

**Rotationsbeschichtung, eine schnelle Methode zur Herstellung
dünner ferroischer Oxidfilme**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Norman Quandt

geb. am 01.06.1989 in Beckendorf/Neindorf

Gutachter:

1. Prof. Dr. Stefan G. Ebbinghaus, Martin-Luther-Universität Halle Wittenberg
2. Prof. Dr. Michael Tiemann, Universität Paderborn

Datum der Verteidigung: 21.06.2019

„It's not a question of can or can't. There are some things in life you just do.”

Claire Farron (Lightning), FFXIII

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Experimentelle Herstellungsverfahren und Untersuchungsmethoden	3
2.1. Herstellung der oxidischen Filme.....	3
2.2. Röntgendiffraktion	7
2.3. Infrarot- und Ramanspektroskopie	11
2.4. Rasterelektronenmikroskopie	12
2.5. Rasterkraftmikroskopie	13
2.6. Untersuchung der magnetischen Eigenschaften.....	13
2.7. Bestimmung der ferroelektrischen Eigenschaften.....	16
3. Diskussion und Ergebnisse	21
3.1. Einleitende Betrachtung und Voruntersuchungen.....	21
3.1.1. Durchführung der Rotationsbeschichtung.....	21
3.1.2. Thermische Analyse der Precursorlösungen	22
3.2. Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf Bildung, Morphologie und Eigenschaften einfacher Ferritspinellfilme AFe_2O_4 ($A = Co^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}$)	24
3.2.1. Phasenzusammensetzung und Rocking-Curve Messungen	24
3.2.2. Infrarot- und Ramanspektroskopie der Ferritfilme	28
3.2.3. REM-Untersuchungen und AFM Höhenlinienprofile.....	33
3.2.4. Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Kalzinierungstemperatur	36
3.2.5. Zusammenfassung der Ferritfilme	45
3.3. 2-2 Kompositfilme aus AFe_2O_4 ($A = Co^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}$) und $BaTiO_3$	47
3.3.1. Röntgenographische Untersuchungen.....	47
3.3.2. Infrarot- und Ramanspektroskopische Untersuchungen der Bilayerkomposite.....	50
3.3.3. REM Untersuchungen und AFM Höhenlinienprofile der Bilayerkomposite	55
3.3.4. Richtungsabhängige Magnetische Untersuchungen.....	59
3.3.5. Ferroelektrische Untersuchungen der Bilayerkomposite	63

3.3.6. Einfluss eines Magnetfeldes auf die ferroelektrischen Eigenschaften	66
3.3.7. Zusammenfassung der Ergebnisse der Bilayerkomposite.....	68
3.4. 2-2 BaTiO ₃ / CoFe ₂ O ₄ – Schichtkomposite auf einkristallinen (001) STO Substraten	70
3.4.1. Röntgenographische Untersuchungen	70
3.4.2. Ramanspektroskopische Untersuchungen.....	75
3.4.3. REM und AFM Untersuchungen	76
3.4.4. Richtungsabhängige magnetische Untersuchungen	79
3.4.5. Zusammenfassung der Ergebnisse der Bilayerkomposite auf (001) STO	82
4. Zusammenfassung der Dissertationsschrift.....	83
5. Literaturverzeichnis.....	86
6. Abkürzungsverzeichnis.....	90
7. Anhang	92
Danksagung.....	95
Lebenslauf	97
Publikationsliste	98
Eidesstattliche Erklärung	99

1. Einleitung

Ferritspinelle mit der Summenformel AFe_2O_4 (A = zweiwertige Kationen) und Perowskite sind zwei äußerst vielseitige Materialklassen. Während erstere Ferrimagnetismus aufweisen, zeigen letztere Ferroelektrizität. Außerdem ist die Grenzfläche zwischen beiden Oxiden interessant. Dort kann es zu einer Wechselwirkung der ferrimagnetischen und ferroelektrischen Phase kommen (magnetoelektrische Kopplung). Dabei können sich die Eigenschaften von dünnen Filmen (Filmdicke im Nanometerbereich) von denen der Bulkmaterialien stark unterscheiden. So können zum Beispiel die Ferritspinelle, wenn diese als dünner Film vorliegen, eine magnetische Anisotropie besitzen. Auch lassen sich die ferroelektrischen Eigenschaften dünner Filme bei kleineren Spannungen bestimmen. Dünne Filme können strukturell sowohl durch die Wahl geeigneter Substrate beeinflusst werden, als auch durch optimierte thermische Behandlungen. Eine voranschreitende Miniaturisierung in der Technik erfordert die Herstellung und systematische Charakterisierung der einzelnen verwendeten Materialien. Die Ferritspinelle haben in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung unterschiedliche physikalische Eigenschaften. So ist z.B. $CoFe_2O_4$ (CFO) eher hartmagnetisch und $MgFe_2O_4$ (MgFO) bzw. $CuFe_2O_4$ (CuFO) weichmagnetisch^[1-4]. Sie finden so Anwendung in der Datenspeicherung, in magnetisch optischen Medien, bei der heterogenen Katalyse oder in der Gassensortechnik^[5-8]. Das zu den Perowskiten gehörende $BaTiO_3$ (BTO), welches sich durch seine hervorragenden ferroelektrischen und dielektrischen Eigenschaften auszeichnet, wird meist in Kondensatoren zur Energiespeicherung und in piezoelektrischen Bauteilen verwendet^[9-11].

Prinzipiell können dünne Filme über zwei unterschiedliche Methoden hergestellt werden. Die gängigsten Methoden zur Herstellung dünner Schichten sind Gasphasenabscheidungen, wie die chemische Gasphasenabscheidung (CVD), Molekularstrahlepitaxie (MBE) oder der gepulsten Laserdeposition (PLD). Aber auch Abscheidungen aus der flüssigen Phase, wie elektrochemische Abscheidung, Co-Fällungen oder die Abscheidung aus einer chemischen Lösung sind möglich^[12]. Die Abscheidungen aus der Gasphase können zu epitaktischen sehr dünnen Filmen, mit einer hohen Grenzflächenqualität führen. Der energetische und technische Aufwand ist jedoch hoch, da meist mit Hochvakuum gearbeitet wird. Die nasschemische Abscheidung mittels Rotationsbeschichtung ist eine kostengünstige, schnelle und effektive Methode. Sie erlaubt

unter anderem eine Vielzahl von chemischen Verbindungen in kurzer Zeit zu testen. Außerdem hält sich der apparative Aufwand in Grenzen.

Das Ziel der nachfolgenden Arbeit ist die Herstellung dünner Oxidfilme mittels Rotationsbeschichtung. In einem Lösungsmittelgemisch aus N,N-Dimethylformamid und Essigsäure werden dazu die Salze der verwendeten Metalle gelöst. Die Bildung der verschiedenen Ferritspinelle und des Bariumtitanates erfolgt durch verschiedene thermische Behandlungsschritte. Es kommen unterschiedliche Substrate, wie platinbeschichtete Siliziumwafer und einkristallines Strontiumtitanat zum Einsatz. Die reinen Ferritfilme, sowie Kompositfilme aus den Ferriten und Bariumtitanat werden hinsichtlich ihrer röntgenographischen, spektroskopischen, morphologischen, magnetischen und ferroelektrischen Eigenschaften untersucht.

2. Experimentelle Herstellungsverfahren und Untersuchungsmethoden

2.1. Herstellung der oxidischen Filme

Precursorlösungen

Die Precursorlösungen wurden durch Lösen der verschiedenen Ausgangsverbindungen (Tabelle 2.1.) in N,N-Dimethylformamid und Essigsäure hergestellt. Es ist darauf zu achten, dass alle Komponenten vollständig gelöst vorliegen, da Partikel in der Lösung zu einer Inhomogenität der Filme führen. Die Ferritprecursorlösungen wurden durch Lösen stöchiometrischer Mengen an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{A}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (für die verwendeten zweiwertigen Nitrate siehe Tabelle 2.1.) in N,N-Dimethylformamid und Essigsäure (Volumenverhältnis 3 mL zu 1 mL) erhalten. Zur Herstellung der Bariumtitanatprecursorlösung wurde $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in Essigsäure (3 mL) bei 60 °C separat gelöst und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das $\text{Ti}(i\text{-OPr})_4$ wurde in einem Gemisch aus N,N-Dimethylformamid und Essigsäure (Volumenverhältnis 3 mL zu 1.2 mL) gelöst. Die erkaltete Bariumacetatlösung und die Titantetraisopropylatlösung wurden danach zur Bariumtitanatprecursorlösung vereint.

Tab. 2.1: Verwendete Ausgangsubstanzen mit Angabe des Herstellers, Reinheit und Menge.

Verbindung	Hersteller	Reinheit	n [mmol]
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	VEB Laborchemikalien	p.a.	1.24
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Roth	≥ 98 %	1.24
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	VEB Laborchemikalien	p.a.	1.24
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	≥ 98 %	1.24
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Acros Organics	98 %	1.24
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Roth	≥ 96 %	2.48
$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Sigma Aldrich	99 %	2.29
$\text{Ti}(i\text{-OPr})_4$	Sigma Aldrich	≥ 97 %	2.29
N,N-Dimethylformamid	Sigma Aldrich	p.a.	
Essigsäure	Sigma Aldrich	99.8 %	

Reinigung der Substrate

Die platinbeschichteten Siliziumsubstrate (Micromotive GmbH, ca. 2 cm × 2 cm) werden im Folgenden als „Pt-Si Substrate“ bezeichnet und die einkristallinen Strontiumtitanatsubstrate (Crystec und MaTecK, 1 cm × 1 cm) wurden zu Beginn mit einer zweiprozentigen basischen Hellmanex-Lösung in einem Ultraschallbad 10 Minuten lang behandelt. Anschließend wurden die Substrate mit deionisiertem Wasser gespült und getrocknet. Danach folgt eine Ultraschallbadbehandlung für jeweils 10 Minuten in Chloroform, Ethanol und deionisiertem Wasser. Abschließend werden die Substrate auf einer Heizplatte bei 150 °C getrocknet.

Rotationsbeschichtung der Substrate und Herstellung der Filme

Die Rotationsbeschichtung (Spin Coating) wurde mittels eines Rotationsbeschichters (WS-650-23NPP Modular Spin Processor Laurell Technologies Corporation, siehe Abb. 2.1) durchgeführt. Die Substrate wurden dabei durch Unterdruck auf dem Drehteller fixiert. Die Precursorlösungen wurden mittels Spritze und Spritzenvorsatzfilter (Porengröße 0.2 µm) auf die Substrate aufgetragen, sodass die gesamte Oberfläche bedeckt ist. Die jeweilige maximale Umdrehungszahl von 4000 U·min⁻¹ wurde innerhalb von 4 s erreicht. Die überschüssige Lösung wurde durch die beschleunigte Rotationsbewegung heruntergeschleudert. Die konstante Rotation sorgte außerdem für ein Ausdünnen des Filmes bis zu wenigen Nanometern Dicke, abhängig von der Viskosität der Lösung und der Rotationsgeschwindigkeit. Die hergestellten Schichten wurden anschließend auf einer Heizplatte getrocknet, um das restliche Lösungsmittel zu verdampfen.

Um die oxidischen Filme zu erhalten, wurden die Filme erst einer Vorkalzinerung bei 400 °C (5 min) unterzogen und dann abschließend in einem Nabertherm L3/12/B180 Kastenofen an Luft behandelt. Experimentelle Details zu diesen Schritten werden nachfolgend gegeben.



Abb. 2.1: Rotationsbeschichter („Spin Coater“) mit Substrat.

Herstellung der Ferritfilme AFe_2O_4 ($A = Co^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}$) auf Pt-Si Substraten

Zu Beginn wurden die Ferritprecursorlösungen auf das Pt-Si Substrat aufgetragen. Die anschließende Rotationsbeschichtung wurde bei $4000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ für 60 s durchgeführt, gefolgt von einem Trocknungsschritt für 5 Minuten auf einer Heizplatte bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Danach erfolgte die Zersetzung der organischen Komponenten und der Nitrate bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 min) auf einer zweiten Heizplatte. Zur Ausbildung der Ferritspinelle wurden die Filme für 5 Minuten im vorgeheizten Kastenofen bei der Kalzinierungstemperatur $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ behandelt, danach aus dem Ofen genommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Um die ungefähre Schichtdicke von $\approx 150 \text{ nm}$ zu erreichen wurden Rotationsbeschichtung, Trocknung, Zersetzung und Phasenausbildung fünfmal wiederholt. Abschließend wurde die Kristallinität der Proben bei einer bestimmten Kalzinierungstemperatur T_S erhöht. Im vorgeheizten Kastenofen wurde für eine Stunde bei T_S kalziniert und der Ofen danach ausgeschaltet, so dass die Proben langsam im Ofen abkühlten. Als Kalzinationstemperaturen T_S wurden $500, 600, 700, 800, 900$ und $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt, sodass am Ende die vier Ferrite bei sechs unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden.

Herstellung der AFe_2O_4 ($A = Co^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}$) / $BaTiO_3$ -Komposite auf Pt-Si Substraten

Für die Herstellung der Doppelschicht-Komposite (Bilayer) wurden die Precursorlösungen, beginnend mit dem Ferritprecursor, auf das Pt-Si Substrat aufgebracht und anschließend bei $4000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ für 60 s rotiert. Es folgt der Trocknungsschritt für 5 Minuten bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ auf einer Heizplatte, gefolgt von der Zersetzung der organischen Komponenten auf einer zweiten Heizplatte bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ für 5 Minuten. Nach der Zersetzung wurden die beschichteten Substrate in einem vorgeheizten Ofen bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ für ebenfalls 5 Minuten zur Phasenausbildung behandelt, aus dem Ofen genommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Rotationsbeschichtung, Trocknung, Zersetzung und Phasenausbildung wurden fünfmal wiederholt, um die gewünschte Schichtdicke ($\approx 150 \text{ nm}$) zu erreichen. Zur Erhöhung der Kristallinität der Ferritschichten wurden die beschichteten Substrate für 10 Minuten in dem vorgeheizten Ofen bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert und aus dem heißen Ofen entnommen, um auf Raumtemperatur abzukühlen. Für die darüberliegende Bariumtitanatschicht wurde analog verfahren. Es wurden fünf Einzelbeschichtungen durchgeführt, jedoch wurde abschließend eine Stunde bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert und langsam im ausgeschalteten Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt.

Herstellung der 2-2 Komposite aus $BaTiO_3$ / $CoFe_2O_4$ auf einkristallinen STO Substraten

Zur Herstellung des Doppelschicht-Komposites (Bilayer) auf $SrTiO_3$ (STO) wird die Bariumtitanat-Precursorlösung (BTO) auf das STO Substrat aufgetragen und anschließend bei $4000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ für 60 s rotiert. Die Trocknung erfolgt für 5 Minuten auf einer Heizplatte bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$, danach werden die organischen Komponenten wiederum 5 Minuten lang bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ auf einer zweiten Heizplatte zersetzt. Anders als bei der Herstellung der oben beschriebenen Dünnschichten werden zunächst zehn Lagen $BaTiO_3$ ohne Kalzinierung aufgebracht. Erst nach dem Aufbringen aller zehn Einzelschichten erfolgt eine Kalzinierung bei $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde, auch hier wird abschließend langsam im ausgeschalteten Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt. Die zweite Komponente $CoFe_2O_4$ (CFO) wird durch Auftragen der entsprechenden Precursorlösung auf die bereits entstandene BTO Schicht erhalten. Die Rotationsbeschichtung wird bei $4000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ für 60 s durchgeführt, gefolgt von der Trocknung bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$, der Zersetzung bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ und der Kalzinierung bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (jeweils für 5 Minuten). Insgesamt wird dieser Prozess für die CFO Schicht fünfmal wiederholt und mittels Tempern bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde zum Abschluss gebracht. Auch hier kühlen die Proben im ausgeschalteten Ofen langsam ab.

2.2. Röntgendiffraktion

Zur Phasenidentifizierung wurden die Proben an einem Diffraktometer Bruker D8 Advance unter Verwendung von Cu-K_{α1,2} Strahlung (1.54056 Å bzw. 1.54439 Å) untersucht. Zur Unterdrückung der K_β-Strahlung befand sich vor dem LynXEye-Detektor ein Ni-Filter. Die Dünnschichten wurden mit zwei verschiedenen Messmodi untersucht. Liegt das Lot zwischen Röntgenquelle und Detektor parallel zur Flächennormale des Substrates, so wird dies als „locked coupled“ Modus bezeichnet (im folgenden LC-Modus genannt). Um die Intensitäten der starken Reflexe einkristalliner Substrate zu verringern, wurde die Messgeometrie verändert. Das Lot zwischen Röntgenquelle und Detektor wurde um 2.5° gegenüber der Flächennormale des Substrates geneigt. Dieser Modus wird als „unlocked coupled“ Modus bezeichnet (im folgenden UC-Modus genannt). Für polykristalline Verbindungen bewirkt dies aufgrund der statistisch verteilten Kristallite keine Veränderung der relativen Reflexintensitäten, während für einkristalline Proben eine Abschwächung der Reflexintensitäten zu beobachten ist. Es wurde ein Winkelbereich von $2\theta = 20^\circ - 60^\circ$ mit einer Schrittweite 0.0105° und einer Messzeit pro Datenpunkt von 2.8 s untersucht. Die Auswertung bezüglich der Phasenanalyse wurde mit der Software EVA 2.0 der Fa. Bruker durch Vergleich mit Referenzen einer Datenbank (Powder Diffraction File, Version 2001) durchgeführt. Des Weiteren wurde bei allen Röntgendiffraktogrammen in den Kapiteln 3.2. und 3.3. einer Untergrundkorrektur durchgeführt, in Kapitel 3.4. wurde aufgrund von Problemen bei der Datenumwandlung (Darstellungsprobleme der Diffraktogramme mit logarithmischer Skala) auf die Untergrundkorrektur verzichtet.

Rocking-Curve Messungen

Zur Beschreibung von Epitaxieverhältnissen oder Fehlorientierungen werden Rocking-Curve Messungen verwendet. Rocking-Curve Messungen können an jedem Diffraktometer durchgeführt werden, bei denen sich der 2θ -Kreis und der θ -Kreis unabhängig voneinander variieren lassen (entkoppelt), sodass ein Diffraktometer mit einer Eulerwiege nicht benötigt wird. Dazu werden bei dieser Messgeometrie (Rocking-Curve) Röntgenröhre und Detektor auf θ bzw. 2θ des zu untersuchenden Reflexes fixiert und die Probe um einen kleinen Winkel um den ω -Kreis gedreht, weshalb gelegentlich auch die Bezeichnung ω -Scan verwendet wird. Da beim verwendeten Diffraktometer die Proben nicht um ω gedreht werden können, wird die „Schaukelbewegung“ (der diese Methode den Namen verdankt) dadurch realisiert, dass Röntgenröhre und Detektor unter Beibehaltung von 2θ in gegenläufige

Richtungen gedreht werden^[13,14]. Für polykristalline Proben erwartet man für alle ω -Winkel gleiche Intensitäten, was experimentell auch bestätigt wurde, da hier die statistische Orientierung der Kristallite für eine ebenfalls statistische Ausrichtung der Flächennormalen sorgt. Ist die Probe hingegen einkristallin und liegt die untersuchte Netzebene (hkl) parallel zur Probenoberfläche, so beobachtet man einen Diffraktionspeak bei $\omega = 2\theta/2$. Die Halbwertsbreite (FWHM) des Peaks gibt dabei Aufschlüsse über die Mosaizität des Filmes, also darüber, inwieweit einzelne kristalline Domänen von dieser Parallelorientierung abweichen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die minimal erreichbare Halbwertsbreite durch die Divergenz des Röntgenprimärstrahles gegeben ist und deshalb bei der vorliegenden Konfiguration des Diffraktometers minimal 0.1° beträgt. Für den Fall, dass zwar einkristalline Filme vorliegen, die Netzebene (hkl) jedoch gegenüber der Substratoberfläche geneigt ist, beobachtet man ebenfalls einen Peak in den Rocking-Curve Messungen, dessen Maximum jedoch nicht bei $2\theta/2$ auftritt, sondern um den Verkipfungswinkel $\Delta\omega$ verschoben ist. Besteht die Probe hingegen aus mehreren Kristalliten, in denen die Netzebenen scharen gegeneinander leicht verkippt sind, so beobachtet man eine Peakverbreiterung. Rocking-Curve Messungen finden daher zumeist Anwendung bei einkristallinen Proben und Dünnschichten, um deren Mosaizität und Epitaxie zu untersuchen^[13].

In Abb. 2.2a ist die prinzipielle Messanordnung für Rocking-Curve Messungen gezeigt. Ausgehend von der Bragg-Brentano-Geometrie, bei der Röntgenquelle und Detektor im gleichen Winkel zur Flächennormale der Probe (z.B. Dünnschichten auf dem Substrat) stehen, wird die Probe um die ω -Achse in beide Richtungen $+\Delta\omega$ und $-\Delta\omega$ verkippt (Abb. 2.2b). Liegt das Peakmaximum der Rocking-Curve Messung nun beim $\Delta\omega$ -Wert von 0° , dann sind die Flächennormalen der untersuchten Netzebenen parallel zur Flächennormale der Probe. Eine Abweichung um den Wert $\Delta\omega$ bedeutet, dass die (hkl)-Netzebenenschar um diesen Winkel gegen die Oberfläche verkippt ist.

Bei dem Bruker Advance D8 Diffraktometer ist es aufgrund der Bauart nicht möglich, die Probe um die ω -Achse zu bewegen. Für die Rocking-Curve Messung wurde zunächst die exakte Winkellage mittels eines normalen $\theta/2\theta$ Scan bestimmt. Danach wurden Röhre und Detektor per Hand auf jeweils θ gefahren. Anschließend wurde für den LynXEye Detektor die 0D-Konfiguration gewählt, die einem Punktdetektor entspricht. Anschließend lässt sich der Rocking-Curve-Scan als Menüpunkt am Diffraktometer auswählen. Danach werden Röntgenquelle und Detektor unter Beibehaltung des Braggwinkels 2θ gegenläufig um $+\Delta\omega$ und $-\Delta\omega$ bewegt, siehe Abb. 2.2c.

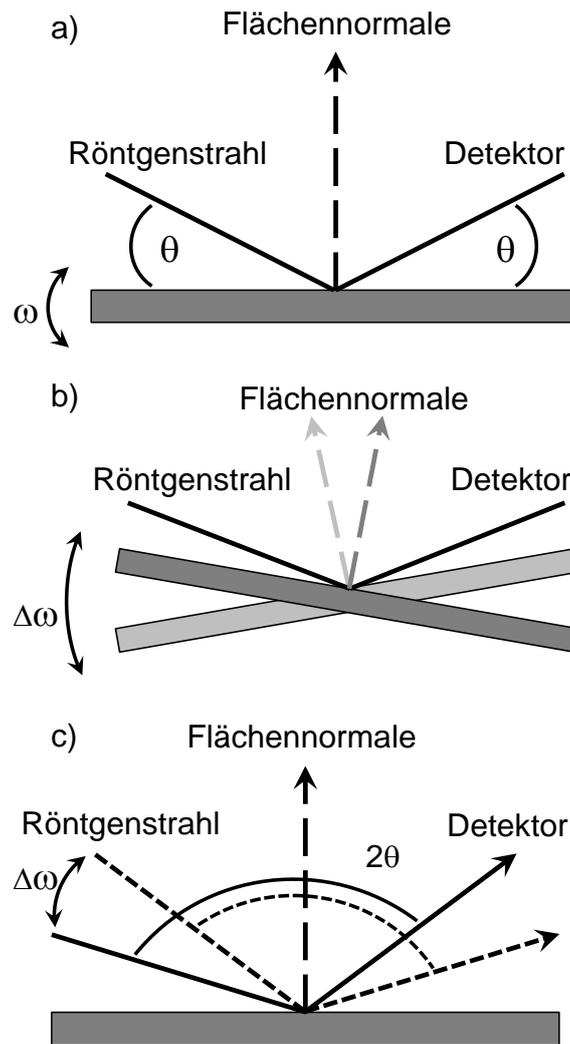


Abb. 2.2: Prinzipielle Messanordnung zur Rocking-Curve Messung. a) Normale Bragg-Brentano-Geometrie b) Rotation der Probe um den Winkel ω in positiver und negativer Richtung bei fixiertem 2θ -Winkel zwischen Röntgenquelle und Detektor c) Messanordnung Bruker Advance D8 Diffraktometer. Statt die Probe um ω zu verdrehen werden Röntgenquelle und Detektors bei gleichbleibendem 2θ -Wert gegenläufig gedreht.

Reziproke Gitterkarten

Reziproke Gitterkarten RSM („reciprocal space mapping“) ermöglichen die Untersuchung des Epitaxieverhaltens dünner Filme. Die Aufnahmen des Mappings werden an bekannten reziproken Gitterpunkten des Substrates durchgeführt, dazu wurden bei verschiedenen Startwerten von ω viele 2θ -Messungen in der Umgebung eines reziproken Gitterpunktes akkumuliert^[13–15]. Die Koordinaten der reziproken Gitterkarten werden aus den Diffraktometerwinkeln nach den Gleichungen 2.1. und 2.2. berechnet. Für λ wird die Wellenlänge der Cu- K_{α} -Strahlung (1.54056 Å) verwendet.

$$Q_x = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \cdot [\cos(2\theta - \omega) - \cos \omega] \quad (\text{Gl. 2.1.})$$

$$Q_z = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \cdot [\sin(2\theta - \omega) + \sin \omega] \quad (\text{Gl. 2.2.})$$

Die Messungen erfolgten an einem HRXRD Diffraktometer Bruker D8 Discover mit einem LynXEye-Detektor (1D). Die Messungen wurden für den (-103) Gitterpunkt des auf 100 orientierten STO Substrates durchgeführt. In der Abb. 2.3 ist der Messbereich im reziproken Raum dargestellt, dabei zeigen die grauen Bereiche die nicht zugänglichen Bragg-Reflexe, welche entweder außerhalb des Messbereiches liegen (limitiert durch die Cu-Strahlung) oder nur durch Transmission erhältlich sind.

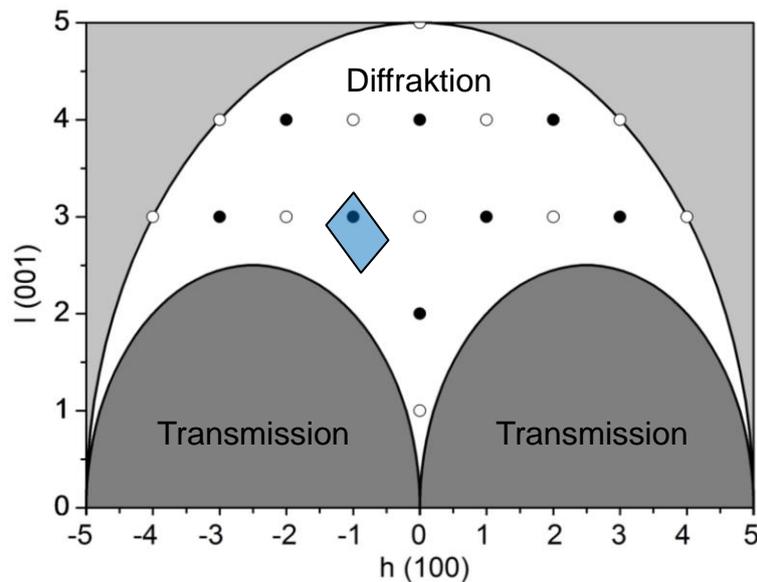


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des Messbereiches im reziproken Raum für die (001) orientierten STO Substrate. Die grauen Bereiche sind entweder außerhalb des detektierbaren Messbereiches (limitiert durch die Cu-Strahlung) oder nur durch Transmission erhältlich, in beiden Fällen sind die Gitterpunkte mit dem Messaufbau nicht messbar. Der blaue (viereckige) Bereich zeigt die Messung in der Umgebung des (-103) Gitterpunktes des STO Substrates.

2.3. Infrarot- und Ramanspektroskopie

Infrarotspektroskopie

Die Aufnahmen der Infrarotspektren wurden mit einem Spektrometer Bruker Alpha durchgeführt. Dabei wurde mit einer ATR-Einheit (Platinum-ATR) in abgeschwächter Totalreflexion im Wellenzahlbereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} gemessen. Die Spektren wurden als Extinktionsspektren (Extinktion A) gemessen und nach einer geräteinternen Umrechnung (siehe Gl. 2.3.) als Transmissionsspektren (Transmission T) dargestellt. Sämtliche in dieser Arbeit aufgeführten IR-Spektren werden als Transmissionsspektren gezeigt. Mittels Infrarotspektroskopie soll untersucht werden, ob die Dünnschichten frei von den eingesetzten Nitraten und organischen Verbindungen sind. Zusätzlich zur Untersuchung der Reinheit kann die IR-spektroskopie auch zur Strukturaufklärung der Oxidfilme verwendet werden.

$$T = \frac{1}{10^A} \quad (\text{Gl. 2.3.})$$

Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie ist eine hilfreiche Methode zur qualitativen Untersuchung der Dünnschichten. Gerade die Ferritspinelle zeigen ein charakteristisches Ramanspektrum. In der kubischen Spinellstruktur mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m (227)^{[16]}$ gibt es fünf aktive Ramanmoden mit A_{1g} , E_g und $3T_{2g}$. Die Ramanspektroskopie erlaubt die Unterscheidung normaler und inverser Spinelle, denn durch die Besetzung der Tetraederplätze durch B-Kationen (Fe^{3+}) tritt ein zusätzlicher Peak, ebenfalls mit A_{1g} -Symmetrie auf. Dieser Peak dient als Indiz für den inversen Charakter der Spinelle, jedoch kann man aus dem Intensitätsverhältnis der Peaks $A_{1g} (\text{Fe}^{3+})$ und $A_{1g} (\text{A}^{2+})$ nicht direkt auf den Inversionsparameter schließen. Des Weiteren erlaubt die Ramanspektroskopie die Beobachtung der Bildung der Spinelle, welche bei niedrigeren Temperaturen hergestellt wurden und ist somit eine Ergänzung zur Röntgenpulverdiffraktion, da aufgrund der geringen Kristallinität der Spinelle Diffraktionspeaks für die bei niedrigeren Temperaturen hergestellten Ferrite nicht zu beobachten waren.

Auch für Perowskite (z.B. Bariumtitanat) eignet sich die Ramanspektroskopie zur ergänzenden Strukturaufklärung. Aufgrund möglicher Reflexverbreiterungen in den

Diffraktogrammen kann manchmal keine tetragonale Aufspaltung der Reflexe erkannt werden. Wie eingangs erwähnt besitzt Bariumtitanat mehrere Modifikationen. Für die ferroelektrischen Eigenschaften, welche in Abschnitt 2.7. näher erläutert werden, ist die tetragonale Raumtemperatur-Modifikation mit der Raumgruppe $P4mm$ (99) ausschlaggebend. In der Literatur werden für Bariumtitanat acht aktive Ramanmoden mit $3A_1$, B_1 und $4E$ gefunden^[17], wobei die Schwingungsmode mit B_1 -Symmetrie nur bei der tetragonalen Modifikation auftritt, nicht aber bei der kubischen. In dieser Arbeit wurden die Ramanspektren mit einem Ramanmikroskop, bestehend aus einem InVia Spektrometer (Renishaw) mit einem 532 nm Laser (Cobolt CW DPSS, 100 mW, Renishaw) und einem Lichtmikroskop (Leica, Wetzlar), im Bereich $100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen.

2.4. Rasterelektronenmikroskopie

Zur Charakterisierung von Dünnschichten ist die Bestimmung der Schichtdicke (d) von entscheidender Bedeutung. Da die Filmdicken nur wenige 100 Nanometer dick sind, kommt die Rasterelektronenmikroskopie (REM) als oberflächenabbildende Methode zum Einsatz. Alle REM-Aufnahmen wurden mit einem Phillips XL ESEM bei einer Beschleunigungsspannung von 8 keV aufgenommen. Zur Auswertung der Bilder und Ausmessung der Schichtdicken wurde das Programm DIPS verwendet. Die Dünnschichten werden in einer neigbaren Halterung fixiert, sodass die Bruchkante senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl steht. Die Unterscheidung zwischen Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuungselektronen (BSE, back scattered electrons) spielt bei der Betrachtung der REM-Aufnahmen eine große Rolle. Während die SE-Bilder Informationen über die Filmtopografie (Morphologie) liefern, zeigen BSE-Bilder einen Materialkontrast, welcher abhängig von der mittleren Ordnungszahl der Elemente in den Dünnschichten ist. Die einzelnen Ferrite lassen sich aufgrund vergleichbarer mittlerer Ordnungszahl mittels BSE-Aufnahmen kaum bis gar nicht unterscheiden, jedoch ist der Unterschied zu den Perowskiten oder auch zum Substrat ausreichend groß, sodass die einzelnen Schichten zugeordnet werden können.

2.5. Rasterkraftmikroskopie

Die Oberflächenrauigkeit ist bei dünnen Filmen ebenfalls ein wichtiger Parameter. Zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit der Ferritspinelle AFe_2O_4 ($A = Co^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}$) (Kapitel 3.2.) wurde ein Rasterkraftmikroskop (NTEGRA Aura AFM, NT-MDT) mit einem NSC15 Tip (Mikromasch) verwendet. Die Untersuchung der Oberflächenrauigkeit der Bilayerkomposite AFe_2O_4 ($A = Co^{2+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}$)/ $BaTiO_3$ (Kapitel 3.3.) erfolgte mit einem Rasterkraftmikroskop (Asylum Research MFP-3D comercial AFM), während für $CoFe_2O_4/BaTiO_3$ auf STO (Kapitel 3.4.) ein anderes Rasterkraftmikroskop (Veeco/Digital Instruments D3000) verwendet wurde. Es wurde im intermittierenden Modus (tapping mode) gemessen. Dieser Modus minimiert den Kontakt und die lateralen Kräfte zwischen Messnadel und Probenoberfläche^[18]. Die Messnadel oszilliert dabei über der Probenoberfläche, um nicht im permanenten Kontakt mit der Probe zu sein.

2.6. Untersuchung der magnetischen Eigenschaften

Die magnetischen Eigenschaften der Ferritspinelle AB_2O_4 spielen eine entscheidende Rolle bei deren Verwendungsmöglichkeiten, wie Datenspeicherung, Spinfilter, Katalyse, Mikrowellenbauteile oder Gassensoren^[5,6,8,19,20]. So haben die chemische Zusammensetzung, die Morphologie und die Kationenverteilung auf den Oktaeder-/Tetraederplätzen einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften. Der Ferrimagnetismus der Ferrite lässt sich auf die unterschiedliche Verteilung der A-Kationen ($Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) und B-Kationen (Fe^{3+}) auf den Tetraeder- und Oktaederplätzen zurückführen. Der Spinellstruktur liegt eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle (Raumgruppe $Fd\bar{3}m$) zugrunde. Die A-Kationen besetzen dabei in der normalen Spinellstruktur 1/8 der Tetraederplätze, bei einem inversen Spinell hingegen sind diese Tetraederplätze mit der Hälfte der B-Kationen besetzt. Die andere Hälfte der B-Kationen besetzt in diesem Fall zusammen mit den A-Kationen die Hälfte der Oktaederlücken. In den sich daraus resultierenden Untergittern koppeln die magnetischen Momente innerhalb der Untergitter ferromagnetisch und antiferromagnetisch zwischen den Untergittern. Nach Anlegen eines Magnetfeldes resultiert ein Gesamtmoment, da sich die Momente in den Untergittern nicht kompensieren. Der Inversionsparameter δ beschreibt dabei den Inversionsgrad der Spinelle; bei $\delta = 0$ handelt es sich um einen normalen

Spinell und für $\delta = 1$ gilt ein vollinverser Spinell. Das Gesamtmoment μ_{eff} in Einheiten von μ_B berechnet sich nach:

$$\mu_{\text{eff}} = \left[\left(n_O(A^{2+})_{\delta} + n_O(B^{3+})_{2-\delta} \right) - \left(n_T(A^{2+})_{1-\delta} + n_T(B^{3+})_{\delta} \right) \right] \cdot \mu_B \quad (\text{Gl. 2.4.})$$

wobei n_O und n_T die Anzahl der ungepaarten Elektronen der Metallionen auf den Oktaeder- und Tetraederlücken sind. Des Weiteren sind auch partiell inverse Spinelle möglich, bei denen liegt der Inversionsgrad zwischen 0 und 1. Der Inversionsgrad hängt von der chemischen Zusammensetzung und den Synthesebedingungen ab. Für CoFe_2O_4 wird ein Inversionsgrad von rund 0.8 gefunden, während dieser bei NiFe_2O_4 Werte größer als 0.9 annehmen kann. Eine Übersicht über die in der Arbeit verwendeten Spinelle und deren magnetische Momente ist in Tab. 2.2 gegeben.

Tab. 2.2: Übersicht über die theoretischen Gesamtmomente μ_{eff} verschiedener Spinelle für $\delta = 0$ und $\delta = 1$.

	$n_O(B^{3+})_2$	$n_T(A^{2+})$	μ_{eff} [$\delta = 0$]	$n_O(A^{2+})$	$n_O(B^{3+})$	$n_T(B^{3+})$	μ_{eff} [$\delta = 1$]	μ_{eff} Lit.	δ Lit. ^[11]
MgFO	10	0	10 μ_B	0	5	5	0 μ_B	1.2 ^[20]	0.7-0.9
CFO	10	3	7 μ_B	3	5	5	3 μ_B	3.3 ^[22]	0.8
NFO	10	2	8 μ_B	2	5	5	2 μ_B	2.3 ^[23]	> 0.9
CuFO	10	1	9 μ_B	1	5	5	1 μ_B	1.7 ^[24]	-
ZFO	10	0	10 μ_B	0	5	5	0 μ_B	≈ 0 ^[25]	0.0-0.2

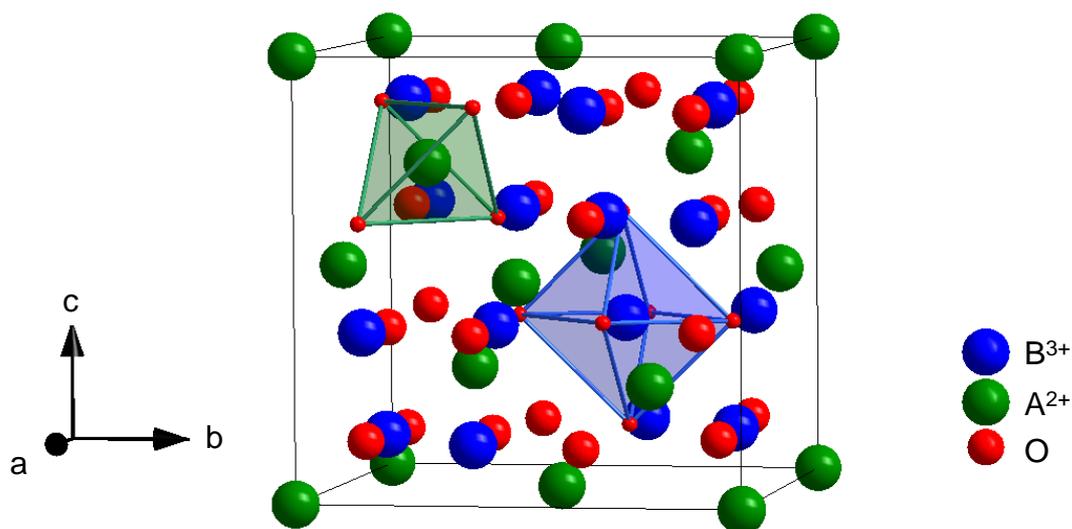


Abb. 2.4: Darstellung der Spinellstruktur mit der allgemeinen Summenformel AB_2O_4 . Die B^{3+} -Ionen (blau) befinden sich auf den Oktaederlücken, während sich die A^{2+} -Ionen (grün) auf den Tetraederlücken befinden.

Probenvorbereitung zur Bestimmung der Magnetisierung

Die beschichteten Substrate wurden in drei Teile zu ca. 5 mm × 4 mm gebrochen. Durch Ausmessen der Kantenlängen der einzelnen Teilstücke erhielt man für jede Probe eine Fläche A. Diese wurde mit der Schichtdicke d (aus REM-Untersuchungen) multipliziert, um eine volumenspezifische Magnetisierung M der Proben zu erhalten. Die drei Teilstücke wurden übereinander gestapelt und mit Kaptonklebeband fixiert. Die Proben wurden in einem Quantum Design PPMS 9 bei 300 K in Abhängigkeit des angelegten magnetischen Feldes H von +90 kOe bis -90 kOe untersucht. Es wurde dabei zwischen senkrechter und paralleler Ausrichtung der Proben zum Magnetfeld unterschieden. In Abb. 2.5 ist die Unterscheidung zwischen „out of plane“ und „in plane“ Orientierung gezeigt. Des Weiteren wurde eine diamagnetische Korrektur durchgeführt, um den diamagnetischen Anteil der jeweiligen Substrate herauszurechnen. Im Bereich +50 kOe bis +90 kOe und -50 kOe bis -90 kOe wird eine lineare Regression durchgeführt und dieser diamagnetische Beitrag von den ursprünglichen Messwerten abgezogen. Indem die Magnetisierung durch die Schichtdicke und die Fläche dividiert wird, erhält man eine volumenspezifische Magnetisierung in [emu·cm⁻³]. Für die weitere Auswertung werden die Sättigungsmagnetisierung $M_{S\perp}$ und $M_{S\parallel}$, die Remanenzmagnetisierung $M_{R\perp}$ und $M_{R\parallel}$ und die Koerzitivfeldstärke $H_{C\perp}$ und $H_{C\parallel}$ bestimmt. Der lineare Abzug der Magnetisierung, macht eine Betrachtung der (Curie-Weiss) paramagnetischen Beiträge nicht mehr möglich, da diese ebenfalls linear mit H ansteigen.

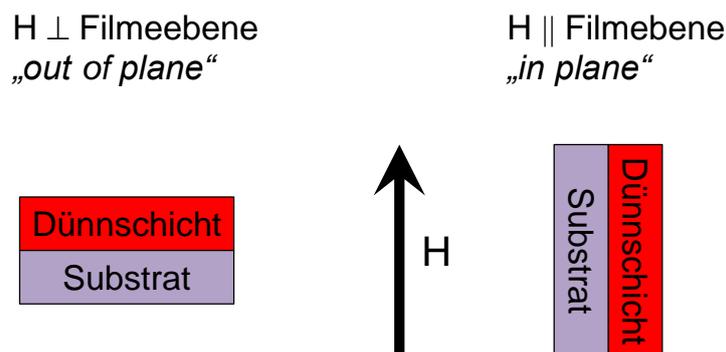


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der Probenausrichtung im Magnetfeld H.

2.7. Bestimmung der ferroelektrischen Eigenschaften

Lässt sich die Richtung einer spontan auftretenden Polarisation durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes ändern, so wird dies als Ferroelektrizität bezeichnet. Die Vorsilbe Ferro- hat dabei nichts mit den Eigenschaften des Eisens zu tun, sondern steht in Analogie zum Ferromagnetismus. Dabei gibt es Auswahlkriterien für die Symmetrieeigenschaften in Kristallen, damit die Ferroelektrizität auftreten kann. In Abb. 2.6. ist eine Übersicht über diese Bedingungen gezeigt.

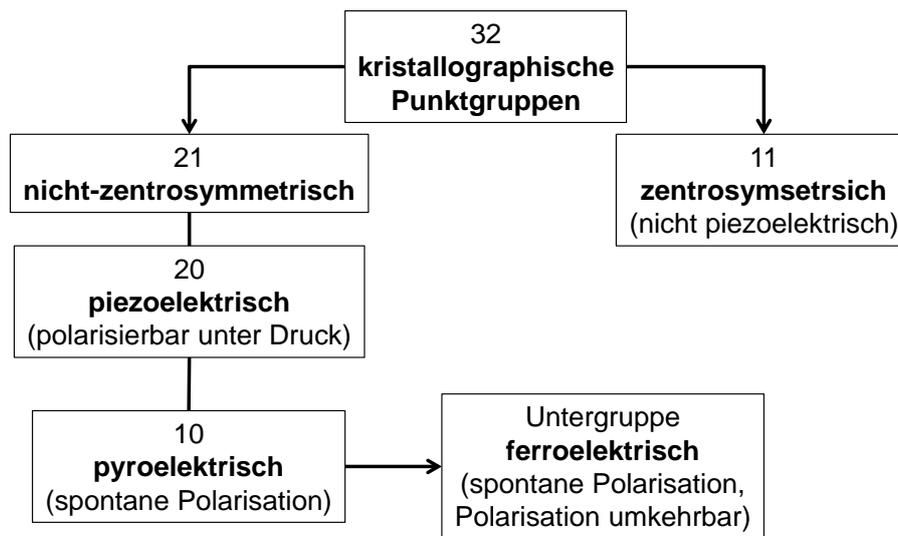


Abb. 2.6: Symmetrieeigenschaften für Ferroelektrika^[26].

Unter den 32 kristallographischen Punktgruppen gibt es 11 zentrosymmetrische (inversionssymmetrische) und 21 nicht-zentrosymmetrische Punktgruppen, welches eine notwendige Bedingung für die Existenz der Piezoelektrizität ist. Von diesen 21 Punktgruppen besitzen 20 Punktgruppen piezoelektrische Eigenschaften. Piezoelektrischen Materialien lassen sich unter mechanischem Druck entlang einer polaren Achse polarisieren. Dieser Druck führt zu einer Verschiebung der Ladungsschwerpunkte und so zu einer Ausbildung elektrischer Dipole, wobei es sich um einen reversiblen Vorgang handelt. 10 weitere Punktgruppen lassen pyroelektrisches Verhalten zu, dabei besitzen die Materialien eine spontane Polarisation durch permanente Dipole. Die Polarisation kann mittels Temperatur verändert werden, daher rührt auch der Term Pyroelektrizität. Die ferroelektrischen Materialien sind eine sehr spezielle Untergruppe der Pyroelektrika. Diese besitzen ebenfalls eine spontane Polarisation, aber anders als bei pyroelektrischen Materialien lässt sich diese Polarisation durch ein elektrisches Feld E umkehren.

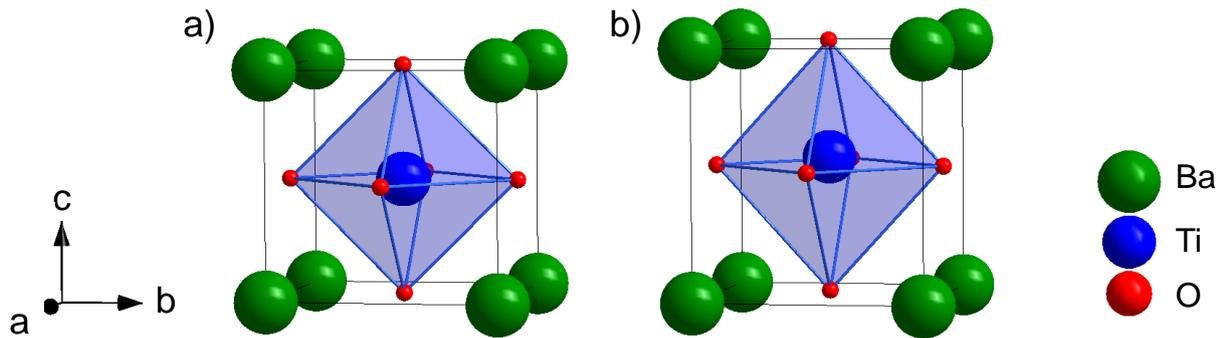


Abb. 2.7: Idealisierte Darstellungen der Perowskitstruktur am Beispiel des Bariumtitanates a) kubische Modifikation (paraelektrisch) und b) (übertrieben dargestellte) tetragonale Modifikation (ferroelektrisch).

Eine wichtige Gruppe von Ferroelektrika stellen Materialien mit Perowskitstruktur dar. Zu den bekanntesten Vertretern gehören BaTiO₃ (BTO) und Pb(Ti,Zr)O₃ (PZT). In der Abb. 2.7 sind die kubische und tetragonale (übertriebene Darstellung) Modifikation der Perowskitstruktur am Beispiel des Bariumtitanates gezeigt. Die spontane Polarisierung im BTO entsteht durch eine Verschiebung des Ti⁴⁺-Ions gegenüber den O²⁻-Ionen im Sauerstoffoktaeder. Die Polarisierung lässt sich durch ein elektrisches Feld entlang der polaren Achse (c-Achse im tetragonalen BTO) umschalten. Hier wird auch deutlich, wieso in den ferroelektrischen Materialien kein Inversionszentrum vorliegen darf, denn im kubischen BTO sind alle Achsen äquivalent, dies verhindert wiederum eine Ausbildung von Dipolmomenten entlang einer Achse, da die Ladungsschwerpunkte aufeinander fallen. So ist kubisches BTO, welches oberhalb einer kritischen Temperatur $T_C \approx 120 \text{ °C}$ (Curie-Temperatur) vorliegt, paraelektrisch. Die tetragonale Raumtemperatur-Modifikation hingegen ist ferroelektrisch^[26]. Wie bereits erwähnt lässt sich die Polarisierung in Ferroelektrika mittels eines elektrischen Feldes verändern. So wurden die in dieser Arbeit hergestellten Bilayerkomposite auf ihre ferroelektrischen Eigenschaften hin geprüft, indem die Abhängigkeit der Polarisierung von einem elektrischen Feld untersucht wurde. In der Abb. 2.8 ist der idealisierte Verlauf einer ferroelektrischen Hysterese gezeigt. Sie ist dem Verlauf nach vergleichbar mit einer magnetischen Hysterese. In ferroelektrischen Kristallen gibt es kleine Bereiche, in denen die elektrischen Dipole mit gleicher Orientierung vorliegen. Diese Bereiche nennt man ferroelektrische Domänen, analog zu Domänen in ferromagnetischen Materialien (Weissche Bezirke). Beim ersten Anlegen eines elektrischen Feldes durchläuft die Hysterese die Punkte A und B, dabei orientieren sich die elektrischen Dipole in einer Domäne entlang der Richtung des elektrischen Feldes. Die Polarisierung steigt solange an bis bei Punkt B alle Dipole im Material ausgerichtet sind und eine Sättigung erreicht wird. Durch Extrapolation zwischen den

Punkten B und C kann die Sättigungspolarisation P_S ermittelt werden. Bei weiterer Verringerung des elektrischen Feldes nimmt die Polarisation ab und erreicht bei $E = 0$ die Remanenzpolarisation $+P_R$, es bleibt eine Restpolarisation erhalten. Um diese Restpolarisation zu entfernen wird das Feld umgekehrt, die Depolarisierung wird bei $-E_C$ (Koerzitivfeld) erreicht. Die elektrischen Dipole sind bei $+E_C$ und bei $-E_C$ statistisch orientiert. Mit entgegengesetztem elektrischem Feld beginnen sich die elektrischen Dipole auch in die entgegengesetzte Richtung auszurichten, bis auch hier die Sättigungspolarisation erreicht ist. Wird das elektrische Feld wieder verringert so durchläuft die Polarisationshysterese den Punkt $-P_R$ ($E = 0$) und nach erneuter Umkehrung des elektrischen Feldes den Punkt $+E_C$ ($P = 0$), sodass die Dipole wieder statistisch orientiert sind.

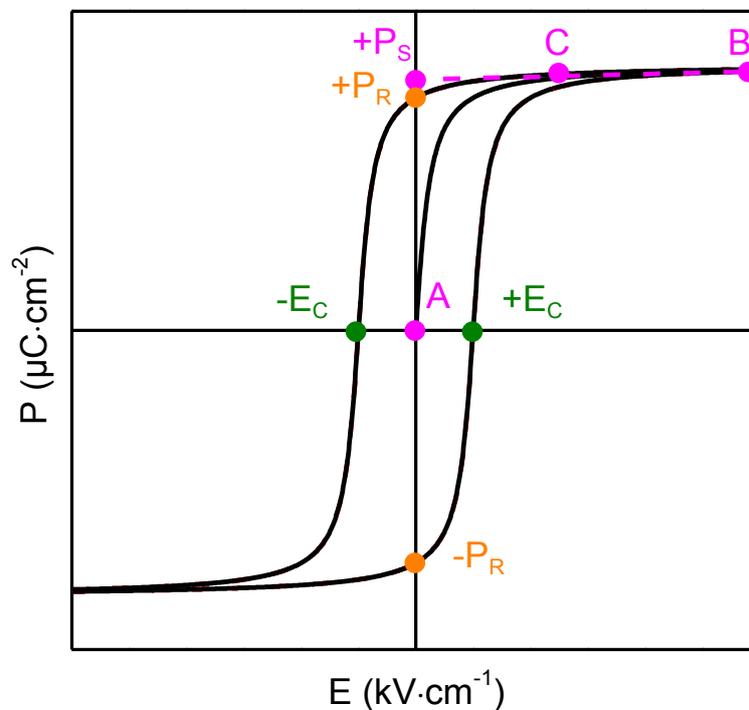


Abb. 2.8: Allgemeiner Verlauf einer idealen Polarisationshysterese. Durch Extrapolation der Punkte A und B erhält man die Sättigungspolarisation P_S , analog wird $-P_S$ bestimmt bei negativem Feld. Bei $E = 0$ verbleibt die Remanenzpolarisation $\pm P_R$. Die Polarisation wird Null beim Anlegen der Koerzitivfelder $\pm E_C$ [27].

Zur Bestimmung der ferroelektrischen Eigenschaften werden die Dünnschichten (speziell die Bilayerkomposite aus Kapitel 3.3.) mittels eines TF Analyzer 2000 der Firma aixACCT untersucht. Die Proben werden als einfache Plattenkondensatoren betrachtet, wobei die Platinschicht auf dem Substrat als untere Elektrode fungiert und mit Leitsilber kontaktiert wird. Die oberen Elektroden werden durch Aufdampfen von 40 nm Kupfer- und 20 nm Gold-Kontakten durch eine Netzmaske erhalten (Abb. 2.9a). Die mehr als 100 Einzelkontakte in Abb. 2.9b haben mit je $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ (0.0064 mm^2) eine definierte Größe, welche

geräteintern benötigt wird, um die Polarisation als Ladung pro Fläche [$\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$] zu definieren. Es wird angenommen, dass die Ausbildung des elektrischen Feldes homogen zwischen beiden Elektroden verläuft. Bei einer Frequenz f von 250 Hz betrug die Amplitude der angelegten Spannung ± 25 V und es wurde geräteintern mit der Schichtdicke der Filme auf das elektrische Feld E in $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ umgerechnet. Es wurde die Polarisation P der Filme und die Schaltströme I (Strom-Spannungs-Kurven) in Abhängigkeit des elektrischen Feldes untersucht. Die Bestimmung der Schaltströme ist eine weitere Kenngröße ferroelektrischer Materialien. Durch die Polarisation der elektrischen Dipole in eine Richtung werden Ladungsträger an den Grenzflächen zwischen Elektrode und Ferroelektrikum gebunden. Durch „Umschalten“ der Polarisation (entgegengesetztes elektrisches Feld) wird den Ladungsträgern ermöglicht abzufließen und zur entgegengesetzten Grenzfläche Elektrode/Ferroelektrikum zu wandern. Dieses Wandern der Ladungsträger führt zu einem Stromfluss, der wiederum in I-U-Kurven (Strom-Spannungs-Kurven) als Schaltstrom (im Folgenden als Schaltpeaks bezeichnet) zu beobachten ist. Der Schaltstrom I steigt dabei im Bereich von $+E_C$ an. Bei höheren elektrischen Feldern kann die Schaltstrombestimmung auch auf Leckströme hindeuten und somit Hinweise auf leitenden Eigenschaften der Dünnschichten liefern. Die Schaltströme sind reversibel (Umschalten der Dipole in den ferroelektrischen Domänen), während Leckströme irreversibel sind.

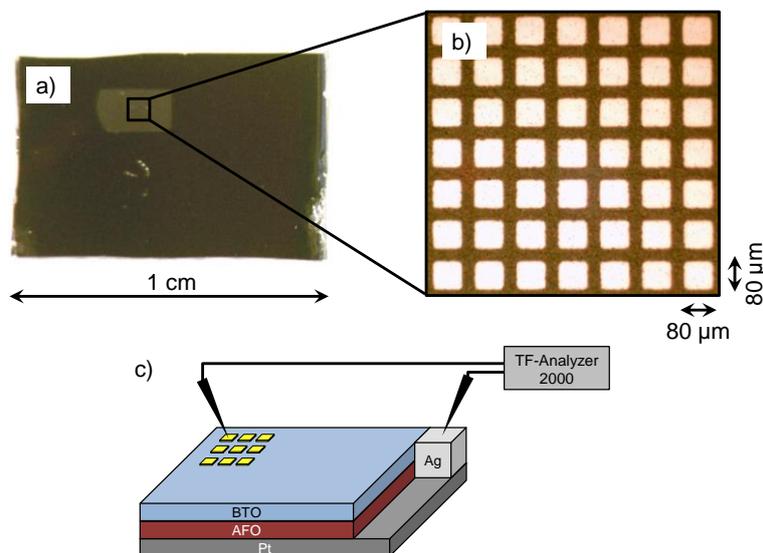


Abb. 2.9: a) Lichtmikroskopieaufnahme eines mit Cu/Au-Kontakten bedampften Teilstücks des CFO/BTO Bilayerkomposites. b) vergrößerter Teilbereich der Cu/Au-Kontakte. c) schematischer Aufbau zur Bestimmung der ferroelektrischen Eigenschaften. Die Platinschicht (dunkelgrau) ist dabei mit Leitsilber (hellgrau) kontaktiert, die BTO Schicht (hellblau) über der Ferritschicht (AFO, weinrot) wurde mit Cu/Au-Kontakten (gelb) versehen. Cu/Au-Kontakte und Leitsilber stehen jeweils mit einer Messspitze in Kontakt mit dem TF-Analyzer 2000.

3. Diskussion und Ergebnisse

3.1. Einleitende Betrachtung und Voruntersuchungen

3.1.1. Durchführung der Rotationsbeschichtung

Die Qualität der Filme aus der Rotationsbeschichtung („spin coating“) hängt von mehreren Faktoren ab, z.B. partikelfreie Lösungen, Oberflächenreinheit der Substrate, Adhäsionsvermögen der Lösung auf dem Substrat, Viskosität der Lösung, Beschleunigung und Rotationsgeschwindigkeit und -zeit während des Prozesses, sowie von der Temperaturbehandlung nach dem Beschichtungsvorgang. Da die Oberflächenreinheit der Substrate durch einen Reinigungsverfahren in Abschnitt 2.1. gewährleistet ist, wird im folgenden Abschnitt nur auf den Einfluss des Lösungsmittels eingegangen (die verwendete Beschleunigung, Rotationsgeschwindigkeit und Kalzinierungstemperatur wurde nicht verändert).

Es wurden verschieden Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische ausprobiert. Die Lösungsmittel wurden so ausgewählt, dass sie nicht mit den Ausgangsverbindungen aus Tab. 2.1 reagieren. In Abb. 3.1 sind Beispiele für mangelhafte Filme aufgrund ungeeigneter Lösungsmittel gezeigt. Die Filme 3.1a-c hafteten zwar auf der Oberfläche des Substrates sind jedoch so inhomogen, dass keine spiegelnden Oberflächen zur erkennen sind und auch die Färbung ist nicht einheitlich, was auf stark unterschiedliche Schichtdicken hinweist. Die Beispiele in 3.1d-f verdeutlichen die Problematik der Adhäsion, da es sich hier um Lösungen mit einem größeren Wasseranteil handelt, wird eine sehr geringe Haftung der Lösung auf dem platinbeschichteten Siliziumsubstrat beobachtet.

Als geeignetes Lösungsmittel stellte sich ein Gemisch aus Essigsäure und N,N-Dimethylformamid heraus. Dabei zeigte sich, dass beide Lösungsmittel in der Lage waren, die Ausgangsstoffe zu lösen ohne mit ihnen zu reagieren. Zusätzlich wies dieses Gemisch ein hervorragendes Adhäsionsverhalten, sowie eine hinreichend große Viskosität auf. Die so erhaltenen Filme weisen eine deutlich höhere Qualität der Oberfläche auf.

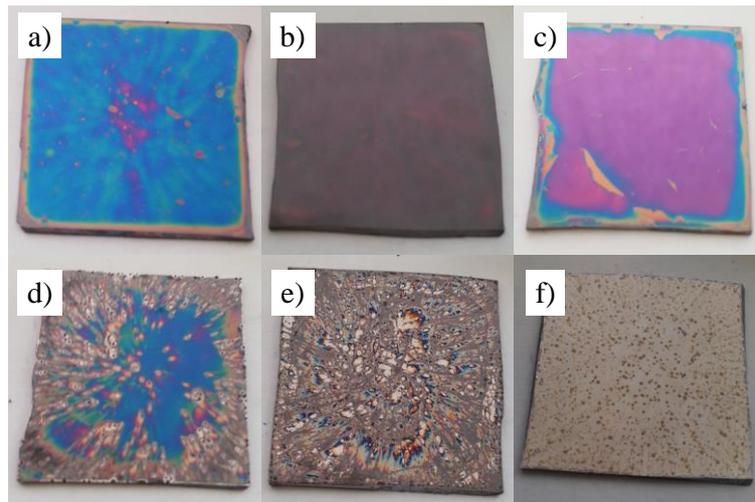


Abb. 3.1: Beispiele für unzureichend beschichtete Substrate bei Verwendung verschiedener ungeeigneter Lösungsmittel a) Wasser/Ethylenglycol b) Wasser/N,N-Dimethylformamid c) Essigsäure/Ethylenglycol d) Wasser/Essigsäure e) Wasser/Nonansäure f) wässrige Citrat-Komplex Lösung von Ba^{2+} - und Ti^{4+} -Ionen.

3.1.2. Thermische Analyse der Precursorlösungen

Jeweils 2 mL der Precursorlösungen ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und $\text{Ti}(i\text{-OPr})_4$ für BTO; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ für CFO; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ für NFO; gelöst in einer Mischung aus DMF/HOAc) wurden in einem Becherglas bei ca. 200 °C eingedampft und getrocknet. Die eingetrockneten Precursorlösungen für die Komponenten BaTiO_3 und AFe_2O_4 ($\text{A} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+}) wurden mittels simultaner Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse untersucht. Die graphische Darstellung des Reaktionsverlaufs beim Aufheizen unter synthetischer Luft von Raumtemperatur auf 1000 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min ist in Abb. 3.2 gegeben. Für die BaTiO_3 Precursorlösung (Abb. 3.2a) wird aufgrund von vorhandenem Wasser ein endothermer Gewichtsverlust von 6% im Temperaturbereich bis ca. 150 °C beobachtet. Der Großteil des Gewichtverlustes von 33% tritt zwischen 250 °C und 500 °C auf und ist auf die exotherme Zersetzung der organischen Komponenten (Acetatanionen, DMF, Essigsäure und Isopropylreste) zurückzuführen. Der abschließende Masseverlust wird durch die Zersetzung von BaCO_3 hervorgerufen. Dieser Vorgang ist endotherm, was durch das DTA-Signal deutlich wird. Es wird also eine Temperatur von mindestens 800 °C benötigt, um carbonatfreie BTO Filme zu erhalten. Röntgenographische Untersuchungen bestätigen die Bildung von phasenreinem BTO.

Die thermogravimetrische Untersuchung der CFO Precursorlösung (Abb. 3.2b) zeigt eine endotherme Gewichtsabnahme bis 150 °C, welche vermutlich durch Wasserabgabe hervorgerufen wird. Der nahezu komplette exotherme Masseverlust ist bereits bei 250 °C zu beobachten und beträgt lediglich nur 7%, was möglicherweise auf eine Teilweise Zersetzung des Lösungsmittelgemisches beim Trocknen zurückzuführen ist. Daraus lässt sich schließen, dass sich CFO bei schon wesentlich geringeren Temperaturen bildet, im Gegensatz zu den anderen Ferriten. Bei allen anderen Ferriten ist ebenfalls eine kleine endotherme Gewichtsabnahme bis 150 °C zu sehen, welche vermutlich durch Wasserabgabe hervorgerufen wird. Die NFO Precursorlösung zeigt nach dem geringen endothermen einen stark exothermen Gewichtsverlust (Zersetzung von Nitraten und organischen Verbindungen) bei 250 °C, welcher bei ca. 500 °C abgeschlossen ist. Die leichte Änderung im DTA-Signal bei 600 °C korreliert nicht mit einem signifikanten Masseverlust und könnte auf die Bildung der Spinellstruktur zurückzuführen sein, da wie im Röntgenpulverdiffraktogramm von NFO (Abb. 3.3c gezeigt), erst bei $T_S = 600$ °C eine kristalline Struktur vorliegt.

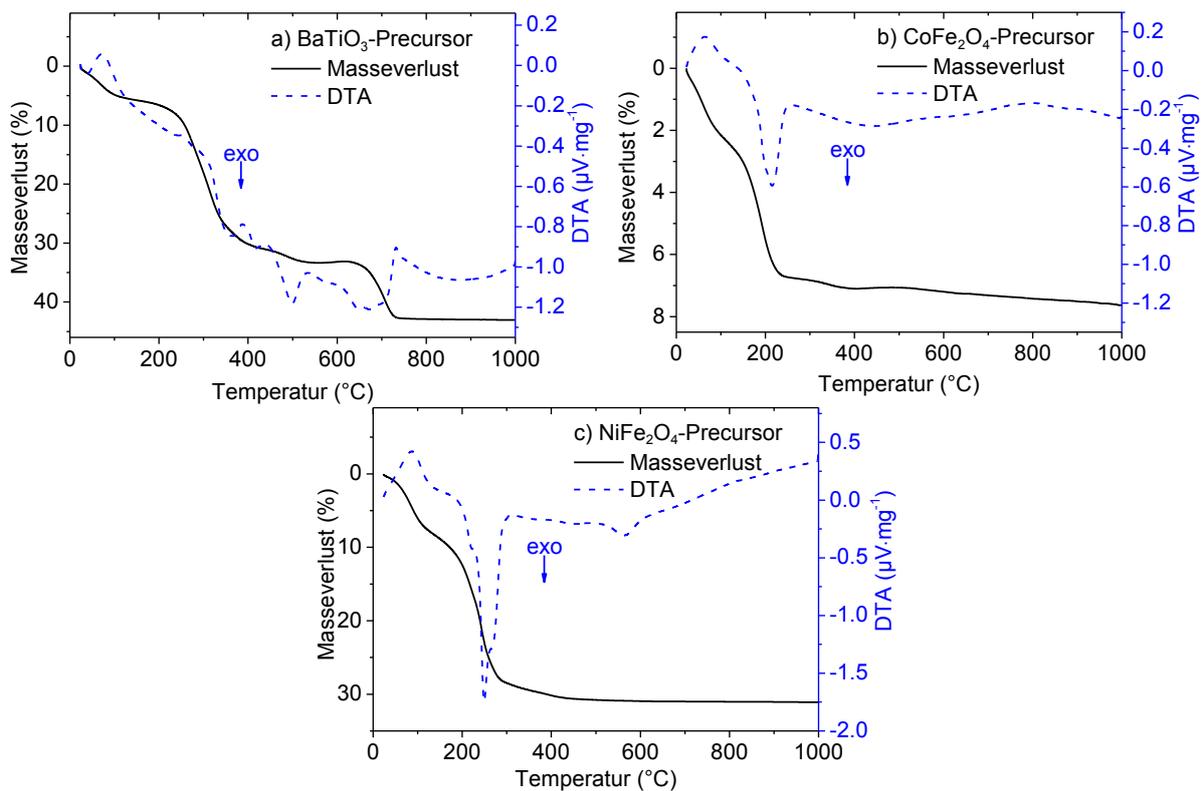


Abb. 3.2: TG und DTA Untersuchungen von getrockneten Precursorlösungen in synthetischer Luft a) BaTiO_3 , b) CoFe_2O_4 , c) NiFe_2O_4 .

3.2. Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf Bildung, Morphologie und Eigenschaften einfacher Ferritspinellfilme $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$)

Teile des nachfolgenden Abschnittes 3.2. wurden publiziert in:

N. Quandt, F. Syrowatka, R. Roth, S. G. Ebbinghaus, *Thin Solid Films* **2017**, 636, 573–584.

3.2.1. Phasenzusammensetzung und Rocking-Curve Messungen

In Abb. 3.3 sind die Röntgendiffraktogramme im UC-Modus von CFO und NFO mit variierender Reaktionstemperatur T_S gezeigt. Für CFO und NFO sind die Ferritreflexe bei 30, 35.5, 37, 43, und $57^\circ 2\theta$ (Millersche Indizes (220), (311), (222), (400), und (511)) erst ab $T_S > 600^\circ\text{C}$ zu sehen. Im Falle des NiFe_2O_4 überlagern sich die Reflexe aufgrund des kleineren Zellparameters z.T. mit den Substratreflexen, was in Abb. 3.3d deutlich wird. Während der (311)-Reflex bei CFO, MgFO und CuFO (für die detaillierten Grafiken siehe die oben genannte Publikation) mit steigender Reaktionstemperatur intensiver wird, ist der (311)-Reflex von NFO auch bei höheren Temperaturen, aufgrund der starken Überlappung des Reflexes mit Substratreflexen nicht identifizierbar. Bei dem (222)-Reflex von NFO ist jedoch eine deutliche Intensitätssteigerung bei höheren Temperaturen zu beobachten. So wird für die Ferrite mit steigender Reaktionstemperatur eine erhöhte Kristallinität gefunden. Die Zellparameter wurden über die Software EVA 2.0 der Fa. Bruker bestimmt. Dazu wurde der Zellparameter einer jeweiligen Referenz aus der Datenbank variiert, bis die Lage der Peakzentren mit der Reflexlage der Referenz übereinstimmte. Die Bestimmung der Zellparameter wurde sowohl für die verschiedenen Ferritfilme als auch für Ferritpulver durchgeführt (Die Herstellung der Ferritpulver erfolgte durch Eindampfen der jeweiligen Ferritlösungen und anschließender Kalzination bei 1000°C). So ergab sich für die Zellparameter der Ferrite $a_{\text{CFO}} = 8.374 \text{ \AA}$ (Pulver CFO 8.393 \AA) und $a_{\text{NFO}} = 8.319 \text{ \AA}$ (Pulver NFO 8.339 \AA), MgFO und CuFO zeigten insgesamt ein ähnliches Verhalten^[28] ($a_{\text{MgFO}} = 8.369 \text{ \AA}$ (Pulver MgFO 8.394 \AA) und $a_{\text{CuFO}} = 8.357 \text{ \AA}$ (Pulver CuFO 8.378 \AA). Alle Ferrite zeigen damit eine Verringerung des Zellparameters im Vergleich zu Bulk-Substanzen, was ein Indiz für eine durch das Substrat hervorgerufene Stauchung senkrecht zur Filmebene sein kann.

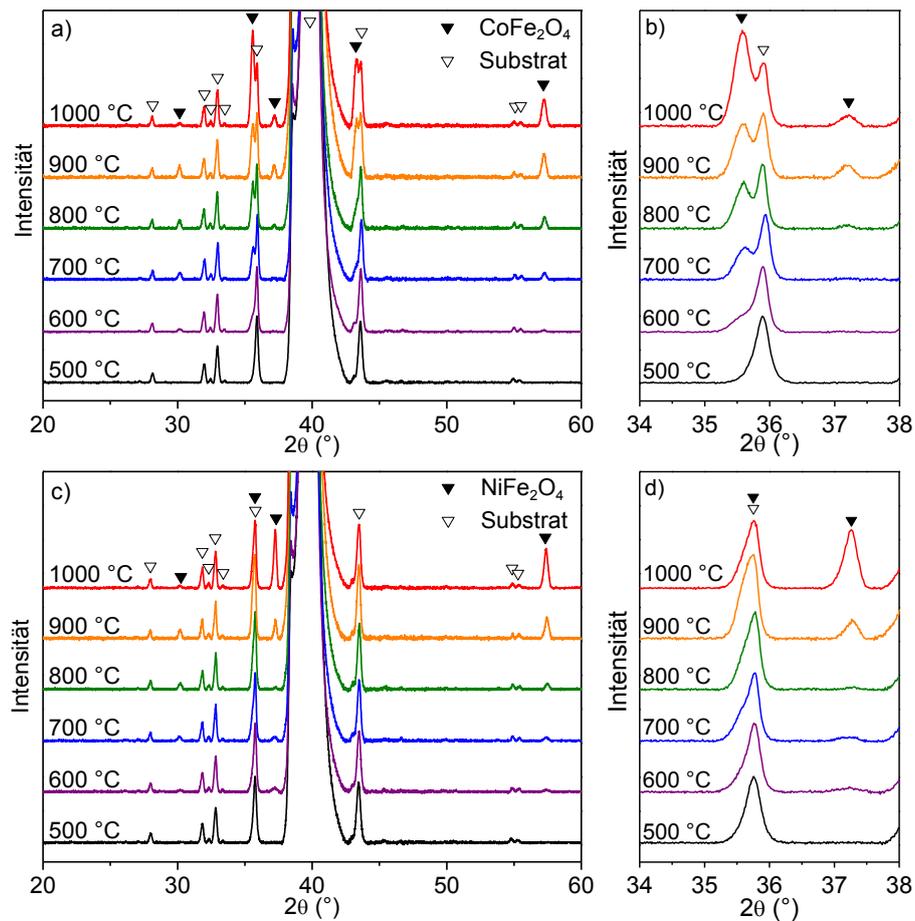


Abb. 3.3: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von CoFe_2O_4 und NiFe_2O_4 in Abhängigkeit von der Temperatur T_S des abschließenden Temperns für 1h an Luft. PDF-Referenzen 22-1086 (CoFe_2O_4) und 74-2081 (NiFe_2O_4). Die Zuordnung der Substratreflexe erfolgte durch Untersuchung einer unbeschichteten Pt-Si Probe.

Der Vergleich zwischen der locked-coupled und unlocked-coupled Messgeometrie ergab unterschiedliche relative Intensitäten der (111)- und (222)-Reflexe der Ferrite CFO und NFO (Abb. 3.4a und b), während die Intensität des (220)-Reflexes unverändert blieb. So stellte sich heraus, dass die Ferrite CFO und NFO für $T_S > 700$ °C eine Vorzugsorientierung besitzen. Analoge Ergebnisse wurden auch für MgFe_2O_4 gefunden, CuFe_2O_4 hingegen zeigt dieses Phänomen schon bei $T_S > 600$ °C.

Im Gegensatz zu CoFe_2O_4 und NiFe_2O_4 sind Dünnschichten von MgFe_2O_4 und CuFe_2O_4 bisher kaum untersucht worden. Die Ergebnisse der Röntgenbeugung zeigen zweifelsfrei, dass die Herstellung von phasenreinen Ferrit-Dünnschichten insbesondere MgFO und CuFO über die Rotationbeschichtung möglich ist. Des Weiteren zeigten die Ferritspinelle auf den Pt-Si Substraten eine Vorzugsorientierung entlang der (111)-Netzebenen.

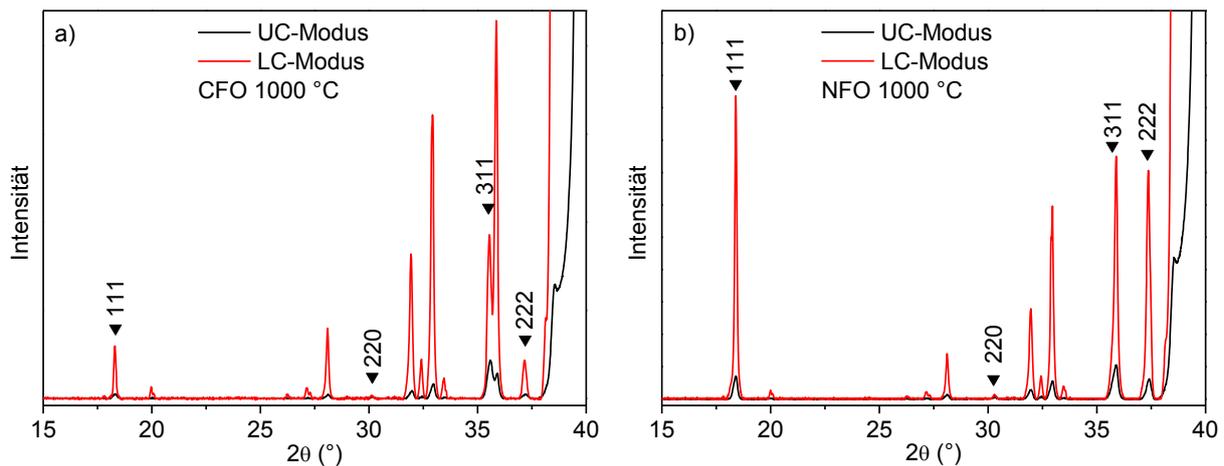


Abb. 3.4: Vergleich der mit unterschiedlichen Messgeometrien erhaltenen Diffraktogramme. Die mit gefüllten Dreiecken markierten Reflexe gehören zu den Ferriten, alle übrigen resultieren vom Substrat. Im locked-coupled Modus findet sich eine starke Zunahme der relativen Intensitäten der Substratreflexe und der (111)- bzw. (222)-Reflexe der Spinelle.

Um die Vorzugorientierung weiter zu untersuchen, wurden für ausgewählte Proben Rocking-Curve Messungen durchgeführt. Dabei wurden der Pt (111)-Reflex ($2\theta = 40^\circ$), und die (111)- und (222)-Reflexe ($2\theta \approx 18.4^\circ$ und 37.2°) der Ferrite näher untersucht und deren Reflexhalbwidths (FWHM) bestimmt. In Abb. 3.5 sind die Rocking-Curve Messungen der (111)-Reflexe der Ferrite gezeigt. Es ist eindeutig zu erkennen, dass für alle Proben ein ausgeprägter Peak mit dem Maximum bei $2\theta/2$ auftritt. Dieser Befund zeigt, dass für alle untersuchten Spinelle die (111)-Netzebene parallel zum platinbeschichteten Siliziumsubstrat liegt. Minimale Verschiebungen der Reflexlagen resultieren aus unvermeidbaren Fehlorientierungen während des Einbaus der Proben. Eine genauere Inspektion der Peaks zeigt Asymmetrien und das Auftreten eines zweiten scharfen Maximums. Ursachen für diese Effekte konnten bisher noch nicht gefunden werden. Dieses Ergebnis ist insofern erstaunlich, als das ursprünglich davon ausgegangen wurde, dass die über Rotationsbeschichtung erhaltenen Filme polykristallin vorliegen. Um die Ursache für das orientierte Wachstum der Spinelle zu untersuchen, wurden Rocking-Curve Messungen am Substrat vorgenommen. Es zeigte sich, dass bereits bei der unbehandelten Platinschicht ein orientiertes (111)-Wachstum auftritt. Weiterhin kommt es bei der Pt-Beschichtung der Si-Substrate bei den in der Ferritsynthese eingesetzten hohen Temperaturen zu einer (Re-) Kristallisation, wobei sich die Halbwertsbreite der Rocking-Curve Messung von rund 3.0° (Platin ungetempert) auf 1.6° (Platin nach $T_S = 1000^\circ\text{C}$) verringert. Die Übertragung der (111)-Orientierung auf die Spinelle erklärt sich über die ähnlichen Zellparameter $a_{\text{Pt}} = 3.912 \text{ \AA}^{[29]}$ und $a_{\text{Spinell}} \approx 8.32 \text{ \AA} - 8.40 \text{ \AA}$, unter der Berücksichtigung, dass bei den Spinellen der Zellparameter ungefähr

doppelt so groß wie der von Platin ist und der Tatsache, dass die Oxidionen in den Spinellen auch eine dichteste Kugelpackung annehmen und somit genau über den Pt-Atomen der Metallschicht liegen.

Die Bestimmung der Halbwertbreiten ergibt allerdings bereits für das Platin einen Wert von 1.60° (Abb. 3.5a), was einer relativ hohen Mosaizität entspricht. Hingegen zeigt der (002)-Reflex des Si (Abb. 3.5d) den erwarteten Wert von etwa 0.1° . Die leichten Verkippungen der Pt-Kristallite gegen das Silizium setzen sich in den Ferritfilmen fort, die Halbwertsbreiten im Bereich 1.82° (CFO1000) bis 2.01° (NFO1000) aufweisen. CFO1000 und NFO1000 haben somit noch eine etwas größere Mosaizität. Hervorzuheben ist dabei aber, dass die hier gefundenen Mosaizitäten ähnlich groß sind wie in anderen Arbeiten beschrieben. Vergleicht man die Halbwertsbreiten mit Dünnschichten welche durch DC-Sputtern auf einem amorphen SiO_2/Si Substrat hergestellt worden, sind nahezu gleiche Werte (FWHM 1.9°) für CFO zu beobachten^[9]. Auch die Halbwertsbreite von NFO1000 ist nicht untypisch, denn heteroepitaktische NFO Dünnschichten (PLD)^[31] auf $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ zeigen ebenfalls eine Halbwertsbreite von rund 2.00° . Die Spinelle MgFO und CuFO ^[28] zeigen Halbwertsbreiten in derselben Größenordnung. Die Orientierung der Platinschicht und der Ferritfilme (am Beispiel von CFO1000) wurde mittels Polfigurmessungen untersucht (Siehe Anhang A1 und A2). Für Platin (Pt (002) bei $2\theta = 20.2^\circ$, Mo-K Strahlung) wurde eine parallele Orientierung der (111)-Netzebene zur Filmoberfläche gefunden. Jedoch besitzt die Platinschicht keine „in plane“ Orientierung, da die Maxima des φ -Scans sich nur um den Faktor zwei unterscheiden. Die Polfigur von CFO1000 (CFO (440) bei $2\theta = 27.4^\circ$, Mo-K Strahlung) ergab für den φ -Scan eine annähernd gleichbleibende Intensität, sodass auch hier keine „in plane“ Orientierung beobachtet werden konnte, dennoch zeigt der χ -Scan bei 35.27° einen Peak, der uniaxiale Epitaxie der Ferritschicht beweist.

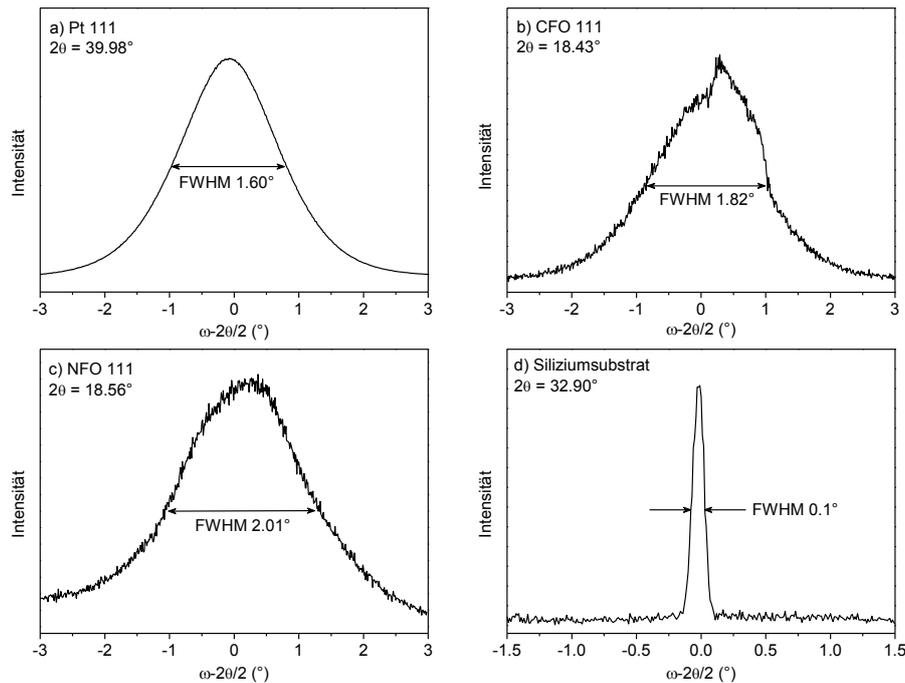


Abb. 3.5: Rocking-Curve Messungen und Bestimmung der Halbwertsbreiten an den (111)-Reflexen von a) Pt (Substrat nach Tempern bei 1000°C), b) CFO1000, c) NFO1000 und d) Siliziumsubstrat (002).

Es zeigte sich, dass Rocking-Curve Messungen für die Ferrite CFO und NFO bereits ab $T_S > 700^\circ\text{C}$ möglich sind. Analoge Ergebnisse wurden auch für MgFe_2O_4 gefunden, CuFe_2O_4 hingegen zeigt dieses Phänomen schon bei $T_S > 600^\circ\text{C}$. So ist davon auszugehen, dass sich die Vorzugsorientierung der Platinschicht auf die Ferritschichten bei diesen Temperaturen überträgt.

3.2.2. Infrarot- und Ramanspektroskopie der Ferritfilme

Die Infrarotspektroskopie eignet sich sowohl für Pulver als auch für Dünnschichten. Die in Abb. 3.6 dargestellten IR-Transmissionsspektren (2000 cm^{-1} bis 250 cm^{-1}) aller Ferrite weisen keine Banden von N–O-Schwingungen (1400 cm^{-1} bis 1350 cm^{-1} und 1000 cm^{-1}) auf. Des Weiteren werden keine C–C- oder C–O-Schwingungen (normalerweise zwischen 1600 cm^{-1} und 1400 cm^{-1}) gefunden. Dies zeigt die komplette Zersetzung der organischen Verbindungen und der eingesetzten Nitrate bereits bei vergleichsweise geringen Temperaturen.

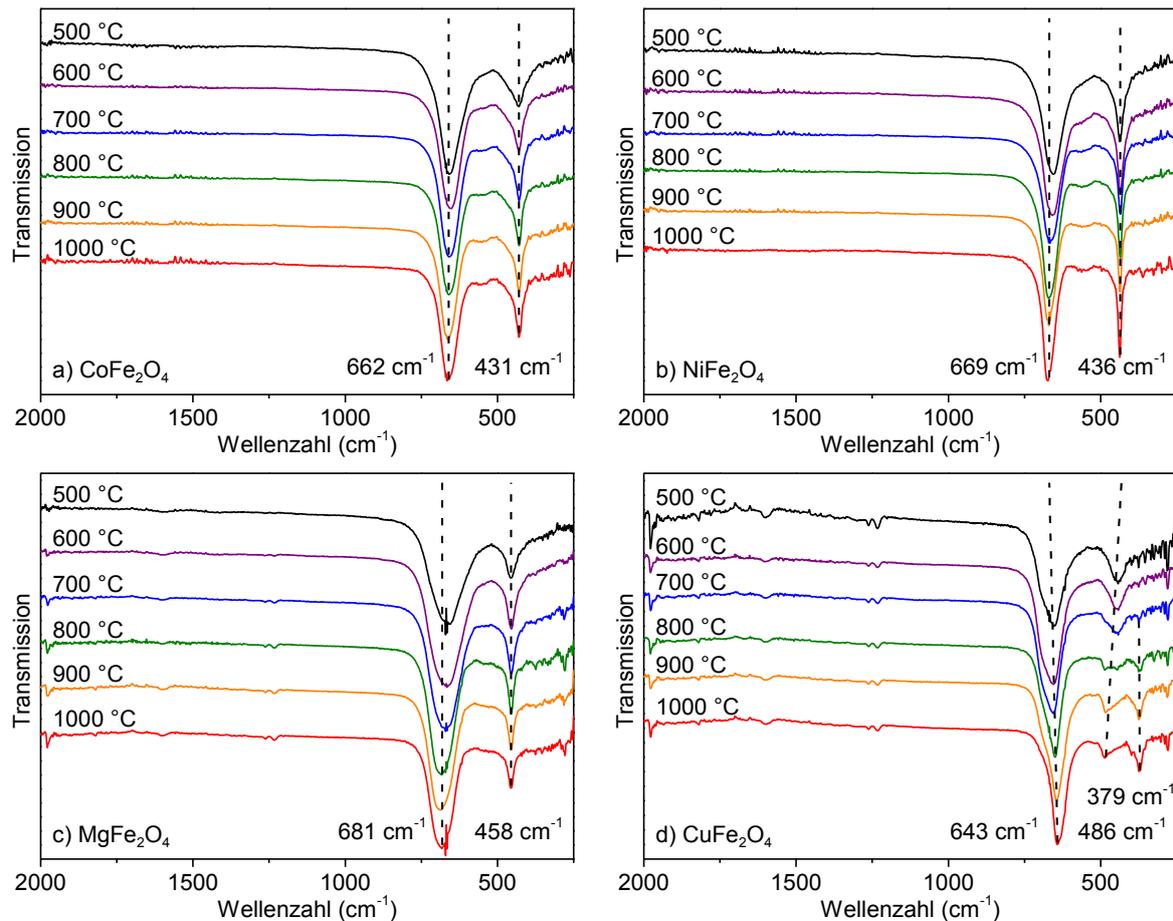


Abb. 3.6: IR-Transmissionsspektren von a) CoFe₂O₄, b) NiFe₂O₄, c) MgFe₂O₄, d) CuFe₂O₄ Dünnschichten, welche bei 500 °C bis 1000 °C kalziniert wurden.

Für CFO Filme werden in der Literatur vier Absorptionsbanden bei 670, 580, 440 und 405 cm⁻¹ beschrieben, welche den longitudinalen optischen (LO) und transversalen optischen (TO) Phononen zugeordnet werden. Für die CFO Filme sind aber nur zwei IR-Banden bei 662 cm⁻¹ und 431 cm⁻¹ zu beobachten. Bei der Verwendung der ATR-Einheit, wird mit einer abgeschwächten Totalreflexion gearbeitet, so dass die IR-Strahlung unter sehr kleinem Winkel auf die Filmoberfläche trifft. Transversalwellen schwingen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung, welche durch die Schichtdicke der Filme (≈ 150 nm) limitiert ist, womit die IR-Strahlung langwelliger als diese Schichtdicke ist. Die Longitudinalwellen, deren Schwingung in Ausbreitungsrichtung liegt, können hingegen in der Ferritschicht auftreten. Die nicht Beobachtbarkeit der Transversalwellen hingegen wird Berremaneffekt genannt^[32,33]. Die Abbildung Abb. 3.7 vergleicht die IR-Transmissionsspektren von CFO als Dünnschicht und Pulver (beide bei gleichen Temperaturen hergestellt), wobei sich unterschiedlich stark ausgeprägte Banden zeigen. Während die Dünnschicht nur die IR-Banden der LO

Schwingungen zeigt und die TO Schwingungen nur zu erahnen sind, erscheinen die LO Schwingungen bei pulverförmigem CFO als Schulter der deutlich intensiveren TO Banden.

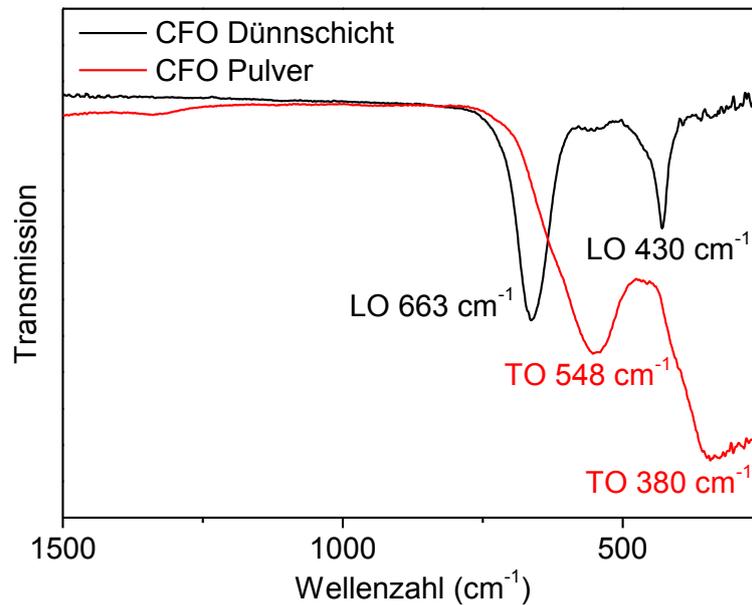


Abb. 3.7: IR-Transmissionsspektren von CoFe_2O_4 als Dünnschicht und als Pulver; unter gleichen Bedingungen hergestellt ($T_s = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$).

Die zwei IR-Banden, die M–O Schwingungen auf den Tetraeder- und Oktaederplätzen zugeordnet werden^[34,35], sind bei Dünnschichten für Spinelle typisch und belegen so die Bildung der CFO Film schon bei der niedrigsten Kalzinierungstemperatur $T_s = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, während in den korrespondierenden Röntgenpulverdiffraktogrammen noch keine Spinellreflexe gefunden werden konnten. Eine Veränderung der Spektren in Abhängigkeit von T_s ist für die Ferrite CFO, NFO und MgFO nicht zu beobachten. Für NFO und MgFO werden ebenfalls zwei IR-Banden gefunden, die bei $669 \text{ cm}^{-1} / 438 \text{ cm}^{-1}$ (NFO^[36]) und $681 \text{ cm}^{-1} / 458 \text{ cm}^{-1}$ (MgFO) liegen. Die IR-Spektren von CuFO zeigen für $T_s \leq 700 \text{ }^\circ\text{C}$ die zwei erwarteten Banden bei 643 cm^{-1} und 448 cm^{-1} , jedoch verändert sich das IR-Spektrum bei höheren Temperaturen und weist nun drei Banden auf, die bei 643 cm^{-1} , 486 cm^{-1} und bei 379 cm^{-1} liegen. Die Lage der zu höheren Wellenzahl verschobene Bande bei 660 cm^{-1} bleibt dabei mit zunehmender Kalzinierungstemperatur unverändert und gehört zu einer LO Schwingung. Die IR-Bande bei 379 cm^{-1} kann durch Vergleich mit einer pulverförmigen CuFO Probe (Abb. 3.8) einer TO Schwingung zugeordnet werden. Es ist möglich, dass aufgrund einer Oberflächenveränderung (Erhöhung der Oberflächenrauigkeit der CuFO Filme bei höheren T_s ; erkennbar durch eine Mattigkeit der Filme) auch TO Schwingungen detektiert

werden können. Die zusätzliche Bande bei 463 cm^{-1} ist vermutlich auf eine geringe Verunreinigung an Fe_2O_3 zurückzuführen^[37].

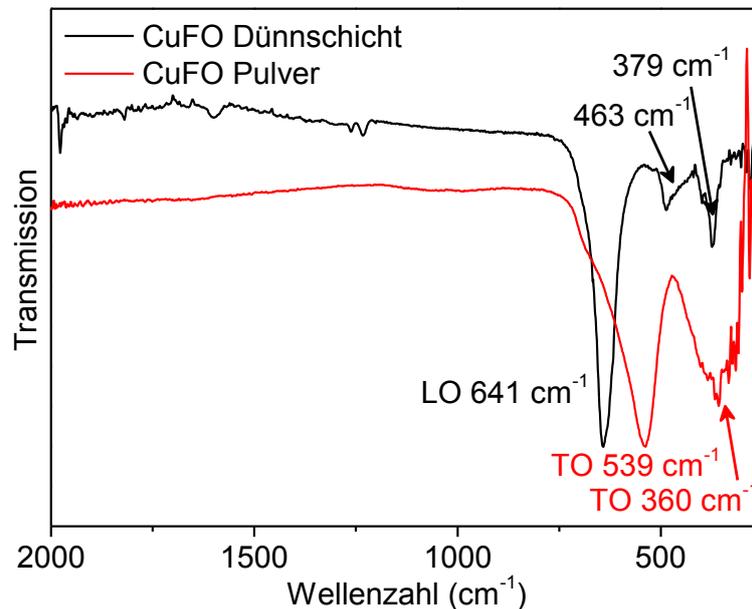


Abb. 3.8: IR-Transmissionsspektren von CuFe_2O_4 als Dünnschicht und als Pulver, unter gleichen Bedingungen hergestellt, ($T_S = 1000\text{ °C}$).

Die Ramanspektroskopie eignet sich hervorragend zur Charakterisierung der Ferrite, denn die kubische Spinellstruktur ($Fd\bar{3}m$, 227) erlaubt fünf aktive Ramanmoden, mit A_{1g} , E_g und $3\times T_{2g}$ Symmetrie^[38,39]. Die Raumtemperatur-Ramanspektren der Ferrite CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , MgFe_2O_4 und CuFe_2O_4 , nach Kalzination bei unterschiedlichen Temperaturen, sind in Abb. 3.9 gezeigt. Für die CoFe_2O_4 Filme (Abb. 3.9a) werden die fünf Ramanmoden zusammen mit einer zusätzlichen Bande bei 616 cm^{-1} gefunden. Dieser Peak, der einer Schwingung mit A_{1g} -Symmetrie zugeordnet ist, ist charakteristisch für inverse Spinelle und liefert so einen Beweis für die unterschiedliche Besetzung der Tetraederplätze mit M^{2+} und Fe^{3+} . Des Weiteren decken sich die gefundenen Ramanverschiebungen mit den in der Literatur angegebenen Werten ($A_{1g}(1)$: 695 cm^{-1} , $A_{1g}(2)$: 624 cm^{-1} , $T_{2g}(1)$: 577 cm^{-1} , $T_{2g}(2)$: 470 cm^{-1} , E_{2g} : 311 cm^{-1} und $T_{2g}(3)$: 190 cm^{-1})^[16]. Bei niedrigen Kalzinierungstemperaturen $T_S = 500\text{ °C}$ und 600 °C sind nicht alle Ramanbanden sichtbar, aber mit steigender T_S wird auch der Peak bei 695 cm^{-1} schmaler. Dies ist ein Indiz für eine dominierende Ionenart auf der A-Position (Tetraederplatz). Die NiFe_2O_4 Filme (Abb. 3.9b) hingegen zeigen schon bei $T_S = 500\text{ °C}$ das charakteristische Ramanspektrum der Spinelle. Auffällig für die NiFe_2O_4 Filme ist die stark ausgeprägte Schulter bei 671 cm^{-1} ($A_{1g}(2)$), dies ist eine überraschende Beobachtung, da NiFe_2O_4 (nahezu) vollständig inversen Charakter besitzt^[21]. Des Weiteren

sind bei den NiFe_2O_4 Filmen deutlich mehr Ramanpeaks (acht) zu sehen, als die fünf erwarteten Banden. Die Peaks bei 700 cm^{-1} ($A_{1g}(1)$, inklusive Schulter $A_{1g}(2)$), 332 cm^{-1} (E_g) und 211 cm^{-1} ($T_{2g}(3)$) sind wie bei den Ramanspektren der anderen Ferrite bei einer ähnlichen Ramanverschiebung und zeigen eine vergleichbare Peakform. Jedoch werden im Bereich der Schwingungen mit T_{2g} Symmetrie zwei Peaks ($583\text{ cm}^{-1}/567\text{ cm}^{-1}$ und $484\text{ cm}^{-1}/451\text{ cm}^{-1}$) beobachtet. Das Vorhandensein der zusätzlichen Peaks wird durch eine Kationenordnung von Ni^{2+} und Fe^{3+} auf den Oktaederplätzen hervorgerufen. Ivanov et al.^[40] wiesen darauf hin, dass die Ramanspektren für NiFe_2O_4 egal ob als Dünnschichten, Einkristalle oder Nanopulver praktisch identisch aussehen, unabhängig von der Herstellungsmethode. Wie für die CoFe_2O_4 Filme so ist auch bei NiFe_2O_4 keine Abhängigkeit der Ramanverschiebungen und der Peakintensitäten von der Kalzinierungstemperatur zu beobachten. Jedoch kann mittels Ramanspektroskopie zweifelsfrei die Bildung der Spinelle bereits für $T_S = 500\text{ °C}$ bestätigt werden. Für die MgFe_2O_4 Filme (Abb. 3.9c) hingegen wird bei steigender T_S eine Intensitätserhöhung sämtlicher Ramanverschiebungen insbesondere der mit $A_{1g}(1)$ -Symmetrie beobachtet. Das Vorhandensein der fünf erlaubten Ramanverschiebungen und der zusätzlichen Schulter (665 cm^{-1}) belegen auch hier die Existenz eines partiell inversen Spinells, denn Peaks bei 705 und 665 cm^{-1} resultieren aus den Mg^{2+} -O und Fe^{3+} -O Schwingungen der Tetraeder. Wie bei den übrigen Ferriten zeigen auch die Ramanspektren (Abb. 3.9d) der CuFe_2O_4 Filme die Bildung des partiell inversen Spinells ab $T_S = 500\text{ °C}$. Die Peaks mit $A_{1g}(1)$ -Symmetrie überlagern sich, jedoch steigt mit steigender T_S auch die Intensität des Peaks bei 698 cm^{-1} , dies lässt darauf schließen, dass eine Ionensorte (Cu^{2+} oder Fe^{3+}) bevorzugt die Tetraederlücken besetzt. Des Weiteren zeigt der CuFe_2O_4 Film ($T_S = 900\text{ °C}$) drei Banden bei 225 cm^{-1} , 245 cm^{-1} und 410 cm^{-1} , die auf Fe_2O_3 zurückzuführen ist^[41].

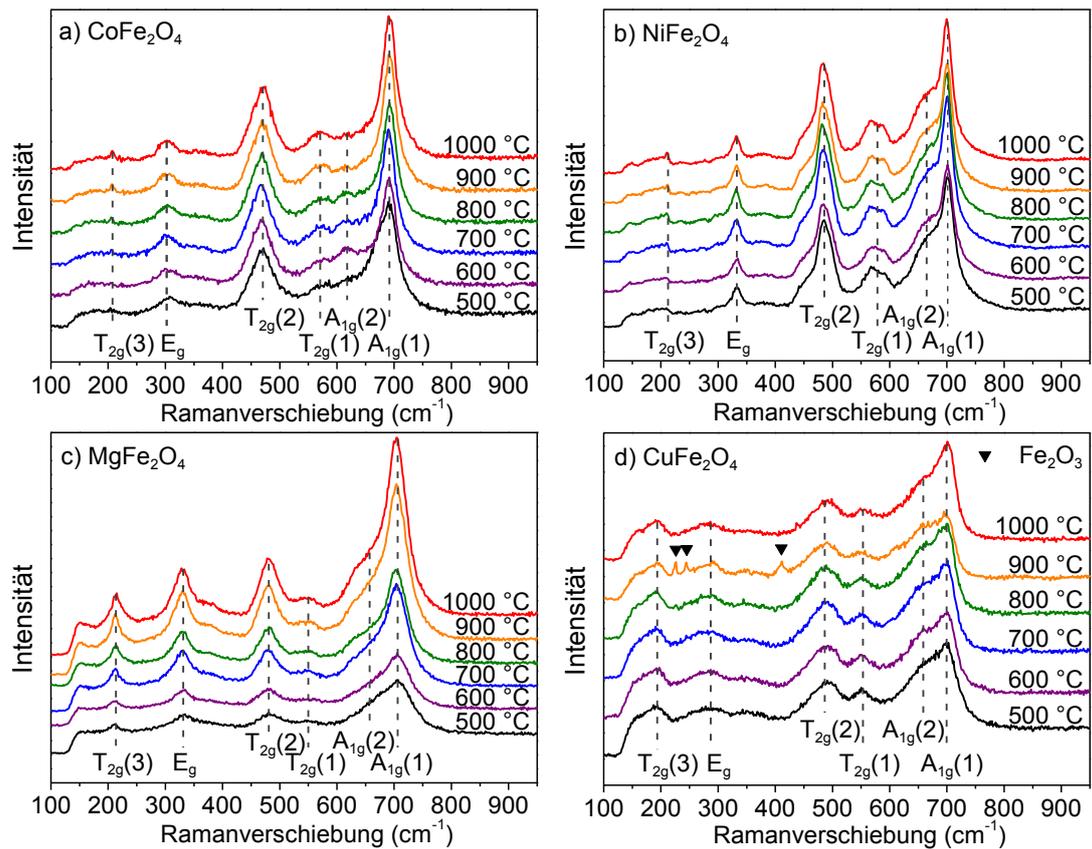


Abb. 3.9: Raumtemperatur Ramanspektren von a) CoFe_2O_4 , b) NiFe_2O_4 , c) MgFe_2O_4 , d) CuFe_2O_4 Dünnschichten, welche bei 500 °C bis 1000 °C kalziniert wurden.

IR- und Ramanspektroskopie belegen die Bildung der Ferrite bereits ab einer Kalzinierungstemperatur von $T_S = 500\text{ °C}$, welche mittels Röntgenpulverdiffraktion bei diesen geringen Temperaturen noch nicht detektierbar war. Daneben konnte die Ramanspektroskopie den (partiell) inversen Charakter aller Ferrite bestätigen und Hinweise auf die Abhängigkeit des Inversionsparameters von der Kalzinierungstemperatur, insbesondere bei MgFO geben.

3.2.3. REM-Untersuchungen und AFM Höhenlinienprofile

Zur Bestimmung der Filmdicke d und Beschreibung der Morphologie in Abhängigkeit von T_S , wurden alle Ferritfilme mittels REM untersucht. In der Abb. 3.10a-c sind ausgewählte REM-Aufnahmen für NiFe_2O_4 Filme gezeigt (die Aufnahmen der übrigen Ferrite sind der Publikation Quandt et al. 2017^[28] zu entnehmen). Die REM-Querschnittsaufnahmen für NiFe_2O_4 zeigen bei zunächst niedrigen Herstellungstemperaturen kleine sphärische Partikel, die mit steigender T_S zu wachsen beginnen. Ab einer Temperatur von $T_S > 900\text{ °C}$ setzt ein säulenartiges Wachstum ein und die Partikellänge (Ausrichtung parallel zur Flächennormale)

entspricht der Schichtdicke des NiFe_2O_4 Films. In Kapitel 3.2.4. wird ein Zusammenhang zwischen den magnetischen Eigenschaften der Ferrite und der Wachstumsrichtung der Partikel hergestellt. Die Schichtdicke ($T_S = 500\text{ °C}$ bis 1000 °C) beträgt 160 nm bis 170 nm , was im Rahmen der Ablesegenauigkeit einer nahezu unveränderten Schichtdicke über den gesamten Temperaturbereich entspricht. Mit höheren Temperaturen wachsen die Partikel weiter, jedoch nicht mehr parallel zur Flächennormale, sondern parallel zur Filmebene. Die CoFe_2O_4 Filme zeigen ein ähnliches Partikelwachstumsverhalten wie die von NiFe_2O_4 . Das säulenartige Wachstum ist hier ab einer Temperatur von $T_S > 800\text{ °C}$ zu beobachten. Auch hier wird die Oberfläche mit steigender Temperatur rauer und die Partikel wachsen bei $T_S = 1000\text{ °C}$ dann weiter parallel zur Filmebene. Ein ganz anderes Verhalten ist für die MgFe_2O_4 Filme zu beobachten. Zwar wachsen die Partikel ebenfalls mit steigender Temperatur T_S , aber es tritt kein säulenartiges Wachstum auf. Die Partikel wachsen im Gegensatz zu allen anderen Ferriten parallel zur Filmebene, dies führt dazu, dass bei höheren Temperaturen T_S einzelne Partikel in der Filmebene eine Länge von rund 250 nm besitzen und somit deutlich größer sind als senkrecht zur Filmebene ($\approx 165\text{ nm}$). Im Vergleich zu den anderen Ferriten scheinen die Oberflächen auch bei niedrigen T_S schon rauer (siehe nächsten Abschnitt AFM Höhenlinienprofile). Bei den CuFe_2O_4 Filmen tritt das säulenartige Wachstum bereits bei $T_S = 700\text{ °C}$ auf. Das Wachstum der Partikel ist bei den CuFe_2O_4 Filmen ab $T_S \geq 800\text{ °C}$ so stark fortgeschritten, dass einzelne Partikel eine Höhe (senkrecht zur Filmebene) und Länge (parallel zur Filmebene) von rund 200 nm besitzen während die Schichtdicke nur rund 150 nm aufweist. Für CuFe_2O_4 kommt es oberhalb von $T_S = 1000\text{ °C}$ zur Bildung von Fremdphasen unter Zerstörung der Schichtstruktur.

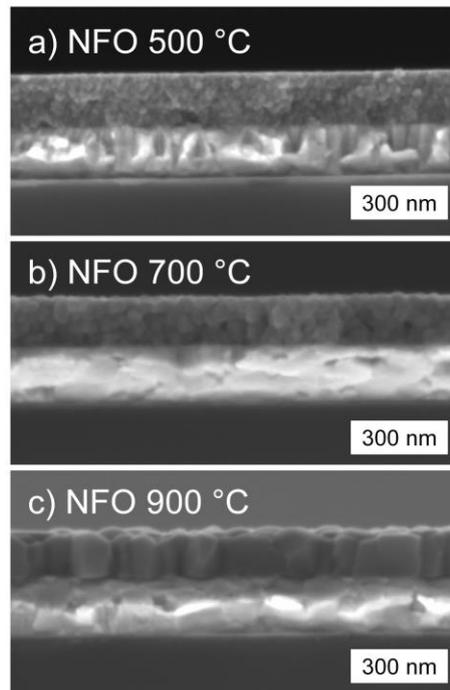


Abb. 3.10: REM-Querschnittsaufnahmen a)- c) für NiFe₂O₄ nach Temperung bei verschiedenen Temperaturen T_S.

Die Oberflächenqualität spielt bei der Charakterisierung von Dünnschichten eine entscheidende Rolle. Die Oberflächenrauigkeit R_{rms} (*root mean square roughness*) ist ein Maß für die Qualität der Oberflächenbeschaffenheit. Die AFM-Bilder (Abb. 3.11a-d) wurden im „tapping mode“ in einem Bereich von 3 μm x 3 μm für die Ferrite nach Kalzination bei T_S = 700 °C aufgenommen. Zusätzlich wurde ein Höhenprofil über 3 μm für die Proben angefertigt. Abb. 3.11a zeigt die Oberflächenrauigkeit von CoFe₂O₄, das mit $R_{\text{rms}} = 2.62$ nm den geringsten Wert und somit die glatteste Oberfläche der vier Ferrite aufweist. Die Gleichmäßigkeit der Oberfläche wird auch durch das Höhenlinienprofil verdeutlicht. Die Amplitude beträgt hier lediglich ± 5 nm. Die Korngrößen weisen eine gleichmäßige Verteilung, mit einem durchschnittlichen Durchmesser unter 100 nm, auf. Der NiFe₂O₄ Film hat mit 5.70 nm einen größeren R_{rms} -Wert und weist somit eine deutlich rauere Oberfläche als CoFe₂O₄ auf. Auch der mittlere Partikeldurchmesser ist mit 110 nm etwas größer und die Korngrößenverteilung zeigt eine größere Spannweite (80 nm bis 140 nm), was sich auf die Oberflächenrauigkeit auswirkt. Die Amplitude des Höhenprofils zeigt für den ausgewählten Bereich mit ± 6 nm einen ähnlichen Wert wie bei CFO. Im Gegensatz dazu beträgt die Oberflächenrauigkeit von MgFe₂O₄ 8.32 nm und ist damit mehr als dreimal so groß wie die von CFO. Begleitet wird die hohe Rauigkeit durch eine breite Verteilung der Korngrößen, die von 90 nm bis 200 nm reichen. Die deutlich größere Oberflächenrauigkeit zeigt sich auch in der AFM Amplitude des Höhenlinienprofils in Abb. 3.11c mit ± 20 nm. Der CuFe₂O₄ Film

zeigt wieder eine homogenere Korngrößenverteilung (90 nm bis 110 nm) die dem CoFe_2O_4 ähnelt, jedoch ist der R_{rms} -Wert mit 5.86 nm mehr als doppelt so groß. Dies spiegelt ein anderes Wachstumsverhalten wieder.

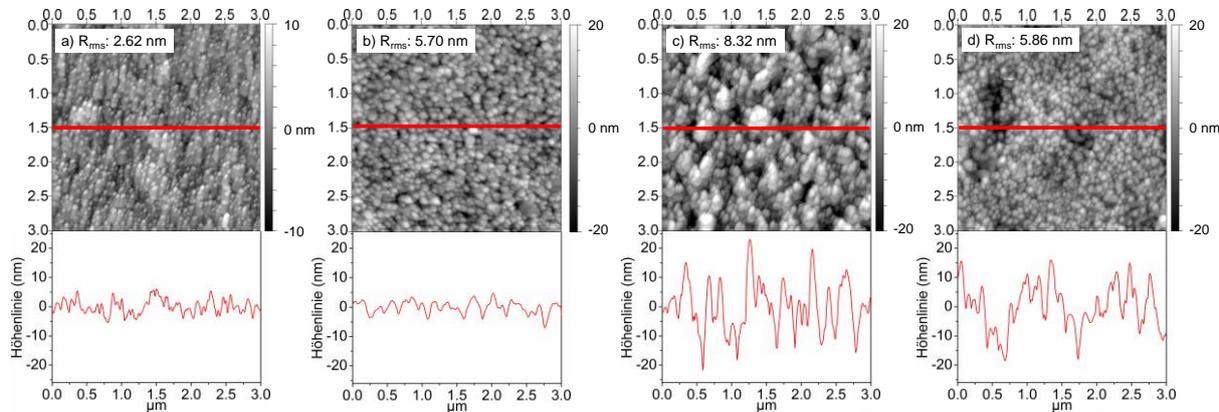


Abb. 3.11: AFM-Aufnahmen eines $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ großen Bereiches und Höhenprofile der Oberflächen von a) CoFe_2O_4 , b) NiFe_2O_4 , c) MgFe_2O_4 und d) CuFe_2O_4 für $T_S = 700 \text{ }^\circ\text{C}$. Die roten Linien zeigen die Richtung des Höhenprofils der Oberfläche.

Die REM- und AFM-Untersuchungen belegen, dass die Rotationsbeschichtung eine schnelle Herstellung von Dünnschichten ermöglicht, deren Oberflächenrauigkeiten im Nanometerbereich liegen. Die R_{rms} -Werte der eigenen Ferritfilme lassen sich durchaus mit den R_{rms} -Werten anderer durch PLD hergestellten Ferritfilme von Lee et al.^[42] vergleichen, dort werden R_{rms} -Werte im Bereich 3 – 5 nm angegeben. Auch Filme, die mittels CSD^[43] (Chemische Abscheidung aus der Lösung) erhalten wurde, weisen Oberflächenrauigkeiten von über 5 nm auf. Die geringen Oberflächenrauigkeiten und homogenen Schichtdicken erkennt man schon rein visuell daran, dass alle Filme das Licht spiegelnd reflektieren und einheitlich gefärbt sind, wobei die Färbung vorrangig durch Interferenz entsteht. Erst bei Temperaturen $T_S \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ verschwindet die Spiegelung und die Oberflächen scheinen aufgrund diffuser Reflektion matt.

3.2.4. Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Kalzinierungstemperatur

Die magnetischen Eigenschaften der Ferrite, welche bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen T_S hergestellt wurden, wurden in Abhängigkeit von der Stärke des angelegten Magnetfeldes ($\pm 90 \text{ kOe}$) und auch in Abhängigkeit der Orientierung der Flächennormale zum Magnetfeld untersucht. Alle nachfolgend gezeigten Messungen wurden

bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Abb. 3.12a und b zeigen die volumenbezogene Magnetisierung M in $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei einem Magnetfeld H von -25 kOe und $+25$ kOe. Die Abb. 3.12c-e zeigen die extrahierten Werte für die Sättigungsmagnetisierung $M_{S\perp}$ und $M_{S\parallel}$, die Remanenzmagnetisierung $M_{R\perp}$ und $M_{R\parallel}$, sowie die Koerzitivfeldstärke $H_{C\perp}$ und $H_{C\parallel}$ bei allen Kalzinierungstemperaturen. Das Symbol \perp bedeutet, dass das äußere Magnetfeld „out of plane“, also senkrecht zur Filmoberfläche (bzw. parallel zur Flächennormalen) orientiert ist, während \parallel bedeutet dass H „in plane“, also parallel zur Filmoberfläche (senkrecht zur Flächennormalen) ausgerichtet ist. Die Hystereseschleifen für CoFe_2O_4 zeigen sowohl für die niedrigste Temperatur $T_S = 500$ °C als auch für die höchste Temperatur ($T_S = 1000$ °C) unterschiedliche Verläufe für H_{\perp} und H_{\parallel} . Dies ist ein erstes Indiz für eine magnetische Anisotropie. Für H_{\perp} läuft die Hysterese bereits bei $H_{\perp} = 20$ kOe in eine Sättigung, während bei H_{\parallel} diese erst bei 40 kOe erreicht wird.

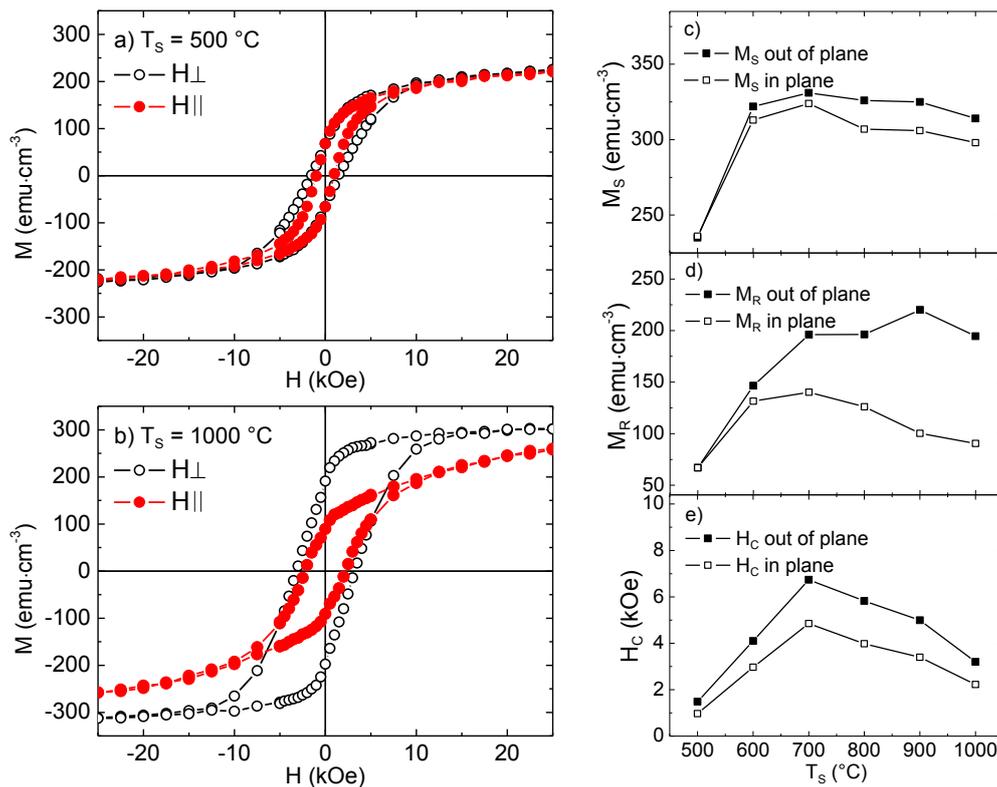


Abb. 3.12: Magnetische Hystereseschleifen ausgewählter CoFe_2O_4 Filme für a) $T_S = 500$ °C und b) $T_S = 1000$ °C bei senkrecht („out of plane“) und parallel („in plane“) angelegtem Magnetfeld. Die Abhängigkeit von c) M_S , d) M_R und e) H_C von der Reaktionstemperatur T_S bei senkrecht und parallel angelegtem Magnetfeld.

Die Sättigungsmagnetisierung M_S der CFO Filme steigt für $T_S = 500$ °C bis 600 °C sprunghaft an und nimmt für Temperaturen über 700 °C leicht ab. Diese

Temperaturabhängigkeit ist für beide Orientierungen der Proben im Magnetfeld ähnlich, jedoch sind die absoluten Werte für $M_{S\perp}$ mit $330 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ etwas größer als $M_{S\parallel}$ mit $320 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ („in plane“ Orientierung). Laut Sathaye et al. weisen rotationsbeschichtete CFO Filme auf Quarz ($T_S = 750 \text{ }^\circ\text{C}$), eine ähnlich hohe Sättigungsmagnetisierung von rund $320 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ auf^[44]. Die Koerzitivfeldstärke beträgt allerdings mit 2.8 kOe nur halb so viel, wie bei dem in dieser Arbeit untersuchten CFO Film ($T_S = 700 \text{ }^\circ\text{C}$). Um vergleichbare Proben zu erhalten, wurde ein Teil der CFO Precursorlösungen eingetrocknet und dem gleichen Temperaturprogramm unterzogen wie der CFO1000 Probe. Die magnetische Untersuchung des daraus resultierenden CFO1000 Pulvers ist in Abb. 3.13 gezeigt. Die Sättigungsmagnetisierung von $80 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ist größer als die gewichtsspezifische Magnetisierung von CFO Dünnschichten mit rund $60 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ (Umrechnung erfolgte mit der kristallographischen Dichte). Die Koerzitivfeldstärke der polykristallinen Probe beträgt nur rund 200 Oe und ist damit um mehr als eine 10er-Potenz kleiner als die der CFO Filme. Eine Richtungsabhängigkeit der Magnetisierung kann bei pulverförmigen Proben aufgrund der zufälligen Orientierungen der Kristallite natürlich nicht untersucht werden.

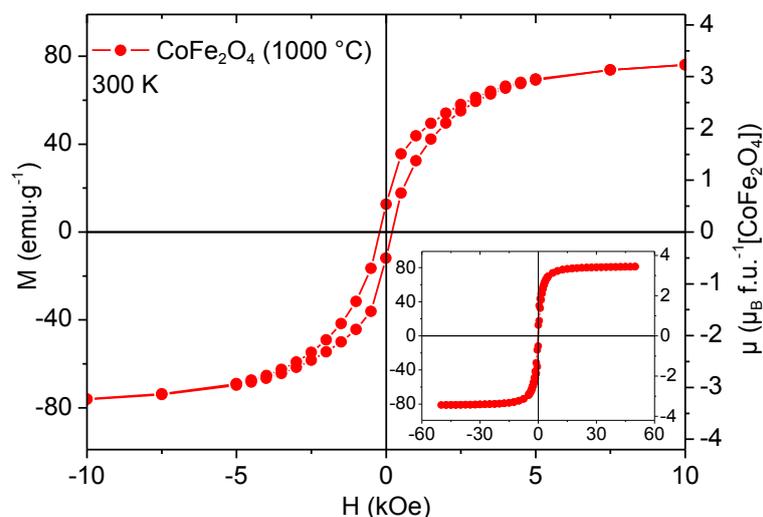


Abb. 3.13: Magnetische Hysterese von CFO1000 Pulver.

Betrachtet man die Remanenzmagnetisierungen der CFO Filme, so zeigen sich bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ identische Werte für $M_{R\perp}$ und $M_{R\parallel}$. Dieses Verhalten ändert sich mit steigender T_S . So findet man für $M_{R\perp}$ steigende Werte (bis $700 \text{ }^\circ\text{C}$) während für die „in plane“ Orientierung die Remanenzmagnetisierung ab $700 \text{ }^\circ\text{C}$ langsam abnimmt. Bei einer Temperatur von $T_S = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ hat $M_{R\perp}$ mit $220 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ ein Maximum und ist doppelt so groß wie $M_{R\parallel}$ ($\approx 100 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$). Der Unterschied zwischen beiden Remanenzmagnetisierungen zeigt eindeutig das Vorhandensein der magnetischen Anisotropie, also einer Richtungsabhängigkeit

der Magnetisierung. Dieses Ergebnis wird auch durch die unterschiedlichen Koerzitivfeldstärken unterstützt, denn die Koerzitivfeldstärken $H_{C\perp}$ sind allesamt größer als die für $H_{C\parallel}$ (Abb. 3.12e, $H_{C\perp}(700) = 6.7 \text{ kOe}$ und $H_{C\parallel}(700) = 4.8 \text{ kOe}$). Die Koerzitivfeldstärke nimmt bis $T_S = 700 \text{ °C}$ zu und verringert sich anschließend mit weiter steigender T_S . Des Weiteren sind die gefundenen Koerzitivfeldstärken größer als die bisher in der Literatur angegebene Werte für durch Rotationsbeschichtung hergestellte CFO Filme^[44]. Die magnetisch weiche Achse („easy axis“), ist die Achse, bei der die Sättigungsmagnetisierung bereits bei geringerer Feldstärke erreicht ist. Bei den in dieser Arbeit untersuchten CFO Filmen liegt die magnetisch weiche Achse senkrecht zur Filmebene („out of plane“), da wie bereits erwähnt die Sättigungsmagnetisierung bei $H_{\perp} \approx 20 \text{ kOe}$ erreicht wird, während für H_{\parallel} das Sättigungsfeld etwa 40 kOe beträgt. Die magnetische Anisotropie lässt sich mit dem säulenartigen Partikelwachstum (siehe die REM-Untersuchungen im Kapitel 3.2.3.) in Zusammenhang bringen. Die Partikelmorphologie hat demnach einen direkten Einfluss auf die Orientierung der magnetisch weichen Achse. Wie die XRD Messungen zeigen, weisen die CFO Filme eine Vorzugsorientierung in (111)-Richtung auf. Die magnetisch weiche Achse liegt also senkrecht zur (111)-Richtung, während für Bulk-CFO die magnetisch weiche Achse entlang der (100)-Richtung liegt^[45]. Es kommt in den hier untersuchten Dünnschichten also zu einer Reorientierung der magnetisch weichen Achse. Dieser Befund steht im interessanten Widerspruch zu Ergebnissen von Shirsath et al.^[30]. Die Autoren untersuchten dünne CFO Schichten, die mittels Sputtern auf amorphen SiO_2/Si Substraten bei 800 °C hergestellt wurden. Diese CFO Filme besitzen ebenfalls eine starke (111)-Orientierung, jedoch liegt hier die magnetisch weiche Achse in der Filmebene also „in plane“. Die Partikelmorphologie wird als sphärisch beschrieben und die Filme weisen eine Schichtdicke von nur 40 nm auf. Möglicherweise spielt also die Schichtdicke bei der Ausrichtung der magnetisch weichen Achse eine zusätzliche Rolle. Eine Untersuchung von Lisfi et al.^[46] beschäftigt sich mit der Reorientierung der magnetisch weichen Achse von CFO in Abhängigkeit der Schichtdicke. Ab einer Schichtdicke von rund 240 nm gibt es keinen Unterschied im Hystereseverlauf für senkrecht und parallel appliziertes Magnetfeld. Auch in der Veröffentlichung von Lisfi wird eine „in plane“ orientierte magnetisch weiche Achse gefunden, wenn die Schichtdicke $d \leq 100 \text{ nm}$ beträgt (mittels PLD auf MgO), sodass für die eigenen durch Rotationbeschichtung hergestellten CFO Filme nur die Partikelmorphologie zur Ausrichtung der magnetisch weichen Achse ausschlaggebend ist.

Die in Abb. 3.14a und b gezeigten volumenbezogenen Magnetisierungen für die NiFe_2O_4 Filme weisen einen vom CFO abweichenden Verlauf der Hysterese auf. Für H_{\parallel} wird die

Sättigungsmagnetisierung schon bei 15 kOe erreicht, während bei H_{\perp} erst bei 25 kOe eine Sättigung zu beobachten ist. Auch die Koerzitivfeldstärken sind wesentlich geringer als die der CFO Filme. Die Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von T_S ist in Abb. 3.14c dargestellt. Bei niedrigen Kalzinierungstemperaturen ($T_S = 500\text{ °C} - 600\text{ °C}$) beträgt $M_{S\perp} =$ nur $120\text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ während $M_{S\parallel}$ bereits mehr als $150\text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ aufweist. Die Sättigungsmagnetisierung $M_{S\parallel}$ steigt mit zunehmender Kalzinierungstemperatur nahezu linear an. $M_{S\perp}$ zeigt bei $T_S = 700\text{ °C}$ einen starken Anstieg, sogar leicht über dem Niveau von $M_{S\parallel}$, auf $165\text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$, anschließend wird ebenfalls ein linearer Anstieg beobachtet, wobei die Sättigungsmagnetisierung oberhalb $T_S = 700\text{ °C}$ keine Abhängigkeit von der Orientierung der Probe im Magnetfeld zeigt. Die Sättigungsmagnetisierung ist aufgrund der d^8 -Elektronenkonfiguration ($S = 1$) und der inversen Spinellstruktur von NFO niedriger als bei CFO. Es findet sich ein ähnliches Verhalten wie für M_S , denn die $M_{R\parallel}$ -Werte sind bei $T_S = 500\text{ °C} - 700\text{ °C}$ leicht größer als die für $M_{R\perp}$. Mit steigender Kalzinierungstemperatur ($T_S \geq 800\text{ °C}$) und somit auch mit zunehmendem Partikelwachstum senkrecht zur Filmebene steigt auch die Remanenzmagnetisierung $M_{R\perp}$. Zusätzlich wird auch ein Anstieg der Koerzitivfeldstärke $H_{C\perp}$ beobachtet, die bei $T_S = 800\text{ °C}$ ein Maximum von 0.85 kOe hat. Die Koerzitivfeldstärke $H_{C\parallel}$ zeigt allerdings keine Temperaturabhängigkeit und beträgt nahezu konstant 0.20 kOe. Die Arbeiten von Seifika et al.^[47], in der NFO Filme durch Rotationsbeschichtung (auf Pt/TiO_x/SiO₂/Si bei 750 °C) hergestellt wurden, zeigen Koerzitivfeldstärken mit $H_{C\perp} \approx 0.70\text{ kOe}$ und $H_{C\parallel} = 0.20\text{ kOe}$. Diese Werte ähneln den in dieser Arbeit gefundenen Koerzitivfeldstärken der NFO Filme sehr. Jedoch wird weder eine Abhängigkeit von der Temperatur untersucht noch zeigen die Partikel in den TEM-Aufnahmen ein säulenartiges Wachstum. Der in unseren Untersuchungen gefundene Anstieg für $H_{C\perp}$ mit steigender Kalzinierungstemperatur T_S kann mit der Partikelmorphologie (säulenartiges Wachstum wie bei CFO) begründet werden, denn eine Umorientierung entlang der Partikellängsachse benötigt ein stärkeres Feld. Anders als bei den CFO Filmen muss die Umorientierung der magnetischen Momente parallel zur Filmebene, aufgrund der geringeren Koerzitivfeldstärken bei den NFO Filmen, leichter erfolgen. Dennoch liegt eine magnetische Anisotropie wie bei CFO, wenn auch weniger betont, senkrecht zur Filmebene vor. Die magnetisch weiche Achse liegt dabei ebenfalls wie bei CFO senkrecht zu der (111)-Richtung, welche aus den XRD Untersuchungen bekannt ist.

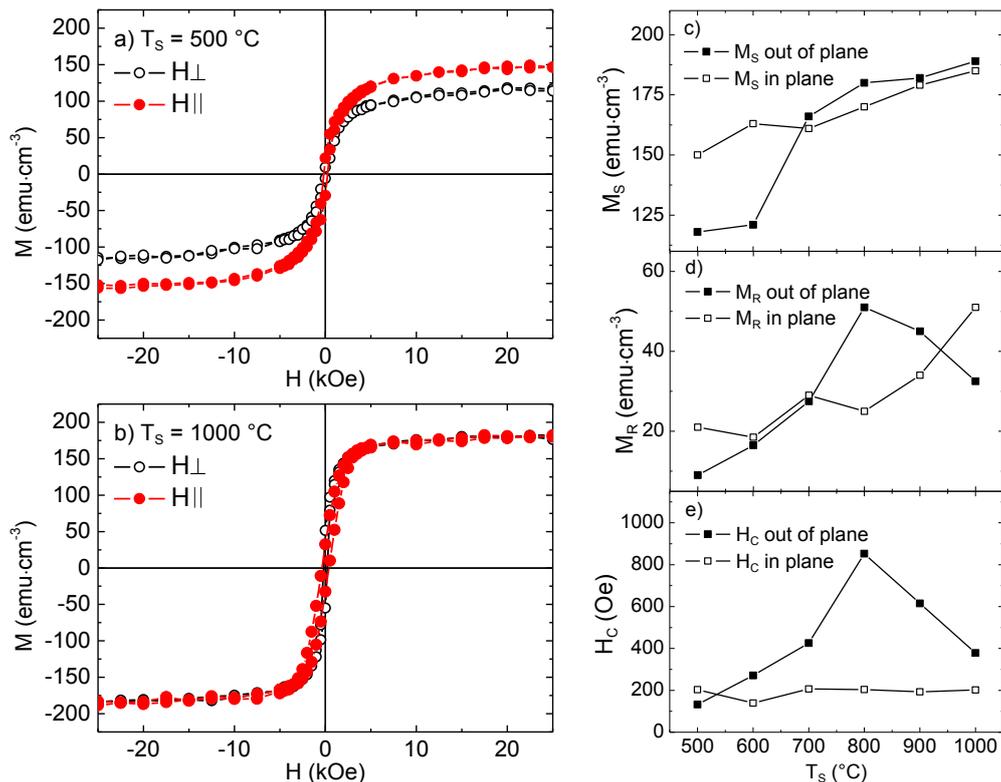


Abb. 3.14: Magnetische Hystereseschleifen ausgewählter NiFe_2O_4 Filme für a) $T_S = 500\text{ °C}$ und b) $T_S = 1000\text{ °C}$ bei senkrecht („out of plane“) und parallel („in plane“) angelegtem Magnetfeld. Die Abhängigkeit von c) M_S , d) M_R und e) H_C von der Reaktionstemperatur T_S bei senkrecht und parallel angelegtem Magnetfeld.

In Abb. 3.15a und b sind die Magnetisierungen für ausgewählte MgFe_2O_4 Filme in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld und dessen Orientierung zur Filmebene dargestellt. Der Verlauf ähnelt dem der NFO Filme, da auch für MgFO der Hystereseverlauf bei parallel angelegtem Magnetfeld steiler ist als bei senkrecht ausgerichtetem Feld. Auch steigt die Sättigungsmagnetisierung (Abb. 3.15c) nahezu linear mit steigender T_S , jedoch wird kein Unterschied zwischen $M_{S\perp}$ und $M_{S\parallel}$ beobachtet. Der Anstieg könnte darin begründet sein, dass MgFO ein partiell inverser Spinell ist. Eine Veränderung des Inversionsgrades (vermutlich Verringerung) könnte zu einem Anstieg der Sättigungsmagnetisierung führen (siehe Tab. 2.2)^[48]. Die Ramanspektren für die MgFO Filme (Abb. 3.9c) zeigten eine Intensitätserhöhung des Peaks (705 cm^{-1} , Mg^{2+} -O-Schwingung^[49]) mit A_{1g} -Symmetrie mit steigender Herstellungstemperatur. Dies spricht wiederum für eine dominierende Spezies auf dem Tetraederplatz. Durch die antiparallele Anordnung der Untergitter A und B im Spinell und durch mehr Mg^{2+} -Ionen auf dem A-Platz wird das resultierende magnetische Moment erhöht, denn folglich wird die Kompensation durch antiparallel koppelnde Fe^{3+} -Ionen verringert. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt, dass M_S mit $84\text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($T_S = 800\text{ °C}$) gut mit Ergebnissen von Kim et al. übereinstimmt. Für rotationsbeschichtete MgFe_2O_4 Filme, die

ebenfalls bei 800 °C hergestellt wurden, wurde eine Sättigungsmagnetisierung von $87 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ angegeben^[50]. Es wurde aber keine Temperaturabhängigkeit oder Ausrichtung im Magnetfeld untersucht. Für die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurde für die Remanenzmagnetisierung auch eine Erhöhung mit steigender Kalzinierungstemperatur beobachtet. Die verschwindend kleine Remanenzmagnetisierungen $M_{R\perp}$ und $M_{R\parallel}$ für $T_S \leq 600 \text{ °C}$ könnte auf superparamagnetisches Verhalten hinweisen, denn auch die Koerzitivfeldstärken $H_{C\perp}$ und $H_{C\parallel}$ sind mit $\approx 20\text{-}50 \text{ Oe}$ nicht sonderlich stark ausgeprägt. Des Weiteren sind auch die Korngrößen mit ungefähr 25 nm bei niedrigeren Temperaturen so klein und sphärisch, dass es keine bevorzugte Richtung der Magnetisierung geben sollte und eine Umorientierung der magnetischen Momente leicht erfolgen kann. Für die Remanenzmagnetisierung wird für $T_S \leq 900 \text{ °C}$ kein Unterschied für $M_{R\perp}$ bzw. $M_{R\parallel}$ festgestellt. Mit zunehmender $T_S (\geq 900 \text{ °C})$ steigt $M_{R\parallel}$ weiter an während $M_{R\perp}$ wieder abfällt und so eine Richtungsabhängigkeit der Magnetisierung beobachtet werden kann. Die magnetisch weiche Achse liegt anders als bei den CFO oder NFO Filmen in der Filmebene und somit auch parallel zur (111)-Richtung. Analog zu den Beobachtungen aus der Röntgendiffraktion, bei der das orientierte Wachstum bei Temperaturen $T_S \geq 900 \text{ °C}$ auftrat, wird eine magnetische Anisotropie ebenfalls ab einer Temperatur $T_S \geq 900 \text{ °C}$ gefunden. Bei dieser Temperatur ist das horizontale Partikelwachstum bereits vorangeschritten.

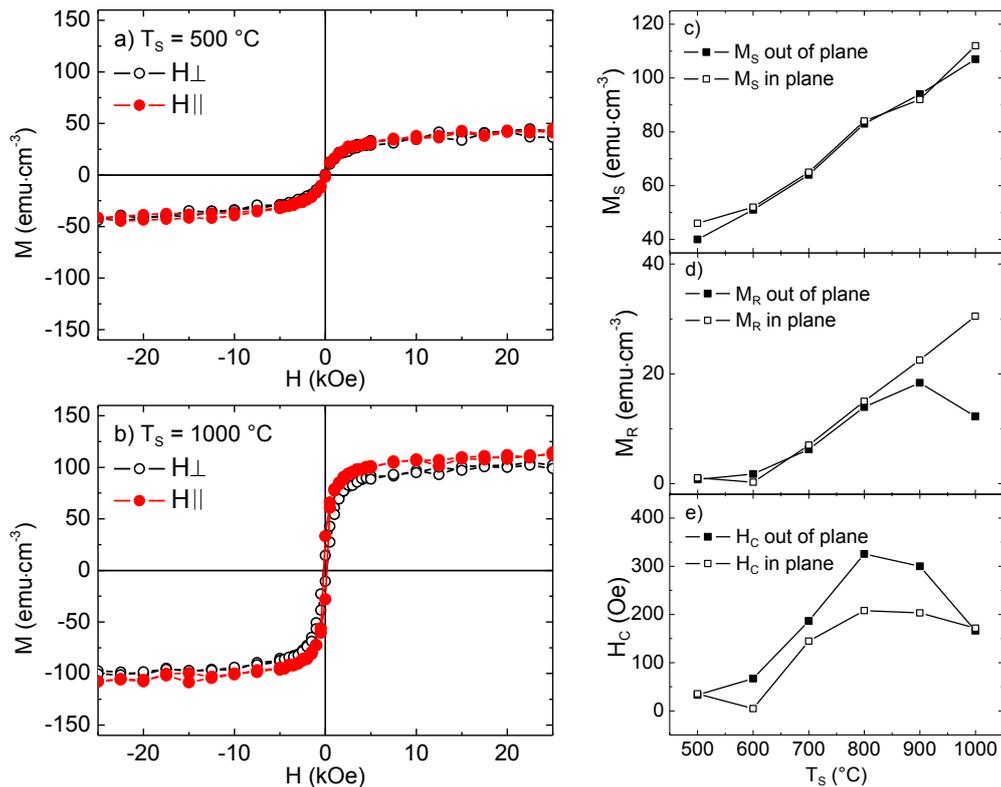


Abb. 3.15: Magnetische Hystereseschleifen ausgewählter MgFe_2O_4 Filme für a) $T_S = 500\text{ °C}$ und b) $T_S = 1000\text{ °C}$ bei senkrecht („out of plane“) und parallel („in plane“) angelegtem Magnetfeld. Die Abhängigkeit von c) M_S , d) M_R und e) H_C von der Reaktionstemperatur T_S bei senkrecht und parallel angelegtem Magnetfeld.

Weiterhin wurden auch die magnetischen Eigenschaften der CuFe_2O_4 Filme untersucht. Die Hystereseverläufe für $T_S = 500\text{ °C}$ und 1000 °C sind in Abb. 3.16a und b gezeigt. Für die CuFO Filme ist ein abweichendes Hystereseverhalten zu beobachten. Im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit vorgestellten Ferriten, wird bei diesen Filmen eine Abnahme der Sättigungsmagnetisierung M_S mit steigender T_S beobachtet, wobei die Ausrichtung des angelegten Magnetfeldes dabei keinen Einfluss hat. Dies könnte auf eine Zunahme des Inversionsparameters deuten, was wiederum zur Abnahme der Sättigungsmagnetisierung führt. Ein höherer Fe^{3+} -Anteil auf den Tetraederplätzen verringert nach Gl. 2.4. die Nettomagnetisierung des Kupferspinells^[51]. Die Ramanpektren der CuFO Filme aus Abb. 3.9d (Kapitel 3.2.2.) zeigten eine höhere Intensität des Ramanpeaks bei 700 cm^{-1} für steigende T_S , was auf einen erhöhten Fe^{3+} -Anteil auf den Tetraederplätzen hindeutet^[2]. Die Remanenzmagnetisierung M_R steigt für „in plane“ und „out of plane“ Orientierung zunächst bis $T_S = 700\text{ °C}$ leicht an und verringert sich analog zur sich abschwächenden Sättigungsmagnetisierung ab $T_S \geq 700\text{ °C}$. Der Unterschied, der zwischen $M_{R\perp}$ und $M_{R\parallel}$ für $T_S \geq 700\text{ °C}$ besteht, weist auf eine magnetische Anisotropie mit der magnetisch weichen Achse parallel zur Filmebene hin. Es ist erstaunlich, dass trotz des

säulenartigen Wachstums der Partikel bei $T_S = 700\text{ °C}$ (wie es auch bei CFO oder NFO gefunden wird) die magnetisch weiche Achse in der Filmebene liegt und somit parallel zur (111)-Richtung. Für höhere Temperaturen T_S schreitet das Partikelwachstum parallel zur Filmebene voran. Dies wiederum begünstigt eine „in plane“ Orientierung der Magnetisierung. Dieses Ergebnis steht aber im Widerspruch zu den CFO bzw. NFO Filmen, bei denen eine „out of plane“ Magnetisierung gefunden wurde, welche durch eine Formanisotropie (Partikelform) hervorgerufen wird.

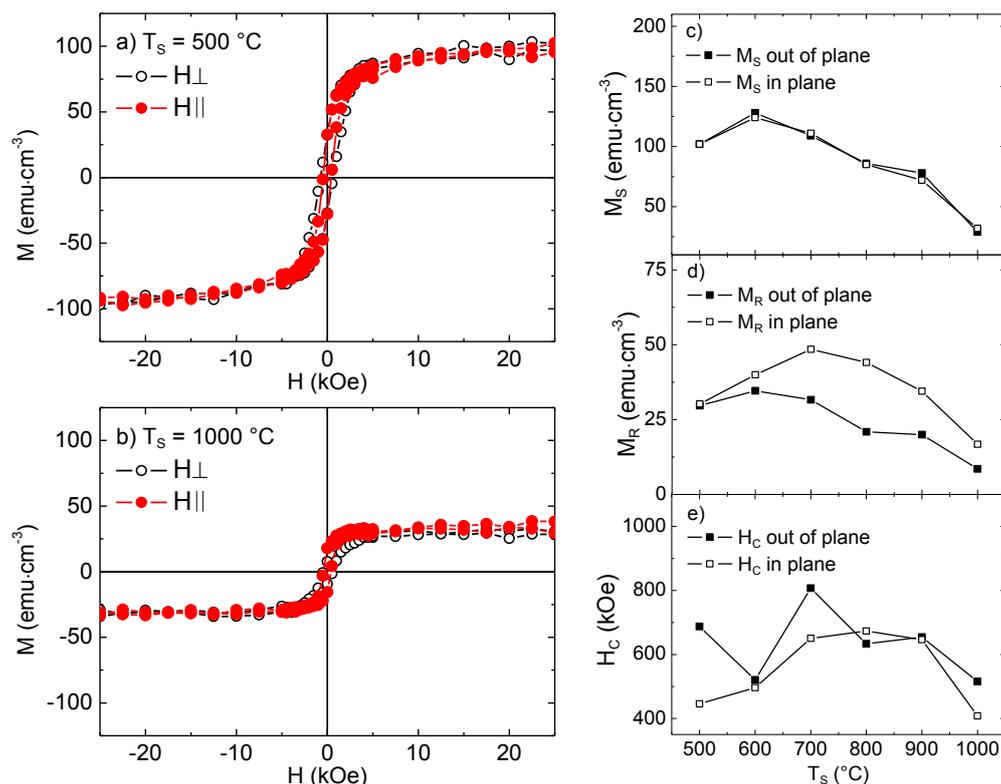


Abb. 3.16: Magnetische Hystereseschleifen ausgewählter MgFe₂O₄ Filme für a) $T_S = 500\text{ °C}$ und b) $T_S = 1000\text{ °C}$ bei senkrecht („out of plane“) und parallel („in plane“) angelegtem Magnetfeld. Die Abhängigkeit von c) M_S , d) M_R und e) H_C von der Reaktionstemperatur T_S bei senkrecht und parallel angelegtem Magnetfeld.

Die Koerzitivfeldstärken (siehe Abb. 3.16e) zeigen keine eindeutige Tendenz, lediglich für $T_S = 500\text{ °C}$ und 700 °C werden höhere Werte für $H_{C\perp}$ gefunden, was auf das säulenartige Wachstum zurückzuführen ist, da hier ein stärkeres magnetisches Feld benötigt wird um die magnetischen Momente senkrecht zur Filmebene um zu orientieren. Für die Verringerung von $H_{C\perp}$ bei $T_S = 600\text{ °C}$ konnte keine Ursache gefunden werden. Verglichen mit Literaturergebnissen an mittels PLD hergestellten CuFO Dünnschichten ($H_C = 200\text{ Oe}$), weisen die in dieser Arbeit vorgestellten CuFO größere Koerzitivfeldstärken ($H_{C\perp/\parallel} \geq$

400 Oe) auf. Ein Grund dafür könnte die sphärische Partikelmorphologie der PLD Filme sein, so dass die Koerzitivfeldstärken eher mit denen von Bulk CuFO vergleichbar sind^[52].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die in dieser Arbeit untersuchten Ferrite CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , MgFe_2O_4 und CuFe_2O_4 jeweils stark unterschiedlich magnetisches Verhalten aufweisen. CFO zeigt die größten Werte für M_S , M_R , H_C und auch die magnetische Anisotropie ist am stärksten ausgeprägt. CFO und NFO Filme besitzen eine magnetisch weiche Achse, welche senkrecht zur Filmebene liegt und somit senkrecht zur (111)-Richtung. Bei den NFO Filmen oberhalb von $T_S \geq 900$ °C richtet sich die magnetisch weiche Achse parallel zur Filmebene aus. Die magnetisch weiche Achse der MgFO und CuFO Filme liegt in der Filmebene und parallel zur (111)-Richtung.

3.2.5. Zusammenfassung der Ferritfilme

Es konnte gezeigt werden, dass es sich bei der Rotationbeschichtung um eine schnelle und effektive Methode zur Herstellung von Ferrit-Dünnschichten handelt. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten konnte mit dem Gemisch aus N,N-Dimethylformamid und Essigsäure ein sehr einfaches Lösungsmittelsystem gefunden werden. Jeweils fünf aufeinander folgende Beschichtungsschritte führten zu Schichtdicken um die 150 nm. Die kristallographischen, spektroskopischen, morphologischen und magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur T_S der Ferritfilme wurden untersucht. Die röntgenographischen Untersuchungen zeigten die phasenreine Bildung der Ferrite. Eine Ausnahme bildeten lediglich die CuFO Filme, die oberhalb von $T_S = 1000$ °C eine teilweise Zersetzung erfuhren. Die Filme CFO1000, NFO1000, MgFO1000 und CuFO700 besitzen eine starke Vorzugsrichtung beim Partikelwachstum, bei der die (111)-Netzebene parallel zur Probenoberfläche liegt, wie Rocking-Curve-Messungen ergaben. Die Orientierung der Filmebene parallel zur (111)-Netzebene und die Mosaizität werden durch die Platinschicht auf dem verwendeten Substrat bestimmt, welche ebenfalls eine (111)-Orientierung besitzt. IR- und Ramanspektren zeigten bereits für der geringsten Kalzinierungstemperaturen $T_S = 500$ °C die Bildung der partiell inversen Spinelle. REM-Querschnittsaufnahmen belegen eine homogene Schichtdicke und verifizieren so die gute Qualität der Filme. Für die CFO, NFO und CuFO Filme wird ein säulenartiges Partikelwachstum senkrecht zur Filmebene beobachtet. Die Wachstumsrichtung verläuft bei höheren Temperaturen aufgrund der limitierenden Schichtdicken dann aber parallel zur Filmebenen. Die Partikelform der MgFO

Filme ist bis $T_S \geq 800 \text{ °C}$ sphärisch. AFM Untersuchungen zeigen, dass es mittels Rotationsbeschichtung möglich ist, Dünnschichten mit einer Oberflächenrauigkeit im Nanometerbereich ($R_{\text{rms}} = 3 \text{ nm}$ bis 9 nm) herzustellen, was durchaus mit der PLD vergleichbar ist. Mit steigender T_S erhöht sich jedoch aufgrund des Partikelwachstums auch die Oberflächenrauigkeit. Bei den verschiedenen Ferriten wurden stark unterschiedliche magnetische Eigenschaften beobachtet. So wurde bei allen Ferriten eine mehr oder weniger starke magnetische Anisotropie beobachtet. Diese ist jedoch für MgFO und CuFO weniger stark ausgeprägt als bei NFO oder CFO. Die CFO Filme besitzen unter den untersuchten Ferriten die höchsten Werte für M_S , M_R und H_C , sowie die am stärksten ausgeprägte magnetische Anisotropie. Diese erhöht sich zusätzlich mit steigender T_S . Die Orientierung der magnetisch weichen Achse fiel ganz unterschiedlich aus. So liegt die weiche Achse in der Filmebene (also in der kristallographischen (111)-Ebene) für MgFO und CuFO und senkrecht zur Filmebene (und damit senkrecht zur (111)-Ebene) für CFO und NFO. Die Variation der Kalzinierungstemperatur T_S zeigt unterschiedliche Abhängigkeiten: eine Erhöhung von T_S erhöht auch die Sättigungsmagnetisierung M_S der CFO, NFO und MgFO Filme, führt aber bei den CuFO Filmen zu einer Verringerung. Man kann also über die Wahl der Ferrite und Synthesebedingungen die magnetischen Eigenschaften und die Richtung der Magnetisierung gezielt beeinflussen.

3.3. 2-2 Kompositfilme aus $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) und BaTiO_3

Teile des nachfolgenden Abschnittes 3.3. wurden publiziert in:

N. Quandt, R. Roth, F. Syrowatka, M. Steimecke, S. G. Ebbinghaus, *Journal of Solid State Chemistry* **2016**, 233, 82–89.

Einleitende Betrachtung

Im folgenden Abschnitt werden die Doppelschicht-Komposite, welche nachfolgend „Bilayer“ genannt werden, näher untersucht. Die Bilayer bestehen aus einer ferrimagnetischen ($A\text{Fe}_2\text{O}_4$ mit $A = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) und einer ferroelektrischen (BaTiO_3) Komponente und wurden durch Rotationsbeschichtung auf platinbeschichtete Siliziumsubstrate aufgebracht. Die genaue experimentelle Durchführung der Synthese der Bilayer ist in Kapitel 2.1. (Herstellung der oxidischen Filme) beschrieben. Die Bilayer werden mittels Röntgendiffraktion, REM- und AFM-Untersuchungen charakterisiert. Außerdem wird untersucht, wie sich magnetische und ferroelektrische Eigenschaften bei Verwendung unterschiedlicher Spinelle verhalten.

3.3.1. Röntgenographische Untersuchungen

Die Herstellung der Bilayer erfolgte durch Aufbringen von fünf einzelnen Lagen der Ferritprecursoren auf dem Pt-Si Substrat, dabei erfolgte nach jeder Lage eine Kalzination bei $T_S = 800\text{ °C}$ für 5 min und nach Auftragen aller fünf Lagen eine kurzes Tempern für 10 Minuten bei 900 °C . Die fünf einzelnen BaTiO_3 -Lagen wurden ebenfalls nach jeder Lage kalziniert und die Kompositfilme wurden abschließend für eine Stunde bei 800 °C getempert. Die Reihenfolge Substrat- $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ - BaTiO_3 wurde gewählt, weil sich bei Vorversuchen herausstellte, dass an der Grenzfläche der Ferrite auf BTO Hohlräume zu beobachten sind. Im umgekehrten Fall, BTO auf den Ferriten, wurden keine Hohlräume in an der Grenzfläche beobachtet (siehe Kapitel 3.3.3. REM-Untersuchungen). Die untergrundkorrigierten und normierten Röntgendiffraktogramme der für eine Stunde bei 800 °C kalzinierten $A\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ Bilayer sind in Abb. 3.17 dargestellt. Es wurden nur Reflexe der BTO Schicht (in der Abb. 3.17 mit einem weißen Quadrat gekennzeichnet) und des jeweiligen

Ferrites (in Abb. 3.17 mit einem schwarzen Dreieck markiert) gefunden. Alle übrigen Reflexe, insbesondere der intensive Platinreflex bei $2\theta = 37^\circ$ bis 43° , konnten durch Vergleich (Abb. 3.18) mit einem unbeschichteten Pt-Si Substrat, dem Substrat zugeordnet werden. Somit konnte gezeigt werden, dass eine phasenreine Herstellung von Bilayerkompositen mittels Rotationsbeschichtung und nachfolgendem Tempern bei 800°C für eine Stunde möglich ist.

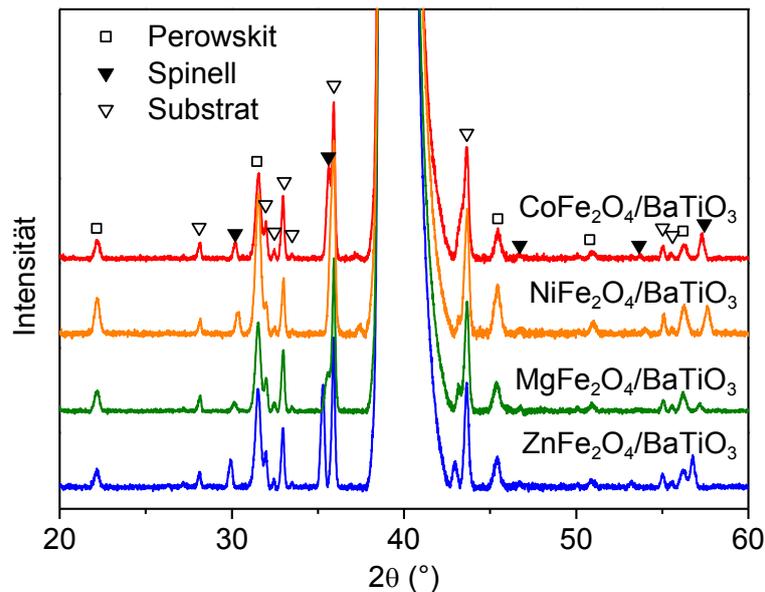


Abb. 3.17: Raumtemperatur Röntgendiffraktogramme der bei 800°C getemperten Bilayerkomposite. Die BaTiO_3 -Reflexe (Perowskit) sind durch ein weißes Quadrat gekennzeichnet, während das schwarze Dreieck die Spinell-Reflexe und das weiße Dreieck die Substrat-Reflexe zeigt. PDF-Referenzen 22-1086 (CoFe_2O_4), 74-2081 (NiFe_2O_4), 01-1114 (MgFe_2O_4), 22-1012 (ZnFe_2O_4) und 79-2263 (BaTiO_3).

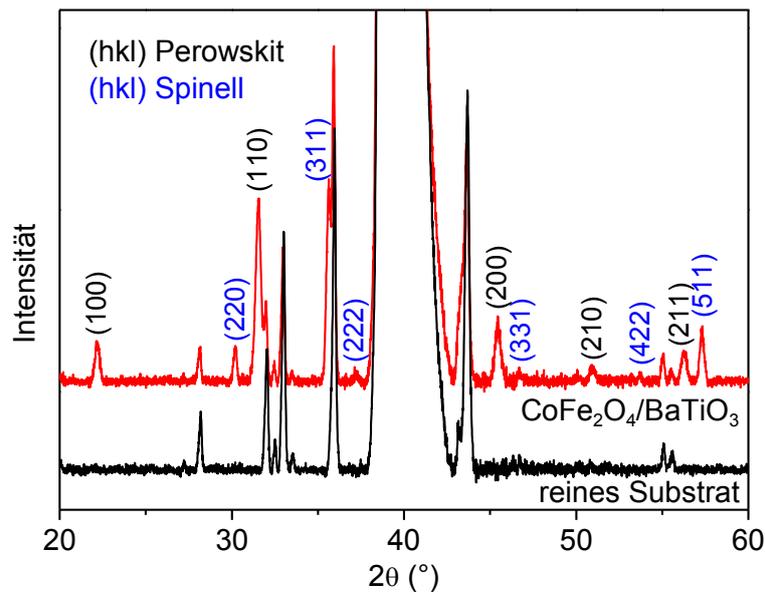


Abb. 3.18: Vergleich der Röntgendiffraktogramme des CFO/BTO Bilayers mit einem unbeschichteten Pt-Si Substrat. Die schwarzen (hkl)-Werte gehören zur Perowskitphase und die blauen (hkl)-Werte markieren die Spinellphase.

Das Vorhandensein aller Reflexe der Perowskit- (BTO) und der Spinellphase (Abb. 3.18) zeigt, dass in beiden Komponenten kein orientiertes Wachstum auftritt, wie es im Kapitel 3.2 bei den Ferriten gefunden wurde und belegt somit den polykristallinen Charakter der Filme. Eine Untersuchung der kristallographischen Orientierung war aufgrund von sich überlagernden Reflexen der BTO Schicht und des Substrates nicht möglich. Weiterhin scheint die kürzere Haltezeit von 10 Minuten (eine Stunde bei den reinen Ferriten) bei $T_S = 900\text{ °C}$ nicht auszureichen um eine Vorzugsrichtung der Ferrit innerhalb der Bilayerkomposite hervorzurufen. Des Weiteren wurde auch eine unterschiedliche Lage der Peaks der einzelnen Ferrite beobachtet. So sind in Abb. 3.19a die (220)-Peaks der jeweiligen Ferrite zu sehen. Während der markierte Substratpeak (weißes Dreieck) sich an derselben Position befindet, liegen die (220)-Peaks von NFO über CFO/MgFO hin zu ZFO bei kleiner werdenden 2θ -Winkeln. Zur Ermittlung der Zellparameter wurden die Bragg-Reflexe (511) und (440) herangezogen. Es wurde wie in 3.2.1. verfahren und mittels Software EVA 2.0 der Fa. Bruker bestimmt. Dazu wurde der Zellparameter einer jeweiligen Referenz aus der Datenbank variiert, bis die Lage der Peakzentren mit der Reflexlage der Referenz übereinstimmte. Somit betragen die Zellparameter a 8.301 Å (NFO), 8.344 Å (CFO), 8.360 Å (MgFO) und 8.412 Å (ZFO). In der Literatur werden folgende Bulk-Zellparameter angegeben 8.338 Å (NFO)^[53], 8.392 Å (CFO)^[54], 8.394 Å (MgFO)^[48] und 8.443 Å (ZFO)^[55]. Die Zellparameter der Ferritschichten zeigen also den gleichen Verlauf sind aber alle kleiner als die jeweiligen Bulk-Zellparameter. Im Gegensatz zu den Ferritpeaks zeigt der (002)-Peak von BTO (Abb. 3.19b)

keinerlei Verschiebung. Die Ferritschichten haben also keinen strukturellen Einfluss auf die auf die aufgewachsene BTO Schicht, was darauf hinweist, dass es keinen Einbau von Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} oder Fe^{3+} -Ionen in das BaTiO_3 gibt. Des Weiteren zeigt der (002)-Peak von BTO keine erkennbare tetragonale Aufspaltung. Ursache hierfür ist vermutlich, dass die BTO Schicht aus sehr kleinen Partikeln in der Größenordnung 50 nm besteht (siehe Kapitel 3.3.3. REM-Untersuchungen), was zu einer Reflexverbreiterung führt. Die später beschriebenen Polarisationskurven (siehe Kapitel 3.3.5.) belegen jedoch das Vorliegen einer ferroelektrischen BaTiO_3 -Modifikation. Der pseudokubische Zellparameter der BTO Schicht beträgt 3.999 \AA und entspricht damit eher dem Bulk-Zellparameter mit $a = 4.006 \text{ \AA}$ [56]. Aufgrund der Schichtdicke im Bereich von etwa 150 nm kann man davon ausgehen, dass die aufgetragenen Filme relaxiert vorliegen. Eine Begründung für die Verringerung der Ferritzellparameter konnte bisher nicht gefunden werden, jedoch lässt sich ein Einbau von Ti nicht ausschließen.

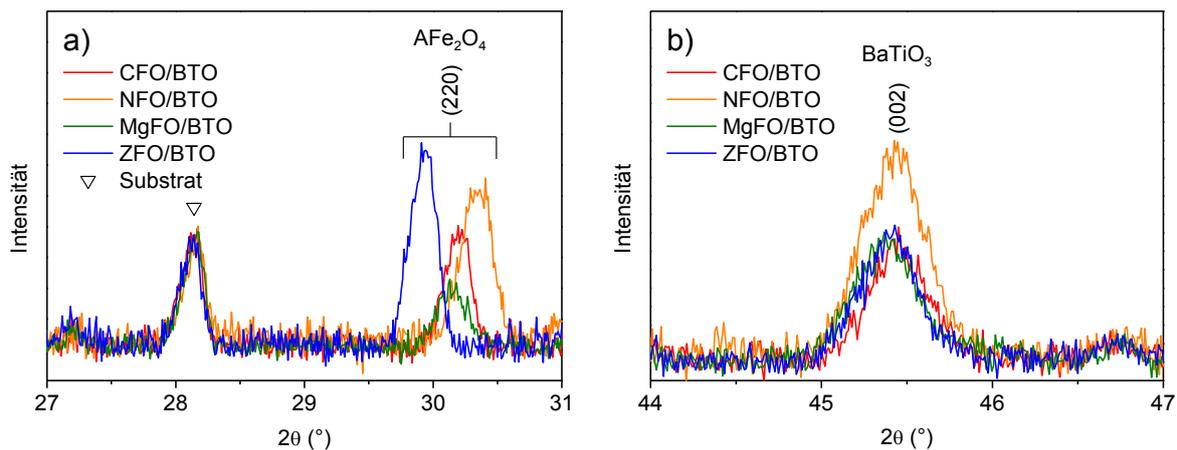


Abb. 3.19: Raumtemperatur Röntgendiffraktogramme a) der (220)-Reflexe der Ferrite AFe_2O_4 mit $A = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$ oder Zn . b) des (002)-BTO Reflexes.

3.3.2. Infrarot- und Ramanspektroskopische Untersuchungen der Bilayerkomposite

Die Infrarotspektren der Bilayerkomposite in Abb. 3.20 weisen weder Banden für die C–O-Schwingungen (typischerweise 1600 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} für Erdalkalicarbonate [57]) noch Banden für die N–O-Schwingungen (1400 cm^{-1} bis 1350 cm^{-1} und um 1000 cm^{-1} [58]) auf. Es kann daher von einer vollständigen Zersetzung der eingesetzten Lösungen ausgegangen werden. In allen vier IR-Spektren befinden sich die charakteristischen Banden der BTO Schicht bei einer Wellenzahl mit 697 cm^{-1} und 458 cm^{-1} (in Abb. 3.20 mit einer gestrichelten

Linie markiert). Diese beiden Schwingungen sind auf die Streck- bzw. Deformationsschwingungen im TiO_6 -Oktaeder des Perowskites zurückzuführen. Diese gefundenen Wellenzahlen stimmen mit den Ergebnissen von Pontes et al.^[59] an reinen BTO Dünnschichten (709 cm^{-1} und 460 cm^{-1}) überein. Da die Banden des Perowskites unabhängig von der darunter liegenden Ferritschicht ist, kann sowohl der fehlende strukturelle Einfluss der Ferritschichten bestätigt als auch eine Verunreinigung durch A^{2+} bzw. Fe^{3+} -Ionen ausgeschlossen werden.

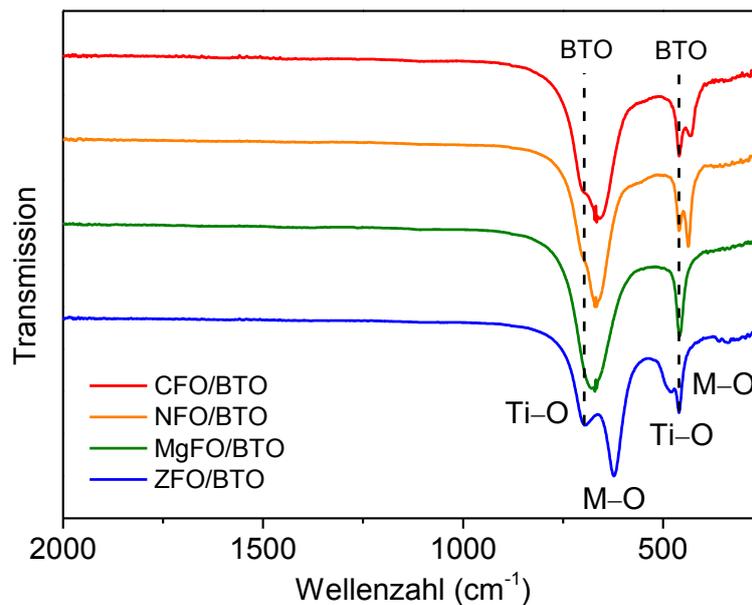


Abb. 3.20: Raumtemperatur IR-Transmissionsspektren der Bilayerkomposite. Die gestrichelte Linie markiert die Ti-O-Schwingungen im BTO.

Die IR-Spektren der Ferrite weisen ebenfalls zwei Banden auf, welche typisch für Dünnschichten der Spinelle sind. Für Ferrite wurden jeweils zwei Banden bei Wellenzahlen von 660 cm^{-1} und 432 cm^{-1} (CFO/BTO), von 666 cm^{-1} und 436 cm^{-1} (NFO/BTO), von 678 cm^{-1} und 459 cm^{-1} (MgFO/BTO) und bei 622 cm^{-1} und 478 cm^{-1} (ZFO/BTO) gefunden. Es sei an dieser Stelle noch einmal der Verweis auf Kapitel 3.2.2. gegeben, denn wie bereits beschrieben, zeigt ein Literaturvergleich, dass vier IR-Banden, die longitudinalen optischen (LO) und transversalen optischen (TO) Phononen zuzuordnen sind, erwartet werden^[60]. Da die Filmdicke limitierend ist, können nur LO Phononen (schwingen in der Filmebene) beobachtet werden.

Die Lage der Banden von CFO und NFO ist dabei sehr ähnlich, da auch die relative Masse der A^{2+} -Kationen näherungsweise gleich ist. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass die Kraftkonstante k für Co^{2+} - und Ni^{2+} -O-Schwingungen vergleichbar ist, da

beide Ionen zweifach positiv geladen. Während die Ferritbanden bei CFO, NFO und ZFO klar zu erkennen sind, überlagern sich diese Banden bei MgFO mit den Banden des BTO. MgFO liegt ebenfalls als partiell inverser Spinell vor und besitzt mit Mg^{2+} auch ein zweiwertiges Kation, welches aber eine geringere relative Masse besitzt und somit nach Gl. 3.1. und Gl. 3.2. eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen erwarten lässt.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{Gl. 3.1.})$$

und

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{Gl. 3.2.})$$

ZFO liegt als normaler Spinell vor (siehe die nächsten Abschnitte Ramaspektroskopische Untersuchungen der Bilayerkomposite und magnetische Eigenschaften Kapitel in 3.3.4.), dabei besetzen alle Fe^{3+} -Ionen die Oktaederplätze. Eine Erhöhung der Ionenladung führt zu einer stärkeren Anziehung zwischen den Kationen und den Sauerstoffionen, da die Bindungsstärke zwischen Fe^{3+} und O^{2-} ausschlaggebend für die Kraftkonstante k (Fe-O) ist, wird diese für die Fe-O -Schwingung auf den Oktaederplätzen ebenfalls größer wenn sich nur Fe^{3+} -Ionen dort befinden. Eine größere Kraftkonstante führt zu einer Verschiebung der Banden zu höheren Wellenzahlen. ZFO zeigt nicht nur bei den IR-spektroskopischen Untersuchungen andere Eigenschaften sondern auch das Ramanspektrum, welches im nächsten Abschnitt näher erläutert wird, weist ein abweichendes Verhalten gegenüber den anderen Ferriten auf.

In Abb. 3.21 sind die Ramanspektren der Bilayerkomposite im Vergleich mit einem reinen BTO Film dargestellt. Der Vergleich der Kompositfilme mit den reinen Ferriten ist im Anhang (Abb. A3–A6) zu finden. Betrachtet man das Ramanspektrum von reinem BTO, lassen sich vier Peaks bei 524 cm^{-1} , 306 cm^{-1} , 277 cm^{-1} und 181 cm^{-1} erkennen. Das charakteristischste Merkmal ist der Peak bei 306 cm^{-1} , denn dieser tritt nur bei der tetragonalen Modifikation von BTO auf^[17,59,61]. So zeigt die Ramanspektroskopie das Vorhandensein der tetragonalen Modifikation von BTO, welche mittels röntgenographischen Untersuchungen nicht nachweisbar war. Für die späteren Untersuchungen der ferroelektrischen Eigenschaften (Kapitel 3.3.5.) ist es entscheidend, ob BTO in der

tetragonalen Modifikation vorliegt, denn diese ist im Gegensatz zur kubischen Modifikation ferroelektrisch. Überraschenderweise wurden bei den CFO/BTO und NFO/BTO Filmen keine Ramanpeaks der BTO Schicht gefunden. Eine mögliche Ursache könnte das unterschiedliche Absorptionsverhalten der Kompositkomponenten sein. UV-Vis-Spektren zeigen eine schwache Absorption von BTO bei der Wellenlänge des Ramanlasers (532 nm). Im Gegensatz dazu absorbieren die beiden Ferrite CFO und NFO in diesem Wellenlängenbereich wesentlich stärker^[62,63] und somit überdecken die intensiveren Ramanpeaks der Ferrite die intensitätsschwachen Peaks des Bariumtitanates. Daher entsprechen die Ramanspektren von CFO/BTO und NFO/BTO vollständig denen der reinen Ferrite, welche im Anhang A3 a-d verglichen werden.

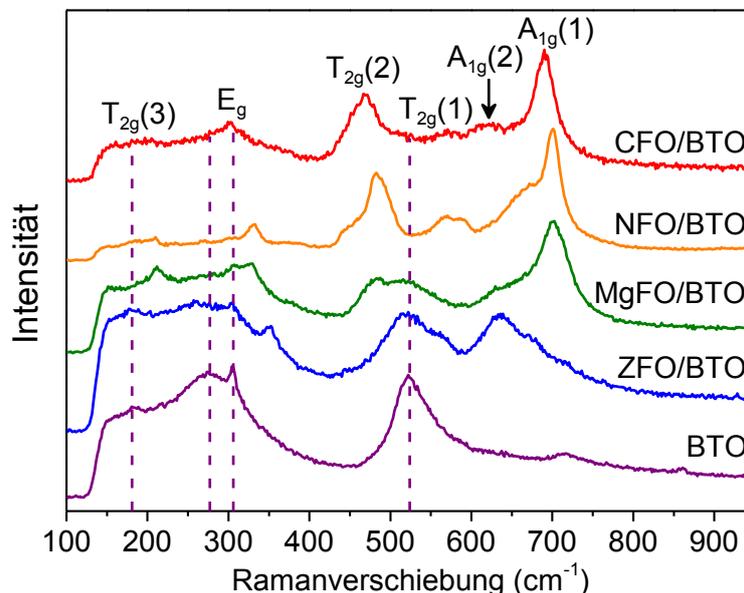


Abb. 3.21: Raumtemperatur Ramanspektren der Bilayerkomposite $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ (rot), $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ (orange), $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ (grün), $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ (blau) und reinem BTO Film (lila).

Es werden die fünf für kubische Spinelle typischen Ramanpeaks (A_{1g} , E_g und $3T_{2g}$) und eine Schulter mit A_{1g} -Symmetrie beobachtet^[38,39], welche die Bildung der partiell inversen Ferrite zeigt. Für CFO/BTO liegen die Peaks bei 695 cm^{-1} , 569 cm^{-1} , 468 cm^{-1} , 301 cm^{-1} und 208 cm^{-1} , während die Schulter bei ungefähr 620 cm^{-1} liegt. Dieser zusätzliche Peak mit A_{1g} -Symmetrie dient als Indiz für partiell inverse Spinelle, denn dieser zeigt das Vorhandensein von Fe^{3+} -Ionen auf den Tetraederplätzen^[64]. Auch hier lassen sich die Ferrite CFO und NFO mit der Literatur vergleichen und weisen, wie bereits in Kapitel 3.2.2. beschrieben, eine gute Übereinstimmung mit Literaturwerten auf^[16,65]. Die anderen beiden Bilayerkomposite MgFO/BTO und ZFO/BTO zeigen im Gegensatz zu CFO/BTO und NFO/BTO zwei BTO Peaks bei 524 cm^{-1} und den charakteristischen bei 306 cm^{-1} . Das

schwächere Absorptionsverhalten im Vergleich zu CFO und NFO bei 532 nm konnte sowohl durch Literaturvergleich^[66,67] als auch durch Vergleich mit eigenen UV-Vis-Spektren bestätigt werden. Die UV-Vis-Spektren der Ferrite sind in Abb. 3.22a und b gezeigt. Wie erwartet zeigen die CFO und NFO Filme eine geringe Reflektivität im Gegensatz zu dem MgFO Film, welcher zufälligerweise bei der Wellenlänge von 532 nm ein Reflexionsmaximum besitzt und so den Ramanlaser weniger absorbiert. Die absolute Reflektivität eines ZFO Films in Abb. 3.22a liegt bei ungefähr 2.5% und ist somit etwas kleiner als die Reflektivität von CFO und NFO und sollte somit eher dem Ramanverhalten dieser Filme entsprechen. Eine normierte Reflektivität (Normierung auf den jeweils höchsten Wert der Reflektivität) hingegen wie es in Abb. 3.22b gezeigt ist, deutet auf ein geringeres Absorptionsverhalten bei der Wellenlänge des Ramanlasers im Vergleich zu CFO und NFO hin und deckt sich so mit dem Ramanspektrum des ZFO/BTO Bilayers.

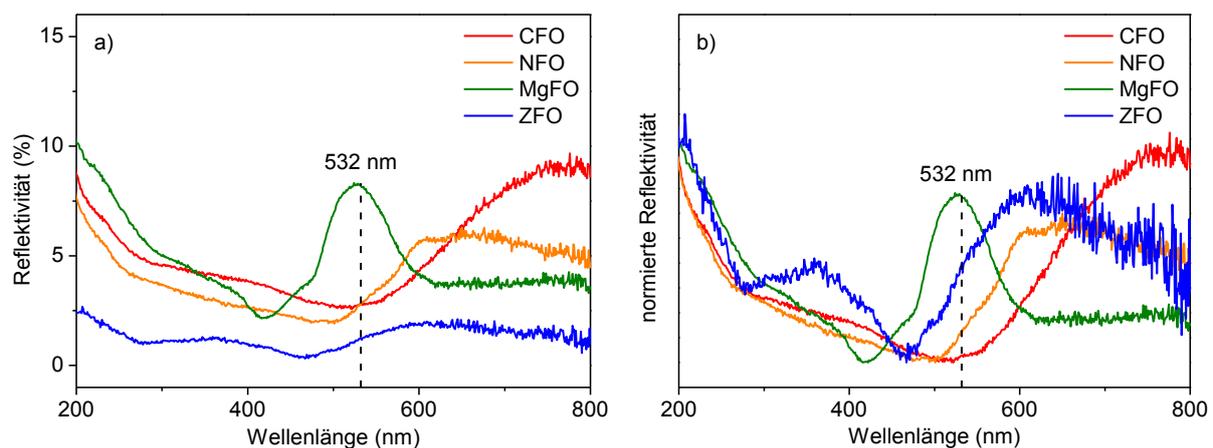


Abb. 3.22: Reflexions-UV-Vis-Spektren der Ferritfilme CFO, NFO, MgFO und ZFO a) Reflektivität in % und b) normierte Reflektivität (Normierung auf den jeweils höchsten Wert der Reflektivität). Die gestrichelte Linie zeigt die Wellenlänge des Ramanlasers.

Es konnte mittels IR- und Ramanspektroskopie sowohl die Bildung der Spinelle als auch die Bildung des tetragonalen BaTiO_3 belegt werden. Während die Ferrite CFO, NFO und MgFO nach der Herstellung durch Rotationbeschichtung als partiell inverse Spinelle vorliegen, zeigen die Untersuchungen, dass ZFO als normaler Spinell vorliegt. Die Lage der BTO Banden im IR-Spektrum und die Lage der Peaks im Ramanspektrum bleiben, unabhängig vom darunter liegenden Ferrit unverändert.

3.3.3. REM Untersuchungen und AFM Höhenlinienprofile der Bilayerkomposite

Zur Bestimmung der Schichtdicke d wurden die Proben parallel zur Außenkante, durch Anritzen mit einem Griffel (mit Diamantspitze) und Brechen an einer schrägen Kante, in der Mitte zerteilt. Die rasterelektronenmikroskopischen Querschnittsaufnahmen sind in Abb. 3.23a–d zusammen gestellt. Die Herstellungsbedingungen der vier Bilayerkomposite sind in Kapitel 2.1. sowie in Kapitel 3.3.1. aufgeführt. Im unteren Teil der Aufnahmen ist das platinbeschichtete Siliziumsubstrat zu erkennen. Darauf folgt die jeweilige Ferritschicht und abschließend jeweils die BTO Schicht. Die Gesamtschichtdicken reichen von 260 nm (CFO/BTO) bis zu rund 280 nm (NFO/BTO bzw. MgFO/BTO), was für die Reproduzierbarkeit der Rotationbeschichtung spricht. Die BTO Schichten weisen in allen Bilayerkompositen eine Dicke von 120 nm bis 130 nm auf. Die CFO Schicht in Abb. 3.23a ist rund 140 nm dick und zeigt im Vergleich zu allen anderen Ferriten ein säulenartiges Partikelwachstum, wie es schon bei den reinen Ferritfilmen zu beobachten war (Kapitel 3.2.4.). Die Partikel der NFO Schicht wachsen eher länglich und senkrecht zur Filmebene, anders als beim reinen NFO Film (mit $T_s = 900\text{ °C}$, Kapitel 3.2.4.), bei dem ein säulenartiges Wachstum beobachtet wurde. Vermutlich reicht die kürzere Haltezeit bei 900 °C (Bilayer 10 Minuten, reiner NFO Film eine Stunde) für ein säulenartiges Wachstum innerhalb der Ferritschicht nicht aus. Die beiden anderen Ferritschichten MgFO und ZFO besitzen eine Dicke von rund 150 nm und ihre Partikel wachsen eher parallel zur Filmebene, wobei ZFO die größeren und kantigeren Partikel aufweist.

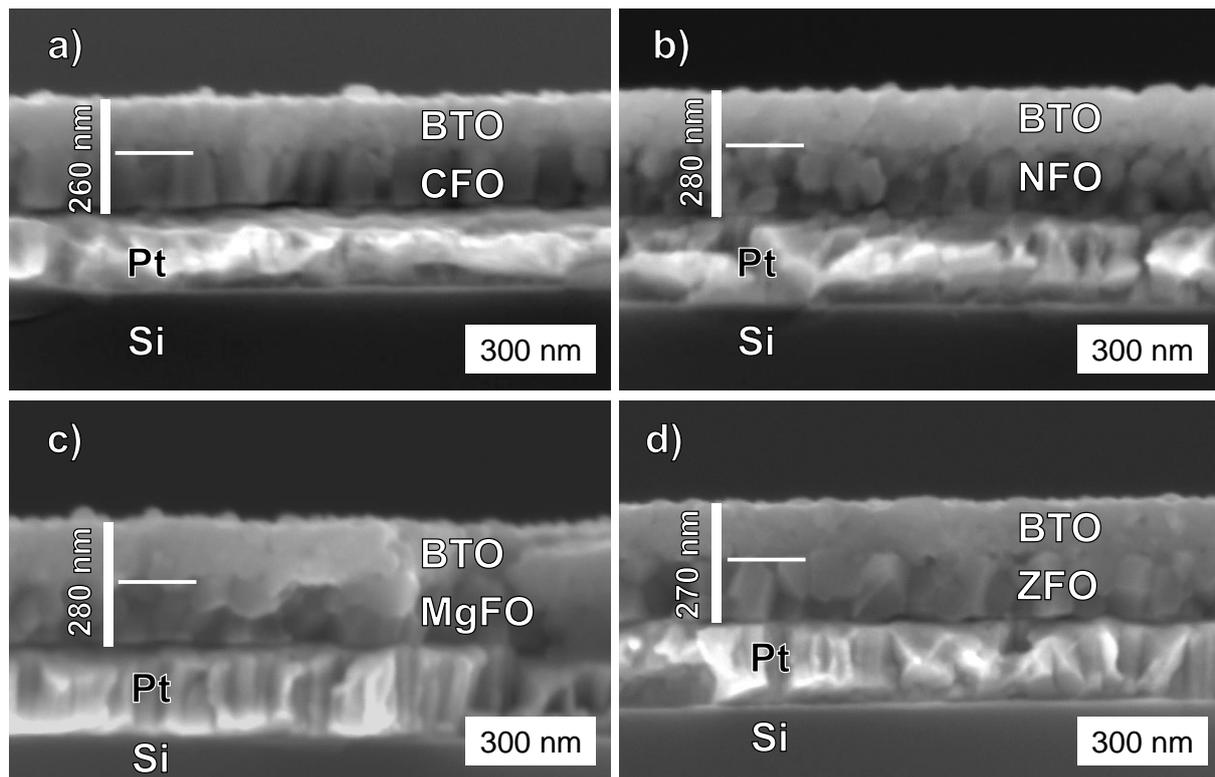


Abb. 3.23: REM-Querschnittsaufnahmen der Bilayerkomposite a) CFO/BTO, b) NFO/BTO, c) MgFO/BTO und d) ZFO/BTO.

Alle Bilayerkomposite zeigen sowohl eine geringe Porosität innerhalb beider Komponenten und als auch ein gutes Aufwachsen der BTO Schicht auf den Ferriten. In Abb. 3.24 sind REM-Querschnittsaufnahmen (BSE Modus) zweier weiterer Bilayerfilme dargestellt. Diese wurden unter gleichen Bedingungen hergestellt, lediglich die Reihenfolge der Komponenten wurde vertauscht: Abb. 3.24a zeigt einen CFO/BTO Film und Abb. 3.24b einen BTO/CFO Film. Die Grenzfläche zwischen der Spinell- und der Perowskitphase sind bei beiden Bilayerkompositen sehr unterschiedlich. Während BTO auf CFO ohne größere Lücken aufzuwachsen scheint, sind im umgekehrten Fall zwischen BTO und dem darauf aufgetragenen CFO deutliche Hohlräume zu beobachten. Des Weiteren ist bei der CFO Schicht auf BTO kein säulenartiges Wachstum zu finden, somit ist weder für BTO noch für die Ferrite eine Texturierung zu beobachten. Wie in Kapitel 3.2.1. gezeigt wurde, wies die direkt auf der Platinschicht aufgebraachte CFO Schicht ein säulenartiges Wachstum auf. Im Gegensatz dazu wird in beiden Fällen keine Vorzugorientierung für CFO oder BTO beobachtet (siehe Kapitel 3.3.1. keine Orientierung der Ferrite und BTO). Diese Untersuchungen ergeben, dass die Bilayerkomposite beginnend mit der ferrimagnetischen Komponente und dann darauf aufgetragenen ferroelektrischen Schicht (BTO) hergestellt werden sollten, um eine hochwertige Grenzfläche zu erhalten.

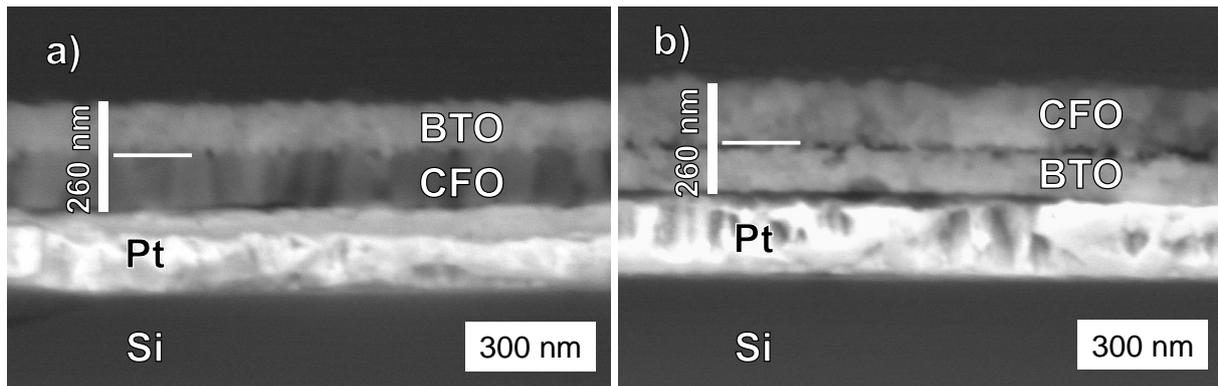


Abb. 3.24: BSE REM-Querschnittsaufnahmen von einem a) CFO/BTO und b) BTO/CFO Bilayer. Beide Bilayerkomposite wurden unter den gleichen Bedingungen wie in 2.1. hergestellt.

Auch für die Bilayerkomposite wurden Untersuchungen zur Oberflächenrauigkeit durchgeführt. Dazu wurde ein Bereich von $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ auf den Probenoberflächen im „tapping mode“ untersucht. Die Oberflächenaufnahmen und die dazugehörigen Höhenlinienprofile der vier Bilayerkomposite (fünf Einzellagen Ferrit und fünf Einzellagen BTO, $T_S = 800\ \text{°C}$ für eine Stunde) sind in der Abb. 3.25 gezeigt. Die helleren Bereiche in den AFM-Aufnahmen liegen höher, die dunklere entsprechend tiefer. Die rote Linie im oberen Teil der Bilder zeigt den Verlauf des Höhenlinienprofils. Ein Vergleich aller R_{rms} -Werte spricht für die Reproduzierbarkeit der Herstellungsmethode, denn alle Bilayerkomposite besitzen eine Oberflächenrauigkeit von wenigen Nanometern. Dabei besitzt NFO/BTO die geringste Oberflächenrauigkeit mit 3.25 nm und ZFO/BTO die höchste mit 5.25 nm. Es muss jedoch beachtet werden, dass bei den Bilayerkompositen BTO als oberste Schicht vorliegt und man so nur Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit der BTO Schicht erhält. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass die R_{rms} -Werte der Bilayerkomposite etwas größer als andere durch Rotationsbeschichtung hergestellte BTO Filme sind^[68] ($R_{\text{rms}} = 1.83\ \text{nm}$). Jedoch wurden diese BTO Filme bei einer niedrigeren Temperatur von nur $650\ \text{°C}$ hergestellt und nicht wie die hier untersuchten Kompositfilme bei $800\ \text{°C}$. Eine höhere Kalzinierungstemperatur ist meist mit einem erhöhten Partikelwachstum verbunden und größere Partikel bewirken eine rauere Oberfläche. Die höhere Synthesetemperatur erklärt die größeren R_{rms} -Werte. Die Amplituden der Höhenlinienprofile liegen für alle Komposite im Bereich von $\pm 10\ \text{nm}$, was ebenfalls eine homogene und glatte Oberfläche belegt. Die gleichmäßige Schichtdicke und geringe Oberflächenrauigkeit zeigt sich bereits optisch an einer einheitlichen Färbung der Filme und ihrer spiegelnden Reflektivität. Die aus den AFM-Oberflächenuntersuchungen (durch Ausmessen von ca. 50 verschiedenen Partikeln und Mitteln) ermittelten durchschnittlichen Partikeldurchmesser betragen rund $80\ \text{nm}$ für

CFO/BTO und 77 nm für NFO/BTO und sind etwas kleiner als die durchschnittlichen Partikeldurchmesser von MgFO/BTO mit 92 nm und ZFO/BTO mit 95 nm. Die Partikeldurchmesser beziehen sich jedoch wiederum nur auf die BTO Schicht. Aus REM- und AFM-Aufnahmen wird eine sphärische Partikelmorphologie der BTO Schicht angenommen.

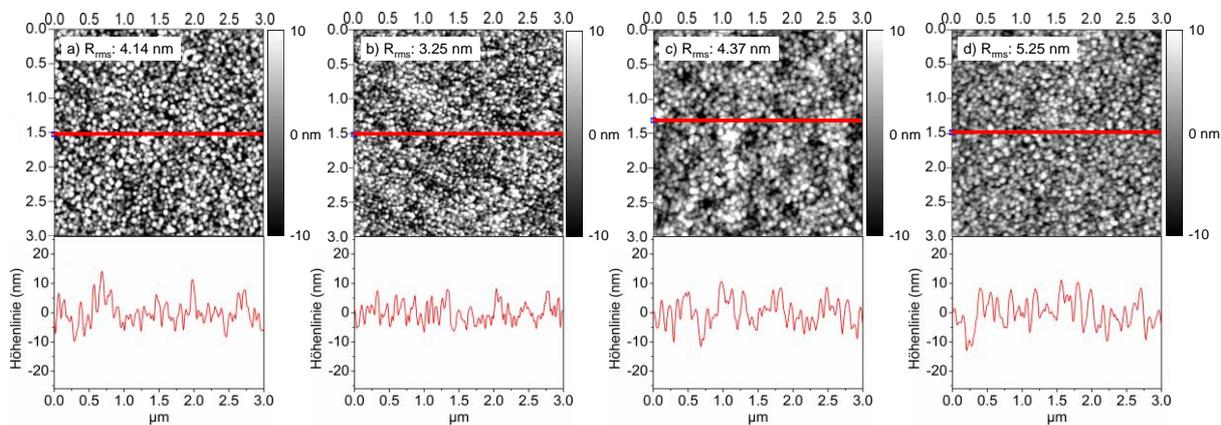


Abb. 3.25: AFM-Aufnahmen eines 3 μm x 3 μm großen Ausschnittes und Höhenlinienprofile der Bilayerkomposite von a) CFO/BTO, b) NFO/BTO, c) MgFO/BTO und d) ZFO/BTO. Die roten Linien zeigen die Richtung des jeweiligen Höhenprofils.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass REM-Aufnahmen der Bilayerkomposite ein von den reinen Ferritschichten abweichendes Partikelwachstum der Spinelle belegen, obwohl die Herstellungsbedingungen ähnlich waren (Kalzinierungsdauer 10 Minuten bei den Bilayern gegenüber eine Stunde bei den reinen Ferriten). Während für die einfachen Ferritfilme ein säulenartiges Partikelwachstum gefunden wird, zeigen die Spinellpartikel in den Bilayern eine eher unregelmäßige Form. Was vermutlich durch die unterschiedlichen Haltezeiten hervorgerufen wird. Daneben belegen die REM-Aufnahmen eine gleichmäßige Schichtdicke der Bilayerkomposite. Dies zeigt, dass die Herstellung von hochwertigen Dünnschichten durch die Rotationsbeschichtung auch für mehrkomponentige Systeme möglich ist. Besonders hervorzuheben ist die einheitlich Dicke von 30 nm pro Beschichtungsschritt, unabhängig vom System (Spinell oder Perowskit). Es stellte sich heraus, dass BTO ohne Hohlräume auf den Ferriten aufwachsen kann, während beim Versuch Ferrite auf BTO aufzuwachsen die Grenzschicht deutliche Lücken aufweist. Die AFM-Untersuchungen belegen, dass es möglich ist, Kompositfilme mit einer Oberflächenrauigkeit von wenigen Nanometern mittels Rotationsbeschichtung herzustellen, sogar wenn zehn Einzellagen aufgetragen wurden. Die geringe Oberflächenrauigkeit geht mit einer spiegelnden Oberfläche aller Proben einher.

3.3.4. Richtungsabhängige Magnetische Untersuchungen

Die Probenvorbereitung der Dünnschichten erfolgte analog dem in Kapitel 2.4. beschriebenen Verfahren. Die magnetischen Untersuchungen wurden bei 300 K durchgeführt und das magnetische Feld H wurde zwischen +90 kOe und -90 kOe variiert. Zusätzlich wurde geprüft, ob eine Richtungsabhängigkeit der Magnetisierung vorliegt. Hierzu wurden die Bilayerkomposite mit unterschiedlicher Ausrichtung der Flächennormale zum angelegten magnetischen Feld orientiert. Auch hier wurden wie in Kapitel 3.2.4. beschrieben die Sättigungsmagnetisierung $M_{S\perp}/M_{S\parallel}$, die Remanenzmagnetisierung $M_{R\perp}/M_{R\parallel}$ und die Koerzitivfeldstärke $H_{C\perp}/H_{C\parallel}$ miteinander und mit Literaturdaten verglichen. Ausgehend von den Ergebnissen auf Kapitel 3.2. werden für CFO die höchsten Werte für M_S , M_R und H_C erwartet.

In der Abb. 3.26a–d sind die volumenbezogenen Magnetisierungen in Abhängigkeit der Probenorientierung im Magnetfeld (+25 kOe bis -25 kOe) aller Bilayerkomposite zusammengetragen. Der Verlauf der Magnetisierung des ZFO/BTO Komposites in Abb. 3.26d zeigt ein von den anderen drei Proben abweichendes Verhalten, daher erfolgt die Betrachtung vor den anderen Kompositen. Für ZFO/BTO wird keine Hysterese beobachtet, somit liegt auch kein Ferrimagnetismus vor. Stattdessen wird ein antiferromagnetisches Verhalten beobachtet, das vom Diamagnetismus des Substrates überlagert ist. Aufgrund der diamagnetischen Korrektur, die für alle Bilayerkomposite durchgeführt wurde (genaue Beschreibung der Durchführung siehe Kapitel 2.6.) resultiert ein (scheinbar) verschwindend kleines magnetisches Moment. Der Antiferromagnetismus von ZFO lässt sich auf die normale Spinellstruktur zurückführen, welche mittels Ramanspektroskopie nachgewiesen werden konnte. Nach Gleichung 2.4. aus Kapitel 2.6. sollte für $ZnFe_2O_4$ eine hohe Magnetisierung zu erwarten sein, denn die ferromagnetische Kopplung der Fe^{3+} -Ionen ($S = 5/2$) im B-Untergitter lässt nach Gl. 2.4. eine Magnetisierung von $10 \mu_B$ erwarten. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die ferromagnetische Ordnung im B-Kationenteilgitter sowie im A-Kationenteilgitter durch die dominierende antiferromagnetische Kopplung zwischen A- und B-Untergitter erzwungen wird. Entfällt diese, weil z.B. ein Teilgitter nur durch diamagnetische Ionen besetzt wird, kommt die schwächere antiferromagnetische Wechselwirkung innerhalb der magnetischen Untergitter zum Tragen. Diese Situation ist im $ZnFe_2O_4$ gegeben, bei dem der A-Gitterplatz ausschließlich durch die diamagnetischen Zn^{2+} -Ionen (d^{10} -Elektronenkonfiguration) besetzt wird. In der Literatur wurden auch ZFO Filme mit vergleichsweise hohen Magnetisierungen beschrieben. So konnten durch PLD ZFO Filme

mit einer Sättigungsmagnetisierung von rund $100 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ hergestellt werden^[69]. Voraussetzung für eine solche Sättigungsmagnetisierung ist die Bildung einer partiell inversen Besetzung. Trotz verschiedener Variation der Synthesebedingungen war es nicht möglich, mittels Rotationsbeschichtung ZFO Filme mit messbaren Sättigungsmagnetisierungen herzustellen. Daraus lässt sich schließen, dass ZnFe_2O_4 stets als vollständig normaler Spinell gebildet wurde.

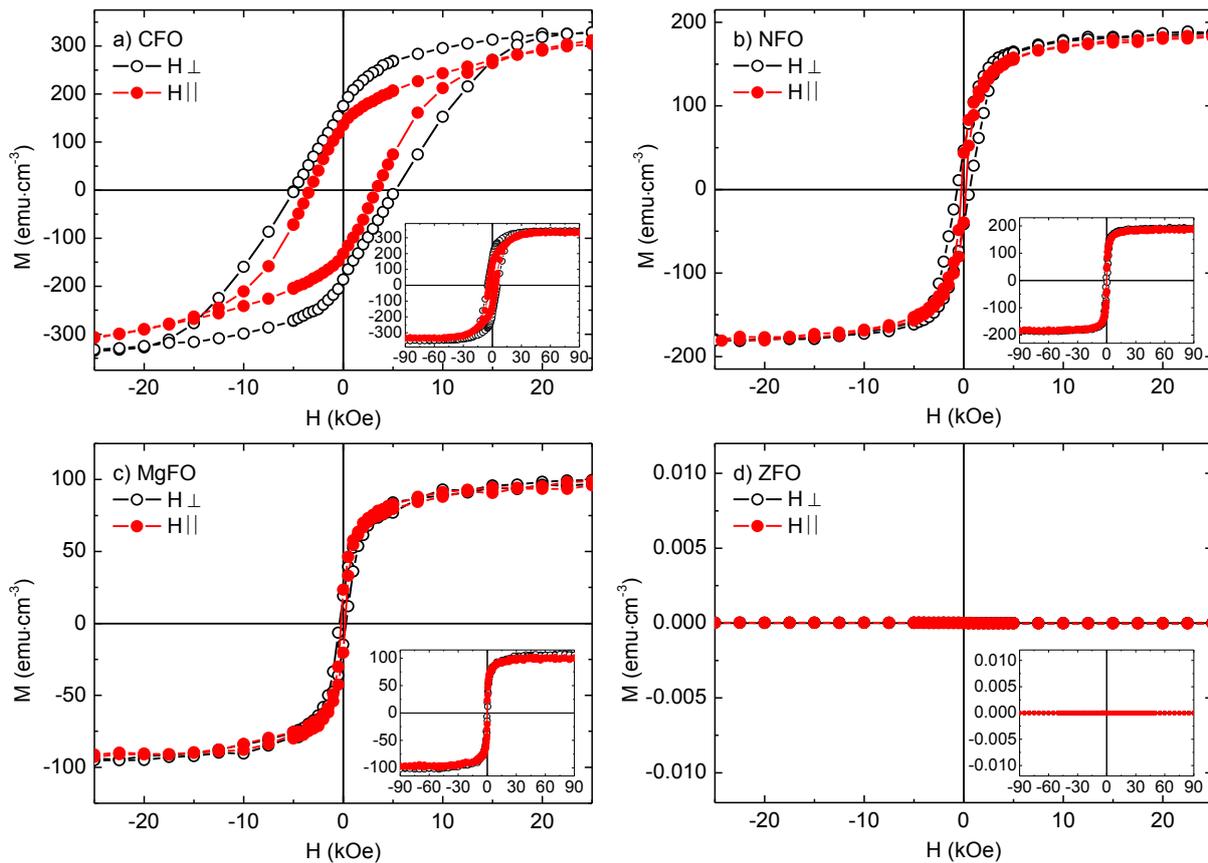


Abb. 3.26: Feldabhängige Magnetisierung M der Bilayerkomposite a) CFO/BTO, b) NFO/BTO, c) MgFO/BTO und d) ZFO/BTO zwischen $+25 \text{ kOe}$ und -25 kOe . Es wird dabei zwischen der Orientierung der Filmebene senkrecht („out of plane“ H_{\perp} , weiße Kreise) und parallel („in plane“ H_{\parallel} , rote Kreise) zum magnetischen Feld unterschieden. Die Insets zeigen den vollständigen Messbereich ($+90 \text{ kOe}$ bis -90 kOe).

Wie die Versuche an den reinen Ferriten aus Kapitel 3.2. zeigen, können über die Rotationsbeschichtung Filme mit einer magnetischen Anisotropie hergestellt werden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die Bilayer gefunden. So zeigt die Magnetisierung des CFO/BTO Komposites in Abb. 3.26a eine Richtungsabhängigkeit. Es wird dabei ein leichter Unterschied zwischen $M_{S\perp}$ mit $345 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $M_{S\parallel}$ mit $335 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ gefunden. Diese Werte sind mit den Sättigungsmagnetisierungen für reine CFO Filme von rund $330 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($T_S = 800 \text{ }^\circ\text{C}$) aus Kapitel 3.2.4. vergleichbar. Sathaye et al^[44] fanden für CFO Filme

(rotationsbeschichtete CFO Filme auf Quarz bei $T_S = 750 \text{ }^\circ\text{C}$) ähnliche Werte für M_S von $320 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$, jedoch erfolgte keine Untersuchung der Richtungsabhängigkeit. Für durch Rotationsbeschichtung hergestellte Kompositfilme wurde in der Arbeit von Dai et al.^[70] ein Wert von rund $250 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ angegeben. Damit weist der in dieser Arbeit erhaltene CFO/BTO Bilayerfilm eine deutlich höhere auf den CFO Anteil normierte Sättigungsmagnetisierung auf und liegt im Bereich der etablierten physikalischen Abscheidemethode PLD, welche M_S -Werte von $350 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3} - 375 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ zeigen^[71,72]. Allerdings ist die Anisotropie der Remanenzmagnetisierungen mit $M_{R\perp} = 175 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $M_{R\parallel} = 135 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ des CFO/BTO Bilayerkomposites nicht so groß wie bei den eigenen reinen CFO Filmen ($M_{R\perp}:M_{R\parallel}$ rund 2:1)^[28]. Dies könnte zwei Ursachen haben: zum einen sind die reinen Ferritschichten aus Kapitel 3.2. nicht bei vollständig gleichen Bedingungen hergestellt worden ($T_S = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ und eine Stunde bei CFO Filmen und nur 10 Minuten bei dem CFO/BTO Bilayer) und zum anderen spielt der stärker polykristalline Charakter der Bilayerkomposite eine Rolle, denn die Richtungsabhängigkeit der Magnetisierung kann durch die Vorzugwachstumsrichtung und die Partikelmorphologie beeinflusst werden. Dennoch wird auch bei dem CFO/BTO Bilayer eine magnetische Anisotropie beobachtet, bei der die magnetisch weiche Achse senkrecht zur Filmebene liegt. Die magnetische Sättigung erfolgt für H_{\perp} bei ungefähr 30 kOe und für H_{\parallel} bei rund 40 kOe und auch die Koerzitivfeldstärken unterscheiden sich mit $H_{C\perp} = 5.1 \text{ kOe}$ und $H_{C\parallel} = 3.3 \text{ kOe}$ deutlich. Damit sind die Koerzitivfeldstärken vergleichbar mit denen der reinen CFO Filme ($T_S = 900 \text{ }^\circ\text{C}$) und zeigen so, dass die obere BTO Schicht keinen nennenswerten Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften des Ferrits hat.

Die magnetischen Eigenschaften des NFO/BTO Kompositfilms zeigen ein deutlich anderes Verhalten. Die magnetische Hysterese in Abb. 3.26b ist schmaler und weist eine geringere Sättigungsmagnetisierung auf. Nach Gl. 2.4. erwartet man für NFO bei inverser Spinellstruktur eine geringere Sättigungsmagnetisierung von ca. $250 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($2\mu_B$ bei einem Inversionsparameter $\delta = 1$). Für $M_{S\perp}$ und $M_{S\parallel}$ mit $188 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ bzw. $185 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ werden annähernd gleiche Werte gefunden und auch die Remanenzmagnetisierungen $M_{R\perp}$ und $M_{R\parallel}$ zeigen nahezu identische Werte mit $44 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $42 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$. Des Weiteren wird die Sättigung bei gleicher magnetischer Feldstärke von rund 50 kOe erreicht, lediglich die Koerzitivfeldstärken sind mit $H_{C\perp} = 0.6 \text{ kOe}$ und $H_{C\parallel} = 0.2 \text{ kOe}$ sind signifikant unterschiedlich. Diese Ergebnisse zeigen, dass die magnetische Anisotropie deutlich schwächer ausgeprägt ist als beim CFO/BTO Bilayerkomposit. Die Unterschiede bei den Koerzitivfeldstärken sind nicht ungewöhnlich, denn auch in der Literatur werden für

epitaktische NFO Filme Werte für $H_{C\perp}$ und $H_{C\parallel}$ von 0.6 kOe und 0.22 kOe angegeben^[47]. Die reinen NFO Filme ($T_S = 900\text{ °C}$) aus Kapitel 3.2. besitzen die gleichen Werte für M_S , M_R und H_C , somit hat die BTO Schicht wie bei CFO/BTO keinen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften von NFO. Auch mittels PLD hergestellte NFO/BTO Komposite zeigten, dass BTO Phase keinen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften von NFO hat und die magnetischen Eigenschaften im Bilayerkomposit alleine durch NFO bestimmt werden^[73].

Die volumenspezifische Magnetisierung des MgFO/BTO Bilayerkomposites ist in Abb. 3.26c gezeigt. Auch hier weist das magnetische Verhalten eine sehr schmale Hysterese auf und zeigt eine geringere Sättigungsmagnetisierung als erwartet, denn Bulk-MgFO Keramiken (2h, $T_S = 900\text{ °C}$) weisen ca. $160\text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ (ca. $1.2\mu\text{B}$)^[20] auf. Im Gegensatz zu ZFO/BTO, bei dem ebenfalls ein diamagnetisches A^{2+} -Kation vorliegt, ist eine deutliche Magnetisierung erkennbar. Aufgrund des partiell inversen Charakters von MgFe_2O_4 kommt es zu einer antiferromagnetischen Kopplung der A- und B-Teilgitter, wobei sich die magnetischen Momente der Fe^{3+} -Ionen nicht vollständig kompensieren. Wie bei den reinen MgFO Filmen wird auch beim MgFO/BTO Bilayerkomposit kein Unterschied zwischen $M_{S\perp}$ und $M_{S\parallel}$ gefunden ($105\text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ bzw. $102\text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$). Da es sich bei MgFO um eine weichmagnetische Verbindung handelt^[74] werden für die Remanenzmagnetisierungen geringe Werte mit $M_{R\perp} = 16\text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $M_{R\parallel} = 15\text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ gefunden. Sowohl die Werte für die Remanenzmagnetisierungen als auch die Koerzitivfeldstärken von 0.3 kOe und 0.2 kOe für $H_{C\perp}$ und $H_{C\parallel}$ weisen kaum Unterschiede auf. Die ermittelten Koerzitivfeldstärken sind vergleichbar mit denen der reinen MgFO Filme aus Kapitel 3.2. und auch in der Literatur wurden kaum höhere Koerzitivfeldstärken beschrieben. So zeigen durch Spraypyrolyse hergestellte MgFO Filme auf Glass ($T_S = 650\text{ °C}$) eine Koerzitivfeldstärke von rund 0.25 kOe ^[74] und PLD MgFO Filme auf STO ($T_S = 650\text{ °C}$) ebenfalls 0.2 kOe ^[75]. Eine magnetische Anisotropie wie bei CFO/BTO und NFO/BTO wird demnach nicht beobachtet.

Es lässt sich festhalten, dass die Bilayerkomposite CFO/BTO, NFO/BTO und MgFO/BTO ferrimagnetisches Verhalten besitzen, das nicht durch die BTO Schicht beeinflusst sondern alleine durch die Spinellkomponente bestimmt wird. CFO zeigt eher hartmagnetisches Verhalten, während NFO und MgFO weichmagnetischer Natur sind. ZFO hingegen weist keinen Ferrimagnetismus. Als potentielle Kandidaten für multiferroische Anwendungen kommen somit nur CFO/BTO, NFO/BTO und MgFO/BTO in Frage.

3.3.5. Ferroelektrische Untersuchungen der Bilayerkomposite

Die mit Cu/Au-Kontakten (ein Kontakt $0.0064 \mu\text{m}^2$) versehenen Bilayerkomposite wurden bei einer Frequenz von 250 Hz und Raumtemperatur untersucht. Auch hier wurden, wie in Kapitel 3.3.4. beschrieben, die Sättigungspolarisation P_S , die Remanenzpolarisation P_R und die elektrischen Koerzitivfelder $\pm E_C$ untersucht und die Ergebnisse mit anderen zur Herstellung von Dünnschichten geeigneten Methoden verglichen. Für alle Bilayer lag ein identischer Aufbau vor, bestehend aus der Platinschicht (als untere Elektrode), der Ferritschicht, gefolgt von der BTO Schicht und den Deckelektroden (Cu/Au-Kontakte). Die ferroelektrischen Eigenschaften der Komposite sollten alleine durch die Beschaffenheit der polykristallinen BTO Schicht hervorgerufen werden. Deshalb könnte man für alle Polarisationshysteresen den gleichen Verlauf vermuten. Tatsächlich zeigen sowohl die vier Polarisationsmessungen als auch die vier Schaltstrommessungen einen stark unterschiedlichen Verlauf. So zeigen die Polarisationsmessungen von CFO/BTO und NFO/BTO in Abb. 3.27a und b eine nahezu symmetrische Hysterese, während die Komposite MgFO/BTO und ZFO/BTO eine stark asymmetrische Hysterese aufweisen.

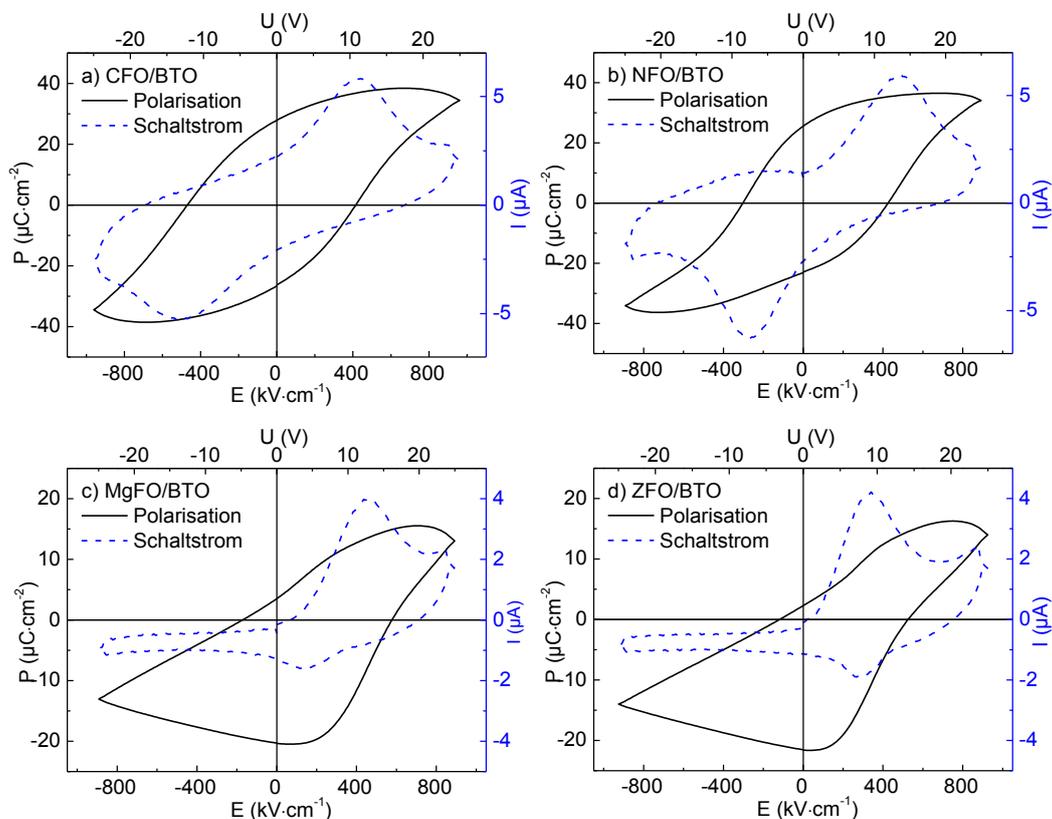


Abb. 3.27: Abhängigkeit der Polarisation P (schwarz) und des Schaltstroms I (blau gestrichelt) vom elektrischen Feld a) CFO/BTO, b) NFO/BTO, c) MgFO/BTO und d) ZFO/BTO. Die Messungen wurden bei einer Frequenz von 250 Hz bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die I-U-Kurve für den CFO/BTO Film zeigt bei $+430 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ bzw. $-470 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($+11.2 \text{ V}$ und -12.2 V) deutlich erkennbare Schaltpeaks, was ein klarer Hinweis auf Ferroelektrizität ist^[76-78]. Die Lage der Schaltpeaks stimmt gut mit der Lage der elektrischen Koerzitivfelder mit $+E_C = 420 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ und $-E_C = -470 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ überein. Die Stärken der Koerzitivfelder sind vergleichbar mit denen anderer durch Rotationsbeschichtung hergestellter CFO/BTO Multilayerkomposite^[70] mit rund $200 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ oder mit epitaktischen einkristallinen BTO Filme durch PLD^[76] mit rund $300 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die Koerzitivfelder für Dünnschichten sind dabei erheblich größer als die für BTO Einkristalle, welche nur rund $35 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ betragen^[79]. Vermutlich sind die größeren Koerzitivfelder durch die Dicke der BTO Schicht bedingt, denn es wird ein stärkeres elektrisches Feld benötigt um die elektrischen Dipole innerhalb der Schicht auszurichten. Die Sättigungspolarisation P_S beträgt am höchsten Punkt der Hysterese $38 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ und sinkt beim maximal angelegtem Feld auf $34 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ab, möglicherweise wird also keine vollständige Sättigung erreicht^[80]. Im Vergleich zu Bulk BTO (Einkristall)^[81] mit $P_{S,\text{Bulk}} = 26 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, zeigt die Sättigungspolarisation der BTO Schicht im CFO/BTO Film größere Werte (eine mögliche Erklärung folgt weiter unten). Die U-I-Kurven zeigen bei hohem Feld noch Leckströme, welche auf Leitfähigkeiten durch elektronische und/oder ionische Defekte basieren (Kopplung beider). Dies kann zu einer Abschwächung der Polarisation führen. Die Sauerstofffehlstellen bei ferroelektrischen Dünnschichten spielen eine große Rolle, denn diese können als Ladungsträger fungieren und so die isolierenden Eigenschaften des Ferroelektrikums beeinträchtigen^[82]. Die Defekte können entweder ohnehin schon vorliegen, oder erst durch Redoxprozesse bei hohen Feldern erzeugt werden. In der Literatur gibt es dazu keine Untersuchungen, ob die hier auftretenden Felder überhaupt stark genug dafür sind. Des Weiteren könnte auch die unter dem BaTiO_3 liegende Ferritschicht einen Einfluss haben, denn die Ferrite verfügen bei weitem nicht über die gleichen isolierenden Eigenschaften wie BTO. So ist es möglich, dass es in den Ferritschichten vermehrt zu Leckströmen kommt, die die resultierende Polarisation abschwächen.

Für das System NFO/BTO (Abb. 3.27b) ist die Polarisationshysterese weniger symmetrisch und zeigt eine deutlich Verschiebung zu höherem positivem Feld. Diese Verschiebung, auch „internal bias“ genannt, führt zu stark unterschiedlichen Werten für die Koerzitivfelder $+E_C$ und $-E_C$ mit $410 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ bzw. $-290 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ und es verschieben sich auch die Schaltpeaks in den U-I-Kurven zu positiveren elektrischen Feldern ($+480 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ bzw. $-270 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$). Erstaunlicherweise sind die Sättigungspolarisationen $+P_S$ und $-P_S$ mit $\pm 35 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ und die Remanenzpolarisationen $+P_R$ und $-P_R$ mit $\pm 24 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ vom Betrag her

exakt gleich, so dass es keine vertikale Verschiebung der Hysterese gibt. Da diese Effekte beim CFO/BTO nicht auftreten, muss die Verschiebung bei NFO/BTO andere Ursachen haben als die ungleichen Metalle für Grund- (Platin) und Deckelektroden (Kuper/Gold)^[83]. Die präferierte Polarisationsrichtung könnte durch polare Defekte in der ferroelektrischen Schicht^[84,85] oder durch zeitabhängige Ladungs- und Entladungsvorgänge an der Grenzfläche Elektrode/Film^[86,87] hervorgerufen werden.

Die Polarisationshysterese und Schaltstrommessungen von MgFO/BTO und ZFO/BTO (Abb. 3.27c und d) weisen einen deutlich anderen Verlauf auf. Für beide Filme kann weder eine Sättigung festgestellt noch eine symmetrische Lage der Schaltpeaks beobachtet werden. Beim System MgFO/BTO treten bei $+450 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($+12.7 \text{ V}$) und $+115 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($+3.2 \text{ V}$) zwei unterschiedlich intensive Schaltpeaks auf, welche auf ein Umschalten der Polarisation innerhalb der BTO Schicht und somit ferroelektrisches Verhalten hinweisen können. Auch hier wird die Ursache für die Asymmetrie der Schaltpeaks in einer bevorzugten Polarisationsrichtung bei positivem Feld vermutet. Warum aber trotz weiterhin positiven Feld die Dipole umklappen, konnte nicht erklärt werden. Die vermeintlichen Koerzitivfelder ($+E_C = 575 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ bzw. $-E_C = -170 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) fallen nicht mit den Schaltpeaks zusammen. Ob es hierbei wirklich um reale Koerzitivfelder ($+575 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ zu $+115 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) handelt kann nicht genau gesagt werden. Die Remanenz- und Sättigungspolarisation können nicht zuverlässig angegeben werden, scheinen aber weniger stark ausgeprägt als bei den CFO/BTO und NFO/BTO Bilayern.

Eine ganz ähnliche Form der Polarisationshysterese ist auch beim ZFO/BTO Bilayerkomposit (Abb. 3.27d) zu beobachten. So liegen die Schaltpeaks bei $+330 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($+9.0 \text{ V}$) und $+285 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ($+7.7 \text{ V}$) sehr nahe beieinander und sind unterschiedlich stark ausgeprägt, was wiederum für eine erheblich präferierte Polarisationsrichtung spricht. Ähnlich wie bei MgFO/BTO stimmt die Lage der elektrischen Koerzitivfelder nicht mit der Lage der Schaltpeaks überein. Weiterhin können die Absolutwerte der Remanenz- und Sättigungspolarisation aufgrund der Asymmetrie nicht zuverlässig bestimmt werden. Die ferroelektrischen Eigenschaften der BTO Schicht, welche bei allen Bilayern identisch hergestellt wurde, werden offenbar durch die darunter liegenden Ferritschichten unterschiedlich beeinflusst. Die Ferrite sind im Allgemeinen schlechte elektrische Leiter bzw. Isolatoren, dennoch besitzen die einzelnen Verbindungen unterschiedliches Leitfähigkeitsverhalten. So werden für CFO und NFO p-leitende Eigenschaften und für MgFO und ZFO n-leitende Eigenschaften gefunden^[88-90]. Es wird angenommen, dass die p-leitenden Eigenschaften von CFO und NFO einen Beitrag zur Nettopolarisation zusätzlich zu

den n-leitenden Ladungsträgern der Bilayerkomposite (BTO) liefern^[91-93]. Dieser zusätzliche Beitrag zur Polarisierung könnte erklären, wieso die Werte für $\pm P_S$ etwas höher sind als für reine BTO Schichten. Während ein externes elektrisches Feld zu einem Elektronenaustausch zwischen Fe^{3+} und Fe^{2+} führen kann und somit n-leitende Eigenschaften besitzt, so könnte das Vorhandensein von Co^{3+}/Co^{2+} - und Ni^{3+}/Ni^{2+} -Ionen zu p-leitenden Eigenschaften führen^[92]. Eine Oxidation/Reduktion der zweiwertigen Metallionen Mg^{2+} bzw. Zn^{2+} ist unwahrscheinlich, daher wird vermutet, dass die Ferrite MgFO und ZFO n-leitende Eigenschaften^[94] besitzen (dominiert durch den Elektronenaustausch zwischen Fe^{3+} und Fe^{2+} mit n-leitenden Eigenschaften). Diese können in Verbindung mit den n-leitenden Eigenschaften von BTO^[93] zu einer Bevorzugung einer Polarisationsrichtung führen und so ein diodenartiges Verhalten begünstigen. Die Richtung des Stromflusses hängt dabei von der Polarisationsrichtung bzw. von der Richtung des angelegten Feldes ab^[95]. Beim Anlegen eines positiven Feldes aggregieren positive Ladungen an der Grenzfläche Ferroelektrikum/Ferrit und die negativen Ladungen der n-leitenden Schicht, angezogen durch die positiven Ladungen, wandern ebenfalls zu der Grenzfläche. Die unvollständige Trennung der negativen Ladungen führen zu einem depolarisierenden Feld welches der Polarisierung der ferroelektrischen Schicht entgegen gesetzt ist und diese so abschwächt^[96].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass alle Bilayerkomposite über ferroelektrische Eigenschaften verfügen. Während die CFO/BTO und NFO/BTO Komposite (annähernd) symmetrische Polarisierungshysteresen mit einer Sättigungspolarisation besitzen, zeigen MgFO/BTO und ZFO/BTO ein Polarisierungsverhalten bei dem eine Polarisationsrichtung erheblich begünstigt ist. Des Weiteren sind zeigen die Strommessungen, dass ein Umschalten der ferroelektrischen Domänen möglich ist was das Vorhandensein der Ferroelektrizität bestätigt. Bei hohen elektrischen Feldern (Amplitudenspannung ± 25 V) treten allerdings bei allen Proben Leckströme auf, die durch eine minimale Leitfähigkeit der Komposite bedingt sind.

3.3.6. Einfluss eines Magnetfeldes auf die ferroelektrischen Eigenschaften

Zur Überprüfung einer Wechselwirkung des ferroelektrischen mit dem magnetischen Verhalten und damit dem Vorliegen einer magnetoelektrischen Kopplung wurde der Einfluss eines Permanentmagneten (NdFeB) auf die Polarisierungsmessungen untersucht. Dazu wurde die Position eines Cu/Au-Kontaktes des jeweiligen Bilayerkomposites (CFO/BTO und

NFO/BTO) bestimmt und markiert (unter einem Mikroskop wird eine markante und leicht wieder erkennbare Stelle gewählt). Zunächst werden an dieser Stelle die Polarisierung und der Schaltstrom in Abhängigkeit des elektrischen Feldes ohne Magnetisierung der Ferritschicht gemessen (Abb. 3.28a und c). Obwohl die Messungen an anderen Kontakten als in Kapitel 3.3.5. durchgeführt wurden, ist der Verlauf der jeweiligen Polarisationshysterese und Schaltstrommessung (Abb. 3.28a und c) identisch. Dies belegt die Homogenität der beiden Bilayerkomposite und die Reproduzierbarkeit der Messungen. Danach werden die Filme auf einen Permanentmagneten (NdFeB, $2 \times 2 \text{ cm}^2$, mit einer Feldstärke von ca. 11 – 12 kOe laut Hersteller) gelegt und anschließend wurden die ferroelektrischen Eigenschaften an derselben Stelle (exakt derselbe Cu/Au-Kontakt) erneut bestimmt. Die Polarisationshysteresen und Schaltstrommessungen sind in Abb. 3.28b und d gezeigt. Es findet sich für die CFO/BTO Probe ein deutlich anderer Verlauf als bei Abwesenheit eines Magnetfeldes. Die Sättigungspolarisation $+P_s$ verringert sich nur wenig ($34 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) während $-P_s$ nur noch $29 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt, so dass es zu einer vertikalen Verschiebung der Hysterese kommt. Zusätzlich wird eine starke Verschiebung der elektrischen Koerzitivfelder beobachtet. Es werden Werte für $+E_C/-E_C$ mit $+670 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ bzw. $-580 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ (gegenüber $+E_C = 420 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ und $-E_C = -470 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ohne Magnetfeld) gefunden. Dies resultiert wiederum in einer stärkeren Verschiebung in Richtung positivem elektrischem Feld. Zusätzlich verschieben sich die Schaltpeaks zu höheren Werten. Der Schaltpeak bei positivem Feld wird so stark verschoben, dass er fast außerhalb des Messbereiches liegt (eine Umkehrung des Magneten wurde versäumt). Diese Ergebnisse sind aufgrund des nicht genau bekannten Magnetfeldes eher qualitativer Natur, können allerdings als ein starkes Indiz für das Vorliegen einer magnetoelektrischen Kopplung gewertet werden.

Im Gegensatz dazu zeigt die NFO/BTO Bilayerprobe keine messbare Veränderung bei der Polarisierung und Schaltstrommessung (Abb. 3.28c und d). Dies könnte daran liegen, dass die Magnetostriktion von NFO geringer als die von CFO, die für Ferritspinelle am größten ausgeprägt ist^[97,98]. Eine mögliche andere Ursache könnte das zu schwache Magnetfeld der NdFeB Magnete sein.

Zur weiteren Charakterisierung der magnetoelektrischen Eigenschaften könnte eine systematische Untersuchung der Polarisierung durch Einbringen der Proben in eine Magnetfeldspule mit genau bekannter Feldstärke erfolgen. Der Einfluss der Polarisierung auf die Magnetisierung der Proben konnte mit der Eigenbauvariante^[99] zur Bestimmung des magnetoelektrischen Koeffizienten α_{ME} nicht realisiert werden. Dabei wird die AC-Transport Option des PPMS 9 benutzt, die Probe befindet sich in einer Spule (Kupferdraht, 1160

Windungen) mit angelegtem AC-Feld von $H_{AC} = 10$ Oe. Die ME-Spannung ist vermutlich zu gering und konnte nicht gemessen werden. Des Weiteren traten bei der Kontaktierung und Polung der Proben Probleme auf, durch zu hohe Polungsspannungen wurden die Kontakte beschädigt, sodass keine Messungen erfolgen konnten. Alternativ könnte die Polung der Proben mit einem Keithley Generator durchgeführt werden, dieser erlaubt die Verwendung von geringeren Spannungen. Eine weitere Möglichkeit wäre die Vergrößerung der aufgedampften Deckelektroden aus Cu/Au, um einen größeren gepolten Bereich zu erhalten.

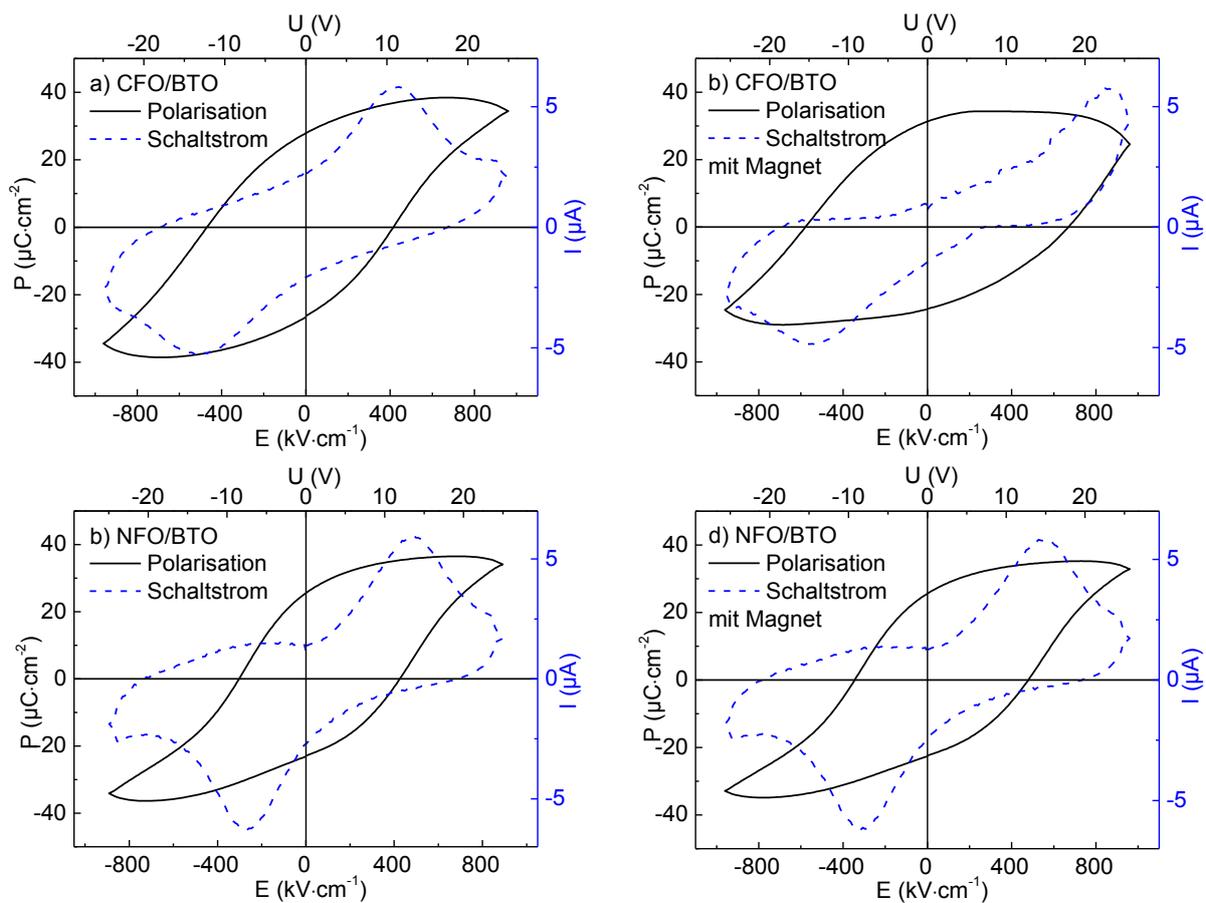


Abb. 3.28: Abhängigkeit der Polarisation P (schwarz) und des Schaltstroms I (blau gestrichelt) vom elektrischen Feld a) CFO/BTO und b) CFO/BTO mit Magnetfeld, c) NFO/BTO und c) NFO/BTO mit Magnetfeld. Die Messungen wurden bei einer Frequenz von 250 Hz bei Raumtemperatur und jeweils an derselben Deckelektrode durchgeführt.

3.3.7. Zusammenfassung der Ergebnisse der Bilayerkomposite

Es konnten phasenreine Bilayerkomposite auf dem Pt-Si Substrat mittels Rotationsbeschichtung der jeweiligen Precursorlösungen hergestellt werden. Die kristallographischen,

spektroskopischen, morphologischen, magnetischen und ferroelektrischen Eigenschaften der Bilayerproben von CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , MgFe_2O_4 und ZnFe_2O_4 jeweils in Kombination mit BaTiO_3 wurden untersucht. Begonnen wurde mit fünf Einzellagen der jeweiligen Ferrite, gefolgt von fünf Einzellagen BaTiO_3 . Dabei bestätigten sowohl Röntgenpulverdiffraktion als auch IR- und Ramanspektroskopie die Bildung der phasenreinen kubischen Ferritspinelle und das Vorliegen der tetragonalen BTO Modifikation. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigten eine scharfe Grenzfläche zwischen ferrimagnetischer und ferroelektrischer Komponente. Es wurde außerdem ein defektärmeres Aufwachsen der BTO Schicht auf den Ferriten als umgekehrt beobachtet, weswegen für alle nachfolgenden Bilayerkomposite diese Reihenfolge gewählt wurde. Des Weiteren konnte die Reproduzierbarkeit der Herstellungsmethode unterstrichen werden, denn alle Filme hatten bei gleicher Anzahl der Beschichtungen eine vergleichbare Schichtdicke von 260 nm bis 280 nm. Dabei zeigten die Ferritschichten von CFO und NFO ein eher säulenartiges Wachstum (senkrecht zur Filmebene). Im Gegensatz dazu wachsen die Partikel bei MgFO und ZFO bei hohen Temperaturen eher parallel zur Filmebene. Die BTO Schichten weisen in allen Proben sphärische und kleinere Partikel auf. Die Untersuchungen der Oberflächenrauigkeit ergaben für alle untersuchten Proben R_{rms} -Werte im unteren Nanometerbereich (3 – 5 nm). Alle Bilayerkomposite zeigen Ferrimagnetismus mit Ausnahme von ZFO/BTO, da ZnFe_2O_4 aufgrund seiner normalen Spinellstruktur antiferromagnetisch ist. Die CFO/BTO Probe zeigt eine stark ausgeprägte magnetische Anisotropie, mit der magnetisch weichen Achse senkrecht zur Filmebene. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen der reinen Ferritschichten aus Kapitel 3.2. Es konnten in den vier Bilayerkompositen ferroelektrische Eigenschaften nachgewiesen werden, dabei besitzen CFO/BTO und NFO/BTO eine symmetrische und umschaltbare Polarisierung. Im Gegensatz dazu scheint es bei MgFO/BTO und ZFO/BTO eine erheblich bevorzugte Polarisationsrichtung zu geben, denn sowohl die Polarisationshysterese als auch die Schaltstrommessungen sind zu höherem positivem elektrischen Feld verschoben. Die Doppelschichtproben CFO/BTO und NFO/BTO wurden auf den Einfluss eines Magnetfeldes auf die ferroelektrischen Eigenschaften untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass ein untergelegter Permanentmagnet beim CFO/BTO Film zu einem veränderten Verlauf der Polarisationshysterese führt, während beim NFO/BTO kein Effekt festgestellt wurde. Es kann also davon ausgegangen werden, dass es zumindest beim CFO/BTO Bilayer eine Kopplung von Ferrimagnetismus und Ferroelektrizität gibt also der (direkte) magneto-elektrische Effekt auftritt.

3.4. 2-2 BaTiO₃ / CoFe₂O₄ – Schichtkomposite auf einkristallinen (001) STO Substraten

3.4.1. Röntgenographische Untersuchungen

Im Folgenden wird die Bezeichnung (00*l*) verwendet und darauf hingewiesen, dass diese sich nicht auf die kristallographische Zuordnung bezieht (in dem Sinne, dass der letzte Index die kristallographische *c*-Achse ist), sondern auf das Substrat, d.h. die (001)-Ebenen liegen parallel zur Substratoberfläche. Im Gegensatz zu den bisherigen Diffraktogrammen in Kapitel 3.2. und 3.3. werden im Folgenden alle Röntgendiffraktogramme ohne Untergrundkorrektur gezeigt. Die Abb. 3.29 zeigt die Röntgendiffraktogramme des unbeschichteten SrTiO₃ Substrates. Die lineare Auftragung der Intensität (Abb. 3.29a) zeigt für den UC-Messmodus keinerlei Reflexe, während im LC-Modus nur der (001)- und der (002)-Reflex des einkristallinen Substrates zu beobachten ist, was für die parallele Ausrichtung der (00*l*)-Netzebenen schen spricht. Erste Beschichtungsversuche von BaTiO₃ und CoFe₂O₄ auf SrTiO₃ zeigten, dass die Reflexintensität des Substrates um mehrere Zehnerpotenzen (bis 10⁵) größer ist als die der oxidischen Filme, weshalb im Folgenden für diese Messgeometrie eine logarithmische (Abb. 3.29b) Auftragung verwendet wird. Auch hier werden im UC-Messmodus keine Reflexe beobachtet, jedoch zeigt der LC-Modus neben den einkristallinen Substratreflexen auch andere Reflexe (z.B. durch K_β-Strahlung hervorgerufene Reflexe bei 2θ = 20.5° bzw. 42° des Substrates). Die Intensitätssprünge bei 2θ = 24° bzw. 45° resultieren aus der Verwendung eines Ni-Filters zur Abschwächung der Cu-K_β-Strahlung.

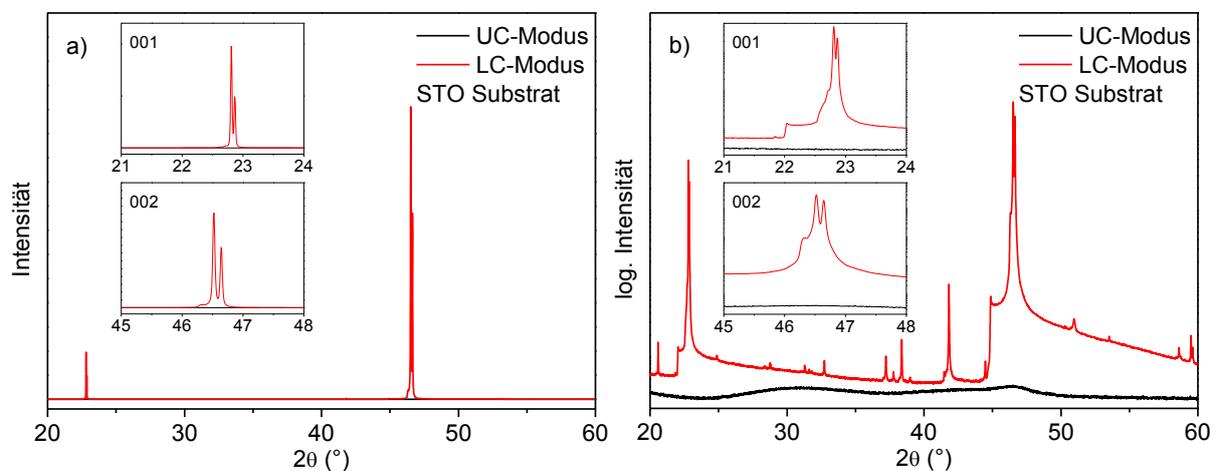


Abb. 3.29: Im UC- und LC-Modus gemessene Röntgendiffraktogramme des einkristallinen SrTiO₃ Substrates a) lineare und b) logarithmische Auftragung der Intensität. In den jeweiligen Insets sind die (001)- und (002)-Reflexe des SrTiO₃ Substrates gezeigt.

Die STO Substrate der verschiedenen Hersteller (Crystec und MaTeck) zeigen in dieser Messanordnung röntgenografisch keinen Unterschied. Um die Qualität der einkristallinen STO Substrate genauer zu untersuchen, wurden Rocking-Curve Messungen am (002)-Reflex durchgeführt. Die in Abb. 3.30a und b gezeigten Messungen ergeben eine etwas geringere Halbwertsbreite von 0.118° (Crystec) im Gegensatz zu 0.140° (MaTeck). Damit ist die Mosaizität der Substrate nahezu gleich und somit auch die Qualität der Einkristalle. Das Peakmaximum für das Crystec Substrat liegt bei $\omega-2\theta/2 = 0^\circ$ und zeigt somit keinerlei Verkippung der Flächennormale der (001)-Netzebenen-schar zur Probennormalen. Für das MaTeck Substrat ist eine leichte, aber nicht signifikante Verkippung von 0.15° zu beobachten. Die Halbwertsbreite beider Rocking-Curve Messungen ist nahezu gleich der Divergenz des Röntgenprimärstrahles (0.1°) und die Verkippung kleiner als 1° , und somit kleiner als die vom Hersteller angegebene Genauigkeit der Orientierung von 1° . Somit zeigen die Substrate beider Hersteller keine entscheidenden Unterschiede und sind für die Fabrikation dünner Filme gleichermaßen geeignet.

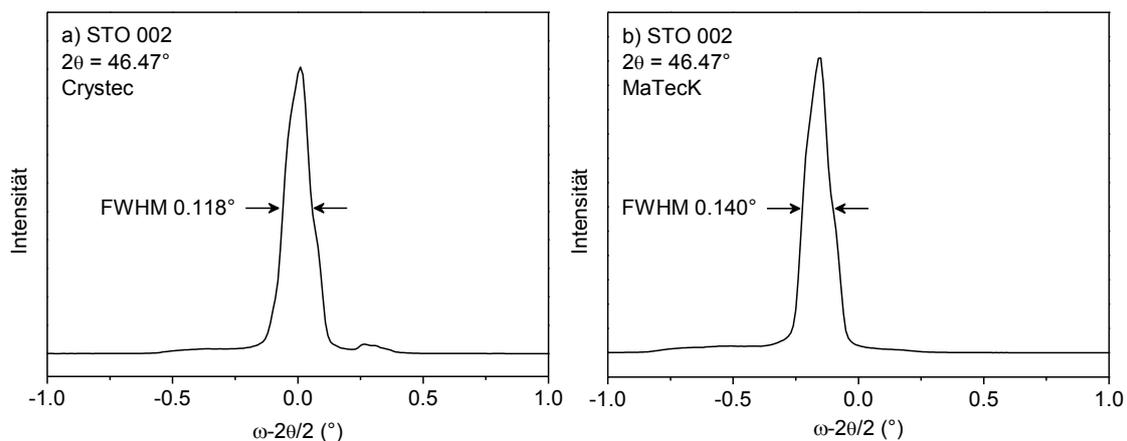


Abb. 3.30: Rocking-Curve Messungen und Bestimmung der Halbwertsbreiten anhand der (002)-Reflexe von a) STO Crystec und b) STO MaTeck.

Die Bilayerkomposite BTO/CFO wurden sowohl auf SrTiO_3 mit einer SrRuO_3 Schicht (im Folgenden als STO/SRO bezeichnet), als auch auf reinem SrTiO_3 (im Folgenden als STO bezeichnet) aufgetragen. Die SRO Schicht wurde von Frau Dr. Rata mittels PLD hergestellt. In der Abb. 3.31a sind die Diffraktogrammausschnitte ($2\theta = 40^\circ - 48^\circ$, Messung im LC-Modus) der beiden Filme BTO/CFO auf STO/SRO und STO im Vergleich mit einem reinen STO Substrat gezeigt. Im Ausschnitt ist deutlich zu erkennen, dass nur die (00l)-Reflexe von STO, BTO und CFO zu beobachten sind, was für eine (00l)-Wachstumsrichtung der Filme spricht. Die Reflexe bei $2\theta = 41^\circ$, die nur bei beiden Filmen und nicht beim Substrat

auftreten, sind die BTO (002)- K_{β} -Reflexe. Der Reflex bei $2\theta \approx 44.5^{\circ}$ ist der $W-L_{\alpha}$ (002)-STO Reflex. Die Intensität des CFO (004)-Reflexes auf STO/SRO ist um den Faktor 4 größer, als im Falle des unbeschichteten STO, was auf eine erhöhte Kristallinität hinweist. Betrachtet man den BTO (002)-Reflex beider Filme, so ist eine leichte Verschiebung für den Film auf STO/SRO zu kleinerem Winkel zu sehen. Der Zellparameter für STO liegt bei $a_{\text{STO}} = 3.905 \text{ \AA}$, für SRO bei $a_{\text{SRO}} = 3.923 \text{ \AA}^{[100]}$ und beträgt bei BTO $a_{\text{BTO}} = 3.999 \text{ \AA}^{[56]}$. So könnte die SRO Schicht den Einfluss der Gitterverspannung von STO auf BTO verringern und folglich zu einem größeren Zellparameter für BTO (STO/SRO) führen. Die „out of plane“ Zellparameter für BTO und CFO auf STO/SRO betragen 3.992 \AA bzw. 8.384 \AA , während für BTO und CFO auf STO 3.993 \AA bzw. 8.374 \AA gefunden werden. Die Zellparameter beider Komponenten sind nur minimal kleiner als die der Bulk-Materialien ($a_{\text{Bulk, BTO}} = 3.999 \text{ \AA}^{[56]}$ bzw. $a_{\text{Bulk, CFO}} = 8.392 \text{ \AA}^{[54]}$). Die UC-Messungen in Abb. 3.31b und c zeigen sowohl für den Film auf STO/SRO als auf STO geringe Intensitäten für BTO und CFO.

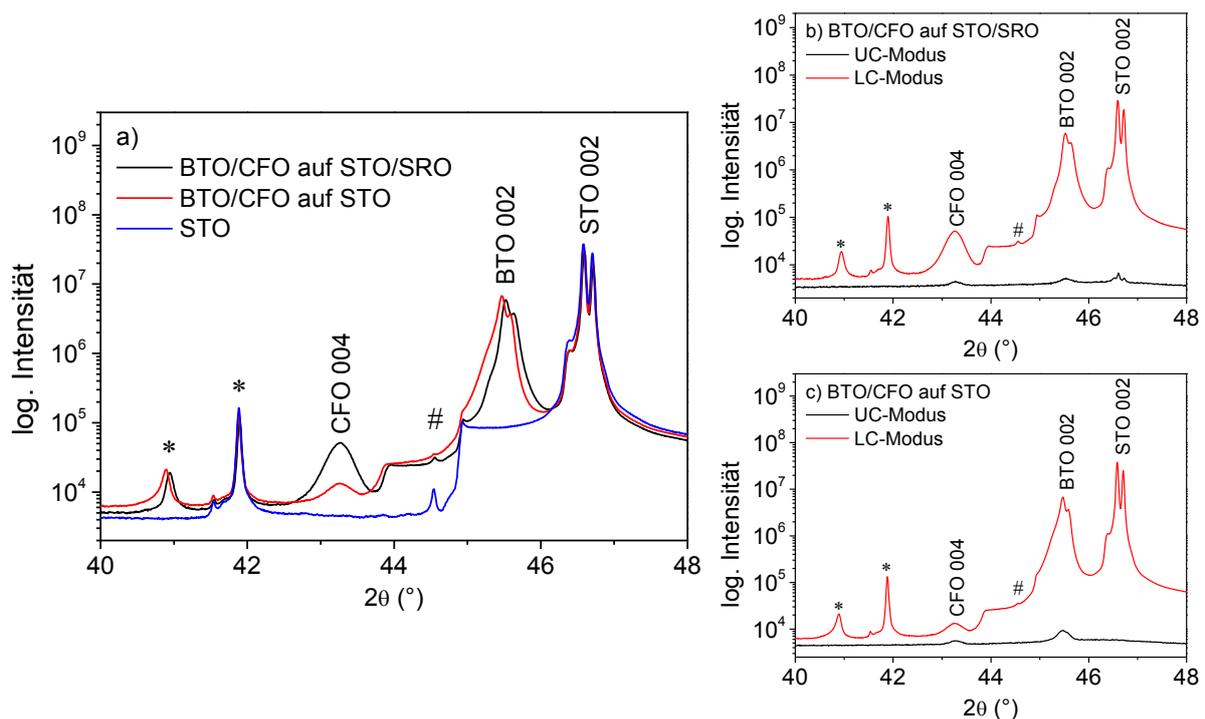


Abb. 3.31: a) Ausschnitt aus den Röntgendiffraktogrammen (Messung im LC-Modus) der Bilayerkomposite auf STO/SRO und STO, sowie eines unbeschichteten Substrates zum Vergleich. Die mit unterschiedlichen Messgeometrien erhaltenen Diffraktogramme der Bilayerkomposite auf b) STO/SRO und c) STO werden miteinander verglichen. Die mit (*) markierten Reflexe bei $2\theta \approx 40.9^{\circ}$ und $2\theta \approx 41.8^{\circ}$ sind die Cu-K_{β} (002)-Reflexe von BaTiO_3 und SrTiO_3 , während der Reflex bei $2\theta \approx 44.5^{\circ}$ (#) der $W-L_{\alpha}$ (002)-STO Reflex ist.

Um die Orientierung und die Texturierung der Filme auf STO/SRO und STO weiterführend zu untersuchen, wurden Rocking-Curve Messungen an 00 l -Reflexen durchgeführt. Diese sind in Abb. 3.32a-f dargestellt. Die Halbwertsbreiten FWHM des STO 002-Reflexes (siehe Abb. 3.32a und d) betragen bei beiden Proben 0.13° und weisen so keinen nennenswerten Unterschied zu den unbehandelten Substraten auf. Die Verkippung $\Delta\omega$ liegt bei $+0.28^\circ$ (a) und bei -0.36° (d), sind somit kleiner als die vom Hersteller angegebene mögliche Fehlorientierung. Die BTO Schichten auf STO/SRO und STO (Abb. 3.32b und e) weisen mit 0.35° und 0.32° geringfügig größere Werte für die Halbwertsbreite auf, sodass die Mosaizität der BTO Schichten leicht größer als die der STO Substrate ist. Die Verkippung $\Delta\omega$ der (002)-Netzebenenschar der BTO Schichten liegt bei $+0.26^\circ$ (b) und bei -0.37° (e), somit sind die BTO Schichten parallel zur Substratoberfläche gewachsen, da $\Delta\omega$ der STO Peaks der jeweiligen Proben den gleichen Wert besitzt. Für die CoFe_2O_4 Schichten liegen die Peakzentren der (004) Rocking-Curve Messungen bei $+0.29^\circ$ (c) und bei -0.34° (f) und somit zeigen auch die CFO (004)-Netzebenen ein paralleles Wachstum auf BTO und somit auch auf dem Substrat. Jedoch unterscheiden sich die Halbwertsbreiten der beiden Messungen. Die Werte für FWHM betragen 0.92° bzw. 0.54° (Abb. 3.32c und f). Eine mögliche Scherrer-Verbreiterung kann durch kleine Kristallite der CFO Schicht hervorgerufen werden (siehe Kapitel 3.4.3.). Dabei ist die Mosaizität der CFO Schicht auf STO/SRO/BTO geringer als auf STO/BTO, dennoch kann bei Halbwertsbreiten unter 1° epitaktischem Wachstum der Kompositfilme auf STO/SRO und STO erwartet werden. Darüber hinaus sind die FWHM-Werte mit Kompositfilmen, welche mittels PLD hergestellt wurden, vergleichbar. Zhang et al.^[101] berichtete über BTO/CFO Filme auf Nb-dotierten STO Einkristallen mit Halbwertsbreiten von 0.33° für BTO und 0.79° für CFO.

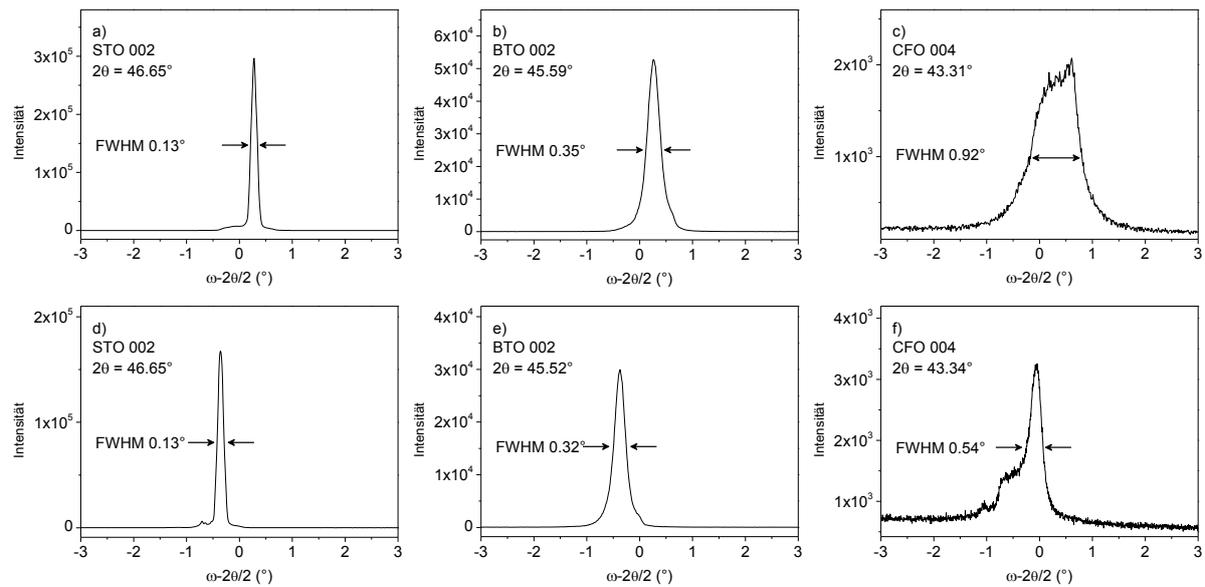


Abb. 3.32: Rocking-Curve Messungen und Bestimmung der Halbwertsbreiten an den 00l-Reflexen von STO, BTO und CFO auf STO/SRO (a-c) sowie STO, BTO und CFO auf STO (d-f).

Die eingehendere Untersuchung des Epitaxieverhaltens der beiden Kompositfilme erfolgte mittels reziproker Gitterkartierung. Dazu wurden bei verschiedenen Startwerten von ω viele 2θ -Messungen in der Umgebung eines reziproken Gitterpunktes ($\bar{1}03$) des STO-Substrates akkumuliert (siehe Kapitel 2.2., Berechnung von Q_x und Q_z nach Gl. 2.1. und 2.2.). Die Ergebnisse sind als Konturplots in Abb. 3.33a und b dargestellt. Für das beschichtete STO/SRO Substrat in Abb. 3.33a werden Intensitäten für STO, BTO und CFO beobachtet. Die teilweise Überlagerung der ($\bar{1}03$)-STO und ($\bar{1}03$)-BTO Peaks könnte auf SrRuO_3 hinweisen, da der Zellparameter von SrRuO_3 zwischen denen von STO und BTO liegt. BTO und CFO sind heteroepitaktisch mit einer (001)-Orientierung auf dem STO/SRO gewachsen, jedoch nicht pseudomorph sondern vollrelaxiert. Dies ist daran zu erkennen, dass sich der Betrag von Q_x von STO über BTO hinzu CFO verringert^[13] und so die Gitterparameter parallel zur Substratoberfläche der BTO Schicht eher dem des Bulk-Materials ($a = 3.999 \text{ \AA}$ ^[56]) entsprechen. Der „in plane“ Zellparameter a_{\parallel} ist durch $a_{\parallel, \text{BTO}} = 2\pi/|Q_{x, \text{BTO}}|$ beschrieben und beträgt für BTO auf STO/SRO 4.007 \AA bzw. 4.041 \AA für BTO auf STO. Eine Erklärung, warum der Zellparameter von BTO auf reinem STO größer ist, konnte bisher nicht gefunden werden. Auch für CFO auf STO/SRO/BTO ähnelt $a_{\parallel, \text{CFO}}$ mit 8.408 \AA eher dem Zellparameter CFO $a_{\text{Bulk}} = 8.392 \text{ \AA}$ ^[54]. Der ermittelte „out of plane“ Zellparameter $a_{\perp, \text{BTO}}$ ($a_{\parallel, \text{BTO}} = 2\pi/|Q_{x, \text{BTO}}| \cdot 3$) für BTO auf STO/SRO beträgt 3.993 \AA bzw. 3.992 \AA auf dem unbeschichteten STO. Für $a_{\perp, \text{CFO}}$ wurden 8.383 \AA auf STO/SRO gefunden. Somit sind die a_{\perp} -Werte der BTO Schichten auf beiden Substraten (STO/SRO und STO) und der CFO Schicht

nahezu identisch mit den „out of plane“ Zellparametern, welche aus den röntgenographischen Untersuchungen mit $\theta/2\theta$ -Geometrie erhalten wurden. Der Gitterparameter $a_{\parallel, \text{CFO}}$ und $a_{\perp, \text{CFO}}$ (CFO auf STO/BTO) ließ sich nicht bestimmen, da in dem erwarteten Bereich keine Intensitäten beobachtet werden konnten.

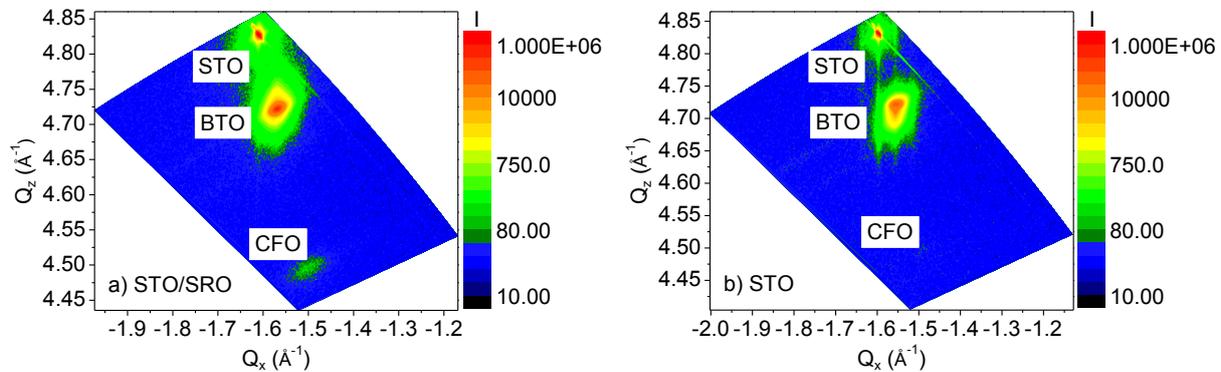


Abb. 3.33: RSM-Kontourplots im Bereich der $(\bar{1}03)$ -Gitterpunkte von STO, BTO und CFO der Bilayerkomposite auf a) STO/SRO und b) STO.

Die Kompositfilme aus BTO und CFO zeigen ein relaxiert epitaktisches Wachstum sowohl auf dem unbeschichteten wie auch SRO-beschichteten Substrat. Polfiguren an den (004)-Reflexen von CoFe_2O_4 (BTO/CFO auf STO/SRO Abb. A4a) zeigen neben der Wachstumsrichtung parallel zur (001)-Orientierung des Substrates, zusätzlich Domänen, welche parallel zur (111)-Netzebene orientiert sind. Für CoFe_2O_4 (BTO/CFO auf STO Abb. A4b) wird nur eine Wachstumsrichtung parallel zur (111)-Netzebene gefunden, was sich mit dem Ergebnis der reziproken Gitterkartierung des BTO/CFO Komposites auf STO deckt.

3.4.2. Ramanspektroskopische Untersuchungen

Die Ramanspektren der Kompositfilme BTO/CFO auf STO/SRO und STO sind in Abb. 3.34 zu gezeigt. Ähnlich wie bei den in Kapitel 3.3. beschriebenen Kompositfilmen sind die Ramanpeaks der BTO Schicht aufgrund der schwachen Absorption von BTO bei der Wellenlänge des Ramanlasers nicht zu beobachten. Daher gehören die sichtbaren Peaks bei 694 cm^{-1} , 569 cm^{-1} , 467 cm^{-1} , 300 cm^{-1} und 205 cm^{-1} , sowie die Schulter bei 619 cm^{-1} zu den CFO Schichten. Ein Einfluss der unterschiedlichen Substrate auf die Lage der Peaks konnte nicht festgestellt werden. Jedoch ist das Verhältnis der Peaks mit A_{1g} -Symmetrie (CFO) in

beiden Kompositfilmen anders als bei CFO in CFO/BTO Kompositen auf Pt-Si Substraten. Während die Intensität der A_{1g} -Peaks bei CFO auf Pt ungefähr 1 zu 5 beträgt, so ist das Verhältnis der Peaks bei CFO auf STO/SRO und STO lediglich 1 zu 2. Aus dem Intensitätsverhältnis darf nicht direkt auf den Inversionsparameter geschlossen werden, es ist jedoch ein Indiz für einen unterschiedlichen Inversionsgrad in den CFO Schichten. Dabei bedeutet ein größeres Verhältnis der Intensitäten der Peaks $A_{1g}(1)$ zu $A_{1g}(2)$, eine zunehmende Besetzung der Tetraederplätze mit Fe^{3+} -Ionen und folglich einem Inversionsparameter δ der gegen 1 geht. Mögliche Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften werden in Kapitel 3.4.4. diskutiert.

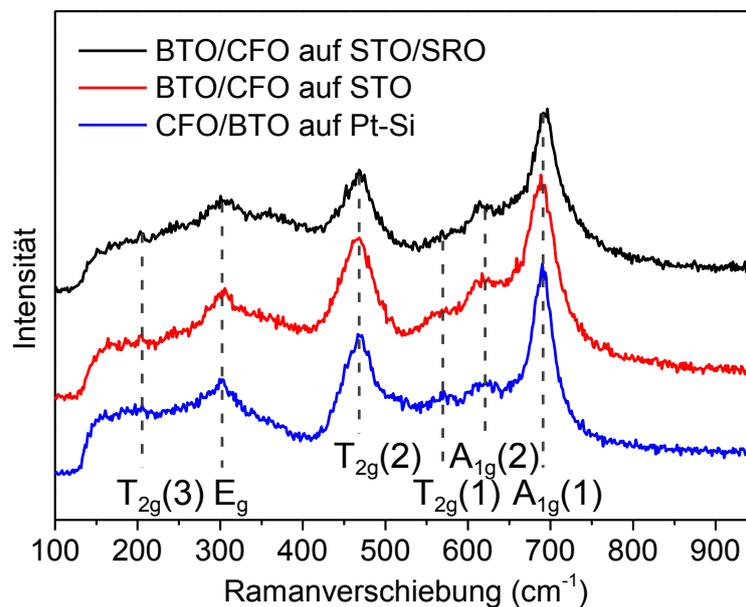


Abb. 3.34: Raumtemperatur Ramanspektren von BTO/CFO auf STO/SRO (schwarz) und STO (rot), sowie CFO/BTO auf einem Pt-Si Substrat (blau) zum Vergleich.

3.4.3. REM und AFM Untersuchungen

Die Schichtdicke der Kompositfilme wurde durch REM-Untersuchungen bestimmt. Die Querschnittsaufnahmen in Abb. 3.35a-c zeigen BTO/CFO auf STO/SRO an verschiedenen Positionen des Films. Die SRO Schicht zwischen dem Substrat und dem Kompositfilm ist in den Aufnahmen nicht zu erkennen, es wird vermutet, dass aufgrund der Temperaturen von 1000 °C die SRO Schicht verdampfte. Betrachtet man die Dicke der Filme am Randbereich des Substrates, so sind diese dort ca. 80 nm dicker als im Zentrum (Abb. 3.35a-c). Die BTO

Schicht beträgt zwischen 255 nm am Rand und 215 nm in der Mitte. Die CFO Schicht ist am Rand mit 195 nm ebenfalls dicker als in der Mitte, wo nur 155 nm gefunden werden. Diese Unterschiede sind auf den Rotationsbeschichtungsprozess zurückzuführen. Beim Rotieren der Substrate breitet sich eine Lösungsmittelfront in Richtung aller Kanten aus. Die Lösungsmittelfront wird aufgrund der Oberflächenspannung der Lösung in der Nähe der Ränder größer. Die so erhöhte Lösungsmenge führt zu einer erhöhten Schichtdicke im Randbereich. Dieser Effekt ist bei den relativ kleinen STO-Substraten mit nur 1 cm Kantenlänge stärker ausgeprägt, als bei den deutlich größeren Si-Pt Substraten (ca. 2 cm Kantenlänge). Weiter zeigen die REM-Querschnittsaufnahmen, dass BTO ohne Hohlräume auf dem STO/SRO Substrat aufwächst. Selbst die Bruchkanten in der Mitte des Substrates sind in der BTO Schicht wiederzufinden (Abb. 3.35b). Im Gegensatz dazu, zeigen die Querschnittsaufnahmen von BTO/CFO auf STO (Abb. 3.35d-f) diverse Hohlräume innerhalb der BTO Schicht (auf STO). Die Grenzfläche zwischen BTO und CFO ist ebenfalls von Hohlräumen geprägt. Die Dicke der BTO Schicht variiert zwischen 300 nm in der Mitte und rund 335 nm am Rand. Die CFO Schicht ist am Rand mit 255 nm ebenfalls dicker als in der Mitte, wo nur 195 nm gefunden werden.

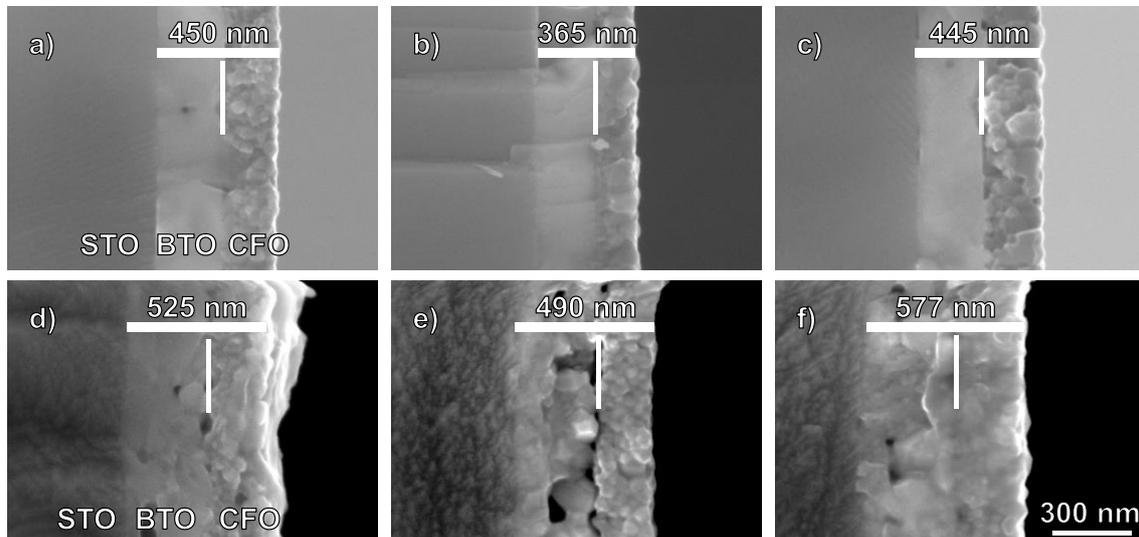


Abb. 3.35: REM-Querschnittsaufnahmen der BTO/CFO Bilayerkomposite an verschiedenen Positionen des Films. Obere Reihe: STO/SRO a) linker Rand, b) Mitte und c) rechter Rand. Untere Reihe: STO d) linker Rand, e) Mitte und f) rechter Rand.

In Abb. 3.36 ist die radiale Veränderung der Schichtdicke von BTO und CFO sowie die daraus resultierenden Gesamtdicke des BTO/CFO Komposites auf STO gezeigt. Es ergibt sich ein Schichtdickenminimum in der Mitte des Films sowie ein Maximum an der Kante.

Insgesamt beträgt die Differenz zwischen Minimum und Maximum rund 90 nm (40 nm in der BTO Schicht und 50 nm in der CFO Schicht). Ob dieser Unterschied einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Probe hat wird in Kapitel 3.4.4. näher betrachtet.

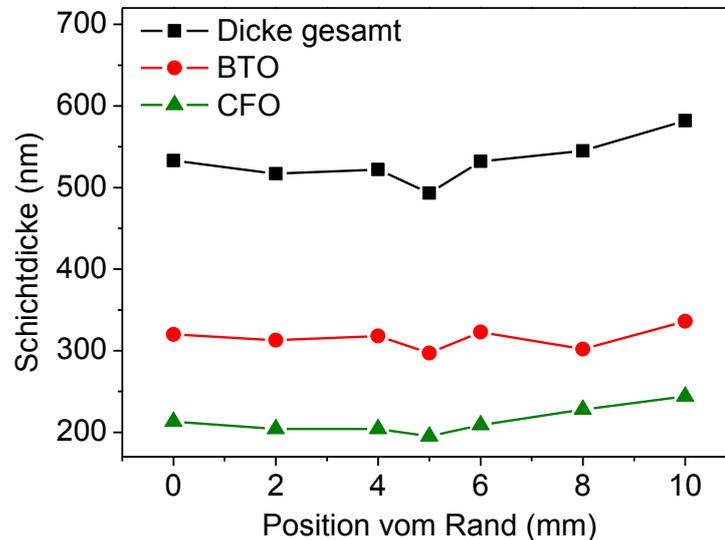


Abb. 3.36: Verlauf der Schichtdicken des BTO/CFO Films auf STO gemessen von einer Probenkante.

Für die epitaktischen Schichtsysteme BTO/CFO auf STO/SRO und STO wurden in Bereichen von $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ Untersuchungen zur Oberflächenrauigkeit durchgeführt. Die Oberflächenaufnahmen und die dazugehörigen Höhenlinienprofile der beiden Bilayerkomposite (zehn Einzellagen BTO und fünf CFO, $T_S = 900\ \text{°C}$ für eine Stunde) sind in der Abb. 3.37a und b gezeigt. Hellere Bereiche innerhalb der AFM-Aufnahmen zeigen höher liegende Partikel, dunklere liegen entsprechend tiefer. Das Höhenlinienprofil ist in der oberen AFM-Aufnahme mit einer roten Linie markiert. Es wurden für beide Filme R_{rms} -Werte im einstelligen nm-Bereich gefunden: 8.12 nm für BTO/CFO auf STO/SRO und 6.60 nm auf STO. Die Oberflächenuntersuchungen liefern natürlich nur Informationen über die CFO Schichten. Die R_{rms} -Werte sind vergleichsweise gering wenn man berücksichtigt, dass fünfzehn individuelle Beschichtungsschritte durchgeführt wurden und Temperaturen von $1000\ \text{°C}$ bzw. $900\ \text{°C}$ für die abschließende Kristallisation der BTO bzw. CFO Schicht angewandt worden. Die Höhenprofile beider Filme zeigen einen Unterschied von rund +15 nm und -20 nm auf STO/SRO und von +15 nm und -12 nm auf STO. Durch PLD hergestellte Kompositfilme von Kim et al.^[102], ebenfalls auf STO/SRO, zeigen etwas kleinere R_{rms} -Werte im unteren nm-Bereich (2.19 nm, $T_S = 750\ \text{°C}$). Andere durch Rotationsbeschichtung erzeugte Filme aus BTO und CFO (auf STO, $T_S = 1000\ \text{°C}$)^[103] wiesen Unterschiede von 30 nm im Höhenlinienprofil auf. Somit stehen die eigenen epitaktischen

Kompositfilme auf STO den in der Literatur beschriebenen Filmen in nichts nach. Die aus den AFM-Oberflächenuntersuchungen (durch Ausmessen von ca. 50 verschiedenen Partikeln und Mittelung) erhaltenen durchschnittlichen Partikeldurchmesser für CFO betragen ca. 110 nm auf STO/SRO und ca. 95 nm für STO. Verglichen mit den reinen CFO Filmen aus Kapitel 3.2.3. sind die durchschnittlichen Partikeldurchmesser um ca. 20 nm größer, was vermutlich auf die höhere Kalzinierungstemperatur von 1000 °C (gegenüber 700 °C) zurückzuführen ist.

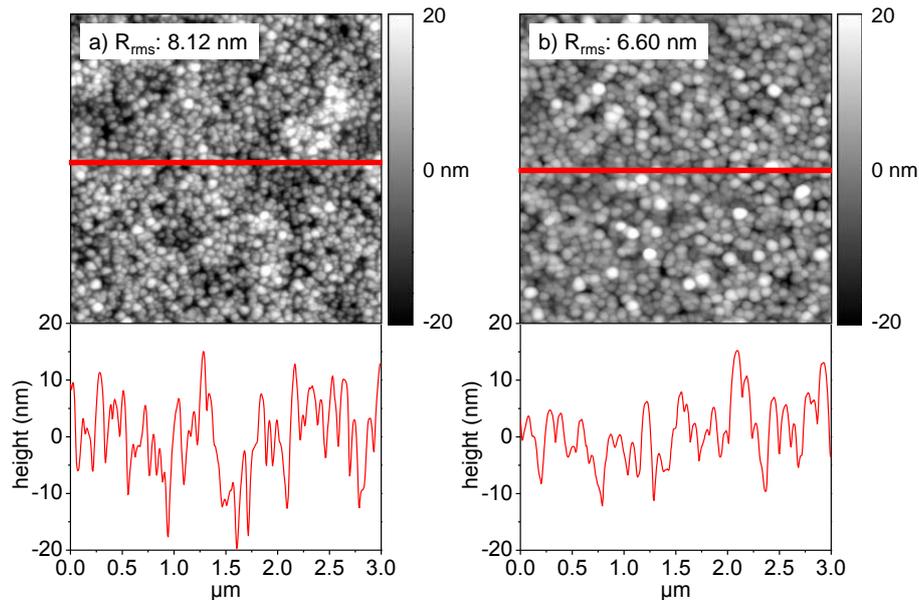


Abb. 3.37: AFM-Aufnahmen eines 3 μm x 3 μm großen Bereiches und Höhenprofile der Oberflächen von BTO/CFO auf a) STO/SRO und b) STO. Die roten Linien zeigen die Richtung des Höhenprofils der Oberfläche.

Die REM Untersuchungen der BTO/CFO Heteroschichten zeigen eine Abhängigkeit vom Substrat. Während BTO auf STO/SRO dicht aufwächst, weist die BTO Schicht auf STO einige Hohlräume auf. Weiterhin wächst die CFO Schicht auf BTO (STO/SRO) dicht auf. Die CFO Schicht des BTO/CFO Komposit auf STO hingegen zeigt diverse Lücken an der Grenzfläche BTO/CFO. Die Oberflächenrauigkeit beider Kompositfilme liegt trotz der fünfzehn Einzellagen im einstelligen Nanometerbereich.

3.4.4. Richtungsabhängige magnetische Untersuchungen

Die nachfolgend gezeigten Untersuchungen wurden bei 300 K durchgeführt und das magnetische Feld H wurde zwischen +90 kOe und -90 kOe variiert. Zur Überprüfung einer

Richtungsabhängigkeit der Magnetisierung wurden die BTO/CFO Filme mit unterschiedlicher Ausrichtung der Flächennormale zum angelegten magnetischen Feld orientiert. In Abb. 3.38a und b sind die volumenbezogene Magnetisierungen M in $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ (bezogen auf den CFO Anteil, Bestimmung des Volumens siehe Kapitel 2.6.) bei einem Magnetfeld H von -25 kOe und $+25$ kOe gezeigt. Die Sättigungsmagnetisierung $M_{S\perp}/M_{S\parallel}$, die Remanenzmagnetisierung $M_{R\perp}/M_{R\parallel}$ und die Koerzitivfeldstärke $H_{C\perp}/H_{C\parallel}$ wurden analog zu den Kapiteln 3.2.4. bzw. 3.3.4. bestimmt.

Die Abb. 3.38a und b zeigen die volumenbezogenen Magnetisierungen der BTO/CFO Filme auf STO/SRO und STO. Der Verlauf ist für beide Kompositfilme nahezu identisch: Für H_{\parallel} wird die Sättigungsmagnetisierung schon bei einer Magnetfeldstärke von $H_{\parallel} = 5$ kOe bzw. 7.5 kOe erreicht, während für die Sättigungsmagnetisierung eine Magnetfeldstärke von H_{\perp} von rund 10 kOe für beide Filme benötigt wird. Die Sättigungsmagnetisierung $M_{S\perp}$ für den Film auf STO/SRO beträgt rund 360 $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ im Gegensatz zu $M_{S\parallel}$ mit 345 $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$. Diese Werte sind vergleichbar mit denen des in Kapitel 3.3.4. beschriebenen CFO/BTO Films ($M_{S\perp}$ und $M_{S\parallel}$ ca. 340 $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$). Im Vergleich zu Kompositfilmen, die mittels PLD auf STO ($T_S = 750$ °C, $M_{S\perp} = 250$ $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[102] hergestellt wurden, weisen die eigenen Filme eine deutlich höhere Sättigungsmagnetisierung auf. Im Gegensatz dazu zeigen die mittels Rotationbeschichtung erhaltenen BTO/CFO Filme auf STO ($T_S = 1000$ °C) von Liu et al.^[103] eine Sättigungsmagnetisierung von rund 370 $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$, was den eigenen Werten ähnelt. Jedoch weisen die Filme von Liu et al. keine 2-2 Geometrie auf, sondern eine 0-3 oder 3-3 Geometrie, da die Filme durch Beschichtung einer Lösung, in der alle Metallionen gelöst vorlagen, erhalten wurden. Die Remanenzmagnetisierungen $M_{R\perp}$ und $M_{R\parallel}$ der eigenen BTO/CFO Filme auf STO/SRO zeigen mit 107 $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ und 139 $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ nur einen kleinen Unterschied (für BTO/CFO auf STO siehe nächste Seite). Das Verhältnis von M_S zu M_R liegt für beide Ausrichtungen bei rund 3 zu 1. Auch die Koerzitivfeldstärken zeigen mit 1.4 kOe und 1.2 kOe für $H_{C\perp}$ und $H_{C\parallel}$ nur geringe Unterschiede, sind aber erheblich größer als die Werte von Liu et al., die nur rund 0.65 kOe fanden. Die anhand der verschiedenen Kenngrößen ersichtliche geringe magnetische Anisotropie lässt sich vermutlich auf die nahezu sphärische Partikelgeometrie zurückführen. Der Einfluss der Form auf die magnetischen Eigenschaften wird in Literatur mit dem Demagnetisierungsfaktor^[104] beschrieben. Dieser besagt, dass für sphärische Partikel keine Richtungsabhängigkeit der Magnetisierung vorhanden ist.

Der Verlauf der Magnetisierungskurve des BTO/CFO Films auf STO ist in Abb. 3.38b dargestellt. Die Koerzitivfeldstärken liegen für $H_{C\perp}$ und $H_{C\parallel}$ bei rund 1.2 kOe. Die

Bestimmung der Sättigungsmagnetisierungen $M_{S\perp}$ und $M_{S\parallel}$ ergab Werte von $830 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $800 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$. Die gefundenen Werte sind damit mehr als doppelt so groß wie die des Films auf STO/SRO. Weiterhin wurden für die Remanenzmagnetisierungen $M_{R\perp}$ und $M_{R\parallel}$ Werte von $275 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $295 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ gefunden, welche ebenfalls mehr als doppelt so groß sind verglichen mit dem BTO/CFO Film auf STO/SRO. Hingegen ist das Verhältnis von M_S zu M_R für beide Ausrichtungen im Magnetfeld rund 3 zu 1, was wiederum nur für eine schwach ausgeprägte magnetische Anisotropie spricht.

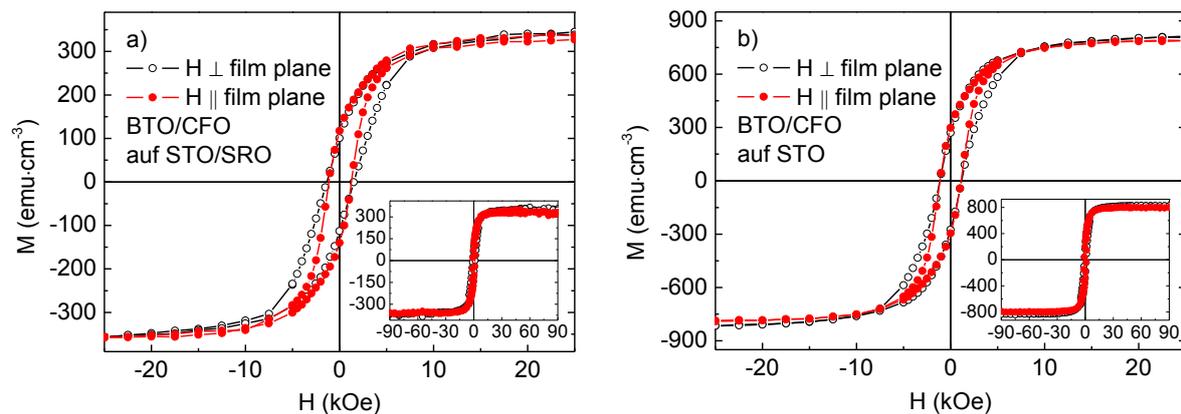


Abb. 3.38: Feldabhängige Magnetisierung der Bilayerkomposite BTO/CFO auf a) STO/SRO und auf b) STO. Es wird dabei zwischen der Orientierung der Filmebene senkrecht („out of plane“ $H\perp$, weiße Kreise) und parallel („in plane“ $H\parallel$, rote Kreise) zum magnetischen Feld unterschieden. Die Insets zeigen den vollständigen Messbereich (+90 kOe bis -90 kOe).

Insbesondere der große Unterschied von M_S zwischen den beiden Proben ist erstaunlich. Um einen Fehler durch die Bestimmung der Probendicke auszuschließen, wurde die Dicke der CFO Schicht in Abhängigkeit von der Position einer Außenkante bestimmt (Abb. 3.36). Selbst unter der Annahme, dass die CFO Schicht überall eine Dicke von über 200 nm besitzt, beträgt M_S immer noch mehr als $700 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ und ist damit deutlich höher als bei allen übrigen Filmen (siehe auch Kapiteln 3.2. und 3.3.). Reine epitaktische CoFe_2O_4 Filme auf STO (PLD bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$, 200 nm dick) von Dhakal et al.^[105] zeigten ebenfalls eine erhöhte Sättigungsmagnetisierung von rund $500 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$, eine Angabe zum Inversionsgrad wurde nicht gemacht. Bulkproben von CoFe_2O_4 haben laut Literatur eine Sättigungsmagnetisierung von rund $420 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($80 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, bei $\rho_{\text{CFO}} = 5.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[22]. Allerdings hängt der Wert von M_S stark vom Inversionsparameter ab, wie in Kapitel 2.6. beschrieben. Somit könnte ein erhöhter Co^{2+} -Anteil auf den Tetraederplätzen nach Gl. 2.4.) zu einem Anstieg der Sättigungsmagnetisierung führen. Normierte Ramanspektren der BTO/CFO Kompositfilme auf STO/SRO und STO (siehe Anhang Abb. A5) zeigen einen

geringen Intensitätsunterschied der Peaks mit $A_{1g}(2)$ -Symmetrie, was auf eine leicht unterschiedliche Besetzung der Tetraplätze durch Co^{2+} -Ionen hindeutet.

3.4.5. Zusammenfassung der Ergebnisse der Bilayerkomposite auf (001) STO

Mittels Rotationbeschichtung und der Verwendung des einfachen Lösungsmittelsystems N,N-Dimethylformamid/Essigsäure konnten epitaktische Kompositfilme aus BaTiO_3 und CoFe_2O_4 auf einkristallinen (001) SrTiO_3 Substraten hergestellt werden. Die röntgenographischen und die Ramanspektroskopischen Untersuchungen belegen die Phasenreinheit der beiden Komponenten. Rocking-Curve Messungen der BTO/CFO Komposite auf STO/SRO und STO zeigen Halbwertsbreiten kleiner als 1° , was für eine geringe Mosaizität spricht. Des Weiteren ist die Peaklage für BTO und CFO zu STO um maximal $\pm 0.3^\circ$ verschoben, was die Parallelorientierung der Flächen belegt. Reziproke Gitterkarten an den $(\bar{1}03)$ -Gitterpunkten von STO, BTO und CFO der Bilayerkomposite auf STO/SRO und STO beweisen das epitaktische Wachstum der BTO/CFO Filme auf dem Substrat, was sich durch die Beziehung $\text{STO}(001)[100]||\text{BTO}(001)[100]||\text{CFO}(001)[100]$ zusammenfassen lässt. REM-Aufnahmen zeigen eine dichte BTO Schicht und ein lückenloses Aufwachsen der CFO Schicht auf BTO (auf STO/SRO). Die BTO Schicht des Komposites auf reinem STO weist dagegen einige Hohlräume auf, die (Grenz-) Schichten haben somit eine deutlich geringere Qualität. Bemerkenswerterweise führen die fünfzehn einzelnen Beschichtungsschritte und die thermischen Behandlung bei 1000°C zu Oberflächenrauigkeiten im einstelligen Nanometerbereich. Die gefundenen R_{rms} -Werte sind vergleichbar mit anderen Herstellungsmethoden wie der PLD. Die Magnetischen Untersuchungen zeigten sowohl für BTO/CFO auf STO/SRO als auch auf STO ferrimagnetisches Verhalten mit Koerzitivfeldstärken von 1.2 kOe bis 1.4 kOe. Dabei wurden für H_\perp und H_\parallel keine nennenswerten Unterschiede beobachtet. Die Proben zeigen also keine magnetische Anisotropie. Die Sättigungsmagnetisierung des BTO/CFO Films auf STO/SRO ist mit $350 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ vergleichbar mit der reiner CFO Filme auf platinbeschichteten Siliziumsubstraten (Kapitel 3.2.4.). Eine ungewöhnlich hohe Sättigungsmagnetisierung von etwa $800 \text{ emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ wurde bei dem BTO/CFO Film auf reinem STO beobachtet. Eine Ursache für diese erhöhte Magnetisierung wurde bis jetzt noch nicht gefunden. Es wird jedoch vermutet, dass ein geringerer Inversionsparameter vorliegt.

4. Zusammenfassung der Dissertationsschrift

Diese Dissertation befasste sich mit der Herstellung und Charakterisierung dünner Filme, bestehend aus Ferritspinellen ($A\text{Fe}_2\text{O}_4$, $A = \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) und Bariumtitanat (BaTiO_3). Zur Herstellung wurden Metallnitrate im Fall der Ferrite bzw. Alkoholate ($\text{Ti}(\text{iOPr})_4$) und Acetate ($\text{Ba}(\text{OAc})_2$) für BaTiO_3 , in einem Gemisch aus N,N-Dimethylformamid und Eisessig gelöst und diese Precursorlösungen mittels Rotationsbeschichtung (Spin Coating) auf verschiedene Substrate (platinbeschichtete Siliziumwafer und SrTiO_3 Einkristalle) aufgebracht. Nach Verdampfen des Lösungsmittelgemisches und durch thermische Behandlung bei verschiedenen Temperaturen konnten die oxidischen Filme erhalten werden.

Zunächst wurden reine Ferritfilme $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) auf platinbeschichteten Siliziumwafern hergestellt und bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen ($T_S = 500\text{ °C}$ bis 1000 °C) kristallisiert. Dabei konnte die Bildung der Ferritfilme bereits bei 500 °C durch IR- und Ramanspektroskopie, sowie durch Röntgendiffraktion belegt werden. Zusätzlich zeigten Rocking-Curve Messungen mit Halbwertsbreiten von rund 2° bei allen Ferriten ein texturiertes Wachstum mit der kristallographischen (111)-Ebene parallel zur Probenoberfläche. Diese Orientierung resultierte aus der Vorzugsorientierung der Platinbeschichtung, die ebenfalls (111)-orientiert vorlag, was belegt, dass die Platinschicht einen direkten strukturellen Einfluss auf die Ferrite ausübt. Die verschiedenen Ferrite $A\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($A = \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) zeigten bei steigender Kalzinierungstemperatur unterschiedliches Wachstumsverhalten. So wiesen die Partikel der CFO, NFO und CuFO Filme ein säulenartiges Wachstum senkrecht zur Filmebene auf, während MgFO parallel zur Filmebene wächst. Allgemein wurden mit steigender Temperatur größere Partikel beobachtet. Die Bestimmung der Oberflächenrauigkeiten ergab R_{rms} -Werte im unteren einstelligen Nanometerbereich. Es ist mittels Rotationsbeschichtung möglich, dünne Filme mit einer homogenen und glatten Oberfläche zu erhalten. Die magnetischen Eigenschaften der Ferritfilme wurden in Abhängigkeit der Richtung des angelegten Magnetfeldes und der Kalzinierungstemperatur untersucht. Es konnte bei allen Proben ferrimagnetisches Verhalten beobachtet werden. Zusätzlich trat bei den Filmen eine mehr oder weniger starke magnetische Anisotropie auf, die bei den CFO Filmen am stärksten ausgeprägt war. Für Bulk-Materialien von CFO und NFO liegt die magnetisch weiche Achse

entlang der (001)-Orientierung, während sich die magnetisch weiche Achse der CFO und NFO Filme senkrecht zur Filmebene und damit senkrecht zur kristallographischen (111)-Ebene befindet. Für MgFO und CuFO wird die weiche Achse parallel zur Filmebene gefunden. Mit steigender Kalzinierungstemperatur stieg die Sättigungsmagnetisierung der CFO, NFO und MgFO Filme, diese nahm jedoch bei CuFO Filmen aufgrund der Bildung von Nebenphasen ab.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden Bilayerkomposite hergestellt. Es wurden zunächst fünf Einzellagen der jeweiligen Ferrite (CFO, NFO, MgFO, ZFO) auf platinbeschichteten Siliziumwafern aufgebracht, darauf wurden anschließend fünf Einzellagen Bariumtitanat (BTO) abgeschieden. Ziel war die Herstellung von oxidischen Kompositfilmen, die sowohl ferrimagnetische als auch ferroelektrische Eigenschaften besitzen. Die Synthese verlief erfolgreich, da keine Fremdphasen gefunden wurden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten klar definierte Grenzflächen zwischen den Ferritschichten und der BTO Schicht. Außerdem lagen sowohl die Ferrite als auch das Bariumtitanat als dichte Oxidschicht vor. Trotz insgesamt zehn einzelnen Beschichtungsschritten stiegen die Oberflächenrauigkeiten im Vergleich zu den reinen Ferritfilmen (fünf Einzellagen) nur minimal an und die R_{rms} -Werte lagen weiterhin im einstelligen Nanometerbereich. Zur Vergleichbarkeit der Magnetisierung M der Bilayerkomposite wurden diese auf das Volumen der jeweiligen Ferrite bezogen. Während für ZFO/BTO antiferromagnetisches Verhalten gefunden wurde, konnte für alle anderen Bilayerkomposite das erwartete ferrimagnetische Verhalten nachgewiesen werden. Es wurde für CFO/BTO die höchste und für MgFO/BTO die geringste Sättigungsmagnetisierung gefunden, was sich mit der Theorie, sowie den Ergebnissen der einfachen Ferritfilme deckt. Die Messung der ferroelektrischen Eigenschaften erfolgte nach Kontaktierung der Bilayerkomposite mit aufgedampften Cu/Au-Kontakten als obere Elektrode, während als untere Elektrode die Platinschicht des Substrates diente. Die Polarisationshysteresen für CFO/BTO und NFO/BTO zeigten einen symmetrischen Verlauf. Im Gegensatz dazu wurde bei MgFO/BTO und ZFO/BTO ein asymmetrischer Verlauf beobachtet, was auf eine bevorzugte Polarisationsrichtung hindeutet. Dennoch verfügen alle Bilayerkomposite über ferroelektrische Eigenschaften, was durch die Schaltpeaks in den Stromkurven erkennbar war. Das Vorhandensein von ferrimagnetischen und ferroelektrischen Eigenschaften ist ein klarer Beleg dafür, dass mittels Rotationsbeschichtung multiferroische Oxidfilme hergestellt werden konnten. Es galt noch zu untersuchen, ob sich die ferroelektrischen Eigenschaften durch Veränderung der Magnetisierung beeinflussen lassen. Tatsächlich wurde nur bei CFO/BTO eine Veränderung

der Polarisationshysterese bei einem angelegten Magnetfeld beobachtet. Dieses Phänomen lässt sich auf ein magnetostriktives Verhalten der CFO Schicht zurückführen.

Motiviert durch den unerwartet großen Einfluss der Pt-Beschichtung auf das Wachstum der Ferritschichten wurde untersucht, ob sich mittels Rotationsbeschichtung epitaktische Filme auf einkristallinen SrTiO_3 Substraten mit (001)-Orientierung herstellen lassen. Hierfür wurden dieselben Lösungen wie in den vorangegangenen Synthesen benutzt. Die Röntgendiffraktogramme zeigten nur das Auftreten von (00 l)-Reflexen für BTO und CFO. Die weiteren Untersuchungen mittels Rocking-Curve Messungen wiesen Halbwertsbreiten kleiner 1° auf, was auf eine geringe Mosaizität hinweist. Die reziproken Gitterkarten zeigten sowohl für die BTO Schicht als auch für die CFO Schicht eine (001)-Orientierung und belegen so das vollständig epitaktische Wachstum der Filme. Es ergab sich ein relaxiertes Wachstumsverhalten für BTO und CFO, was bei den Schichtdicken über 100 nm zu erwarten war. Speziell das gute Aufwachsen der BTO Schicht auf dem STO Substrat war auch in REM-Aufnahmen erkennbar, wobei kompakte BTO Schichten ohne Hohlräume und mit lückenlosem Kontakt zum Substrat gefunden wurden. Die Oberflächenrauigkeit der epitaktischen Filme war im Vergleich zu den anderen in dieser Arbeit betrachteten Filmen leicht erhöht. Dies ist aber mit der Abscheidung von fünfzehn Einzellagen zu begründen. Trotzdem fanden sich R_{rms} -Werte im (oberen) einstelligen Nanometerbereich. Die magnetischen Eigenschaften des BTO/CFO Films auf STO/SRO zeigten eine Sättigungsmagnetisierung, die im Bereich der anderen CFO Filme in dieser Arbeit liegt. Eine magnetische Formanisotropie konnte nicht gefunden werden, was sich durch das Vorliegen eher sphärische CFO Partikel erklären lässt.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung eines einfachen Lösungsmittelgemisches aus N,N-Dimethylformamid und Eisessig, sowie mittels Rotationsbeschichtung oxidische Filme von BaTiO_3 und verschiedener Ferritspinelle auf verschiedenen Substraten mit hoher Oberflächenqualität zugänglich sind. Die Rotationsbeschichtung ist eine kostengünstige und schnelle Methode, die es erlaubt eine breite Vielfalt von Verbindungen in vergleichsweise kurzer Zeit zu testen und auch große Flächen homogen zu beschichten. Durch die Wahl geeigneter Prozessbedingungen konnten epitaktische Filme auf unterschiedlichen STO Substraten hergestellt werden. Darüber hinaus konnte das epitaktische Wachstum über zwei Grenzflächen hinweg nachgewiesen werden.

5. Literaturverzeichnis

- [1] F. Nakagomi, S. W. da Silva, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais, A. Franco, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 2423–2429.
- [2] K. B. Modi, P. Y. Raval, S. J. Shah, C. R. Kathad, S. V. Dulera, M. V. Popat, K. B. Zankat, K. G. Saija, T. K. Pathak, N. H. Vasoya, et al., *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1543–1555.
- [3] J.-G. Lee, H. M. Lee, C. S. Kim, O. Young-Jei, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *177*, 900–902.
- [4] M. H. Khedr, M. Bahgat, W. M. A. El Roudy, *Mater. Technol.* **2008**, *23*, 27–32.
- [5] M. Khodaei, S. A. Seyyed Ebrahimi, Y. J. Park, J. M. Ok, J. S. Kim, J. Son, S. Baik, *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, *340*, 16–22.
- [6] L. Stichauer, G. Gavaille, Z. Simsa, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 3645.
- [7] S. M. Hoque, M. A. Hakim, A. Mamun, S. Akhter, M. T. Hasan, D. P. Paul, K. Chattopadhyay, *Mater. Sci. Appl.* **2011**, *02*, 1564–1571.
- [8] R. K. Selvan, C. O. Augustin, L. J. Berchmans, R. Saraswathi, *Mater. Res. Bull.* **2003**, *38*, 41–54.
- [9] E. J. H. Lee, F. M. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, E. B. Araujo, J. A. Eiras, *J. Mater. Sci. Lett.* **2000**, *19*, 1457–1459.
- [10] M. M. Vijatovic, J. D. Bobic, B. D. Stojanovic, *Sci. Sinter.* **2008**, *40*, 155–165.
- [11] M. M. Vijatovic, J. D. Bobic, B. D. Stojanovic, *Sci. Sinter.* **2008**, *40*, 235–244.
- [12] T. Walther, N. Quandt, R. Köferstein, R. Roth, M. Steimecke, S. G. Ebbinghaus, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2015**, DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.009.
- [13] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung*, Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [14] M. Birkholz, P. F. Fewster, C. Genzel, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [15] S. I. Csiszár, L. H. Tjen, *X-Ray Diffraction and X-Ray Absorption of Strained CoO and MnO Thin Films*, University Library Groningen, Groningen, **2005**.
- [16] P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, S. V. Narasimhan, *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 89–96.
- [17] J. D. Freire, R. S. Katiyar, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 2074.
- [18] Q. Zhong, D. Inness, *Surf. Sci. Lett.* **1993**, L688–L692.
- [19] A. V. Ramos, T. S. Santos, G. X. Miao, M.-J. Guittet, J.-B. Moussy, J. S. Moodera, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 180402.
- [20] R. Koefenstein, T. Walther, D. Hesse, S. G. Ebbinghaus, *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 6509–6518.
- [21] C. M. B. Henderson, J. M. Charnock, D. A. Plant, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 076214.
- [22] S. Agarwal, O. F. Caltun, K. Sreenivas, *Solid State Commun.* **2012**, *152*, 1951–1955.
- [23] A. Shan, X. Wu, J. Lu, C. Chen, R. Wang, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 1603–1608.
- [24] R. Köferstein, T. Walther, D. Hesse, S. G. Ebbinghaus, *J. Solid State Chem.* **2014**, *213*, 57–64.
- [25] Y. F. Chen, D. Spoddig, M. Ziese, *J. Phys. Appl. Phys.* **2008**, *41*, 205004.
- [26] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 797–818.
- [27] A. Kaiser, *Elektronentunneln Durch Ultradünne Ferroelektrische Schichten*, Universität zu Köln, **2006**.
- [28] N. Quandt, F. Syrowatka, R. Roth, S. G. Ebbinghaus, *Thin Solid Films* **2017**, *636*, 573–584.
- [29] W. P. Davey, *Phys. Rev.* **1925**, *25*, 753.

- [30] S. E. Shirsath, X. Liu, Y. Yasukawa, S. Li, A. Morisako, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 30074.
- [31] N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani, *Key Eng. Mater.* **2002**, *214–215*, 171–176.
- [32] D. W. Berreman, *Phys. Rev.* **1963**, *130*, 2193–2198.
- [33] E. J. H. Lee, F. M. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, R. Magnani, P. S. Pizani, J. A. Varela, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 1715–1721.
- [34] T. Boobalan, N. Suriyanarayanan, S. Pavithradevi, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2013**, *16*, 1695–1700.
- [35] S. Rana, J. Philip, B. Raj, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *124*, 264–269.
- [36] M. Lenglet, F. Delaunay, B. Lefez, *Mater. Sci. Forum* **1997**, *251–254*, 267–274.
- [37] B. Zhao, Y. Wang, H. Guo, J. Wang, Y. He, Z. Jiao, M. Wu, *Mater. Sci. Pol.* **2007**, *25*, 1143–1148.
- [38] A. A. Tahir, K. G. U. Wijayantha, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2010**, *216*, 119–125.
- [39] M. Maletin, E. G. Moshopoulou, A. G. Kontos, E. Devlin, A. Delimitis, V. T. Zaspalis, L. Nalbandian, V. V. Srdic, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 4391–4394.
- [40] V. G. Ivanov, M. V. Abrashev, M. N. Iliev, M. M. Gospodinov, J. Meen, M. I. Aroyo, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 024104.
- [41] M.-C. Huang, W.-S. Chang, J.-C. Lin, Y.-H. Chang, C.-C. Wu, *J. Alloys Compd.* **2015**, *636*, 176–182.
- [42] S. N. Lee, H. J. Shim, I.-B. Shim, *J. Magn.* **2014**, *19*, 121–125.
- [43] S. Seifikar, B. Calandro, G. Rasic, E. Deeb, J. Yang, N. Bassiri-Gharb, J. Schwartz, *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, *96*, 3050–3053.
- [44] S. D. Sathaye, K. R. Patil, S. D. Kulkarni, P. P. Bakre, S. D. Pradhan, B. D. Sarwade, S. N. Shintre, *J. Mater. Sci.* **2003**, *38*, 29–33.
- [45] R. M. Bozorth, E. F. Tilden, A. J. Williams, *Phys. Rev.* **1955**, *99*, 1788.
- [46] A. Lisfi, C. M. Williams, L. T. Nguyen, J. C. Lodder, A. Coleman, H. Corcoran, A. Johnson, P. Chang, A. Kumar, W. Morgan, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 054405.
- [47] S. Seifikar, A. Tabei, E. Sachet, T. Rawdanowicz, N. Bassiri-Gharb, J. Schwartz, *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 063908.
- [48] H. S. C. O'Neill, H. Annersten, D. Virgo, *Am. Mineral.* **1992**, *77*, 725–740.
- [49] F. Nakagomi, S. W. da Silva, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais, A. Franco Jr., *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 2423–2429.
- [50] K. S. Kim, S. H. Han, H. G. Kim, K. A. Kim, J. S. Kim, C. I. Cheon, Y. T. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* **2009**, *54*, 886–890.
- [51] R. Zhang, M. Liu, L. Lu, S.-B. Mi, C.-L. Jia, H. Wang, *RSC Adv* **2016**, *6*, 100108–100114.
- [52] S.-O. Hwang, Y. J. Eum, J.-W. Kim, J. Ryu, C. Y. Koo, J.-Y. Lee, H. Y. Lee, *Ferroelectrics* **2014**, *465*, 83–88.
- [53] K. N. Subramanyam, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1971**, *4*, 2266–2268.
- [54] H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, B. Paretzkin, *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns*, US National Bureau Of Standards, Washington, D. C., **1971**.
- [55] U. König, G. Chol, *J. Appl. Crystallogr.* **1968**, *1*, 124–126.
- [56] R. H. Buttner, E. N. Maslen, *Acta Crystallogr. B* **1992**, *48*, 764–769.
- [57] U. Hasenkox, S. Hoffmann, R. Waser, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *12*, 67–79.
- [58] F. A. Miller, C. H. Wilkins, *Anal. Chem.* **1952**, *24*, 1253–1294.
- [59] D. S. L. Pontes, F. M. Pontes, L. F. Silva, A. J. Chiquito, P. S. Pizani, E. Longo, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, *69*, 605–616.
- [60] M. Lenglet, B. Lefez, *Solid State Commun.* **1996**, *98*, 689–694.
- [61] L. Ju, T. Sabergharesou, K. G. Stamplecoskie, M. Hegde, T. Wang, N. A. Combe, H. Wu, P. V. Radovanovic, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1136–1146.

- [62] M. H. Habibi, H. J. Parhizkar, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *127*, 102–106.
- [63] S. Balaji, R. Kalai Selvan, L. John Berchmans, S. Angappan, K. Subramanian, C. O. Augustin, *Mater. Sci. Eng. B* **2005**, *119*, 119–124.
- [64] M. Baghaie Yazdi, K.-Y. Choi, D. Wulferding, P. Lemmens, L. Alff, *New J. Phys.* **2013**, *15*, 103032.
- [65] M. N. Iliev, D. Mazumdar, J. X. Ma, A. Gupta, F. Rigato, J. Fontcuberta, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 014108.
- [66] Y. Shen, Y. Wu, X. Li, Q. Zhao, Y. Hou, *Mater. Lett.* **2013**, *96*, 85–88.
- [67] S. Ameer, I. H. Gul, N. Mahmood, M. Mujahid, *Opt. Mater.* **2015**, *45*, 69–75.
- [68] K. Tanaka, K. Suzuki, D. Fu, K. Nishizawa, T. Miki, K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, 6525.
- [69] M. Lorenz, M. Brandt, K. Mexner, K. Brachwitz, M. Ziese, P. Esquinazi, H. Hochmuth, M. Grundmann, *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.* **2011**, *5*, 438–440.
- [70] Y. Q. Dai, J. M. Dai, X. W. Tang, K. J. Zhang, X. B. Zhu, J. Yang, Y. P. Sun, *J. Alloys Compd.* **2014**, *587*, 681–687.
- [71] M. Rafique, A. Herklotz, E.-J. Guo, R. Roth, L. Schultz, K. Dörr, S. Manzoor, *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 233910.
- [72] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, *Science* **2004**, *303*, 661–663.
- [73] Z. Yi, D. Chao-Yong, M. Jing, L. Yuan-Hua, N. Ce-Wen, *Chin. Phys. B* **2008**, *17*, 3910.
- [74] H. Arabi, N. Khalili Moghadam, *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, *335*, 144–148.
- [75] K. S. Kim, P. Muralidharan, S. H. Han, J. S. Kim, H. G. Kim, C. I. Cheon, *J. Alloys Compd.* **2010**, *503*, 460–463.
- [76] M. Scigaj, N. Dix, I. Fina, R. Bachelet, B. Warot-Fonrose, J. Fontcuberta, F. Sánchez, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 112905.
- [77] L. Pintilie, I. Vrejoiu, D. Hesse, G. LeRhun, M. Alexe, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, DOI 10.1103/PhysRevB.75.104103.
- [78] N. Dix, I. Fina, R. Bachelet, L. Fàbrega, C. Kanamadi, J. Fontcuberta, F. Sánchez, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 172907.
- [79] J. Shieh, J. H. Yeh, Y. C. Shu, J. H. Yen, *Mater. Sci. Eng. B* **2009**, *161*, 50–54.
- [80] J. F. Scott, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 021001.
- [81] H. H. Wieder, *Phys. Rev.* **1955**, *99*, 1161–1165.
- [82] M. Fechner, *Magnetoelectric Coupling at Multiferroic Interfaces - Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2010**.
- [83] C. Deng, Y. Zhang, J. Ma, Y. Lin, C.-W. Nan, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 074114.
- [84] G. Arlt, H. Neumann, *Ferroelectrics* **1988**, *87*, 109–120.
- [85] Y. Ma, B. Liu, Y. Zhou, J. Ding, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 122904.
- [86] A. Loidl, S. Krohns, J. Hemberger, P. Lunkenheimer, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 191001.
- [87] B. Martin, H. Kliem, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 074102.
- [88] S. M. Kadam, B. M. Kulkarni, B. K. Chougule, *J. Shivaji Univ. Sci. Technol.* **2014**, *41*, 1–4.
- [89] A. Šutka, R. Pärna, T. Käämbre, V. Kisand, *Phys. B Condens. Matter* **2015**, *456*, 232–236.
- [90] L. G. Van Uitert, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1883–1887.
- [91] J.-P. Zhou, L. Lv, Q. Liu, Y.-X. Zhang, P. Liu, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2012**, *13*, 045001.

- [92] R. C. Kambale, P. A. Shaikh, C. H. Bhosale, K. Y. Rajpure, Y. D. Kolekar, *Smart Mater. Struct.* **2009**, *18*, 085014.
- [93] B. Ertuğ, *Am. J. Eng. Res. AJER* **2013**, *2*, 1–7.
- [94] V. Jeseentharani, M. George, B. Jeyaraj, A. Dayalan, K. S. Nagaraja, *J. Exp. Nanosci.* **2013**, *8*, 358–370.
- [95] C. J. Won, Y. A. Park, K. D. Lee, H. Y. Ryu, N. Hur, *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 084108.
- [96] X. Chen, C. H. Jia, Y. H. Chen, G. Yang, W. F. Zhang, *J. Phys. Appl. Phys.* **2014**, *47*, 365102.
- [97] I. C. Nlebedim, J. E. Snyder, A. J. Moses, D. C. Jiles, *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 3938–3942.
- [98] T. Walther, R. Köferstein, S. G. Ebbinghaus, *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100*, 1502–1507.
- [99] T. Walther, U. Straube, R. Köferstein, S. G. Ebbinghaus, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 4792–4799.
- [100] C. L. Jia, J. R. Contreras, U. Poppe, H. Kohlstedt, R. Waser, K. Urban, *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 101–105.
- [101] Y. Zhang, Z. Li, C. Deng, J. Ma, Y. Lin, C.-W. Nan, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 152510.
- [102] K. S. Kim, S. H. Han, J. S. Kim, H. G. Kim, C. I. Cheon, *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 1738–1741.
- [103] B. Liu, T. Sun, J. He, V. P. Dravid, *ACS Nano* **2010**, *4*, 6836–6842.
- [104] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, New York, **2010**.
- [105] T. Dhakal, D. Mukherjee, R. Hyde, P. Mukherjee, M. H. Phan, H. Srikanth, S. Witanachchi, *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 053914.

6. Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskopie („atomic force microscopy“)
AFO	AFe_2O_4
ATR	abgeschwächte Totalreflexion („attenuated total reflection“)
BSE	Rückstreuielektronen („back scattering electrons“)
BTO	BaTiO_3
CSD	chemische Abscheidung aus der Lösung („chemical solution deposition“)
CFO	CoFe_2O_4
CuFO	CuFe_2O_4
CVD	chemische Gasphasenabscheidung („chemical vapor deposition“)
DTA	Differenz-Thermoanalyse
FWHM	Halbwertsbreite („full width at half maximum“)
IR	Infrarot-
LC	(„locked coupled“)
LO	longitudinal optische Phononen
MBE	Molekularstrahlepitaxie („molecular beam epitaxy“)
MgFO	MgFe_2O_4
NFO	NiFe_2O_4
p.a.	pro analysis
PDF	Röntgenpulverdatenbank („powder diffraction file“)
PLD	gepulste Laserabscheidung/Laserdeposition („pulsed laser deposition“)
PZT	$\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$
REM	Rasterelektronenmikroskop
RSM	reziproke Gitterkarten („reciprocal space mapping“)
SRO	SrRuO_3
STO	SrTiO_3
TF	Dünnschicht („thin film“)
TG	Thermogravimetrie
TO	transversal optische Phononen
UC	(„unlocked coupled“)
UV-Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
ZFO	ZnFe_2O_4

a	Zellparameter in Å
d	Schichtdicke
δ	Inversionsparameter Ferritspinelle
$\Delta\omega$	(hkl)-Netzebenenschar um den Winkel ω gegen die Oberfläche verkippt
E	elektrisches Feld
$\pm E_C$	positives und negatives elektrisches Koerzitivfeld
h	Stunde
H_C	magnetische Koerzitivfeldstärke
I	Schaltstrom
λ	Wellenlänge
M_R	Remanenzmagnetisierung
M_S	Sättigungsmagnetisierung
min	Minuten
μ_B	in Einheiten Bohrsches Magneton
μ_{eff}	Gesamtmomente der magnetischen Momente in Einheiten von μ_B
n_O	Anzahl der ungepaarten Elektronen auf den Oktaederlücken
n_T	Anzahl der ungepaarten Elektronen auf den Tetraederlücken
P	Polarisation
$\pm P_R$	positive und negative Remanenzpolarisation
$\pm P_S$	positive und negative Sättigungspolarisation
Q_x, Q_z	Koordinaten der reziproken Gitterkarten
R_{rms}	Oberflächenrauigkeit („root mean square roughness“)
T_S	Kalziniertemperatur
U	Spannung

7. Anhang

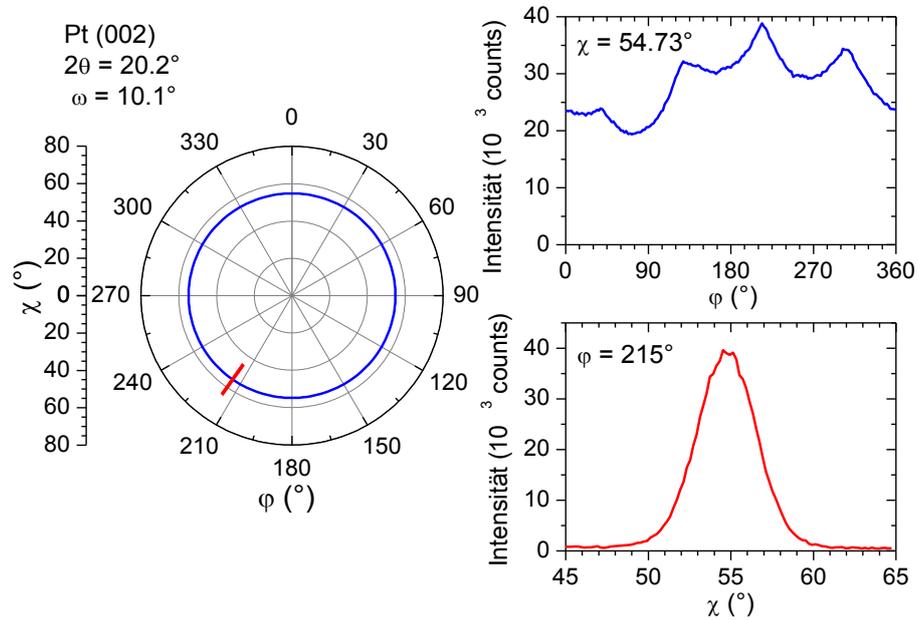


Abb. A1: ϕ - und χ -Scan des Pt-(002) Peaks eines platinbeschichteten Siliziumsubstrates ($2\theta = 20.2^\circ$, Mo-K Strahlung). Die linke Abbildung zeigt die Richtungen der Scans in Polarkoordinaten.

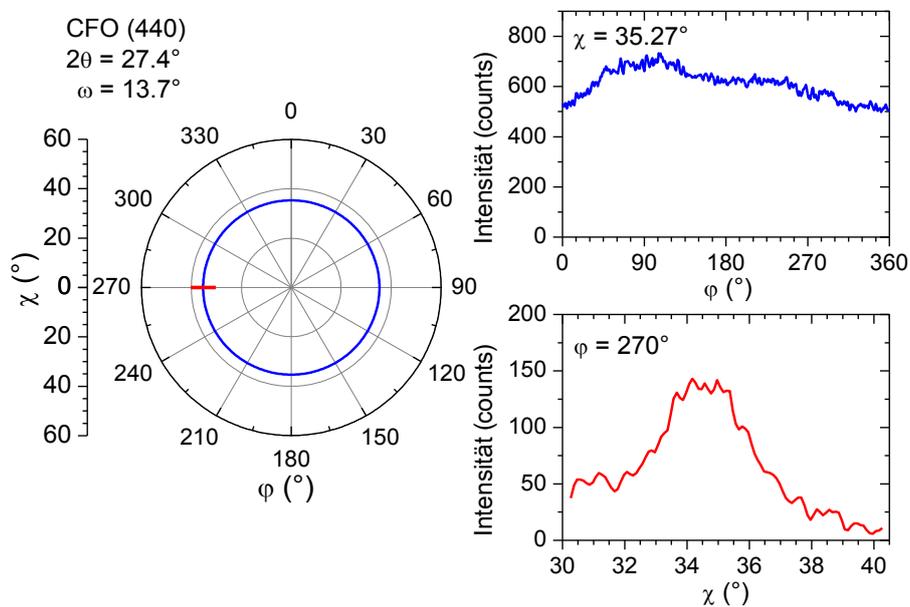


Abb. A2: ϕ - und χ -Scan des bei 1000°C getemperten CoFe_2O_4 Films (CFO 440 bei $2 = 27.4^\circ$, Mo-K Strahlung). Die linke Abbildung zeigt die Richtungen der Scans in Polarkoordinaten.

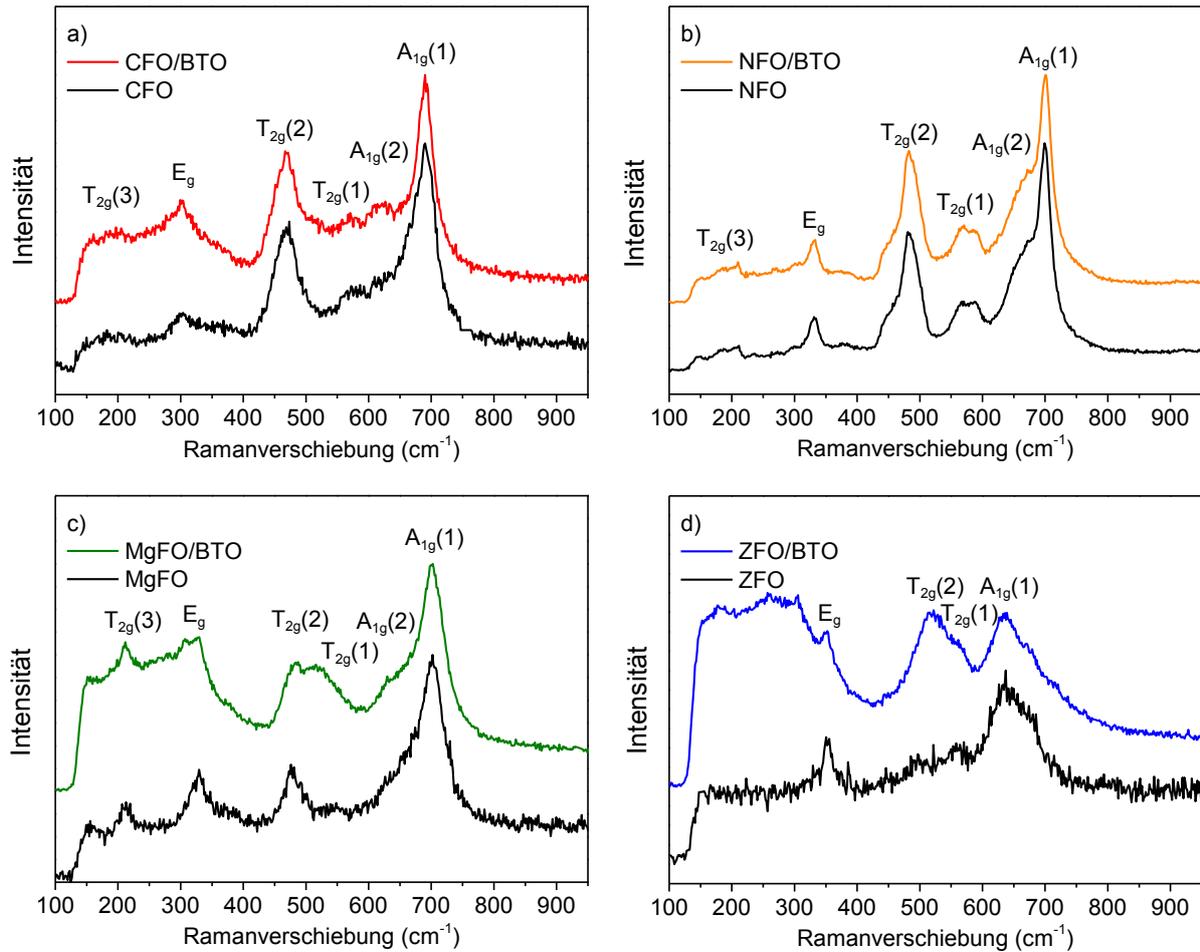


Abb. A3: Vergleich der Ramanspektren der $\text{AFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ Bilayerkomposite mit reinen Ferrit Filmen. A = a) Co, b) Ni, c) Mg und d) Zn.

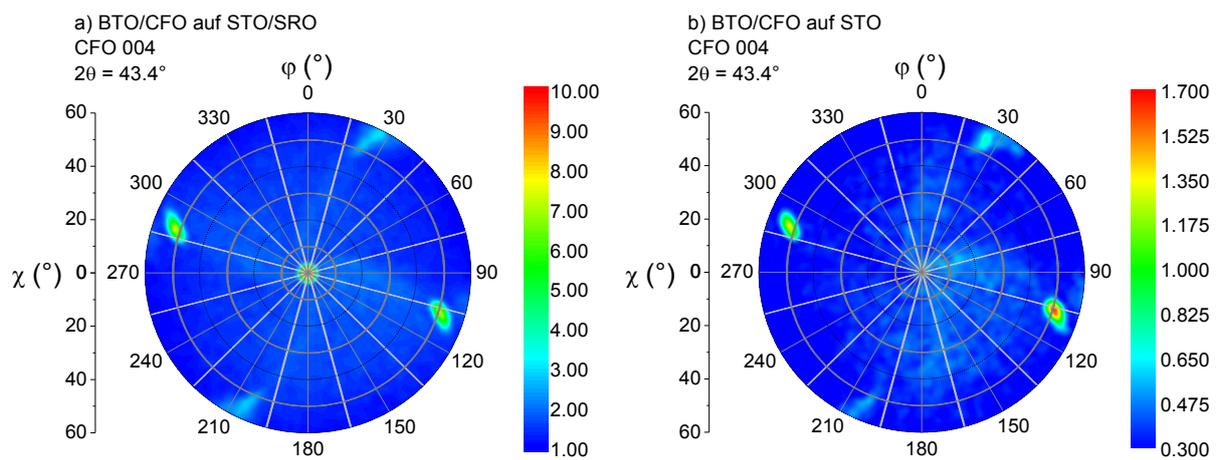


Abb. A4: Polfiguren des CoFe_2O_4 -(004) Peaks der Bilayerkomposite BTO/CFO auf a) STO/SRO und b) STO.

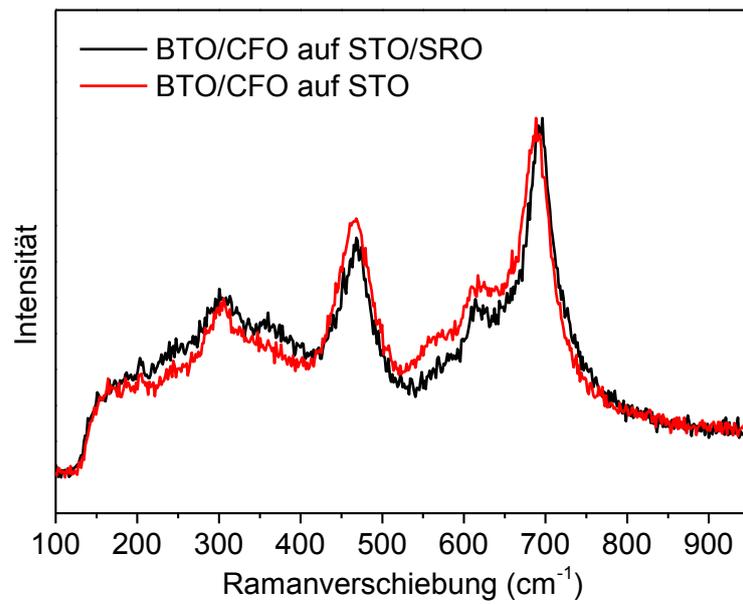


Abb. A5: Normierte Raumtemperatur Ramanspektren von BTO/CFO auf STO/SRO (schwarz) und STO (rot).

Danksagung

Meinem akademischen Lehrer Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus möchte ich an dieser Stelle meine Dankbarkeit ausdrücken. Ich danke Ihnen für ein so vielseitiges Thema, das mich mehrere Jahre fasziniert und mir zahlreiche Erkenntnisse gebracht hat. Vielen Dank für Ihre Unterstützung, Ihr Vertrauen und Ihre Ideen während meiner gesamten Promotionszeit. Ich bin dankbar dafür, dass ich in der Zeit viel gelernt habe und auch dafür, dass ich lehren durfte.

Dr. Till Walther danke ich für Betreuung zur Zeit der Masterarbeit und für die Einarbeitung in die nötigen Messmethoden. Du hast mir auch geholfen, mehr mit offenen Augen durch die Welt zu gehen, Danke dafür Till. Danke für eine tolle Zeit im Labor und außerhalb des Labors.

Für unzählige REM-Aufnahmen und viele Ratschläge bei elektronenmikroskopischen Problemstellungen danke ich Frank Syrowatka.

Robert Roth, Lukas Bergmann und Dr. Diana Rata aus der Arbeitsgruppe Dörr (Physik Universität Halle) danke ich für die Anfertigung der AFM-Aufnahmen, sowie RSM-Messungen und Polfiguren.

Dr. Matthias Steimecke und Eik Koslowski danke ich für die Raman-Untersuchungen.

Dr. Roberto Köferstein und Dr. Florian Oehler danke ich für die Einarbeitung in die IR- und UV-Vis Spektroskopie, sowie die Unterstützung bei fachlichen Fragen. Meinem Laborkollegen Toni Buttlar aus Labor 204, den anderen Doktoranden der Festkörperchemie: Martin Breitenbach, Patrick Jung, Jonas Jacobs, Miriam Köhler, Tim Fricke, sowie Birgit Lindner und Christine Seidel danke ich für die schöne Zeit, das sehr angenehme Arbeitsklima und die Hilfe bei allerlei Problemen. Für die unterhaltsame Begleitung zur Arbeit bedanke ich mich bei Anne Loesche.

Den ehemaligen Mitarbeitern des MPI für Mikrostrukturphysik Prof. Dr. Dietrich Hesse, Prof. Dr. Marin Alexe und Dr. Andy Quindeau danke ich für die Hilfestellung und Ideen bei der Herstellung dünner Filme, sowie die Anfertigung von TEM-Aufnahmen und die Einführung in die ferroelektrischer Messungen.

Meinem besten Kumpel Robert Andres danke ich für Zeit abseits des Schreibens und Forschens, für unzählige „philosophische“ Diskussionen und Gespräche.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern Solveig und Steffen, die mich zu jeder Zeit mit Rat und Tat unterstützt haben. Meinen zukünftigen Schwiegereltern Elena und Alexej danke ich für die herzliche und liebevolle Aufnahme in ihre Familie.

Nicht genug danken kann ich meiner Verlobten Ludmila. Danke, dass du mich immer motiviert und unterstützt hast. Danke, dass du immer an meiner Seite warst, bist und sein wirst. Ich liebe dich Mila.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Norman Quandt
geboren: 01.06.1989 in Beckendorf/Neindorf
Anschrift: 06112 Halle (Saale), Freimfelder Straße 99

Beruflicher Werdegang

01.2014 – 12.2018 Wissenschaftlicher Mitarbeiter - Institut für Chemie,
Anorganische Chemie, AG Prof. Dr. S. Ebbinghaus,
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
10.2007 – 06.2008 Grundwehrdienst Berlin und Weißenfels

Studium und Weiterbildung

01.2014 – 12.2018 Promotionsstudium zum Thema:
„Rotationsbeschichtung, eine schnelle Methode zur
Herstellung dünner ferroischer Oxidfilme“
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
07.2018 GMP-Kurs
Halle (Saale)
10.2011 – 09.2013 Master of Science Chemie
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Spezialisierung: Anorganische Chemie
10.2008 – 09.2011 Bachelor of Science Chemie
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Spezialisierung: Anorganische Chemie

Schulbildung

08.1995 – 07.2007 Allgemeine Hochschulreife, Gymnasium Oschersleben,
Oschersleben

Halle (Saale), den 04.02.2019

Publikationsliste

Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften

- 1) N. Quandt, R. Roth, F. Syrowatka, M. Steimecke, S. G. Ebbinghaus, *Journal of Solid State Chemistry* **2016**, 233, 82–89.
- 2) N. Quandt, F. Syrowatka, R. Roth, S. G. Ebbinghaus, *Thin Solid Films* **2017**, 636, 573–584.
- 3) N. Quandt, F. Syrowatka, R. Roth, L. Bergmann, K. Dörr, S. G. Ebbinghaus, *Materials Chemistry and Physics* **2019**, 229, 453–459.

Vorträge

- 1) N. Quandt und S. G. Ebbinghaus, Spin-Coating und Charakterisierung von multiferroischen MFe_2O_4 (M=Co, Ni) / $BaTiO_3$ Bilayern, 13. Mitteldeutsches Anorganiker-Nachwuchstreffen (MANS-13), TU Chemnitz, Chemnitz, 03.09.2015.

Posterpräsentationen

- 1) T. Walther, R. Köferstein, N. Quandt, S. G. Ebbinghaus, Multiferroic 0-3 and 2-2 Composites, 6th European School on Multiferroics, Wittenberg, 22.–26.07.2013.
- 2) T. Walther, R. Köferstein, N. Quandt, M. Breitenbach, S. G. Ebbinghaus, Multiferroic 0-3, 2-2 and 1-3 Composites, SFB 762 International Workshop 2014, Irsee, 10.–14.03.2014.
- 3) N. Quandt, T. Walther, M. Breitenbach, T. Buttlar und S. G. Ebbinghaus, Multiferroic 2-2, 3-3 and 0-3 Composites, 14. Mitteldeutsches Anorganiker-Nachwuchstreffen (MANS-14), Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 15.09.2016.
- 4) T. Buttlar, N. Quandt, L. Bergmann und S. G. Ebbinghaus, Multiferroic and Magnetoelectric 2-2 and 0-3 Composite, SFB 762 International Workshop 2018, Chiemsee, 26.02.–02.03.2018.
- 5) N. Quandt, L. Bergmann und S. G. Ebbinghaus, Chemical Solution Deposition of Multiferroic Composite Thin Films, E-MRS Spring Meeting 2018, Strasbourg, 18.06.–22.06.2018.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Es wurden keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet. Die inhaltlich oder wörtlich entnommenen Stellen der benutzten Werke wurden als solche kenntlich gemacht. Zusätzlich erkläre ich, dass ich noch keinen vergeblichen Promotionsversuch unternommen habe und dass die Dissertation weder in der gegenwärtigen noch in einer anderen Fassung einer anderen Fakultät oder Universität vorgelegen hat.

Halle (Saale), den 04.02.2019

Norman Quandt