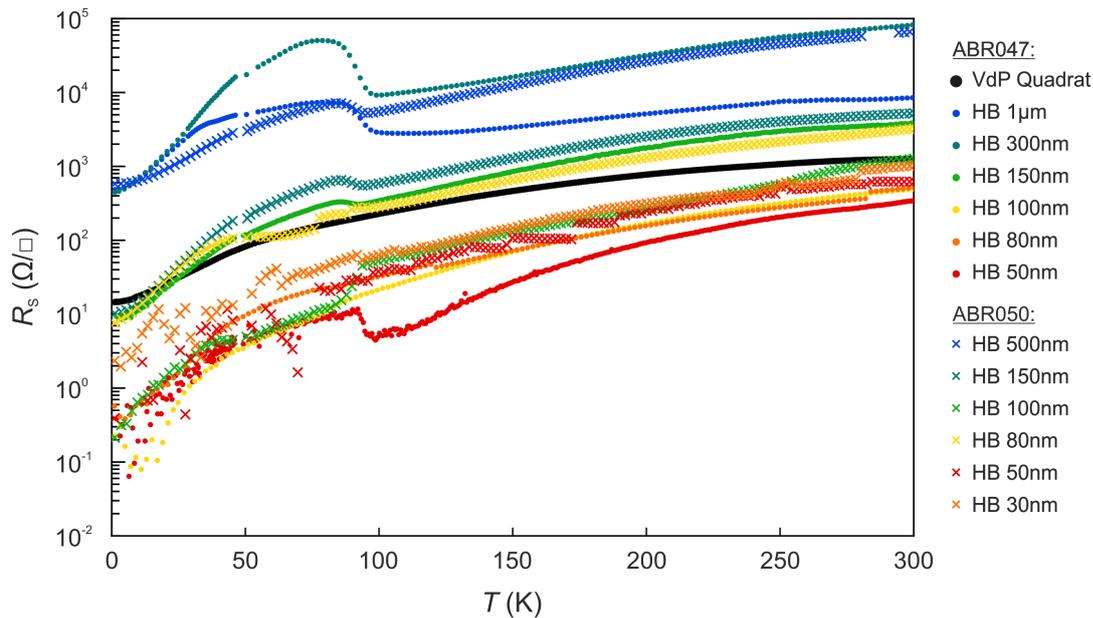


Abbildung 4.15: Flächenwiderstand als Funktion der Temperatur gemessen an einem Van-der-Pauw Quadrat und einer Serie von Hall-Bars auf Proben ABR047 und ABR050.

Probe	1	2	3	4
Probenname	PPAW188	PPAW184	PPAW190	PPAW194
Initiallage LaAlO_3	0	1	2	1
Hartmaske	5 nm LaAlO_3	5 nm LaAlO_3	5 nm LaAlO_3	5 nm SrTiO_3

Tabelle 4.3: Zusammenstellung der Proben zur Untersuchung von vorhandenen Leckströmen zwischen Kontaktfingern in nanostrukturierten Proben. Die epitaktischen Schichten wurden für alle Proben mit den Nanostruktur-Parametern hergestellt. Nach dem epitaktischen Wachstum wurden alle Proben 2 Stunden in 400 mbar Sauerstoff getempert um mögliche Sauerstofffehlstellen auszuheilen.

Geometrie hergestellt.

Insgesamt wurden für diese Testserie vier Proben mit unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt, die in Tabelle 4.3 zusammengefasst sind. Auf allen Proben wurden 6 Einheitszellen epitaktisches LaAlO_3 unter identischen Bedingungen abgeschieden (Parametersatz: Nanostruktur). Nach Abschluss des epitaktischen Wachstums folgte die zuvor beschriebene Kontaktierung mittels EBL. Parallel zu den Teststrukturen wurden außerdem einzelne großflächige Kontakte auf den Proben erzeugt, um die globale Leitfähigkeit der Proben messen zu können. Die Teststrukturen selbst wiesen dabei einen Abstand von 100–1500 nm auf und waren der Geometrie der Kontaktfinger der Hall-Bars nachempfunden.

Messungen an benachbarten großflächigen Kontakten bei Raumtemperatur an einer Nadelsondenstation ergaben dabei Widerstände von $R \geq 3,5 \text{ M}\Omega$, womit das global isolierende Verhalten der Proben bestätigt werden konnte. Im Anschluss wurden Widerstandsmessungen zwischen den Kontaktfingern bei Raumtemperatur und bei 4 K in einem PPMS durchgeführt.

a)		Probe	Kontaktabstand (nm)				
			400	700	1100	1400	1500
$R(\Omega)$	1	$4,4 \cdot 10^3$	n.g.	$1,4 \cdot 10^4$	n.g.	$8,0 \cdot 10^3$	
	2	$2,0 \cdot 10^3$	n.g.	$3,5 \cdot 10^3$	n.g.	$5,3 \cdot 10^3$	
	3	$2,8 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^3$	$4,1 \cdot 10^3$	n.g.	$5,5 \cdot 10^3$	
	4	$1,1 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5$	

b)		Probe	Kontaktabstand (nm)				
			400	700	1100	1400	1500
$R(\Omega)$	1	$1,1 \cdot 10^2$	n.g.	$1,0 \cdot 10^2$	n.g.	$1,2 \cdot 10^2$	
	2	$1,0 \cdot 10^2$	n.g.	$1,0 \cdot 10^2$	n.g.	$1,0 \cdot 10^2$	
	3	$9,5 \cdot 10^1$	$9,0 \cdot 10^1$	$9,0 \cdot 10^1$	n.g.	$9,0 \cdot 10^1$	
	4	$2,0 \cdot 10^2$	$2,3 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^5$	$>1,0 \cdot 10^6$	$>1,0 \cdot 10^6$	

Tabelle 4.4: Gemessene Widerstände zwischen Kontaktfingern verschiedener Abständen a) bei 300 K und b) bei 4 K.

Dabei wurde in Proben 1,2,3 bei Raumtemperatur selbst mit dem maximalen Abstand von $1,5 \mu\text{m}$ Kontaktwiderstände im Bereich von $R \approx 5\text{-}8 \text{ k}\Omega$ gemessen. Bei tiefen Temperaturen fiel dieser Widerstand auf ca. 100Ω ab. Lediglich in Probe 4 konnte bei tiefen Temperaturen ausreichend hohe Widerstände zwischen Kontaktfingern gemessen werden. Während in dieser Probe bei einem Abstand von 700 nm der Widerstand ebenfalls $<1 \text{ k}\Omega$ betrug, stieg er bei einem Abstand von 1100 nm bereits auf $35 \text{ k}\Omega$ an und überstieg bei einem Abstand von 1400 nm die Messgrenze von $1 \text{ M}\Omega$. Diese Ergebnisse bestätigten die Befürchtung, dass signifikante Leckströme, hervorgerufen durch die Geometrie der Kontaktfinger, das Verhalten der Nanostrukturen in den erzeugten Proben dominiert haben.

4.5 Diskussion

Die nanoskalige Strukturierung von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen auf Basis des in dieser Arbeit optimierten Hartmaskenprozesses bietet die Möglichkeit reproduzierbar komplexe Geometrien mit Strukturbreiten bis ca. 30 nm zu erzeugen. Aharonov-Bohm-Ringe wurden als Testproben ausgewählt, da auf diese Weise ein breites Spektrum an Fragen untersucht werden konnte. Durch die komplexe Geometrie wurde die Variabilität der Prozesskette getestet. Die strukturelle Leistungsfähigkeit der Prozessierung konnte durch AFM und REM Messungen belegt werden. Dieses Ergebnis stellt eine deutliche Verbesserung in lateraler Auflösung gegenüber bisher verfügbaren vergleichbaren Studien für die direkte Strukturierung auf Basis eines Hartmaskenprozesses dar [178, 183, 207]. Lediglich die indirekte Strukturierung unter der Verwendung von leitfähiger Rasterkraftmikroskopie ermöglicht aufgrund des speziellen Funktionsprinzips eine höhere Auflösung [190]. Allerdings zeigt eine systematische Untersuchung

des Transportverhaltens dieser Nanostrukturen Ergebnisse auf, die nicht mit dem Verhalten von Nanostrukturen vergleichbarer Größe auf Basis anderer Strukturierungsmethoden sind. Der elektrostatische Einfluss der lokalen Dotierung könnte hierbei im Grenzfall extrem kleiner Bauteile einen bisher nicht ausreichend berücksichtigten Einfluss haben, der die Ergebnisse modifiziert. Die Vergleichbarkeit verschiedener Proben auf Basis des Hartmaskenprozesses dieser Arbeit ist stark durch eine variierende Güte im Liftoff-Prozess limitiert. Selbst geringe Schwankungen in der HSQ-Lackdicke können in der Belichtung zu abweichenden Strukturgeometrien führen, die in so kleinen Proben schnell eine signifikante Abweichung verursachen. Fluktuationen des Ätzplasmas im darauffolgenden Sauerstoffätzprozess können die Ätzflanke in der PMMA-Schicht soweit verändern, dass der gewünschte Unterschnitt nicht erreicht wird: Dadurch wird der Liftoff-Prozess für einzelne Nanostrukturen stark erschwert oder gar komplett verhindert.

Elektrische Transportmessungen wurden genutzt, um die Eigenschaften des Elektronensystems und den Einfluss der Strukturierungsprozesse zu bestimmen. Die elektrische Charakterisierung wurde dabei durch mehrere Aspekte erschwert. So variiert das elektrische Transportverhalten verschiedener Proben, die unter identischen Bedingungen hergestellt worden sind, so stark, dass Optimierungen nur mit einer hohen Anzahl an Proben zuverlässig validiert werden könnten. Dieses Problem, dass durch die hohe Variabilität der Transporteigenschaften in nominell identischen $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen hervorgerufen wird ist auch aus anderen Studien bekannt [205]. Eine ausreichend große Probenanzahl zur Erzeugung verlässlicher Statistiken ist aufgrund der komplexen und langwierigen Strukturierungskette allerdings nur schwer umsetzbar. Der Einfluss von zufällig auftretenden Punkt- oder Liniendefekten auf die elektronische Struktur der benachbarten Atome erschwert diesen Vergleich speziell in strukturierten Proben zusätzlich [208]. Die Messung des Widerstands als Funktion der Temperatur in den für dieses Projekt hergestellten Nanostrukturen gibt Aufschluss über vorhandene Defekte, die lokal Ladungen binden und dadurch das zweidimensionale Elektronensystem lokal einschränken oder gar komplett unterdrücken. In unstrukturierten Proben können zumindest mit robusteren Parametersätzen zuverlässig auch bei tiefen Temperaturen leitfähige Bauteile erzeugt werden. In strukturierten Proben sind vorhandene Defekte vermutlich im Randbereich der Kanäle, also dem direkten Umfeld der Hartmaske so dominant, dass viele Nanostrukturen bei fallender Temperatur einen erheblichen Widerstandsanstieg zeigen, der oftmals den möglichen Messbereich verlässt. Eine Variation der Wachstumsparameter kann keine ausreichend hohe Ladungsträgerdichte bei tiefen Temperaturen ermöglichen. Die Versiegelung der Grenzfläche vor der Erzeugung der Hartmaske kann den elektrischen Transport zwar für alle getesteten Wachstumsparameter verbessern, jedoch nur unter gleichzeitiger Erhöhung von Leckströmen zwischen den Nanostrukturen bzw. deren elektrischen Kontaktfingern. Die Erzeugung von photoaktivierten Ladungsträgern durch eine LED im direkten Probenumfeld kompensiert dieses Verhalten teilweise. Durch die eingebrachte Temperatur sind dann allerdings keine Messungen unterhalb von 4 K möglich. Um diese durch den Hartmaskenprozess hervorgerufenen Defekte zu minimieren, wurden verschiedene Materialien sowie Dicken für die Hartmaske getestet. Hierbei zeigen sowohl LaAlO_3 als auch SrTiO_3 bis zu einer unteren Grenzdicke von 5 nm ein gutes isolierendes Verhalten. Gleichzeitig ist die Wahrscheinlichkeit für eine erfolgreiche

Strukturierung für diese dünnen Masken besser als für dicke Masken, da der Liftoffprozess besser funktioniert. Ein weiterer Versuch, diese Defekte durch die Verwendung epitaktischen Hartmaske zu verringern, die nur eine Einheitszelle dick zu sein braucht, war nur begrenzt erfolgreich. Zwar gelingt das stabile epitaktische Wachstum im *step flow* Modus bei Raumtemperatur für MgO gut, allerdings sind die erzeugten dünnen Hartmasken bei hohen Temperaturen nicht stabil genug, wodurch die Nanostrukturen zerstört wurden. Messungen an diesen Proben zeigen teilweise isolierendes, teilweise Leckstrom-dominiertes Verhalten. Eine systematische Untersuchung des elektrischen Transportverhaltens als Funktion der Strukturbreite in Hall-Bars zeigt zudem Probleme im Probendesign auf. Während in vergangenen Arbeiten [179] durchaus elektrische Kontakte mit einem Abstand von weniger als $1\ \mu\text{m}$ verwendet worden sind, konnte hier anhand einer kleinen Probenserie signifikante Leckströme zumindest bis zu Abständen von $1,5\ \mu\text{m}$ nachgewiesen werden. Diese entstehen durch den Kontaktierungsprozess auf Basis von Ionenätzen und Ti-Verdampfung, zwei Prozesse, die jeweils Sauerstofffehlstellen in SrTiO_3 erzeugen, deren Ausbreitung die physikalische Abmessungen der Kontaktfinger deutlich übersteigt. Dieses Verhalten muss für zukünftige Probendesigns berücksichtigt werden.

Die Messung des Widerstands als Funktion angelegter Magnetfelder sollte im Idealfall phasenkohärenten Transport in Form periodischer Oszillationen zeigen. Hierzu muss die Phasenkohärenzlänge im Bereich des Bauteildurchmessers liegen. Ein Vergleich von gemessener Phasenkohärenzlänge in Relation zur Ladungsträgermobilität in anderen Studien [209, 210] legt nahe, dass die Ladungsträgermobilität von bis zu $9700\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ in den hergestellten Proben ausreichend hoch sein sollte, um an Bauteilen mit einem Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$ phasenkohärenten Transport messen zu können. Diese Ladungsträgermobilität kann allerdings nur an Van-der-Pauw Strukturen sowie Hall-Bars mit einer Kanalbreite von mindestens $200\ \text{nm}$ ohne störende Einflüsse der Kontaktfinger gemessen werden. Da die Potentiallandschaft innerhalb der erzeugten Bauteile aber durch vorhandene Defekte gestört wird, kann die lokale Phasenkohärenzlänge im Bereich der nanostrukturierten Bauteile stark von dem in nicht strukturierten Bereichen abweichen und mögliche Oszillationen dadurch unterdrückt werden. Da die Phasenkohärenzlänge invers mit der Temperatur skaliert, ist sie nur bei tiefen Temperaturen groß genug, um zu messbaren Oszillationen zu führen. In dem genutzten Kryostat waren Temperaturen unterhalb von $2\ \text{K}$ nicht zugänglich, speziell bei der Messung von Proben, die eine LED zur Erhaltung der Leitfähigkeit benötigen. Gesonderte Messungen in einem Mischkryostaten bei $0,5\ \text{K}$, mit eigens entwickelter hochsensitiver Messelektronik der Gruppe von Jürgen Weiss am MPI durch Andreas Gauss (Doktorand, MPI Stuttgart), konnten ebenfalls keine Oszillationen nachweisen. Tiefere Temperaturen waren zum Zeitpunkt dieser Studie für diese Proben nicht zugänglich. Es kann also aktuell nicht ausgeschlossen werden, dass noch tiefere Temperaturen notwendig sind, um die gewünschten Oszillationen erkennbar zu machen. Selbst mit ausreichender Phasenkohärenz innerhalb der Aharonov-Bohm-Ringe können die Oszillationen durch weitere Faktoren unterdrückt werden. So ist, wie in Abschnitt 4.1 erläutert ist, in einem realen Aharonov-Bohm-Ring eine Vielzahl an möglichen Pfaden und dadurch eingeschlossenen Flächen innerhalb der Pfadintegrale möglich, die durch die Kanalbreite definiert werden. Aus den Extremalwerten lässt sich dann eine Spanne möglicher Oszillationsperioden berechnen. Ist die Spanne möglicher Oszillationen zu groß, wird als Resultat keine klare Oszillation mehr gemessen. Auch die Fourier-

Transformation der Messung zeigt in diesem Fall nur ein breites unstrukturiertes Spektrum im Gegensatz zu deutlich isolierten Peaks für einzelne Frequenzen. Ähnliche Probleme tauchten in der ersten Studie zum Nachweis von Aharonov-Bohm-Oszillationen in Goldringen auf [211]. Vermutlich ist das Ausbleiben klarer Oszillationen auf eine Kombination von Limitierungen in den vorhandenen Proben zurückzuführen. Dieses Problem ist unabhängig von der gewählten Herstellungs- und Messmethodik in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen vorhanden. Aus den vorhandenen Daten konnte kein einzelner Grund isoliert werden, sodass die Herstellung weiterer Proben mit optimiertem Probendesign notwendig ist, um das Ausbleiben der Oszillationen verstehen und letztendliche beheben zu können.

4.6 Fazit

Durch die Etablierung und Optimierung einer komplexen Prozesskette ist es möglich, $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen mit leitfähigen Strukturen beliebiger Geometrie mit lateralen Größen im Bereich von $d \approx 30$ nm zu erzeugen. Der eigentliche Strukturierungsprozess auf Basis dosiskorrigierter Elektronenstrahlolithographie und Hartmasken funktioniert dabei reproduzierbar. Allerdings bereitet die Variabilität der erzeugten 2DEL unter gleichbleibenden Wachstumsbedingungen eine große Herausforderung. Ein wichtiger Aspekt dabei ist der wachsende Einfluss von Störstellen im Bereich nanostrukturierter leitfähiger Kanäle mit fallender Strukturbreite. Als Resultat sind makroskopische Strukturen zuverlässig leitfähig, während Strukturen mit kritischen Strukturen unter $d = 100$ nm speziell bei tiefen Temperaturen nur eingeschränkt funktionsfähig sind. Dieses Problem lässt sich theoretisch durch die Verwendung einer dünnen epitaktischen Hartmaske verbessern, scheitert in der Praxis aber an der Natur des verwendeten Materials MgO. Durch die einfache Kristallstruktur und geringe Masse der Konstituenten ist ein epitaktisches Wachstum bei Raumtemperatur möglich. Selbst bei reduzierten Wachstumstemperaturen der $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktur deformieren sich allerdings Hartmasken, die wenige Einheitszellen dick sind zu sehr, um ihre Funktionalität zu gewährleisten. Die Untersuchung wird zudem dadurch gestört, dass sich im Laufe der Optimierung herausgestellt hat, dass die verwendete elektrische Kontaktierung bei Kontakten mit einem Abstand unter $1 \mu\text{m}$ signifikante Leckströme erzeugt. Auf Basis des in dieser Arbeit etablierten Wissens besteht aber kein fundamentales Hindernis in der Realisierung von phasenkohärentem Transport in Nanostrukturen mit Strukturbreiten im Bereich von $d \approx 30$ nm in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen.

Mit den ersten Berichten über magnetische Signaturen in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen [25] tauchte ein weiterer interessanter Aspekt dieses Materialsystems auf. Auch wenn sich die dort gemessenen Hysteresekurven später als magnetokalorische Effekte herausstellten [212, 213], so ist dennoch ein großes Interesse entstanden, experimentell und theoretisch Einblicke in einen möglicherweise vorhandenen Magnetismus an diesen Grenzflächen zu erhalten. Eine große Herausforderung an dieser Thematik stellte zu Beginn meiner Arbeit die Unstimmigkeit der bisher verfügbaren experimentellen Studien dar, ebenso die Vielfältigkeit und Unvereinbarkeit der in der Literatur vorgestellten theoretischen Modelle. In diesem Kapitel werden diese Modelle und experimentellen Studien ausführlicher dargelegt, da sie die Grundlage zum Verständnis dieses Projektes bilden. Dessen Ziel ist die Beantwortung der Frage, ob das Materialsystem intrinsisch ferromagnetisch ist, oder ob die berichteten ferromagnetischen Signale auf extrinsische Defekte oder magnetische Verunreinigungen zurückzuführen sind. Zudem wird ein gezielter Vergleich sehr unterschiedlicher Messmethoden aufgestellt um die Diskrepanzen vorhandener experimenteller Studien in der Literatur besser verstehen zu können.

In diesem Kapitel wird zuerst eine Übersicht zur verfügbaren Literatur auf sowohl experimenteller als auch theoretischer Seite gegeben. Darauf folgt eine Zusammenstellung notwendiger Vorarbeiten, die die Basis dieses Projektes bilden. Im Anschluss wird die Herstellung der Probenserie erläutert und eine strukturelle und elektrische Charakterisierung präsentiert. Darauf folgen die magnetische Charakterisierung und Diskussion der daraus gewonnen Ergebnisse. Die hier präsentierten Ergebnisse sind bereits in kondensierter Form in Ref.[214] veröffentlicht. Dieses Kapitel lehnt sich daher an [214] an.

5.1 Literaturübersicht

In der verfügbaren Literatur zu Magnetismus und damit verwandten Eigenschaften sind eine Vielzahl von Messmethoden genutzt worden. Dabei kamen zum einen lokale Messmethoden wie Raster-SQUID-Mikroskopie globale Messmethoden wie Drehmomentmagnetometrie, aber auch indirekte Messverfahren auf Basis von elektrischen Transportmessungen zum Einsatz. Da diese Messmethoden grundlegend verschieden sind ist es nicht einfach möglich, unterschiedliche Studien direkt zu vergleichen. Gleiches gilt für Studien, in denen Proben aus unterschiedlichen Quellen vermessen wurden. Eine Aufstellung, die die Breite der Ergebnisse zeigt, ist dennoch notwendig. Die Beschreibung der gefundenen Ergebnisse erfolgt in den Studien teilweise

durch eigene, primär aber durch unabhängig davon aufgestellte Modelle, die mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet wurden.

5.1.1 Experimentelle Studien

Die erste experimentelle Signatur für ferromagnetische Ordnung wurde in Transportmessungen [25] gefunden und dabei als Signatur von Kondo-Streuung identifiziert. Auf diese Studie folgten eine Vielzahl weiterer Transportmessungen, in denen unter anderem anisotroper Magnetwiderstand [93, 215], anomaler [95, 216] oder nichtlinearer [217] Hall Widerstand und Rashba Spin-Bahn Kopplung [218, 219] gemessen wurden. Diese Auszüge der verfügbaren Ergebnisse stellen keinen direkten Nachweises für magnetische Ordnung dar, sind aber zumindest ein Indikator dafür.

Mit Hilfe von SQUID-Magnetometrie in Verbindung mit elektrischer Charakterisierung konnten allerdings Hysteresekurven und damit ferromagnetische Bereiche direkt nachgewiesen werden [96], die durch eine elektronische Phasenseparation entstehen könnten. Mit Hilfe von Drehmomentmagnetometrie [88] und Scanning SQUID (S-SQUID) Magnetometrie [89] wurde außerdem die Koexistenz von Supraleitung und Magnetismus nachgewiesen. Außerdem wurde gezeigt, dass durch Anlegen einer Gatespannung der Magnetismus beeinflusst werden kann [220]. Ein Verhalten, dass in diesem Materialsystem auch für die Entstehung der Supraleitung und der 2DEL selbst der Fall ist. Außerdem scheint die Dicke der LaAlO_3 -Schicht einen Einfluss zu haben, da ferromagnetische Ordnung nur oberhalb einer gewissen Grenzdicke auftritt [221]. Auch über diesem kritischen Punkt kann die Schichtdicke die Stärke des Magnetismus beeinflussen [222]. Sensitive zirkularer magnetischer Röntgendichorismus (XMCD)-Messungen zeigten zudem, dass die magnetischen Momente in der ersten TiO_2 -Schicht an der Grenzfläche lokalisiert sind [223].

Diesen Studien gegenüber stehen andere Messungen, die keinen Ferromagnetismus in den Proben sehen. So sind ferromagnetische Signale in voll oxidierten Proben, gemessen mit polarisationsabhängiger Röntgenabsorptionsspektroskopie, vernachlässigbar klein [224], womit der an anderer Stelle gemessene Effekt nicht intrinsisch für das Materialsystem sein kann. Die polarisierte Neutronenreflektometrie, die sehr empfindlich auf Grenzflächenmagnetismus ist, gibt eine extrem niedrige obere Grenze des Magnetismus in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Übergittern an [91], welches im Bereich der Signalstärke un behandelter Substraten liegt. Diese Aussagen werden von unabhängigen S-SQUID Messungen gestützt, die an der Universität in Twente durchgeführt worden sind [213, 225].

5.1.2 Theoretische Modelle

Die in der Literatur vorgestellten theoretischen Modelle können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Auf der einen Seite stehen Modelle, die ein Entstehen von ferromagnetischen Momenten auf intrinsische Effekte zurückführen. In diesen Modellen wird ein ferromagnetischer Grundzustand des Systems erzeugt. Eine Möglichkeit dazu basiert auf lokalisierten Elektronen [79, 98]. Dies kann durch Spin-selektive Bandfüllung [79] oder im Stoner-Modell aufgrund von Coulombabstoßung zusammen mit dem Pauli-Prinzip für ferromagnetische Ordnung sorgen

[98]. Auf Basis beweglicher Elektronen [99, 100, 103] kann beispielsweise durch Gitterverzerrungen das Stoner Kriterium erfüllt werden und somit zu einer Magnetisierung führen [99]. Die Erzeugung eines Zustandes mit verschwindender Helizität [100] ist ein weiterer Ansatz um die Koexistenz von Ferromagnetismus und Supraleitung zu erklären, welche mit Hilfe von Drehmomentmagnetometrie nachgewiesen wurde. Ebenso kann in t_{2g} -Systemen im Falle ausreichend niedrig gefüllter, quasi eindimensional ausgeprägter d_{xz}/d_{yz} -Orbitale, die orthogonal zur einschränkenden Grenzfläche liegen, eine magnetische Polarisierung entstehen [103]. Neben diesen strikt separierten Modellen gibt es auch Modelle, die sowohl auf lokalisierte als auch auf bewegliche Elektronen angewiesen sind [101, 102, 104]. Dem Modell von Michaeli [101] zufolge, lokalisieren die aufgrund der polaren Katastrophe zur Verfügung stehenden $1/2$ Ladungsträger pro Einheitszelle an alternierenden Ti-Atomen. Bewegliche Ladungsträger in geringer Konzentration könnten in diesem Fall eine ferromagnetische Wechselwirkung vermitteln. In dieser Konstellation könnte nach einem Modell von Banerjee [102] durch Austauschwechselwirkung auch ein spiraler Spin-Zustand in den d_{xz}/d_{yz} -Orbitalen entstehen. Ebenso können durch Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) Interaktionen lokalisierter Ladungsträger magnetische Momente gebildet werden, die in Konkurrenz zur Kondo-Abschirmung beweglicher Ladungsträger stehen [104]. In diesen Modellen ist also die Konzentration von lokalisierten Ladungsträgern und von beweglichen Ladungsträgern an der Grenzfläche entscheidend für die Ausprägung eines ferromagnetischen Grundzustands.

Auf der anderen Seite stehen die extrinsischen Modelle, in denen die Entstehung ferromagnetischer Momente auf die Präsenz von Defekten zurückzuführen ist. Im einfachsten Fall können das magnetische Verunreinigungen bzw. Dotierstoffe sein, die in ausreichend großer Menge in der Probe vorhanden sind. Es ist aber auch möglich, dass Kationendefekte [105, 106] Magnetismus erzeugen. Hier können bewegliche Elektronen an Defekten lokalisieren [105] oder eine Kombination von Al-Defekten an der LaAlO_3 Oberseite in Verbindung mit der Polarisierung der LaAlO_3 Schicht zu einer Spin-selektiven Bandverarmung führen. Außerdem können Sauerstofffehlstellen [107–110] für die Entstehung von Ferromagnetismus verantwortlich sein, indem sie in der TiO_2 -Schicht an der Grenzfläche lokalisiert dazu führen, dass die e_g Orbitale unter die t_{2g} Orbitale geschoben werden und dann Spin-selektiv gefüllt werden [107]. Ebenso können diese Fehlstellen in den LaAlO_3 Schicht auftreten, wo sie energetisch bevorzugt auf der obersten AlO_2 -Lage erzeugt werden [108, 226]. Eines der zwei zusätzlichen Elektronen der Vakanz wird gemäß dieser Modelle an die TiO_2 -Schicht an der Grenzfläche transferiert, wo es aufgrund der partiellen Bandfüllung eine Spinpolarisation hervorruft. Gleichzeitig hybridisiert das verbliebene Elektron der Vakanz in einem quasi eindimensionalen s - p Orbital zwischen der Vakanz und dem nächsten Al-Atom, wodurch ein magnetisches Moment antiparallel zu dem an der Grenzfläche erzeugt wird. Abhängig von der freien Ladungsträgerdichte und der Vakanzdichte können dann (super-)paramagnetische, ferromagnetische oder eine Koexistenz aus paramagnetischen und ferromagnetischen Phasen entstehen [109].

Die Referenzen [15, 213, 227–230] diskutieren diese Thematik in großem Detail.

5.2 Vorarbeiten

Eine systematische Untersuchung über die Existenz von Ferromagnetismus im $\text{LaAlO}_3\text{-SrTiO}_3$ -System erfordert eine Serie hochreiner Proben, die frei von ferromagnetischen Verunreinigungen sind. Mittels einer einzigen Studienreihe können natürlich nicht alle in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismen untersucht werden. Da Sauerstoffdefekte prädestinierte Kandidaten zur Erzeugung des Magnetismus sind, habe ich im Rahmen dieser Arbeit ein besonderes Augenmerk auf diese Effekte geworfen und die Probenserie entsprechend gestaltet. Durch die Vermessung dieser Proben mittels eines breiten Spektrums an experimentellen Methoden können dann aussagekräftige und vergleichbare Informationen über die fundamentalen Eigenschaften dieses Materialsystems sowie über die Interaktion von den Proben mit den verschiedenen Messmethoden gewonnen werden.

5.2.1 Anforderungen an die Probenserie

Eine Voraussetzung für den Erfolg des Projektes ist die genaue Analyse aller Herstellungsschritte der Proben im Bezug auf mögliche magnetische Verunreinigungen. Das schließt Verunreinigungen an Werkzeugen, Probenhaltern, sowie Targethandhabung und deren Präparation vor dem Wachstum ein. Da die Messungen parallel an den verschiedenen Aufbauten der jeweiligen Experten durchgeführt werden sollten, mussten zudem für jeden Parametersatz mehrere identische Proben zeitgleich hergestellt werden. Eine Obergrenze der Probengröße von $3 \times 3 \times 0,3$ mm bei einigen Messaufbauten erforderte außerdem ein Zerteilen der verwendeten Substrate vor oder nach dem Probenwachstum, da kein uns bekannter Hersteller diese Substratgröße in gewünschter Qualität liefern konnte. Des Weiteren muss eine Möglichkeit gefunden werden, ein sehr stabiles und reproduzierbares Probenwachstum zu erhalten, in dem sich die Sauerstofffehlstellenkonzentration gezielt beeinflussen lässt ohne das weitere Verhalten des Elektronensystems grundlegend zu verändern. Diese Aspekte wurden vor der Herstellung der eigentlichen Probenserie untersucht. Entsprechende Aspekte werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

5.2.2 Wachstum mit Heizblock

Die zuerst gewählte Herstellungskette begann mit dem Zersägen und Dünnen der kommerziell erworbenen Substrate (Crystek, Deutschland). Der Vorteil in dieser Handlungsweise besteht darin, dass das empfindliche Elektronensystem an der Grenzfläche nicht den invasiven Prozessbedingungen während des Zerteilens ausgesetzt ist. Durch die Prozessierung entstehende (magnetische) Verunreinigungen können vor der chemischen Terminierung über Reinigungsprozesse entfernt werden. Nach einigen Optimierungszyklen in enger Kooperation mit der Kristallpräparationsgruppe des Instituts war es möglich, aus den erworbenen $10 \times 10 \times 1$ mm³ Substraten $2,5 \times 2,5 \times 0,25$ mm³ große Substrate herzustellen. Wie in Abschnitt 3.1.1 erläutert, wurde die Probenoberfläche in diesem Verfahren zuerst mit einer Schicht Photolack versiegelt bevor die Probe mit Hilfe eines Harzes in der Lämpmaschine befestigt wurde. Der folgende Lämpprozess dünnte die Proben, bevor ein mehrstufiger Schneidprozess das Substrat in kleine Stücke zerteilte. Darauf folgte eine Reinigung in hochreinem Wasser, Aceton und Isopropanol in einem Ultraschallbad. Im Anschluss daran wurden die filigranen Substrate in einem eigens

dafür hergestellten Ätzhalter aus Teflon chemisch terminiert und in einem nur für diesen Zweck verwendeten Röhrenofen unter 250 sscm Sauerstofffluss (Reinheitsgrad 99,9995 %), wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, getempert. Die resultierende Probenoberfläche war gemäß AFM Mikroskopie frei von Partikeln und wies eine geordnete Stufendefinition auf, wie in Abb. 5.1a zu sehen ist. Im Vergleich zu unbearbeiteten Substraten (siehe Abb. 3.1b) fällt auf, dass die vorhandenen Stufen auf der Oberfläche deutlich schmaler sind und die Kanten unsauberer definiert sind. Aufgrund der geringen Probenmasse entstehen in den AFM Messungen mehr Vibrationen. Dies führt zu einem erhöhten Rauschen in den AFM Messungen.

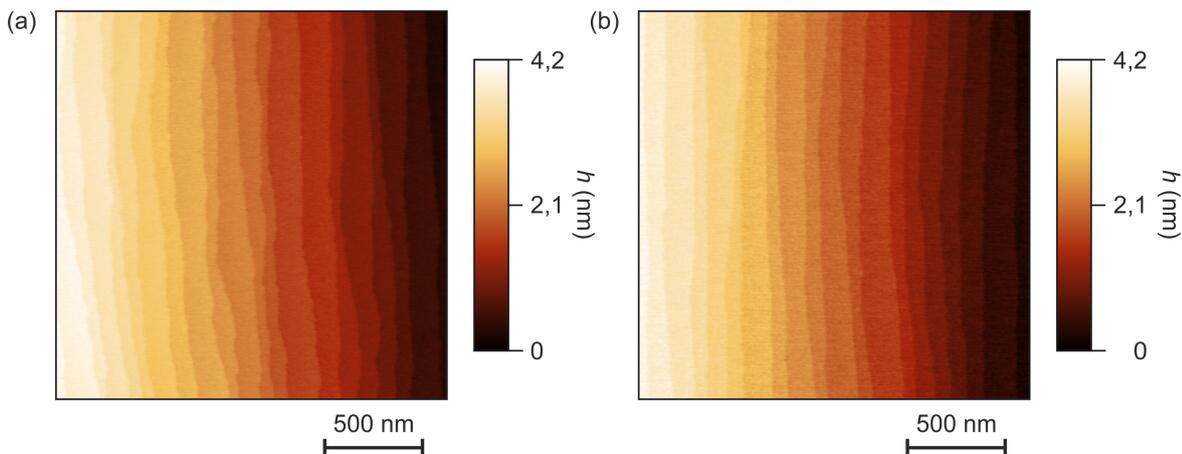


Abbildung 5.1: a) AFM Aufnahme eines bearbeiteten SrTiO_3 Substrates (SPAW011g) nach dem Terminierprozess und b) repräsentative AFM Aufnahme der Probenoberfläche (PPAW049a) nach dem Wachstum auf einem SiC-Heizblock.

In der zu dem Zeitpunkt verfügbaren PLD-Kammer war für die Laserheizung der Proben die Verwendung eines Absorberblocks notwendig, da der verwendete Diodenlaser (Lasermodule JOLD 140-CPFX-2P von Jenaoptik, Deutschland) mit seiner Wellenlänge von 980 nm nicht an oxidischen Substrate koppelt. Ein Aufkleben der Proben auf die normalerweise verwendeten Heizblöcke aus Haynes 230-Legierung (Haynes International, USA) konnte nicht durchgeführt werden, da weder der Heizblock, noch der verwendete Silberleitlack frei von magnetischen Substanzen waren. Als Alternative wurde Siliziumcarbid (SiC) eingesetzt. Reines SiC ist ein nichtmagnetisches Material, das gut an den verwendeten Diodenlaser koppelt und ausreichend temperaturstabil ist. Zusätzlich wurden die SiC-Heizblöcke auf der Oberseite mit einer ca. 100 nm dicken Schicht aus amorphem SrTiO_3 beschichtet um eine chemische Interaktion mit den Substraten zu vermeiden. Aufgrund der extremen Härte konnte SiC am Institut nicht einfach mechanisch bearbeitet werden um eine Probenaufnahme in den Heizblock zu fräsen. Daher wurde zur mechanischen Sicherung der Proben eine Halteklammer aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramik angefertigt. In dieser Konstellation konnten gleichzeitig 4 Proben bei Temperaturen bis zu $T_{\text{SiC}} = 1030^\circ\text{C}$ hergestellt werden. Nach Abschluss der Deposition waren die Proben unter Sauerstoffatmosphäre zu tempeln (siehe Abschnitt 3.2.3). Hier traten aufgrund der geringen Masse der Proben zwei Probleme auf. Zum einen konnten durch den Gaseinlass ($r_{\text{O}_2} \approx 5 \text{ mbar/s}$) in die Depositionskammer die Proben aufgewirbelt werden. Zum anderen fand durch den Ga-

Probe	$R_{sh}(\Omega/\square)$	$n_{2D}(1/\text{cm}^2)$	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$
PPAW045b	$(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{13}$	$(6,6 \pm 0,2) \cdot 10^2$
PPAW049a	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{13}$	$(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^2$
PPAW040	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{13}$	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$

Tabelle 5.1: Elektrische Transporteigenschaften von Proben, die auf einem SiC-Heizblock gewachsen wurden. Probe PPAW040 wurde aus einem mechanisch nicht bearbeiteten Substrat hergestellt. Die Messungen wurden bei $T=4\text{K}$ und $\Delta B = \pm 2\text{T}$ in einem PPMS (Physical Property Measurement System, Quantum Design) durchgeführt. Hierbei gibt R_{sh} den Flächenwiderstand, n_{2D} die Ladungsträgerdichte und μ die Ladungsträgermobilität an, die durch eine Hall-Messung in Van-der-Pauw Geometrie bestimmt wurde.

seinlass ein schlagartiges Abkühlen der Proben weit unter die angestrebte Temperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$ statt, da kein ausreichendes thermisches Reservoir in den Proben vorhanden war. Aus diesen Gründen war die resultierende Probenqualität (Proben PPAW049a, 049b) im Vergleich zu Referenzproben aus Kapitel 3.2.2 strukturell (siehe Abb. 5.1b) minderwertiger, was anhand der starken Variation der Stufenbreite, sowie der erheblich raueren Stufenkante erkennbar ist. Die elektrischen Transporteigenschaften dieser Proben (siehe Tab. 5.1) zeigten entsprechend eine Verschlechterung gegenüber dem gewohnten Verhalten der Heterostruktur (siehe Tab. 3.2), die sich in erhöhtem Flächenwiderstand, sowie geringerer Ladungsträgerdichte und Ladungsträgermobilität widerspiegelte. Dies war ein Anzeichen für das Vorhandensein von Defekten in der unmittelbaren Umgebung des Elektronensystems. Eine Vergleichsprobe (PPAW040), die auf einem SiC-Block ohne vorherige mechanische Bearbeitung gewachsen wurde, zeigt hingegen sowohl eine vergleichbare Probenoberfläche, wie auch ein vergleichbares elektrisches Transportverhalten zu regulär aufgeklebten Proben. Der Schwachpunkt dieser Prozesskette schien also die Verwendung der mechanisch bearbeiteten Substrate geringer Abmessung zu sein.

5.2.3 Wachstum mit direkter Probenheizung

Parallel zur Prozessentwicklung wurde das PLD-System weiterentwickelt und eine neue Wachstumskammer mit einem CO_2 Heizlaser zur direkten Heizung oxidischer Substrate aufgebaut. Damit ist die Verwendung eines Absorberblocks nicht länger notwendig, da die Substrate direkt in einen Probenhalter eingesetzt werden, der auf der Unterseite zum Laser hin offen ist. Das ist allerdings nicht mit den mechanisch bearbeiteten extrem kleinen Substraten möglich, da diese zu leicht aus einem solchen Probenhalter fallen können. Um die Vorteile dieser PLD-Kammer ausnutzen zu können, muss die Prozessreihenfolge hier also umgedreht stattfinden. Die mechanische Bearbeitung fand demnach in Anschluss an das Probenwachstum statt. Zusätzlich konnte durch die Verwendung dünner Substrate ($d=0,3\text{ mm}$) (SHINKOSHA CO., LTD., Japan) die Probendünnung als Teil der mechanischen Bearbeitung ausgelassen werden. Damit wurde eine potentielle Kontaminationsquelle direkt ausgeschlossen. Der genutzte Probenhalter wurde zudem ausschließlich für dieses Projekt verwendet und zu Beginn mit einer dicken amorphen SrTiO_3 Schicht versiegelt. So konnte eine Verunreinigung der Proben durch den Probenhalter

p (mbar)	T_{Pyro} (°C)	Blende	$fl.$ (J/cm ²)	f (Hz)	r (Pulse/u.c.)	d (u.c.)
$1 \cdot 10^{-4}$	640	14	1	1	19	6

Tabelle 5.2: Wachstumsparameter die zur Deposition der epitaktischen LaAlO₃-Filme verwendet wurden. Hierbei bezeichnet p den Kammerdruck, T_{Pyro} die mittels Pyrometer gemessene Oberflächentemperatur der Substrate, fl die Laserfluenz, f die Ablationsfrequenz, r die Wachstumsrate in Pulsen pro Einheitszelle (u.c.) und d die Schichtdicke in Einheitszellen.

oder eine Kreuzkontamination durch andere Proben ausgeschlossen werden. Im Anschluss an das Probenwachstum erfolgte die mechanische Zerteilung. Im Gegensatz zu gewöhnlichen Halbleitersubstraten wie Silizium sind SrTiO₃ Substrate nicht entlang definierter Kristallachsen spaltbar. Substrate, deren Rückseite mit einer Diamantspitze eingeritzt wurden, zerbrachen daher nicht in wohldefinierte Bruchteile. Eine weitere im Prinzip sehr saubere Möglichkeit ist das Zerschneiden mittels eines Lasers. Dahingehende Versuche in Kooperation mit dem Applikationslabor von Trumpf in Ditzingen waren nicht erfolgreich. Die dort erreichte Schneidleistung ist zu gering, um ein vertretbare Prozesszeit einzuhalten. Zudem ist der thermische Eintrag in die Probe enorm, wodurch das Elektronensystem empfindlich gestört werden kann. Daher wurden die Proben mit einer programmierbaren Wafersäge zerteilt. Nach Optimierung des Sägeprozesses mit Hilfe der Kristallpräparationsgruppe des Instituts wurde die in Abschnitt 3.6 erläuterte Methode genutzt um reproduzierbar definierte und reine Probenstücke zu erhalten.

5.2.4 Wachstumsparameter Optimierung

Das Verhalten der LaAlO₃/SrTiO₃-Heterostruktur variiert in Abhängigkeit von den gewählten Wachstums- und Temperaturbedingungen stark [66, 231]. Um einen Vergleich mit vorherigen Studien zum Magnetismus von Lu Li in 2009 [88] zu ermöglichen, müssen vergleichbare Wachstumsparameter und daraus resultierende Probeneigenschaften etabliert werden. Ein Transfer dieses Probenwachstums von der ehemaligen Gruppe von Prof. Mannhart in Augsburg auf das neue Epitaxiesystem am MPI in Stuttgart wurde von Renè Berkold in seiner Dissertation durchgeführt [33], um weiterführende Studien zum elektrischen Verhalten des Materialsystems zu ermöglichen. Diese für die Verwendung eines metallischen Absorberblockes optimierten Parameter wurden dann weiter für die Verwendung eines SiC Heizblocks und später einer direkten Probenheizung angepasst und die Stabilität des Probenwachstums verifiziert. Die resultierenden Wachstumsparameter sind in Tabelle 5.2 zu finden. *In situ* Messungen mit Hilfe von RHEED (siehe Abb.5.2) zeigen ein stabiles *layer by layer* Wachstum, das mit der Deposition einer vollständigen LaAlO₃-Lage abgeschlossen werden kann. Dies wurde durch *ex-situ*-Messungen mit Hilfe eines AFMs (siehe Abb.5.3) bestätigt, in dem exakt definierte Terrassenstufen ohne Löcher, Inseln oder sonstige Kristallite zu sehen sind. Zudem sind keine doppelten Stufen vorhanden, so dass die Stufenhöhe immer der Gitterkonstante von LaAlO₃ entspricht.

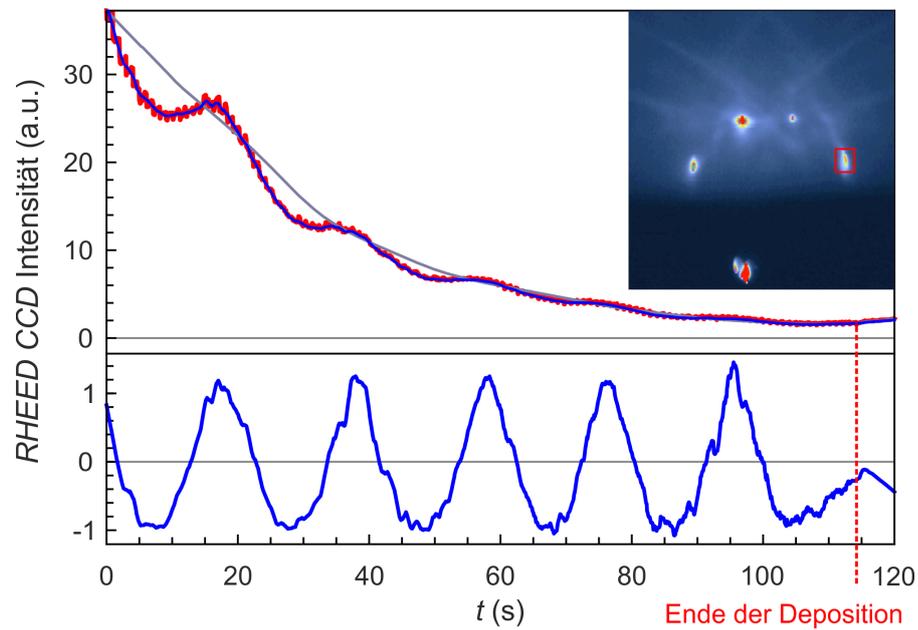


Abbildung 5.2: RHEED Oszillationen, die durch die Aufnahme der Intensität des Beugungsreflexes im roten Bereich des Falschfarben-CCD-Bildes erzeugt wurden. Hierbei sind im oberen Bereich in rot das gemessene Signal, in blau das über die Depositionsfrequenz gemittelte Signal und in grau das über die Oszillationsperiode gemittelte Signal abgebildet. Die Verarbeitung der Messdaten wurde wie in Ref. [232] beschrieben durchgeführt um die im unteren Bereich dargestellten Oszillationen (blau) zu extrahieren. Die Deposition wurde bei $t=0$ s gestartet, mit einer Frequenz von $f=1$ Hz durchgeführt und nach $t=114$ s beendet. Abb. nach [214].

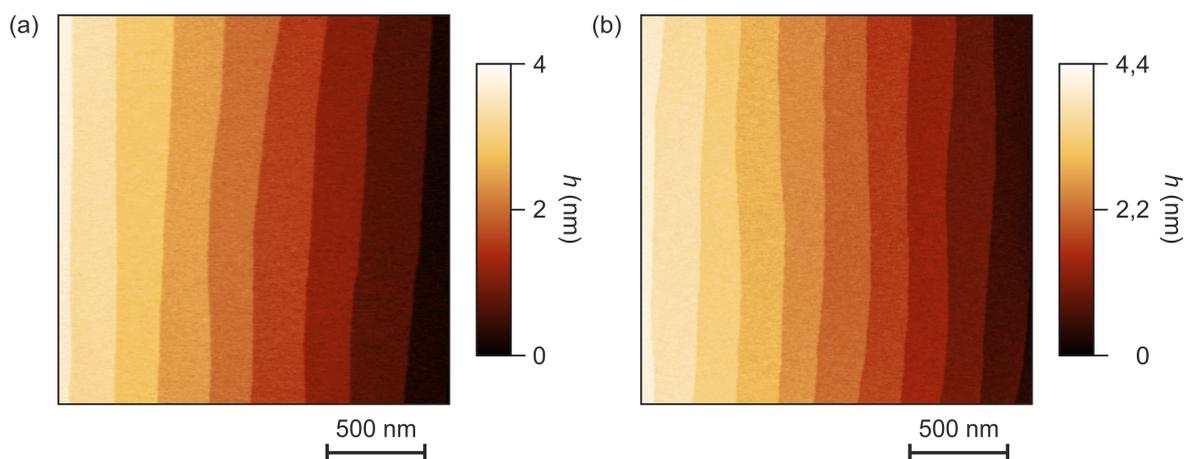


Abbildung 5.3: AFM Aufnahmen a) eines chemisch terminierten Substrates (SPAW020d) vor dem Wachstum und b) eines Wafers (Wafer 1, PPAW055) nach Deposition der LaAlO_3 -Schicht.

5.3 Probenherstellung

Mit den zuvor angestellten Untersuchungen konnte eine Serie hochreiner und wohldefinierter Proben hergestellt werden. Hierzu wurden wie in Abschnitt 3.1.1 erläutert $10 \times 10 \times 0,3 \text{ mm}^3$ große einkristalline SrTiO_3 Substrate von Shinkosha mittels gepufferter Flußsäure ($\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}$, 12,5%) chemisch terminiert und in einem Röhrenofen bei $T=1000 \text{ °C}$ für $t=2 \text{ h}$ getempert. Die hierbei verwendeten nichtmetallischen Werkzeuge, Ätzhalter und das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Boot sowie die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Ofenröhre wurden dabei ausschließlich zur SrTiO_3 Präparation genutzt. Um die Qualität der Terminierung zu überprüfen wurden die Substrate in einem AFM vermessen. Ein Beispiel davon ist in Abb.5.3a gezeigt. Hier sind sauber definierte Stufen auf der Substratoberfläche erkennbar, die keinerlei Partikel oder Löcher besitzen. Die Stufenbreite von ca. 300 nm ist gleichmäßig im gesamten Messbereich, die Stufenhöhe entspricht der Gitterkonstante von SrTiO_3 . Um eine Verunreinigung der Substrate durch die Messung zu verhindern wurde das AFM zuvor gereinigt, die Substrate auf einem gereinigten Si-Wafer platziert und eine unbenutzte Si-Messspitze im *tapping*-Modus verwendet. Vor dem Dünnschichtwachstum wurden die Substrate in einer Handschuhbox gelagert, die frei von Wasser sowie Sauerstoff ist. Der ausschließlich für das Wachstum der Probenserie verwendete Probenhalter wurde vor Beginn mit einer ca. $d=100 \text{ nm}$ dicken Schicht aus amorphem SrTiO_3 versiegelt um eine Kontamination zu vermeiden. Die Substrate wurden dann zusammen mit dem zuvor frisch präparierten (siehe Abschnitt 3.2.1) einkristallinen LaAlO_3 -Target (Crystec GmbH, Deutschland) in das Epitaxiesystem eingeschleust. Im ersten Schritt fand die Präablation des Targets in der exklusiv für die Herstellung von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen verwendeten Epitaxiekammer statt. Danach wurde das Substrat ebenfalls in die Kammer eingeschleust und bei $p_{\text{O}_2}=1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ auf die gewünschte Oberflächentemperatur von $T_{\text{Sub}}=640 \text{ °C}$ aufgeheizt. Währenddessen wurde das RHEED System ausgerichtet um das Dünnschichtwachstum nachverfolgen zu können. Sobald die eingestellte Temperatur erreicht wurde, sind 6 Einheitszellen LaAlO_3 auf den Wafern abgeschieden worden. Die aufgenommenen und computergestützt verarbeiteten Wachstumsoszillationen sind in Abb.5.2 dargestellt. Dort kann man eine stabile Oszillation des Intensitätsmaximums des (02) Beugungsreflexes als Funktion der deponierten Pulse erkennen, die mit einer vollständigen Lage LaAlO_3 abgeschlossen wurde. Direkt nach Abschluss der Deposition wurden die Wafer dem in Abschnitt 3.2.3 dargestellten dreistufigen Temperprozess unterzogen. Durch gezielte Variation der Kammerdrücke in diesem Prozess konnte die Sauerstofffehlstellenkonzentration in den Wafern variiert werden. Um einen ausreichend großen Parameterraum abzudecken und um den Einfluss von potentiellen Kammerdrifts ausschließen zu können wurden die in Tabelle 5.3 dargestellten Kammerdrücke gewählt.

Neben der geschachtelten Druckvariation war in der Probenserie außerdem auch ein Dummy Wafer enthalten, auf der kein LaAlO_3 deponiert wurde. Außerdem wurden Vergleichswafer am Anfang und am Ende der Serie erzeugt, die nominell vollständig oxidiert sind um einen eventuellen Kammerdrift erkennen zu können. Zusätzlich war mit Wafer 8 ein extrem reduzierter Wafer vorhanden, der bei dem Basisdruck der PLD-Kammer mit einer aufgeheizten Probe erzeugt worden ist.

Im Anschluss an das Dünnschichtwachstum erfolgte die mechanische Zerteilung der Wafer, wie in Abschnitt 3.6 im Detail erläutert ist, mit Hilfe einer programmierbaren Kreissäge. Mit

Wafer	Probenname	Beim Tempern verwendete Sauerstoffdrücke		
		p_1 (mbar) (bei 600 °C)	p_2 (mbar) (bei 500 °C)	p_3 (mbar) (bei 400 °C)
1	PPAW055	10	40	400
2	PPAW056	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
3	PPAW057	0,1	0,1	0,1
4	PPAW058	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
5	PPAW059	4	4	4
6	PPAW060	4	40	400
7 ^a	PPAW062	4	40	400
8 ^b	PPAW126	$8 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 5.3: Temperparameter für alle Wafer der Serie. Hierbei beziehen sich p_1 , p_2 und p_3 auf durch Sauerstoffzufluss eingestellten Kammerdruck der jeweiligen Temperschritte.

^a Deposition durchgeführt mit ausgeschaltetem Excimerlaser.

^b Deposition durchgeführt bei $8 \cdot 10^{-9}$ mbar.

dieser wurde die Rückseite der Wafer eingesägt, so dass diese später mit leichtem Druck in wohldefinierte Probenstücke zerbrochen werden konnten. Das verwendete Schnittmuster ist in Abb. 5.4 dargestellt. Dort ist auch erkennbar, dass die später zur magnetischen Charakterisierung genutzten Probenstück aus dem Kernstück der verwendeten Substrate stammen. Da die Probe seitlich Kontakt mit dem Probenhalter hat, ist an den Randstücken das Risiko magnetischer Verunreinigungen trotz Versiegelung des Probenhalters potentiell höher als in der Substratmitte. Auch Randstücke (“Zwilling“) jedes Wafers wurden den Kooperationspartnern zugesandt, um Testmessungen durchführen zu können ohne die Proben aus dem Kernstück der Wafer irgendeinem Risiko auszusetzen. Diese Randstücke wurden außerdem verwendet um die elektrische Charakterisierung am Institut durchzuführen.

Nachdem die Wafer in Proben zerteilt wurden, folgte eine mehrstufige Reinigung in einem Ultraschallbad, wodurch sukzessiv Schneidrückstände und Ablagerungen und möglicherweise vorhandene magnetische Verunreinigungen in hochreinem Wasser entfernt wurden. Daran angeschlossen wurden mehrere Reinigungsschritte in Aceton gefolgt von Isopropanol durchgeführt, um den Fotolack auf der Probenoberseite zu entfernen. Für alle Reinigungsschritte wurden exklusiv hierfür verwendete Bechergläser und metallfreie Pinzetten verwendet, um die Möglichkeit einer magnetischen Kontamination weiter zu reduzieren. Nach dieser vielstufigen Reinigung verblieben wenige Nanometer hohe Überreste von Photolack auf der Probenoberfläche, wie man auf der in Abb.3.28 dargestellten AFM Messung sehen kann. Diese könnten zwar mit Hilfe eines Sauerstoffplasmas entfernt werden, allerdings würden dabei möglicherweise neue Verunreinigungen auf der Probe abgeschieden. Aus diesem Grund wurde auf die Plasmabehandlung der Proben verzichtet.

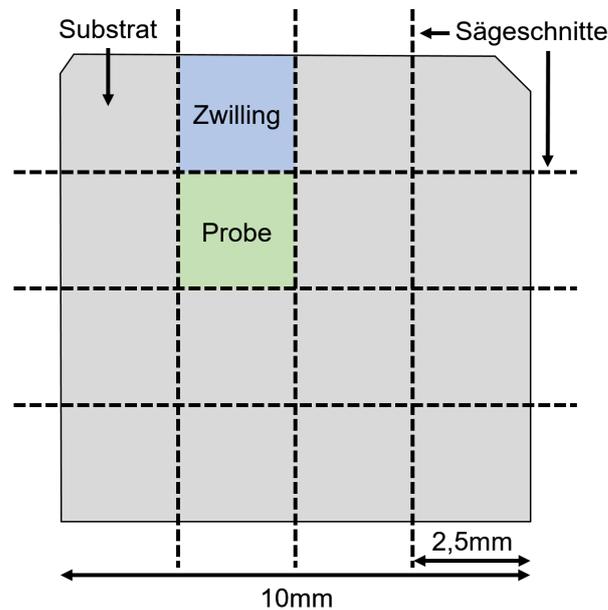


Abbildung 5.4: Layout der Sägeschnitte für die Substrate der Probenserie. Abb. nach Ref.[214].

5.4 Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung des zweidimensionalen Elektronensystems diente der Charakterisierung im Bezug auf vorhandene Störstellen und als Bestätigung, dass auch nach der Probenbearbeitung das zweidimensionale Elektronensystem unbeschädigt war. Hierzu wurden die Proben mit jeweils vier Kontakten an den Ecken, sowie vier Kontakten an den Kanten versehen. Dies geschah mit dem in Abschnitt 3.5 erläuterten Prozess, der auf optischer Lithographie in Verbindung mit Trockenätzen und Metallverdampfen basiert. Da die verwendeten Proben extrem klein waren, muss der in Abschnitt 3.3.1 Lithographieprozess für diese Proben modifiziert werden. So war sowohl die Verwendung eines speziell angefertigten Adapters für die Lackschleuder erforderlich als auch eine Anpassung des Belackungsprozesses durch den Einsatz zusätzlicher Rampen um die Entstehung exzessiver Lackwulste im Randbereich der Probe zu unterdrücken. Im Anschluss erfolgte der in Abschnitt 3.7 dargestellte Drahtbondprozess auf einem geeigneten Probenhalter. Die Probe konnte dann in einem Physical Property Measurement System (PPMS) von Quantum Design vermessen werden. In Abb. 5.5 ist der Flächenwiderstand als Funktion der Temperatur für alle Proben der Serie dargestellt.

Mit Ausnahme der extrem reduzierten Probe 8 entsprechen die Widerstandskurven dem bekannten Verhalten der Heterostruktur. Der Widerstand des Elektronensystems fällt mit fallender Temperatur zunächst sehr schnell ab, bei tiefen Temperaturen ist jedoch eine Sättigung erkennbar. Im Gegensatz dazu tritt diese Sättigung bei Probe 8 nicht auf und zeigt damit die klare Anwesenheit und Dominanz von Störstellenleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen auf. Bei $T = 4\text{ K}$ wurden zudem Hall-Messungen in der Van der Pauw-Geometrie durchgeführt, aus denen nach den in Abschnitt 2.7 erarbeiteten Formeln die in Tabelle 5.4 dargestellten Transportparameter für die Proben der magnetischen Probenserie berechnet werden können. Diese Werte

liegen ebenfalls innerhalb des bekannten Verhaltens von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen, die bei vergleichbaren Bedingungen an unbearbeiteten Substraten hergestellt worden sind [33, 66, 233]. In Probe 8 ist hingegen das durch Sauerstofffehlstellen dominierte Verhalten in Form stark erhöhter Ladungsträgerdichte und Elektronenmobilität und dadurch deutlich niedrigerem Flächenwiderstand erkennbar. Hierbei sei angemerkt, dass für eine große Sauerstofffehlstellenkonzentration die Leitfähigkeit nicht länger auf die unmittelbare Umgebung der Grenzfläche begrenzt ist, sondern sich weit in das SrTiO_3 ausbreitet [21].

Probe	$R_{\text{sh}}(\Omega/\square)$	$n_{2\text{D}}(1/\text{cm}^2)$	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$
1	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{13}$	$(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^3$
2	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(2,10 \pm 0,03) \cdot 10^{13}$	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^3$
3	$(1,34 \pm 0,0) \cdot 10^2$	$(1,98 \pm 0,0) \cdot 10^{13}$	$(2,36 \pm 0,0) \cdot 10^3$
4	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{13}$	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^3$
5	$(1,97 \pm 0,02) \cdot 10^2$	$(2,22 \pm 0,05) \cdot 10^{13}$	$(1,43 \pm 0,05) \cdot 10^3$
6	$(1,79 \pm 0,00) \cdot 10^2$	$(2,4 \pm 0,0) \cdot 10^{13}$	$(1,46 \pm 0,0) \cdot 10^3$
7	-	-	-
8	$(3,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(9,5 \pm 0,1) \cdot 10^{14}$	$(2,00 \pm 0,02) \cdot 10^4$

Tabelle 5.4: Elektrische Transporteigenschaften der Probenserie gemessen bei $T=4\text{ K}$ und $\Delta B = \pm 2\text{ T}$ in einem PPMS (Physical Property Measurement System, Quantum Design). Hierbei bezeichnen Proben 1-8 die entsprechenden Probenstücke der Wafer 1-8 aus Tabelle 5.3. Während Proben 1-6 innerhalb des zu erwartenden Eigenschaftsbereiches von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen liegen, ist in Probe 8 das durch Sauerstofffehlstellen dominierte Verhalten in Form stark erhöhter Ladungsträgerdichte sowie Elektronenmobilität und dadurch deutlich niedrigerem Flächenwiderstand erkennbar.

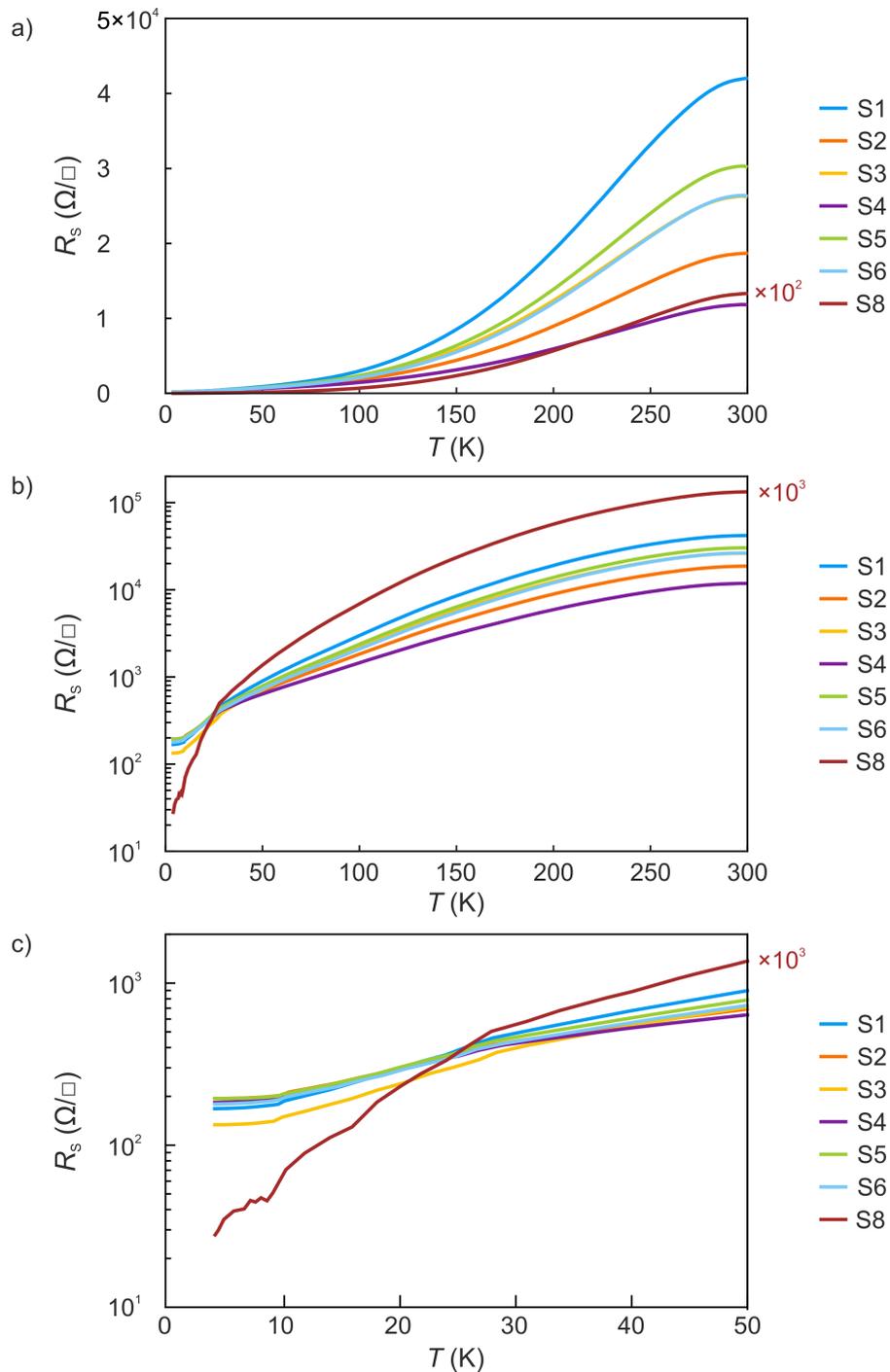


Abbildung 5.5: Flächenwiderstand als Funktion der Temperatur für alle Proben der Serie a) in linearer Skalierung und b) in logarithmischer Skalierung. c) Ein Ausschnitt der Messdaten in logarithmischer Skalierung bei tiefen Temperaturen, der ein Abflachen der Flächenwiderstände für alle Proben außer Probe 8 zeigt. Die Probenbezeichnung bezieht sich auf Tabelle 5.3. Abb. nach [214].

5.5 Magnetische Charakterisierung

Parallel zur elektrischen Charakterisierung in eigenen Laboren, wurden die Proben zu Kooperationspartnern geschickt um das magnetische Verhalten mit einer Reihe unterschiedlicher Analysemethoden zu charakterisieren. Um Kontamination oder sonstige Beeinflussungen der Proben im Transport zu verhindern, wurden die Proben in Gel-Pak® Boxen mechanisch gesichert und mehrstufig zusammen mit Dessikatgel in verschließbaren Tüten verpackt. Dieser Prozess wurde in einer Glovebox durchgeführt und unter ausschließlicher Verwendung nicht-magnetischer Werkzeuge durchgeführt. Die Gel-Pak Boxen wurden zuvor auf ihr magnetisches Verhalten gemessen um unabsichtliche ferromagnetische Kontamination auszuschließen.

5.5.1 Elektronenspinresonanzmessungen

Mit Hilfe der Elektronenspinresonanz (ESR, Electron Spin Resonance) kann Ferromagnetismus nachgewiesen werden. Ferromagnetische Resonanzen sind in ESR Messungen durch deutliche Asymmetrie und winkelabhängige Intensität erkennbar. Die entsprechenden Messungen wurden von Alexander Shengelaya an der Tbilisi State University in Georgien durchgeführt. Für die Messungen an dieser Probenreihe wurde ein x-Band Bruker ER 200D-SRC EPR Spektrometer mit einer Anregungsfrequenz von $f = 9,6$ GHz verwendet. Das durch einen Elektromagneten erzeugte Magnetfeld wurde in einem Bereich von $H = 0-7000$ Oe gescannt. Zusätzlich wurde auf das statische Magnetfeld eine kleine Amplitude eines magnetischen Wechselfeldes addiert, um mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers direkt die Änderung der Mikrowellenabsorption in Abhängigkeit des angelegten Magnetfelds zu messen. Die Proben konnten dabei in einem Winkelbereich von $\theta = 0-90^\circ$ in Relation zur Oberflächennormalen in der Mikrowellenkavität positioniert und in einem Temperaturbereich zwischen $T = 90-400$ K vermessen werden. Mit einem solchen Aufbau lassen sich selbst monoatomare Lagen ferromagnetischer Ordnung nachweisen [234].

Die umfangreichen Messungen an der Probenreihe zeigten keine ferromagnetischen Resonanzen, unabhängig von der gewählten Ausrichtung der Probe, der verwendeten Mikrowellenintensität sowie der Temperatur. Beispiele für die extremalen Ausrichtungswinkel an Probe 1 sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Dort sind lediglich schmale, winkelunabhängige Absorptionspeaks zu erkennen, die typisch für paramagnetische Verunreinigungen in SrTiO_3 sind [235]. Neben der Abwesenheit von Ferromagnetismus in der Heterostruktur kann aus den Messungen außerdem geschlossen werden, dass innerhalb der Messsensitivität ($10^{12} - 10^{14}$ Spins) der genutzten Aufbauten [214] ferromagnetischen Verunreinigungen in den Proben enthalten sind. Dies bestätigt den Erfolg der sorgfältig optimierten Probenherstellung.

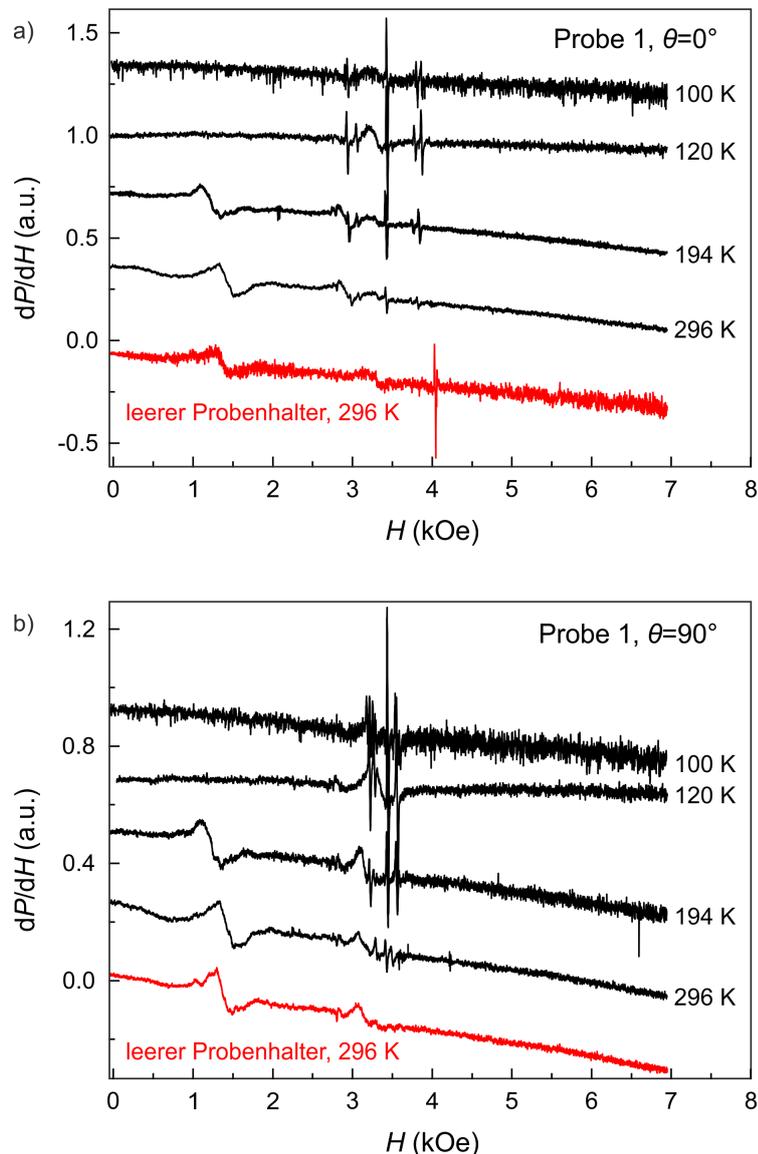


Abbildung 5.6: FMR Messungen an Probe 1 mit verschiedenen Probenorientierungen. a) $\theta = 0^\circ$ und b) $\theta = 90^\circ$. Als Null-Referenz sind in rot die Messkurven für den leeren Probenhalter bei Raumtemperatur (296 K) eingefügt. Abb. nach Ref.[214].

5.5.2 Raster-SQUID Messungen

Raster-SQUID Mikroskope ermöglichen die mikroskopische Messung magnetischer Eigenschaften von Proben bei tiefen Temperaturen. Aufgrund des in Abschnitt 2.8.2 erläuterten Funktionsprinzips ist diese Messmethode dabei sensibel für Magnetisierungen die orthogonal zur Probenoberfläche sind. Mit dieser Methodik wurden bereit 2012 ferromagnetische, paramagnetische und supraleitende Eigenschaften der $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen von der Gruppe von Kathryn Moler in Stanford gemessen [221, 236, 237]. Um einen Vergleich mit diesen Studien durchführen zu können und um das dort bereits vorhandene Wissen zu nutzen, wurden auch die

in dieser Arbeit hergestellte Probenserie in den dort vorhandenen experimentellen Aufbauten vermessen. Diese Messaufbauten inklusive der verwendeten Messköpfe wurden in Stanford entwickelt und hergestellt. Detaillierte Informationen zu der Entwicklung des Messaufbaus und der S-SQUID können in Ref.[134, 238, 239] gefunden werden. Die Messungen an der Probenserie wurden an drei verschiedenen Messaufbauten durchgeführt. Probe 2 wurde mit einem Suszeptometer vermessen, dessen Aufnahmeschleife einem Durchmesser von $d = 6\ \mu\text{m}$ besaß. Proben 4 und 6 wurden mit einem Suszeptometer vermessen, dessen Aufnahmeschleife einem Durchmesser von $d = 1,8\ \mu\text{m}$ besaß und Probe 8 mit einem Suszeptometer, dessen Aufnahmeschleife einem Durchmesser von $d = 0,6\ \mu\text{m}$ besaß. Dieser Unterschied in der Messkonfiguration für den magnetischen Fluss wurde in den nachfolgend geschilderten Datenanalysen entsprechend berücksichtigt. Die Proben wurden mit nichtmagnetischen Werkzeugen und Silberlack auf eine Kupferfolie geklebt, die ihrerseits auf einer Saphirplatte befestigt wurde. Die Messungen selbst wurden dann in Flüssighelium- bzw. Mischkryostaten durchgeführt. Hierzu wurde die Probe bei tiefen Temperaturen von dem S-SQUID abgerastert und gleichzeitig der magnetische Fluss im Inneren der Messschleife gemessen. Abbildung 5.7 zeigt mehrere Beispiele von magnetischen Flussstrukturen, die mittels dieser Technik in unseren $\text{LaAlO}_3\text{-SrTiO}_3$ -Heterostrukturen gefunden wurden. Diese Messungen geben Aufschluss über die Existenz räumlich begrenzter Bereiche, in denen geordneter Magnetismus vorhanden ist. Da die Abdeckung des Messbereichs im Vergleich zur Probenoberfläche sehr klein ist, wurden auch weit von einander entfernte Bereiche auf jeder Probe gemessen.

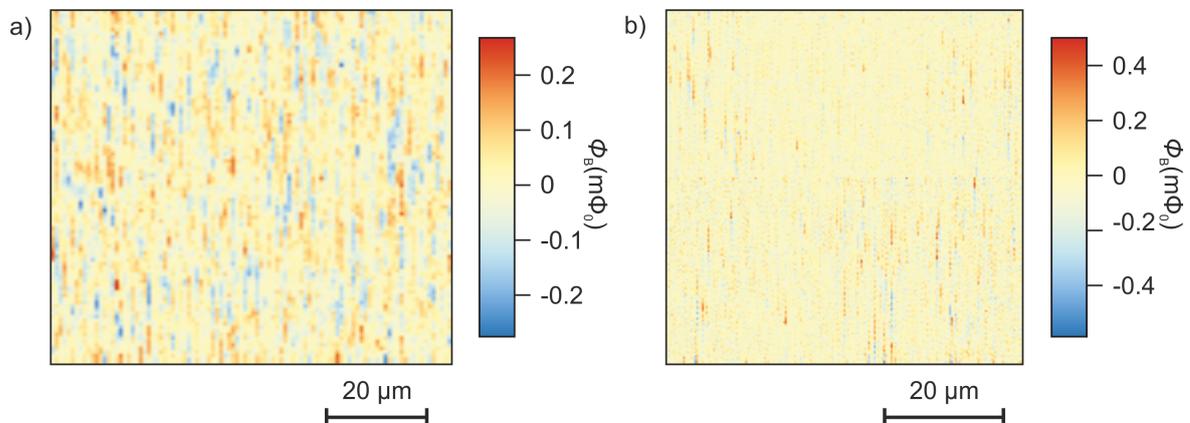


Abbildung 5.7: Beispiele von magnetischen Flussdichtenmessungen mit Hilfe der S-SQUID Mikroskopie an verschiedenen Proben. a) Probe 6, gemessen bei $T \approx 70\ \text{mK}$, b) Probe 8, gemessen bei $T \approx 4,35\ \text{K}$. Das Signal ϕ_B kennzeichnet den magnetischen Fluss durch die Aufnahmeschleife des verwendeten Suszeptometers. Abb. nach Ref.[214].

Anhand der in Abb. 5.7 dargestellten Messungen wird ersichtlich, dass keine der vermessenen Proben signifikante ferromagnetische Bereiche parallel oder senkrecht zur Probenoberfläche besitzt, die stärker als das Rauschen des Messaufbaus sind. Eine homogene Magnetisierung der gesamten Probe parallel zur Probenoberfläche ließe sich in Streufeldern an den Probenkanten messen, eine homogene Magnetisierung der gesamten Probe senkrecht zur Probenoberfläche wäre durch die Messung des magnetischen Flusses als Funktion der Variation des Abstands

zwischen SQUID und der Probe nachweisbar. In keiner der vermessenen Proben war dies der Fall. Für alle Proben außer Probe 2 wurde die Rauschgrenze dabei als doppelte maximal gemessene Flussdichte nach Abzug des Hintergrundsignals zweiter Ordnung für jede Messlinie vermerkt. Probe 2 wurde in einem Messaufbau gemessen, der eine andere Datenerfassung und integrierte Verarbeitung nutzt. Daher wurde in diesem Fall das Rauschen als die Spanne der Messwerte nach Abzug eines globalen Hintergrundsignals zweiter Ordnung sowie linearem Hintergrund für jede Messlinie definiert. Um eine konservative Abschätzung für vorhandene magnetische Momente innerhalb der vermessen Proben zu erhalten, wurden von Hilary Noad entsprechende Abschätzungen erstellt, welche in Ref. [240] zu finden sind. In diesen wurde die magnetische Flussdichte idealer punktförmiger Dipole berechnet, die entweder exakt innerhalb der Grenzflächenebene oder orthogonal zur Grenzfläche stehen. Die Werte der resultierenden magnetischen Momente sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Probe	$ \phi_{\max} $ ($m\phi_0$)	z (μm)	$M_{\max, }$ ($10^6 \mu_B$)	$M_{\max,\perp}$ ($10^6 \mu_B$)
2	0,5	1,6-3,2	0,3-0,5	0,5-0,8
4	0,4	1,6-3,2	1,1-4,8	1,2-4,2
6	0,3	1,1-1,34	0,9-3,6	0,9-3,2
8	0,6	0,5-0,8	4,6-7,9	4,0-6,8

Tabelle 5.5: Limit magnetischer Momente M_{\max} punktförmiger magnetischer Dipole parallel ($||$) sowie senkrecht (\perp) zur Probenoberfläche. Dieses wurde berechnet aus den maximal gemessenen magnetischen Flussdichten (ϕ_{\max}) sowie dem Abstand z zwischen SQUID und Probenoberfläche während den Messungen.

Neben Ferromagnetismus fanden frühere Studien bei tiefen Temperaturen auch Paramagnetismus in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen [89]. Zur Messung des Paramagnetismus wurden magnetische Wechselfelder im Bereich von wenigen Kilohertz an die Probe angelegt und gleichzeitig der magnetische Fluss durch die Messspule mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers gemessen. Auf diese Weise kann die lokale magnetische Suszeptibilität der Probe bestimmt werden. Im Gegensatz zu früheren Studien, in denen das Signal invers zum Abstand der Probe abgefallen ist, konnte an den aktuellen Proben kein solches Verhalten gemessen werden. In den aktuellen Proben ist in erster Näherung das paramagnetische Signal als Funktion des Probenabstandes konstant. Dieser Aspekt ist in Ref. [239] detailliert erläutert. Unerwarteterweise konnten die Suszeptibilitätsmessungen allerdings einen bisher unbekanntem Aspekt der Supraleitung des Elektronensystems zeigen. Analog zu der Modulation der Leitfähigkeit an der Grenzfläche im normalleitenden Zustand [237], sind an der Probenserie Streifenmuster messbar, in denen die Supraleitung bei höheren Temperaturen auftritt als in den umliegenden Bereichen. Ein Beispiel dafür ist in Abb.5.8 dargestellt. Ein Vergleich des Verhaltens in normalleitenden Bereichen der früheren Studie, dem Verhalten von Nb dotierten SrTiO_3 bei tiefen Temperaturen [239] und den neuen Aufnahmen an der aktuellen Probenserie legen die Schlussfolgerung nahe, dass an den Grenzen tetragonaler Domänen die Entstehung von Supraleitung auch in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen begünstigt wird und somit bereits bei höheren Temperaturen lokal Supraleitung auftreten kann. Eine ausführliche Ausarbeitung dieser Thematik wurde in

Ref.[241] publiziert.

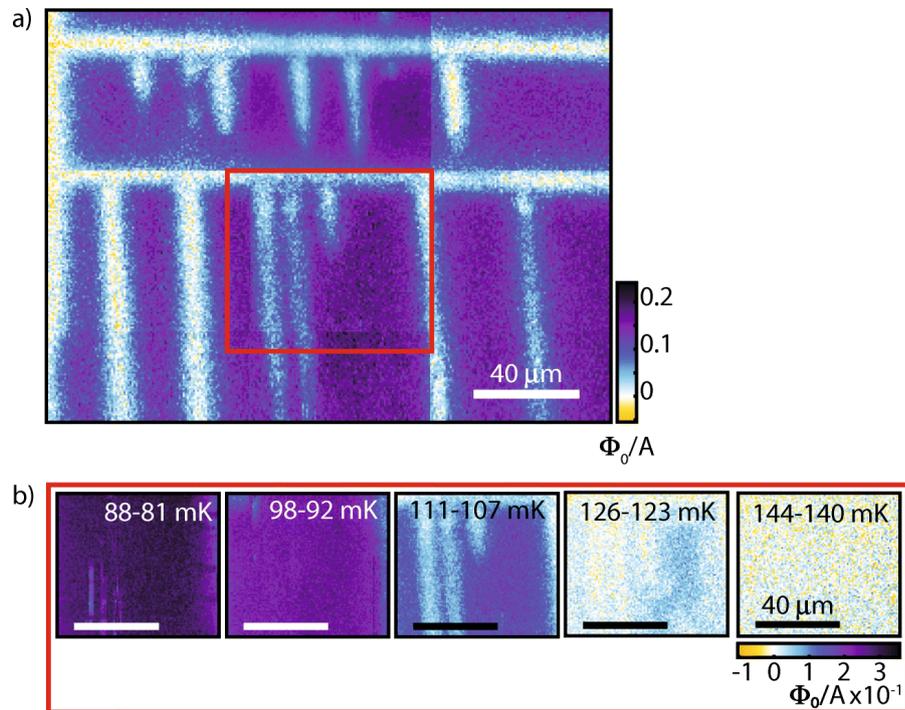


Abbildung 5.8: a) Suszeptibilitätsmessung von Probe 4 bei tiefen Temperaturen. b) Temperaturserie des rot markierten Probenbereiches der den Übergang von komplett supraleitendem Verhalten, über partiell supraleitend zu normalleitend mit steigender Messtemperatur zeigt. Supraleitende Bereiche sind hier mit positiver Suszeptibilität aufgetragen. Abb. aus Ref.[241].

5.5.3 Drehmoment-Magnetometrie Messungen

Parallel zu den oben beschriebenen ersten Studien zum Magnetismus in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen mit Hilfe von S-SQUID Mikroskopie wurden in einer Kooperation des MITs und der Universität Augsburg die Koexistenz von Ferromagnetismus und Supraleitung mit Hilfe von Drehmoment-Magnetometrie Messungen nachgewiesen [88]. Um auch hier einen guten Vergleich zu den vorherigen Messungen zu ermöglichen, wurde die Probenserie daher auch an die Gruppe von Lu Li an der Universität von Michigan geschickt und dort von Tomoya Asaba vermessen. Hierzu wurden Proben wie in Abschnitt 2.8.1 erläutert, auf einer Blattfeder befestigt und durch das Anlegen magnetischer Felder unter einem geringen Winkel im Bezug zur Probennormalen ein Drehmoment erzeugt. Die Auslenkung der Blattfeder wurde durch Kapazitätsmessungen bestimmt. Der Verlauf und die Höhe des Drehmomentes in Abhängigkeit zur magnetischen Feldstärke können dabei Aufschluss über vorhandene magnetische Momente in der Probe geben. Aufgrund des Funktionsprinzips werden nur magnetische Momente parallel zur Probenoberfläche gemessen. Die Kalibrierung erfolgte durch die Messung der Ablenkung der Feder durch das zuvor bestimmte Probengewicht.

Die verfügbaren Messergebnisse in Abb.5.9 umfassen nicht die gesamte Probenserie, jedoch sind ausreichend Daten vorhanden, um wichtige Rückschlüsse treffen zu können. So ist deutlich erkennbar, dass die reduzierten Proben (Proben 2,4) und die optimal getemperten Probe (Probe 6) in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld stark unterschiedliche Drehmomente erzeugen. Hierbei zeigt die optimal getemperte Probe zwar auch ein messbares Signal, jedoch entspricht dieses der Größenordnung des Signals eines blanken SrTiO₃ Substrates bzw. eines LaAlO₃ Film auf einem LaAlO₃ Substrat [88, 242]. In reduzierten Proben ist das gemessene Signal deutlich stärker und zeigt eine ausgeprägte V-Form bei niedrigen Feldern. Letztere ist für die extrem reduzierte Probe (Probe 8) nicht vorhanden. Diese zeigt zudem ein insgesamt deutlich niedrigeres Signal als die moderat reduzierten Proben.

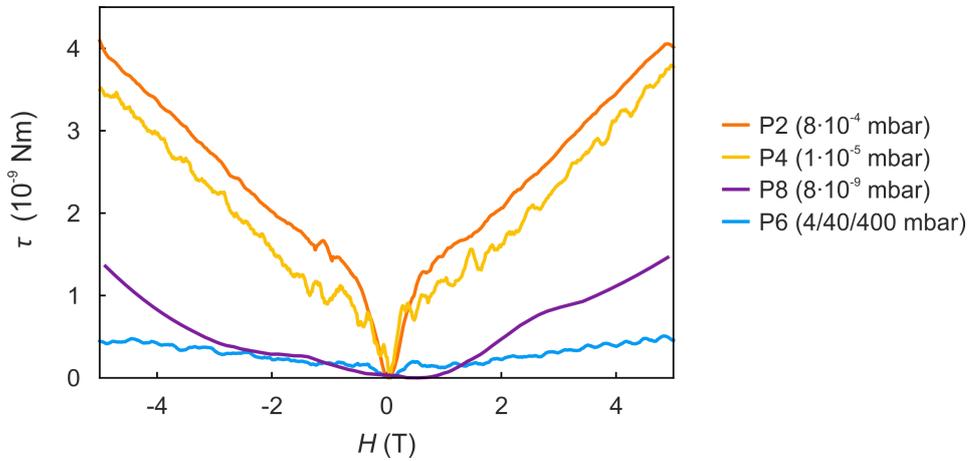


Abbildung 5.9: Drehmoment-Magnetometrie Messungen verschiedener Proben bei Temperaturen von $T=1-3$ K. Abb. nach Ref.[214].

Mit der Annahme einer homogenen Magnetisierung der gesamten Probe und einer Lokalisierung der magnetischen Momente innerhalb einer Einheitszelle an der Grenzfläche, kann die Magnetisierung der einzelnen Proben abgeschätzt werden. Die Ergebnisse für die Magnetisierung (M_τ) bei $H=5$ T sind in Tabelle 5.6 dargestellt. Während die Ergebnisse untereinander sehr gut vergleichbar sind, wurde aufgrund von Diskussionen mit den Messverantwortlichen (Lu Li und Tomoya Asaba) ein relativer Fehler von 30% als konservative Schätzung für die absoluten Messergebnisse identifiziert. Dieser reflektiert die Ungewissheiten in Probenabmessungen, Winkelausrichtung und Kalibrierung des Aufbaus.

Probe	2	4	6	8
m_τ ($\mu_B/u.c.$)	$1,6 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,4$	$0,55 \pm 0,17$	$0,16 \pm 0,05$

Tabelle 5.6: Aus den Drehmomentmagnetometriemessungen berechnete magnetische Momente pro Einheitszelle ($m_\tau/u.c.$) für eine Temperatur von $T=1-3$ K, für die eine homogene Magnetisierung und Lokalisierung der magnetischen Momente innerhalb einer Einheitszelle an der Grenzfläche angenommen wurde. Für die Messergebnisse wurde ein konservativer Fehler von 30% angenommen.

5.5.4 Kerr-Magnetometrie Messungen

Zusätzlich zu den zu Beginn angestrebten Messungen, wurden alle Proben der Serie, sowie zwei zusätzliche SrTiO₃ Substrate in einem Kerr-Magnetmeter auf Basis eines modifizierten Sagnac-Interferometers in der Gruppe von Jing Xia an der UC Irvine vermessen. Bei den Probenstücken handelte es sich dabei um die zuvor in ESR vermessenen Proben. Für jede Probe wurden Messungen im Bereich von $T = 77\text{--}296\text{ K}$ durchgeführt. Die Proben wurden dabei analog zu den S-SQUID Messungen abgerastert. Komplementär zur Drehmomentmagnetometrie ist diese Messmethode nur sensitiv für magnetische Momente, die parallel zur Probennormalen sind. Sowohl in der Kerr-Rotation, als auch in der Reflektivität zeigen alle Proben, selbst unbehandelte Substrate, signifikante räumliche Inhomogenitäten. Auffällige Bereiche, die sich sowohl in Kerr Rotation als auch in Reflektivität stark von dem Probenhintergrund abheben, werden hier als Hotspots bezeichnet.

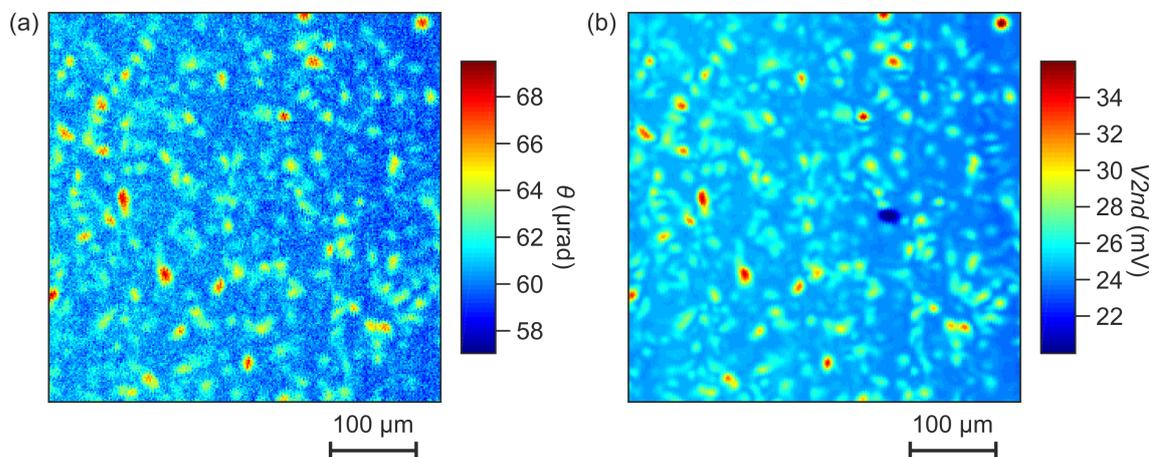


Abbildung 5.10: Repräsentative Messungen die a) Kerr-Rotation und b) Reflektivität der Probe 6 bei $T = 77\text{ K}$ zeigen. Abb. nach Ref.[214].

Diese Hotspots, sowie deren unmittelbare Umgebung wurde darauf hin auch als Funktion der Temperatur vermessen. Dabei konnten Veränderungen in der Größe der Kerr Rotation als auch im Betrag der Reflektivität in Abhängigkeit der Temperatur beobachtet werden. Diese temperaturabhängige Veränderung wurde jedoch nicht für alle Hotspots auf den Proben gefunden.

Um Verunreinigungen auf der Oberfläche als Ursprung dieses Verhaltens ausschließen zu können, wurde an einer Probe der Bereich an einer Ecke vor und nach Reinigung mit Aceton untersucht. Hierbei zeigte sich vor und nach der Reinigung eine unterschiedliche Verteilung der Hotspots, allerdings sind weder die Hotspots selbst noch deren temperaturabhängige Evolution verschwunden. Da vor der Messung einer Probe der Aufbau neu zentriert und fokussiert wird, kann es ebenso sein, dass eben diese Neuausrichtung einen stärkeren Einfluss auf die Messungen hat, als der durchgeführte Reinigungsprozess. Interessanterweise zeigt ein Referenzsubstrat, welches von den Messpartnern vor Ort erworben wurde, keine Inhomogenitäten, wie sie auf den anderen Proben zu finden sind. Diese Aspekte werfen Fragen über die Interaktion der Heterostruktur mit dieser Messmethode und den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die

Messergebnisse auf, die zum Abschluss dieser Studie noch nicht beantwortet werden können. Es ist allerdings wichtig festzuhalten, dass im Vergleich zwischen blanken Substraten, optimal getemperten Proben und reduzierten Proben kein signifikanter Unterschied in den Messungen erkennbar ist.

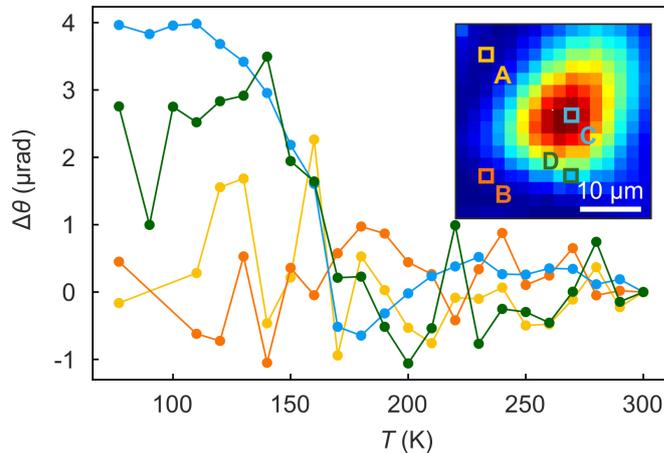


Abbildung 5.11: Kerr-Rotation als Funktion der Temperatur für verschiedene Punkte um einen aktiven Bereich der Probe 6. Abb. aus Ref.[214].

5.5.5 NV-Zentrum Magnetometrie Messungen

Eine extrem sensitive und für diese Studie verwendete magnetische Messverfahren basiert auf der Verwendung von NV-Zentren in Diamanten als Sensoren für lokale Magnetfelder [158]. Der Gruppe von Jörg Wrachtrup an der Universität Stuttgart wurde ein Probensatz zur Verfügung gestellt. Die Messungen wurden von Andreas Brunner unter der Leitung von Amit Finkler durchgeführt. Aufgrund von stark limitierter Verfügbarkeit von Messspitzen und damit allgemein von Messzeit, wurde bisher nur die voll oxidierte Probe 1 vermessen. Wie in Abschnitt 2.8.5 erläutert, gibt es eine Vielzahl möglicher Messmodi, die jeweils eigene Aspekte der Proben untersuchen. Eine detaillierte Erläuterung der hier verwendeten Messmethoden kann in Ref.[243] gefunden werden. In früheren mikroskopischen Studien zum Ferromagnetismus in diesem Materialsystem wurden mehrfach isolierte magnetische Momente nachgewiesen. Daher wurden für Messungen an dieser Probenserie zuerst unter kontinuierlicher Mikrowellen- und Laseranregung verschiedene Probenbereiche vermessen (siehe Abb.5.12). Dieses hier als “Gopi + Ramsey“ bezeichnete kombinierte Messschema ermöglicht eine schnelle Abrasterung einzelner Probenbereiche. Hierbei wird für jeden Pixel parallel die Fluoreszenz als Funktion lokaler magnetischer Felder (Gopi), also auch die freie Präzession vorhandener magnetischer Momente (Ramsey) gemessen. Auf diese Weise können vorhandene magnetische Dipole lokalisiert werden. Diese Messungen haben in Probe 1 keine klaren Signaturen magnetischer Momente nachgewiesen. Diese hätten sich in den Messungen als charakteristische Dipole gezeigt. Für Dipole mit vergleichbarer Größe zu früheren S-SQUID Studien würde die Fluoreszenz in isolierten Clustern um ca. 20–30% abfallen. Dieser deutliche Abfall der Fluoreszenz war in beiden Messschemata nicht zu erkennen.

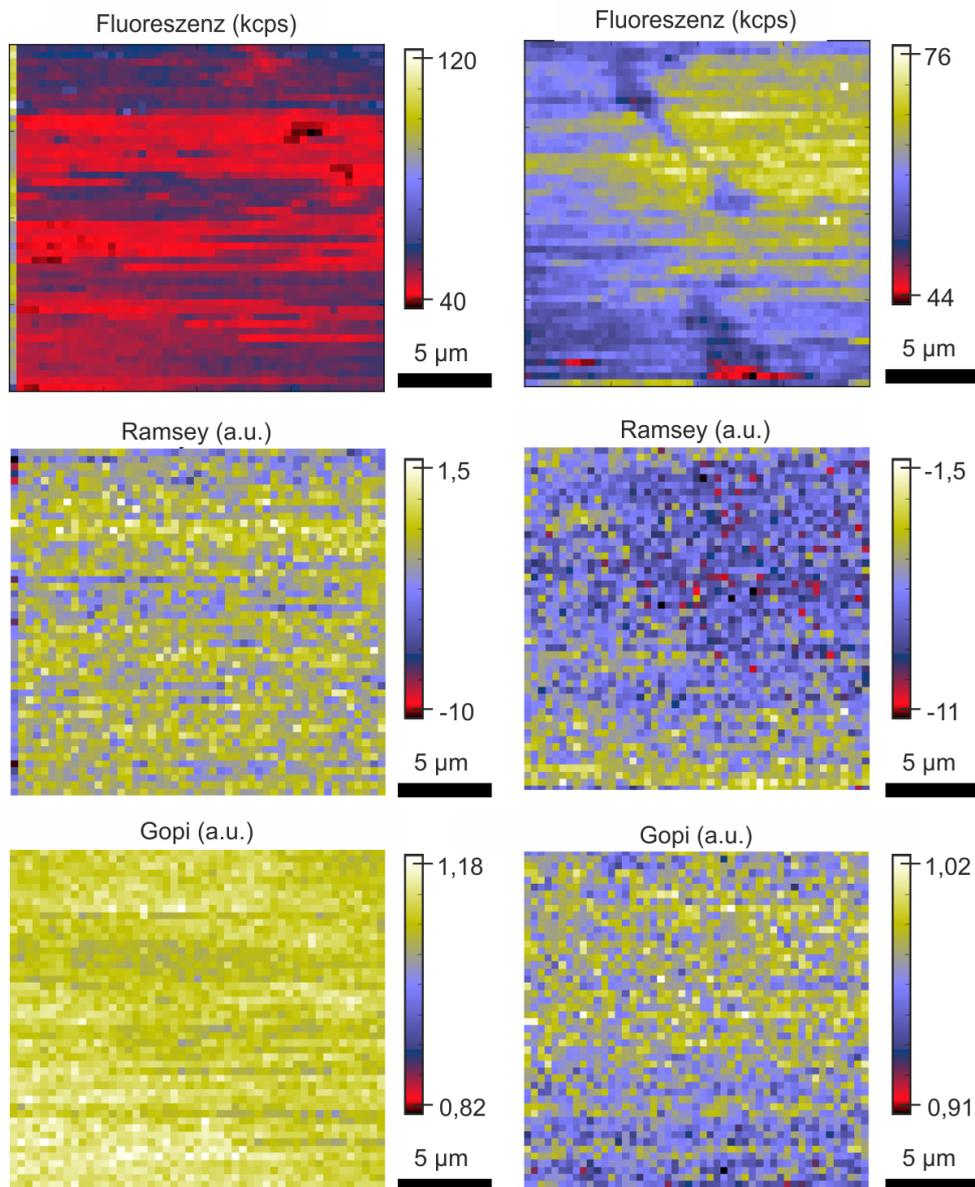


Abbildung 5.12: Repräsentative Fluoreszenz-Messungen an verschiedenen Bereichen auf Probe 1, die bei $T=4,2\text{ K}$ mit kontinuierlicher Mikrowellen- und Laseranregung aufgenommen wurden. Hierbei sind links Messungen ohne und rechts Messungen mit einem angelegten Magnetfeld von $B=0,18\text{ T}$ zu sehen. In der reinen Fluoreszenzmessung sind gewisse Signaturen erkennbar, die allerdings weder im Ramsey Messverfahren, noch in dem von Gopi klare Signaturen in Form lokal reduzierter Intensität zeigen.

Im Anschluss an diese Messung wurde zudem optisch detektierte magnetische Resonanz (ODMR) Spektroskopie durchgeführt, die auf Pump-Probe Messungen basiert. Diese Messung wurde an kleineren Bereichen der Oberfläche durchgeführt, an der zuvor gewissen Variationen der Fluoreszenz gemessen wurden, die auf sehr schwache lokalisierte Dipole hindeuten könnten. Bei diesem sehr zeitintensiven Messschema kann aus der Veränderung der Fluoreszenzsignale in Abhängigkeit der Mikrowellenfrequenz ein lokales Magnetfeld im Bereich des NV-Zentrums

bestimmt werden. Auch diese Messungen, die in Abb. 5.13 dargestellt sind, konnten keinerlei lokale magnetische Momente auf den vermessenen Probenbereichen nachweisen, die die Rauschgrenze des Messaufbaus überstiegen hätten. In der reinen Fluoreszenzmessung waren zwar leichte Veränderungen in einem kleinen Bereich zu erkennen, das Verhältnis zweier Messungen mit unterschiedlichen Anregungsfrequenzen, sowie die ODMR Messung im gleichen Bereich, zeigten allerdings wieder keine klare Signatur anwesender magnetischer Dipole. Aufgrund der limitierten Datenverfügbarkeit können für diese Messungen keine numerische Rauschgrenze und daraus eine konservative Abschätzung vorhandener Momente angegeben werden.

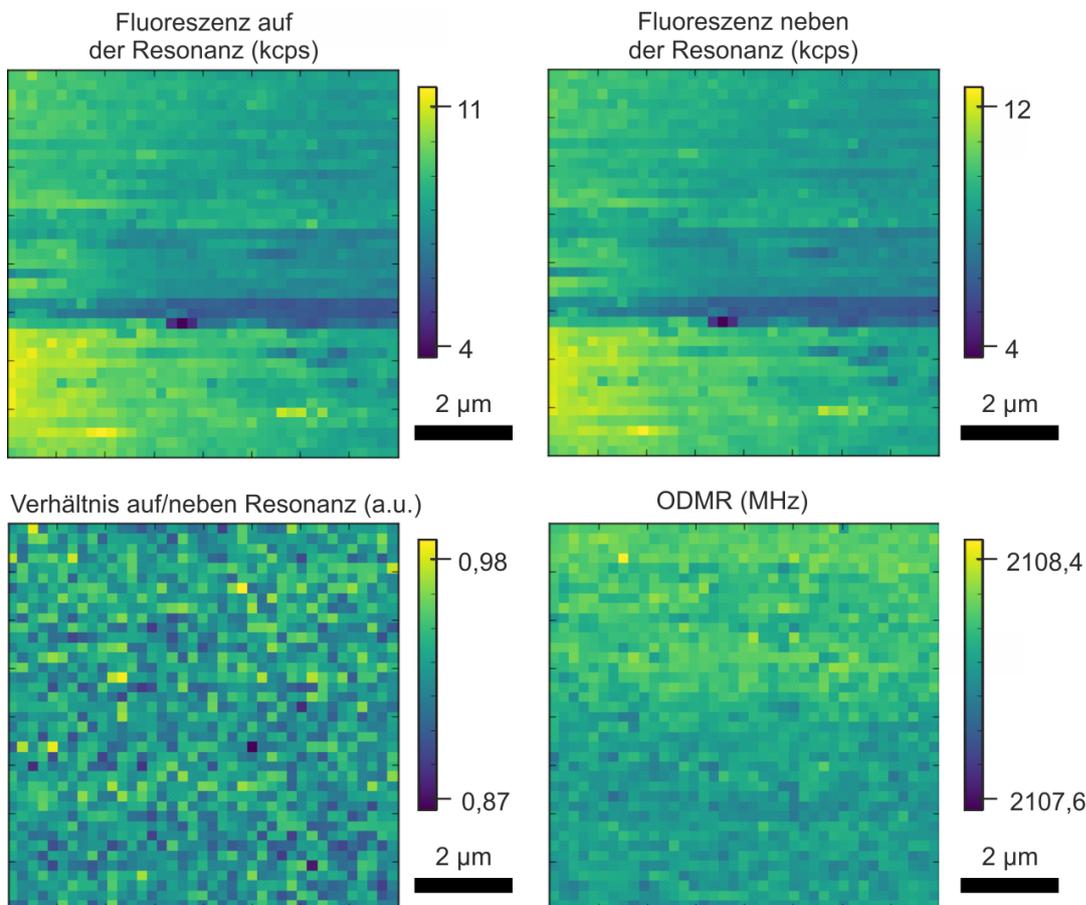


Abbildung 5.13: ODMR Messungen in einem Bereich von $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ auf Probe 1 aufgenommen bei $T=4,2\text{ K}$ mit einem angelegten Magnetfeld von $B=0,18\text{ T}$. Auch hier ist in der reinen Fluoreszenzmessung eine Signatur erkennbar, allerdings zeigt das Verhältnis zwischen der Messung auf der Resonanzfrequenz des NV-Zentrums und neben der Resonanzfrequenz des NV-Zentrums keinen anwesenden magnetischen Dipol. Dies wird durch die ODMR Messung bestätigt, in der die Resonanzfrequenz des NV-Zentrums als Funktion der Probenposition gemessen wird.

5.6 Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es zum ersten Mal einen breiten Vergleich von Messungen auf Basis stark unterschiedlicher hochsensibler magnetischer Messverfahren an nominell identischen Proben aufzustellen. Hierbei konnten wichtige neue Erkenntnisse gewonnen werden, obwohl es aufgrund der großen Zahl an Partnern und Proben nicht möglich war wie erhofft alle Proben durch alle Messverfahren zu charakterisieren. Tabelle 5.7 zeigt eine Übersicht der verwendeten Messmethoden, deren Messsystematik und den jeweils damit durchgeführten Messungen. Die Messergebnisse aller Messmethoden mit Ausnahme der Kerr-Magnetometrie ergeben, dass wie angestrebt die Proben bis zum jeweiligen Messlimit frei von magnetischen Kontaminationen sind. Das belegt den Erfolg der aufwändigen Untersuchung und Optimierung des Herstellungsverfahrens.

	FMR	S-SQUID	Torque	Kerr	NV
Messsystematik	global	lokal	global	lokal	lokal
Messtemperaturbereich	90–400 K	0,07–4,35 K	1–3 K	77–296 K	4,2 K
gemessene Proben	1-8	2,4,6,8	2,4,6,8	1,6,7,8	1

Tabelle 5.7: Klassifizierung der Messmethodik und Zusammenstellung durchgeführter Messungen für alle genutzten Messverfahren. Hierbei stehen “FRM“, “S-SQUID“, “Torque“, “Kerr“ und “NV“ für “Ferromagnetische Resonanz“, “Scanning SQUID Magnetometrie“, “Drehmomentmagnetometrie“, “Kerr-Magnetometrie“ und “NV-Zentrum Magnetometrie“.

Ferromagnetismus gemessen	FMR	S-SQUID	Torque	Kerr	NV
In irgendeiner Probe (Proben 1-8)	✗	✗	✓	✓	✗
In volloxidierten Proben (Proben 1,6)	✗	✗	✗	✓	✗
In reduzierten Proben (Proben 2,4,8)	✗	✗	✓	✓	n.g.
In unbeschichteten Substraten (Probe 7)	✗	n.g.	n.g.	✓	n.g.

Tabelle 5.8: Zusammenstellung der Ergebnisse aller durchgeführten Messungen. Hierbei stehen “✓“, “✗“ und “n.g.“ für “ja“, “nein“ und “nicht gemessen“, außerdem “FRM“, “S-SQUID“, “Torque“, “Kerr“ und “NV“ für “Ferromagnetische Resonanz“, “Scanning SQUID Magnetometrie“, “Drehmomentmagnetometrie“, “Kerr-Magnetometrie“ und “NV-Zentrum Magnetometrie“. Der in den jeweiligen Messmethoden abgedeckte Temperaturbereich ist in Tabelle 5.8 zusammengefasst.

Allerdings zeigen die unterschiedlichen Resultate (siehe Tabelle 5.8) auch, dass ein direkter Vergleich der Messergebnisse die von diesen extrem anspruchsvollen und hochspezialisierten Messverfahren gewonnen wurden, ein sehr sorgfältiges Vorgehen erfordert. Selbst an identischen Proben wurden Ergebnisse erzielt, die nicht durch unterschiedliche Messempfindlichkeiten

erklärt werden können. So zeigen alle Proben im modifizierten Sagnac-Interferometer einen deutlichen, temperaturabhängigen und räumlich inhomogenen Magnetismus, der zuvor an den selben Proben im FMR nicht nachgewiesen werden konnte. Ein solcher räumlich inhomogener Magnetismus kann auch mit Hilfe von S-SQUID Magnetometrie sowie NV-Zentrum Magnetometrie innerhalb der Probenserie nicht nachgewiesen werden. Verunreinigungen, die durch die Prozessierung auf der Probenoberfläche vor der Messung vorhanden sind, können als Quelle der Auffälligkeiten in Reflektivität und Kerr-Rotation im Sagnac-Interferometer ausgeschlossen werden. Neben der Probenserie sind hierzu im gleichen Messaufbau weitere Substrate von Shinkosha vermessen worden, die weder dem Epitaxiesystem noch dem Sägeprozess ausgesetzt waren. Die erhaltenen Messergebnisse für diese unberührten Substrate sind qualitativ nicht von den Messergebnissen der $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen zu unterscheiden. Da die genaue Interaktion zwischen der Messmethode in Form polarisierter elektromagnetischer Strahlung und der Probe nicht bekannt ist, kann trotz der sehr hohen Auflösung des Messaufbaus von 2 nrad [244] und eines Rauschpegels von $100 \text{ nrad } \sqrt{\text{Hz}}^{-1}$ [245] keine absoluter Wert für gemessene ferromagnetische Signale angegeben werden. Eine weitere Diskrepanz zeigen die magnetischen Momenten, die mit Hilfe von Drehmomentmagnetometrie in reduzierten Proben gemessen werden können im Vergleich zu den Ergebnissen der S-SQUID-Magnetometrie. Um einen Vergleich durchführen zu können, sei hier versuchsweise angenommen, dass die durch Drehmomentmagnetometrie gemessenen magnetischen Momentendichten von $m \approx 1 \mu_{\text{B}}/\text{u.c}$ als lokalisierte Momente vorliegen. Falls der Abstand zwischen diesen Momenten im Mittel dem Durchmesser der Aufnahmeschleife der S-SQUID von $d=1 \mu\text{m}$ entspricht, müssten diese Momente eine Größe von $M \approx 5 \cdot 10^7 \mu_{\text{B}}$ haben, was eine Größenordnung über der konservativen Abschätzung der S-SQUID Magnetometriemessungen ist. Auch ein großer absoluter Fehler in den Drehmomentmagnetometriemessungen kann diesen Unterschied nicht kompensieren. Durch die FMR Messungen, sowie S-SQUID Messungen kann allerdings ausgeschlossen werden, dass eine homogene Magnetisierung der Proben vorliegt.

5.7 Fazit

Eine Zusammenstellung der zu Beginn vorgestellten theoretischen Modelle und eine Beurteilung anhand der vorhandenen Messergebnisse ist in Tabelle 5.9 dargestellt. Ein Vergleich der Messergebnisse für die Kontroll-Proben (Dummies) und für die volloxidierte Proben innerhalb der jeweiligen Messmethoden zeigt, dass das reine Vorhandensein des 2DEL nicht ausreicht, um Ferromagnetismus in den Proben zu erzeugen. Damit ergibt sich das wichtige Ergebnis, dass sämtliche theoretischen Modelle, die intrinsischen Ferromagnetismus postulieren, widerlegt sind. Für reduzierte Proben sind die Resultate dagegen nicht eindeutig. Während FMR und S-SQUID auch in diesen Proben keinen signifikanten Ferromagnetismus finden, zeigen die Drehmomentmagnetometriemessungen sehr starke Signale, die deutlich von der oberen Abschätzung anderer Methoden abweicht. Damit können Sauerstofffehlstellen als extrinsische Verursacher von Ferromagnetismus auf Basis der vorhandenen Daten nicht komplett ausgeschlossen werden. Der Einfluss von Kationendefekten ist in dieser Arbeit nicht näher untersucht worden, so dass diese als Quelle des Magnetismus ebenfalls nicht kategorisch ausgeschlossen werden kann.

Ursprung des Magnetismus		FMR	SSQUID	Torque	Kerr	NV
intrinsisch	Lokalisierte Ladungsträger Ref. [79, 98]	x	x	x	u	x
	Bewegliche Ladungsträger Ref. [99, 100, 103]	x	x	x	u	x
	Kombination von beiden Ref. [101, 102, 104]	x	x	x	u	x
extrinsisch	Kationendefekte Ref. [105, 106]	m	m	m	m	m
	Sauerstofffehlstellen Ref. [107–110]	x	x	✓	x	m
	Ferromagnetische Verunreinigungen ^a	x	x	x	✓	x

Tabelle 5.9: Gegenüberstellung der experimentellen Ergebnisse und der vorgestellten theoretischen Modelle. Hierbei stehen “x”, “u”, “m” und “✓” für “nein”, “unwahrscheinlich”, “möglich” und “ja”, außerdem “FRM”, “S-SQUID”, “Torque”, “Kerr” und “NV” für “Ferromagnetische Resonanz”, “Scanning SQUID Magnetometrie”, “Drehmomentmagnetometrie”, “Kerr-Magnetometrie” und “NV-Zentrum Magnetometrie”. Der in den jeweiligen Messmethoden abgedeckte Temperaturbereich ist in Tabelle 5.8 zusammengefasst.

^a Ferromagnetische Verunreinigungen bezogen auf Fremdatome im Substrat oder ferromagnetische Effekte, die ihren Ursprung im Substrat selbst haben.

Zusätzlich ermöglichen die gewonnen Erkenntnisse ein besseres Verständnis vorhandener Diskrepanzen in experimentellen Studien, da klar nachgewiesen wurde, dass ein direkter Vergleich hochspezialisierter Messmethoden nicht möglich ist. Hierzu ist zum einen eine genaue Kenntnis der Interaktion zwischen Probe und Messmethode notwendig, zum anderen müssen geeignete und bekannte Referenzproben vorliegen, um systematische Abweichungen zwischen den jeweiligen Messmethoden erkennen und nachweisen zu können.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erprobung neuartiger Materialsysteme mit dem Ziel, neue Anwendungen in der Elektronik zu ermöglichen, profitiert stark von einem genauen Verständnis deren intrinsischen physikalischen Verhaltens. Ein Großteil der Forschung in diesem Bereich zielt darauf ab, Materialsysteme zu untersuchen, deren physikalisches Verhalten über die bisher bekannte Halbleiterphysik hinausgehen. Es reicht allerdings nicht aus, nur das Material an sich zu verstehen, da dessen Anwendung zuerst eine Verarbeitung in funktionelle Bauteile voraussetzt. Aus diesem Grund muss sowohl der Einfluss extensiver Bearbeitungsprozesse als auch der Einfluss externer Stimuli und Defekte auf das Materialverhalten genau untersucht werden. Dementsprechend befassten sich meine in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen mit der Herstellung, Strukturierung und Vermessung von $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostrukturen. Diese zielten darauf ab ein besseres Verständnis für das an der Grenzfläche entstehende zweidimensionale korrelierte Elektronensystem zu entwickeln. Dies erfolgte zum einen durch die Optimierung von Nanostrukturierungsmethoden, um die Grenzen der räumlichen Auflösung zu finden und, soweit möglich, Quantentransportphänomene in den erzeugten Strukturen zu messen. Zum anderen sollte durch die Erzeugung hochreiner Proben der Ursprung magnetischer Signale in diesem Materialsystem gefunden werden. Durch die strukturelle und elektrische Charakterisierung vor Ort sowie die breit gefächerte magnetische Analyse in Kooperation mit Experten der jeweiligen Messmethoden konnte dabei der aktuelle Wissensstand erweitert werden [214, 241]. Die verbliebenen Fragen können eine Grundlage für zukünftige Studien auf der Basis hier etablierter stabiler und hochreiner Prozesse bilden.

Den Startpunkt für diese Projekte bildete die Verwendung eines neuartigen, am Max Planck Institut für Festkörperforschung in Stuttgart entwickelten, Epitaxiesystems auf Basis gepulster Laserdeposition. Durch die Verwendung einer direkten Probenheizung mittels eines CO_2 -Lasers konnten Temperaturen erreicht werden, welche in bisherigen Epitaxiesystemen unzugänglich waren. Da die Probe selbst dabei der heißeste Punkt im Epitaxiesystem ist, ist das Kontaminationsrisiko durch Abdampfprozesse innerhalb des Epitaxiesystems, wie beispielsweise von einem kontaminierten Heizblock, deutlich verringert. Die hohe Leistung der Probenheizung ermöglichte es, die thermische Präparation von Saphir-Substraten bis zum Schmelzpunkt hin genau zu untersuchen [176]. Dabei wurde ein Prozess entwickelt, der die Herstellung einer atomar glatten und entsprechend des Fehlschnittes der Substrate gestuften Oberfläche mit Stufenbreiten von bis zu $8\mu\text{m}$ ermöglicht. Die Qualität der über ausgedehnte Bereiche wohldefinierten Oberfläche wurde dabei durch sehr scharfe RHEED-Reflektionen höherer Ordnung

bestätigt. Durch die Vorbereitung der Proben und Targets in einer sauerstoff- und wasserarmen Handschuhbox konnten dabei auch sehr empfindliche Materialien eingesetzt, gleichzeitig aber auch eine hohe Probenreinheit garantiert werden. Die durch einen UHV-Trakt angeschlossenen weiteren Bearbeitungssysteme ermöglichten dabei eine mehrstufige *in-situ*-Prozesskette an den erzeugten Proben, bei denen störende atmosphärische Einflüsse ausgeschlossen werden konnten. Kombiniert mit den vorhandenen Werkzeugen und Prozessen des Nanostrukturlabors konnte so der Schritt von hochreinen makroskopischen Proben hin zu hochempfindlichen nanostrukturierten Proben vollzogen werden.

Auf Basis der zur Verfügung stehenden Maschinen sowie bereits entwickelter Prozesse wurde eine Prozessierungskette aufgestellt, die die Erzeugung und elektrische Kontaktierung von Nanostrukturen mit flexibler Geometrie auf Basis der $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktur durch die Verwendung von Hartmasken ermöglichte. Die strukturelle Untersuchung der Proben, primär auf Basis von Rasterkraftmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie, ermöglichte dabei, ebenso wie die elektrische Charakterisierung in Kryostaten, Messungen der Eigenschaften der erzeugten Nanostrukturen und des Verhaltens der 2DEL an den Grenzflächen. Hierbei stellte sich der Strukturierungsprozess durch Defekte im Randbereich der Hartmaske als ebenso wichtig für das elektrische Transportverhalten heraus wie die Wachstumsbedingungen der Heterostruktur selbst. Daher wurde zum einen die Grenze der Verwendbarkeit herkömmlicher amorpher Hartmasken aus LaAlO_3 oder SrTiO_3 getestet. Gleichzeitig wurde der Einsatz weiterer Materialien mit dem Ziel eines nachträglichen Liftoffs untersucht. Da diese Arten der Wachstumsmaske noch nicht das gewünschte Ziel erreichten, wurde daraufhin der Einsatz einer extrem dünnen und kristallinen Hartmaske getestet, um das Kristallwachstum der Heterostruktur so wenig wie möglich zu beeinflussen. Das epitaktische Wachstum von MgO bei Raumtemperatur sowie das epitaktische Wachstum von LaAlO_3 auf MgO konnte dabei erfolgreich demonstriert werden. Ein elektrisch isolierendes Verhalten ist dabei selbst bei einer einzigen Einheitszelle MgO bereits unter 200 K gewährleistet. Strukturierte Proben mit bis zu drei Einheitszellen MgO als Hartmaske waren allerdings strukturell nicht stabil genug, um das epitaktische LaAlO_3 -Wachstum unbeschadet zu überstehen. Dies führte unter anderem zu massiven Leckströmen, wodurch die hergestellten Nanostrukturen unbrauchbar wurden. Dennoch gelang es auf Basis der finalen Prozesskette, funktionsfähige Nanostrukturen mit nicht-trivialer Geometrie und kritischen Abmessung von ca. 30 nm herzustellen. Die Verschlechterung des elektrischen Transportverhaltens konnte dabei erfolgreich durch den Einsatz externer Stimuli, im Speziellen der Verwendung von LEDs zur Photoaktivierung der Ladungsträger, begrenzt werden. Lediglich phasenkohärenter Transport in Form von Aharonov-Bohm-Oszillationen konnte noch nicht zuverlässig gemessen werden, wobei keine fundamentalen Hindernisse für die Beobachtung dieser Oszillationen vorhanden zu sein schienen. Aus diesem Grund ist im nächsten Schritt die Herstellung einer größeren Anzahl von Proben notwendig, um die starke inhärente Streuung im elektrischen Verhalten der 2DEL als verbliebenes Hindernis zu überwinden. Diese Proben müssten dann in einem Mischkryostaten vermessen werden, um den Temperaturbereich unterhalb von 2 K zugänglich zu machen, was bisher nicht für eine signifikante Anzahl von Proben möglich war.

Außerdem wurde im Rahmen dieser Arbeit die Prozesskette zur Herstellung hochreiner Probenserie optimiert, die bis zur Rauschgrenze der genutzten Messverfahren frei von jeglicher

magnetischer Kontaminationen waren [214]. Ziel dieses Projektes war die Untersuchung des Ursprungs ferromagnetischer Signaturen, die in früheren Studien gefunden wurden. Diese älteren Ergebnisse sind untereinander, sowie mit ebenso verfügbaren Modellen, nicht vereinbar. Hierzu wurde in Kollaboration mit verschiedenen Forschungsgruppen zum ersten Mal ein breiter Vergleich von Messungen auf Basis stark unterschiedlicher hochsensibler magnetischer Messverfahren an nominell identischen Proben aufgestellt. Trotz massiver mechanischer Bearbeitung konnte die Güte der Heterostruktur sowie des Elektronensystems durch elektrische Messungen im normalleitenden Zustand bestätigt werden. Zudem konnte die Entstehung räumlich inhomogener Supraleitung in diesen Proben gemessen werden [241]. Diese inhomogene Verteilung von Ladungsträgern an der Grenzfläche der Heterostruktur konnte in vorangegangenen Studien in der Heterostruktur nur im normalleitenden Zustand beobachtet werden [237]. Dies bestätigt zusätzlich die hohe Qualität des hier erzeugten Elektronensystems, da vorhandene Defekte das Auftreten von Supraleitung an der Grenzfläche schnell unterdrücken. Die magnetische Charakterisierung zeigte dabei, dass die Heterostruktur nicht intrinsisch ferromagnetisch ist, wodurch sämtliche Modelle, die einen intrinsischen Ferromagnetismus vorhersagen, widerlegt werden können. Die in anderen Studien gemessenen ferromagnetischen Signale müssen daher durch Defekte sowie äußere Einflüsse hervorgerufen worden sein und treten somit nicht direkt mit der Entstehung der 2DEL an der Grenzfläche auf. Allerdings wurden mittels Drehmomentmagnetometrie sowie mittels Kerr-Magnetometrie magnetische Signale gemessen, die nicht mit den Signalen der anderen Messmethoden vereinbar waren. Eine weitere Untersuchung zum Ursprung dieser nur in gewissen Messmethoden auftretenden magnetischen Signaturen ist daher für nachfolgende Studien wichtig. Ebenso wäre die Herstellung und Vermessung von Probenserien, die andere Defekte als Quelle extrinsischer magnetischer Signale in der Heterostruktur berücksichtigen, von Interesse. Die als magnetisch kontaminationsfrei etablierte Prozesskette und vorhandene Referenzmessungen dienen als Basis für weitere Studien in diesem Bereich.

Die in dieser Arbeit dargelegten Ergebnisse belegen den Erfolg in der Weiterentwicklung von Herstellungs- und Strukturierungsverfahren komplexer Oxide am Beispiel der $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ -Heterostruktur. Neben der Erzeugung extrem hochwertiger Probenoberflächen, die als Wachstumsgrundlage von integrierten Schaltungen auf einer einzigen Terrassenstufe dienen können, konnten hochreine Heterostrukturen erzeugt und magnetisch charakterisiert werden. Durch das Aufstellen einer komplexen aber gleichzeitig variablen Strukturierungskette konnten die Grenzen der Nanostrukturierung oxidischer Heterostrukturen durch die deutliche Verringerung der kritischen Strukturgröße signifikant verschoben werden. Die zuverlässige elektrische Kontaktierung dieser Strukturen ermöglicht dabei eine systematische Vermessung von Proben, die der Untersuchung von Quantentransportphänomenen dienen soll.

ABSTRACT

The evaluation of new material systems with the aim of enabling new applications in electronics, greatly benefits from a detailed understanding of the intrinsic physical behavior of these systems. The aim of much of the research carried out in this field is to investigate material systems with properties that extend beyond the known semiconductor physics. The understanding of the material as a bulk is insufficient as, for these new materials to be of use, they need to be patterned into devices first. As such, the influence of extensive structuring processes as well as external stimuli and defects on the material behavior have to be investigated in depth. My studies described in this work were therefore dedicated to the fabrication, patterning, and measurement of $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures, with the goal of acquiring a better understanding of the two-dimensional correlated electron system formed at the interface. On the one hand, this was achieved by optimising nanostructuring methods to find the limit of spacial resolution and, if possible, to measure quantum transport phenomena in the generated structures. On the other hand, this was carried out by generating ultraclean samples in order to investigate the origin of magnetic signals in this material system. Through structural and electrical characterization at the MPI-FKF, as well as broad magnetic analysis in cooperation with experts of the respective measurement methods, the current state of knowledge has been extended [214, 241]. The remaining questions form a foundation for future studies that use the stable and contamination free processes now established.

The starting point for these projects was the utilization of a novel epitaxy system, based on pulsed laser deposition, that was developed at the Max Planck Institute for Solid State Research in Stuttgart. The use of direct sample heating based on a CO_2 -laser made it possible to achieve temperatures that were inaccessible in similar epitaxy systems so far. As the sample itself is the hottest point in the epitaxy system, the risk of contamination by evaporation processes within the epitaxy system, such as from a heating block, is significantly reduced. As part of a larger project [176], the high performance of the sample heating enabled the thermal preparation of sapphire substrates to be investigated in detail up to the melting point. In this context, a process was developed that was capable of producing an atomically smooth surface with step widths of up to $8\mu\text{m}$, depending on the local miscut of the substrates. The well ordered surface over a very large area is verified by the presence of extremely sharp RHEED reflection spots of high orders. By preparing the samples and targets in a glove box with low oxygen and water content, even very sensitive materials can be utilized, and at the same time high overall sample purity guaranteed. The additional processing systems connected by means of a UHV line enable

a multi-stage in-situ process chain, in which disruptive atmospheric influences can be excluded. In combination with the existing tools and processes of the nanostructure laboratory, the step from high-purity macroscopic samples to highly sensitive nanostructured samples could be completed.

On the basis of the available machines and already developed processes, this processing chain was set up also to enable the generation and electrical contacting of nanostructures with flexible geometry based on the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructure, through the use of hard masks. The structural investigation of the samples using atomic force microscopy and scanning electron microscopy, as well as the use of electrical characterization in cryostats, provided data on the properties of the generated nanostructures and the behavior of the electron system at the interface. It was found, that the structuring process, due to the creation of defects in the edge region of the hard mask, is as important for the electrical transport behavior of samples as the growth conditions of the heterostructure itself. Therefore, on the one hand, the limit of usability of conventional amorphous hard masks made of LaAlO_3 or SrTiO_3 was tested. On the other hand, the use of other materials, with the aim of a subsequent lift-off, was investigated. Since the use of these types of growth masks did not yet yield the desired goals, the use of an extremely thin and crystalline hard mask was tested to influence the crystalline growth of the heterostructure as little as possible. The epitaxial growth of MgO on LaAlO_3 and SrTiO_3 at room temperature, as well as the epitaxial growth of LaAlO_3 on MgO could be successfully demonstrated. Electrically insulating behavior is already achieved at 200 K for even a single unit cell of MgO. However, structured samples with up to 3 unit cells of MgO as a hard mask were structurally not stable enough to withstand the epitaxial LaAlO_3 growth without damage. Among other things, this led to massive leakage currents, rendering the fabricated nanostructures unusable. Nevertheless, based on the final process chain, functional nanostructures with non-trivial geometry and critical dimension of ca. 30 nm were fabricated. The degradation of the electrical transport behavior was successfully limited by the use of external stimuli, such as the generation of photoactivated carriers through LEDs. Phase-coherent transport in quantum rings yielding Aharonov-Bohm oscillations could not be observed, although no fundamental obstacles seemed to be present. For this reason, the next step is to prepare a larger number of samples to overcome the remaining obstacle of strong inherent variation on the electrical properties of the 2DEL. These samples would then need to be measured in a dilution refrigerator to access the temperature range below 2 K, which was not possible for a significant number of samples so far.

Additionally, a process chain was established for the fabrication of ultra clean series of samples, which are free of any magnetic contamination down to the noise limit of the measurement techniques [214]. The aim of this project was to investigate the origin of ferromagnetic signatures found in previous studies, whose results were incompatible with each other, as well as with available models. For this purpose, in collaboration with various research groups, a broad comparison of measurements based on widely different high-sensitivity magnetic measurement techniques on nominally identical samples was established. Despite massive mechanical processing, the high quality of the heterostructure as well as the electron system could be confirmed by electrical measurements in the normal conducting state. Moreover, the

emergence of spatially inhomogeneous superconductivity in these samples could be measured [241]. This inhomogeneous distribution of charge carriers at the interface of the heterostructure could previously only be observed in the normal conducting state [237]. Therefore, these measurements additionally confirm the quality of the generated electron system, as the presence of defects quickly suppresses the emergence of superconductivity at the interface. The magnetic characterization revealed that the heterostructure is not intrinsically ferromagnetic, disproving all models predicting intrinsic ferromagnetism. Consequently, ferromagnetic signals measured in other studies must be caused by defects as well as external influences and thus do not intrinsically appear together with the formation of the 2DEL at the interface. However, by means of torque magnetometry and Kerr magnetometry, certain magnetic signals could be measured, which are not reconcilable with the signals of the other measurement methods. Therefore, further investigation into the origin of these magnetic signatures appearing only in certain measurement methods is important for follow-up studies. Likewise, the fabrication and measurement of sample series that account for other defects as sources of extrinsic magnetic signals in the heterostructure would be of interest. The process chain, that was established as magnetic contamination-free, and the availability of reference measurements, open the road for further studies.

The results presented in this work demonstrate the success in the advancement of fabrication and patterning techniques of complex oxides using the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructure as a model system. In addition to generating extremely high quality sample surfaces that can serve as the growth basis of integrated circuits within a single terrace step, ultra clean heterostructures could be generated and magnetically characterized. By setting up a complex yet variable patterning chain, the limit of nanostructuring oxide heterostructures could be further expanded as the spatial resolution of the patterning process was significantly enhanced. The reliable electrical contacting of these structures enables systematic measurement of samples, which will serve the investigation of quantum transport phenomena.

Anhang

A.1 Allgemeines

Da die hergestellten Proben und verwendeten Prozesse anfällig gegenüber unerwünschter Verunreinigung sind, ist stets auf die bestmögliche Sauberkeit zu achten. Darin eingeschlossen sind soweit notwendig dedizierte Werkzeuge für Prozesse wie die Substratterminierung. Alle Prozesse fanden entweder in einem Reinraum oder zumindest unter Abzugshauben statt, um Partikeleintrag zu vermeiden. Alle Werkzeuge und Arbeitsmaterialien wurden nach der Verwendung gründlich gereinigt um Kontamination zwischen den Proben zu vermeiden. Der Transfer von einer in die nächste Flüssigkeit erfolgt (mit der Ausnahme von Flussäure) stets unter aktivem Spülen mit der Folgesubstanz, sodass überschüssige Partikel von der Probenoberfläche entfernt werden und die Probenoberfläche nicht im Transfer partiell trocknen kann.

A.2 Chemische SrTiO₃ Terminierung

1. Vorreinigung:
 - Polieren der Substratoberfläche durch IPA getränkte gewebte Reinigungstücher
 - Ultraschallreinigung in Aceton (10 min)
 - Ultraschallreinigung in Isopropanol (10 min)
2. Hydroxidbildung: Ultraschallbad in hochreinem Wasser (30 min)
3. Ätzen in gepufferter Flussäure (NH₄F:HF, 12,5 %) im Ultraschallbad (30 s)
4. Ablöschen:
 - Erste Ultraschallreinigung in hochreinem Wasser (≥ 10 s)
 - Zweite Ultraschallreinigung in hochreinem Wasser (≥ 10 s)
 - Dritte Ultraschallreinigung in hochreinem Wasser (≥ 10 s)
5. Ultraschallreinigung in IPA (30 s)
6. Abtrocknen mit einer Stickstoffpistole

7. Transfer in den Röhrenofen innerhalb eines abgedeckten Aluminiumoxid-Keramik Bootes
8. Temperprozess:
 - Sauerstofffluss 250 sccm
 - Aufheizen auf 1000 °C mit einer Rate von 250 °C/h
 - Verweilen bei 1000 °C für 2 h
 - Abkühlen auf Raumtemperatur mit einer Rate von 250 °C/h

A.3 Optische Lithographie mit Positivlack

1. Belackung der Probe mit AZ 1512 HS:
 - Platzierung der Probe auf einem O-Ring innerhalb der Lackschleuder
 - bei geschlossenem Deckel Lackschleuder starten (500 rpm)
 - Aufbringen der notwendigen Lackmenge zur vollständigen Bedeckung der Probe durch eine Pipette
 - Schleuderprozess:
 - 10 000 rpm, 3500 rpm/s, 6 s
 - 6000 rpm, 3500 rpm/s, 20 s
 - 10 000 rpm, 3500 rpm/s, 6 s
2. Entfernen von Lackresten auf der Rückseite durch ein mit IPA benetztes Reinigungstuch
3. Ausbacken auf einer Heizplatte (100 °C, 65 s)
4. Belichtung durch Belichtungsmaske (14 s)
5. Entwicklung:
 - Eintauchen in Entwickler AZ 400 K (1:4 mit dest. Wasser verdünnt, 30 s)
 - Ablöschen in hochreinem Wasser (≥ 30 s)
 - Abtrocknen mit einer Stickstoffpistole
6. Durchführung gewünschter Strukturierungsprozesse
7. Liftoff:
 - Einweichen in Aceton (≤ 40 °C, ≥ 5 min)
 - Ultraschallbad in Aceton (≥ 60 s)
 - Abspülen mit Aceton
 - Abspülen mit IPA
 - Abtrocknen mit einer Stickstoffpistole

A.4 Optische Lithographie mit Umkehrlack

1. Belackung der Probe mit AZ 5214 E:
 - Platzierung der Probe auf einem O-Ring innerhalb der Lackschleuder
 - Aufbringen der notwendigen Lackmenge zur vollständigen Bedeckung der Probe durch eine Pipette
 - Schleuderprozess (6000 rpm, 100 % Beschleunigung, 40 s)
2. Entfernen von Lackresten auf der Rückseite durch ein mit IPA benetztes Reinigungstuch
3. Ausbacken auf einer Heizplatte (90 °C, 4 min)
4. Belichtung durch Belichtungsmaske (9 s)
5. Umkehrbacken (125 °C, 60 s)
6. Flutbelichtung (ohne Maske, 130 s)
7. Entwicklung:
 - Eintauchen in Entwickler AZ 726 MIF(32 s)
 - Ablöschen in hochreinem Wasserbad (≥ 30 s)
 - Abtrocknen mit einer Stickstoffpistole
8. Durchführung gewünschter Strukturierungsprozesse
9. Liftoff:
 - Einweichen in Aceton (≤ 40 °C, ≥ 5 min)
 - Ultraschallbad in Aceton (≥ 60 s)
 - Abspülen mit Aceton
 - Abspülen mit IPA
 - Abtrocknen mit einer Stickstoffpistole

A.5 EBL auf Basis von PMMA Doppellagen

1. Belackung:
 - Platzierung der Probe auf einem O-Ring innerhalb der Lackschleuder
 - Bedeckung der Probe mit PMMA (3,5 %, 200K)
 - Schleuderprozess:
 - 3000 rpm, 100 % Beschleunigung, 5 s
 - 6000 rpm, 100 % Beschleunigung, 30 s

- Ausbacken auf einer Heizplatte ((160 °C, 4 min))
- Bedeckung der Probe mit PMMA (1,5 %, 950K)
- Schleuderprozess:
 - 3000 rpm, 100 % Beschleunigung, 5 s
 - 6000 rpm, 100 % Beschleunigung, 30 s
- Ausbacken auf einer Heizplatte (160 °C, 4 min)
- Bedeckung der Probe mit Espacer 300Z
- Schleuderprozess (5000 rpm, 100 % Beschleunigung, 60 s)

2. Belichtung:

- Beschleunigungsspannung 20 kV
- Blende 10 μm
- Grunddosis 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
- Schreibfeldgröße 100 μm
- Schrittgröße 10 nm

3. Entwicklung:

- Abspülen von Espacer in hochreinem Wasser
- Abtrocknen mit Stickstoffpistole
- Eintauchen in Entwickler MIBK (1:3 mit IPA verdünnt, 90 s)
- Ablöschen in IPA (30 s)
- Abtrocknen mit Stickstoffpistole

4. Durchführung gewünschter Strukturierungsprozesse

5. Liftoff

- Einweichen in NEP (Allresist AR 300-70) ($\leq 70\text{ °C}$, $\geq 1\text{ h}$)
- Ultraschallbad in NEP ($\geq 60\text{ s}$)
- Ultraschallbad in Aceton ($\geq 60\text{ s}$)
- Abspülen mit Aceton
- Abspülen mit IPA
- Abtrocknen mit einer Stickstoffpistole

A.6 EBL auf Basis von CSAR

1. Belackung:

- Platzierung der Probe auf einem O-Ring innerhalb der Lackschleuder
- Bedeckung der Probe mit CSAR 62 durch eine gefilterte Spritze
- Schleuderprozess (4000 rpm, 100% Beschleunigung, 60 s)
- Ausbacken auf einer Heizplatte ((150 °C, 60 s))
- Bedeckung der Probe mit Espacer 300Z
- Schleuderprozess (5000 rpm, 100% Beschleunigung, 60 s)

2. Belichtung kleiner Kontaktfinger:

- Beschleunigungsspannung 20 kV
- Blende 10 μm
- Grunddosis 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
- Schreibfeldgröße 100 μm
- Schrittgröße 10 nm

3. Belichtung großflächiger Kontaktarme:

- Beschleunigungsspannung 20 kV
- Blende 60 μm
- Grunddosis 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
- Schreibfeldgröße 100 μm
- Schrittgröße 80 nm

4. Entwicklung:

- Abspülen von Espacer in hochreinem Wasser
- Abtrocknen mit Stickstoffpistole
- Eintauchen in Entwickler (AR 600- 546, 120 s)
- Ablöschen in IPA (30 s)
- Abtrocknen mit Stickstoffpistole

5. Durchführung gewünschter Strukturierungsprozesse

6. Liftoff

- Einweichen in Dioxolan (Allresist AR 300-71) ($\leq 65\text{ °C}$, $\geq 30\text{ min}$)
- Ultraschallbad in Dioxolan ($\geq 120\text{ s}$)

- Ultraschallbad in Aceton (≥ 60 s)
- Abspülen mit Aceton
- Abspülen mit IPA
- Abtrocknen mit einer Stickstoffpistole

A.7 EBL auf Basis von HSQ/PMMA

1. Belackung:

- Platzierung der Probe auf einem O-Ring innerhalb der Lackschleuder
- Bedeckung der Probe mit PMMA (1,5 %, 950K)
- Schleuderprozess:
 - 3000 rpm, 100 % Beschleunigung, 5 s
 - 6000 rpm, 100 % Beschleunigung, 30 s
- Ausbacken auf einer Heizplatte (160 °C, 4 min)
- HSQ aus Gefrierfach nehmen und vor Nutzung auf Raumtemperatur erwärmen
- Bedeckung der Probe mit HSQ (2 %)
- Schleuderprozess (6000 rpm, 100 % Beschleunigung, 60 s)
- Ausbacken auf einer Heizplatte (90 °C, 60 s)
- kurzes Eintauchen der Probe in dest. Wasser
- Bedeckung der Probe mit Espacer 300Z
- Überschuss an Espacer mit Pipette entfernen
- Schleuderprozess:
 - 500 rpm, 20 % Beschleunigung, 3 s
 - 2000 rpm, 40 % Beschleunigung, 15 s
 - 6000 rpm, 100 % Beschleunigung, 20 s

2. zügiger Einbau in EBL Anlage

3. Belichtung:

- Beschleunigungsspannung 20 kV
- Blende 10 μm
- Grunddosis 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
- Schreibfeldgröße 100 μm
- Schrittgröße 4 nm

4. Entwicklung:

- Abspülen von Spacer in hochreinem Wasser
 - Abtrocknen mit Stickstoffpistole
 - Eintauchen in Entwickler MF322 (120 s)
 - Ablöschen in hochreinem Wasser (30 s)
 - Abtrocknen mit Stickstoffpistole
5. Gerichteter Sauerstoffplasma-Ätzprozess (12 s Ätzzeit)
 6. Durchführung gewünschter Strukturierungsprozesse
 7. Liftoff
 - Einweichen in NEP (Allresist AR 300-70) ($\leq 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\geq 1\text{ h}$)
 - Megaschallbad in NEP ($\geq 10\text{ min}$)
 - Megaschallbad in Aceton ($\geq 2\text{ min}$)
 - Abspülen mit Aceton
 - Abspülen mit IPA
 - Abtrocknen mit einer Stickstoffpistole

A.8 Trockenätzprozess mit Ar-Plasma

1. Probe durch UHV-Trakt einschleusen und mit dem Kühlfinger kontaktieren
2. Kontrolle von Probenausrichtung und Shutterposition (geschlossen)
3. Hauptpumpe isolieren und Gaseinlass starten
 - Ar-Fluss 8 sccm
 - Kammerdruck $p=8 \cdot 10^{-4}$ mbar
4. Plasmaquelle nach Anleitung starten
 - Strahlspannung $V=500\text{ V}$
 - Beschleunigungsspannung $V_A=100\text{ V}$
 - Ionenstrahlstrom $I=10\text{ mA}$
5. Ätzprozess (Programm 10: 10s/20s) auswählen und starten
6. Plasmaquelle nach Anleitung abschalten
7. Gaseinlass abschalten und Hauptpumpe öffnen
8. nach ausreichender Evakuierung durch UHV-Trakt ausschleusen

A.9 Elektronenstrahlverdampfen von Au/Ti Kontakten

1. Probe durch UHV-Trakt einschleusen
2. Kontrolle von Probenausrichtung und Probenshutter (geschlossen)
3. falls gewünscht Rotation starten
4. Dickenmonitor (XTAL) auf gewünschtes Material einstellen und XTAL Shutter öffnen
5. Elektronenstrahlverdampfer starten
 - Beschleunigungsspannung $V=8$ keV
 - Stromstärke langsam erhöhen bis gewünschte Aufdampftrate stabil erreicht ist
6. Probenshutter öffnen
7. nach gewünschter Probendicke Shutter schließen
8. gegebenenfalls Wartezeit abwarten und Prozess wiederholen
9. Elektronenstrahlverdampfer abschalten
 - Stromstärke langsam bis auf 0 herunterregeln
 - Beschleunigungsspannung abschalten
10. gegebenenfalls Material wechseln und Prozess wiederholen
11. nach ausreichender Evakuierung durch UHV-Trakt ausschleusen

A.10 Thermisches Aufdampfen von Pd/Au/Ti Marken

1. Pumpe ausschalten und Kammer belüften
2. Materialtigel sowie Probe einbauen
3. Kontrolle von Shutterposition (geschlossen)
4. Kammer auf $p=1 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuieren
5. Dickenmonitor (XTAL) einschalten und für jedes Material entsprechend einstellen
6. benötigtes materialspezifisches Aufdampfprogramm auswählen
7. Aufdampfprozess starten
8. sobald Aufdampftrate erreicht ist Shutter öffnen
9. XTAL beendet Aufdampfprozess nach Erreichen der eingestellten Dicke automatisch
 - Ti: 5 nm

- Pd/Au: 25 nm
10. Abkühlzeit abwarten und für weitere Aufdampfschritte Prozess wiederholen
 11. XTAL und Verdampfer ausschalten und Kammer belüften
 12. Probe und Materialtigel ausbauen
 13. Kammer evakuieren

A.11 Liste verwendeter Chemikalien

Bezeichnung	Verwendung	Bezugsquelle / Datenblatt
AZ 5214 E	Umkehr-Photolack	MicroChemicals [246]
AZ 1512 HS	Positiv-Photolack	MicroChemicals [247]
AR-P 6200 (CSAR)	Positiv-EBL-Lack	ALLRESIST [180]
PMMA 950K (1,5 % in Anisol)	Positiv-EBL-Lack	Eigene Mischung des NSL
PMMA 200K (3,5 % in Anisol)	Positiv-EBL-Lack	Eigene Mischung des NSL
XR 1541 (HSQ, 2 % in MIBK)	Negativ-EBL-Lack	Dow Corning [248]
ESPACER 300Z	Leitfähiges Polymer	Showa Denko [249]
AZ 400 K (20 % in Wasser)	Photolithographie Entwickler	MicroChemicals [250]
AZ 726 MIF	Photolithographie Entwickler	MicroChemicals [251]
MIBK (25 % in IPA)	PMMA Entwickler	Eigene Mischung des NSL
AR 600-546 (20 % in IPA)	CSAR Entwickler	ALLRESIST [252]
MF322	HSQ Entwickler	micro resist technology [253]
AR 600-70 (NEP)	PMMA Remover	ALLRESIST [252]
AR 600-71 (Dioxolan)	CSAR Remover	ALLRESIST [254]

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Bruderer. *Meilensteine der Rechentechnik*. 2. Edition. De Gruyter Oldenbourg, 2018.
- [2] F. Braun. „Ueber die Stromleitung durch Schwefelmetalle“. *Ann. der Phys. und Chemie* **229** 12 (1875), S. 556–563. DOI: 10.1002/andp.18752291207.
- [3] M. Riordan und L. Hoddelson. „The origins of the pn junction“. *IEEE Spectr.* (1997), S. 46–51.
- [4] J. E. Lilienfeld. *Method and apparatus for controlling electric currents*. 1930.
- [5] R. Arns. „The other transistor: early history of the metal-oxide semiconductor field-effect transistor“. *Eng. Sci. Educ. J.* **7** 5 (1998), S. 233–240. DOI: 10.1049/esej:19980509.
- [6] G. Moore. „Cramming More Components Onto Integrated Circuits“. *Proc. IEEE* **86** 1 (1998), S. 82–85. DOI: 10.1109/JPROC.1998.658762.
- [7] J. Shalf. „The future of computing beyond Moore’s Law“. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **378** 2166 (2020), S. 20190061. DOI: 10.1098/rsta.2019.0061.
- [8] S. K. Moore. „EUV lithography finally ready for fabs“. *IEEE Spectr.* **55** 1 (2018), S. 46–48. DOI: 10.1109/MSPEC.2018.8241736.
- [9] R. W. Keyes. „Physical limits of silicon transistors and circuits“. *Reports Prog. Phys.* **68** 12 (2005), S. 2701–2746. DOI: 10.1088/0034-4885/68/12/R01.
- [10] J. Mannhart und D. G. Schlom. „Oxide Interfaces - An Opportunity for Electronics“. **327** March (2009), S. 1607–1611.
- [11] Y. Tokura und N. Nagaosa. „Orbital Physics in Transition Metal Oxides“. *Science* **288** April (2000), S. 462–468. DOI: 10.1126/science.288.5465.462.
- [12] J. Ngai, F. Walker und C. Ahn. „Correlated Oxide Physics and Electronics“. *Annu. Rev. Mater. Res.* **44** 1 (2014), S. 1–17. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070813-113248.
- [13] J. Zhang und R. Averitt. „Dynamics and Control in Complex Transition Metal Oxides“. *Annu. Rev. Mater. Res.* **44** 1 (2014), S. 19–43. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070813-113258.
- [14] H. Y. Hwang u. a. „Emergent phenomena at oxide interfaces“. *Nat. Mater.* **11** 2 (2012), S. 103–113. DOI: 10.1038/nmat3223.

- [15] J. A. Sulpizio, S. Ilani, P. Irvin und J. Levy. „Nanoscale Phenomena in Oxide Heterostructures“. *Annu. Rev. Mater. Res.* **44** 1 (2014), S. 117–149. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070813-113437.
- [16] A. Ohtomo und H. Y. Hwang. „A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface“. *Nature* **427** 6973 (2004), S. 423. DOI: 10.1038/nature04773.
- [17] S. Thiel u. a. „Tunable Quasi-Two-Dimensional Electron Gases in Oxide Heterostructures“. *Science* **313** 5795 (2006), S. 1942–1945. DOI: 10.1126/science.1131091.
- [18] M. Kawasaki u. a. „Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal Surface“. *Science* **266** 5190 (1994), S. 1540–1542. DOI: 10.1126/science.266.5190.1540.
- [19] G. Koster u. a. „Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide“. *Appl. Phys. Lett.* **73** 20 (1998), S. 2920–2922. DOI: 10.1063/1.122630.
- [20] G. J. Rijnders, G. Koster, D. H. Blank und 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.* **70** 14 (1997), S. 1888–1890. DOI: 10.1063/1.118687.
- [21] M. Basletic u. a. „Mapping the spatial distribution of charge carriers in LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures“. *Nat. Mater.* **7** 8 (2008), S. 621–625. DOI: 10.1038/nmat2223.
- [22] Y. Yamada u. a. „Spatial density profile of electrons near the LaAlO₃ /SrTiO₃ heterointerface revealed by time-resolved photoluminescence spectroscopy“. *Appl. Phys. Lett.* **104** 15 (2014), S. 151907. DOI: 10.1063/1.4872171.
- [23] R. Jany u. a. „Monolithically Integrated Circuits from Functional Oxides“. *Adv. Mater. Interfaces* **1** 1 (2014), S. 1300031. DOI: 10.1002/admi.201300031.
- [24] N. Reyren u. a. „Superconducting Interfaces Between Insulating Oxides“. *Science* **317** 5842 (2007), S. 1196–1199. DOI: 10.1126/science.1146006.
- [25] A. Brinkman u. a. „Magnetic effects at the interface between non-magnetic oxides“. *Nat. Mater.* **6** 7 (2007), S. 493–496. DOI: 10.1038/nmat1931.
- [26] A. Bhalla, R. Guo und R. Roy. „The Perovskite structure- a review of its role in ceramic science and technology“. *Mater. Res. Innov.* **4** 1 (2000), S. 3–26.
- [27] R. L. Moreira und A. Dias. „Comment on “Prediction of lattice constant in cubic perovskites”“. *J. Phys. Chem. Solids* **68** 8 (2007), S. 1617–1622. DOI: 10.1016/j.jpcs.2007.03.050.
- [28] H. Unoki und T. Sakudo. „Electron Spin Resonance of Fe³⁺ in SrTiO₃ with Special Reference to the 110°K Phase Transition“. *J. Phys. Soc. Japan* **23** 3 (1967), S. 546–552. DOI: 10.1143/JPSJ.23.546.
- [29] CrysTec. *SrTiO₃ - CrysTec Data Sheet*.
- [30] S. B. Levin, N. J. Field, F. M. Plock und L. Merker. „Some Optical Properties of Strontium Titanate Crystal“. *J. Opt. Soc. Am.* **45** 9 (1955), S. 737. DOI: 10.1364/JOSA.45.000737.

- [31] D. Rytz, B. Wechsler, C. Nelson und K. Kirby. „Top-seeded solution growth of BaTiO₃, KNbO₃, SrTiO₃, Bi₁₂TiO₂₀ and La_{2-x}Ba_xCuO₄“. *J. Cryst. Growth* **99** 1-4 (1990), S. 864–868. DOI: 10.1016/S0022-0248(08)80042-5.
- [32] S. M. Sze und M.-K. Lee. *Semiconductor Devices: Physics and Technology: Physics and Technology*. Wiley Global Education, 2012.
- [33] R. Berktold. *Kapazitätsmessungen an Feldeffekttransistoren auf LaAlO₃-SrTiO₃-Basis*. Dissertation. Universität Stuttgart, 2017.
- [34] K. van Benthem, C. Elsässer und R. H. French. „Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory“. *J. Appl. Phys.* **90** 12 (2001), S. 6156–6164. DOI: 10.1063/1.1415766.
- [35] O. N. Tufte und P. W. Chapman. „Electron Mobility in Semiconducting Strontium Titanate“. *Phys. Rev.* **155** 3 (1967), S. 796–802. DOI: 10.1103/PhysRev.155.796.
- [36] D. Olaya, F. Pan, C. T. Rogers und J. C. Price. „Electrical properties of La-doped strontium titanate thin films“. *Appl. Phys. Lett.* **80** 16 (2002), S. 2928–2930. DOI: 10.1063/1.1470694.
- [37] H. P. R. Frederikse, W. R. Thurber und W. R. Hosler. „Electronic transport in strontium titanate“. *Phys. Rev.* **134** 2A (1964), S. 2–5. DOI: 10.1103/PhysRev.134.A442.
- [38] Z. Q. Liu u. a. „Metal-Insulator Transition SrTiO_{3-x} Thin Films Induced by Frozen-Out Carriers“. *Phys. Rev. Lett.* **107** 14 (2011), S. 146802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.146802.
- [39] Y. Chen u. a. „Metallic and insulating interfaces of amorphous SrTiO₃-based oxide heterostructures“. *Nano Lett.* **11** 9 (2011), S. 3774–3778. DOI: 10.1021/nl201821j.
- [40] S. W. Lee, Y. Liu, J. Heo und R. G. Gordon. „Creation and control of two-dimensional electron gas using Al-based amorphous oxides/SrTiO₃ heterostructures grown by atomic layer deposition“. *Nano Lett.* **12** 9 (2012), S. 4775–4783. DOI: 10.1021/nl302214x.
- [41] J. Delahaye und T. Grenet. „Metallicity of the SrTiO₃ surface induced by room temperature evaporation of alumina“. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 31 (2012), S. 315301. DOI: 10.1088/0022-3727/45/31/315301.
- [42] J. F. Schooley, W. R. Hosler und M. L. Cohen. „Superconductivity in Semiconducting SrTiO₃“. *Phys. Rev. Lett.* **12** 17 (1964), S. 474–475. DOI: 10.1103/PhysRevLett.12.474.
- [43] C. S. Koonce u. a. „Superconducting Transition Temperatures of Semiconducting SrTiO₃“. *Phys. Rev.* **163** 2 (1967), S. 380–390. DOI: 10.1103/PhysRev.163.380.
- [44] J. Orenstein und A. Millis. „Advances in the physics of high-temperature superconductivity“. *Science* **288** 5465 (2000), S. 468–75. DOI: 10.1126/science.288.5465.468.
- [45] I. J. Rhile. „Visualization of a Large Set of Hydrogen Atomic Orbital Contours Using New and Expanded Sets of Parametric Equations; Supporting Information“. *J. Chem. Educ.* **91** 10 (2014), S. 1739–1741. DOI: 10.1021/ed500470q.

- [46] S.-G. Lim u. a. „Dielectric functions and optical bandgaps of high-K dielectrics for metal-oxide-semiconductor field-effect transistors by far ultraviolet spectroscopic ellipsometry“. *J. Appl. Phys.* **91** 7 (2002), S. 4500–4505. DOI: 10.1063/1.1456246.
- [47] H. Lehnert u. a. „A powder diffraction study of the phase transition in LaAlO₃“. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **215** 9 (2000), S. 536–541. DOI: 10.1524/zkri.2000.215.9.536.
- [48] S. A. Hayward u. a. „Transformation processes in LaAlO₃: Neutron diffraction, dielectric, thermal, optical, and Raman studies“. *Phys. Rev. B* **72** 5 (2005), S. 1–17. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.054110.
- [49] A. Kalabukhov u. a. „Effect of oxygen vacancies in the SrTiO₃ substrate on the electrical properties of the LaAlO₃/SrTiO₃ interface“. *Phys. Rev. B* **75** 12 (2007), S. 121404. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.121404.
- [50] Z. Zhong, P. X. Xu und P. J. Kelly. „Polarity-induced oxygen vacancies at LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces“. *Phys. Rev. B* **82** 16 (2010), S. 1–5. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.165127.
- [51] C. Richter u. a. „Interface superconductor with gap behaviour like a high-temperature superconductor“. *Nature* **502** 7472 (2013), S. 528–531. DOI: 10.1038/nature12494.
- [52] R. Pentcheva und W. E. Pickett. „Avoiding the Polarization Catastrophe in LaAlO₃ Overlayers on SrTiO₃(001) through Polar Distortion“. *Phys. Rev. Lett.* **102** 10 (2009), S. 107602. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.107602.
- [53] H. Hilgenkamp. „Novel transport phenomena at complex oxide interfaces“. *MRS Bull.* **38** 12 (2013), S. 1026–1031. DOI: 10.1557/mrs.2013.262.
- [54] S. Gariglio, A. Fête und J.-M. Triscone. „Electron confinement at the LaAlO₃ /SrTiO₃ interface“. *J. Phys. Condens. Matter* **27** 28 (2015), S. 283201. DOI: 10.1088/0953-8984/27/28/283201.
- [55] S. Gariglio, M. Gabay und J.-M. Triscone. „Research Update: Conductivity and beyond at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface“. *APL Mater.* **4** 6 (2016), S. 060701. DOI: 10.1063/1.4953822.
- [56] H. Zaid u. a. „Role of the different defects, their population and distribution in the LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructure’s behavior“. *J. Appl. Phys.* **123** 15 (2018), S. 155304. DOI: 10.1063/1.5024554.
- [57] G. A. Baraff, J. A. Appelbaum und D. R. Hamann. „Self-consistent calculation of the electronic structure at an abrupt GaAs-Ge interface“. *Phys. Rev. Lett.* **38** 5 (1977), S. 237–240. DOI: 10.1103/PhysRevLett.38.237.
- [58] E. A. Kraut. „Polar heterojunction interfaces: Isovalent interlayers“. *Phys. Rev. B* **31** 10 (1985), S. 6875–6877. DOI: 10.1103/PhysRevB.31.6875.
- [59] N. Nakagawa, H. Y. Hwang und D. A. Muller. „Why some interfaces cannot be sharp“. *Nat. Mater.* **5** 3 (2006), S. 204–209. DOI: 10.1038/nmat1569.

- [60] S. Ishibashi und K. Terakura. „Analysis of screening mechanisms for polar discontinuity for LaAlO₃/SrTiO₃ thin films based on ab initio calculations“. *J. Phys. Soc. Japan* **77** 10 (2008), S. 104706. DOI: 10.1143/JPSJ.77.104706.
- [61] C. Cancellieri u. a. „Electrostriction at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface“. *Phys. Rev. Lett.* **107** 5 (2011), S. 056102. DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.056102.
- [62] M. Reinle-Schmitt u. a. „Tunable conductivity threshold at polar oxide interfaces“. *Nat. Commun.* **3** 1 (2012), S. 932. DOI: 10.1038/ncomms1936.
- [63] M. Sing u. a. „Profiling the interface electron gas of LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures with hard x-ray photoelectron spectroscopy“. *Phys. Rev. Lett.* **102** 17 (2009), S. 1–4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.176805.
- [64] E. Slooten u. a. „Hard x-ray photoemission and density functional theory study of the internal electric field in SrTiO₃/LaAlO₃ oxide heterostructures“. *Phys. Rev. B* **87** 8 (2013), S. 085128. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.085128.
- [65] J. Zabaleta u. a. „Hydrostatic pressure response of an oxide-based two-dimensional electron system“. *Phys. Rev. B* **93** 23 (2016), S. 1–12. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.235117.
- [66] A. Teker. *Experimentelle Untersuchungen der Optimierung epitaktischer LAO/STO-basierter Heterostrukturen*. Dissertation. Universität Stuttgart, 2018.
- [67] Z. S. Popović, S. Satpathy und R. M. Martin. „Origin of the Two-Dimensional Electron Gas Carrier Density at the LaAlO₃/SrTiO₃ Interface“. *Phys. Rev. Lett.* **101** 25 (2008), S. 256801. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.256801.
- [68] H. Lee u. a. „Direct observation of a two-dimensional hole gas at oxide interfaces“. *Nat. Mater.* **17** 3 (2018), S. 231–236. DOI: 10.1038/s41563-017-0002-4.
- [69] W. Siemons u. a. „Origin of Charge Density at LaAlO₃/SrTiO₃ Heterointerfaces: Possibility of Intrinsic Doping“. *Phys. Rev. Lett.* **98** 19 (2007), S. 196802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.196802.
- [70] P. R. Willmott u. a. „Structural Basis for the Conducting Interface between LaAlO₃ and SrTiO₃“. *Phys. Rev. Lett.* **99** 15 (2007), S. 155502. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.155502.
- [71] V. Vonk u. a. „Polar-discontinuity-retaining A-site intermixing and vacancies at SrTiO₃/LaAlO₃ interfaces“. *Phys. Rev. B* **85** 4 (2012), S. 045401. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.045401.
- [72] H. Zaid u. a. „Atomic-resolved depth profile of strain and cation intermixing around LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces“. *Sci. Rep.* **6** June (2016), S. 1–13. DOI: 10.1038/srep28118.
- [73] J. Zhou u. a. „Interplay of electronic reconstructions, surface oxygen vacancies, and lattice distortions in insulator-metal transition of LaAlO₃/SrTiO₃“. *Phys. Rev. B* **92** 12 (2015), S. 125423. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.125423.
- [74] M. Breitschaft u. a. „Two-dimensional electron liquid state at LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces“. *Phys. Rev. B* **81** 15 (2010), S. 153414. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.153414.

- [75] A. Dubroka u. a. „Dynamical Response and Confinement of the Electrons at the LaAlO₃/SrTiO₃ Interface“. *Phys. Rev. Lett.* **104** 15 (2010), S. 156807. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.156807.
- [76] N. Reyren u. a. „Anisotropy of the superconducting transport properties of the LaAlO₃/SrTiO₃ interface“. *Appl. Phys. Lett.* **94** 11 (2009), S. 112506. DOI: 10.1063/1.3100777.
- [77] G. Berner u. a. „Direct k-space mapping of the electronic structure in an oxide-oxide interface“. *Phys. Rev. Lett.* **110** 24 (2013), S. 1–5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.247601.
- [78] M. Salluzzo u. a. „Orbital Reconstruction and the Two-Dimensional Electron Gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ Interface“. *Phys. Rev. Lett.* **102** 16 (2009), S. 166804. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.166804.
- [79] R. Pentcheva und W. E. Pickett. „Charge localization or itineracy at LaAlO₃ /SrTiO₃ interfaces: Hole polarons, oxygen vacancies, and mobile electrons“. *Phys. Rev. B* **74** 3 (2006), S. 035112. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.035112.
- [80] R. Pentcheva und W. E. Pickett. „Ionic relaxation contribution to the electronic reconstruction at the n-type LaAlO₃/SrTiO₃ interface“. *Phys. Rev. B* **78** 20 (2008), S. 3–7. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.205106.
- [81] R. Pentcheva und W. E. Pickett. „Electronic phenomena at complex oxide interfaces: insights from first principles“. *J. Phys. Condens. Matter* **22** 4 (2010), S. 043001. DOI: 10.1088/0953-8984/22/4/043001.
- [82] P. Delugas u. a. „Spontaneous 2-dimensional carrier confinement at the n-type SrTiO₃/LaAlO₃ interface“. *Phys. Rev. Lett.* **106** 16 (2011), S. 3–6. DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.166807.
- [83] Z. Zhong, A. Tóth und K. Held. „Theory of spin-orbit coupling at LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces and SrTiO₃ surfaces“. *Phys. Rev. B* **87** 16 (2013), S. 1–5. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.161102.
- [84] G. Khalsa, B. Lee und A. H. Macdonald. „Theory of t_{2g} electron-gas Rashba interactions“. *Phys. Rev. B* **88** 4 (2013), S. 1–5. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.041302.
- [85] C. Cancellieri u. a. „Doping-dependent band structure of LaAlO₃ /SrTiO₃ interfaces by soft x-ray polarization-controlled resonant angle-resolved photoemission“. *Phys. Rev. B* **89** 12 (2014), S. 1–6. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.121412.
- [86] J. A. Bert u. a. „Gate-tuned superfluid density at the superconducting LaAlO₃/SrTiO₃ interface“. *Phys. Rev. B* **86** 6 (2012), S. 060503. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.060503.
- [87] A. D. Caviglia u. a. „Electric field control of the LaAlO₃/SrTiO₃ interface ground state“. *Nature* **456** 7222 (2008), S. 624–627. DOI: 10.1038/nature07576.
- [88] L. Li, C. Richter, J. Mannhart und R. C. Ashoori. „Coexistence of magnetic order and two-dimensional superconductivity at LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces“. *Nat. Phys.* **7** 10 (2011), S. 762–766. DOI: 10.1038/nphys2080.

- [89] J. A. Bert u. a. „Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface“. *Nat. Phys.* **7** 10 (2011), S. 767–771. DOI: 10.1038/nphys2079.
- [90] D. A. Dikin u. a. „Coexistence of Superconductivity and Ferromagnetism in Two Dimensions“. *Phys. Rev. Lett.* **107** 5 (2011), S. 056802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.056802.
- [91] M. R. Fitzsimmons u. a. „Upper limit to magnetism in LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures“. *Phys. Rev. Lett.* **107** 21 (2011), S. 217201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.217201.
- [92] I. Dildar. „Non-magnetic interfaces of LaAlO₃/SrTiO₃ made by on-axis sputter deposition and the contribution of SrTiO₃ substrate“. *J. Magn. Magn. Mater.* **480** August 2018 (2019), S. 97–100. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.02.037.
- [93] M. Ben Shalom u. a. „Anisotropic magnetotransport at the SrTiO₃/LaAlO₃ interface“. *Phys. Rev. B* **80** 14 (2009), S. 140403. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.140403.
- [94] S. Seri, M. Schultz und L. Klein. „Interplay between sheet resistance increase and magnetotransport properties in LaAlO₃/SrTiO₃“. *Phys. Rev. B* **86** 8 (2012), S. 1–6. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.085118.
- [95] A. Joshua u. a. „Gate-tunable polarized phase of two-dimensional electrons at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface“. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **110** 24 (2013), S. 9633–9638. DOI: 10.1073/pnas.1221453110.
- [96] Ariando u. a. „Electronic phase separation at the LaAlO/SrTiO interface.“ *Nat. Commun.* **2** (2011), S. 188. DOI: 10.1038/ncomms1192.
- [97] M. Yang u. a. „Direct Observation of Room-Temperature Stable Magnetism in LaAlO₃/SrTiO₃ Heterostructures“. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 11 (2018), S. 9774–9781. DOI: 10.1021/acsami.7b12945.
- [98] K. Janicka, J. P. Velez und E. Y. Tsybal. „Magnetism of LaAlO₃/SrTiO₃ superlattices“. *J. Appl. Phys.* **103** 7 (2008), 07B508. DOI: 10.1063/1.2829244.
- [99] N. Ganguli und P. J. Kelly. „Tuning Ferromagnetism at Interfaces between Insulating Perovskite Oxides“. *Phys. Rev. Lett.* **113** 12 (2014), S. 127201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.127201.
- [100] E. I. B. Rodrigues, A. a. Vargas-Paredes, M. M. Doria und M. Cariglia. „Zero Helicity States in the LaAlO₃-SrTiO₃ Interface“. *J. Supercond. Nov. Magn.* **30** 5 (2017), S. 1327–1334. DOI: 10.1007/s10948-016-3675-z.
- [101] K. Michaeli, A. C. Potter und P. A. Lee. „Superconducting and ferromagnetic phases in SrTiO₃/LaAlO₃ oxide interface structures: Possibility of finite momentum pairing“. *Phys. Rev. Lett.* **108** 11 (2012), S. 117003. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.117003.
- [102] S. Banerjee, O. Erten und M. Randeria. „Ferromagnetic exchange, spin-orbit coupling and spiral magnetism at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface“. *Nat. Phys.* **9** 10 (2013), S. 626–630. DOI: 10.1038/nphys2702.

- [103] G. Chen und L. Balents. „Ferromagnetism in Itinerant Two-Dimensional t_2g Systems“. *Phys. Rev. Lett.* **110** 20 (2013), S. 206401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.206401.
- [104] J. Ruhman, A. Joshua, S. Ilani und E. Altman. „Competition between Kondo screening and magnetism at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface“. *Phys. Rev. B* **90** 12 (2014), S. 125123. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.125123.
- [105] I. S. Elfimov, S. Yunoki und G. A. Sawatzky. „Possible Path to a New Class of Ferromagnetic and Half-Metallic Ferromagnetic Materials“. *Phys. Rev. Lett.* **89** 21 (2002), S. 216403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.216403.
- [106] L. Weston, X. Y. Cui, S. P. Ringer und C. Stampfl. „Density-Functional Prediction of a Surface Magnetic Phase in SrTiO₃/LaAlO₃ Heterostructures induced by Al Vacancies“. *Phys. Rev. Lett.* **113** 18 (2014), S. 186401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.186401.
- [107] N. Pavlenko u. a. „Oxygen vacancies at titanate interfaces: Two-dimensional magnetism and orbital reconstruction“. *Phys. Rev. B* **86** 6 (2012), S. 064431. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.064431.
- [108] N. Pavlenko u. a. „Magnetic and superconducting phases at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface: The role of interfacial Ti 3d electrons“. *Phys. Rev. B* **85** 2 (2012), S. 020407. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.020407.
- [109] N. Pavlenko, T. Kopp und J. Mannhart. „Emerging magnetism and electronic phase separation at titanate interfaces“. *Phys. Rev. B* **88** 20 (2013), S. 201104. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.201104.
- [110] M. Behrman und F. Lechermann. „Interface exchange processes in LaAlO₃/SrTiO₃ induced by oxygen vacancies“. *Phys. Rev. B* **92** 12 (2015), S. 125148. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.125148.
- [111] H. M. Smith und A. F. Turner. „Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser“. *Appl. Opt.* **4** 1 (1965), S. 147. DOI: 10.1364/AO.4.000147.
- [112] J. G. Bednorz und K. A. Müller. „Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System“. In: Bd. 193. 1986, S. 267–271. DOI: 10.1007/978-94-011-1622-0_32.
- [113] R. Eason. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials*. John Wiley & Sons, Inc., 2007, S. 708. DOI: 10.1002/0470052120.
- [114] J. Zippel. *Gepulste Laserabscheidung und Charakterisierung funktionaler oxidischer Dünnschichten und Heterostrukturen*. Dissertation. Leipzig, 2012, S. 291.
- [115] G. Rijnders und D. H. a. Blank. „Growth Kinetics During Pulsed Laser Deposition“. In: *Pulsed Laser Depos. Thin Film*. 2006, S. 177–190. DOI: 10.1002/9780470052129.ch8.
- [116] L. De Broglie. *Recherches sur la théorie des quanta*. Diss. Migration-université en cours d’affectation, 1924.
- [117] W. Braun. *Applied RHEED*. Bd. 154. Springer Tracts in Modern Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999. DOI: 10.1007/BFb0109548.
- [118] P. P. Ewald. „Introduction to the dynamical theory of X-ray diffraction“. *Acta Crystallogr. Sect. A* **25** 1 (1969), S. 103–108. DOI: 10.1107/S0567739469000155.

- [119] A. Ichimiya und P. I. Cohen. *Reflection High-Energy Electron Diffraction*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. DOI: 10.1017/CB09780511735097.
- [120] W. Braun, L. Däweritz und K. H. Ploog. „Origin of Electron Diffraction Oscillations during Crystal Growth“. *Phys. Rev. Lett.* **80** 22 (1998), S. 4935–4938. DOI: 10.1103/PhysRevLett.80.4935.
- [121] W. Braun. „New model for reflection high-energy electron diffraction intensity oscillations“. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **16** 4 (1998), S. 2404. DOI: 10.1116/1.590182.
- [122] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber. „Atomic force microscope“. *Phys. Rev. Lett.* **56** 9 (1986), S. 930–933. DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
- [123] N. A. Geisse. „AFM and combined optical techniques“. *Mater. Today* **12** 7-8 (2009), S. 40–45. DOI: 10.1016/S1369-7021(09)70201-9.
- [124] AZoNano. „Fundamentals of Contact Mode and Tapping Mode Atomic Force Microscopy“. **2012** (2012), S. 1–7.
- [125] F. J. Giessibl. „Advances in atomic force microscopy“. *Rev. Mod. Phys.* **75** 3 (2003), S. 949–983. DOI: 10.1103/RevModPhys.75.949.
- [126] Carl Zeiss Microscopy GmbH. *ZEISS GeminiSEM Product Information*.
- [127] T. E. Everhart und R. F. M. Thornley. „Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents“. *J. Sci. Instrum.* **37** 7 (1960), S. 246–248. DOI: 10.1088/0950-7671/37/7/307.
- [128] E. Hall. „On a New Action of Magnets on Electric Currents“. *Am. J. Math.* **2** (1879), S. 287–292.
- [129] R. Gross und A. Marx. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2012.
- [130] L. J. van der PAUW. „a Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape“. *Philips Res. reports* **13** (1958), S. 1–9.
- [131] D. E. Farrell u. a. „Experimental Evidence for a Transverse Magnetization of the Abrikosov Lattice in Anisotropic Superconductors“. *Phys. Rev. Lett.* **61** 24 (1988), S. 2805–2808. DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.2805.
- [132] J. Clarke. „SQUID FUNDAMENTALS“. In: *SQUID Sensors Fundam. Fabr. Appl.* Kluwer Academic Publishers, 1995. Kap. 1.
- [133] C. C. Tsuei u. a. „Pairing Symmetry and Flux Quantization in a Tricrystal Superconducting Ring of YBa₂Cu₃O₇-delta“. *Phys. Rev. Lett.* **73** 4 (1994), S. 593–596. DOI: 10.1103/PhysRevLett.73.593.
- [134] M. E. Huber u. a. „Gradiometric micro-SQUID susceptometer for scanning measurements of mesoscopic samples“. *Rev. Sci. Instrum.* **79** 5 (2008), S. 053704. DOI: 10.1063/1.2932341.
- [135] H. Weinstock. *SQUID Sensors: Fundamentals, Fabrication and Applications*. Kluwer Academic Publishers, 1996. DOI: 10.1007/978-94-011-5674-5.

- [136] P. Reith, X. Renshaw Wang und H. Hilgenkamp. „Analysing magnetism using scanning SQUID microscopy“. *Rev. Sci. Instrum.* **88** (2017), S. 123706. DOI: 10.1063/1.5001390.
- [137] M. Drescher. „Elektronenspinresonanz-Spektroskopie: Struktur und Dynamik intrinsisch ungeordneter Proteine“. *Chemie Unserer Zeit* **46** 3 (2012), S. 150–157. DOI: 10.1002/ciuz.201200581.
- [138] E. Zavoisky. „Paramagnetic relaxation of liquid solution for perpendicular fields“. *J. Phys. USSR* **9** (1945), 211p.
- [139] B. Bleaney und D. Ingram. „Paramagnetic Resonance in Copper Phthalocyanine“. *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **64** 4 (1950), S. 408.
- [140] K. A. Müller und T. Kool. *Properties of Perovskites and Other Oxides*. Hrsg. von K. A. Müller und T. W. Kool. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2010. DOI: 10.1142/9789814293365.
- [141] A. Shengelaya u. a. „Metallic phase in lightly doped La_{2-x}Sr_xCuO₄ observed by electron paramagnetic resonance“. *Phys. Rev. Lett.* **93** 1 (2004), S. 017001–1. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.017001.
- [142] R. Khasanov u. a. „Experimental evidence for two gaps in the high-temperature La_{1.83}Sr_{0.17}CuO₄ superconductor“. *Phys. Rev. Lett.* **98** 5 (2007), S. 2–5. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.057007.
- [143] A. Shengelaya und K. A. Müller. „The intrinsic heterogeneity of superconductivity in the cuprates“. *Epl* **109** 2 (2015). DOI: 10.1209/0295-5075/109/27001.
- [144] J. A. Weil und J. R. Bolton. *Electron Paramagnetic Resonance*. 2nd. Elsevier, 2007. DOI: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00915-3.
- [145] Griffiths J. H. E. „Anomalous High-frequency Resistance of Ferromagnetic Metals“. *Nature* **158** 4019 (1946), S. 670–671. DOI: 10.1038/158670a0.
- [146] C. Kittel. „Interpretation of Anomalous Larmor Frequencies in Ferromagnetic Resonance Experiment“. *Phys. Rev.* **71** 4 (1947), S. 270–271. DOI: 10.1103/PhysRev.71.270.2.
- [147] C. Kittel. „On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption“. *Phys. Rev.* **73** 2 (1948), S. 155–161. DOI: 10.1103/PhysRev.73.155.
- [148] G. Sagnac. „The demonstration of the luminiferous aether by an interferometer in uniform rotation“. *Comptes Rendus* **157** (1913), S. 708–710.
- [149] S. Ezekiel und S. R. Balsamo. „Passive ring resonator laser gyroscope“. *Appl. Phys. Lett.* **30** 9 (1977), S. 478–480. DOI: 10.1063/1.89455.
- [150] D. Meschede. *Gerthsen Physik*. 22. Aufl. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. DOI: 10.1007/978-3-662-45977-5.
- [151] A. Kapitulnik, J. S. Dodge und M. M. Fejer. „High-resolution magneto-optic measurements with a Sagnac interferometer (invited)“. *J. Appl. Phys.* **75** 10 (1994), S. 6872–6877. DOI: 10.1063/1.356814.

- [152] Z. Q. Qiu und S. D. Bader. „Surface magneto-optic Kerr effect (SMOKE)“. *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 1-3 (1999), S. 664–678. DOI: 10.1016/S0304-8853(99)00311-X.
- [153] J. Kerr. „XLIII. On rotation of the plane of polarization by reflection from the pole of a magnet“. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **3** 19 (1877), S. 321–343. DOI: 10.1080/14786447708639245.
- [154] J. Xia. *Optical studies of broken time-reversal symmetry in solids using Sagnac interferometry*. PhD Thesis. Stanford, 2008.
- [155] J. Xia, P. T. Beyersdorf, M. M. Fejer und A. Kapitulnik. „Modified Sagnac interferometer for high-sensitivity magneto-optic measurements at cryogenic temperatures“. *Appl. Phys. Lett.* **89** 6 (2006), S. 10–13. DOI: 10.1063/1.2336620.
- [156] J. Xia u. a. „High resolution polar Kerr effect measurements of Sr₂RuO₄: Evidence for broken time-reversal symmetry in the superconducting state“. *Phys. Rev. Lett.* **97** 16 (2006), S. 1–4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.167002.
- [157] J. Xia u. a. „Polar kerr-effect measurements of the high-temperature YBa₂Cu₃O_{6+x} superconductor: Evidence for broken symmetry near the pseudogap temperature“. *Phys. Rev. Lett.* **100** 12 (2008), S. 3–6. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.127002.
- [158] G. Balasubramanian u. a. „Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions“. *Nature* **455** 7213 (2008), S. 648–651. DOI: 10.1038/nature07278.
- [159] F. Jelezko und J. Wrachtrup. „Single defect centres in diamond: A review“. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **203** 13 (2006), S. 3207–3225. DOI: 10.1002/pssa.200671403.
- [160] R. Schirhagl, K. Chang, M. Loretz und C. L. Degen. „Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology“. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65** 1 (2014), S. 83–105. DOI: 10.1146/annurev-physchem-040513-103659.
- [161] N. Mizuochi u. a. „Electrically driven single-photon source at room temperature in diamond“. *6* May (2012), S. 299–303. DOI: 10.1038/NPHOTON.2012.75.
- [162] A. Gruber u. a. „Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers“. *Science* **276** 5321 (1997), S. 2012–2014. DOI: 10.1126/science.276.5321.2012.
- [163] A. M. Edmonds u. a. „Production of oriented nitrogen-vacancy color centers in synthetic diamond“. *Phys. Rev. B* **86** 3 (2012), S. 1–7. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.035201.
- [164] J. M. Phillips. „Substrate Selection for Thin-Film Growth“. *MRS Bull.* **20** 4 (1995), S. 35–39. DOI: 10.1557/S0883769400044651.
- [165] Shinkosha. *Shinkosha SrTiO₃-Substrate product information*.
- [166] M. Jaeger. *Thermische Substratpräparation und Homoepitaxie oxidischer Perowskite mittels gepulster Laser Abscheidung*. Master Thesis. Universität Stuttgart, 2017.
- [167] M. Jäger, A. Teker, J. Mannhart und W. Braun. „Independence of surface morphology and reconstruction during the thermal preparation of perovskite oxide surfaces“. *Appl. Phys. Lett.* **112** 11 (2018), S. 111601. DOI: 10.1063/1.5023318.

- [168] E. R. Dobrovinskaya, L. a. Lytvynov und V. Pishchik. „Properties of Sapphire“. In: *Sapphire*. Boston, MA: Springer US, 2009, S. 55–176. DOI: 10.1007/978-0-387-85695-7_2.
- [169] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov und V. Pishchik. „Application of Sapphire“. In: *Sapphire*. Bd. 56. 3. Boston, MA: Springer US, 2009, S. 1–54. DOI: 10.1007/978-0-387-85695-7_1.
- [170] CrysTec. *Sapphire - CrysTec Data Sheet*.
- [171] L. Pham Van, O. Kurnosikov und J. Cousty. „Evolution of steps on vicinal (0001) surfaces of α -alumina“. *Surf. Sci.* **411** 3 (1998), S. 263–271. DOI: 10.1016/S0039-6028(98)00329-X.
- [172] T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji und M. Takahashi. „Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders“. *Annu. Rep. Adv. Ceram. Res. Cent. Nagoya Inst. Technol.* **9** (2009), S. 23–31.
- [173] J. Heffelfinger, M. Bench und C. Carter. „Steps and the structure of the (0001) α -alumina surface“. *Surf. Sci.* **370** 96 (1997), S. L168–L172. DOI: 10.1016/S0039-6028(96)01123-5.
- [174] P. R. Ribič und G. Bratina. „Behavior of the (0001) surface of sapphire upon high-temperature annealing“. *Surf. Sci.* **601** 1 (2007), S. 44–49. DOI: 10.1016/j.susc.2006.09.003.
- [175] K. Simeonov und D. Lederman. „Surface structure of (1120) Al₂O₃ single crystals after high temperature annealing“. *Surf. Sci.* **603** 1 (2009), S. 232–236. DOI: 10.1016/j.susc.2008.11.015.
- [176] W. Braun u. a. „In situ thermal preparation of oxide surfaces“. *APL Mater.* **8** 7 (2020), S. 071112. DOI: 10.1063/5.0008324.
- [177] M. Huijben u. a. „Defect Engineering in Oxide Heterostructures by Enhanced Oxygen Surface Exchange“. *Adv. Funct. Mater.* **23** 42 (2013), S. 5240–5248. DOI: 10.1002/adfm.201203355.
- [178] C. Woltmann u. a. „Field-Effect Transistors with Submicrometer Gate Lengths Fabricated from LaAlO₃-SrTiO₃ -Based Heterostructures“. *Phys. Rev. Appl.* **4** 6 (2015), S. 1–6. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.4.064003.
- [179] C. Woltmann. *Oxidische FETs mit sub-100nm Gatelänge*. Dissertation. Universität Stuttgart, 2016.
- [180] ALLRESIST. *AR-P6200_CSAR62_Allresist_product-information*. Techn. Ber.
- [181] P. P. Aurino u. a. „Retention of Electronic Conductivity in LaAlO₃/SrTiO₃ Nanostructures Using a SrCuO₂ Capping Layer“. *Phys. Rev. Appl.* **6** 2 (2016), S. 2–8. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.6.024011.
- [182] G. Laskin u. a. „Magnetic Properties of Epitaxially Grown SrRuO₃ Nanodots“. *Nano Lett.* **19** 2 (2019), S. 1131–1135. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b04459.

- [183] C. W. Schneider u. a. „Microlithography of electron gases formed at interfaces in oxide heterostructures“. *Appl. Phys. Lett.* **89** 12 (2006), S. 3–6. DOI: 10.1063/1.2354422.
- [184] B. Foerg, C. Richter und J. Mannhart. „Field-effect devices utilizing LaAlO₃ /SrTiO₃ interfaces“. *Appl. Phys. Lett.* **100** 5 (2012), S. 053506. DOI: 10.1063/1.3682102.
- [185] S. Azimi u. a. „Nanoscale lithography of LaAlO₃ /SrTiO₃ wires using silicon stencil masks“. *Nanotechnology* **25** 44 (2014), S. 445301. DOI: 10.1088/0957-4484/25/44/445301.
- [186] J.-W. Chang u. a. „Quantum Electrical Transport in Mesoscopic LaAlO₃ /SrTiO₃ Heterostructures“. *Appl. Phys. Express* **6** 8 (2013), S. 085201. DOI: 10.7567/APEX.6.085201.
- [187] M. Z. Minhas, H. H. Blaschek, F. Heyroth und G. Schmidt. „Sidewall depletion in nano-patterned LAO/STO heterostructures“. *AIP Adv.* **6** 3 (2016), S. 035002. DOI: 10.1063/1.4943401.
- [188] Y. Xie u. a. „Charge Writing at the LaAlO₃ /SrTiO₃ Surface“. *Nano Lett.* **10** 7 (2010), S. 2588–2591. DOI: 10.1021/nl1012695.
- [189] F. Bi u. a. „"Water-cycle"mechanism for writing and erasing nanostructures at the LaAlO₃/SrTiO₃interface“. *Appl. Phys. Lett.* **97** 17 (2010). DOI: 10.1063/1.3506509.
- [190] P. Irvin u. a. „Anomalous High Mobility in LaAlO₃ /SrTiO₃ Nanowires“. *Nano Lett.* **13** 2 (2013), S. 364–368. DOI: 10.1021/nl3033729.
- [191] P. Irvin u. a. „Strong Aharonov-Bohm quantum interference in simply connected LaAlO₃/SrTiO₃ structures“. *Phys. Rev. B* **100** 16 (2019), S. 161103. DOI: 10.1103/PhysRevB.100.161103.
- [192] S. Mathew u. a. „Tuning the Interface Conductivity of LaAlO₃ /SrTiO₃ Using Ion Beams: Implications for Patterning“. *ACS Nano* **7** 12 (2013), S. 10572–10581. DOI: 10.1021/nn4028135.
- [193] P. Paolo Aurino u. a. „Nano-patterning of the electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface using low-energy ion beam irradiation“. *Appl. Phys. Lett.* **102** 20 (2013), S. 201610. DOI: 10.1063/1.4807785.
- [194] P. P. Aurino u. a. „Reversible metal-insulator transition of Ar-irradiated LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces“. *Phys. Rev. B* **92** 15 (2015), S. 3–11. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.155130.
- [195] S. Hurand u. a. „Top-gated field-effect LaAlO₃/SrTiO₃ devices made by ion-irradiation“. *Appl. Phys. Lett.* **108** 5 (2016). DOI: 10.1063/1.4941672.
- [196] Y. Aharonov und D. Bohm. „Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory“. *Phys. Rev.* **115** 4 (1959), S. 485–491. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.115.485>.
- [197] Y. Aharonov und D. Bohm. „Further Considerations on Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory“. *Phys. Rev.* **123** 4 (1961), S. 1511–1524. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.123.1511>.

- [198] G. Cheng u. a. „Electron pairing without superconductivity“. *Nature* **521** 7551 (2015), S. 196–199. DOI: 10.1038/nature14398.
- [199] A. Annadi u. a. „Quantized Ballistic Transport of Electrons and Electron Pairs in LaAlO₃/SrTiO₃ Nanowires“. *Nano Lett.* **18** 7 (2018), S. 4473–4481. DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b01614.
- [200] Z. Chen u. a. „Dual-Gate Modulation of Carrier Density and Disorder in an Oxide Two-Dimensional Electron System“. *Nano Lett.* **16** 10 (2016), S. 6130–6136. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b02348.
- [201] N. Banerjee, M. Huijben, G. Koster und G. Rijnders. „Direct patterning of functional interfaces in oxide heterostructures“. *Appl. Phys. Lett.* **100** 4 (2012), S. 10–13. DOI: 10.1063/1.3679379.
- [202] P. Brinks u. a. „Anisotropic electrical transport properties of a two-dimensional electron gas at SrTiO₃–LaAlO₃ interfaces“. *Appl. Phys. Lett.* **98** 24 (2011), S. 242904. DOI: 10.1063/1.3600339.
- [203] T. Fix u. a. „Influence of SrTiO₃ substrate miscut angle on the transport properties of LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces“. *Appl. Phys. Lett.* **99** 2 (2011), S. 022103. DOI: 10.1063/1.3609785.
- [204] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello und T. V. Ramakrishnan. „Scaling Theory of Localization: Absence of Quantum Diffusion in Two Dimensions“. *Phys. Rev. Lett.* **42** 10 (1979), S. 673–676. DOI: 10.1103/PhysRevLett.42.673.
- [205] F. J. Wong, R. V. Chopdekar und Y. Suzuki. „Disorder and localization at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface“. *Phys. Rev. B* **82** 16 (2010), S. 165413. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.165413.
- [206] P. Seiler u. a. „Antilocalization at an oxide interface“. *Phys. Rev. B* **97** 7 (2018), S. 1–13. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.075136.
- [207] A. Kalaboukhov u. a. „Homogeneous superconductivity at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface probed by nanoscale transport“. *Phys. Rev. B* **96** 18 (2017), S. 184525. DOI: 10.1103/PhysRevB.96.184525.
- [208] A. Gloter u. a. „Role of point and line defects on the electronic structure of LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces“. *APL Mater.* **8** 4 (2020), S. 041103. DOI: 10.1063/1.5132376.
- [209] a. D. Caviglia u. a. „Two-Dimensional Quantum Oscillations of the Conductance at LaAlO₃/SrTiO₃ Interfaces“. *Phys. Rev. Lett.* **105** 23 (2010), S. 236802. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.236802.
- [210] D. Rakhmievitch u. a. „Phase coherent transport in SrTiO₃/LaAlO₃ interfaces“. *Phys. Rev. B* **82** 23 (2010), S. 235119. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.235119.
- [211] S. Washburn und R. a. Webb. „Aharonov-Bohm effect in normal metal quantum coherence and transport“. *Adv. Phys.* **35** 4 (1986), S. 375–422. DOI: 10.1080/00018738600101921.

- [212] V. K. Guduru. *Surprising Magnetotransport in Oxide Heterostructures*. Dissertation. Radboud University Nijmegen, 2014.
- [213] J. Huijben. *Interfacial Phenomena in Atomically Engineered LaAlO₃/SrTiO₃ Heterostructures*. Dissertation. University of Twente, 2018.
- [214] P. Wittlich u. a. „Exploring possible ferromagnetism of the LaAlO₃/SrTiO₃ interface“. *Phys. Rev. Mater.* **3** 10 (2019), S. 104418. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.104418.
- [215] H. L. Hu u. a. „Subtle Interplay between Localized Magnetic Moments and Itinerant Electrons in LaAlO₃/SrTiO₃ Heterostructures“. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 21 (2016), S. 13630–13636. DOI: 10.1021/acsami.6b01518.
- [216] S. Seri und L. Klein. „Antisymmetric magnetoresistance of the SrTiO₃/LaAlO₃ interface“. *Phys. Rev. B* **80** 18 (2009), S. 180410. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.180410.
- [217] F. Gunkel u. a. „Space charges and defect concentration profiles at complex oxide interfaces“. *Phys. Rev. B* **93** 24 (2016), S. 245431. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.245431.
- [218] A. D. Caviglia u. a. „Tunable Rashba Spin-Orbit Interaction at Oxide Interfaces“. *Phys. Rev. Lett.* **104** 12 (2010), S. 1–4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.126803.
- [219] M. Ben Shalom u. a. „Tuning Spin-Orbit Coupling and Superconductivity at the SrTiO₃/LaAlO₃ Interface: A Magnetotransport Study“. *Phys. Rev. Lett.* **104** 12 (2010), S. 1–4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.126802.
- [220] F. Bi u. a. „Room-temperature electronically-controlled ferromagnetism at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface“. *Nat. Commun.* **5** May (2014), S. 1–7. DOI: 10.1038/ncomms6019.
- [221] B. Kalisky u. a. „Critical thickness for ferromagnetism in LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures“. *Nat. Commun.* **3** May (2012), S. 922. DOI: 10.1038/ncomms1931.
- [222] F. Bi u. a. „LaAlO₃ thickness window for electronically controlled magnetism at LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerfaces“. *Appl. Phys. Lett.* **107** 8 (2015), S. 082402. DOI: 10.1063/1.4929430.
- [223] J.-S. Lee u. a. „Titanium dxy ferromagnetism at the LaAlO₃/SrTiO₃ interface“. *Nat. Mater.* **12** 8 (2013), S. 703–706. DOI: 10.1038/nmat3674.
- [224] M. Salluzzo u. a. „Origin of interface magnetism in BiMnO₃/SrTiO₃ and LaAlO₃/SrTiO₃ heterostructures“. *Phys. Rev. Lett.* **111** 8 (2013), S. 087204. DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.087204.
- [225] T. Wijnands. *Master thesis: Scanning Superconducting Quantum Interference Device Microscopy*. Master. University of Twente, 2013.
- [226] H. Choi, J. D. Song, K.-R. Lee und S. Kim. „Correlated Visible-Light Absorption and Intrinsic Magnetism of SrTiO₃ Due to Oxygen Deficiency: Bulk or Surface Effect?“ *Inorg. Chem.* **54** 8 (2015), S. 3759–3765. DOI: 10.1021/ic502905m.
- [227] H. Chen, A. M. Kolpak und S. Ismail-Beigi. „Electronic and Magnetic Properties of SrTiO₃/LaAlO₃ Interfaces from First Principles“. *Adv. Mater.* **22** 26-27 (2010), S. 2881–2899. DOI: 10.1002/adma.200903800.

- [228] M. Gabay und J.-M. Triscone. „Hund rules with a twist“. *Nat. Phys.* **9** 10 (2013), S. 610–611. DOI: 10.1038/nphys2737.
- [229] J. Coey, Ariando und W. Pickett. „Magnetism at the edge: New phenomena at oxide interfaces“. *MRS Bull.* **38** 12 (2013), S. 1040–1047. DOI: 10.1557/mrs.2013.283.
- [230] Y.-Y. Pai, A. Tylan-Tyler, P. Irvin und J. Levy. „LaAlO₃/SrTiO₃: a tale of two magnetisms“. *arXiv* (2016), S. 1–46.
- [231] M. Huijben u. a. „Structure-Property Relation of SrTiO₃/LaAlO₃ Interfaces“. *Adv. Mater.* **21** (2009), S. 1665–1677. DOI: 10.1002/adma.200801448.
- [232] W. Braun. „Real-time algorithm to determine the period and phase of Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED) intensity oscillations during epitaxial growth“. *J. Cryst. Growth* **477** (2017), S. 50–53. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.10.010.
- [233] L. Kuerten. *The Superconductor-Isolator transition in the LaAlO₃-SrTiO₃ Electron System*. Dissertation. Universität Stuttgart, 2017.
- [234] J. Lindner und K. Baberschke. „In situ ferromagnetic resonance: an ultimate tool to investigate the coupling in ultrathin magnetic films“. *J. Phys. Condens. Matter* **15** 4 (2003), R193–R232. DOI: 10.1088/0953-8984/15/4/204.
- [235] W. Dobrov, R. Vieth und M. Browne. „Electron Paramagnetic Resonance in SrTiO₃“. *Phys. Rev.* **115** 1 (1959), S. 79–80. DOI: 10.1103/PhysRev.115.79.
- [236] B. Kalisky u. a. „Scanning probe manipulation of magnetism at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface“. *Nano Lett.* **12** 8 (2012), S. 4055–4059. DOI: 10.1021/nl301451e.
- [237] B. Kalisky u. a. „Locally enhanced conductivity due to the tetragonal domain structure in LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerfaces“. *Nat. Mater.* **12** 12 (2013), S. 1091–1095. DOI: 10.1038/nmat3753.
- [238] J. R. Kirtley u. a. „Scanning SQUID susceptometers with sub-micron spatial resolution“. *Rev. Sci. Instrum.* **87** 9 (2016), S. 093702. DOI: 10.1063/1.4961982.
- [239] H. Noad. *Inhomogeneity in Complex Oxides: Probing Superconductivity and Magnetism with Scanning SQUID*. Dissertation. Stanford University, 2017.
- [240] P. Wittlich u. a. „Supplementary Information: Exploring possible ferromagnetism of the LaAl₃/SrTiO₃ interface“. *Phys. Rev. Mater.* **3** 10 (2019), S. 104418.
- [241] H. Noad, P. Wittlich, J. Mannhart und K. A. Moler. „Modulation of Superconducting Transition Temperature in LaAlO₃/SrTiO₃ by SrTiO₃ Structural Domains“. *J. Supercond. Nov. Magn.* **32** 4 (2019), S. 821–825. DOI: 10.1007/s10948-018-4730-8.
- [242] L. Li, C. Richter, J. Mannhart und R. C. Ashoori. „Supplements to Coexistence of magnetic order and two-dimensional superconductivity at LaAlO₃/SrTiO₃ interfaces“. *Nat. Phys.* **7** 10 (2011), S. 762–766. DOI: 10.1038/nphys2080.
- [243] A. Brunner. *Cryogenic NV Scanning Probe Magnetometry*. Dissertation. Universität Stuttgart, 2018.

- [244] X. Gong u. a. „Supplementary Information to: Time-reversal symmetry-breaking superconductivity in epitaxial bismuth/nickel bilayers“. *Sci. Adv.* **3** 3 (2017), e1602579. DOI: 10.1126/sciadv.1602579.
- [245] J. Xia, P. T. Beyersdorf, M. M. Fejer und A. Kapitulnik. „Modified Sagnac interferometer for high-sensitivity magneto-optic measurements at cryogenic temperatures“. *Appl. Phys. Lett.* **89** 6 (2006), S. 1–3. DOI: 10.1063/1.2336620.
- [246] Merck Performance Materials GmbH. *Technisches Datenblatt AZ 1500 Series*. Techn. Ber.
- [247] Merck Performance Materials GmbH. *Technical Data Sheet AZ 5214 E Photoresist*. Techn. Ber.
- [248] Dow Corning. *HSQ XR-1541 Electron-Beam resist product information*. Techn. Ber.
- [249] Showa Denko. *ESPACER Technical Report*. Techn. Ber.
- [250] Merck Performance Materials GmbH. *AZ400K Technical Data Sheet*. Techn. Ber.
- [251] Merck Performance Materials GmbH. *Technical Datasheet AZ 726 MIF Developer*. Techn. Ber.
- [252] ALLRESIST. *Product Information Remover for AR Resists*. Techn. Ber., S. 300.
- [253] Rohm and Haas Electronic Materials. *EUDatasheet_MICROPOSIT MF-300 Series Developer, Rev. 0*. Techn. Ber.
- [254] ALLRESIST. *Product Information Developer for AR E-Beam Resists*. Techn. Ber.

ERKLÄRUNG DER SELBSTSTÄNDIGKEIT

Hiermit bestätige ich, diese Arbeit selbständig verfasst und nur die als Quellen angegebenen Hilfsmittel verwendet zu haben. Weiter versichere ich alle wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommenen Aussagen als solche gekennzeichnet zu haben. Die eingereichte Arbeit ist weder vollständig noch in wesentlichen Teilen Gegenstand eines anderen Prüfungsverfahrens gewesen und das elektronische Exemplar stimmt mit den anderen Exemplaren überein.

Stuttgart, September 2021

—
Pascal Wittlich