

Abschließender Sachbericht

**Ortsaufgelöste nanomechanische
Eigenschaften
funktionaler Oberflächen - Experiment und
Simulation**

Leibniz-Einrichtung: Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung
Aktenzeichen: SAW-2011-IOM-2
Projektlaufzeit: 01.05.2011-30.11.2014
Ansprechpartner: Prof. Dr. Stefan G. Mayr

Ortsaufgelöste nanomechanische Eigenschaften funktionaler Oberflächen - Experiment und Simulation

Executive Summary

Das Ziel des Projektes war die ortsaufgelöste Untersuchung von mechanischen Eigenschaften, Dünnschichten und Nanostrukturen. Die Arbeit wurde in drei Teile geteilt, gemäß der beteiligten Arbeitsgruppen. In der Arbeitsgruppe von Prof. Grundmann wurden Kern-Schale ZnO-BiFeO₃ Heterostrukturen mittels gepulster Laser Deposition (PLD) deponiert um die Möglichkeit der Herstellung ferroelektrischer Heterostrukturen zu demonstrieren. Die mechanische Charakterisierung mittels magnetoelektrischer Kopplung von BaTiO₃-BiFeO₃ Mehrschichtstrukturen durchgeführt. Der magnetoelektrische Koeffizient als Funktion des PLD Sauerstoffdrucks während des Wachstums und als Funktion der Substrattemperatur gemessen. In der Arbeitsgruppen von Prof Rauschenbach wurden hexagonale GaN-Schichten auf 6H-SiC(0001) Substrates durch Stickstoffionenstrahl gestützte Molekularstrahlepitaxie hergestellt (IBA-MBE). Mittels Kontaktresonanzerkraftmikroskopie (CR-AFM) für drei verschiedene Schichtdicken bei drei Temperaturen gemessen. Dabei konnte gezeigt werden das der Indentationsmodul signifikant höher für Schichte mit einer Dicken von nur wenigen Kontaktradien ist. Dieser Effekt wurde auf das Vorhandensein des deutlich härteren SiC Substrates zurückgeführt. Des Weiteren wurde gezeigt, dass das Material deutlich weicher bei 600 °C als bei 700 °C und 730 °C ist. Dieser Effekt kann damit erklärt werden, dass die Anzahl der Defekte bei 600 °C deutlich höher ist als bei 700 und 730 °C wo ein Großteil der Defekte schon ausgeheilt ist. Es konnte auch der Indentationsmodul von substöchiometrisch implantieren Stickstoff in Siliziumschichten bestimmt werden. Während nach der Implantation der Indentationsmodul abfällt, steigt er nach der Implantation mit Fluenzen von $> 1 \times 10^{16}$ N Ionen cm⁻² und anschließendem Ausheizen über Werte von kristallinem Silizium an. Mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich im Material Si-N Bindungen befanden, welche die Erhöhung der Steifigkeit erklären.

In der Arbeitsgruppe von Prof. Mayr wurde ein kombinierter Ansatz von systematischen CR-AFM-Messungen und Finite Elemente Analyse benutzt um das Verhalten des Spitzenmoduls als Anpassungsparameter beim Mehrreferenzansatz zu verstehen. Die großen Abweichungen, die gefunden wurden, zwischen effektiven Spitzenmodul und dem Indentationsmodul des Spitzenmaterial konnten im Wesentlichen durch die Form der Spitze erklärt werden. Mittels Finite-Element-Simulationen wurde ein Zusammenhan gzwischen dem Öffnungswinkel der konischen Spitze und dem effektiven Spitzenmodul hergestellt.

Es wurden Dichtefunktionaltheorie- (DFT) Simulationen durchgeführt, um die Elastische Konstanten eines Silizium und Strontiumtitanat Dünnschicht zu bestimmen. Diese wurden dann dazu benutzt um die Oberflächenelastizität in einem FEM-Schichtmodell zu beschreiben, um den Einfluss dieser auf den Indentationsmodul zu bestimmen. Zusätzlich wurde ein analytisches Modell vorgeschlagen das den Zusammenhang zwischen Kontaktradius und Indentationsmodul unter Berücksichtigung der Oberflächenelastizität beschreibt, welches gut mit dem vorher simulierten Daten übereinstimmt. Zuletzt wurden die mechanischen Eigenschaften, um GaN-Kristallstufen mittel Molekulardynamiksimulationen untersucht. Dabei wurde eine Reduktion der lokalen elastischen Konstanten bei einer lateralen Entfernung von 1 nm zu Stufe festgestellt. Dieser Effekt wurde zusammen dem Einfluss der Halbraumsymmetriebrechung bei lokalen Indentationen diskutiert indem zusätzliche Finite Element-Simulationen durchgeführt wurden, in denen die Oberflächenelastizität nicht berücksichtigt wurde.

Abschlußbericht zu SAW-Projekt

Ortsaufgelöste nanomechanische Eigenschaften funktionaler Oberflächen - Experiment und Simulation

1. Ausgangsfragen und Zielsetzung des Vorhabens

Oberflächen, nanoskalige Objekte und nanostrukturierte Festkörper zeichnen sich durch stark von homogenen Massivproben abweichende mechanische Eigenschaften aus (siehe Abschnitt 2 und Referenzen darin). Obwohl dafür grundsätzlich das Vorhandensein von Grenzflächen bzw. die reduzierte Dimensionalität - direkt oder indirekt - verantwortlich sein müssen, sind die zugrunde liegenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten jedoch weitest gehend unverstanden. Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es die lokalen mechanischen Eigenschaften bei der nanoskaliger Verformung von Oberflächen, dünnen Schichten und freistehenden Nanostrukturen zu untersuchen. Anhand repräsentativer, eindeutig definierter Beispiele mit einer hinreichend breiten Materialbasis aus dem Bereich der Metalle und Halbleiter sollen die zugrunde liegenden materialphysikalischen Szenarien aufgeklärt werden. Dazu sollen systematische Experimente und Computersimulationen (ab initio, klassische Molekulardynamik und finite Elemente) zum Einsatz kommen. Der daraus resultierende Erkenntnisgewinn soll in die Entwicklung neuer Konzepte zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften funktionaler Oberflächen und Nanostrukturen Eingang finden.

2. Entwicklung der durchgeführten Arbeiten einschließlich Abweichungen vom ursprünglichen Konzept

Arbeitsbereich Universität Leipzig – Arbeitsgruppe Prof. Grundmann, Institut für Experimentelle Physik II, Abt. Halbleiterphysik

Präparation von Oberflächen, dünnen Schichten und Nanostrukturen

Beteiligte Mitarbeiter:

Prof. Dr. M. Grundmann, Dr. Helena Franke, M.Sc. Peter Schwinkendorf, Prof. Dr. M. Lorenz

In der Abt. Halbleiterphysik bestehen jahrzehntelange Erfahrungen bei der Züchtung dünner Oxidschichten, Mehrfachsichten mit Einzelschichtdicken im nm-Bereich [UL1-UL11], sowie Nanostrukturen [UL12-UL16] mittels Laser-Plasmaabscheidung (pulsed laser deposition PLD). Insofern bestanden für die in diesem Projekt geplanten Präparationsarbeiten von ferroelektrischen Nanostrukturen hervorragende Ausgangsbedingungen. Es zeigte sich jedoch bei der Züchtung von BaTiO₃-basierten Nanodraht-Arrays, dass die am ZnO mit strukturell stark anisotroper, hexagonaler Wurtzit-Struktur erprobten Züchtungsverfahren nicht ohne weiteres auf das isotropere, tetragonale bzw. nahezu kubische BaTiO₃ übertragen werden können, siehe Ergebnisbericht. Es wurden daher so genannte core-shell Nanoheterostrukturen aus ZnO und BaTiO₃ gezüchtet. Da wegen der Dimensionen im nm-Bereich die zugehörige Charakterisierung derartiger core-shell-Strukturen nicht trivial ist, wurden parallel dazu planare Mehrfachsichtstrukturen aus BaTiO₃ und BiFeO₃ angearbeitet. Dabei können über die Messung der magnetoelektrischen Kopplung, das heißt der verspannungsgekoppelten Wechselwirkung zwischen magnetischer (BiFeO₃) und ferroelektrischer

Komponente (BaTiO₃) Informationen über die nanomechanische Vernetzung dieser beiden Phasen gewonnen werden. Wegen der Anwendungsbedeutung von multiferroischen und magnetoelektrischen Kompositen für zukünftige Speichermedien ist diese Verspannungskopplung auf mikroskopischer Längenskala ein aktuelles Forschungsgebiet.

Arbeitsbereich Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung – Arbeitsgruppe Prof. Rauschenbach

Charakterisierung von Oberflächen, dünnen Schichten und Nanostrukturen

Beteiligte Mitarbeiter:

Prof. Dr. B. Rauschenbach, M. Sarmanova

Kontaktresonanzrasterkraftmikroskopie

Zur mechanischen Charakterisierung der hergestellten Proben wurde ein Kontaktresonanz-Rasterkraftmikroskop (CR-AFM) aufgebaut, welches auf einem kommerziellen programmierbaren AFM (MFP-3D, Asylum Research) basiert, mit dem es möglich wurde mittels eines Mehrreferenzmaterialansatzes eine quantitative Analyse der Proben durchzuführen [IOM-1, IOM-3]. Als AFM-Spitzen wurden PPP-NCLR (Nano Sensors, Switzerland) mit einer Federkonstante im Bereich zwischen 19 und 33 N/m verwandt. Akkurate Werte der Federkonstanten wurden mittels Kalibrierung durch integriertes thermisches Rauschen bestimmt. Die applizierten Kräfte waren jeweils abhängig vom Aufbau und der Spitzensteifigkeit und lagen im Bereich von 225 und 900 nN. Repräsentative Werte für die 2. Kontaktresonanzfrequenz wurden jeweils auf einem quadratischen Bereich für jede Probe bestimmt. Quantitative Werte wurden mittels Pointmaps auf einer Fläche von 1×1 μm² und unter zur Hilfenahme der Referenzmaterialien bestimmt. 20 gleich verteilte Punkte wurden dafür für jeden quadratischen Bereich gewählt. Qualitative Ergebnisse wurden mittels eines kontinuierlichen Scans auf einer Fläche von 100×100 nm² erhalten. Für den Mehrreferenzansatz wurden drei Materialien verwandt: amorpher Quarz (FS, Indentationsmodul $M_s = 75$ GPa), (100) orientiertes Silizium (Si, $M_s = 165$ GPa) und Saphir ($M_s = 433$ GPa).

Nach den Messungen wurde jede einzelne Spitze mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) visualisiert. Die erhaltenen Bilder wurden für die Finite Elementanalyse digitalisiert um einen Zusammenhang der Kontaktresonanzfrequenzen mit Kontaktsteifigkeit k des Spitzen-Probenkontakts herzustellen. Die Indentationsmoduli wurden bestimmt durch einen Fit der Gleichung

$$E^* = E_{ref}^* \left(\frac{k}{k_{ref}} \right)^m$$

an die experimentellen Werte für beide Referenzmaterialien. Der Index *ref* bezeichnet dabei Quarz bzw. Silizium als Referenzmaterial. E^* ist der reduzierte Elastizitätsmodul des Spitzen-Probenkontakts, der sich aus dem effektiven Tip-Modul M_{tip} und dem Indentationsmodul der Probe M_{sample} ergibt:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1}{M_{tip}} + \frac{1}{M_{sample}}$$

Materialien

GaN Filme

Die untersuchten Proben waren epitaktisch entlang der (0001)-Ebene gewachsene Galliumnitrid (GaN)-Filme, die mittels Ionenstrahlgestützte Molekularstrahl Epitaxie auf 6H-SiC(0001) Substraten gewachsen sind. Der Depositionsprozess wurde in-situ kontrolliert mit Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (RHEED). Dabei wurden drei verschiedene Arten von Filmen bei drei verschiedenen Temperaturen (630°C, 700°C und 730°C) und drei verschiedenen Filmdicken (wenige 10 nm, etwa 100 nm und dicker als 200 nm) hergestellt. Die kristalline Struktur wurde schließlich ex-situ mit Röntgenbeugung (XRD) analysiert.

Sub-stöchiometrische Stickstoffionenimplantierung

Als Substratmaterial wurden Kommerzielle (100) orientierte Siliziumproben mit einer Dicke von 410 µm verwandt. Die Proben wurden bei Raumtemperatur mit 100 keV N⁺ Ionen mit Fluenzen zwischen 1×10^{15} und 1×10^{17} cm⁻² implantiert. Danach wurden die implantierten Proben bei 800°C in drei 30 min Schritten in einem Ar Gas Fluss zwischen 0,1 und 0,2 l/min, bei einer Heizrate 100°C/min ausgeheizt.

Die Tiefenverteilung des Stickstoffs wurde mit Flugzeit-Sekundärionenmassenspektroskopie bestimmt mit 2 keV O⁺ -Ionen zum Sputtern und 15 keV Ga⁺-Ionen zur Erzeugung der Sekundärionen für die Analyse. Zur Bestimmung des Stickstoffgehalts wurde festgestellt, dass die Überwachung der Sekundärionenintensität der Si₂N⁺-Ionen am geeignetsten ist. Die Tiefenprofile wurden nach der ersten (0,5 h) und der dritten Glühstufe (1,5 h) aufgezeichnet. Die Struktur einer Si-Probe welche mit der höchsten Fluenz von 1×10^{17} cm⁻² bestrahlt und 1,5 h ausgeheizt wurde, wurde mit Glanzwinkel-Röntgenbeugungsmessungen (XRD) untersucht. Die Chemischen Bindungszustände wurden mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Die Tiefenprofile für die Signale des O 1s, N 1s und Si 2p wurden gemessen. Die Quantitative Analyse der Spektren und die Simulation der chemischen Beschaffenheit der Elemente im Falle einer unzureichenden energetischen Auflösung wurde unter Verwendung einer kommerziellen XPS Datenanalyse-Software durchgeführt. Die Tiefenkalibrierung wurde in allen Fällen durch optische Konfokalmikroskopie mit Auflösung von 10 nm zur Bestimmung der endgültigen Kratertiefe durchgeführt.

Die Messung komplexer Kontaktsteifigkeiten und Q-Faktoren von realen Oberflächen, amorphen Schichten/Gläsern stellte für den bewilligten Förderzeitraum eine zu große Herausforderung da, jedoch wurde in ersten Messungen metallischer Gläser bereits gezeigt das die Oberfläche sich während der Messung verändert.

Arbeitsbereich Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung – Arbeitsgruppe Prof. Mayr **Modellierung von Oberflächen, dünnen Schichten und Nanostrukturen**

Beteiligte Mitarbeiter:

Prof. Dr. S. G. Mayr, M. Jakob, J. Buchwald

CR-AFM

Neben der experimentellen quantitativen Analyse mit CR-AFM [IOM-1, IOM-3], wurden zusätzlich Finite-Element Simulationen des Spitze-Proben-Kontakts durchgeführt, um das in der Literatur schon öfters beschriebene Auftreten eines vergleichsweise niedrigen Spitzenmoduls verglichen mit dem für das Material zu erwartenden Indentationsmodul zu verstehen [IOM-3].

Dünnschichten

Um das mechanische Verhalten von Oberflächen genauer zu untersuchen, wurden zunächst Dichtefunktionaltheorierechnungen von Ultradünnschichten, d.h. Schichten von bis zu fünf Gitterparametern Dicke untersucht. Im Sinne des Multiskalenansatzes wurden die Ergebnisse mit atomistischen Simulationen verglichen und mit Hilfe eines Kontinuumsmodell interpretiert, dass die mechanischen Eigenschaften von Oberflächen mit Hilfe zusätzlich eingeführter Oberflächenelastischer Konstanten beschreibt. Unter zur Hilfenahme der aus den Simulationen gewonnenen Konstanten wurde ein FEM-Schichtmodell erstellt, um die mechanischen Eigenschaften der Oberfläche modellieren. Da diese experimentell im Wesentlichen ausschließlich über Indentationsmethoden zugänglich sind, wurde mit Hilfe der FEM- Simulationen der Einfluss der Oberflächenelastizität auf die Indationsresponse untersucht. Aus den Ergebnissen, d.h. im Besonderen aus der Abhängigkeit des Indentationsmoduls vom applizierten Kontaktradius, bzw. der Kraftabhängigkeit des Indentationsmoduls eines sphärischen Indenters, konnte ein analytisches Modell gefunden werden, dass die Reduktion des Indentationsmoduls an der Oberfläche beschreibt.

Nanostrukturen

Neben glatten Oberflächen wurde auch das mechanische Verhalten entlang einer wenige Gitterparametern hohen Stufe untersucht. Dieses wurde sowohl mit einer mikroskopisch-dynamischen Beschreibung, als auch mit einer auf atomistischer Skala übertragenen Definition des Indentationsmoduls ausgewertet. Da für den (experimentell zugänglichen) Indentationsmodul nicht nur die Spannungen entlang einer solchen Stufe eine Rolle spielen, sondern auch der Bruch der Halbraumsymmetrie, wurden weitere Rechnung mit einem finite Elemente-Modell durchgeführt in dem die Oberflächenspannungen/-elastizität keine Rolle spielen und mit den atomistischen Simulationen verglichen.

3. Darstellung der erreichten Ergebnisse und Diskussion, Anwendungsperspektiven

IOM – Arbeitsgruppe Prof. Grundmann

(a) Züchtung von ferroelektrischen BaTiO₃ Nanostrukturen

Jeweils bei Temperaturen zwischen 500°C und 950°C, Drücken zwischen 1 mbar und 200 mbar Ar und einer Durchflussrate von 10 sccm sowie Substrat-Target-Abständen zwischen 3 und 4 cm wurde in der PLD Q-Kammer (Abb. 1) BaTiO₃ abgeschieden, um entweder im VLS-Modus (wie zum Beispiel bei GaAs) oder im unmittelbaren PLD-Wachstum (wie bei ZnO) wire-Strukturen zu erhalten.

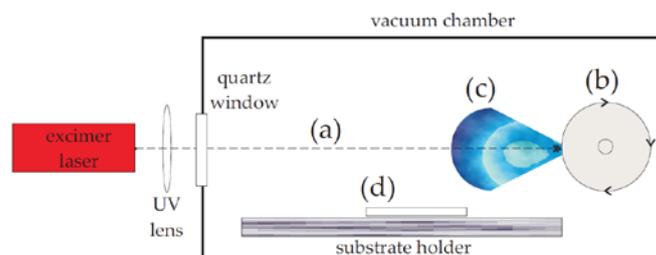


Abb. 1. PLD Q-Kammer-Geometrie: Fokussierte Laserpulse (a) vom Excimer Laser treffen auf Target (b) und erzeugen Plasma (c), welches sich in off-axis Ausbreitung parallel zum Substrat durch Streuung am Hintergrundgas auf Substrat (d) ablagert.

Folgende Züchtungs-Versuche wurden im Detail durchgeführt:

- auf unbehandeltem Substrat: Quarzglas (SiO_2), SrTiO_3 (100)
- auf Substrat mit Ti- und TiO_x -Keimschicht
- auf Si-Substrat mit Ti-Keimschicht + Au-Katalysator-Tröpfchen (Abb. 2 und 3)
- auf vorbereiteter Schicht mit Au Katalysator-Tröpfchen
- auf vorbereiteter Schicht: BaTiO_3 , ZnO W-Kammer Template, ZnO-wire-Template, GaN-wire Template (Abb. 4)
- auf Substrat mit Au Katalysator-Tröpfchen.

Es wurden experimentelle Anstrengungen unternommen, den sehr breit ausgebauten Forschungsstand bei der Züchtung von ZnO-basierten Nanostrukturen in der AG Grundmann an der Universität Leipzig, siehe zum Beispiel [UL1, UL8, UL12-16], auf ferroelektrische Materialien wie zum Beispiel das kubische BaTiO_3 auszudehnen. Dazu wurde die eingeführte Hochdruck-Pulsed-Laser-Deposition (PLD) [UL13, UL15] auf BaTiO_3 adaptiert. Die Abbildungen 2 bis 4 zeigen erste Resultate dieser Züchtungsversuche.

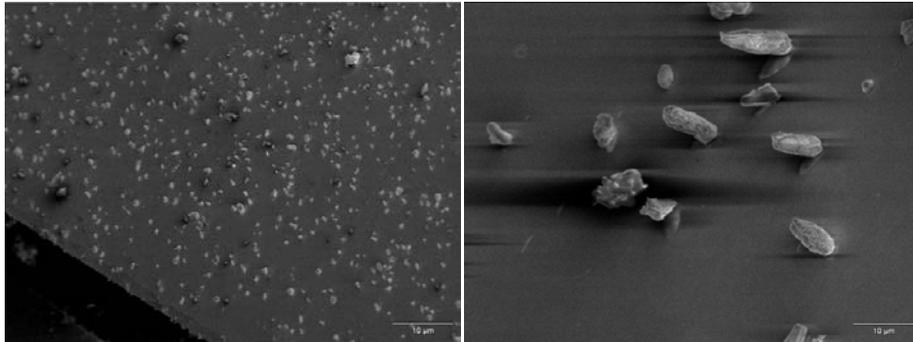


Abb. 2. Rasterelektronen-Mikroskop (SEM) Bilder typischer BaTiO_3 -Nanostrukturen (Probe Q1417) auf SiO_2 (Quarzglas) mit Gold-Nukleationskeimen. Die Maßstabsbalken jeweils unten rechts entsprechen $300\ \mu\text{m}$ (links, 60 x) und $30\ \mu\text{m}$ (rechts, 600 x).

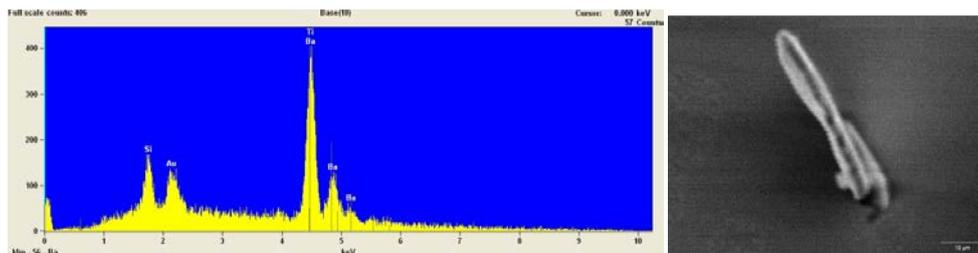


Abb. 3. EDX-Elementanalyse-Spektrum (links) und SEM-Bild (rechts) einer BaTiO_3 -Nanostruktur (Q1417), siehe Abb. 1. In der EDX-Elementanalyse konnten die relevanten Elemente Ba und Ti (vom BaTiO_3), Au von den Nukleationskeimen, und Si vom SiO_2 -Substrat nachgewiesen werden. Der Maßstabsbalken im SEM-Bild entspricht ca. $3\ \mu\text{m}$.

Wie Abb. 1 und 2 zeigen, ist die Form der bisherigen BaTiO_3 -Nanostrukturen noch unregelmäßig, obwohl der Übertrag der chemischen Elemente bei der Hochdruck-PLD korrekt erscheint. Offenbar bewirkt die kubische Kristallstruktur des BaTiO_3 dieses stark veränderte Wachstumsverhalten gegenüber dem wurztitischen ZnO. Die hexagonale ZnO-Struktur mit starker Anisotropie der Wachstumsgeschwindigkeiten in a und c – Richtung ist offenbar Ursache für die Ausbildung von c-Achsen-orientierten ZnO Nanostrukturen mit sehr hohem Aspektverhältnis [UL13, UL15]. Da diese Anisotropie beim BaTiO_3 nicht gegeben ist, wurden ZnO Nanodrähte mit nm-dünnen BaTiO_3 -Filmen umhüllt, siehe folgender Abschnitt.

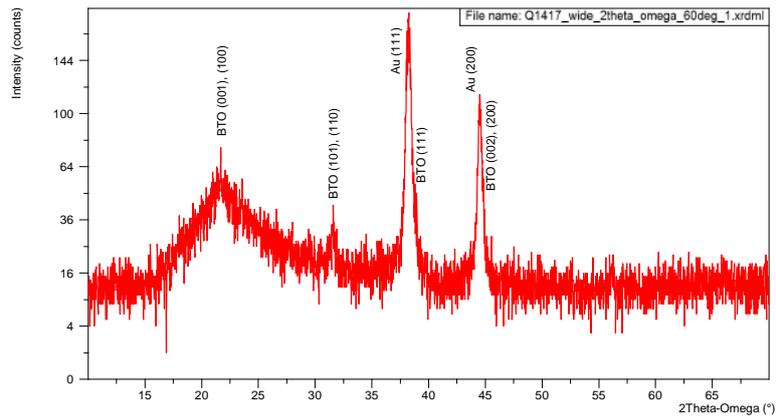


Abb. 4. Röntgenbeugungsmuster ($\text{Cu K}\alpha$) der BaTiO_3 -Nanostrukturen aus Abb. 2 und 3 (gleiche Probe). Neben den Goldreflexen sind BaTiO_3 -Reflexe zu sehen, die wegen der geringeren Kohärenzlänge in den Nanostrukturen verbreitert erscheinen. Die Indizierung der Peaks erfolgte nach JCPDS 2.0, Au 04-0784 und BaTiO_3 83-1880.

(b) Core-shell ZnO-BaTiO_3 -Nanohetrostrukturen

Eine Möglichkeit stellt die Züchtung von Core-Shell-Strukturen aus ZnO -Nanodrähten mit Beschichtung durch BaTiO_3 dar. Derartige Strukturen mit hexagonalem Core (ZnO) und kubischen Ummantelungen ($\text{YSZ/Al}_2\text{O}_3$ Braggspiegel) sind bereits erfolgreich in der Arbeitsgruppe demonstriert worden, so dass dies als zukünftig erfolgversprechenderer Weg zur Realisierung ferroelektrischer Nanostrukturen betrachtet werden kann.

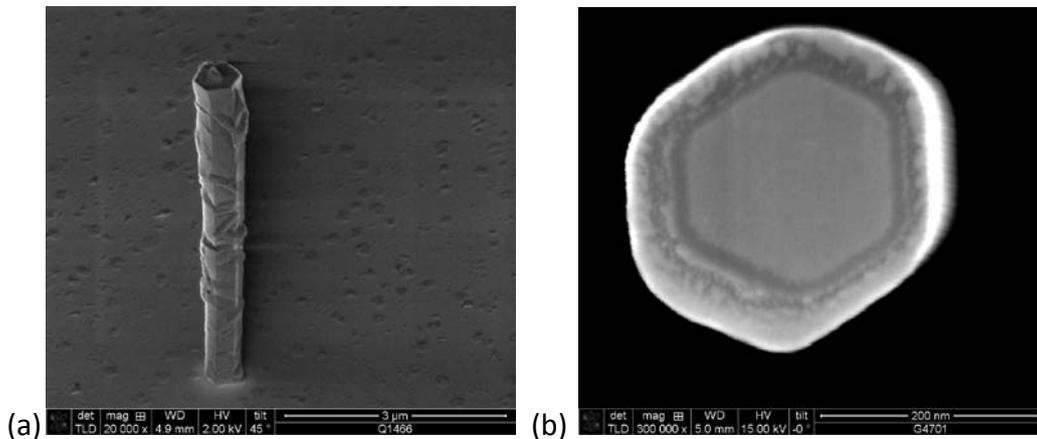


Abb. 5. (a) Beschichteter GaN-wire. Die unregelmäßigen Oberflächenstrukturen sind BaTiO_3 . (b) Horizontaler Querschnitt eines beschichteten ZnO -Nanodrahtes. Im Zentrum befindet sich der ZnO -wire, darum die BaTiO_3 -Schicht, darum Gold und dann Platin.

Weiterhin wurden in der G-Kammer vorhandene Nanodraht-Proben aus ZnO und GaN beschichtet. Rundum beschichtete Strukturen waren das Ergebnis (Abb. 5-7). Vertikales Wachstum war bedingt zu beobachten.

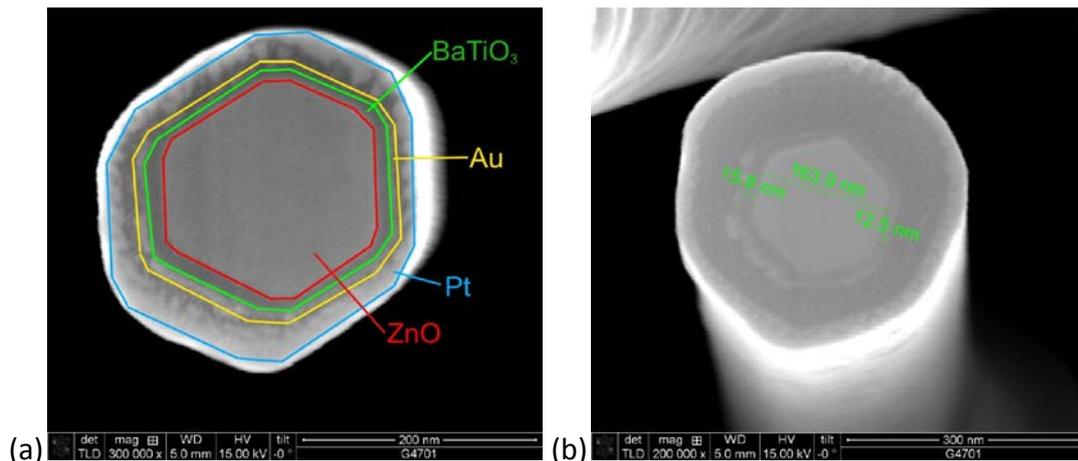


Abb. 6. (a) Querschnitt eines BaTiO₃-beschichteter ZnO-wires (Durchmesser ca. 200 nm), mit Bezeichnung der Materialien. Im Zentrum der ZnO wire, darum die BaTiO₃-Schicht, darum Gold und dann Platin. (b) ZnO-BaTiO₃-core-shell-Struktur mit Dickenangaben für BaTiO₃ und ZnO-Draht.

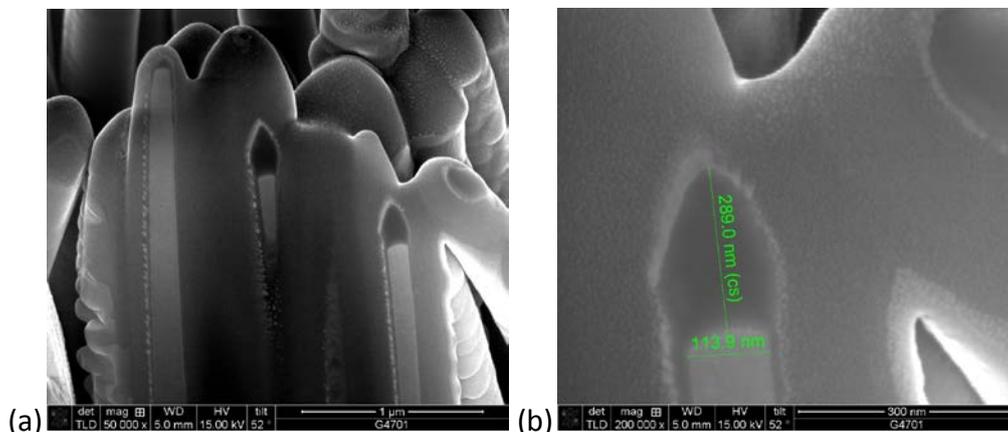


Abb. 7. (a) Vertikaler Querschnitt durch eine core-shell Struktur. (b) Offenbar bildet sich am oberen Ende des ZnO Nanowires ein Hohlraum bei der Umhüllung mit der BaTiO₃-shell-Struktur. Dieser ist hier vermessen.

Wie in Abb. 5-7 gezeigt, konnten im Ergebnis ZnO-BaTiO₃ core-shell Nanoheterostrukturen erfolgreich mittels PLD gezüchtet und demonstriert werden.

(c) BaTiO₃-BiFeO₃ Mehrschichten mit magnetoelektrischer Kopplung

Da, wie oben erwähnt, die vergrabenen BaTiO₃-Filme auf den ZnO-Nanodrähten für weitergehende nanomechanische und ferroelektrische Untersuchungen mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Mitteln im Projektzeitraum nicht untersucht werden konnten, wurden die Aktivitäten schließlich auf 2-2 Nanokompositfilme gelenkt. 2-2-Nanokomposite sind Mehrschichtstrukturen aus 2 verschiedenen kristallinen Phasen (hier BaTiO₃ und BiFeO₃), die jeweils zweidimensional (daher 2-2 Komposit) übereinander angeordnet sind. Abb. 8 zeigt einen typischen Querschnitt aus einem Transmissionselektronen-Mikroskop (TEM) einer solchen Heterostruktur in Nanodimensionen, die Einzelfilmstärke beträgt hier nur 14 bis 23 nm, bei höherem Züchtungsdruck sogar nur noch 6,1 nm (BTO) bzw. 7,7 nm (BFO) [UL17].

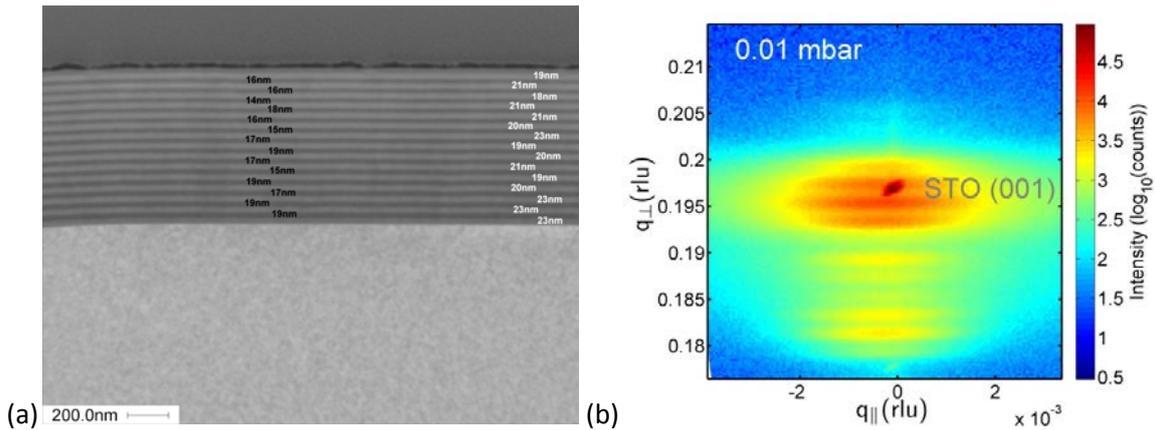


Abb. 8. (a) Transmissionselektronen-mikroskopische Dunkelfeld-Aufnahme (STEM) einer Mehrschicht mit 15 Schichtpaaren $\text{BaTiO}_3/\text{BiFeO}_3$ auf $\text{MgO}(100)$, gezüchtet bei 0.01 mbar (G4178), (110) Querschnitt. (b) Kartierung des reziproken Raumes um den SrTiO_3 (001) Reflex mittels Röntgenbeugung (XRD). Die Reflexe der Mehrschicht zeigen die typischen Intensitätssatelliten auf Grund der Mehrschichtstruktur. Diese sind horizontal deutlich verbreitert wegen der Mosaizität der Filme. Abb. entnommen aus [UL17].

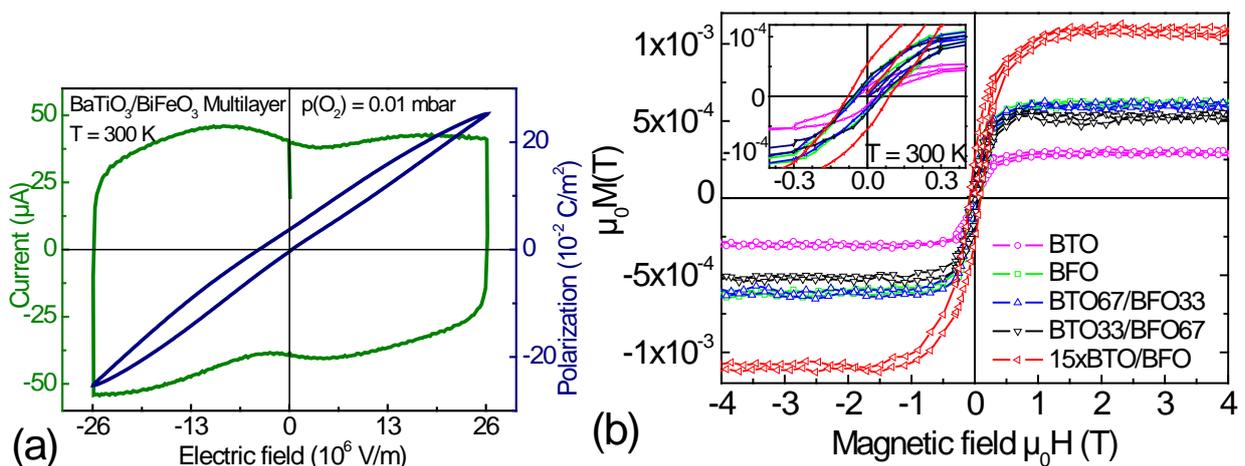


Abb. 9. Multiferroische Eigenschaften von $\text{BaTiO}_3/\text{BiFeO}_3$ Mehrschichten: (a) Typische dynamische Strom-Spannungskennlinie (grün) mit Andeutungen ferroelektrischer Schaltpeaks, und ferroelektrische Hystereseschleife (blau), gemessen bei 2 kHz. (b) Magnetische Hysteresekurve einer 15 x BTO/BFO Mehrschicht (rot), im Vergleich mit anderen Komposit- und Einzelfilmen. Die Multilayer (rote Kurve) hat die höchste Sättigungsmagnetisierung. Abb. entnommen aus [UL2].

Abb. 9 demonstriert die multiferroische Funktionalität der $\text{BaTiO}_3\text{-BiFeO}_3$ Mehrschichten bei Raumtemperatur (300 K), das heißt die Proben sind gleichzeitig ferroelektrisch (Abb 9 a) und schwach ferromagnetisch (Abb. 9 b). Von besonderem Interesse für weitergehende Anwendungen ist jedoch die magnetoelektrische Kopplung in den Proben, das heißt inwieweit mittels eines Magnetfeldes die ferroelektrische Polarisation beeinflusst werden kann. Experimentell zugänglich ist der dynamisch gemessene magnetoelektrische Koeffizient $\alpha_{\text{ME}} = \delta E / \delta H$, siehe [UL2] und darin enthaltene Zitate, der in Abb. 10 dargestellt ist. Die akzeptierte Modellvorstellung für die magnetoelektrische Kopplung ist, das über den magnetostriktiven Effekt eine Verspannung der magnetischen Komponente des Komposites erzeugt wird, die mechanisch auf die ferroelektrische Komponente übertragen wird und damit die ferroelektrische Polarisation bzw. deren Änderung bewirkt. Der ME-Koeffizient bei Raumtemperatur ist klar abhängig vom PLD-Züchtungsdruck, wie Abb. 10 (a) zeigt. Der exakte Verlauf des ME-Koeffizienten über der Messtemperatur wie in Abb. 10

(b) beispielhaft für 2 Proben gezeigt, ist noch nicht vollständig verstanden und der Gegenstand weiterführender Untersuchungen [UL17]. Die strukturellen Phasenübergänge des BaTiO₃ spielen hier möglicherweise eine Rolle.

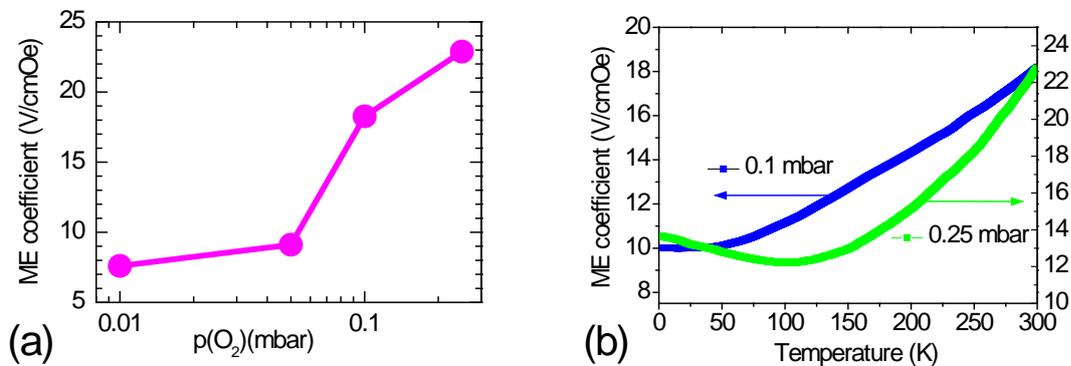


Abb. 10. Magnetoelektrischer Koeffizient von BaTiO₃/BiFeO₃ ×15 Mehrschichten als Funktion (a) des PLD-Sauerstoff-Partialdruckes während der Züchtung, und (b) als Funktion der Temperatur für 2 ausgewählte Züchtungsdrücke wie angegeben. Abbildungen modifiziert aus [UL17].

IOM – Arbeitsgruppe Prof. Rauschenbach

GaN Filme

Die AFM-Aufnahmen in Abb. 11 zeigen typische Oberflächen der epitaktischen GaN-Schichten. Die Oberflächen aller Proben haben zumeist eine Terrassen bzw. eine stufige-Struktur, die charakteristisch ist für das bevorzugte zweidimensionale Wachstum. Von RHEED- und Röntgenbeugungsdaten ist bekannt, dass die hergestellten GaN-Schichten hauptsächlich aus dem thermodynamisch stabilen hexagonalen GaN-Polytyp bestehen. Es gibt keinen großen qualitativen Unterschied zwischen der Topographie der Filme, welche mit verschiedenen Substrattemperaturen hergestellt wurden. Dennoch besteht die Oberfläche der GaN-Schichten welche auf dem SiC-Substrat bei einer Temperatur von 630°C hergestellt wurden, aus mehr Poren und kleineren Kristalliten, welche durch eine niedrigere Adatombeweglichkeit während des Wachstums bei der niedrigeren Substrattemperatur induziert wurden.

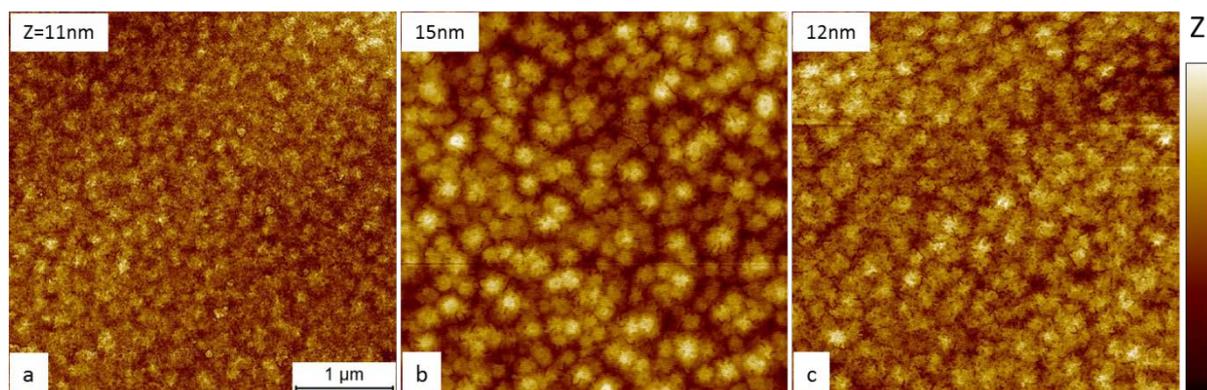


Abb. 11. AFM-Bilder der Topographie der mitteldicken GaN Filme (~100 nm). Substrat Temperatur: a) 630°C, b) 700°C and c) 730°C.

Der Umgang mit den dünneren Filmen erfordert eine exakte Bestimmung der Kontaktfläche, da das Substrat einen nicht zu vernachlässigbaren Einfluss auf den gemessenen Elastizitätswert hat. Stabile

Messungen wurden mit der gleichen Spitze bei allen 11 Proben durchgeführt, einschließlich der GaN-Schichten und Referenzschichten Si und FS. Die Spitze wurde direkt nach den CR-AFM-Messungen durch SEM (Abbildung 12) visualisiert. Das Spitzenende kann als stumpf (flat punch) mit einem Durchmesser von 25 ± 5 nm angenommen werden. Der entsprechende Kontaktradius a_c zwischen der Spitze und der Oberfläche beträgt 13 ± 3 nm. Das tatsächlich gemessene Volumen ergibt sich aus der durch die Spitze hervorgerufenen Spannungsverteilung in dem Film. Für den untersuchten Fall, fällt die Spannung über einer Tiefe von mehr als 400 nm ab.

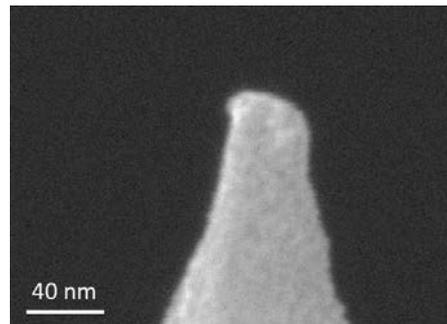


Abb. 12. SEM-Bilder der Cantileverspitze nach den CR-AFM Messungen.

Die aus den gemessenen Kontaktresonanzen berechneten Elastizitätswerte sind in Abb. 13 dargestellt. Allgemein sind die Indentationsmoduli relativ niedrig und entsprechen den typischen Werten für GaN ($E=181$ GPa). Die typische Messunsicherheit liegt im Bereich von 5-10%. Ausgehend von der Spannungsverteilung ist der Beitrag des Substrats für die gemessenen Moduli wichtig. Für die dicken Filme sind die gemessenen Elastizitätswerte frei von dem Einfluss des Substrats innerhalb der Messgenauigkeit. Dabei besteht kein qualitativer Unterschied zwischen den Filmen welche bei einer Substrattemperatur von 700°C und 730°C hergestellt wurden. Jedoch ist die Elastizität der Filme, die mit dem Substrat auf 630°C erhitzt hergestellt wurden signifikant niedriger, was man mit dem Vorhandensein einer hohen Menge an Defekten in den Filmen und kleineren Kristalliten erklären könnte.

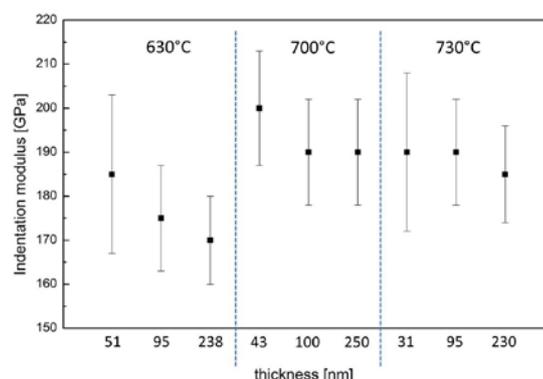


Abb 13. Indentationsmoduli der GaN-Filme, gemessen bei einer Anpresskraft von 300 nN.

Die Dickenabhängigkeit der gemessenen Moduli kann auf den Einfluss des steiferen SiC-Substrats zurückgeführt werden. Die prozentualen Anteile an den Indentationsmoduli der GaN-Schichten mit unterschiedlichen Dicken sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Elastizität der dicken Filme konnte direkt gemessen werden, während es für die dünneren notwendig war, den Einfluss des Substrats zu

berücksichtigen. Der Elastizitäts-Modul für das SiC-Substrat wurde auch mit CR-AFM gemessen und beträgt 430 ± 40 GPa. Dies bedeutet, dass die Messwerte der Indentationsmoduli aufgrund des Substrateinflusses größer sind.

Tabelle 1. Beitrag am Indentationsmodul der GaN Filme für verschiedene Filmdicken für eine flache Spitze mit einem Durchmesser von 25 nm.

Dicke, nm	31	43	51	95	100	230	238	250
Anteil, %	65.4	74.9	79.0	89.9	90.6	97.7	97.9	98.1

Substöchiometrische Ionenimplantation von Silizium

Im Allgemeinen wird die keV-Ionenimplantation, aufgrund ihrer stochastischen Natur, begleitet von Sputtererodierungen die zu einer Erhöhung der Oberflächenrauigkeit führen. In den vorliegenden Experimenten wurde die Oberflächentopographie von 100 keV N-Ionen-implantierten Si-Oberflächen mittels eines AFMs vor und nach dem Tempern (Abb. 14) untersucht. Aus dem Fehlen der Aufrauung vermuten wir, dass die Oberflächenschäden und Erosionen durch die Stickstoffionenimplantation und dem anschließenden Tempern vernachlässigbar waren.

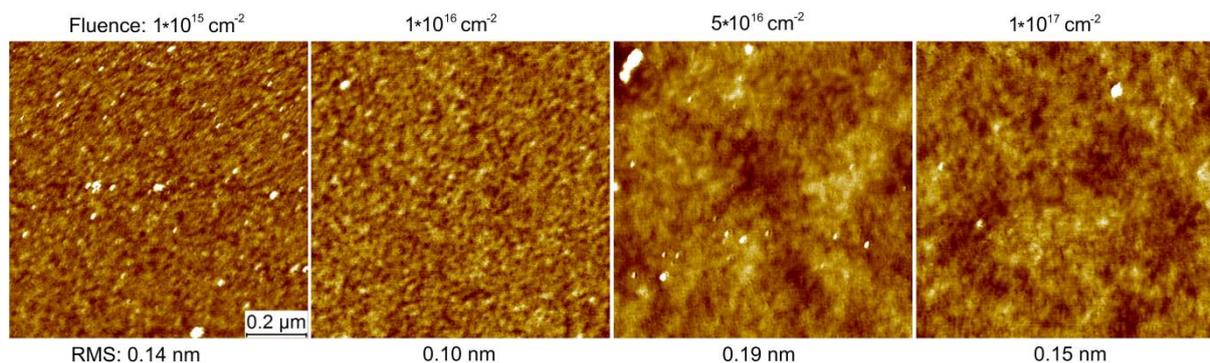


Abb 14. AFM Oberflächentopographien der Siliziumproben nach dem letzten Ausheizen. RMS bezeichnet die mittlere quadratische Rauigkeit.

Gemäß der SRIM Simulation und den kalibrierten SIMS-Messungen erstreckt sich die implantierte Schicht bis zu einer Tiefe von etwa 400 nm mit einem N-Konzentrationsmaximum bei 270 nm. Die erreichten Stickstoffkonzentrationen sind deutlich unter einem Niveau von $5,8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (oder 53,7 at. % N), dass für stöchiometrisches Si_3N_4 notwendig wäre. Da die Ausheiztemperatur relativ niedrig gewählt wurde, ist keine Diffusion von Atomen in die Siliziumnitridschicht zu erwarten gewesen. Der Gesamtstickstoffgehalt hat sich nicht geändert, aber eine Oberflächenoxidschicht hat sich während des letzten Ausheilens gebildet. Die XRD-Messungen weisen auf die Existenz von Kristalliten mit unterschiedlichen Kristallorientierungen hin.

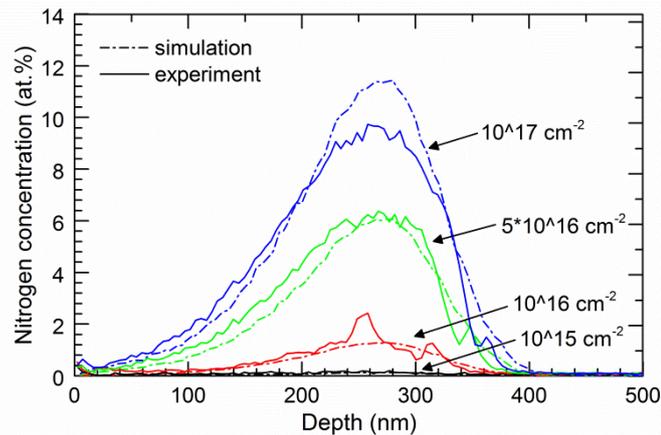


Abb 15. Tiefenprofil der Siliziumproben gemessen mit einem Sekundärionenmassenspektrometer (SIMS) nach dem ersten Ausheizen (durchgängige Linie) und mit SRIM simulierte (gestrichelte Linie).

Um das durch CR-AFM indentierte Materialvolumen abzuschätzen wurde jede einzelne Spitze im REM mit Nanometer-Auflösung visualisiert. Für alle verwendeten Spitzen wurde eine deutliche Abstumpfung beobachtet. Die Form der Spitze kann als stumpf (flat punch) mit einem Durchmesser von mehreren zehn nm angenommen werden.

Die Indentationsmoduli sind in Abhängigkeit von der Ausheildauer in Abb. 16 aufgetragen. Die Größe des Indentationsmoduls für kristallines Silizium wurde zum Vergleich mit angegeben. Die As-implantierten Proben sind weicher (mit Steifigkeiten zwischen 110 und 120 GPa), als das ursprüngliche kristalline Silizium aufgrund der durch die Implantation induzierten Amorphisierung. Es wurde auch gezeigt, dass die Steifigkeit mit zunehmender Ionenfluenz abnimmt. Das Tempern von 0,5 h bei 800°C heilt teilweise die Defekte in der beschädigten Materialschicht aus. Folglich steigt der Indentationsmodul in allen implantierten Proben, wobei die Proben mit niedriger Fluenz wieder fast bei einem ursprünglichen Wert von 165 GPa für kristallines Silizium liegen. Im Gegensatz dazu mussten die mit hoher Fluenz implantierten Proben 1 h ausheizen damit das ursprüngliche Niveau wiederhergestellt ist. Darüber hinaus weisen die mit hoher Fluenz implantierten und ausgeheizten Proben eine höhere Steifigkeit, als kristallines Silizium, mit einem Indentationsmodul von bis zu 180 GPa auf. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass nach der Implantation bei Fluenzen von $> 1 \times 10^{16}$ N-Ionen cm^{-2} und dem Ausheizen einige Stickstoff-Silizium-Bindungen gebildet werden.

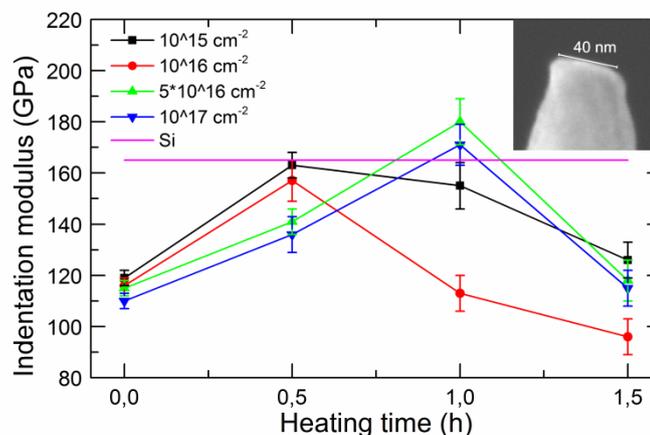


Abb 16. Berechnete Indentationsmoduli als Funktion der Ausheizzeit. Rechts oben ist exemplarisch ein SEM-Bild der abgeplatteten Spitze dargestellt.

XPS-Messungen ermöglichen die Erkennung von Si-N-Bindungen innerhalb der implantierten Schichten. Detailliert wurden vor allem die Probe mit der höchsten Stickstoff Ionenfluenz untersucht. Die Stickstoffpeaks N 1s bei 397,2 eV weisen auf die Anwesenheit von Si-N Bindungen in dem Material hin. Der Gesamtatomgehalt der N-Atome die an Si-Atomen gebunden beträgt 10% im Maximum der Verteilungsfunktion, was nahezu dem Gesamtatomgehalt von Stickstoff im Maximum ist (siehe Abbildung 15). Die Si 2p Dubletten unterschiedlicher Energie, die sich aus dem Kurvenfit ergeben, sind ein Hinweis für Si-Atome die an N-Atomen gebunden sind. Die Bindungsenergie von 102,4 eV wird der Bindung von Si mit vier N-Atomen zu geschrieben (wie in stöchiometrischem Siliziumnitrid) und der Dublett-Peak, bei einer Energie von 100,7 eV, charakterisiert Bindungen Si-Atome die an weniger als vier N-Atomen (Abb. 17) gebunden sind. Gleichzeitig wird die Konzentration der Si-Atome mit vier Si-N-Bindungen weniger als 1%, d.h. nicht größer als das Rauschen der Messung. Das heißt alle N-Atome sind an Si-Atomen gebunden, bilden jedoch kein stöchiometrisches Siliciumnitrid.

Der nach dem Langzeitausheizen folgende abrupte Abfall der Indentationsmoduli auf Werte zwischen 100 und 130 GPa kann durch starke Oxidation während des 3. Ausheizschritts verursacht sein. Die Dicke der Oxidschicht für die implantierte und ausgeheizte Probe wurde mit hochauflösender XPS gemessen und betrug zwischen 30 und 60 nm. Dies deutet darauf hin, dass die Oxidation einen starken Einfluss auf die, mittels CR-AFM bestimmten, Steifigkeitswerte hat, da oberflächennahe Oxid-Schichten einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zu den Messwerten liefern.

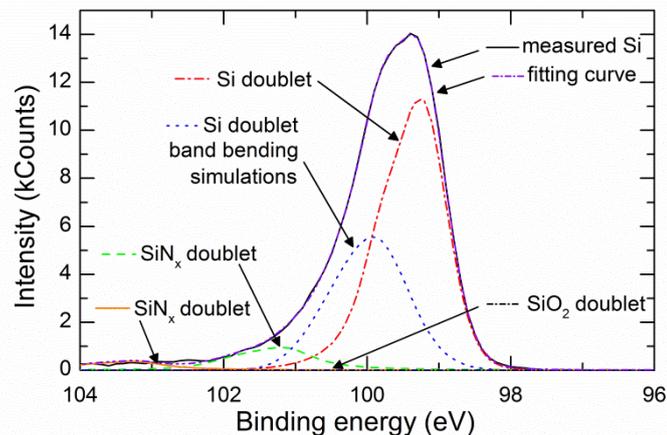


Abb 17. XPS-Spektren der Siliziumprobe mit der höchsten Stickstoffionenfluenz nach dem letzten Ausheizschritt (Signal aufgenommen am Verteilungsmaximum).

IOM – Arbeitsgruppe Prof. Mayr

CR-AFM

Für die quantitative Bestimmung mechanischer Eigenschaften wurden eine Reihe von Studien [IOM-1, IOM-3] mit mehreren Referenzmaterialien, umfassenden FEM-Modellierungen und eines Kontaktmodells das den Shape-Index n , und den Tip-Modul M_{tip} als freie Parameter enthielt. Dabei lieferten die Simulationen gute Voraussagen für die Dispersionsrelationen der ersten zwei Eigenmoden. Daraus konnte geschlussfolgert werden, dass der niedrige Spitzenmodul, wie er auch schon in anderen Untersuchungen gefunden wurde im wesentlich auf Physikalische Prozesse und dem angewandten Kontaktmodell zurückgehen und weniger auf die Biegeeigenschaften des

Cantilevermodells zurückzuführen sind [IOM-3]. Weitere FEM Simulationen eines konischen Indenters mit experimentell gemessenen Werten für den Kontaktradius und Öffnungswinkel und Literaturwerten für den Elastischen Tensor konnten den Tipmodul vergleichsweise exakt voraussagen. Es wurde gezeigt, dass der Tipmodul nicht nur eine Funktion der elastischen Konstanten sondern auch des Öffnungswinkels ist und für große Winkel gegen den Indentationsmodul des verwendeten Materials konvergiert (Abb. 18).

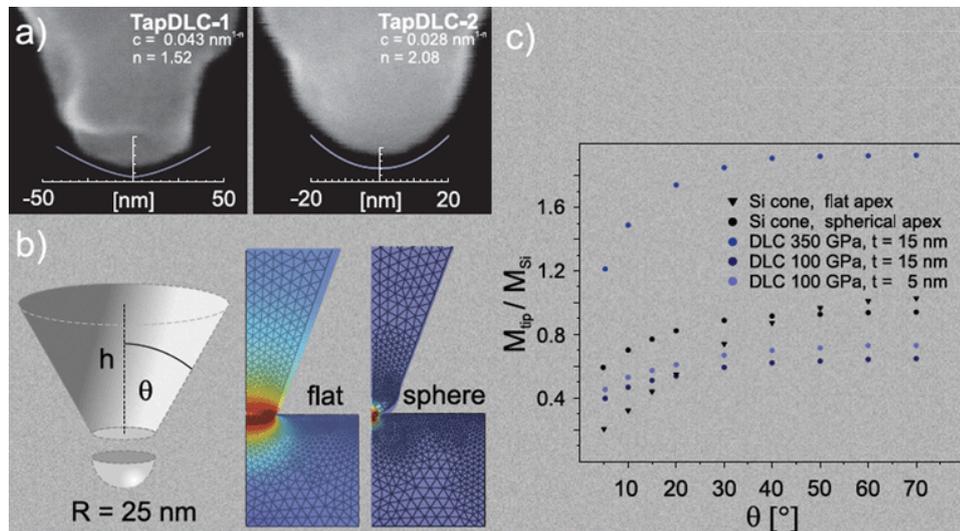


Abb 18. a) Seitenansicht zweier DLC-gecoateten Cantileverspitzen b) radialsymmetrisches FEM-Modell der simulierten Spitze mit zugehöriger Druckverteilung c) Relatives Verhalten des Spitzenmoduls zum Indentationsmodul von Silizium für verschiedene Öffnungswinkel und Spitzen (aus [IOM-3]).

Dünnschichten

Neben der Frage, nach dem Verhalten des Tipmoduls war bislang auch die Frage offen, wie weit eine veränderte Oberflächenelastizität (hervorgerufen durch Oberflächenspannungen) die Kontaktsteifigkeit bzw. den Indentationsmodul im Besonderen bei einer so oberflächensensitiven Methode wie CR-AFM, beeinflusst.

Zur Beantwortung, wurden Ultradünnschicht unterschiedlicher Dicken, von nur wenigen Gitterkonstanten für 2 Materialien (Silizium und Strontiumtitanat) studiert.

In der Näherung der Kontinuumstheorie lässt sich die Reduktion der elastischen Konstanten eines Dünnschichtfilms hervorgerufen durch Oberflächenspannung in Abhängigkeit von seiner Schichtdicke L beschreiben mit

$$C_{ijkl}(L) = C_{ijkl}^{bulk} + 2 \frac{d_{ijkl}}{L},$$

da die Kraft, die aufgrund der Oberflächenspannung, auf ein Volumenelement wirkt, mit größer werdender Schichtdicke kleiner wird.

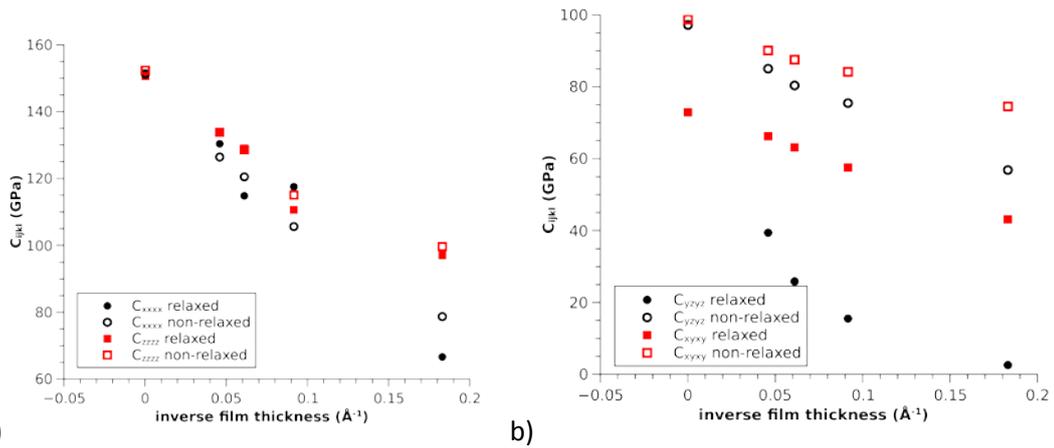


Abb 19. Elastische Konstanten a) C_{xxxx} und C_{zzzz} und b) C_{xyxy} und C_{xzzz} , von Si.

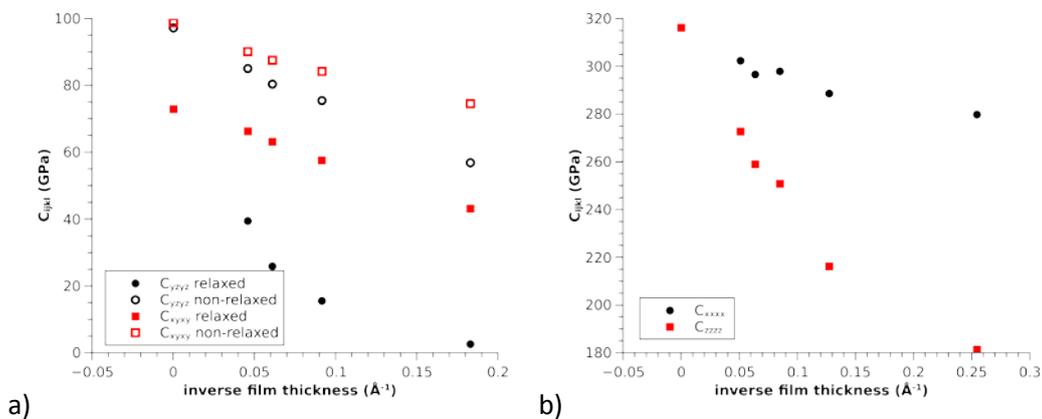


Abb 20. Elastische Konstanten a) C_{zyyz} und C_{xyxy} von Si und b) C_{xxxx} und C_{zzzz} von SrTiO_3 .

In den DFT-Simulationen spiegelte sich dieser lineare Verlauf (in $1/L$) vor allem in den Diagonalelementen (Abb. 19 a), 20 a), 20 b) und 21 a)) wieder, während die nicht-Diagonalelemente relativ stark streuen (Abb. 19 b) und 21 a)). Zu größeren Abweichungen kommt es bei Silizium erst bei einem (Abb. 19 a) und 20 a)) bzw. bei Strontiumtitanat bei 3 Gitterparametern Schichtdicke (Abb. 20 a) und 21 a)), was sich im Wesentlichen auf die Interaktion beider Oberflächen im Dünnschicht zurückführen lässt.

Ausgehend von den, aus der Simulation gewonnenen oberflächenelastischen Konstanten d_{ijkl} , ließen sich nun mit einem Kontinuumsmodell, das die veränderte Oberflächenelastizität durch Schichten gleicher Dicke aber reduzierter elastischer Konstanten berücksichtigt, FEM-Simulationen durchführen, mit deren Hilfe man nun genau abschätzen kann, für welche Tipradien es notwendig wird den Einfluss der Oberfläche zu berücksichtigen. In Abbildung 24 sieht man, dass eine signifikante Reduktion des Indentationsmoduls für beide Materialien schon bei einem Kontaktradius r_c von 5 nm zu beobachten ist. Anhand der Resultate wurde nun ein Modell aufgestellt, welches annimmt das jede Schicht beschrieben werden kann durch einen effektive Indentationsmodul $M_i = M_{in} f - c/a_i$, wobei c die Reduktion, i die Anzahl der Schichten und a die Schichtdicke repräsentiert. Nimmt man nun an das das Spannungsfeld in jede Richtung mit dem Kontaktradius linear wächst und man annimmt, dass nur n Schichten gleich beitragen so erhält man als Ausdruck:

$$M(n) = \left[\sum_{i=1}^n \frac{1}{n} \frac{1}{M_{inf} - \frac{c}{ai}} \right]^{-1} = \left[\frac{1}{M_{inf}} + \frac{c}{M_{inf}^2 an} \sum_{i=1}^n \frac{1}{i - \frac{c}{aM_{inf}}} \right]^{-1}$$

wobei der letzte Term im Bruch durch eine harmonische Reihe angenähert werden kann, welche sich durch ihre asymptotische Entwicklung dargestellt werden kann:

$$M(n) \approx \left[\frac{1}{M_{inf}} + \frac{c}{M_{inf}^2 an} \left(\ln(n) + \gamma + \frac{1}{2n} + \dots \right) \right]^{-1}$$

Wobei γ die Euler-Mascheroni-Zahl ist. In Abb. 7 wurde die Näherungsformel (mit der Entwicklung bis zum 3. Glied) mit c als freien Parameter an die Simulationsergebnisse angepasst.

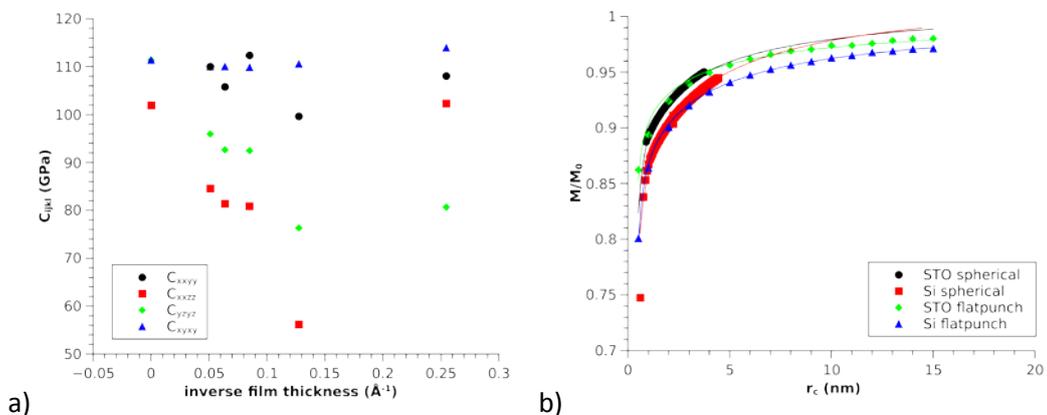


Abb 21. a) Elastische Konstanten C_{xxxx} , C_{zzzz} , C_{yzyz} und C_{xyxy} von SrTiO_3 b) FEM-Simulation des rel. Indentationsmoduls als Funktion des Kontaktradiuses r_c .

Nanostrukturen

Ein weiterer interessanter Punkt ist es, inwiefern es möglich ist mit CR-AFM kleinste Nanostrukturen an der Oberfläche eines Materials aufzulösen. So tritt ein ähnlicher Effekt wie an einer Oberfläche bzw. einem Dünnsfilm auch an einer Stufe auf.

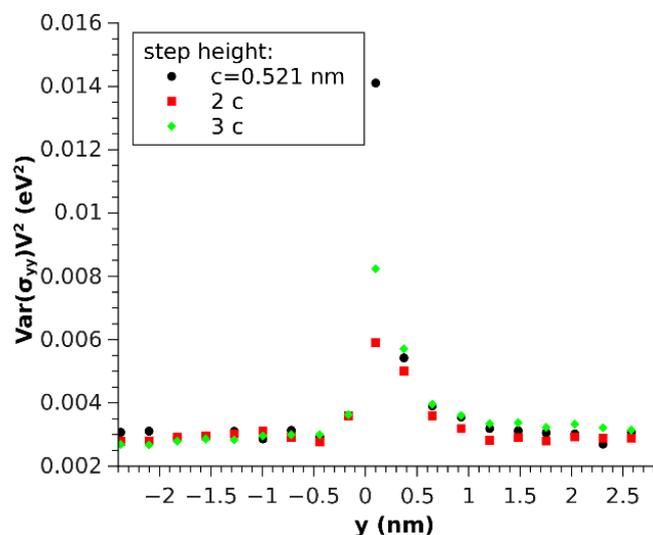


Abb. 22. yy-Komponente der Spannungsfluktuation (multipliziert mit dem quadr. Wigner-Seitzvolumen) der oberen Ga Atome entlang der y-Achse.

Zur Untersuchung der lokalen mechanischen Eigenschaften wurde zunächst die Spannungsfluktuation der Oberflächenatome um die Stufe ausgewertet (Abb. 22) da, wie sich aus dem Fluktuations-Dissipationstheorem ableiten lässt, die lokalen elastischen Konstanten aus drei Termen zusammen gesetzt schreiben lassen:

$$C^{loc} = \langle C_{ijkl}^{Born} \rangle - \frac{V}{k_b T} (\langle \sigma_{ij} \sigma_{kl} \rangle - \langle \sigma_{ij} \rangle \langle \sigma_{kl} \rangle) + \frac{2Nk_b T}{V} (\delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \delta_{jk})$$

Wobei sich der erste Term (Bornterm) nur unterscheidet für Atome mit unterschiedlicher Koordinationszahl und der letzte Term vernachlässigbar ist für kleine Temperaturen. Die Spannungsfluktuationen wurden verglichen mit einem lokal definierten Indentationsmodul (Abb. 23 a)) verglichen, der sich aus der Kraft die man auf ein einzelnes Oberflächenatom appliziert und dem zweidimensionalen Wigner-Seitz-Volumen, das man bei der Projektion der Oberflächenatome in die Oberflächenebene erhält. Die gleiche Simulation wurde noch einmal wiederholt mit einem größeren Kontaktradius, realisiert durch eine definierte Kraft die innerhalb eines bestimmten Radius auf die obersten Atome wirkt (Abb. 23 b)). Hier sieht man ein effektives weicher werden des Indentationsmoduls je näher man auf der Stufe (Höhe: 1-3 Gitterparameter) an die Kante, also $y=0$. Um dieses jedoch auch experimentell messen zu können, benötigt man jedoch eine laterale Auflösung < 1 nm. Unterhalb scheint dieser Effekt nicht aufzutreten, obwohl die Oberflächenspannung auch einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften unterhalb der Stufe haben sollte. Dies lässt sich verstehen, wenn man die Ergebnisse mit dem lokalen d.h. oberflächensensitiven Indentationsmodul (Abb. 23 a)) und den FEM-Simulationen (Abb. 24), d.h. also ohne Berücksichtigung von Oberflächenspannung entlang der Stufe vergleicht.

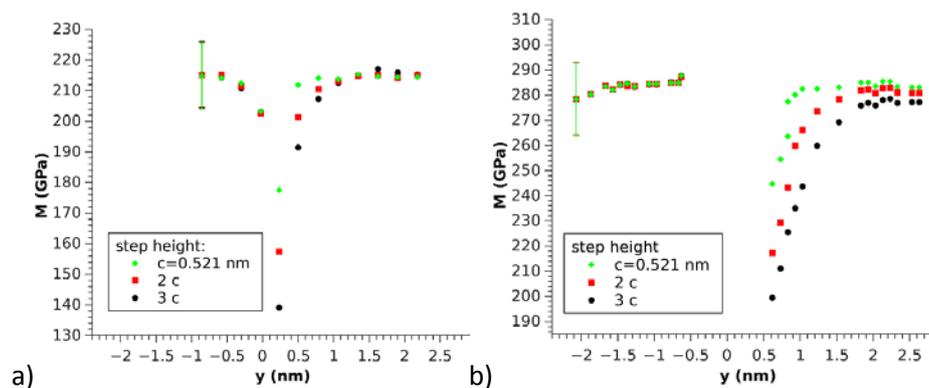


Abb. 23. MD-Simulation des lokalen Indentationsmoduls mit den Kontaktflächen a) $A_c=0.09$ nm² und b) $A_c=1.23$ nm² ober und unterhalb einer GaN-Stufe

Der lokale Indentationsmodul ist besonders sensitiv gegenüber lokalen Spannungen, da die effektive „Kontaktfläche“ minimal ist und geht, wie zu erwarten unterhalb der Stufe runter, während man in der FEM-Simulation auch bei so kleinen Kontaktradien wie r_c ein deutliches Ansteigen desselben aufgrund der Geometrie betrachtet (Abb. 24). Daraus lässt sich Schlussfolgern das in der MD-Simulation mittels des zylinderartigen Indenter es zu einer Kompensation beider Effekte unterhalb der Stufe bei dem verwendeten Kontaktradius gekommen ist. Auch Oberhalb der Stufe überlagern sich beide Effekte, jedoch scheint hier der Softening-Effekt vor allem von der Geometrie des freien Randes bestimmt zu sein, als von den Oberflächenspannungen entlang dieser Stufe, da dieser eine

größere Reichweite hat und vor allem für die Unterschiede zwischen den Stufenhöhen verantwortlich ist.

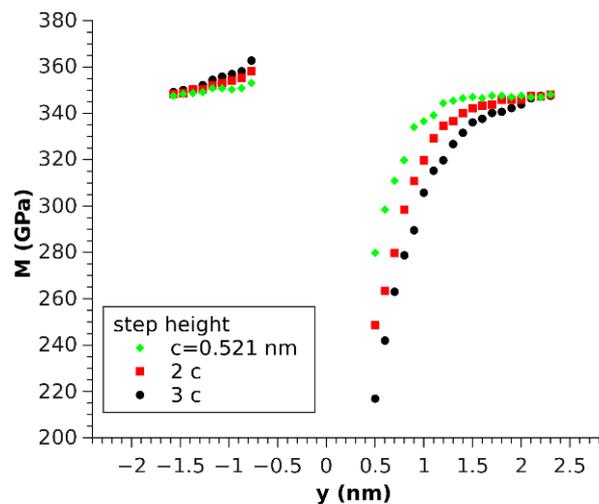


Abb. 24. FEM Simulation des Indentationsmoduls ($A_c=1.23 \text{ nm}^2$) ober und unterhalb einer GaN-Stufe (ohne Berücksichtigung der Oberflächenspannung)

4. Stellungnahme über wirtschaftliche Verwertung

Bei weiterer erfolgreicher Bearbeitung der Multischichten nach Abschnitt (c) oben könnten sich Anwendungsperspektiven für magnetoelektrische Bauelemente liefern, wie Speicher und Sensoren.

5. Kooperationspartner

Katholische Universität (KU) Leuven, Belgien, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, Celestijnenlaan 200D, B-3001 Leuven, Dr. Vera Lazenka, Prof. André Vantomme, Prof. Kristiaan Temst (Messung der magnetoelektrischen Koeffizienten als Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes); Prof. Dr. H. Karl, Institute of Physics, University of Augsburg (Stickstoffimplantation).

6. Qualifikationsarbeiten

- Dissertation Peter Schwinkendorf, Fertigstellung voraussichtlich 2015
- Dissertation Alexander Melvin Jakob (2014)
- Dissertation Jörg Buchwald, Fertigstellung voraussichtlich 2015
- Dissertation Marina Sarmanova, Fertigstellung voraussichtlich 2015

7. Liste der Publikationen (fett mit direktem Bezug zum SAW-Projekt)

[UL1] M. Lorenz, M S Ramachandra Rao (guest eds.), Special issue "25 years of pulsed laser deposition" J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 030301 (2014)

[UL2] M. Lorenz, V. Lazenka, P. Schwinkendorf, F. Bern, M. Ziese, H. Modarresi, A. Volodin, M. J Van Bael, K. Temst, A. Vantomme and M. Grundmann, Multiferroic BaTiO₃–BiFeO₃ composite thin films and multilayers: strain engineering and magnetoelectric coupling, J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 135303 (2014)

[UL3] M. Lorenz, A. de Pablos-Martin, C. Patzig, M. Stölzel, K. Brachwitz, H. Hochmuth, M. Grundmann and T. Höche, Highly textured fersnoite thin films synthesized in situ by pulsed laser deposition with CO₂ laser direct heating, J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 034013 (2014)

- [UL4] M. Jenderka, J. Barzola-Quiquia, Z. Zhang, H. Frenzel, M. Grundmann, and M. Lorenz, Mott variable-range hopping and weak antilocalization effect in heteroepitaxial Na₂IrO₃ thin films, *Phys. Rev. B* 88, 045111 (2013)
- [UL5] K. Brachwitz, T. Böntgen, M. Lorenz, and M. Grundmann, On the transition point of thermally activated conduction of spinel-type MFe₂O₄ ferrite thin films (M=Zn, Co, Ni), *Appl. Phys. Lett.* 102, 172104 (2013)
- [UL6] M. Stölzel, A. Müller, G. Benndorf, M. Brandt, M. Lorenz, and M. Grundmann, Determination of unscreened exciton states in polar ZnO/(Mg,Zn)O quantum wells with strong quantum-confined Stark effect, *Phys. Rev. B* 88, 045315 (2013)
- [UL7] M. Grundmann, T. Böntgen, M. Lorenz, Occurrence of Rotation Domains in Heteroepitaxy, *Phys. Rev. Lett.* 105, 146102 (2010).
- [UL8] M. Lorenz, Pulsed Laser Deposition of ZnO-based Thin Films, chapter 7 in: K. Ellmer, A. Klein, B. Rech (eds.), "Transparent Conductive Zinc Oxide. Basics and Applications in Thin Film Solar Cells" (Springer Series in Materials Science Vol. 104, Berlin, 2008) p. 303-358.
- [UL9] E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. von Wenckstern, A. Rahm, H.-C. Semmelhack, K.-H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, M. Grundmann, High electron mobility of epitaxial ZnO thin films on c-plane sapphire grown by multistep pulsed-laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 82, 3901 (2003).
- [UL10] M. Lorenz, H. Hochmuth, D. Natusch, H. Börner, K. Kreher, W. Schmitz, Large-area double-side pulsed laser deposition of YBCO thin films on 3-inch sapphire wafers, *Appl. Phys. Lett.* 68, 3332 – 34 (1996).
- [UL11] <http://www.uni-leipzig.de/~grundm/publ.php>
- [UL12] Thomas Nobis, Evgeni M. Kaidashev, Andreas Rahm, Michael Lorenz, Marius Grundmann Whispering gallery modes in nano-sized dielectric resonators with hexagonal cross section *Phys. Rev. Lett.* 93, 103903 (4 pages) (2004)
- [UL13] M. Lorenz, E.M. Kaidashev, A. Rahm, Th. Nobis, J. Lenzner, G. Wagner, D. Spemann, H. Hochmuth, M. Grundmann, Mg_xZn_{1-x}O (0 ≤ x < 0.2) nanowire arrays on sapphire grown by high-pressure pulsed-laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 86, 143113 (3 pages) (2005)
- [UL14] M. Grundmann, Architecture of nano- and microdimensional building blocks, *phys. stat. sol. (b)* 247, 1257-1264 (2010)
- [UL15] M. Lorenz, A. Rahm, B. Cao, J. Zúñiga-Pérez, E.M. Kaidashev, N. Zhakarov, G. Wagner, T. Nobis, C. Czekalla, G. Zimmermann, M. Grundmann, Self-organized growth of ZnO-based nano- and microstructures, *phys. stat. sol. (b)* 247, 1265-1281 (2010)
- [UL16] C. Czekalla, T. Nobis, A. Rahm, B. Cao, J. Zúñiga-Pérez, C. Sturm, R. Schmidt-Grund, M. Lorenz, M. Grundmann, Whispering gallery modes in ZnO nano- and microwires *phys. stat. sol. (b)* 247, 1282-1293 (2010).

[UL17] M. Lorenz, G. Wagner, V. Lazenka, P. Schwinkendorf, H. Modarresi, M. J. Van Bael, A. Vantomme, K. Temst, O. Oeckler, M. Grundmann, Correlation of magnetoelectric coupling in multiferroic BaTiO₃-BiFeO₃ superlattices with oxygen vacancies and antiphase octahedral rotations, revision submitted to Appl. Phys. Lett (2014).

[IOM-1] A. M. Jakob, M. Müller, B. Rauschenbach and S. G. Mayr, Nanoscale mechanical surface properties of single crystalline martensitic Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloys, New J. Phys. 14 (2012) 033029.

[IOM-2] A. M. Jakob, M. Hennes, M. Müller, D. Spemann, S. G. Mayr, Coupling of Micromagnetic and Structural Properties Across the Martensite and Curie Temperatures in Miniaturized Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys , Adv. Func. Mat. 23 (2013) 4694–4702

[IOM-3] A.M. Jakob, J. Buchwald, B. Rauschenbach and S. G. Mayr, Nanoscale-resolved elasticity: contact mechanics for quantitative contact resonance atomic force microscopy, Nanoscale, 6 (2014) 6898-6910

[IOM-4] J. Buchwald, M. Sarmanova, B. Rauschenbach and S. G. Mayr, Nanometer-resolved mechanical properties around GaN crystal surface steps, Beilstein J. Nanotechnol. 5 (2014) 2164-2170

[IOM-5] J. Buchwald and S.G. Mayr, Influence of surface stresses on indentation response, submitted

[IOM-6] M. Sarmanova, H. Karl, S. Mändl, D. Hirsch, S.G. Mayr and B. Rauschenbach, Elastic properties of sub-stoichiometric nitrogen ion implanted silicon, submitted