

# Perovskitische Keramiken und dünne Filme: Untersuchungen mit oberflächenanalytischen Methoden

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Dietlinde Annette Kindlein  
geboren am 28.08.1969 in Halle (Saale)

Gutachter:

1. PD Dr. Karl-Michael Schindler
2. PD Dr. Dietrich Hesse
3. Prof. Dr. Rüdiger Szargan

Halle (Saale), 10.02.2005

**urn:nbn:de:gbv:3-000008245**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000008245>]



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> . . . . .	1
<b>2. Grundlagen</b> . . . . .	5
2.1 Physikalische Eigenschaften von Perovskiten . . . . .	5
2.1.1 Bariumtitanat . . . . .	5
2.1.2 Bismut-Lanthan-Titanat . . . . .	10
2.2 Untersuchungsmethoden . . . . .	14
2.2.1 Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS) . . . . .	14
2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (SEM) . . . . .	21
2.2.3 Rasterkraftmikroskopie mit Strommessung (C-AFM) . . . . .	22
<b>3. Experimentelles</b> . . . . .	31
3.1 Proben . . . . .	31
3.1.1 Polykristallines Bariumtitanat . . . . .	31
3.1.2 Bismut-Lanthan-Titanat-Filme . . . . .	37
3.2 Apparatur . . . . .	39
3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (SEM) . . . . .	40
3.2.2 Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS) . . . . .	41
3.2.3 Rasterkraftmikroskopie . . . . .	41
<b>4. Ergebnisse</b> . . . . .	47
4.1 Lokale Leitfähigkeitsmessung an Modellsystemen . . . . .	47
4.1.1 Ni(111)-Oberfläche mit Si-AFM-Spitze . . . . .	47
4.1.2 Au(111)-Oberfläche mit leitender AFM-Spitze . . . . .	52
4.1.3 Polykristallines Gold mit leitender AFM-Spitze . . . . .	54
4.1.4 Si(100)-Oberfläche mit leitender AFM-Spitze . . . . .	56
4.2 Barium-Titanat-Keramiken . . . . .	60
4.2.1 Präparation . . . . .	60
4.2.2 Lokale Leitfähigkeitsunterschiede . . . . .	67
4.2.3 Lokale Änderung der Leitfähigkeit/Schreibeffekt . . . . .	85
4.3 Bismut-Lanthan-Titanat-Filme . . . . .	93
4.3.1 Morphologie . . . . .	93
4.3.2 Allgemeine Charakterisierung durch XPS-Spektren . . . . .	97

4.3.3	Vergleich der unbehandelten BLT-Filme . . . . .	101
4.3.4	Präparation . . . . .	103
4.3.5	Stöchiometrie . . . . .	109
4.3.6	Aufladungseffekte im XPS . . . . .	114
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>123</b>
	<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>127</b>
	<b>Erklärung . . . . .</b>	<b>137</b>
	<b>Danksagung . . . . .</b>	<b>139</b>
	<b>Lebenslauf . . . . .</b>	<b>141</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Perovskitische Materialien sind wegen ihrer besonderen strukturellen und ferroelektrischen Eigenschaften von grundlegendem physikalischen Interesse. Durch Veränderung der Mikrostruktur lassen sich Materialeigenschaften, wie die Dielektrizität und die elektrische Leitfähigkeit, gezielt beeinflussen. Daraus ergibt sich eine Vielzahl von Anwendungen, bei denen Perovskitverbindungen in Form von Funktionskeramiken oder dünnen Schichten zum Einsatz kommen. Zu den Funktionskeramiken zählen thermische Schutzschalter, Kondensatoren, Sensoren und Aktoren. Perovskitische Materialien werden seit Mitte der 40er Jahre intensiv untersucht. Einen Überblick über die zu diesem Thema publizierte Literatur liefern die Bibliografien von Toyoda [1, 2]. Seit Mitte der 90er Jahre gibt es intensive Forschungsaktivitäten zum Einsatz dünner perovskitischer Filme in ferroelektrischen Speichern (FeRAMs) [3–5]. Grundlage hierfür ist die remanente Polarisierung von beispielsweise Barium-Lanthan-Titanat- und Strontium-Bismut-Tantalat-Filmen.

An Barium-Titanat wurden erstmalig die ferroelektrischen Eigenschaften bei einem keramischen Werkstoff nachgewiesen [6]. Barium-Titanat hat zudem eine große Bedeutung als Modellsubstanz zur Beschreibung der physikalischen Grundlagen perovskitischer Materialien, da es über eine einfache Einheitszelle verfügt. Ein Beispiel hierfür ist die Domänenstruktur von Einkristallen. Bei polykristallinem Barium-Titanat führt die mikroskopische Struktur zu weiteren interessanten Materialeigenschaften. So resultiert der nichtlineare, positive Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit (PTCR-Effekt) aus dem Zusammenwirken von Leitfähigkeit, Korngröße und ferroparaelektrischer Phasenumwandlung [7–9]. Die Gefügestruktur kann über die Sinterbedingungen und die Stöchiometrie der Ausgangsmaterialien gezielt beeinflusst werden [10–12].

Bismut-Lanthan-Titanat-Keramiken (BLT-Keramiken) werden hinsichtlich Struktur und elektrischer Eigenschaften seit Anfang der 70er Jahre intensiv untersucht [13, 14]. Aufgrund der Schichtstruktur sind physikalische Eigenschaften wie Polarisation und elektrische Leitfähigkeit stark anisotrop. Die hohe remanente Polarisation ist eine Voraussetzung für den Einsatz von dünnen Bismut-Lanthan-Titanat-Filmen in FeRAMs [15]. Die erreichbare Polarisation und deren Ermüdungscharakteristik wird stark durch die chemische Zusammensetzung beeinflusst.

Ein wesentliches Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung der Leitfähigkeit perovskitischer Materialien in Abhängigkeit von strukturellen Inhomogenitäten. Bei den Barium-Titanat-Keramiken sind Leitfähigkeitsunterschiede zwischen Kornvolumen und Korngrenzen von Bedeutung. Eine geeignete Methode zum Nachweis lokaler Leitfähigkeitsunterschiede auf nanoskopischer Skala ist die Rasterkraftmikroskopie mit Strommessung (C-AFM). Bei den epitaktischen Bismut-Lanthan-Titanat-Schichten wird die makroskopische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Orientierung untersucht. Bei hochohmigen Proben werden die Emissionslinien in den XPS-Spektren in Richtung höherer Bindungsenergie verschoben, da sich die Oberflächen aufgrund des Photoprozesses elektrisch aufladen. Deshalb wird der Nachweis solcher Aufladungen zur qualitativen Beurteilung der makroskopischen Leitfähigkeit genutzt.

Die Leitfähigkeit perovskitischer Einkristalle und dünner Filme kann durch Stromfluss verändert werden [16–18]. Innerhalb der vorliegenden Arbeit werden solche Leitfähigkeitsänderungen an keramischen Barium-Titanat-Proben untersucht. Dabei wird, wie für den Nachweis lokaler Leitfähigkeitsunterschiede, die Rasterkraftmikroskopie mit Strommessung genutzt.

Die Präparation adsorbatfreier Oberflächen ist eine Voraussetzung für die Anwendung oberflächenanalytischer Methoden. Als in-situ-Präparationsmethoden stehen  $\text{Ar}^+$ -Sputtern und Tempern im UHV und  $\text{O}_2$  zur Verfügung. Die chemische Zusammensetzung und der Einfluss der Präparation auf die Oberflächen werden mit XPS bestimmt.

Nach dieser Einleitung werden in Kapitel 2 die relevanten physikalischen Eigenschaften der untersuchten perovskitischen Materialien beschrieben. Die Grundlagen der eingesetzten Untersuchungsmethoden werden im zweiten Teil dieses Kapitels erläutert. Auf die Rasterelektronenmikroskopie als hinreichend bekannte Untersuchungsmethode wird nur kurz eingegangen. Bei der Röntgenphotoemissionsspektroskopie werden Besonderheiten bei der Untersuchung hochohmiger Proben dargelegt. Die Rasterkraftmikroskopie wird ausführlich beschrieben. Dabei wird insbesondere auf Aspekte der Strommessung eingegangen.

In Kapitel 3 werden die Proben und die eingesetzten oberflächenanalytischen Verfahren spezifiziert. Die Gefügestruktur der Barium-Titanat-Keramiken wird anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen verdeutlicht. Da die elektrischen Eigenschaften von der Struktur wesentlich beeinflusst werden, ist die Verbindung der Probenbezeichnung mit diesen Eigenschaften für die Verständlichkeit wichtig. Beim Bismut-Lanthan-Titanat steht die Orientierung der Filme und der schichtweise Probenaufbau im Vordergrund. Die apparativen Details der UHV-Kammer, der Rasterelektronenmikroskopie und der Röntgenphotoemissionsspektroskopie werden knapp erläutert. Für Details sei auf die ausführliche Charakterisierung der verwend-

ten UHV-Apparatur durch Hagendorf [19] verwiesen. Das Rasterkraftmikroskop mit Strommessung wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmalig eingesetzt.

Die in Kapitel 4 dargestellten Ergebnisse sind in drei Abschnitte unterteilt: Rasterkraftmikroskopie mit Strommessung (C-AFM) an Modellsystemen, lokale Leitfähigkeitsuntersuchungen an Barium-Titanat-Keramiken und spektroskopische Untersuchungen an Bismut-Lanthan-Titanat-Filmen.

Als Modellsysteme zur Charakterisierung des C-AFM sind einkristalline, atomar glatte Proben wie Ni(111), Au(111) und Si(100) geeignet. An diesen werden die mechanischen Eigenschaften verschiedener AFM-Spitzen und Kontrastursachen bei C-AFM untersucht. Die Notwendigkeit hierfür ergibt sich aus den besonderen Anforderungen bei Leitfähigkeitsmessungen auf Keramiken. Es werden Spitzen benötigt, deren Kontaktfläche zur Probe sich auch bei rauen und harten Oberflächen möglichst wenig ändert, um reproduzierbare Strombilder erstellen zu können. Wegen der Untersuchung gewachsener Keramikoberflächen mit großen Höhenunterschieden müssen die AFM-Spitzen außerdem wenig schwingungsanfällig sein. Eine ohmsche Charakteristik der AFM-Spitzen ist Voraussetzung für den Nachweis lokaler Unterschiede der Proben in Strom-Spannungs-Kennlinien. Dabei muss der Widerstand der Spitze im Vergleich zum Widerstand der Probe gering sein. Halbleitende und leitende AFM-Spitzen werden bezüglich ihrer mechanischen und elektrischen Eigenschaften charakterisiert. Die laterale Auflösung wird anhand topografischer Abbildungen ermittelt. Die elektrischen Eigenschaften von halbleitenden Spitzen auf einer metallischen Oberfläche und von metallischen Spitzen auf leitenden bzw. halbleitenden Oberflächen werden mit Strom-Spannungs-Kennlinien beschrieben, um den Einfluss der Spitzen auf den Gesamtwiderstand des Systems AFM-Spitze/Kontaktfläche/Probe beurteilen zu können. Änderungen der Kontaktfläche und der chemischen Zusammensetzung werden als Ursache von Kontrastunterschieden in den Strombildern nachgewiesen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an Barium-Titanat-Keramiken unterteilen sich in Präparation, Messungen lokaler Leitfähigkeitsunterschiede und Schreibeefekte bei C-AFM. Eine Voraussetzung für oberflächenanalytische Untersuchungen sind adsorbatfreie Oberflächen. Insbesondere müssen die üblichen Verunreinigungen aus der Luft, wie Wasser und kohlenstoffhaltige Verbindungen, durch Präparation im UHV beseitigt werden. Ausgangspunkt ist dabei die von Hagendorf für Einkristalle entwickelte Präparation [19]. Im Unterschied zur dort angestrebten Erhöhung der Leitfähigkeit für STM-Untersuchungen soll bei C-AFM die Leitfähigkeit der Oberflächen nicht verändert werden. Die Präparation wird durch XPS überprüft, wobei sowohl auf Verunreinigungen als auch auf Aufladung aufgrund der geringen Leitfähigkeit geachtet wird. Durch die Präparation bedingte Veränderungen der Morphologie werden mittels AFM nachgewiesen. Mit C-AFM können lokale Leitfähigkeitsunterschiede abgebildet werden. Außerdem wird durch den Stromfluss zwischen Probe und Spitze die Leitfähigkeit auf einer undotierten und einer dotierten Barium-Titanat-Keramik verändert. Die Ursachen dieser „Schreibeefekte“ werden diskutiert.

Bei den Bismut-Lanthan-Titanat-Filmen wird zunächst anhand der Morphologie deren Orientierung kontrolliert. Bei der Präparation sind neben der vollständigen Beseitigung der Adsorbate sputterinduzierte Defekte von Bedeutung. Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb die Kombination von  $\text{Ar}^+$ -Sputtern und Tempern in  $\text{O}_2$  untersucht. Durch die chemische Zusammensetzung werden technisch relevante Eigenschaften der Bismut-Lanthan-Titanat-Filme, wie die remanente Polarisierung und die Ermüdungsfreiheit, bestimmt. Die chemische Zusammensetzung der präparierten Oberflächen und der Einfluss der Präparation werden mit XPS untersucht. Die Verschiebungen der Emissionslinien in den XPS-Spektren hängen von der Orientierung der Filme ab. Durch XPS bei erhöhten Temperaturen werden Leitfähigkeitsunterschiede als deren Ursache nachgewiesen.

Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefasst. Es wird ein Ausblick auf mögliche Untersuchungen und apparative Umbauten gegeben.

## Kapitel 2

# Grundlagen

### 2.1 Physikalische Eigenschaften von Perovskiten

Mit der Bezeichnung Perovskit werden Verbindungen beschrieben, deren kubische Elementarzelle sich von der des  $\text{CaTiO}_3$  ableitet [20]. Barium-Titanat ist ein ternäres Übergangsmetalloxid mit Perovskitstruktur. Neben den einfachen Perovskiten mit kubischer oder verwandter verzerrter Struktur existieren außerdem Schichtperovskite. Bismut-Lanthan-Titanat weist die Struktur eines Schichtperovskits auf.

Perovskitische Materialien verfügen über zahlreiche interessante physikalische Eigenschaften. Bei Einkristallen werden diese durch die atomare und elektronische Struktur bestimmt. Bei Keramiken resultieren spezielle Eigenschaften aus der polykristallinen Struktur. Aus den ferro-, piezo- und dielektrischen Eigenschaften ergeben sich zahlreiche technische Anwendungen. Komplexe Materialeigenschaften wie der positive Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit (PTCR-Effekt) bei Barium-Titanat-Keramiken führen zu weiteren Einsatzmöglichkeiten. In den folgenden Abschnitten werden wesentliche Eigenschaften von Barium-Titanat und Bismut-Lanthan-Titanat im Hinblick auf die experimentellen Untersuchungen dargestellt.

#### 2.1.1 Bariumtitanat

Ternäre Übergangsmetalloxide mit Perovskitstruktur werden durch die allgemeine Summenformel  $\text{ABO}_3$  beschrieben. Die kubische Elementarzelle besteht aus 8 A-Kationen ( $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen) an den Würfellecken, dem B-Kation ( $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen) in der Würfelmitte und den 6 Anionen ( $\text{O}^{2-}$ -Ionen) an den Flächenmittelpunkten [20]. Die Kantenlänge beträgt in der kubischen Phase  $4 \text{ \AA}$  [21]. Unterhalb der Curie-Temperatur beträgt der Unterschied zwischen der a- und der c-Achse ca. 1 %.

$\text{BaTiO}_3$  kann in vier kristallografischen Phasen vorliegen: rhomboedrisch unterhalb 180 K, orthorhombisch bis 275 K, tetragonal bis 400 K und kubisch oberhalb 400 K. Die drei Phasen unterhalb 400 K sind ferroelektrisch, die kubische Phase ist paraelektrisch. Die Phasenübergangstemperatur von der tetragonalen zur kubischen Phase ist die Curie-Temperatur. In der rhomboedrischen Phase liegt die Polarisationsrichtung entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Gitterachse (Raumdiagonale), in der orthorhombischen Phase ent-

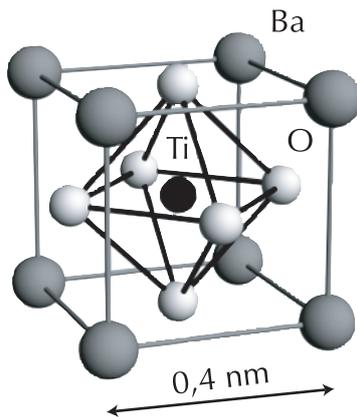


Abb. 2.1: Modell der Einheitszelle von  $\text{BaTiO}_3$  in der kubischen Phase [19]

lang der  $\langle 011 \rangle$ -Gitterachse (Flächendiagonale) und in der tetragonalen Phase entlang der  $\langle 001 \rangle$ -Gitterachse (c-Achse).

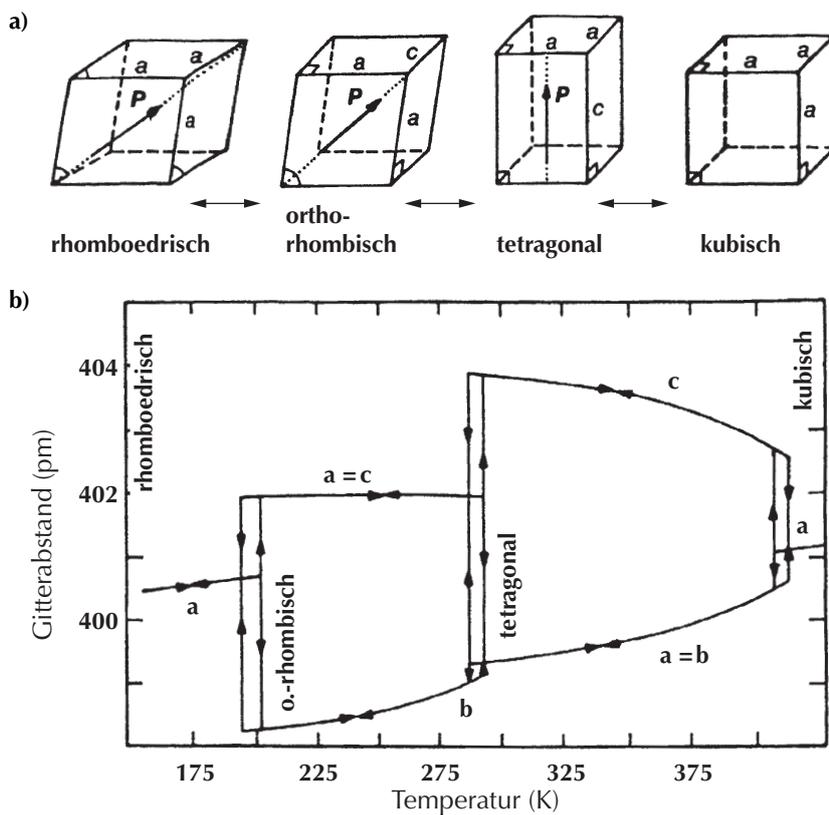


Abb. 2.2: a) Symmetrie der Einheitszelle und elektrische Polarisierung  $P$  der kristallografischen Phasen von  $\text{BaTiO}_3$

b) Gitterparameter  $a$  und  $c$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  [22]

Von praktischer Bedeutung ist der tetragonal-kubische Phasenübergang, da dieser oberhalb der Raumtemperatur auftritt. Hierbei handelt es sich um einen Phasenüber-

gang erster Ordnung, da die relative Dielektrizitätskonstante bei der Curie-Temperatur unstetig ist. Aufgrund der spontanen Polarisierung bilden sich unterhalb der Curie-Temperatur ferroelektrische Domänen aus. Dabei treten sowohl 180°-Domänen mit antiparalleler Polarisierung als auch 90°-Domänen mit zueinander senkrechten Polarisationsvektoren auf. Die 90°-Domänen verlaufen entlang der (110)-Ebenen und bilden dadurch ein charakteristisches Streifenmuster. Die 180°-Domänen sind unregelmäßig angeordnet. Die Ausbildung der Domänen wird durch die Minimierung der freien Enthalpie bestimmt. Die wichtigsten Beiträge sind die Energie des Depolarisationsfeldes und der Domänengrenzflächen. Der Nachweis erfolgt beispielsweise mit Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie [23] oder rasterkraftmikroskopischen Methoden [24–27]. Eine ausführliche Beschreibung ferroelektrischer Domänen bei BaTiO<sub>3</sub>-Einkristallen findet sich in [19].

Die elektrischen Eigenschaften von Barium-Titanat-Keramiken werden durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Zum einen ist die Leitfähigkeit der einzelnen Kornvolumina wie die von Einkristallen zu betrachten. Bei Einkristallen ist überwiegend von Punktdefekten auszugehen. In polykristallinem Material führen hohe Defektkonzentrationen durch Dotierungen und Korngrenzen zu veränderten elektrischen Eigenschaften.

Reines BaTiO<sub>3</sub> ist ein Isolator mit einer Bandlücke von 3,3 eV [28]. Eine detaillierte Beschreibung der elektrischen Eigenschaften von Barium-Titanat, welche hier kurz skizziert werden, geben Nowotny und Rekas [29].

Die Leitfähigkeit wird durch die Defektkonzentration bestimmt. Als Punktdefekte in Einkristallen werden folgende Defektypen angenommen: Sauerstoff-Leerstellen  $V_O^\circ$ , Barium-Leerstellen  $V_{Ba}''$ , Titan-Leerstellen  $V_{Ti}''''$  und akzeptorartige Verunreinigungen  $A'$ . Die Sauerstoff-Leerstellen liegen wegen ihrer geringen Ionisierungsenergie bei Raumtemperatur vollständig ionisiert vor (zweifach positiv geladen,  $V_O^\circ$ ). Für die Defektkonzentration gilt ausgehend von der Elektroneutralität des Ionengitters:

$$[h^\circ] + 2[V_O^\circ] = [e'] + 2[V_{Ba}''] + 4[V_{Ti}'''] + [A'] \quad (2.1)$$

Elektronenkonzentration  $e'$  und Löcherkonzentration  $h^\circ$  lassen sich aus dem Sauerstoff-Partialdruck und der Temperatur jedoch wegen der zahlreichen Unbekannten nicht einfach ermitteln.

Bei Oxiden hängt die Konzentration der Elektronen und Löcher vor allem vom äußeren Sauerstoffpartialdruck und der Temperatur ab. Unter reduzierenden Bedingungen ( $p(O_2) < 10^{-13}$  mbar) wird BaTiO<sub>3</sub> im thermodynamischen Gleichgewicht n-leitend. Bei Kationen im stöchiometrischen Verhältnis und vernachlässigbaren Verunreinigungen gilt dann:



Die Elektronenkonzentration ist 10 Größenordnungen höher als die Löcherkonzentration. Die n-Leitung bleibt bei Raumtemperatur bestehen, da sich das Donatorniveau nahe dem Leitungsband befindet.

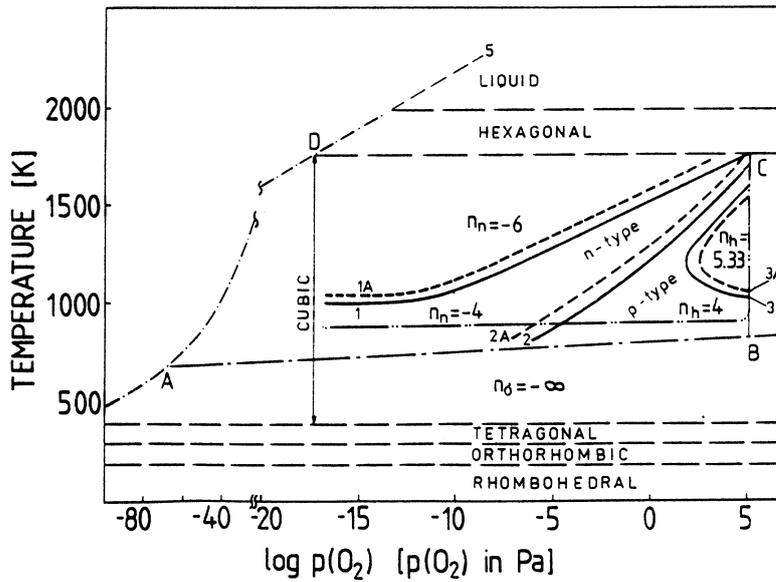


Abb. 2.3: T-p(O<sub>2</sub>)-Phasendiagramm von BaTiO<sub>3</sub> nach [29]

Unter stark oxidierenden Bedingungen ( $p(\text{O}_2) > 10^5$  mbar) ergibt sich p-Leitung durch eine Zunahme donatorartiger Defekte. Hierfür gilt:

$$h^\circ = 2[V_{Ba}^{\prime\prime}] + 4[V_{Ti}^{\prime\prime\prime}] + [A'] \quad (2.3)$$

Material mit p-Leitung ist bei Raumtemperatur isolierend, da die Akzeptorzustände mit 1 eV oberhalb der Valenzbandkante nicht besetzt sind.

Bei Sauerstoffpartialdrücken im Bereich zwischen reduzierenden und oxidierenden Bedingungen liegt der n-p-Übergangsbereich vor. Die Erklärung der Leitungseigenschaften für diesen Bereich wird in der Literatur kontrovers diskutiert. In Abb. 2.3 ist das T-p(O<sub>2</sub>)-Phasendiagramm für BaTiO<sub>3</sub> im thermodynamischen Gleichgewicht mit der O<sub>2</sub>-Gasphase dargestellt. Dabei markieren die Linie 1 den reduzierenden Bereich, die Linie 2 den n-p-Übergangsbereich und die Linie 3 den oxidierenden Bereich. Akzeptorartige Verunreinigungen führen zur Verschiebung der Leitfähigkeitsbereiche entsprechend der gestrichelten Linien in Abb. 2.3.

Grundsätzlich ist bei gesinterten Proben zu beachten, dass sich bei schnellen Abkühlraten kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt und damit die Gleichgewichtskonzentration an Leerstellen nicht erreicht wird. Die Leitfähigkeit keramischer Proben ist dadurch immer auch von deren Vorgeschichte abhängig.

Das Modell isolierter Punktdefekte verliert bei hohen Defektkonzentrationen seine Gültigkeit. Bei hohen Defektkonzentrationen bilden sich zwei- und dreidimensionale Defektstrukturen, wie Versetzungen, Korngrenzen und Segregationen [29].

Korngrenzen sind bei BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken von besonderem Interesse, da sie physikalische Eigenschaften stark beeinflussen. So tritt der PTCR-Effekt nur in poly-

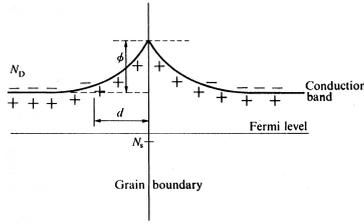


Abb. 2.4: Energie-Niveau-Schema an einer Korngrenze nach Heywang [30]

kristallinem Barium-Titanat auf. Bei der Phasenumwandlung von tetragonal zu kubisch erhöht sich der Widerstand im Bereich von 100 K um mehrere Größenordnungen, während außerhalb dieses Temperaturbereiches der Temperaturkoeffizient negativ ist [31].

In einer ersten Interpretation durch Saburi wurde der PTCR-Effekt mit einer abrupten Veränderung des Elektronenaustauschs benachbarter Titan-Ionen durch die Änderung der Gitterposition bei der Curie-Temperatur  $T_C$  erklärt [30]. Heywang entwickelte ein bis heute häufig verwendetes Modell, welches Schottky-Barrieren an den Korngrenzen als Ursache des PTCR-Effekts vorschlägt. Dabei wird von akzeptorartigen Oberflächenzuständen an den Korngrenzen ausgegangen, welche zur Ausbildung einer negativ geladenen Randschicht mit beidseitiger positiver Raumladung führen. Die Potentialbarriere wird mit steigender Temperatur höher, die Leitfähigkeit sinkt. Erreicht die Potentialbarriere den Bereich der Fermikante, so erfolgt ein Ladungsausgleich und die Raumladungszone wird verringert. Für die Bandverbiegung an den Korngrenzen in Abhängigkeit von der Breite der Verarmungsschicht gilt entsprechend [30]:

$$\phi = \frac{e^2 N_D d^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (2.4)$$

mit der Konzentration vollständig ionisierter Donatoren  $N_D$  und einer elektrisch neutralen Korngrenzenregion, also  $N_D d = N_S$ . Der Widerstand ist dann proportional zu  $\exp(\phi/kT)$ . Es wird davon ausgegangen, dass das Kornvolumen eine hohe Leitfähigkeit aufweist und von einer hochohmigen Verarmungsschicht umgeben ist. Nahe der Curie-Temperatur  $T_C$  wird die Barriere  $\phi$  höher, da die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  abnimmt. Unterhalb der Curie-Temperatur nimmt nach dem Heywang-Modell der Widerstand nicht anomal zu, wenn die Dielektrizitätskonstante wieder sinkt. Von Jonker wird dafür vorgeschlagen, dass unterhalb  $T_C$  die Polarisation an den Korngrenzen die Barriere stark beeinflusst.

In weiteren Modellen von Jonker und Daniels *et al.* wurden Sauerstoff-Atome und Bariumleerstellen als Akzeptoren vorgeschlagen. Die Ausdehnung des Korngrenzengebiets ist von der Sinterzeit und der Abkühlrate abhängig und wurde mit Kathodolumineszenz abgebildet [32].

Eine detaillierte Beschreibung zu den bestehenden Modellen findet sich in [31]. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass zur Beschreibung des Zusammenhangs der ma-

kroskopischen Leitfähigkeit und mikroskopischer Größen das Modell nach Heywang ausreicht.

Die elektrischen Eigenschaften La-dotierter Barium-Titanat-Keramiken hängen von der Dotierungskonzentration und der Korngröße ab. Aufgrund der Vielzahl an Herstellungsparametern sind Angaben aus der Literatur nur eingeschränkt übertragbar. Die Eigenschaften der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Keramiken werden von Stoepel detailliert beschrieben [31].

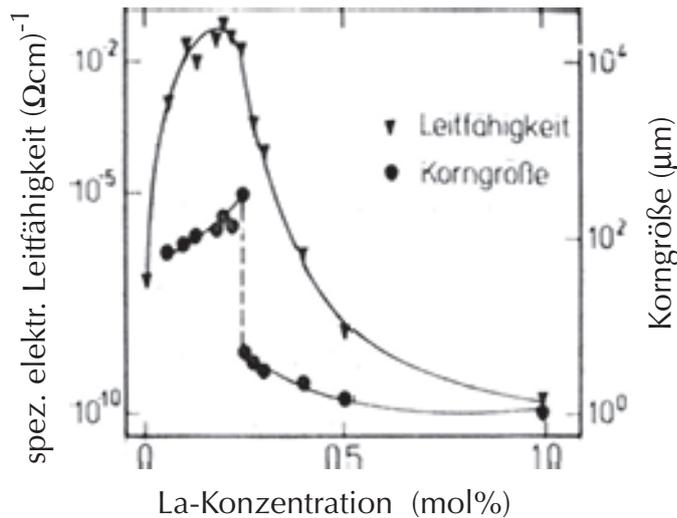


Abb. 2.5: Korngröße und elektrische Leitfähigkeit bei 293 K in Abhängigkeit von der La-Konzentration (aus [31])

Abb. 2.5 zeigt den Zusammenhang zwischen der spezifischen Leitfähigkeit und der Lanthan-Konzentration bzw. der Korngröße bei Raumtemperatur. Leitfähigkeit und Korngröße nehmen bis zu einer Lanthan-Konzentration von 0,2 mol% zu. Bei höheren Lanthan-Konzentrationen nehmen Korngröße und Leitfähigkeit ab. Dabei erfolgt die Abnahme der Korngröße in einem sehr kleinen Dotierungsbereich, während sich die Leitfähigkeit weniger abrupt ändert. Diese Aussagen gelten für Sinterung bei Temperaturen für anomales Kornwachstum.

### 2.1.2 Bismut-Lanthan-Titanat

Bismut-Lanthan-Titanate (BLT) sind seit der Veröffentlichung von Park *et al.* zu dessen Einsatzmöglichkeiten in nichtflüchtigen Speichern ein Ziel verstärkter Forschungsaktivitäten. Park *et al.* fanden an BLT-Filmen eine vergleichsweise hohe remanente Polarisation gegenüber den bis zu diesem Zeitpunkt favorisierten Blei-Zirkonat-Filmen (PZT) [15]. Diese ist die Grundlage für den Einsatz solcher Materialien in nichtflüchtigen Speichern (NV-RAM). NV-RAMs mit ferroelektrischen Materialien als Speichermedium werden auch als ferroelektrische Speicher (FeRAMs) bezeichnet. Die Information wird in Form der Polarisation des Ferroelektrikums gespeichert.

Für die technische Nutzung sind dabei eine hohe remanente Polarisation und eine ausreichend große Ermüdungsfreiheit gegenüber der Anzahl der Umpolungen notwendig. Bei PZT ist die Ermüdungscharakteristik für dünne Filme auf metallischen Substraten nicht befriedigend [33, 34]. Strontium-Bismut-Tantalat ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ /SBT) hat zwar eine bessere Ermüdungscharakteristik, jedoch sind hohe Depositionstemperaturen von über 1050 K und eine geringere remanente Polarisation für die technische Anwendung von Nachteil [35].

BLT-Filme werden in diesem Kontext als aussichtsreiche Alternative angesehen, da sie eine gute Ermüdungscharakteristik mit niedriger Depositionstemperatur und hoher remanenter Polarisation verbinden. So erreichten Park *et. al* [15] bei Depositionstemperaturen von 923 K für  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  geringe Leckströme, nur geringe Veränderungen der Polarisationsresponse bei  $10^8$  Schreib-/Lesezyklen und  $17 \mu\text{C cm}^{-2}$  für  $(P_{sw} - P_{ns})$  mit sw (switching) und ns (non-switching) für die Schalt- bzw. Nicht-Schalt-Response. Die Differenz zwischen Schalt- und Nichtschaltresponse beim Anlegen einer Lesespannung an ein Speicherelement ist von zentraler Bedeutung für die technische Anwendung in Fe-RAMs.

## Struktur

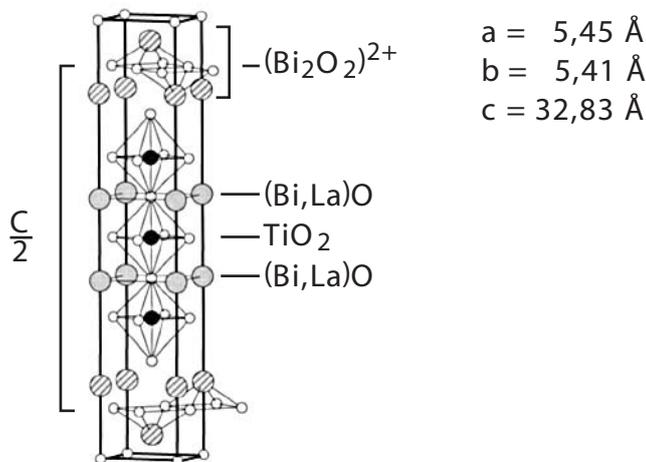


Abb. 2.6: Schematisches Strukturmodell für  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  entspr. [36], Perovskitblöcke in kubischer Symmetrie

Bismut-Titanate gehören zur Klasse der Schichtperovskite. Deren Struktur wird entsprechend Aurivillius mit  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3-n+1})^{2-}$  beschrieben [27]. Dabei steht A für 1-, 2- oder 3-wertige Ionen, B für 4- oder 5-wertige Ionen. Mit n wird der sogenannte Aurivilliusparameter bezeichnet. Bei  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  befinden sich zwischen zwei  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ -Schichten drei perovskitartige Schichten mit Sauerstoffoktaedern. Die Struktur einer halben Einheitszelle ist in Abb. 2.6 schematisch dargestellt.

Mit dem stark anisotropen Kristallgitter sind Anisotropien physikalischer Eigenschaften verbunden, wie beispielsweise der spontanen und remanenten Polarisation und der elektrischen Leitfähigkeit. Es wird davon ausgegangen, dass die Umschalt- und Ermüdungseigenschaften ebenfalls eng mit der nicht-kubischen Gitterstruktur verbunden sind.

### Ermüdungserscheinungen bei Umpolarisation

Bei der Anwendung in nichtflüchtigen Speichern (non-volatile RAMs - NV-RAMs) ist die Konstanz der physikalischen Eigenschaften im Zusammenhang mit den Schreib- und Lesezyklen von grundlegender Bedeutung. Bei ferroelektrischen RAMs (FeRAMs) wird durch das Anlegen einer Schreibspannung eine definierte Polarisation der Speicherzelle erzeugt, welche sich auch nach vielen Zyklen nicht verringern soll.

Bereits aus relativ frühen Arbeiten, wie der von Takenaka und Sakata [14], ist bekannt, dass die remanente Polarisation für polykristallines  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  für  $x = 0,75$  einen maximalen Wert erreicht. Von Park *et al.* [15] wurde gezeigt, dass eine sehr gute Ermüdungscharakteristik der Polarisation gegenüber der Anzahl der Umpolungen für  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  erreicht werden kann.

Sauerstoffleerstellen sind von entscheidender Bedeutung für die dielektrischen Eigenschaften von BLT. Von Takahashi *et al.* wurde nachgewiesen, dass bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,5 mbar die dielektrischen Verluste (auch als Leckströme bezeichnet) geringer sind als bei Sintern in Luft oder  $\text{O}_2$  [37].

Durch Park *et al.* [38] und Noh *et al.* wurde gezeigt, dass die bessere Ermüdungscharakteristik von Strontium-Bismut-Tantalat (SBT) im Vergleich zu Bismut-Titanat (BTO) in Zusammenhang mit einer höheren Stabilität des Sauerstoffs in den Perovskitschichten steht [39]. Bismut-Titanat weist aber eine höhere remanente Polarisation auf. Von Interesse ist deshalb die Verbesserung der Ermüdungseigenschaften des Bismut-Titanat.

Durch Sputtern wurden von Noh *et al.* Oberflächen mit geringerem Sauerstoffgehalt erzeugt [39]. Danach erfolgte ein Tempern in  $\text{O}_2$ . Die XPS-Spektren zeigen, dass bei SBT die Sr 3d-Linie unter reduzierenden Bedingungen der unter oxidierenden Bedingungen gleicht. Die Bi 4f<sub>7/2</sub>-Linie des durch das Sputtern metallischen Bi verschiebt sich durch das Tempern in  $\text{O}_2$  in Richtung niedrigerer Bindungsenergie, wie es für oxidisches Bi zu erwarten ist. Daraus wird auf die größere Stabilität des Sauerstoffs in der Umgebung von Sr im Vergleich zu Bi geschlossen. Bei BTO tritt hingegen eine Verbreiterung und Verschiebung der Ti 2p<sub>3/2</sub>-Linie auf, was mit der Bildung von Sauerstoffleerstellen in der Ti-Umgebung begründet wird.

Daraus wird gefolgert, dass sich bei höherer Stabilität des Sauerstoffs in den Perovskitschichten die Ermüdungscharakteristik von BTO verbessern müsste. Hierzu wurde Bismut durch Lanthan substituiert, da Sauerstoff in der Umgebung von Lanthan stabiler ist als in der Umgebung von Bismut. Die Ergebnisse belegen die besseren

Ermüdungseigenschaften des BLT im Vergleich zum BTO [39].

Aus der Bedeutung der Lanthan-Konzentration für die Ermüdungseigenschaften von BLT resultiert das Interesse an der chemischen Zusammensetzung.

### Elektrische Leitfähigkeit

Bei zahlreichen oberflächenanalytischen Untersuchungsmethoden, wie z.B. LEED, STM und XPS, ist eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit der Proben eine Grundvoraussetzung für deren Anwendbarkeit. Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der BLT-Filme erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit XPS. Aufgrund der stark anisotropen Leitfähigkeit entlang der a- und der c-Achse sind Aufladungseffekte bei XPS zu erwarten.

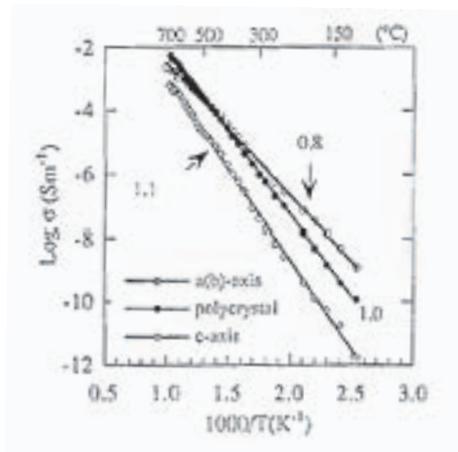


Abb. 2.7: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von ein- und polykristallinem  $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  entsprechend [40]

Angaben zur elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur konnten für La-substituiertes  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  in der Literatur nicht gefunden werden. Von Kim *et al.* [40] wurden Untersuchungen zur Leitfähigkeit von ein- und polykristallinem  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  durchgeführt. Entsprechend [40] ist die spezifische Leitfähigkeit bei 400 K entlang der a-Achse  $10^{-9} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  und entlang der c-Achse  $10^{-12} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ . Unterhalb 400 K liegen keine entsprechende Werte vor. Die Ursache für den höheren Widerstand entlang der c-Achse ist in den  $(\text{Bi}^2\text{O}^2)^{2+}$ -Schichten zu sehen. Die Richtung entlang der a- bzw. b-Achse ist parallel zu den  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ -Schichten und die Richtung entlang der c-Achse ist senkrecht zu diesen. Bei Temperaturen unterhalb  $T_c$  ist  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  entsprechend [40] n-leitend, oberhalb  $T_c$  p-leitend.

## 2.2 Untersuchungsmethoden

In der eingesetzten UHV-Kammer steht eine Vielzahl verschiedener Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Mit diesen lassen sich Informationen zur chemischen Zusammensetzung und der Morphologie der Probenoberflächen gewinnen. Im Mittelpunkt der Arbeit stehen Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS), Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM), welche im Folgenden beschrieben werden. Die Grundlagen dieser Methoden sind ausführlich in [41–46] dargestellt.

Weitere Methoden, wie Rasteraugerelektronenspektroskopie (SAM), Beugung langsame Elektronen (LEED) und Rastertunnelmikroskopie (STM) wurden auf ihre Anwendbarkeit bei den vorliegenden Proben überprüft, konnten aber wegen der geringen elektrischen Leitfähigkeit nicht für umfassende Untersuchungen eingesetzt werden.

### 2.2.1 Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS)

Bei Wechselwirkung energiereicher elektromagnetischer Strahlung mit der Probe werden aus dieser Elektronen emittiert. Durch spektroskopische Analyse der emittierten Elektronen lassen sich Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Probe treffen. Bei der Röntgenphotoemissionsspektroskopie (X-ray photoemission spectroscopy - XPS) erfolgt die Anregung von Photoelektronen mit Röntgenstrahlung ( $h\nu \geq 100 \text{ eV}$ ). Durch die Röntgenstrahlung werden Photoelektronen bis in große Probentiefen angeregt. Wegen der relativ geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen von (0,5 . . 1,5) nm bei Energien von 10 eV bis 1000 eV tragen jedoch nur oberflächennahe Lagen zum charakteristischen Teil des XPS-Spektrums bei. Bei der Beschreibung der Photoemission als Einteilchenanregung gilt für die kinetische Energie des emittierten Elektrons

$$E_{kin} = h\nu - I \quad (2.5)$$

mit der Energie der Photoelektronen  $h\nu$  und der Ionisierungsenergie  $I$ . Dabei wird dem Koopmanschen Theorem zufolge angenommen, dass sich die elektronische Struktur beim Übergang vom System mit  $N$  Elektronen zum System mit  $(N-1)$  Elektronen nicht verändert. Im Festkörper sind jedoch Relaxationsprozesse der verbleibenden  $(N-1)$  Elektronen und Korrelationsprozesse zu berücksichtigen, welche vereinfachend mit dem Drei-Schritt-Modell erklärt werden. Dieses Modell ist für die Beschreibung der experimentellen Ergebnisse in dieser Arbeit ausreichend. Eine aktuelle Übersicht über detaillierte theoretische Modelle der Photoemission gibt [47].

Im ersten Schritt des Drei-Schritt-Modells erfolgt die Anregung der Photoelektronen mit der charakteristischen Energie entsprechend der Bindung an das Atom/Ion. Im zweiten Schritt gelangen die Photoelektronen durch den Festkörper zur Oberfläche. Die Informationstiefe ergibt sich aus der mittleren freien Weglänge der elastischen Elektronen und beträgt ca. 5-10 Monolagen. Die durch inelastische Wechselwirkung erzeugten Sekundärelektronen bilden zusammen mit den Verlustelektronen den Un-

tergrund in den Photoemissionsspektren. Im dritten Schritt wird beim Übergang zum Vakuumniveau die Austrittsarbeit überwunden. Damit gilt für die kinetische Energie der elastischen Photoelektronen:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.6)$$

mit der Bindungsenergie  $E_B$  des Photoelektrons im Festkörper und der Austrittsarbeit  $\Phi$  aus dem Festkörper. Dabei wird die Bindungsenergie in Bezug auf die Fermi-Energie  $E_F = 0 \text{ eV}$  angegeben. Bei bekannter Austrittsarbeit kann so die Bindungsenergie der Elektronen ermittelt werden.

Im Festkörper wird die Bindungsenergie der Rumpfelektronen durch die chemische Verschiebung  $\Delta E_{chem}$ , den Madelungterm  $\Delta E_{Mad}$  und die Relaxationsenergien  $\Delta E_{r,int}$  und  $\Delta E_{r,ext}$  beeinflusst. Die chemische Verschiebung und der Madelungterm umfassen statische Effekte und sind damit Grundzustandseffekte. Die Relaxationsenergien sind dynamisch bedingt und damit Endzustandseffekte.

Die Bindungsenergie der Rumpfelektronen hängt von der chemischen Umgebung des Elements ab und kann um einige eV variieren [48]. Diese chemische Verschiebung wurde von Siegbahn entdeckt und führte zu der Bezeichnung „ESCA - electron spectroscopy for chemical analysis“ [49, 50]. Verschiebungen im XPS-Spektrum durch die umgebenden Atome wurden zunächst an S in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  nachgewiesen [51]. Erste Ergebnisse zur Bestimmung der Bindungsenergien der Cu 1s-Linie mit einer Genauigkeit von 1 eV und zu chemischen Verschiebungen wurden in [52] und [53] vorgestellt.

Die chemische Verschiebung ergibt sich aus Verschiebungen der Orbitalenergie (Anfangszustand), Relaxationsprozessen, relativistischen und Korrekturtermen. Dabei sind die ersten beiden Prozesse von größerer Bedeutung. Mit XPS lassen sich chemische Verschiebungen von bis zu einigen eV sehr gut nachweisen. So können beispielsweise Aussagen über die Oxidationszahl und die Bindungsverhältnisse getroffen werden. Eine theoretische Berechnung der chemischen Verschiebung ist im Allgemeinen nicht möglich, diese wird üblicherweise über Referenzwerte vergleichbarer Materialien bestimmt.

Im Madelungterm wird das elektrische Potential des Festkörpers am Ort des angeregten Atoms zusammengefasst. Dieser tritt nur in Ionenkristallen auf und kann zu einer teilweisen oder vollständigen Kompensation der chemischen Verschiebung führen.

Die Relaxationseffekte sind durch den Übergang vom System bestehend aus Kern und N Elektronen zum System bestehend aus Kern und (N-1) Elektronen bedingt. Durch das bei der Photoionisation entstehende Rumpfloch erhöht sich die Bindungsenergie der äußeren Elektronen dieses Elements (intraatomare Relaxation). Die mit dem Rumpfloch verbundene Relaxation von Orbitalen der umgebenden Elemente wird als extraatomar bezeichnet. Bei adiabatischer Anregung kann die durch die Absenkung der Energieniveaus frei werdende Relaxationsenergie auf das Photoelektron übertragen werden.

An der Oberfläche von Festkörpern kann es aufgrund anderer Bindungsverhältnisse als im Volumen zu Verschiebungen der Emissionslinien kommen (surface core level shifts). Von van der Heide wurden solche Verschiebungen für die Emissionslinien des Ba in BaTiO<sub>3</sub> nachgewiesen [54]. Richtung und Betrag dieser Verschiebung können wie die chemischen Verschiebungen durch das Ladungspotentialmodell von Siegbahn beschrieben werden, wobei Endzustandseffekte nicht berücksichtigt werden.

Im Zusammenhang mit dem Drei-Schritt-Modell der Photoemission sind die intrinsischen und extrinsischen Verluste zu beachten. Sie führen zu einer geringeren kinetischen Energie der Photoelektronen. Intrinsische Verluste treten durch die Anregung von Plasmonen oder Exzitonen im ersten Schritt der Photoemission auf. Extrinsische Verluste sind durch inelastische Wechselwirkung auf dem Weg zur Oberfläche bedingt.

Mit XPS lassen sich neben den bisher beschriebenen Rumpfniveaulinien noch weitere Emissionslinien nachweisen. Zu diesen gehören die Auger-Linien, Multiplet-Aufspaltungen und Satelliten. Die Auger-Linien werden durch den Übergang eines Elektrons aus einer höheren Schale in das durch die Photoionisation entstandene Loch erzeugt. Die dabei frei werdende charakteristische Energie wird auf ein weiteres Elektron übertragen, das dann mit der entsprechenden kinetischen Energie emittiert wird. Auger-Linien haben demzufolge eine von der Anregungsenergie unabhängige kinetische Energie.

Multiplet-Aufspaltungen sind Endzustandseffekte. Wird aus einem Atom mit vollständig abgeschlossenen Schalen ein Photoelektron aus einer Schale mit dem Bahndrehimpuls  $L \neq 0$  emittiert, so erfolgt eine Spin-Bahn-Kopplung des Elektrons mit dem Gesamtdrehimpuls  $J = L \pm S$ . Dadurch treten im Spektrum zwei kinetische Energien auf. Bei der Spin-Spin-Kopplung wechselwirkt der Lochzustand des emittierten Elektrons mit ungepaarten Elektronen. Die unterschiedliche Spin-Spin-Kopplung erzeugt unterschiedliche Relaxationsenergien, welche bei adiabatischer Anregung auf das Photoelektron übertragen werden können.

Zu den Endzustandseffekten gehören auch Mehr-Elektronen-Anregungen, die im Spektrum zu Satelliten führen können. Wenn neben dem primären Photoelektron die Anregung eines zweiten Elektrons in einen höher liegenden unbesetzten Zustand erfolgt, treten „shake-up“-Linien auf. Diese befinden sich bei niedrigeren kinetischen Energien. Wird das zweite Elektron in einen Zustand oberhalb des Vakuumniveaus angeregt, so handelt es sich um einen „shake-off“-Prozess. In Metallen kommt es durch die große Dichte unbesetzter Zustände nahe dem Fermi-Niveau und die damit möglichen inelastischen Verluste zu asymmetrischen Emissionslinien (Doniac-Sunjic-Linienform). Beim „shake-down“ erfolgt die Absenkung eines unbesetzten Zustandes unter einen besetzten Zustand durch das Rumpfloch. Bei Auffüllung des Zustandes aus einem höheren besetzten Zustand kann die frei werdende Energie auf das Photoelektron übertragen werden [48].

Eine schematische Übersicht der Anzahl  $N(E)$  photoemittierter Elektronen und

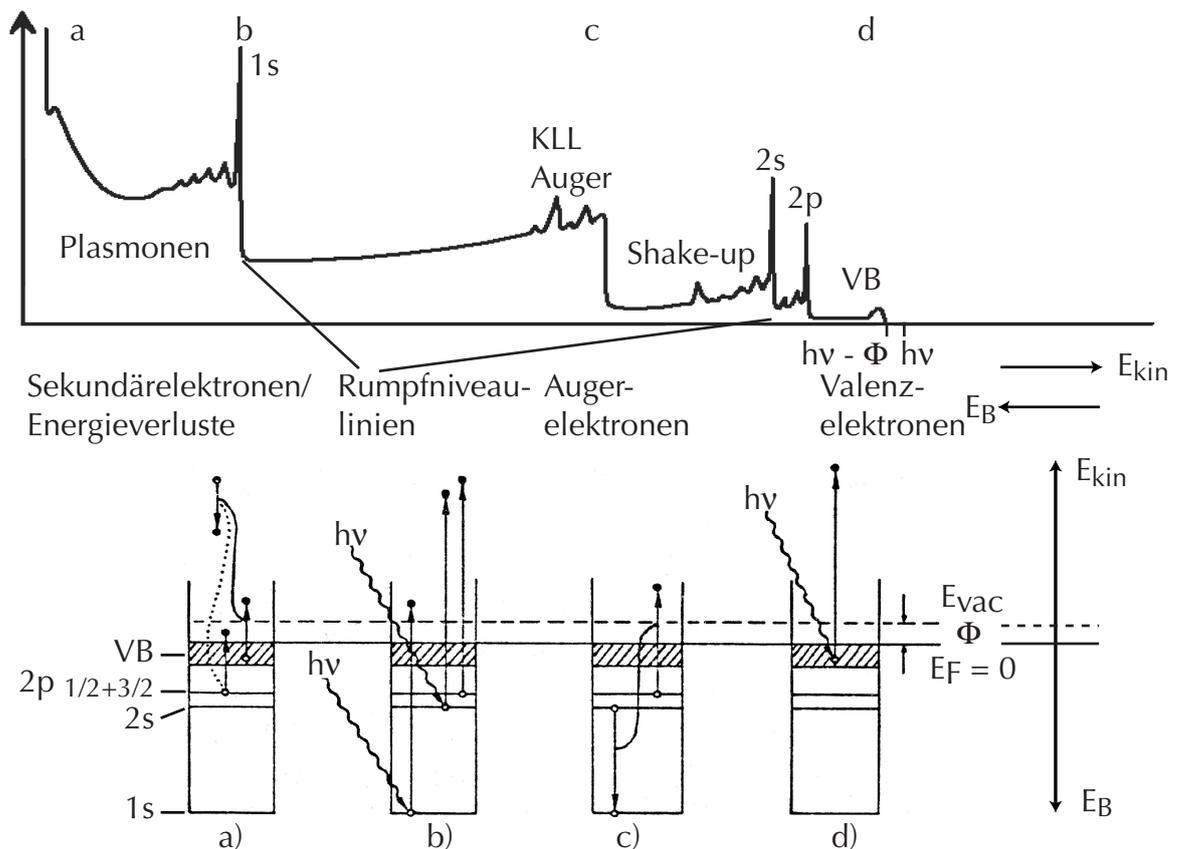


Abb. 2.8: Schematisches XPS-Spektrum eines Metalls mit Darstellung von Anregungs- und Verlustprozessen nach [43]

- a) Sekundärelektronenanregung und Energieverlust bei inelastischer Streuung
- b) Emission aus Rumpfniveaus
- c) Augerprozesse
- d) Emissionen aus dem Valenzband

der charakteristischen Anregungsprozesse ist in Abb. 2.8 dargestellt. Dabei wurde als Referenzwert für die Bindungsenergie das Fermi-niveau gewählt, wie es für leitende Proben üblich ist. Die Rumpfniveaulinien werden in der im XPS gebräuchlichen Notation mit 1s, 2s usw. bezeichnet.

Bei der Messung von Photoemissionsspektren leitender Proben ist die Spektrometerr Austrittsarbeit  $\Phi_{Sp}$  entsprechend

$$E_{kin(Sp)} = h\nu - E_B - \Phi_{Sp} \quad (2.7)$$

zu berücksichtigen. Die Energieniveaus sind in Abb. 2.9 schematisch dargestellt. Durch den elektrischen Rückkontakt zwischen leitender Probe und Spektrometer befinden sich deren Fermi-niveaus auf dem gleichen Potential. Dadurch spielt die Austrittsarbeit der Probe bei der Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen keine Rolle. Die Austrittsarbeit des Spektrometers wird durch Referenzmessungen an Proben mit bekannten kinetischen Energien ermittelt.

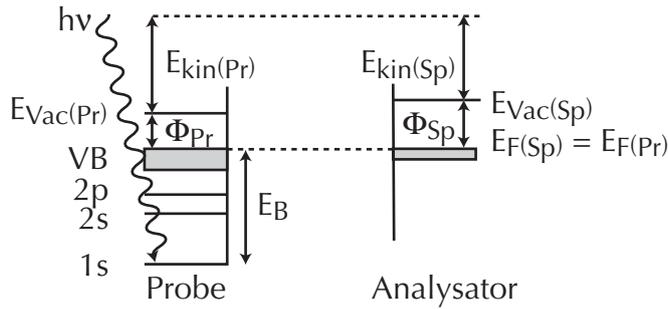


Abb. 2.9: Energieniveaus von leitender Probe und Spektrometer

Obwohl sich Photoemissionsspektren mit den hier beschriebenen Modellen und Wechselwirkungen qualitativ erklären lassen, sind quantitative theoretische Berechnungen von Bindungsenergien nicht ausreichend genau. Die Interpretation der Spektren erfolgt daher zweckmäßigerweise anhand bekannter Referenzen.

### Quantitative Analyse

Grundlage der quantitativen Analyse von XPS-Spektren ist die Unabhängigkeit der Ionisierungswahrscheinlichkeit von Rumpfelektronen (Wirkungsquerschnitt) vom Bindungszustand des Elements. Die Anzahl der emittierten Photoelektronen ist somit proportional zum Anteil des Elements im untersuchten Probenvolumen [48]. Die Intensität entspricht der Fläche unter der jeweiligen Emissionslinie nach Subtraktion des Verlust- und Sekundärelektronenuntergrunds. Die Subtraktion des Untergrunds erfolgt im einfachsten Fall durch eine Gerade zwischen zwei geeigneten Punkten. Der Untergrund verhält sich aber wie eine verbreiterte Treppenfunktion, so dass eine genauere Analyse auch genauere Funktionen für die Subtraktion des Untergrunds erfordert. Nach [48] gilt für den molaren Anteil  $x_A$  eines Elements

$$x_A = \frac{I_A}{I_A^0} \quad (2.8)$$

unter der Voraussetzung, dass die Intensität  $I_A^0$  des Elements in einem bekannten Zustand unter identischen Bedingungen gemessen wurde. Das bedeutet Messung der Referenz mit dem gleichen Spektrometer, unter gleichem Winkel der Probe zur Anregungsquelle und zum Spektrometer und mit gleicher Intensität der primären Photonen. Üblicherweise sind solche Referenzwerte jedoch nicht verfügbar.

Bei Verwendung von tabellierten Referenzwerten, welche unter anderen Messbedingungen ermittelt wurden, müssen verschiedene Bedingungen eingehalten werden, die in [48] detailliert beschrieben sind. Für die Reproduzierbarkeit quantitativ bestimmter Intensitäten auf der Grundlage tabellierter Referenzwerte ergibt sich eine Genauigkeit von ca. 10%. Für zwei gleichverteilte Komponenten  $A$  und  $B$  gilt:

$$\frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_B^0}{I_A^0} = \frac{N_A}{N_B} \cdot \frac{N_B^0}{N_A^0} \cdot \frac{\lambda_{AB}(E_A) \cdot \lambda_B(E_B)}{\lambda_{AB}(E_B) \cdot \lambda_A(E_A)} \quad (2.9)$$

bei Berücksichtigung der materialabhängigen freien Weglänge  $\lambda_M$  der Elektronen. Diese kann nach [48] näherungsweise durch

$$\lambda_M = 0,41 \cdot a_M^{1,5} \cdot E_M^{0,5} \quad (2.10)$$

beschrieben werden. Dabei ist  $a_M$  der Atomdurchmesser des Elements M. Aus Gl. 2.9 folgt somit:

$$\frac{x_A}{x_B} = \left( \frac{a_B}{a_A} \right)^{1,5} \cdot \frac{I_A/I_A^0}{I_B/I_B^0} \quad (2.11)$$

mit den molaren Anteilen  $x_A$  und  $x_B$  der Elemente A und B und den Atomdurchmessern  $a_A$  und  $a_B$ . Wenn  $a_B \propto a_A$  ist, ergibt sich aus Gl. 2.11:

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{I_B^0}{I_A^0} \quad (2.12)$$

Diese Gleichung wird bei der quantitativen Auswertung der XPS-Spektren in der vorliegenden Arbeit verwendet.

### XPS an isolierenden Proben

Normalerweise werden XPS-Messungen an Proben durchgeführt, deren Leitfähigkeit hoch genug ist, um Aufladungen zu vermeiden. Da Probe und Spektrometer geerdet sind, befinden sich deren Fermienergieebenen auf gleichem Potential. Für diesen Fall gilt Gl. 2.7.

Ist die Leitfähigkeit der Probe gering, so erfolgt eine positive Aufladung. Dabei stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein, bei dem der Entladestrom so groß wie der Photoemissionsstrom ist. Der Photoemissionsstrom ist proportional zur Intensität des eingestrahlten Röntgenlichts. Die Lage der Energieniveaus ist in Abb. 2.10 schematisch dargestellt.

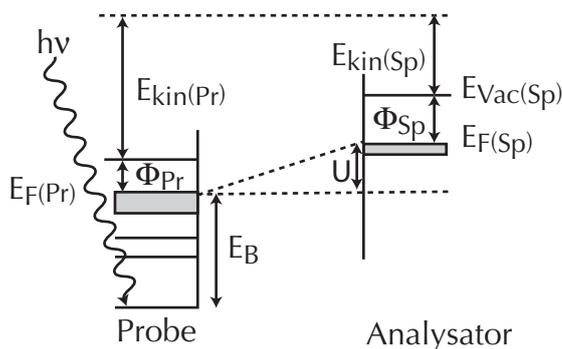


Abb. 2.10: Energieniveaus von isolierender Probe und Spektrometer

Entsprechend Baer *et al.* [55] und Cros [56] sind Aufladungseffekte bei einer Leitfähigkeit von weniger als  $10^{-10} \Omega^{-1}m^{-1}$  zu erwarten. Es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der eingestrahlten Leistung und der Aufladung der Probe. Das Fermienergieniveau

der Probe verschiebt sich gegenüber dem Fermi-niveau des Spektrometers um das der Aufladung entsprechende Potential. Damit ergibt sich aus Gl. 2.7:

$$h\nu = E_{kin(Sp)} + E_B + \phi_{Sp} + U \quad (2.13)$$

mit  $U$  als Potentialdifferenz zwischen Probe und Spektrometer. In diesem Fall wird also die gemessene kinetische Energie um den Betrag der Potentialdifferenz zwischen Probe und Spektrometer geringer sein. Analog dazu wird die Bindungsenergie scheinbar um diesen Betrag höher:

$$E_B + U = h\nu - E_{kin(Sp)} - \phi_{Sp} \quad (2.14)$$

Für den Fall isolierender Proben wird angenommen, dass sich das Fermi-niveau in Analogie zu einem intrinsischen Halbleiter bei 0 K in der Mitte der Bandlücke befindet [56]. Diese Annahme ist allerdings eine Vereinfachung, da die exakte Lage von einer eventuellen Dotierung abhängt. Ist die Leitfähigkeit der Probe homogen, so kann von einer homogenen Aufladung der gesamten Probe ausgegangen werden. In diesem Fall sind keine Verbreiterungen oder Aufspaltungen der Emissionslinie zu erwarten.

Die Stärke der Aufladung hängt von verschiedenen Parametern ab. Zum einen ist die Aufladung proportional zur Anzahl der emittierten Photoelektronen, welche durch die eingestrahlte Leistung bestimmt wird. Da wegen der mittleren freien Weglänge mit XPS nur Elektronen aus den obersten Lagen spektroskopiert werden, wird nur die Aufladung dieser Lagen gemessen. Zum anderen ist davon auszugehen, dass eine wenn auch geringe Leitfähigkeit durch die Probe besteht, wodurch die Aufladung teilweise kompensiert wird. Damit ist die im XPS gemessene Aufladung von der Leitfähigkeit und den geometrischen Abmessungen der Probe entsprechend:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{A} \quad (2.15)$$

abhängig. Dabei ist  $R$  der elektrische Widerstand,  $\rho$  der spezifische Widerstand,  $l$  die Dicke der Probe und  $A$  deren Fläche.

Wie im Kapitel 3.1 beschrieben, ist von einer Polarisation der BLT-Filme in einer Vorzugsrichtung auszugehen („imprint“). Deshalb muss der Einfluss von Oberflächendipolladungen auf die Lage der Emissionslinien diskutiert werden. Die kinetische Energie der Photoelektronen auf dem Weg zum Spektrometer ist bei positivem Dipolende geringer und bei negativem Dipolende größer als ohne Dipol. Da aber entsprechend Gl. 2.14 bei isolierenden Proben die gemessene kinetische Energie nur von der Bindungsenergie des Photoelektrons, der Potentialverschiebung zwischen Probe und Spektrometer und der Spektrometerraustrittsarbeit beeinflusst wird, sind Dipoleinflüsse bei Rückkontaktierung zwischen Probe und Spektrometer nicht messbar.

Die exakte Kalibrierung der Spektren ist von großer Bedeutung, da nur so chemische Verschiebungen bestimmt werden können. Die Kalibrierung kann mit verschiedenen Methoden erfolgen, welche von Cros [56] in einem Übersichtsartikel detailliert beschrieben wurden und hier nur kurz vorgestellt werden.

Die einfachste Möglichkeit ist die Kalibrierung der Spektren mittels einer internen Referenz. Häufig wird hierfür die C 1s-Linie mit einer Bindungsenergie von 285 eV verwendet.

Eine Alternative ist das Aufbringen einer sehr dünnen Goldschicht auf eine isolierende Probe. Anhand der Verschiebung der Au 4f<sub>7/2</sub>-Linie im Vergleich zum Referenzwert von 84 eV kann dann die Aufladung der Probe bestimmt werden.

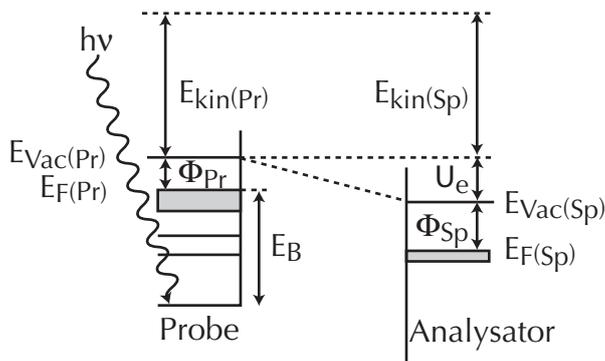


Abb. 2.11: Energieniveaus von isolierender Probe und Spektrometer bei Ladungsausgleich mit monoenergetischen Elektronen der Energie  $U_e$

Als weitere Methode kommt, wie von Lewis [57] beschrieben, die Ladungsneutralisierung durch monoenergetische Elektronen in Frage. Dabei besteht, wie in Abb. 2.11 dargestellt, ein definierter Potentialunterschied  $U_e$  zwischen den Vakuumniveaus der Elektronenkanone und des Spektrometers. Eine isolierende Probe lädt sich bei Bestrahlung mit monoenergetischen Elektronen gerade so weit auf, dass ihr Vakuumniveau dem Vakuumniveau der Elektronenkanone entspricht. Damit ist das Vakuumniveau der Probe ebenfalls um  $U_e$  gegenüber dem Vakuumniveau des Spektrometers verschoben. Es gilt:

$$h\nu = E_{kin(Sp)} + E_B + \phi_{Pr} - U_e \quad (2.16)$$

In diesem Fall muss die Austrittsarbeit der Probe bekannt sein oder über eine interne Referenz bestimmt werden.

Ist die Austrittsarbeit der Probe jedoch nicht bekannt, bietet die Messung mit Ladungsneutralisierung keinen Vorteil. Deshalb erfolgt im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Kalibrierung der Bindungsenergien mittels einer internen Referenz.

### 2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy - SEM) dient zur Untersuchung der Morphologie. Die laterale Auflösung von einigen Nanometern ist limitiert durch die Fokussierung des Elektronenstrahls und den Anregungsbereich, aus welchem Sekundärelektronen zum Kontrast beitragen. Ein weiterer Vorteil gegenüber

der Lichtmikroskopie besteht in der großen Tiefenschärfe. Voraussetzung für Abbildungen mit dem SEM ist eine ausreichend hohe Leitfähigkeit, da Aufladungen der Oberfläche zu Ablenkungen des Elektronenstrahls und damit zu Instabilitäten führen.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein fokussierter Elektronenstrahl von (1..25) keV über die Probe gerastert. Durch inelastische Streuung werden Sekundärelektronen mit Energien von (0..50) eV erzeugt. An jedem Rasterpunkt wird die Intensität der Sekundärelektronen detektiert und in ein zweidimensionales Graustufenbild umgesetzt.

Folgende Kontraste führen zur Bildentstehung: Topografiekontrast, Kantenkontrast und Elementkontrast. Der Topografiekontrast entsteht durch unterschiedliche Neigungswinkel der Oberflächen zur Anregungsquelle. Bei schrägem Einfallswinkel des Elektronenstrahls auf eine Oberfläche ist das Volumen, aus welchem Sekundärelektronen emittiert werden, größer als bei senkrechtem Einfall und damit ist auch die Zahl der emittierten Sekundärelektronen größer. Da Detektor und Anregungsquelle (Elektronenkanone) außerhalb der Flächennormalen der Probe angeordnet sind, kommt es außerdem zu Abschattungseffekten. Kanten erscheinen im SEM heller als die angrenzenden Flächen, da mehr Elektronen emittiert werden. Der Elementkontrast ist durch Unterschiede der Austrittsarbeit und des Sekundäremissionskoeffizienten bedingt. Durch inelastische Wechselwirkung der anregenden Elektronen mit den Kernen werden diese zurückgestreut. Die Anzahl der rückgestreuten Elektronen ist wegen der Coulombwechselwirkung abhängig von der Kernladungszahl. Die rückgestreuten Elektronen regen auf dem Weg zur Oberfläche wiederum Sekundärelektronen an, wodurch ein elementspezifischer Kontrast entsteht.

### 2.2.3 Rasterkraftmikroskopie mit Strommessung (C-AFM)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Rasterkraftmikroskopie mit Strommessung (conductive atomic force microscopy - C-AFM) zur Untersuchung polykristalliner Proben mit unterschiedlicher makroskopischer Leitfähigkeit eingesetzt. Hierbei wird die topografische Abbildung im Nanometerbereich mit einer lokalen Strommessung verbunden. Ein großer Vorteil der Rasterkraftmikroskopie (AFM) im Vergleich zur Rastertunnelmikroskopie (STM) ist die Möglichkeit zur Untersuchung nichtleitender Proben. Damit können leitende und nichtleitende Proben mit der gleichen Messmethode untersucht und direkt verglichen werden.

Zunächst werden Wirkungsweise und die relevanten Kräfte beim AFM beschrieben. Wegen der besonderen Bedeutung der Kontaktfläche für den mit C-AFM messbaren Strom wird diese in einem weiteren Abschnitt diskutiert. Die Besonderheiten bei der Strommessung werden im darauf folgenden Abschnitt behandelt.

Beim AFM handelt es sich um eine der zahlreichen rastermikroskopischen Methoden, welche auf der Grundlage des STM entwickelt wurden. Da die Detektionsgrenze für die Kräfte kleiner ist als die bei atomaren Abständen wirkenden Kräfte,

wird häufig der Begriff der „atomaren Kraftmikroskopie“ (atomic force microscopy - AFM) benutzt. Hierbei wird eine an einer einseitig gelagerten Blattfeder (Cantilever) befestigte Spitze in Wechselwirkung mit der Probe gebracht. Dabei unterscheidet man zwei Modi.

Im dynamischen Modus (non-contact AFM) schwingt der Cantilever mit seiner Resonanzfrequenz, welche als Regelsignal genutzt wird. Ändert sich der Abstand zwischen Probe und Spitze, so erfolgt dadurch eine Verschiebung der Resonanzfrequenz. Der Abstand zwischen Probe und Spitze wird dann entsprechend der vorgegebenen Resonanzfrequenz geregelt und der zugehörige Scannerhub wird im z-Signal aufgezeichnet.

Bei einem Kontakt zwischen Probe und Spitze handelt es sich um ein AFM im Kontakt-Modus. Im Kontakt-Modus wird die Normalkraft als Regelsignal genutzt. Da die Auslenkung des Cantilever im Vergleich zu dessen Länge gering ist, kann der Zusammenhang zwischen der Normalkraft und der Federkonstanten nach dem Hookeschen Gesetz mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$F_n = -k_n \cdot (x - x_0) \quad (2.17)$$

mit  $x - x_0$  als der Auslenkung aus der Ruhelage. Nach [45] gilt für die Normalen-Federkonstante  $k_n$ :

$$k_n = \frac{Ebd^3}{4l^3} \quad (2.18)$$

mit dem Elastizitätsmodul  $E$ , der Breite  $b$ , der Dicke  $d$  und der Länge  $l$  des Cantilevers. Bei der Rasterbewegung verursacht die Reibung zwischen Probe und Spitze eine Torsion des Cantilevers. Für die Torsions-Federkonstante  $k_t$  gilt entsprechend:

$$k_t = \frac{Gbd^3}{3h^2l} \quad (2.19)$$

mit dem Torsionsmodul  $G$  und der Höhe  $h$  der AFM-Spitze.

Anhand der in Abb. 2.12 mit Richtungen und markanten Punkten gekennzeichneten Kraft-Weg-Kurve eines im Rahmen der Untersuchungen verwendeten Si-Cantilevers sollen zunächst deren charakteristische Merkmale erläutert werden, bevor in Kap. 2.2.3 die Kräfte zwischen Probe und Spitze beschrieben werden.

Kraft-Weg-Kurven werden fälschlicherweise oft als Kraft-Abstands-Kurven bezeichnet. Dabei ist zu beachten, dass der Scannerhub experimentell geregelt wird, während die Position der AFM-Spitze wegen der Verbiegung des Cantilevers bei der hier eingesetzten Messanordnung nicht bekannt ist. Bei der Messung von Kraft-Weg-Kurven wird die AFM-Spitze zunächst mit einer vorgegebenen Normalkraft an die Probenoberfläche angenähert und stabilisiert. Danach erfolgt entsprechend der Vorgabe das Entfernen des Cantilevers, so dass die Spitze nicht mehr in mechanischem Kontakt zur Probe ist. Der Cantilever wird dann bis zum gewählten Wert an die Probe

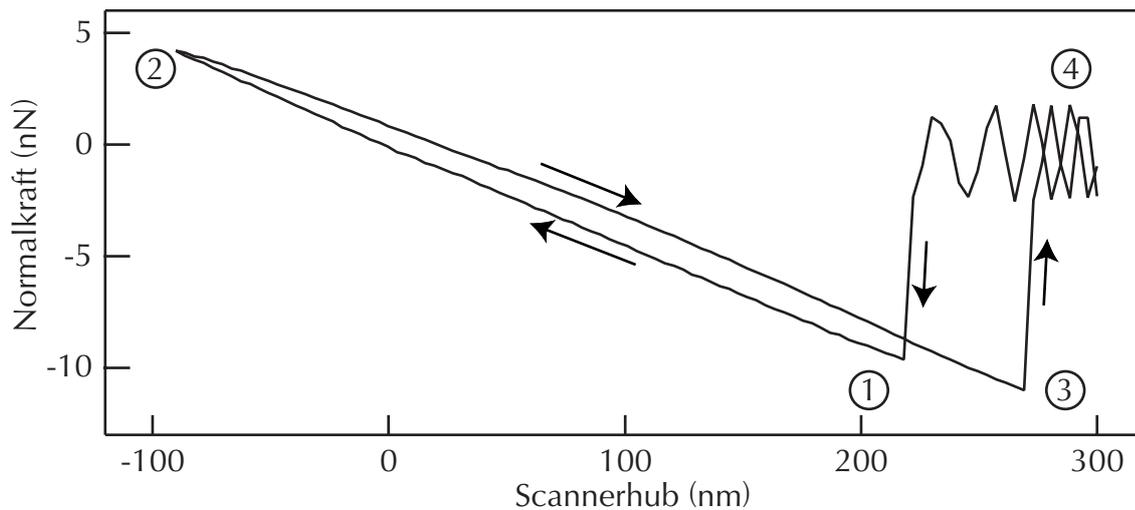


Abb. 2.12: Kraft-Weg-Kurve eines Si-Cantilevers,  $F_n$  unkalibriert

angenähert und wieder entfernt. Dabei wird die Normalkraft als Funktion des Scannerhubes gemessen. Bei Annäherung der Spitze an die Probe verbiegt sich der Cantilever aufgrund attraktiver Wechselwirkung in Richtung Probe. Am Einspringpunkt 1 („snap-in“) wird der Gradient der attraktiven Kräfte größer als die Federkonstante des Cantilevers, Probe und Spitze gelangen in Kontakt. Bei weiterer Annäherung der Spitze an die Probe wird die Wechselwirkung repulsiv. Die Krümmung des Cantilevers zeigt in Richtung der Probe. Ab dem Umkehrpunkt 2 wird der Abstand zwischen Probe und Cantilever wieder vergrößert, die Kraft auf die Spitze wird geringer. Wenn der Cantilever vom Bereich repulsiver Wechselwirkung wieder zum Bereich attraktiver Wechselwirkung übergeht, beträgt die Normalkraft 0 nN. Der Cantilever ist an diesem Punkt nicht gekrümmt. Bis zum Abrisspunkt 3 („snap-out“) bleibt die Spitze in Kontakt zur Probe. An Punkt 3 wird die Federkonstante des Cantilevers größer als die Ableitung der Kraft zwischen Probe und Spitze. Die Spitze schnappt von der Oberfläche und befindet sich an Punkt 4 nicht mehr in Kontakt zur Probe.

Der Kurvenverlauf verdeutlicht, dass sich „snap-in“- und „snap-out“-Punkt bei unterschiedlichem Scannerhub befinden. Dieser Unterschied wird im Abschnitt über das Potential zwischen Probe und Spitze anhand der Abb. 2.13 erläutert. Zwischen der Kurve bei Annäherung (Punkt 1  $\rightarrow$  Punkt 2) und der bei Entfernung des Cantilevers (Punkt 2  $\rightarrow$  Punkt 3) tritt eine weitere Hysterese auf. Diese wird in Zusammenhang mit Abb. 3.10 diskutiert, da sie keine grundlegende Bedeutung für die Funktion eines AFM hat, sondern lediglich beim Vergleich von Kraft-Weg-Kurven eine Rolle spielt.

### Kräfte beim AFM

Beim AFM werden Flächen gleicher Kraftwechselwirkung zwischen Probe und Spitze abgebildet. Dabei setzt sich die auf die Spitze wirkende Gesamtkraft aus verschiede-

nen Kräften mit unterschiedlicher Abstandsabhängigkeit zusammen. Unterschiedliche Bereiche der Spitze tragen dadurch auch unterschiedlich zur Gesamtkraft bei. Die einzelnen Kräfte im Kontakt-Modus werden im Folgenden dargestellt. Ein umfassender Überblick zu den relevanten Kräften beim AFM findet sich in [45] und [58].

Im Kontakt-Modus stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den attraktiven, langreichweitigen Kräften zwischen Probe und Spitze, den repulsiven Kräften zwischen den vorderen Spitzenatomen und der Probe sowie der externen Kraft durch die Federkonstante des Cantilevers ein. Die durch die Cantileverauslenkung bestimmte Normalkraft stellt also die Summe der attraktiven und repulsiven Kräfte dar. Die repulsiven Kräfte sind stark abstandsabhängig und bestimmen damit die vertikale und laterale Auflösung im Topografiebild.

Kurzreichweitige Kräfte werden durch den Überlapp der Wellenfunktionen der Elektronen und durch die Abstoßung der Ionenrümpfe hervorgerufen. Die Reichweite dieser Kräfte beträgt weniger als 1 nm. Attraktive Wechselwirkungen kurzer Reichweite können durch kovalente oder metallische Bindungen hervorgerufen werden, da es hierbei zu einer Reduktion der Gesamtenergie kommt. Ein Überlapp besetzter Wellenfunktionen hat nach dem Pauli-Prinzip repulsive Wechselwirkung zur Folge. Die Abstoßung der Ionenrümpfe wird durch eine reduzierte elektronische Abschirmung hervorgerufen.

Zu den langreichweitigen Kräften zählen die Van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische Kräfte, magnetische Kräfte und Kapillarkräfte. Van-der-Waals-Kräfte sind schwache zwischenmolekulare Kräfte, wobei drei Arten unterschieden werden. Zum einen tritt die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen auf. Zum anderen kann durch ein permanentes Dipolfeld in einem unpolaren Molekül ein Dipol induziert werden und durch fluktuierende Dipole und deren induzierte Dipole kann die Londonsche Dipolwechselwirkung auftreten. Die Summe dieser drei Wechselwirkungen wird in der Van-der-Waals-Kraft zusammengefasst. Das Van-der-Waals-Potential zwischen Probe und Spitze mit dem Abstand  $z$  kann näherungsweise durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$U_{vdW} = -\frac{C}{z^6} \quad (2.20)$$

Magnetische Kräfte treten bei diamagnetischen, paramagnetischen und ferromagnetischen Materialien auf. Kapillarkräfte werden durch einen Flüssigkeitsfilm auf der Probe hervorgerufen. Diese Kräfte spielten bei den Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine Rolle und werden deshalb nicht eingehender erläutert.

Elektrostatische Kräfte wirken zwischen Probe und Spitze, wenn lokalisierte Ladungen vorhanden sind. Diese sind sowohl von den elektrischen als auch geometrischen Eigenschaften von Spitze und Oberfläche abhängig. Für die elektrostatische Anziehung gilt das Coulomb-Potential mit  $U_{Coul} \propto -1/z$ . Auf eine isolierende Probe aufgebrachte Ladungen können im UHV über mehrere Tage hinweg erhalten bleiben [45]. Durch Ladungen an der Probenoberfläche werden in leitenden Spitzen Bildladungen indu-

ziert, wodurch es zu einer anziehenden Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze kommt.

Wenn zwischen Probe und Spitze ein Potential angelegt wird, dann treten ebenfalls elektrostatische Kräfte auf. Betrachtet man das System Probe-Spitze als Kondensator mit einer abstandabhängigen Kapazität  $C(z)$ , so gilt nach [45]

$$F_{el} = \frac{\partial C}{\partial z} (U_{bias} - U_{\Phi})^2 \quad (2.21)$$

mit  $U_{bias}$  als Spannung zwischen Probe und Spitze und  $U_{\Phi}$  als Kontaktpotential aufgrund des Unterschieds der Austrittsarbeit von Probe und Spitze. Die elektrostatischen Kräfte sind also minimal, wenn durch den Potentialunterschied zwischen Probe und Spitze das Kontaktpotential kompensiert wird. Die Kraft aufgrund elektrostatischer Wechselwirkung beträgt einige nN [59]. Eine ausführliche Beschreibung elektrostatischer Kräfte findet sich in [60] im Zusammenhang mit nanoskaligen Untersuchungen zu elektrischen Eigenschaften von Oxidoberflächen.

### Potential zwischen Probe und Spitze

Die Wechselwirkung zwischen einzelnen Atomen kann durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben werden.

$$U(z) = 4\varepsilon \left[ - \left( \frac{z_0}{z} \right)^6 + \left( \frac{z_0}{z} \right)^{12} \right] \quad (2.22)$$

Dabei ist  $z$  der Abstand zwischen den Atomen,  $z_0$  der Abstand bei  $U(z) = 0$  und  $\varepsilon$  die minimale potentielle Energie im Gleichgewichtsabstand  $2^{1/6}z_0$ .

Das Gesamtpotential zwischen Probe und Spitze ist die Summe aller Einzelpotentiale:

$$U_{ges}(z) = \Sigma U_i(z) \quad (2.23)$$

und für die resultierende Kraft auf die AFM-Spitze gilt dann:

$$F(z) = - \frac{\partial U_{ges}}{\partial z} \quad (2.24)$$

Grundlegende Merkmale des Gesamtpotentials zwischen Probe und Spitze können vereinfachend ebenfalls durch ein Lennard-Jones-Potential beschreiben werden. Die qualitativen Eigenschaften des Potentials werden mit diesem Modell gut erfasst. In experimentell ermittelten Kraft-Weg-Kurven läßt sich jedoch ein davon abweichendes quantitatives Verhalten nachweisen, dessen Analyse aber sehr komplex ist und den Rahmen dieser Arbeit übersteigt.

In Abb. 2.13 ist der schematische Verlauf des Lennard-Jones-Potentials und der Kraft für ein System aus Probe und AFM-Spitze dargestellt. Der Abstand  $z$  ist in diesem Fall der Abstand zwischen Probe und Spitze. In Graph a sind der repulsive Anteil des Gesamtpotentials ( $\propto 1/z^{12}$ ) und der attraktive Anteil ( $\propto 1/z^6$ ) durch gestrichelte

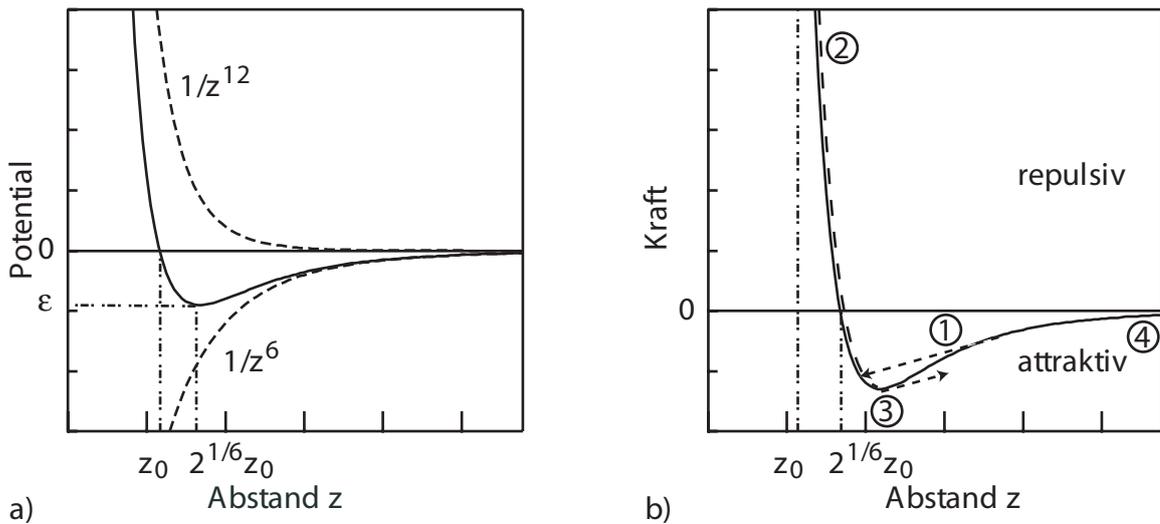


Abb. 2.13: Potential und Kraft an AFM-Spitze

a) schematisches Lennard-Jones-Potential

b) Kraft-Abstands-Kurve entsprechend dem Lennard-Jones-Potential

Linien dargestellt, das Gesamtpotential durch eine durchgezogene Linie. Der Abstand  $z_0$  und der Gleichgewichtsabstand  $2^{1/6}z_0$  sind durch Strich-Punkt-Linien markiert.

In Graph b der Abb. 2.13 sind durch die Pfeile der „snap-in“-Punkt 1 und der „snap-out“-Punkt 3 des Cantilevers an bzw. von der Probe entsprechend Abb. 2.12 gekennzeichnet. Die Ableitung der Kraft entspricht an diesen Punkten der Federkonstanten, die Pfeile verlaufen analog der Bewegungsrichtung des Röhrenscanners antiparallel. Punkt 2 ist der Umkehrpunkt und Punkt 4 der Punkt nach Abriss des Cantilevers von der Probe. Positive Kräfte bedeuten repulsive Wechselwirkung und negative Kräfte attraktive Wechselwirkung. Die Kraft am Abrisspunkt 3 entspricht der Adhäsion zwischen Probe und Spitze [45].

Bei Cantilevern mit einer kleinen Federkonstanten ist die Einsprungkraft klein, sie können kaum im Bereich attraktiver Wechselwirkung betrieben werden. Im Fall großer Federkonstanten ist beim Entfernen der Spitze von der Probe ein Betrieb bei attraktiver Wechselwirkung möglich. Das ist insbesondere für sehr weiche Proben anzustreben. Im durch die gestrichelte Linie in Abb. 2.13b gekennzeichneten Bereich zwischen Punkt 2 und 3 befindet sich die Spitze im Kontakt zur Probe. Dabei besteht repulsive Wechselwirkung zwischen den vorderen Atomen der Spitze und der Probe und attraktive Wechselwirkung zwischen den Spitzenatomen in größerem Abstand und der Probe.

### Kontaktfläche zwischen Probe und Spitze

Das Auflösungsvermögen wird beim AFM im Kontakt-Modus in erster Näherung durch die repulsiven Kräfte bestimmt. Wegen deren Kurzreichweitigkeit ist also die Kontaktfläche zwischen Probe und Spitze von grundlegender Bedeutung für die er-

reichbare Auflösung. Ebenso ist ein entscheidender Einfluss der Kontaktfläche auf den Übergangswiderstand Probe/Spitze bei den Strommessungen zu erwarten. Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen Kontaktfläche, Lateralkraft und lokal gemessenem Strom sind eine Voraussetzung zur Unterscheidung zwischen Einflüssen der Kontaktfläche und realen Leitfähigkeitsunterschieden bei C-AFM-Messungen.

Der Zusammenhang zwischen Normalkraft und Reibung wird in der Nanotribologie untersucht. Die mikroskopische Reibung ist anders als bei makroskopischer Betrachtung nicht proportional abhängig von der Normalkraft und nicht unabhängig von der Kontaktfläche [61]. Die Lateralkraft wird als Maß für die Reibung benutzt. Für die Lateralkraft  $F_l$  gilt:

$$F_l = \tau A \quad (2.25)$$

mit der Kontaktfläche  $A$  und der Scherfestigkeit  $\tau$  [59].

Zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Kontaktfläche und Normalkraft existieren verschiedene Modelle. Grundsätzlich wird die Größe der Kontaktfläche durch die Kräfte zwischen Probe und Spitze und deren mechanische Eigenschaften bestimmt. Bei atomarem Kontakt würden die anziehenden Kräfte einen Druck im Bereich einiger GPa erzeugen [45]. In Folge dessen verformen sich Probe und Spitze elastisch oder plastisch.

Zwischen Probe und Spitze besteht mikroskopisch betrachtet ein Kontakt zweier unregelmäßig geformter Flächen (Abb. 2.14a). Die experimentelle Ermittlung der Kontaktfläche ist nicht direkt möglich, sondern kann nur anhand der lateralen Auflösung definierter Strukturen abgeschätzt werden.



Abb. 2.14: Kontakt zwischen AFM-Spitze und Probe

a) makroskopischer Kontakt mit unregelmäßiger Form von Spitze und Probe

b) Modell eines Hertzischen Kontakts zur elastischen Deformation mit Spitzenradius  $r$ , Radius  $a$  der Kontaktfläche und Eindringtiefe  $d$  der Spitze in die Probe

Der elastische Kontakt läßt sich mit dem Hertzischen Kontaktmodell beschreiben, welches in Abb. 2.14b schematisch dargestellt ist. Dieses Modell behandelt theoretisch die Wechselwirkung einer Kugel mit einer ebenen Oberfläche und berechnet aus den Kontakteigenschaften (Kraft, Kontaktfläche und Eindringtiefe) und den mechanischen Eigenschaften (Young-Modul, Poisson-Zahl) den Kontaktdurchmesser. Zur Berechnung des Kontaktdurchmessers nach dem Hertzischen Modell gilt nach [45]:

$$a = 2(DrF_n)^{1/3} \quad (2.26)$$

Dabei ist  $D = (1 - \nu_1^2)/E_1 + (1 - \nu_2^2)/E_2$ ,  $\nu_i$  und  $E_i$  sind die Poisson-Zahlen und Elastizitätsmoduln von Probe und Spitze. Beim Hertzschen Modell werden plastische Verformungen und Adhäsionskräfte nicht berücksichtigt. Der Kontaktdurchmesser  $a$  beträgt bei atomarer Auflösung entsprechend Meyer *et al.* [45] bis zu 4 nm.

Setzt man  $E_{Au} = 0,84 \cdot 10^{-11} \text{ Nm}^{-2}$  statt der in [45] angegebenen Durchschnittswerte, so erhöht sich der Kontaktdurchmesser bei sonst gleichen Parametern von 4 nm auf 23 nm. Beim Kontakt zwischen einer harten AFM-Spitze und einer weichen Probe wie z.B. Gold ist also von deutlich größeren Kontaktdurchmessern auszugehen als in [45] angegeben.

Bei kleinen Eindringtiefen  $d$  gilt für die Kontaktfläche  $A$  näherungsweise:

$$A = 4\pi(DrF_n)^{2/3} \quad (2.27)$$

Damit folgt mit Gl. 2.25 für die Lateralkraft [45]:

$$F_l \propto F_n^{2/3} \quad (2.28)$$

Beim Kontaktmodell nach Johnson, Kendall und Roberts (JKR) werden elastische Verformungen außerhalb des Kontaktbereichs angenommen. Kräfte außerhalb des Kontaktbereichs werden dabei jedoch vernachlässigt [62]. Im Modell von Derjaguin, Müller und Toporov werden Kräfte außerhalb des Kontaktbereichs berücksichtigt, es werden aber keine elastischen Verformungen der Kontaktfläche angenommen [63].

Diese beiden Modelle beschreiben aber wie das Hertzsche Modell den Zusammenhang zwischen Normalkraft und Kontaktfläche häufig nicht ausreichend genau. Deswegen wird das Maugis-Dugdale-Modell verwendet, welches elastische Verformungen der Kontaktfläche ebenso berücksichtigt wie Kräfte außerhalb der Kontaktfläche [64]. Dieses Modell liefert eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen für mittlere elastische Verformungen und glatte Oberflächen. Ein Beispiel hierfür sind die Untersuchungen von Lantz *et al.* an Metall-beschichteten Si-Spitzen auf gespaltenen NbSe<sub>2</sub>- und Graphit-Oberflächen [59]. Dabei wird nachgewiesen, dass bei ohmschem Kontakt mit Strom-Kraft-Messungen die Kontaktfläche ermittelt werden kann.

Trotz der unterschiedlichen Annahmen für die Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze liefern alle Modelle eine Abhängigkeit von:

$$A \propto F_n^{2/3} \quad (2.29)$$

### AFM mit Strommessung (C-AFM)

Beim AFM mit Strommessung (C-AFM) wird zwischen Spitze und Probenrückseite eine Spannung angelegt. Während des Rasterns wird der Strom an jedem Messpunkt erfasst. Dieser kann dann in Form eines Strombilds dargestellt werden. Außerdem ist die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien möglich.

Neben der Bezeichnung „C-AFM“ werden auch die Begriffe „TUNA“ für Tunnel-AFM zur Messung kleinster Ströme auf hochohmigen Proben und „SSRM“ für Rasterausbreitungswiderstandsmikroskopie (scanning spreading resistance microscopy) verwendet [65]. Bei SSRM ist die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen in der Probe deutlich kleiner als der Kontaktdurchmesser zwischen Probe und Spitze. Dabei unterscheiden sich die Methoden nicht nach der angewandten Technik, sondern nach dem für den Stromtransport zu Grunde gelegten Modell. Bei Kontaktdurchmessern von ca. 30 nm bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen ist nicht von einer Abbildung im SSRM-Modus auszugehen.

Ursprünglich wurde die Rasterkraftmikroskopie vor allem zur Untersuchung von Proben mit geringer elektrischer Leitfähigkeit eingesetzt, bei denen die Rastertunnelmikroskopie nicht anwendbar ist. Seit Mitte der 90er Jahre werden Untersuchungen zur lokalen Leitfähigkeit verschiedener Materialien mit C-AFM durchgeführt. Ein Schwerpunkt dieser Untersuchungen sind halbleitende Materialien, da die Kontrolle der Leitfähigkeit auf Nanometerskala von großer industrieller Bedeutung ist. So wurde das Durchbruchverhalten ultradünner SiO<sub>2</sub>-Schichten von Porti *et al.* untersucht [66, 67]. Von de Wolf *et al.* wurde der Einfluss des Probenwiderstands und der Normalkraft auf die Strom-Spannungs-Kennlinien bei einem System aus AFM-Spitze mit Bor-dotierter Diamantbeschichtung und Si(100) untersucht [68, 69].

Der Zusammenhang zwischen Lateralkraft und Strom beim C-AFM unter UHV-Bedingungen wurde von Lantz *et al.* detailliert beschrieben [59]. Danach kann bei ohmschem Kontakt zwischen Probe und Spitze der Kontaktwiderstand durch die Sharvin-Gleichung ermittelt werden:

$$R_{Sharvin} = \frac{4\rho L}{3\pi a^2} \quad (2.30)$$

mit dem spezifischen Widerstand  $\rho$  des Systems Probe/Spitze, dem Kontaktdurchmesser  $a$  und der mittleren freien Weglänge  $L$  der Elektronen. Bei Halbleitern lassen sich die Strom-Spannungs-Kennlinien nicht mit einem einfachen Modell beschreiben. Änderungen des Stroms bei konstanter Spannung können aber nach [59] direkt mit Änderungen der Kontaktfläche in Zusammenhang gebracht werden. Wegen Gl. 2.25 ist also der Strom von der Kontaktfläche zwischen Probe und Spitze abhängig. Dabei bildet das Maugis-Dugdale-Modell eine gute Beschreibung des elastischen Kontakts zwischen einer glatten Probe und der AFM-Spitze. Reibungskraft und Leitfähigkeit korrelieren experimentell sehr gut, was auf die Änderung der Kontaktfläche in Abhängigkeit von der Normalkraft zurückgeführt wird.

Um tatsächlich den Widerstand der Probe darstellen zu können, werden mechanisch stabile AFM-Spitzen benötigt, die eine ohmsche Leitfähigkeit und damit einen geringen Übergangswiderstand aufweisen [60].

# Kapitel 3

## Experimentelles

### 3.1 Proben

#### 3.1.1 Polykristallines Bariumtitanat

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken mit unterschiedlicher Dotierung, Korngröße und Oberflächenbehandlung untersucht. Dadurch lassen sich Unterschiede in der Abbildung der lokalen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von diesen Parametern darstellen. Tab. 3.1 gibt eine systematische Übersicht der Proben.

	0 mol% La <b>undotiert</b>	0,2 mol% La <b>normaldotiert</b>	0,5 mol% La <b>überdotiert</b>
Sinterung T1 <b>gewachsen</b>	100 μm hochohmig	100 μm niederohmig	1 μm hochohmig
Sinterung T2 <b>ungewachsen</b>	1 μm hochohmig	1 μm hochohmig	1 μm hochohmig

Tab. 3.1: Mittlerer Korndurchmesser und makroskopische Leitfähigkeit der Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>-Keramiken in Abhängigkeit von La-Konzentration und Sinterung

Die polykristallinen Bariumtitanatkeramiken wurden von der Fachgruppe Abicht, FB Chemie, MLU Halle-Wittenberg hergestellt: Kommerziell hergestelltes BaTiO<sub>3</sub>-Pulver (Fa. Transelco, USA) wird mit La und TiO<sub>2</sub> entsprechend der gewünschten Stöchiometrie eingewogen und mit Achatkugeln in Wasser gemahlen. Das getrocknete Pulver wird danach in Tabletten gepresst und an Luft gesintert.

Sinterung	Heizen	Sintern	Abkühlen	Kornwachstum
T1	10 K min <sup>-1</sup>	1673 K, 60 min	10 K min <sup>-1</sup>	gewachsen
T2	10 K min <sup>-1</sup>	1553 K, 60 min	10 K min <sup>-1</sup>	ungewachsen

Tab. 3.2: Sinterregime für gewachsene und ungewachsene Körner

In Tab. 3.2 sind die beiden Sinterregime dargestellt. Bei einer Sintertemperatur von

1673 K tritt anomales Kornwachstum auf. Dabei wachsen wenige präferierte Körner in einem ostwald-ähnlichen Reifungsprozess [12, 70]. Im Resultat bestehen die Proben aus sehr großen, anomal gewachsenen Körnern mit ca.  $100\ \mu\text{m}$  Durchmesser und Zwischenbereichen mit ungewachsenen Körnern von  $1\ \mu\text{m}$  Durchmesser. Die Sinter-temperatur von 1553 K ist unterhalb des Bereichs für die Bildung von Flüssigphasen, damit tritt bei dieser Temperatur kein anomales Kornwachstum auf. Normales Kornwachstum ist sehr langsam und deshalb bei kurzer Sinterzeit vernachlässigbar. Bei der überdotierten Keramik mit 0,5 mol% La tritt auch bei einer Sintertemperatur von 1673 K kein anomales Kornwachstum auf (s. Kap. 2.1.1). Der Begriff der „gewachsenen“ Keramik wird hier lediglich wegen der Zuordnung zum entsprechenden Sinterregime benutzt. Aufgrund der schnellen Abkühlung befinden sich die Proben weit entfernt vom thermodynamisch stabilen Zustand.

Ein Aspekt der Untersuchungen ist der Vergleich polierter und unpolierter Kornoberflächen im Hinblick auf Leitfähigkeitsunterschiede zwischen Kornvolumen und Korngrenze. Die gewachsene Oberfläche nach dem Sintern kann wie eine Korngrenze betrachtet werden. Die durch das Polieren entstehenden Flächen entsprechen näherungsweise dem Kornvolumen.

Die Präparation polierter Keramikoberflächen erfordert umfassende Erfahrung und erfolgte ebenfalls durch die Arbeitsgruppe Abicht, FB Chemie, MLU Halle-Wittenberg. Das für die polierten Oberflächen in dieser Arbeit verwendete Verfahren besteht aus Nassschleifen und Polieren. Dazu werden die Keramiken formschlüssig in die Vertiefung eines Messingblocks eingebettet, um seitliches Ausbrechen von Material zu vermeiden. Beim Nassschleifen wird die Körnung in 5 Schritten reduziert. Der Abrieb wird nach jedem Schleifschritt durch ein Ultraschallbad in destilliertem Wasser entfernt. Das anschließende Polieren erfolgt mit Diamantspray der Körnungen  $6\ \mu\text{m}$ ,  $1\ \mu\text{m}$  und  $0,25\ \mu\text{m}$  und einem Diamantschmiermittel. Den Abschluss bildet ein Feinpolieren mit einer  $\text{SiO}_2$ -Suspension, bei dem nur minimales präferentielles Anätzen von ferroelektrischen Domänenenden zu erwarten ist.

Vor dem Einschleusen in das UHV-System werden die Proben mit Isopropanol im Ultraschallbad (5 min) gereinigt.

Zur Verdeutlichung der Gefügestruktur werden im Folgenden SEM-Aufnahmen der untersuchten Keramiken vorgestellt. SEM-Abbildungen sind für in-situ-Übersichtsmessungen von großer Bedeutung. Bei maximaler Vergrößerung ist eine Abbildung bis in den Submikrometer-Bereich möglich. Aufgrund der Tiefenschärfe beim SEM kann so beispielsweise der zu erwartende Höhenunterschied bei AFM-Abbildungen mit großem Rasterbereich abgeschätzt werden. Zudem ist ein Vergleich der Abbildungen von AFM und SEM im Mikrometerbereich möglich.

### Undotierte, gewachsene Keramik

Bei der undotierten, gewachsenen BaTiO<sub>3</sub>-Keramik wurde die polierte Oberfläche untersucht. Die plattigen Strukturen in Abb. 3.1a sind die polierten Oberflächen einzelner Körner, welche deutliche Kontrastunterschiede zeigen. In den Körnern befinden sich bis zu 2 μm große Poren A, die Löcher B an den Tripelpunkten sind bis zu 5 μm groß. In Abb. 3.1b lassen sich auf einzelnen Körnern Streifen C mit Hell-Dunkel-Kontrast nachweisen. Dabei handelt es sich um ferroelektrische 90°-Domänen, die z.B. in der Arbeit von Koschek beschrieben werden [23]. Der Kontrastunterschied im SEM-Bild beruht auf der unterschiedlichen Oberflächenladung entsprechend der Domänenenden. Durch Koschek erfolgt jedoch keine Unterscheidung zwischen 90°- und 180°-Domänen. Ferroelektrische 180°-Domänen wurden von Maussion an BaTiO<sub>3</sub>-Einkristallen nachgewiesen [71]. Diese zeigen unregelmäßige Formen. SEM-Abbildungen ferroelektrischer Domänen finden sich auch in der Arbeit von Hagen-dorf [19]. Der Kontrastunterschied ist maximal bei einer Anordnung der Polarisationsrichtungen parallel zueinander und senkrecht zur Oberfläche. Damit sind ferroelektrische Domänen aufgrund der Orientierung nicht bei allen Körnern nachweisbar.

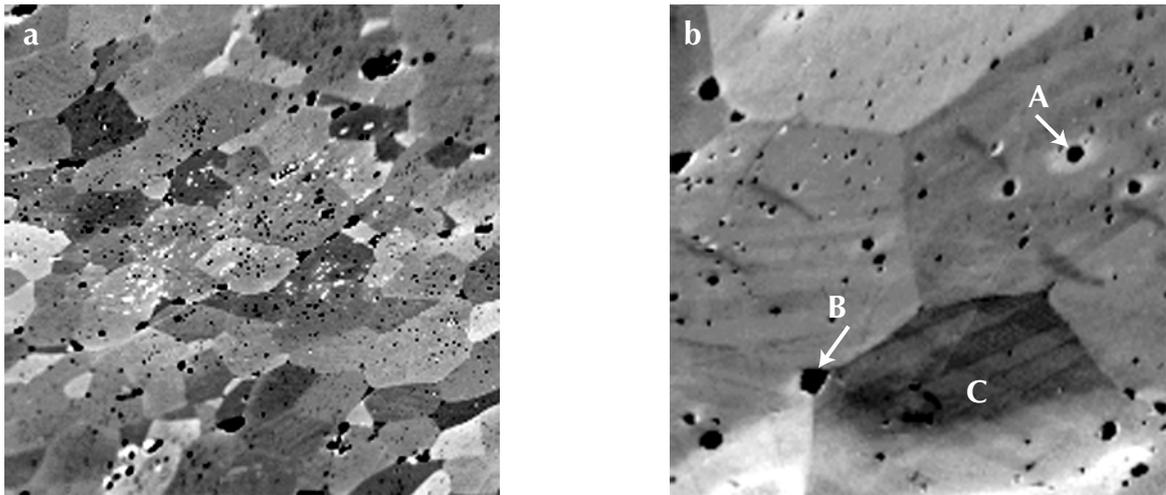


Abb. 3.1: Undotierte, gewachsene, polierte BaTiO<sub>3</sub>-Keramik, SEM, U = 5 kV, I = 10 nA

a) 500 μm · 500 μm

b) 50 μm · 50 μm

### Undotierte, ungewachsene Keramik

In Abb. 3.2 sind in Bild a und b die unpolierte Oberfläche und in Bild c und d die polierte Oberfläche einer undotierten, ungewachsenen BaTiO<sub>3</sub>-Keramik dargestellt. Die Aufnahmen der unpolierten Oberfläche erfolgten an einem ESEM (atmosphärisches Rasterelektronenmikroskop) beim IWZ Halle. Deutlich lassen sich einzelne Körner A mit einem Durchmesser von 1 μm unterscheiden, die eine relativ offene Gefügestruktur bilden. In Abb. 3.2b sind zahlreiche polygonale Flächen B auf einzelnen Körnern

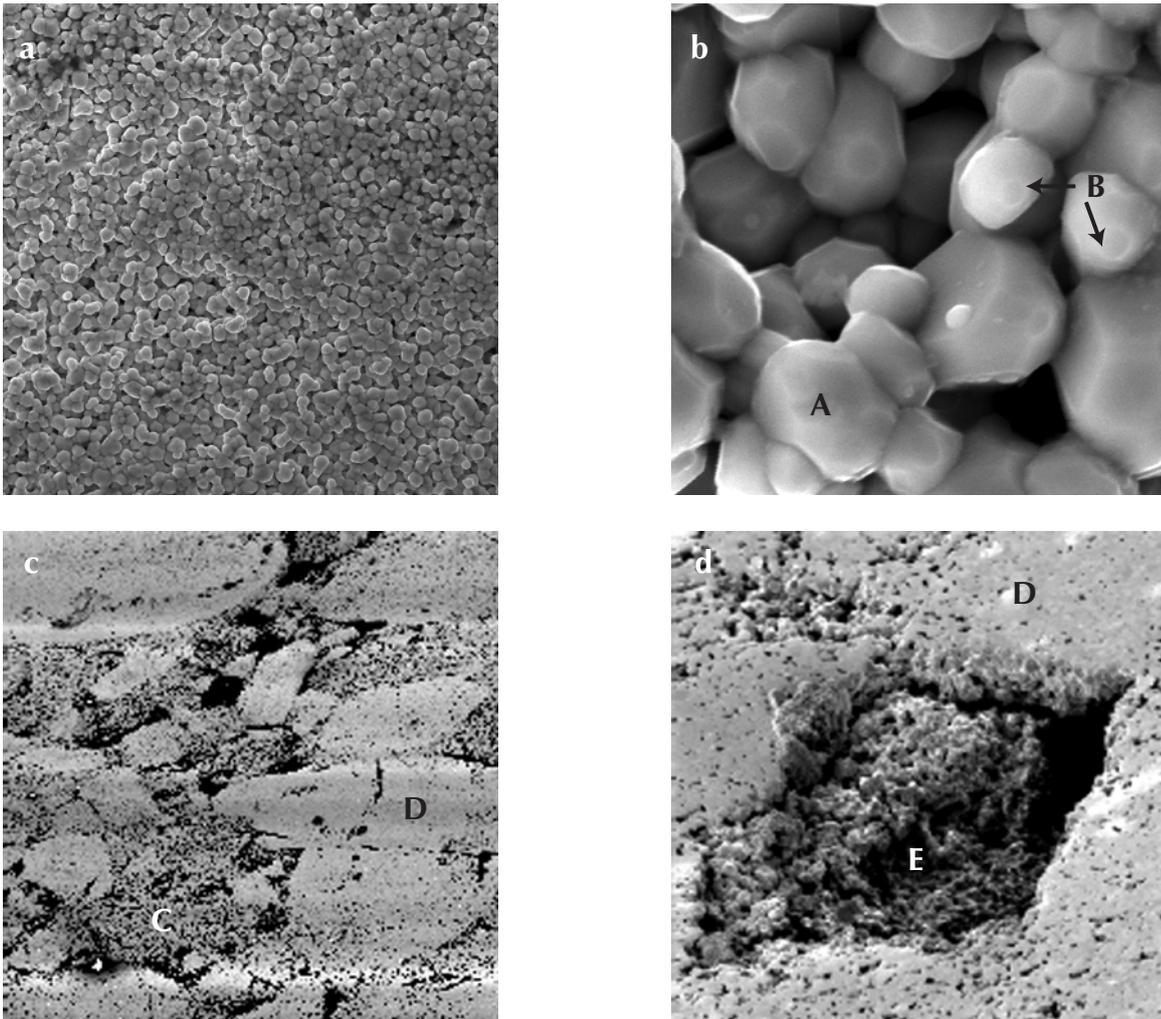


Abb. 3.2: Undotierte, ungewachsene BaTiO<sub>3</sub>-Keramik  
 a) unpoliert, 50  $\mu\text{m}$  · 50  $\mu\text{m}$ , ESEM  
 b) unpoliert, 5  $\mu\text{m}$  · 5  $\mu\text{m}$ , ESEM  
 c) poliert, 500  $\mu\text{m}$  · 500  $\mu\text{m}$ , SEM, U = 5 kV, I = 10 nA  
 d) poliert, 5000  $\mu\text{m}$  · 5000  $\mu\text{m}$ , SEM, U = 5 kV, I = 10 nA

erkennbar. Diese entsprechen (111)-Oberflächen [72]. Die Höhenunterschiede liegen bei dem für das AFM maximalen lateralen Abbildungsbereich von 4  $\mu\text{m}$  · 4  $\mu\text{m}$  im Bereich von 3  $\mu\text{m}$ , da Körner mindestens bis zur dritten Lage sichtbar sind.

Bei der polierten Oberfläche (Abb. 3.2c und d) sind neben offenen, feinkörnigen Bereichen C auch glatte Bereiche D erkennbar, auf denen einzelne Körner nicht unterscheidbar sind. Es finden sich aber auch durch das Polieren freigelegte Hohlräume E mit typischen Durchmessern von 20  $\mu\text{m}$ , in denen die einzelnen Körner unterscheidbar sind. Das Gefüge der Körner im Hohlraum E ist vergleichbar zu dem auf der unpolierten Oberfläche (Bild b). Beim Polieren sollte üblicherweise nur Material in der Größenordnung der verwendeten Körnung aus der Oberfläche abgetragen werden. Aufgrund der Größe der Hohlräume muss deshalb davon ausgegangen werden, dass

diese während des Sinterprozesses entstanden sind.

### Normaldotierte, gewachsene Keramik

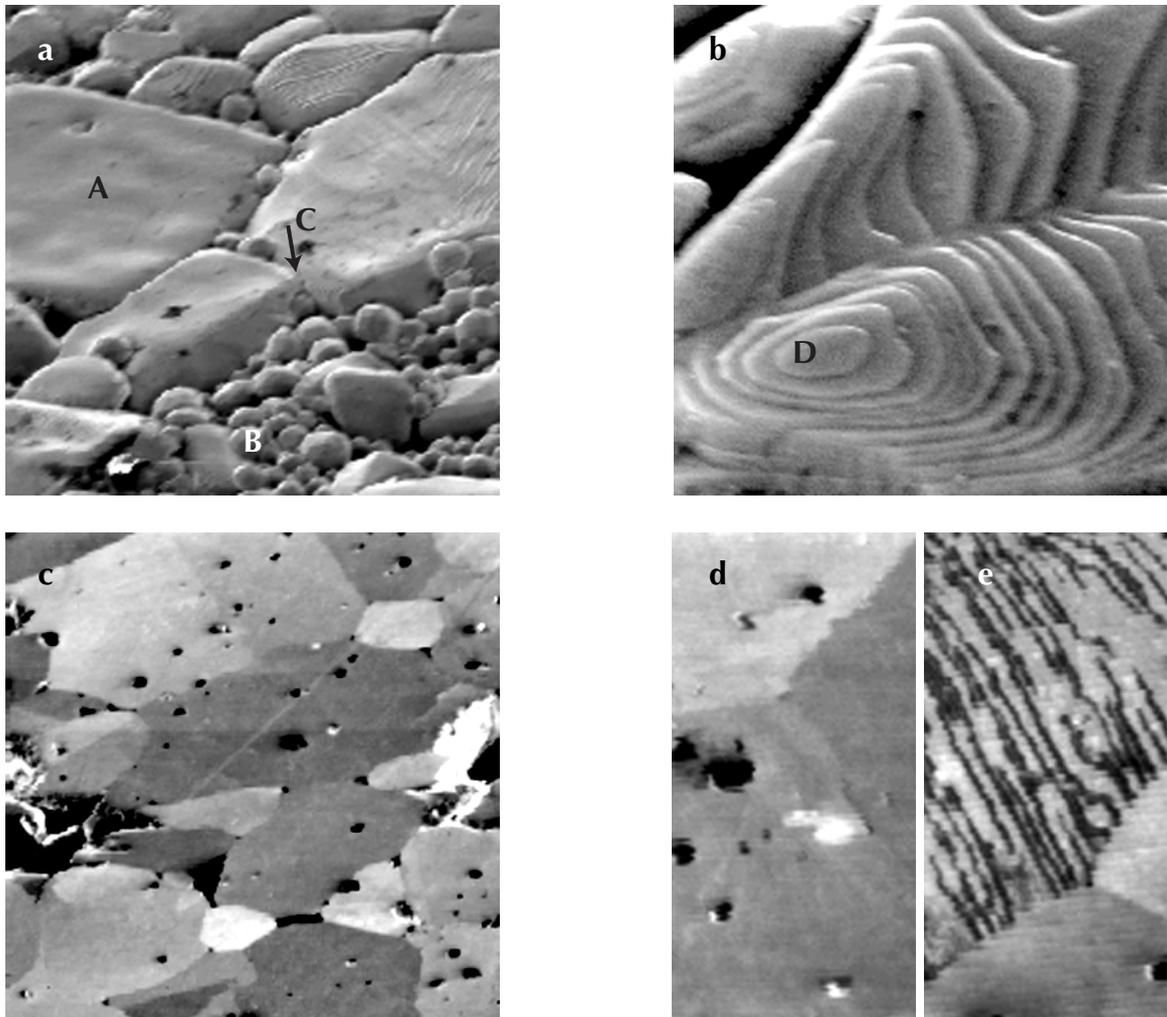


Abb. 3.3: Normaldotierte, gewachsene  $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$ -Keramik, SEM  
 a) unpoliert,  $50\ \mu\text{m} \cdot 50\ \mu\text{m}$ ,  $U = 25\ \text{keV}$ ,  $I = 2\ \text{nA}$   
 b) unpoliert,  $20\ \mu\text{m} \cdot 20\ \mu\text{m}$ ,  $U = 25\ \text{keV}$ ,  $I = 2\ \text{nA}$   
 c) poliert, nach Tempern bei  $950\ \text{K}$ ,  $50\ \mu\text{m} \cdot 50\ \mu\text{m}$ ,  $U = 5\ \text{keV}$ ,  $I = 10\ \text{nA}$   
 d) poliert, nach Tempern bei  $950\ \text{K}$ ,  $10\ \mu\text{m} \cdot 20\ \mu\text{m}$ ,  $U = 5\ \text{keV}$ ,  $I = 10\ \text{nA}$   
 e) poliert, nach Tempern bei  $1420\ \text{K}$ ,  $10\ \mu\text{m} \cdot 20\ \mu\text{m}$ ,  $U = 5\ \text{keV}$ ,  $I = 10\ \text{nA}$

Bei der Dotierung mit  $0,2\ \text{mol}\%$  La ( $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$ ) wurden gewachsene Keramiken mit unpolierter und polierter Oberfläche untersucht. Auf der unpolierten Oberfläche in Abb. 3.3a sind gewachsene Körner A mit einem Durchmesser von  $20\text{-}100\ \mu\text{m}$  erkennbar, deren Oberflächen wellenförmig verlaufen. Dazwischen finden sich Bereiche mit nahezu ungewachsenen Körnern B. Die unpolierte Probe weist große Höhenunterschiede auf den einzelnen Körnern auf, die Korngrenzen C zwischen gewachsenen

Körnern erscheinen sehr schmal und tief. Auf den gewachsenen Körnern finden sich stark gestufte Bereiche, welche in polygonale Flächen D auslaufen. Diese in Abb. 3.3b beispielhaft dargestellten Abschlussflächen weisen aber keine regelmäßige Form auf.

Bei der polierten Oberfläche bilden die einzelnen Körner deutliche Kontraste (Abb. 3.3c), die Strukturen erscheinen vergleichbar zur polierten Oberfläche undotierter, gewachsener Keramiken (Abb. 3.1). Ferroelektrische Domänen auf einzelnen Körnern sind nicht erkennbar. Ungewachsene Körner sind nur vereinzelt nachweisbar. In Bild d und e sind Kornausschnitte nach Tempern in  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-6}$  mbar bei 950 K für 15 min und nach Tempern bei 1420 K dargestellt. Durch das Tempern bei 1420 K bildet sich auf einigen Körnern eine Texturierung aus, welche in Form unregelmäßiger feiner Linien abgebildet wird. Solche Texturierungen auf polykristallinen Proben wurden von Hagendorf [19] mit STM nachgewiesen. Durch das Polieren werden Schnittebenen durch die Kristallstruktur erzeugt. Bei ausreichend hohen Temperaturen erfolgen Umordnungsprozesse zu energetisch günstigeren Oberflächenorientierungen, welche eine Aufrauung der Oberfläche bewirken.

### Überdotierte, gewachsene Keramik

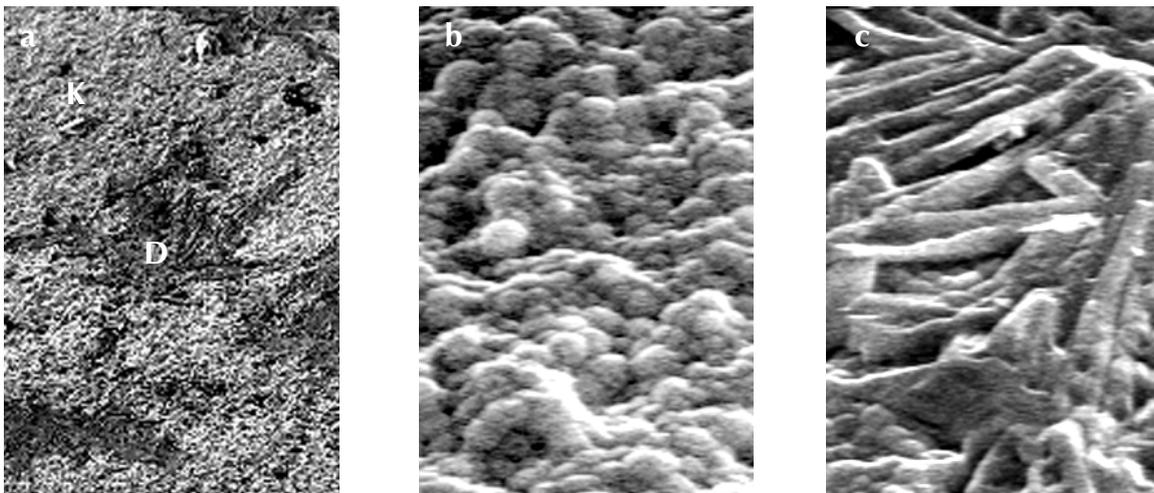


Abb. 3.4: Überdotierte, gewachsene  $\text{Ba}_{0,995}\text{La}_{0,005}\text{TiO}_3$ -Keramik, SEM

a) Übersichtsabbildung,  $110 \mu\text{m} \cdot 166 \mu\text{m}$ ,  $U = 5 \text{ keV}$ ,  $I = 10 \text{ nA}$

b) Körner,  $13 \mu\text{m} \cdot 20 \mu\text{m}$ ,  $U = 25 \text{ keV}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$

c) dendritischer Bereich,  $13 \mu\text{m} \cdot 20 \mu\text{m}$ ,  $U = 25 \text{ keV}$ ,  $I = 1 \text{ nA}$

Bei der Überdotierung mit 0,5 mol% La ( $\text{Ba}_{0,995}\text{La}_{0,005}\text{TiO}_3$ ) ist davon auszugehen, dass auch bei Sintertemperaturen von 1673 K kein anomales Kornwachstum stattfindet (s. Kap. 2.1.1). Auf der unpolierten Oberfläche sind im Übersichtsbild Abb. 3.4a zwei unterschiedliche Bereiche K und D erkennbar. Der helle Bereich K zeigt in der Vergrößerung (Abb. 3.4b) Körner mit Durchmessern von (1...2)  $\mu\text{m}$ . Die dunklen, dendritischen Bereiche D (Abb. 3.4c) werden durch faserige Strukturen von ca. 10  $\mu\text{m}$

Länge und  $1\ \mu\text{m}$  Breite gebildet. Beim Sintern findet also partiell ein Kornwachstum mit einer Vorzugsrichtung statt, während anomales Kornwachstum nicht nachweisbar ist.

Mit SEM wurden die Oberflächen der einzelnen polykristallinen Barium-Titanat-Keramiken im Submikrometerbereich im Hinblick auf die nachfolgenden AFM-Untersuchungen charakterisiert. Bei Keramiken mit anomalem Kornwachstum beträgt der Durchmesser gewachsener Körner durchschnittlich  $100\ \mu\text{m}$ , ungewachsene Körner haben einen Durchmesser von ca.  $1\ \mu\text{m}$ . Die Höhenunterschiede betragen bei unpolierten Oberflächen gewachsener Körner ca.  $20\ \mu\text{m}$ . Unpolierte Oberflächen mit ungewachsenen Körnern weisen Höhenunterschiede im Bereich des Korndurchmessers auf. Die Zwischenräume sind durch die offene Gefügestruktur deutlich tiefer. Bei den polierten Oberflächen sind deutliche Höhenunterschiede nur bei Poren und Tripelpunkten nachweisbar. Auf polierten Oberflächen gewachsener Körner lassen sich ferroelektrische  $90^\circ$ -Domänen nachweisen. Durch Tempern bei  $1420\ \text{K}$  bilden sich Texturierungen auf polierten Oberflächen aus.

### 3.1.2 Bismut-Lanthan-Titanat-Filme

Die dünnen Bismut-Lanthan-Titanat-Filme (BLT-Filme) wurden von der Fachgruppe Hesse, MPI Halle zur Verfügung gestellt. Alle drei Proben bestehen aus einem Yttrium-stabilisierten Zirkondioxid-Einkristall (YSZ) in (100)-Orientierung als Substrat. Darauf befindet sich eine Pufferschicht aus Strontium-Ruthenat ( $\text{SrRuO}_3$ ) und der BLT-Film mit unterschiedlicher Orientierung. Der Schichtaufbau ist in Tab. 3.3 beschrieben. Die BLT-Filme wurden mittels Laserdeposition (PLD) unter Verwendung einer  $\text{Bi}_{3,75}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -Quelle erzeugt. Durch geeignete Wahl der Präparationsbedingungen, insbesondere der Dicke der Strontium-Ruthenat-Pufferschicht, kann die Orientierung der BLT-Schicht kontrolliert werden. Die zu erwartende stöchiometrische Zusammensetzung der BLT-Filme ist  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Herstellung und ferroelektrische Eigenschaften der Filme sind in [73–75] detailliert beschrieben. Dabei war die Erzeugung von a-Achsen-orientierten BLT-Filmen von besonderem Interesse, da bei dieser Orientierung eine maximale Polarisierung entlang der Oberflächennormalen erreicht wird.

In Abb. 3.5 ist die Orientierung der einzelnen BLT-Filme anhand einiger Einheitszellen schematisch dargestellt. Wegen der Bedeutung der Orientierung der BLT-Filme und des komplexen Probenaufbaus werden an dieser Stelle Symbole für die einzelnen Proben eingeführt. Diese dienen insbesondere bei der Beschreibung orientierungsabhängiger Effekte in Kap. 4.3.6 der leichteren Zuordnung der entsprechenden Proben. Durch die Linien wird jeweils die Richtung der c-Achse der Einheitszelle (lange Achse) angegeben. Bei der (118)-Orientierung des BLT-Films ist die c-Achse um  $47,02^\circ$  aus der Filmmormalen gedreht, die Einheitszellen „stehen“ also mit der lan-

Probe	Material	Dicke	Orientierung
(118)-orientiert (/)	$\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	365 nm	(118)
	$\text{SrRuO}_3$	10 nm	(110)
	YSZ-Einkristall	1 mm	(100)
(100)-orientiert	$\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	500 nm	(100)
(a-Achsen-orientiert) (-)	$\text{SrRuO}_3$	10 nm	(110)
	YSZ-Einkristall	1 mm	(100)
(100)-orientiert	$\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	1000 nm	(100)
mit gemischt-orientierter	$\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	300 nm	(118)/(100)
	$\text{SrRuO}_3$	10 nm	(110)
Zwischenschicht (-/)	YSZ-Einkristall	535 $\mu\text{m}$	(100)

Tab. 3.3: Schematischer Querschnitt der BLT-Film-Proben

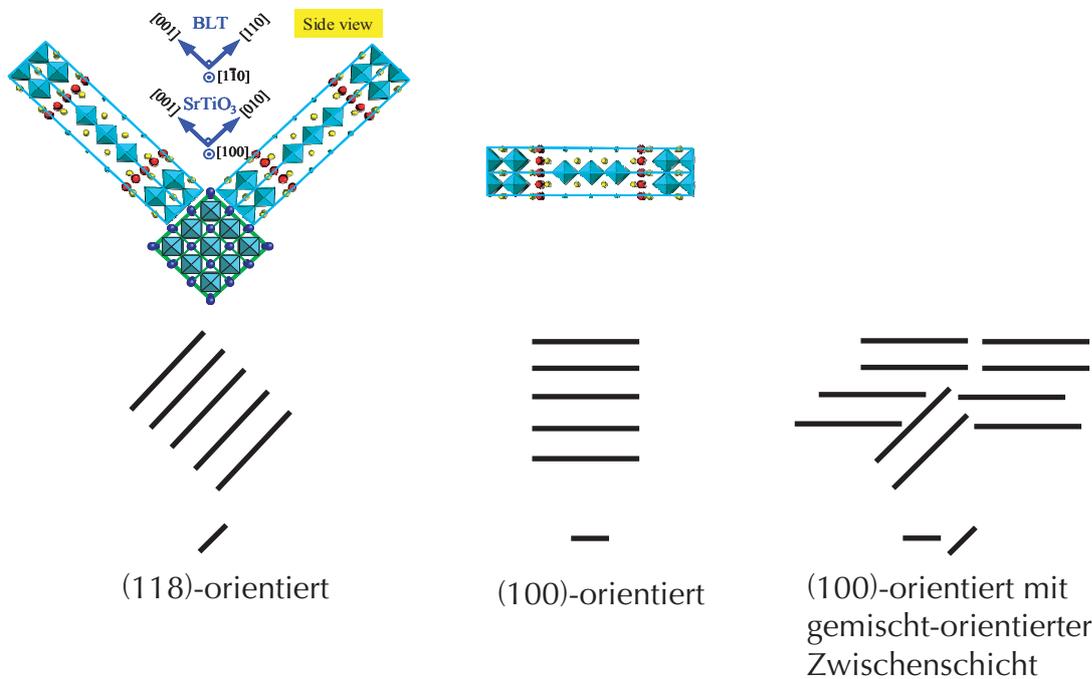


Abb. 3.5: Lage der Einheitszellen der BLT-Filme und entsprechende Symbole nach [76]

gen Achse schräg auf dem Substrat. Die  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ -Schichten liegen ebenfalls schräg zur Filmoberfläche. Bei der (100)-Orientierung befindet sich die a-Achse in Richtung der Filmmormalen, die Einheitszellen „liegen“ flach auf dem Substrat. Die  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ -Schichten sind dann senkrecht zur Filmoberfläche orientiert. Beim Film mit gemischt-orientierter Zwischenschicht befinden sich auf dem Substrat zunächst Einheitszellen beider Orientierung, die Oberfläche ist einheitlich (100)-orientiert.

## 3.2 Apparatur

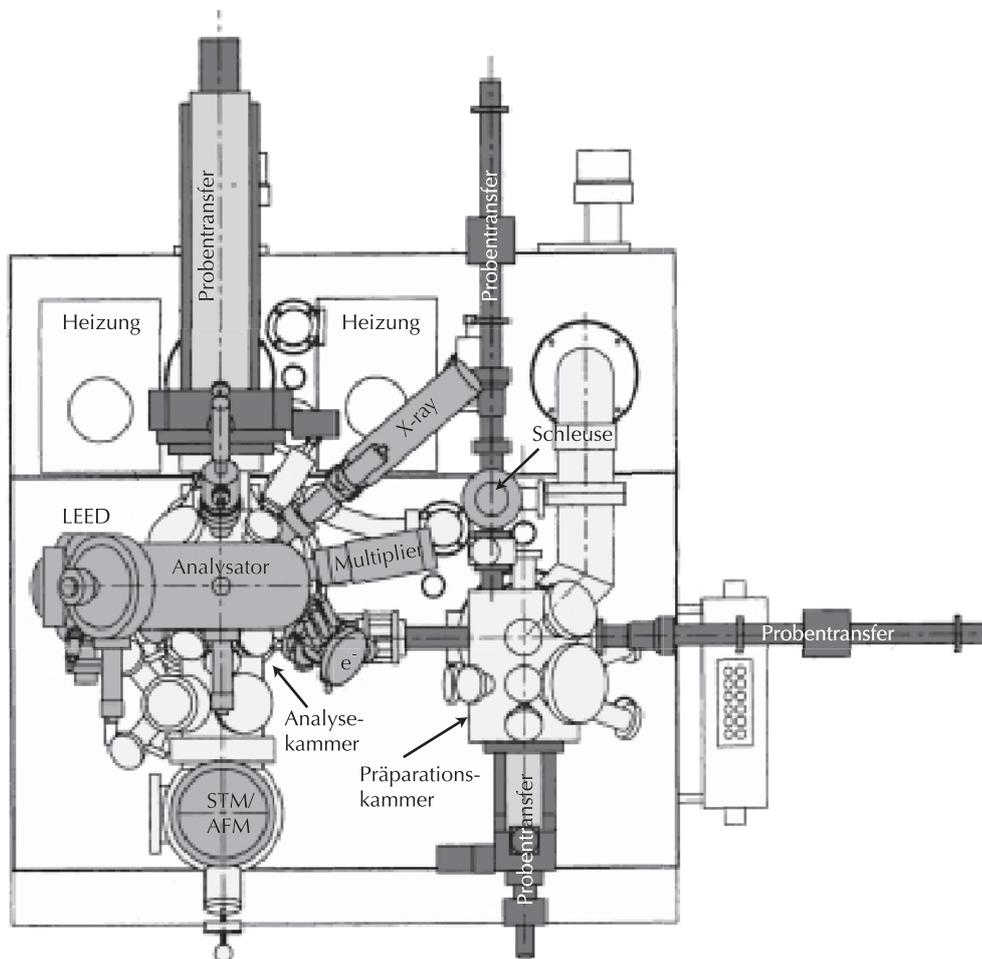


Abb. 3.6: Aufbau des UHV-Analysegerätes nach [77]

Reproduzierbare Präparations- und Messbedingungen sind eine Voraussetzung oberflächenanalytischer Untersuchungen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine kommerzielle Ultrahochvakuum-Analyse-Apparatur der Fa. OMICRON eingesetzt. Diese besteht aus einer Analyse- und einer Präparationskammer sowie einer Probenschleuse. Der Aufbau ist in Abb. 3.6 schematisch dargestellt. Für die Präparation stehen eine Elektronenstoßheizung und eine Ionenkanone zur Verfügung. Die Temperaturmessung bis zu 900 K erfolgt mit einem Ni/CrNi-Thermoelement, höhere Temperaturen werden mit einem Pyrometer (Cyclops 72/Minolta) gemessen. In der Analyse- und in der Präparationskammer befinden sich die Instrumente zur Oberflächenanalyse.

Für die Untersuchung wurden im Rahmen dieser Arbeit folgende Methoden eingesetzt: Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy - STM), Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy - AFM), Röntgenphotoemissionsspektroskopie (X-ray photoemission spectroscopy - XPS) und Rasterelektronenmikroskopie (scan-

ning electron microscopy -SEM). Der Probenhalter für XPS verfügt über eine Widerstandsheizung, mit der Temperaturen bis 1000 K erreicht werden. Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenphotoemissionsspektroskopie werden nur kurz beschrieben, da eine umfassende Charakterisierung durch Hagendorf erfolgte [19]. Auf die Rasterkraftmikroskopie mit Strommessung wird ausführlich eingegangen, da diese Methode für die Arbeit von zentraler Bedeutung ist und erstmalig eingesetzt wurde.

### 3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

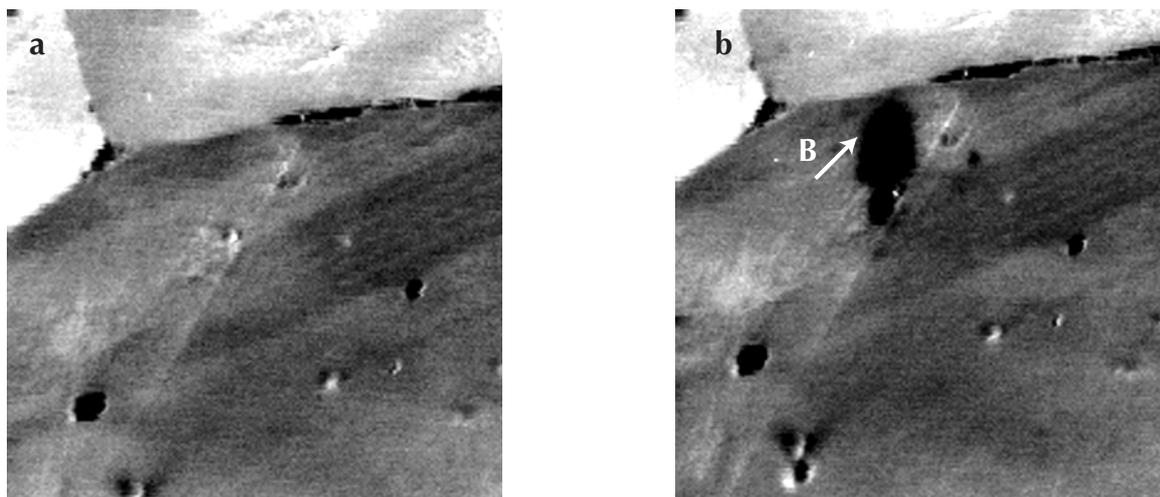


Abb. 3.7: SEM-Bild einer hochohmigen BaTiO<sub>3</sub>-Keramik nach AES an Punkt B, 25  $\mu\text{m}$  · 25  $\mu\text{m}$ , U = 5 keV, I = 10 nA

Für die in-situ-Abbildung der Oberflächen wird eine rasterbare Elektronenkanone (FEI) mit zwei Elektronenlinsen eingesetzt. Die Sekundärelektronenvervielfachung erfolgt mit einem Channeltron (Physical Instruments). Der maximale Abbildungsbe- reich beträgt 7 mm · 7 mm. Die nominelle Auflösung entsprechend der Spezifikation beträgt 70 nm. Die Kalibrierung der Abbildungsmaßstäbe ist in [19] dargestellt.

Zur Reduzierung von Aufladungseffekten erfolgt bei isolierenden Proben die Sekundärelektronenanregung typischerweise nur mit einem vergleichsweise niedrigen Strahlstrom von 10 nA, wodurch allerdings die SEM-Bilder geringe Kontraste aufweisen. Durch die lokale Aufladung der Proben kommt es zu einer Ablenkung des Primärelektronenstrahls aufgrund der akkumulierten Oberflächenladungen, die laterale Auflösung wird reduziert. Direkt nachweisbar sind diese Strahlablenkungen bei AES. Bei hochohmigen Proben wird durch die lokale Anregung der Sekundärelektronen an einem definierten Punkt der Probe das angeregte Gebiet an Elektronen verarmt. Dadurch erscheint dieses Gebiet im Vergleich zur Umgebung beim darauf folgenden Rastern im SEM-Bild dunkler. Außerdem kann es durch den Elektronenbeschuß zu chemischen Veränderungen des spektroskopierten Bereiches kommen, wie beispielsweise dem Zersetzen von Kohlenstoffkontaminationen („Cracken“). Anhand

des so entstandenen Brennflecks B lässt sich aus Abb. 3.7 die Ablenkung des Elektronenstrahls bei langer Bestrahlung ( $> 1$  min) zu  $3,8 \mu\text{m}$  für eine undotierte, gewachsene  $\text{BaTiO}_3$ -Keramik bestimmen. Bei SEM bleibt der Elektronenstrahl durch die Rasterbewegung deutlich kürzer an den einzelnen Rasterpunkten. Die resultierende Aufladung und damit die Ablenkung des Elektronenstrahls vom Rasterpunkt ist damit kleiner, die laterale Auflösung bei stark isolierenden Proben ist dadurch auf  $500 \text{ nm}$  begrenzt.

### 3.2.2 Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS)

Die Röntgenstrahlung für XPS wird mit einer Röntgenröhre der Fa. VG Microtech erzeugt. Bei den in dieser Arbeit gezeigten XPS-Spektren wurde nicht monochromatisierte  $\text{Al-K}\alpha$ -Strahlung ( $1486,6 \text{ eV}$ ) zur Anregung der Photoelektronen verwendet. Durch die Anregung der Photoelektronen mit  $\text{Al-K}\alpha_{1,2}$ -Strahlung beträgt die Halbwertsbreite der Emissionslinien  $1 \text{ eV}$ . Die Spektroskopie erfolgt mit einem Zylindersektor-Analysator CSA300 (Fa. OMICRON) mit Fokussierung 2. Ordnung. Durch die Fokussierung ist die Winkelakzeptanz des Analysators mit  $13^\circ$  und damit die Transmission sehr hoch. Vor dem Eingangsspalt des Analysators befindet sich die aus 5 Elementen bestehende elektrostatische Transferlinse mit maximaler Winkelakzeptanz. Der Analysator wird im Modus konstanter Passenergie betrieben. Die Energieauflösung  $\Delta E/E_{\text{pass}}$  ist somit unabhängig von der Energie der Photoelektronen. Bei einer Passenergie von  $10 \text{ eV}$  beträgt die Energieauflösung  $1 \text{ eV}$ . Das Kontaktpotential beträgt  $3 \text{ eV}$  und wurde durch Referenzmessungen an den  $\text{Au } 4f$ -Linien bestimmt.

### 3.2.3 Rasterkraftmikroskopie

Die AFM-Messungen erfolgten mit einem kommerziellen, kombinierten AFM-/STM-Gerät der Fa. OMICRON [79]. Die Messdatenerfassung wurde mit der SPM-Software der Fa. OMICRON realisiert. Die Funktionsweise eines AFM mit Strommessung (conductive AFM - C-AFM) ist in der Prinzipskizze in Abb. 3.8 dargestellt. Bei dem verwendeten AFM/STM wird die Auslenkung des Cantilevers optisch detektiert. Dazu wird der Lichtstrahl einer Leuchtdiode auf die Aluminium-beschichtete, verspiegelte Rückseite des Cantilevers gelenkt. Die Verbiegung des Cantilevers wird mittels des reflektierten Strahls mit einem viergeteilten Photodetektor gemessen. Die Felder sind wie folgt bezeichnet: A links unten, B links oben, C rechts unten und D rechts oben. Aus den Intensitäten der einzelnen Felder werden die Normalkraft und die Lateralkraft entsprechend folgender Gleichungen berechnet [78]:

$$F_n : [(I_B + I_D) - (I_A + I_C)] \cdot 5 \quad (3.1)$$

und

$$F_l : [(I_A + I_B) - (I_C + I_D)] \cdot 5 \quad (3.2)$$

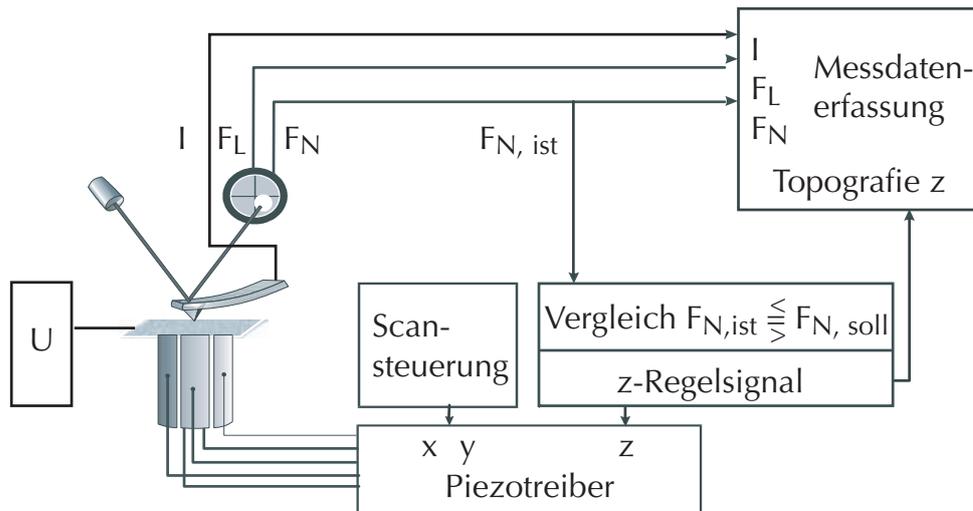


Abb. 3.8: Funktionsweise eines AFM im Kontakt-Modus mit Strommessung, Abb. aus [78], Messung der Normal- und Lateralkraft und des Stroms

Die Normalkraft beträgt üblicherweise wenige nN. Die Federkonstante und die Resonanzfrequenz der verwendeten Cantilever haben entscheidenden Einfluss auf die Abbildungsbedingungen. Bei vorgegebener Normalkraft als Regelsignal resultieren entsprechend dem Hookeschen Gesetz (Gl. 2.17) kleine Federkonstanten in großen Auslenkungen des Cantilevers. Dadurch ist eine gute Höhenauflösung möglich. Andererseits gilt für die Resonanzfrequenz  $\omega_0$ :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.3)$$

Damit ist bei der experimentellen Arbeit die Optimierung auf gute Höhenauflösung und geringe Schwingungsanfälligkeit zu beachten. Die Rastergeschwindigkeit beträgt ca.  $(200 \dots 2000) \text{ nm s}^{-1}$  und ist bei unpolierten Oberflächen grundsätzlich wesentlich kleiner als bei polierten Oberflächen.

### Cantilever

In der vorliegenden Arbeit wurden n-dotierte Si-Cantilever der Fa. LOT-Oriel und Bor-dotierte Diamant-beschichtete Cantilever der Fa. Nanosensors verwendet und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für Untersuchungen der lokalen Leitfähigkeit mit C-AFM beurteilt. Die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften erfolgt in Kap. 4.1. Die geometrischen und physikalischen Eigenschaften der verwendeten Spitzen entsprechend der Herstellerspezifikation sind in Tab. 3.4 zusammengefasst.

Die experimentellen Erfahrungen bestätigen die starke Schwingungsanfälligkeit der Si-Cantilever. Demgegenüber sind die Diamant-beschichteten Cantilever relativ steif und weniger schwingungsanfällig. Durch die Festigkeit der Diamantbeschichtung eignen sich diese Cantilever besonders zur Untersuchung harter Probenoberflächen.

	Si-Cantilever	diamant-beschichtete Cantilever
Dicke ( $\mu\text{m}$ )	1 - 3	2,08 - 2,5
Breite ( $\mu\text{m}$ )	50 - 60	26 - 27
Länge ( $\mu\text{m}$ )	450	223
Federkonstante ( $\text{Nm}^{-1}$ )	0,02 - 0,7	0,9 - 1,6
Resonanzfrequenz (kHz)	6 - 20	54 - 66
Spitzenradius (nm)	15	100 - 200

Tab. 3.4: Charakteristika der Cantilever

In Abb. 3.9 ist ein leitender Cantilever mit einer Bor-dotierten Diamantbeschichtung dargestellt. Laut Herstellerangaben beträgt der makroskopische Widerstand der leitenden AFM-Spitzen weniger als  $10\text{ k}\Omega$ . Der Spitzendurchmesser wurde aus Abb. 3.9 zu  $50\text{ nm}$  abgeschätzt.

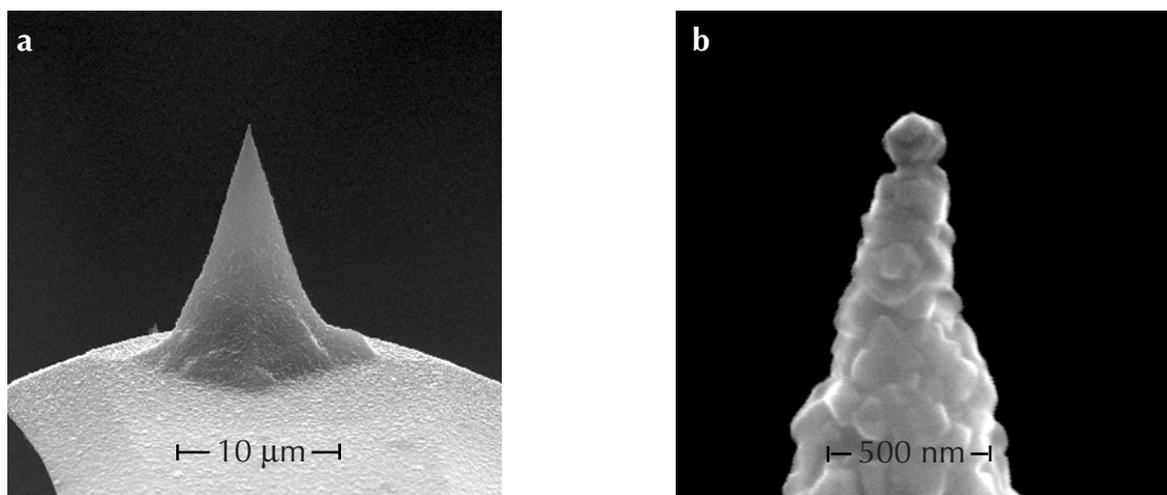


Abb. 3.9: Leitende AFM Spitze, ESEM-Aufnahme  
 a) Cantilever mit Spitze  
 b) Spitze, Ausschnitt aus Abb. a

Zwei Kraft-Weg-Kurven für einen Si-Cantilever und einen leitenden Cantilever mit Bor-dotierter Diamantbeschichtung sind beispielhaft in Abb. 3.10 dargestellt. Veränderungen im System Probe-Spitze führen zu deutlich unterschiedlichen Kraft-Weg-Kurven. Die Positionen der Einsprung- und Abrisspunkte unterscheiden sich in den jeweils dargestellten Kraft-Weg-Kurven. Ursache ist ein verändertes Potential zwischen Probe und Spitze, da sich die Federkonstanten der Cantilever nicht verändern. Bei der Annäherung der AFM-Spitze wird so bei unterschiedlichem Scannerhub der mechanische Kontakt hergestellt. Außerdem ändern sich die Beträge von Einsprung- und Abrisskraft. Dies ist ebenso ein Beleg für ein verändertes Potential zwischen Probe und Spitze. Die Potentialveränderung ist durch Änderungen in der Geometrie von

Probe und/oder Spitze bedingt.

Die Kraft-Weg-Kurve bei der Entfernung des Scanners verläuft flacher als bei der Annäherung. Von Molitor wird diese Hysterese mit Nichtlinearitäten des Scanners begründet [58]. Bei einem maximalen Hub des bei dieser Messung verwendeten Röhrenscanners von  $1\ \mu\text{m}$  sollten jedoch Nichtlinearitäten im Abbildungsbereich bis  $400\ \text{nm}$  noch nicht signifikant sein. Da zudem die Hysterese beim leitenden Cantilever für die beiden Kurven deutlich stärker ist als beim Si-Cantilever, können Nichtlinearitäten des Scanners ausgeschlossen werden. Bei gleichem Scannerhub ist der repulsive Anteil der Kraft bei der Entfernung größer als bei der Annäherung. Elastische Verformungen sollten keine Veränderung im Potential bewirken. Deshalb kommen also nur plastische Verformungen als Ursache der Hysterese in Frage. Der genaue Einfluss dieser Verformungen kann aber wegen der komplexen Wechselwirkungen nicht detailliert diskutiert werden.

Der konventionelle Si-Cantilever schwingt beim Annähern an die Probenoberfläche und beim Entfernen sehr stark. Der leitende Cantilever zeigt die Übergänge in den Kontakt zur Probe und aus dem Kontakt weniger deutlich und besitzt eine deutlich geringere Schwingungsanfälligkeit.

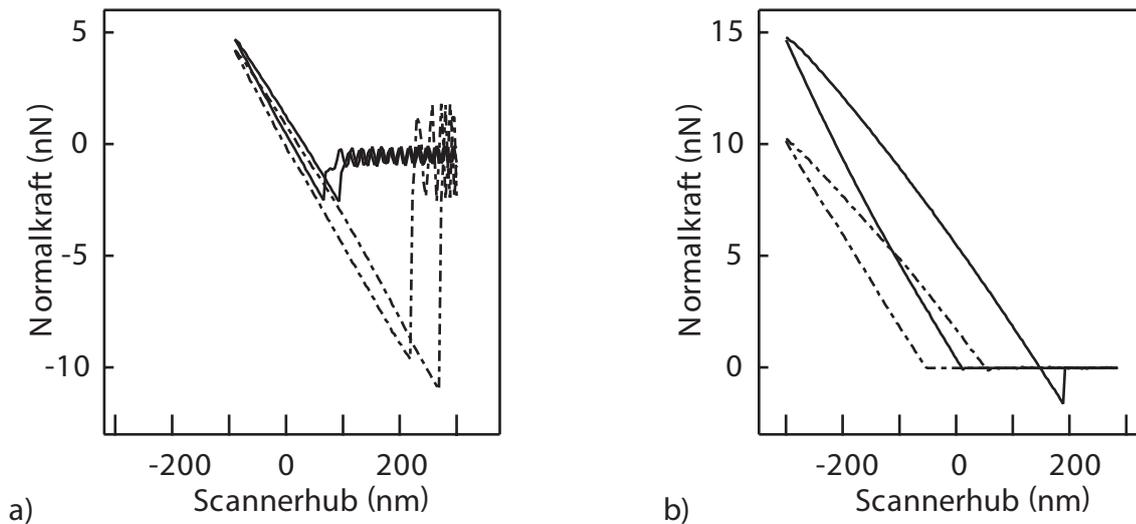


Abb. 3.10: Unkalibrierte Kraft-Weg-Kurven

a) Si-Cantilever

b) leitender Si-Cantilever mit Bor-dotierter Diamantbeschichtung

### AFM mit Strommessung

Zur Messung lokaler Leitfähigkeitsunterschiede mit dem C-AFM lässt sich ein Modell heranziehen, bei dem einzelne Körner als in Reihe und parallel geschaltete Widerstände betrachtet werden. Dieses Modell ist in Abb. 3.11 schematisch dargestellt.

Es werden folgende Annahmen gemacht: der Widerstand  $R$  aller Körner ist gleich groß, jedes Korn grenzt in der nächsten Ebene an drei weitere Körner, die Fläche und die Dicke der Probe sind unendlich. Dann gilt entsprechend der Kirchhoffschen Regeln:

$$R_{\text{Probe}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{3^n} R = 1,5R \quad (3.4)$$

Der Gesamtwiderstand wird also vor allem durch den Widerstand des Korns in Kontakt zur AFM-Spitze bestimmt. Mit jeder zusätzlichen Ebene nimmt die Zahl der Körner zu, durch welche bei diesem Modell ein Strom fließt. Dadurch wird der Widerstand durch Änderungen einzelner Kornwiderstände im Probenvolumen kaum beeinflusst.

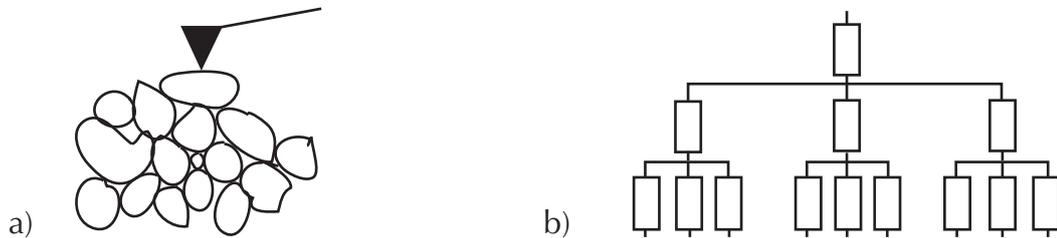


Abb. 3.11: Schematische Darstellung einer polykristallinen Probe und Ersatzschaltbild

Für den Widerstand des Systems aus Probe und Spitze gilt:

$$R_{\text{Ges}} = R_{\text{Spitze}} + R_{\text{Kontakt}} + R_{\text{Probe}} \quad (3.5)$$

Bei kleinem Widerstand der AFM-Spitze sind also im Strombild die Widerstände der Kontaktfläche und der Probe abbildungsbestimmend. Ist der Bereich in Kontakt zur AFM-Spitze hochohmig, so fließt ein minimaler Strom. Wenn der Bereich in Kontakt zur Probe niederohmig ist, dann wird wegen des vergleichsweise geringen Einflusses des Probenvolumens der gemessene Strom nahezu dem maximal möglichen Strom in diesem Bereich entsprechen. Damit lassen sich lokale Leitfähigkeiten verschiedener Probenbereiche vergleichend messen.

Bei den Abbildungen in dieser Arbeit wurde einem Strom von 0 nA immer die Farbe Schwarz zugeordnet, die betragsmäßig größten Ströme sind entsprechend weiß dargestellt. Der maximal messbare Strom beträgt in Abhängigkeit vom verwendeten Vorverstärker 50 nA bzw. 150 nA. Das elektronisch bedingte Rauschen beträgt 10 pA für den Vorverstärker mit 50 nA Maximalstrom und 30 pA für den Vorverstärker mit 150 nA Maximalstrom. Der Vorverstärker mit dem höheren Maximalstrom wurde speziell für die Messungen mit den leitenden AFM-Spitzen eingesetzt, um Strom-Spannungs-Kennlinien bei größeren Spannungsbereichen messen zu können.

### Bildbearbeitung bei AFM/STM

Durch die Bildbearbeitung können Details in AFM/STM-Bildern besser dargestellt werden. Dies ist bei Bildern mit großen Topografieunterschieden von besonderer Bedeutung, da ansonsten aufgrund der begrenzten Graustufenskala wesentliche Informationen nicht dargestellt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die SCALA-Software (Fa. OMICRON) zur Bildbearbeitung eingesetzt. Bei großen Höhenunterschieden beispielsweise der unpolierten keramischen Oberflächen wurden für die Untergrundsubtraktion die Funktionen „mean subtraction“ und „slope subtraction“ eingesetzt.

Bei „mean subtraction“ wird der mittlere z-Wert jeder einzelnen Zeile bzw. Spalte ermittelt und von den gemessenen z-Werten dieser Zeile/Spalte subtrahiert. Dadurch erfolgt die Subtraktion einer horizontalen Ebene. „slope subtraction“ bedeutet die Subtraktion der mittleren Neigung einer Zeile/Spalte. Im Ergebnis wird eine geneigte Ebene subtrahiert, wodurch Winkel zwischen einzelnen Ebenen der Probe verändert dargestellt werden. Zum Ausmessen von Winkeln oder Längenangaben bei Profillinien wurden die Originalmessdaten verwendet.

Bei sehr großen Absolutwerten des Messsignals ist die Darstellung der Änderung zwischen benachbarten Abbildungspunkten von Vorteil. Das ist durch Differenzieren entlang der Zeilenrichtung möglich. In der Abbildung erscheint die Oberfläche wie seitlich beleuchtet, kleine Höhenänderungen zwischen benachbarten Abbildungspunkten werden deutlicher dargestellt, während die Höheninformation nicht mehr erkennbar ist.

## Kapitel 4

# Ergebnisse

Die experimentellen Ergebnisse werden in drei Abschnitte untergliedert. Zunächst werden in Abschnitt 4.1 die Untersuchungen mit C-AFM an Modellsystemen beschrieben. In Abschnitt 4.2 sind die Ergebnisse zu Präparation und C-AFM-Messungen an den Barium-Titanat-Keramiken zusammengefasst. Präparation, chemische Zusammensetzung und Verschiebungen der XPS-Spektren der dünnen Bismut-Lanthan-Titanat-Filme werden in Abschnitt 4.3 dargestellt.

### 4.1 Lokale Leitfähigkeitsmessung an Modellsystemen

Um die Ergebnisse aus den Messungen an polykristallinen Barium-Titanat-Proben mit AFM im Kontakt-Modus bei gleichzeitiger Strommessung besser zu verstehen, werden zunächst Modellsysteme diskutiert. Die Notwendigkeit hierfür ergibt sich aus den verschiedenen Kontrastursachen, die bei den Strombildern der polykristallinen Barium-Titanat-Proben auftreten. Deshalb erfolgt zunächst in Kap. 4.1.1 die Charakterisierung einer AFM-Spitze aus Si im Kontakt mit einer metallischen Probe. In Kapitel 4.1.2 wird das System „leitfähige AFM-Spitze auf Au(111)“ als Metall-Metall-Kontakt beschrieben. Die Besonderheiten bei der Abbildung einer polykristallinen Au-Probe im Vergleich zur Au(111)-Oberfläche werden in Kap. 4.1.3 erläutert. In Kapitel 4.1.4 werden die Ergebnisse an der Si(100)-Oberfläche als Modell für eine leitende AFM-Spitze auf einer halbleitenden Probe diskutiert. Dabei werden die Unterschiede zum System Si-AFM-Spitze/metallische Probe gezeigt.

#### 4.1.1 Ni(111)-Oberfläche mit Si-AFM-Spitze

Zunächst soll die Eignung konventioneller Si-AFM-Spitzen für AFM mit Strommessung untersucht werden. Um die Abbildungscharakteristik und die Strom-Spannungskennlinien solcher Spitzen zu beschreiben, wird ein Kontakt mit einer metallischen Oberfläche benötigt. Als Modellsystem dient hierbei eine atomar glatte Ni(111)-Oberfläche. Zur Bestimmung der lateralen Auflösung der Si-AFM-Spitzen im Kontaktmo-

aus werden die Messungen mit früheren Ergebnissen aus STM-Messungen verglichen.

## STM

In Abb. 4.1a ist ein STM-Bild nach 30 min  $\text{Ar}^+$ -Sputtern und Tempern bei 973 K für 10 min dargestellt. Die Stufenkanten mit einer Höhe von  $2 \text{ \AA}$  sind deutlich zu erkennen. Dieser Topografieunterschied entspricht der Höhe einer Einheitszelle. Auf den Terrassen T befinden sich dreieckige Strukturen D, welche dunkler als die umgebenden Terrassen abgebildet werden. Diese liegen um  $2 \text{ \AA}$  tiefer als die Terrassen T. Der durch ein Rechteck markierte Bildausschnitt ist in Abb. 4.1b wegen des deutlicheren Kontrasts differenziert dargestellt.

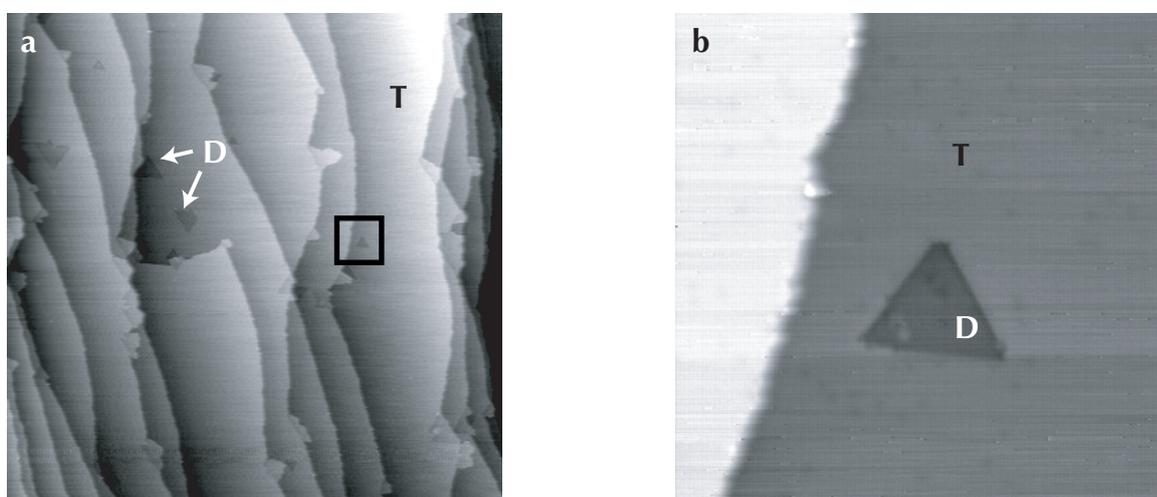


Abb. 4.1: Stufenkanten auf Ni(111), STM,  $U_{gap} = -0,48 \text{ V}$  [80]

a)  $500 \text{ nm} \cdot 500 \text{ nm}$ ,  $\Delta z = 43 \text{ \AA}$

b)  $50 \text{ nm} \cdot 50 \text{ nm}$ , Ausschnitt aus Abb. 4.1a, differenziert

Der verwendete Ni(111)-Einkristall wurde im Rahmen von Experimenten zur Sauerstoffdesorption und Echtzeitbeobachtung der Bildung von NiO auf Ni(111) eingesetzt. Die Resultate hierzu sind in [81] veröffentlicht. Dort wird auch die Bildung von NiO(111) in Form von  $4 \text{ \AA}$  bis  $8 \text{ \AA}$  hohen Dreiecken auf der Ni(111)-Oberfläche bei ausreichend hohem Sauerstoffpartialdruck beschrieben. Aus Arbeiten von Sebastian an NiO auf Ag(100) [82] und Sebastian und Hagendorf an CoO auf Ag(100) [83,84] ist eine Kontrastumkehr für Oxide bei Tunnelspannungen nahe der Fermienergie bekannt. Die Oxid-Inseln erscheinen dann tiefer als das Substrat, bei hohen Tunnelspannungen höher als das Substrat. Nach Carroll *et al.* [85] wird der spannungsabhängige Kontrast im STM durch die Ausbildung einer Schottky-Barriere an der Grenzfläche zwischen Metall und Oxid hervorgerufen. Aufgrund der Vorgeschichte des Kristalls kann angenommen werden, dass im Volumen gelöster Sauerstoff beim Tempern an die Oberfläche diffundiert und dort NiO bildet.

## AFM

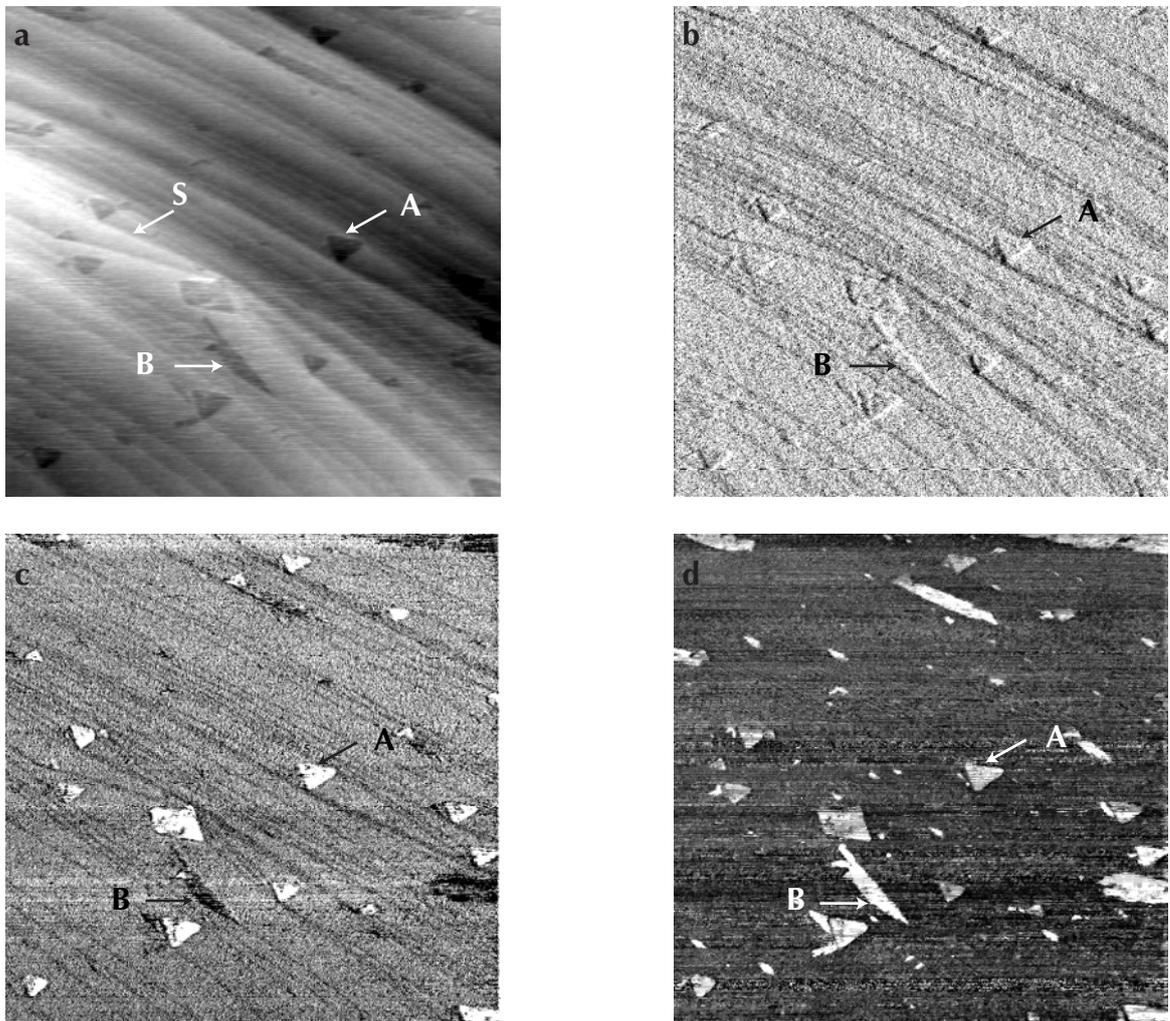


Abb. 4.2: Stufenkanten auf Ni(111), AFM-Kontaktmodus,  $900 \text{ nm} \cdot 900 \text{ nm}$ ,  $F_n = 3 \text{ nN}$

- a) Topografiebild,  $\Delta z = 1,7 \text{ nm}$ , Vorwärtsscan
- b)  $F_n$ -Bild, Vorwärtsscan
- c)  $F_l$ -Bild,  $F_l = (0 \dots 0,2) \text{ nN}$ , Rückwärtsscan
- d) Strombild,  $I = (0 \dots -50) \text{ nA}$ ,  $U = -3 \text{ V}$ , Rückwärtsscan

Für die AFM-Messungen im Kontaktmodus wurde die Ni(111)-Oberfläche durch  $\text{Ar}^+$ -Sputtern (1 keV) für 45 min und Tempern bei 1033 K für 30 min präpariert. Mit XPS sind nur die Emissionslinien von Ni nachweisbar. Die Abbildung erfolgte mit einer n-dotierten Si-Spitze. An der Oberfläche dieser Spitze befindet sich eine (1...2) nm dicke Schicht natürlichen  $\text{SiO}_2$ . Topografie-, Normalkraft-, Lateralkraft- und Strombild sind in Abb. 4.2a-d dargestellt. Beim Lateralkraft-Bild entspricht Schwarz 0 nN und Weiß 0,2 nN. Beim Strombild wird, wie in Abschn. 3.2.3 beschrieben, Schwarz einem Strom von 0 nA und Weiß dem Maximalstrom von 50 nA zugeordnet.

Die Stufenkanten S werden im Topografiebild mit einer lateralen Auflösung von

10 nm abgebildet. Die im oberen rechten Rechteck beispielhaft mit A markierten Strukturen auf den Terrassen sind in ihrer Form mit denen in Abb. 4.1a vergleichbar und erscheinen im z-Bild um eine Terrasse tiefer. Lateralkraft und Strom sind auf diesen Strukturen A größer als auf den umgebenden Terrassen. Die für das STM-Bild in Abb. 4.1a beschriebene Kontrastumkehr bei Tunnelspannungen nahe der Fermienergie kann bei AFM nicht auftreten. Abbildungsartefakte im z-Bild können ausgeschlossen werden, weil bei NiO eine geringere Elastizität als bei Ni zu erwarten ist. Damit ist davon auszugehen, dass kein „Einsinken“ der Spitze in das Substrat erfolgt.

Möglich wäre die Bildung und Einbettung von NiO in die Terrassen beim Tempern, wie sie z.B. auch bei CoO auf Ag(100) beobachtet wurde [86]. Als Ursache muss auch die Erzeugung von zweidimensionalen Löchern durch das Sputtern in Betracht gezogen werden, wie es von Kalff *et al.* in [87] für Pt(111) beschrieben wird. Bei zu geringen Temperaturen oder zu kurzen Zeiten beim Tempern werden diese Löcher nicht oder nur teilweise ausgeheilt. Die hier diskutierten Möglichkeiten bedürfen aber weiterer Untersuchungen insbesondere mit Hilfe der Rastertunnelspektroskopie.

Die höhere Lateralkraft kann zwei Ursachen haben. Zum einen eine durch stärkere Korrugation der NiO-Oberfläche im Vergleich zum Ni bedingte größere Kontaktfläche, zum anderen eine Vergrößerung der Kontaktfläche durch Wechselwirkung der AFM-Spitze mit den Rändern der Löcher. Durch die größere Kontaktfläche zwischen Probe und Spitze fließt dann in beiden Fällen bei gleicher Spannung ein größerer Strom. Die Kontraste im Lateralkraftbild lassen also keine eindeutige Identifizierung als eingebettetes Oxid oder sputterinduzierte Lochstruktur zu.

Die länglichen Strukturen B, wie sie im unteren linken Rechteck gekennzeichnet sind, erscheinen in der Topografie ebenfalls um eine Terrasse tiefer. Bei diesen Strukturen sind die Lateralkräfte geringer als auf den Terrassen und die Ströme höher.

Die auf den Terrassen gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien sind in Abb. 4.3a dargestellt. Der Kontakt zeigt eine leicht asymmetrische Kennlinie mit einem linearen Spannungsbereich von ca. 3,5 eV, in dem ein minimaler Strom fließt. Der Maximalstrom des bei diesem Experiment verwendeten Vorverstärkers von 50 nA wird bei -3,5 V bzw. bei +5 V erreicht. Große negative Ströme korrelieren mit großen positiven Strömen, wie an den durch a-d gekennzeichneten Kennlinien zu erkennen ist. Daraus lässt sich ableiten, dass aufgrund verschiedener Kontaktflächen der Übergangswiderstand Spitze/Probe nicht konstant ist.

Für den Kontakt zwischen metallischer Probe und n-dotiertem Halbleiter ist die asymmetrische Strom-Spannungs-Kennlinie eines Schottky-Kontakts zu erwarten. Bei positiven Spannungen sollte ein Strom bei einigen eV fließen, da Elektronen aus den besetzten Zuständen des Si in das Leitungsband des Ni gelangen, während schon bei kleinen negativen Spannungen Elektronen aus dem Leitungsband des Metalls in die unbesetzten Zustände des Si fließen. Die Messungen zeigen deutlich, dass es sich bei dem System Si-Spitze/Ni(111) nicht um einen reinen Metall-/Halbleiterkontakt

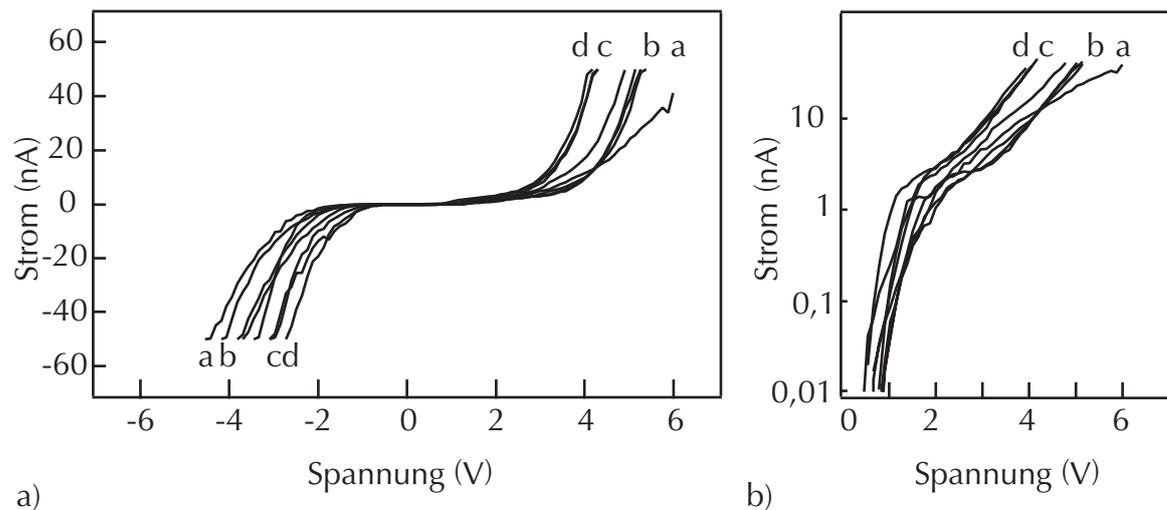


Abb. 4.3: Strom-Spannungs-Kennlinien des Kontakts Ni(111)/Si-Spitze, AFM,  $F_n = 3 \text{ nN}$

a) lineare Darstellung

b) Ausschnitt aus a), Darstellung mit logarithmischer Ordinate

handelt. Der Kurvenverlauf gleicht vielmehr dem von STS-Messungen (scanning tunneling spectroscopy) an Metallen mit einer Tunnelbarriere im Bereich einiger eV. Als Ursache des Fowler-Nordheim-artigen Tunnelns kommt das natürliche  $\text{SiO}_2$  auf der AFM-Spitze in Frage. Für dieses ist aber eine Bandlücke von 9 eV zu erwarten [88]. Die gemessenen Ströme sind außerdem um ca. das 10-fache höher als bei Tunnelspektren. Ursache ist vermutlich die im Vergleich zum Tunneln deutlich größere Anzahl von „Tunnelkontakten“. In der logarithmischen Darstellung des Stroms in Abb. 4.3b erkennt man jedoch einen zunächst bis etwa 1,5 V linearen, steilen und anschließend flacheren Verlauf. Damit wird deutlich, dass auch Tunneln durch das  $\text{SiO}_2$  nicht die alleinige Ursache für die gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien sein kann.

Die laterale Auflösung konventioneller Si-AFM-Spitzen beträgt einige nm. Die Abbildung in Topografie- und Strombildern ist reproduzierbar. Die Strom-Spannungs-Kennlinien beim System Si-AFM-Spitze/metallische Probe zeigen, dass die Beschreibung durch einen Metall-Halbleiter-Kontakt nicht ausreichend ist, sondern eine Tunnelbarriere berücksichtigt werden muss. Ob das natürliche  $\text{SiO}_2$  an der Oberfläche der AFM-Spitze Ursache der Tunnelbarriere ist, kann nicht eindeutig beurteilt werden. Eine Beseitigung des  $\text{SiO}_2$  durch Heizen ist wegen der Befestigung der Cantilever mit einem 2-Komponenten-Epoxykleber nicht möglich. Sputtern führt zu massiven Veränderungen der Resonanzfrequenz und deutlich erhöhter Schwingungsanfälligkeit. Bei C-AFM-Messungen mit Si-AFM-Spitzen ist von einem starken Einfluss der elektrischen Eigenschaften der Spitzen auf die Strommessung auszugehen.

### 4.1.2 Au(111)-Oberfläche mit leitender AFM-Spitze

Im nächsten Schritt wurden leitende AFM-Spitzen bezüglich ihres lateralen Auflösungsvermögens und der Strom-Spannungs-Charakteristik untersucht. Insbesondere erfolgt der Vergleich zu den standardmäßig verwendeten Si-Spitzen hinsichtlich der erreichbaren lateralen Auflösung und der elektrischen Eigenschaften. Als Modellsystem für einen Metall-Metall-Kontakt wird ein Au(111)-Einkristall verwendet. Die leitenden AFM-Spitzen bestehen laut Herstellerangaben aus Si mit einer Bor-dotierten Diamantbeschichtung und einem makroskopischen Widerstand von  $< 10 \text{ k}\Omega$  [89].

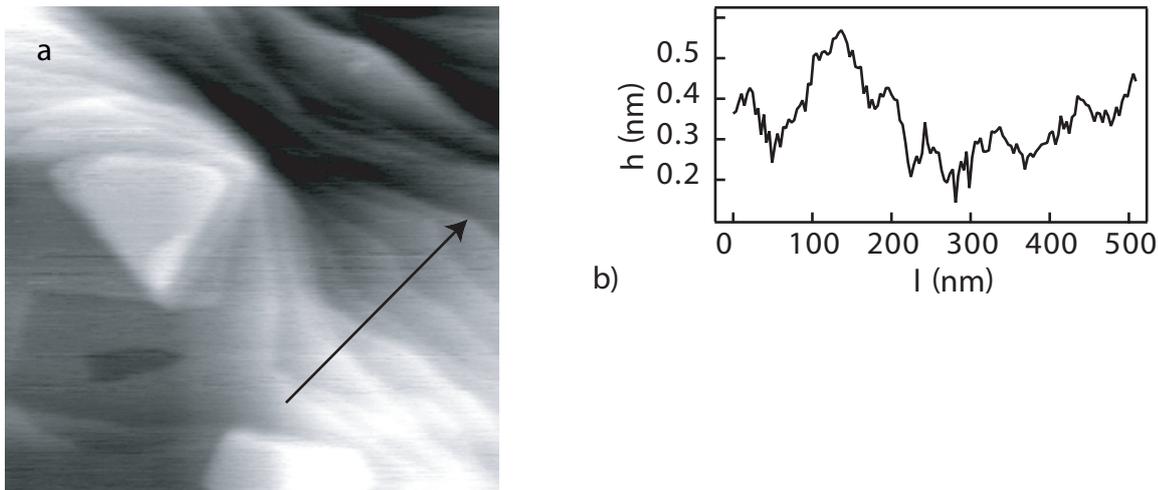


Abb. 4.4: Stufenkanten auf Au(111), AFM-Kontaktmodus,  $800 \text{ nm} \cdot 800 \text{ nm}$ ,  $F_n = 2 \text{ nN}$

a) Topografiebild,  $\Delta z = 1,5 \text{ nm}$

b) Profillinie entlang des Pfeils

Die Au(111)-Oberfläche wurde durch  $\text{Ar}^+$ -Sputtern für 10 min ( $5 \cdot 10^{-6}$  mbar Ar, 1 keV) und Tempern bei 830 K für 15 min präpariert. Dadurch bildet sich eine saubere und atomar glatte Oberfläche. In Abb. 4.4a ist das Topografie-Bild dargestellt. Die Profillinie in Abb. 4.4b wurde entlang des Pfeils gemessen. Die laterale Auflösung beträgt 30 nm. Bei 0,05 V aufgezeichnete Strombilder zeigen im gesamten Rasterbereich einen Strom von 150 nA, was bei dem verwendeten Vorverstärker dem maximal messbaren Strom entspricht.

In Abb. 4.5 sind zwei Kraft-Weg-Kurven (a), an verschiedenen Punkten gemessene Strom-Weg-Kurven (b) und Strom-Spannungs-Kennlinien (c) dargestellt. Bei den in Abb. 4.5a abgebildeten Kraft-Weg-Kurven beginnt bei unterschiedlichem Scannerhub die lineare Zunahme der Kraft. Dieser Punkt ist jeweils der „snap-in“-Punkt 1. Der Kontakt zwischen Probe und Spitze wird also bei einem um 66 nm unterschiedlichen Scannerhub hergestellt. Diese Instabilität bei der Messung der Kraft-Weg-Kurven kann durch Veränderungen in der Spitzengeometrie und durch veränderte Oberflächen bedingt sein, welche sich in dem resultierenden Potential von anziehenden und abstoßenden Kräften widerspiegeln. Der „snap-in“-Punkt (1) und der „snap-out“-Punkt (2)

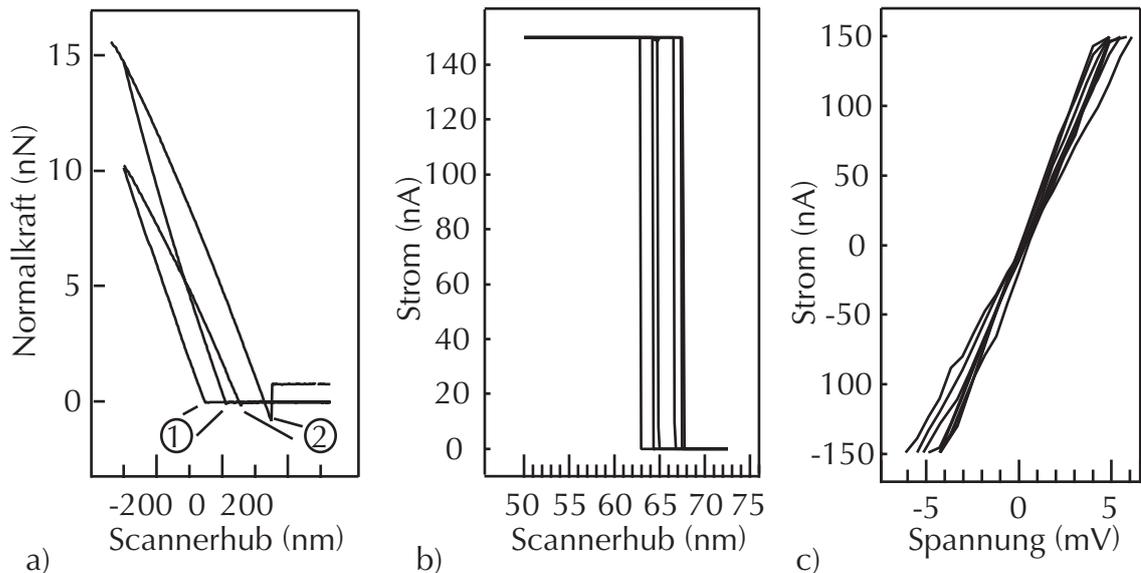


Abb. 4.5: Charakterisierung des Kontakts leitende Spitze/Au(111), AFM

- a) Kraft-Weg-Kurven
- b) Strom-Weg-Kurven ( $U = 0,05 \text{ V}$ )
- c) Strom-Spannungs-Kennlinien ( $F_n = 2 \text{ nN}$ )

sind wegen der relativ großen Federkonstante nur schwach ausgeprägt.

Bei den in Abb. 4.5b dargestellten Strom-Weg-Kurven wurde der Scanner in Schritten von  $0,5 \text{ nm}$  in Richtung der Probenoberfläche bewegt. Es treten zwei Bereiche von  $0 \text{ nA}$  bzw.  $150 \text{ nA}$  auf, wobei der Übergang von  $0 \text{ nA}$  zu  $150 \text{ nA}$  innerhalb zweier Messpunkte erfolgt. Dieser Übergang zeigt, wann Spitze und Probe in elektrischen Kontakt kommen („snap-in“-Punkt). Die Unterschiede hierbei sind wie die Veränderungen in den Kraft-Weg-Kurven durch geänderte Kraftpotentiale zwischen Probe und Spitze bedingt.

In Abb. 4.5c ist der Strom als Funktion der Spannung dargestellt. Die Spannung wurde hierbei jeweils um  $0,5 \text{ mV}$  erhöht. Der Strom nimmt im Bereich von  $-5 \text{ mV}$  bis  $+5 \text{ mV}$  linear zu. Außerhalb dieses Bereichs liegt der Strom oberhalb des Messbereichs des verwendeten Vorverstärkers. Der Gesamtwiderstand des Systems aus Spitze, Kontaktfläche Probe/Spitze und Probe beträgt demzufolge  $33 \text{ k}\Omega$ . Der spezifische Widerstand von Au ( $2,4 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ m}^{-1}$ ) ist eine Größenordnung kleiner als der der AFM-Spitzen ( $40 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ m}^{-1}$ ). Der makroskopische Widerstand bei dieser Anordnung wird also vor allem durch den Gesamtwiderstand der AFM-Spitze und der Kontaktfläche bestimmt.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich atomar glatte metallische Oberflächen mit leitenden AFM-Spitzen mit einer lateralen Auflösung von  $30 \text{ nm}$  abbilden lassen. Das laterale Auflösungsvermögen der leitenden AFM-Spitzen ist geringer als das der konventionellen Si-Spitzen ( $10 \text{ nm}$ ). Die Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen eine gut repro-

duzierbare ohmsche Charakteristik mit  $I \propto U$  und belegen damit die Eigenschaften eines Metall-Metall-Kontakts für leitende AFM-Spitzen in Kontakt zu metallischen Oberflächen.

### 4.1.3 Polykristallines Gold mit leitender AFM-Spitze

Die Reproduzierbarkeit der an der Oberfläche des Gold-Einkristalls gewonnenen Ergebnisse wird an der Oberfläche einer polykristallinen Goldprobe überprüft. Neben den topografischen Effekten wird dabei auch der Einfluss von chemischen Inhomogenitäten auf die Strombilder untersucht.

Die Präparation der Oberfläche erfolgte durch Ar-Sputtern für 10 min und Tempern bei 600 K für 15 min. Aus dem XPS-Spektrum kann die C-Konzentration zu 40 % abgeschätzt werden. Die Verunreinigungen sind durch die geringe Probenreinheit bedingt und homogen im Volumen verteilt.

In Abb. 4.6 sind das Topografie-Bild, das Lateralkraft-Bild und zwei Strombilder dargestellt. Auf der Probenoberfläche sind vergleichsweise glatte Bereiche zu erkennen, wie der mit A markierte Bereich am oberen Bildrand. Große Teile der Probe erscheinen hingegen rauh. Auf den kornartigen Strukturen B mit Durchmessern von ca. 150 nm kommt es zur Abbildung einer Mehrfachspitze, wie an den von rechts unten nach links oben verlaufenden parallelen Linien zu erkennen ist.

In den Strombildern sind die an den einzelnen Rasterpunkten detektierten Ströme bei sonst gleichen Parametern ( $F_n$ ,  $U$ ) in aufeinanderfolgenden Messungen dargestellt. Das zweite Strombild (Abb. 4.6d) ist im Vergleich zum ersten Strombild (Abb. 4.6c) insgesamt dunkler, die schwarzen Bereiche sind größer. Als Beispiel hierzu dient der mit C bezeichnete Bereich. Die statistische Auswertung zeigt, dass im ersten Strombild 15 % der Messpunkte unter 2 nA liegen und 53 % über 145 nA. Weitere 2,5 % liegen zwischen 2 nA und 4 nA und 4,2 % zwischen 135 nA und 145 nA. Im zweiten Strombild sind 20 % unter 2 nA und nur noch 40 % über 145 nA. Die Bereiche, in welchen maximaler Strom detektiert wird, verringern sich um mehr als 20 %. Gleichzeitig nehmen die Bereiche zu, in welchen bei den vorgegebenen Parametern kein Strom zwischen Probe und Spitze gemessen wird. Die Gebiete, in welchen kein Strom gemessen wird, sind meist die glatt erscheinenden Bereiche A. Da das z-Signal jedoch auch bei den glatten Bereichen Veränderungen zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Spitze in Kontakt zur Probenoberfläche befindet.

Die unterschiedliche Leitfähigkeit auf verschiedenen Bereichen ist vermutlich durch Verunreinigungen der Probe bedingt. Diese werden durch das Rastern mit der Spitze auf die zuvor saubere Umgebung verteilt. Es bleibt zu überprüfen, ob die Bereiche B tatsächlich der Au-Oberfläche zugeordnet werden können und die Bereiche A und C Verunreinigungen darstellen.

Zur Bewertung der im Strombild mit unterschiedlichen Strömen detektierten Bereiche wurden Strom-Spannungs-Kennlinien an verschiedenen Punkten aufgenommen.

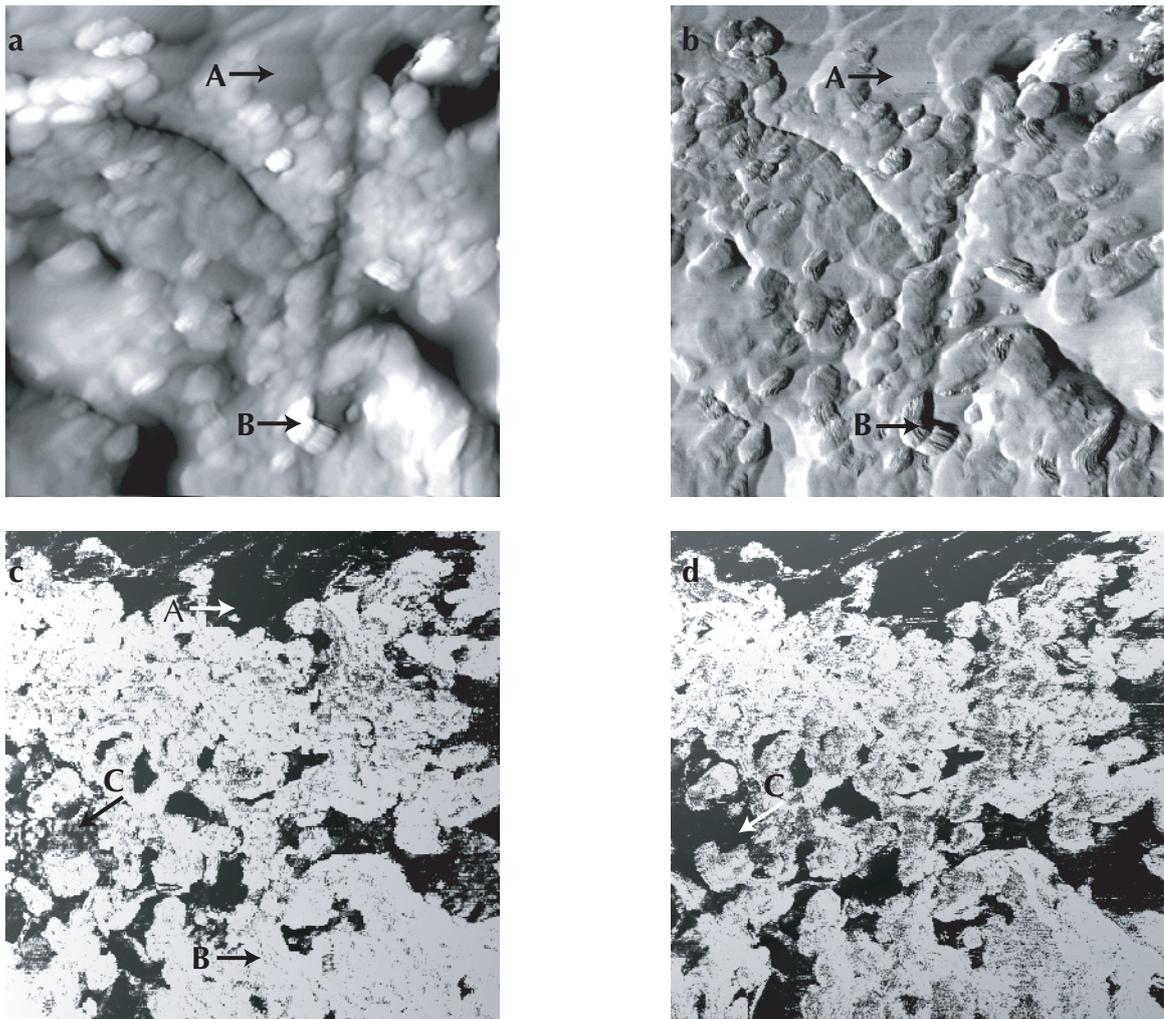


Abb. 4.6: Polykristallines Au, AFM-Kontaktmodus,  $2\ \mu\text{m} \cdot 2\ \mu\text{m}$ ,  $F_n = 2\ \text{nN}$ , differenziert

- a) Topografiebild,  $\Delta z = 70\ \text{nm}$ , Vorwärtsscan
- b)  $F_l$ -Bild,  $F_l = (-1,5 \dots 0)\ \text{nN}$ , Rückwärtsscan
- c) 1. Strombild,  $I = (0 \dots 150)\ \text{nA}$ ,  $U = 0,2\ \text{V}$
- d) 2. Strombild,  $I = (0 \dots 150)\ \text{nA}$ ,  $U = 0,2\ \text{V}$

Diese sind in Abb. 4.7a dargestellt. Zu erkennen ist, dass im Gegensatz zu den Ergebnissen auf Au(111) drei verschiedene Arten von Kennlinien auftreten. Zum einen gibt es die Gebiete A, in welchen bis zu  $\pm 1\ \text{V}$  keine Ströme detektiert werden. Zum anderen wird eine zweite Art von Kennlinien mit einem sehr instabilen Verhalten beobachtet, wobei bei  $\pm 1\ \text{V}$  Ströme von  $\pm 150\ \text{nA}$  gemessen werden. Diese wurden im Gebiet C aufgenommen. Des Weiteren gibt es Kennlinien aus dem Gebiet B, die den auf Au(111) gemessenen ähneln. Diese sind in Abb. 4.7b noch einmal für einen kleineren Spannungsbereich dargestellt. Der Übergang von  $-150\ \text{nA}$  zu  $+150\ \text{nA}$  erfolgt in einem Bereich von  $\pm 33\ \text{mV}$ . Der ohmsche Widerstand beträgt  $200\ \text{k}\Omega$  und ist damit um den Faktor 5 größer als bei den Messungen auf Au(111). Das ohmsche Verhalten der Kennlinien im Bereich B belegt, dass es sich hierbei um die Goldoberfläche han-

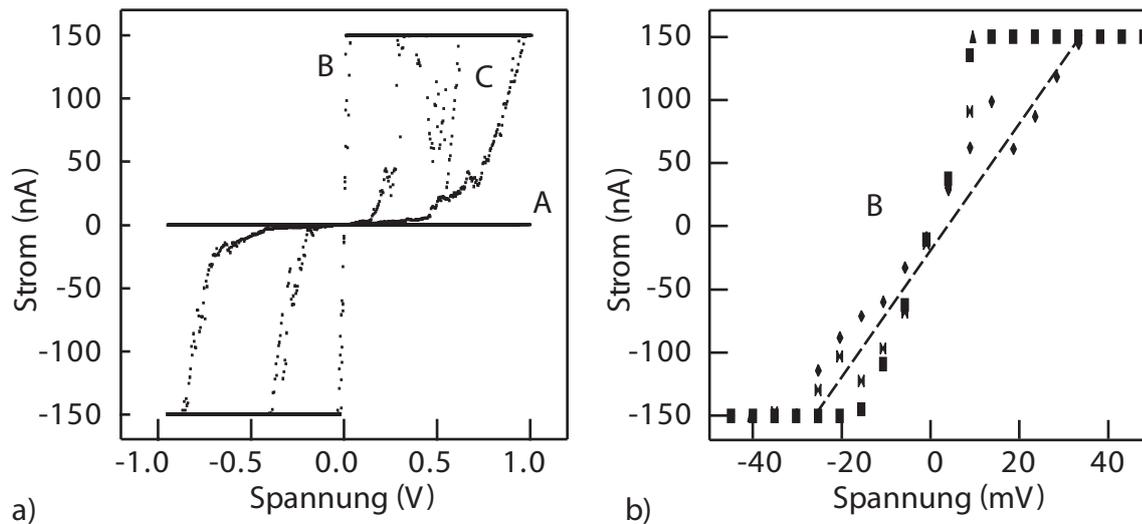


Abb. 4.7: Strom-Spannungs-Kennlinie auf polykristallinem Au(111)

a) Kennlinien an verschiedenen Messpunkten

b) ohmsche Kennlinien aus Graph a

delt. Der höhere Gesamtwiderstand ist durch die geringere Leitfähigkeit der Probe aufgrund der Korngrenzen und vor allem der Verunreinigungen bedingt.

Die laterale Auflösung ist bei der leitenden AFM-Spitze auf der polykristallinen Au-Probe zu der beim Au(111) gemessenen vergleichbar. Die Untersuchungen auf polykristallinem Au zeigen sehr deutlich, dass der gemessene Strom bei AFM im Kontakt-Modus von lokalen Leitfähigkeitsunterschieden der Probe beeinflusst wird.

#### 4.1.4 Si(100)-Oberfläche mit leitender AFM-Spitze

Als weiterer Schritt bei der Beschreibung leitender AFM-Spitzen zur Messung von Strömen wird eine Si(100)-Oberfläche als Modellsystem für den Kontakt zwischen leitender AFM-Spitze und halbleitender Probe untersucht. Bei der Si(100)-Oberfläche ist die Präparation einer sauberen halbleitenden Oberfläche möglich. Der Kontakt sollte Schottky-ähnliches Verhalten zeigen. Die Ergebnisse können mit den am System Ni(111)/Si-Spitze gefundenen Erkenntnissen verglichen und so der Einfluss des  $\text{SiO}_2$  an der Oberfläche der Si-AFM-Spitze genauer bestimmt werden.

Die Präparation der Si-Oberfläche erfolgt durch Direktstromheizen entsprechend dem in [90] beschriebenen Verfahren. Die Probe wurde zunächst für 24 Stunden bei 800 K ausgegast, wobei der Hintergrunddruck der Kammer zum Ende des Ausgases kleiner als  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar war. Anschließend wurde in 3 Zyklen getempert für 10 Minuten bei 1220 K und für 90 s bei 1520 K, schnell abgekühlt auf 1220 K und bei dieser Temperatur nachgetempert. Bei dieser Präparation werden atomar glatte Si(100)-Oberflächen erzeugt.

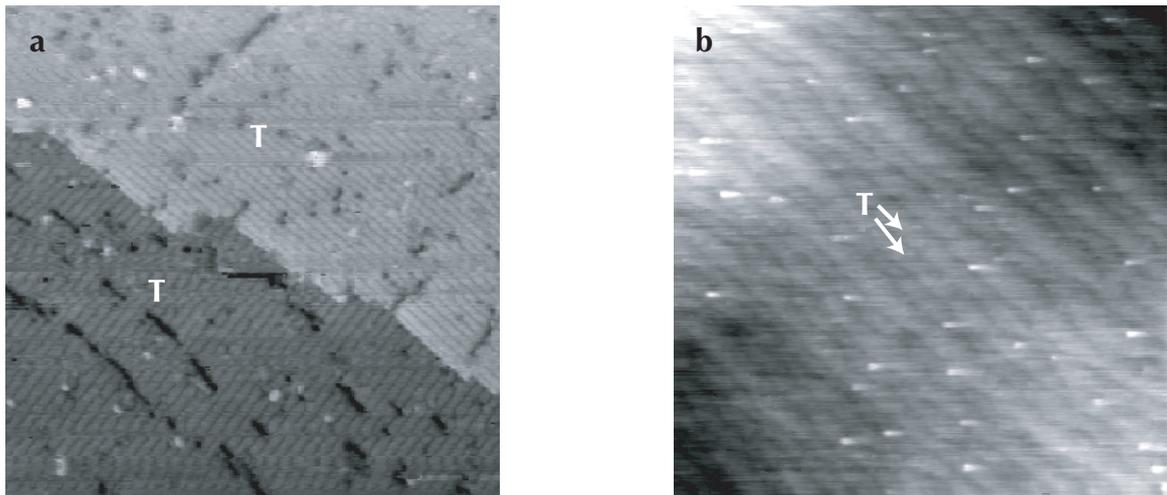


Abb. 4.8: Stufenkanten auf Si(100)

a) STM, 45 nm · 45 nm,  $U = 2,586$  V,  $\Delta z = 0,4$  nmb) AFM-Kontaktmodus, 900 nm · 900 nm,  $F_n = 2$  nN

In Abb. 4.8a ist die Si(100)-Oberfläche mit STM dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die (2x1)-Struktur auf den beiden Terrassen T. Als Vergleich dazu ist in Abb. 4.8b die Oberfläche mit AFM im Kontaktmodus dargestellt. Eine Auflösung der (2x1)-Struktur ist nicht möglich, die an den Stufenkanten bestimmte laterale Auflösung beträgt 10 nm.

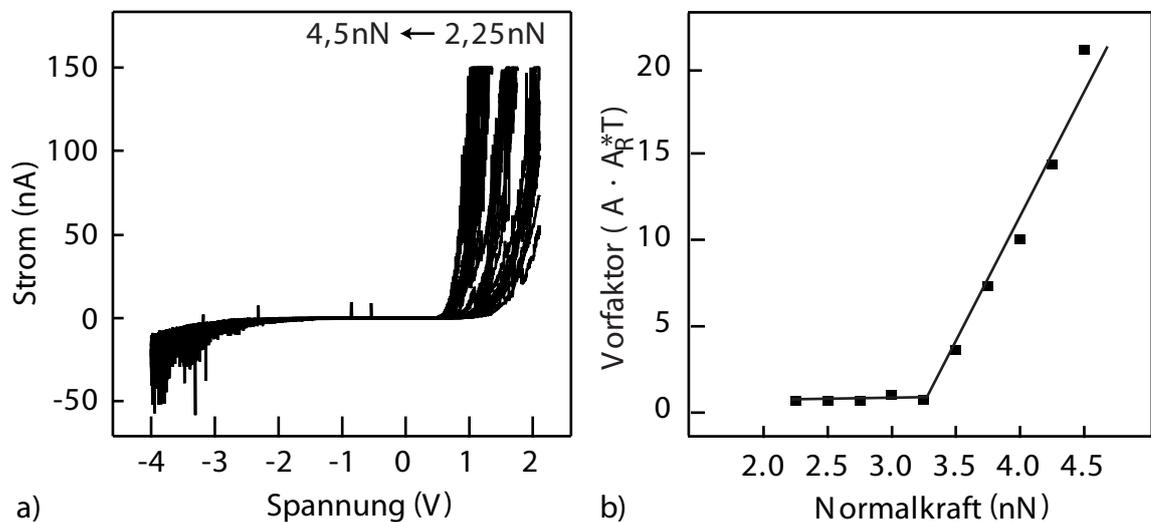


Abb. 4.9: Kennlinien des Kontakts leitende Spitze/Si(100), AFM

a) Strom-Spannungs-Kennlinien,  $F_n = (2,25 \dots 4,5)$  nN

b) Strom-Normalkraft-Abhängigkeit

Für die Anordnung aus leitender AFM-Spitze auf Si(100) wurden Strom-Spannungs-Kennlinien bei Normalkräften von 2,25 nN bis 4,5 nN gemessen. Die Richtung ansteigender Normalkräfte ist für positive Spannungen gekennzeichnet. In Abb. 4.9a ist

deutlich der asymmetrische Kurvenverlauf zu erkennen. Bei einer Normalkraft von 2,25 nN fließt im Bereich  $(-2,5 \dots +1,0)$  V ein Strom von  $(-0,2 \dots +0,2)$  nA, bei 4,5 nN beträgt dieser Bereich lediglich  $(-1,7 \dots +0,5)$  V.

Für den Strom bei negativen Spannungen kommen reversible Durchbrüche in Frage, bei denen bei sehr hoher Barriere diese so schmal wird, dass ein Tunnelstrom auftritt (Zener-Durchbruch).

Bisher gibt es in der Literatur kaum Arbeiten, welche mit C-AFM gemessene Strom-Spannungs-Kennlinien an Si untersuchen. Porti *et al.* [66,67] untersuchten das Durchbruchverhalten von ultradünnen SiO<sub>2</sub>-Schichten von (3...6) nm Dicke auf n-dotiertem Si, wobei jedoch der Strom auf 10 pA limitiert wurde. Die Strom-Spannungs-Kennlinien sind dadurch nicht vergleichbar. Von Feifar *et al.* wurde ein symmetrischer Kurvenverlauf bei mikrokristallinem H-passiviertem Si nachgewiesen [91]. Als Ursache für die gemessene I-U-Charakteristik wird eine lokale Schottky-Barriere zwischen Spitze und Probe bzw. eine Barriere durch einen sehr dünnen Oxidfilm vorgeschlagen. Auch eine Limitierung der Raumladung durch die sehr geringe Kontaktfläche wird in Erwägung gezogen. Eine Tunnelcharakteristik kann bei den hier vorgestellten Ergebnissen aufgrund der relativ hohen gemessenen Ströme als unwahrscheinlich betrachtet werden.

Aufgrund des Kurvenverlaufs der I-U-Kennlinien kann das System aus leitender AFM-Spitze und Si(100) wie ein Schottky-Kontakt betrachtet werden. Für dessen Stromdichte gilt bei angelegter Spannung  $V_a$  nach [92]:

$$j = A_R^* T^2 \exp(-\phi_{Bn}^0/k_B T) [1 - \exp(-e_0 V_a/k_B T)] \quad (4.1)$$

mit der Barrierenhöhe  $-\phi_{Bn}^0$  bei einer Spannung von 0 V. Wenn  $V_a$  groß ist im Vergleich zu  $k_B T/e_0$ , dann folgt daraus für  $j$ :

$$j \approx A_R^* T^2 \exp(-\phi_{Bn}^0/k_B T) \quad (4.2)$$

und für den Strom

$$I = A \cdot A_R^* T^2 \exp(-\phi_{Bn}^0/k_B T) \quad (4.3)$$

mit der Kontaktfläche  $A$ . Durch nichtlineare Regression wurde der jeweilige Vorfaktor ( $A \cdot A_R^* T^2$ ) für die einzelnen Kennlinien bei positiven Spannungen bestimmt. Dieser gibt die Steilheit der Strom-Spannungs-Kennlinien an. Da ( $A_R^* T^2$ ) bei konstanter Temperatur eine Konstante ist, welche aber betragsmäßig nicht bekannt ist, gibt die Änderung des Vorfaktors ( $A \cdot A_R^* T^2$ ) die Veränderung der Kontaktfläche  $A$  wieder. Der Vorfaktor ist als Funktion der Normalkraft in Abb. 4.9b dargestellt. Es sind zwei Bereiche zu erkennen: Zum einen der Bereich von 2,25 nN bis 3,25 nN, in welchem der Strom unabhängig von der Normalkraft ist und der Bereich von 3,5 nN bis 4,5 nN, in welchem der Strom linear mit der Normalkraft zunimmt. Es ist also davon auszugehen, dass sich die Kontaktfläche bis zu 3,25 nN nicht verändert und danach linear mit der Normalkraft zunimmt.

Entsprechend der Kontaktmodelle gilt nach Meyer *et al.* [45] eine Abhängigkeit von  $A \propto F_n^{2/3}$ . Der Kurvenverlauf in Abb. 4.9b gibt jedoch bei den vorliegenden Ergebnissen nicht diese Proportionalität wieder. Zur genauen Ermittlung der Abhängigkeit des Stroms von der Normalkraft sind weitere Messungen auch bei höheren Normalkräften bis hin zum Bereich plastischer Verformungen erforderlich. Für den untersuchten Kraftbereich ist nicht von plastischen Verformungen auszugehen, möglicherweise sind chemische Prozesse die Ursache der beobachteten Abhängigkeit des Stroms von der Normalkraft.

Die laterale Auflösung der Si-AFM-Spitzen und der leitenden AFM-Spitzen ist mit (10...30) nm vergleichbar. Die Topografie wird stabil abgebildet. Das System aus leitender AFM-Spitze und Si(100) zeigt eine deutliche Asymmetrie der I-U-Kennlinie, welche auf einen Metall-Halbleiter-Übergang zwischen der metallischen Spitze und der Si(100)-Oberfläche hinweist. Der Unterschied der Kennlinien des Systems Si-AFM-Spitze/Ni(111) bei positiven Spannungen ist auf die Tunnelbarriere aus SiO<sub>2</sub> bei den Si-AFM-Spitzen zurückzuführen. Die leitenden AFM-Spitzen sind bei der Messung lokaler Leitfähigkeitsunterschiede zu bevorzugen, da deren Einfluss auf den gemessenen Strom deutlich geringer ist als bei den Si-Spitzen. Die Messungen an Au(111) zeigen die ohmsche Charakteristik und einen Widerstand der Spitzen von 33 kΩ bei Kontakt mit metallischen Proben. Zudem lässt sich folgende Schlussfolgerung treffen: Soll der Einfluss der Kontaktfläche auf die Leitfähigkeitsmessungen minimiert werden, so ist die Normalkraft möglichst gering zu wählen. Andererseits lassen sich bei hoher Normalkraft Veränderungen der Kontaktfläche zwischen Probe und Spitze im Strombild mit einem stärkeren Kontrast abbilden.

## 4.2 Barium-Titanat-Keramiken

Im folgenden Abschnitt wird zunächst die Präparation der keramischen Barium-Titanat-Oberflächen beschrieben. Hierbei ist die vollständige Beseitigung von Kohlenstoffverunreinigungen ein Ziel. Für die nachfolgenden Untersuchungen mit C-AFM darf die Leitfähigkeit der Oberfläche jedoch nicht verändert werden. Danach werden die Ergebnisse der C-AFM-Messungen an Keramiken mit unterschiedlicher Korngröße, Dotierung, Leitfähigkeit und Oberflächenstruktur beispielhaft beschrieben, um einen Überblick über die Möglichkeiten der Methode zu geben. Hierbei werden sowohl morphologische als auch elektrische Eigenschaften dargestellt. Effekte der Veränderung der Leitfähigkeit durch wiederholtes Rastern mit C-AFM werden im letzten Abschnitt unter dem Thema „Schreibeffekt“ behandelt.

### 4.2.1 Präparation

Eine Grundvoraussetzung für Messungen der lokalen Leitfähigkeit mit dem AFM sind adsorbatfreie Oberflächen der  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ -Keramiken. Bei der Präparation kann auf die Ergebnisse von Hagendorf [19] an  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristallen zurückgegriffen werden. Dabei wurde die Leitfähigkeit durch Erzeugung von O-Leerstellen soweit erhöht, dass Untersuchungen mit STM möglich waren. Im Rahmen der Untersuchungen von Hagendorf wurden auch Vorarbeiten zur Präparation und Charakterisierung polykristalliner Proben geleistet. Die unpolierten Proben wurden mehrere Stunden bei 750 K im UHV getempert. Die polierten Proben wurden durch Zyklen von Sputtern mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen und Tempern bei 800 K im UHV oder bei  $10^{-6}$  mbar  $\text{O}_2$  präpariert.

Im Folgenden sollen einige Besonderheiten bei der Präparation der polykristallinen  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ -Proben beschrieben werden. Unterschiede im Vergleich zu den von Hagendorf präparierten einkristallinen Proben sind beispielsweise aufgrund der starken Strukturierung der Oberflächen bei den unpolierten Proben zu erwarten. Bei den polierten Oberflächen ist zu überprüfen, ob die Beseitigung der durch die Polierung erzeugten Kontaminationen mit den bekannten Präparationsmethoden möglich ist. Im Gegensatz zur Präparation entsprechend [19] ist für die Untersuchungen mit C-AFM ein Ziel die minimale Veränderung der Leitfähigkeit.

### Unbehandelte Oberflächen

Um durch die Polierung bedingte Unterschiede ermitteln zu können, werden zunächst die XPS-Spektren der unbehandelten Oberflächen bei den verschiedenen La-Konzentrationen und Korngrößen miteinander verglichen. Die Spektren werden dabei auf die  $\text{Ti} 2p_{3/2}$ -Linie mit einer Bindungsenergie von 458,5 eV kalibriert. Weil bei Ti die geringsten chemischen Verschiebungen zu erwarten sind, ist diese Linie als interne Referenz geeignet. Die hochohmigen Proben (undotiert oder überdotiert) weisen eine Verschiebung der Emissionslinien gegenüber den Referenzwerten von bis zu 4,1 eV auf.

Diese ist, wie in Kap. 2.2.1 beschrieben, durch Aufladung infolge des Photoprozesses bedingt. Die Aufladung beträgt bei den undotierten Proben 3,9 eV für die unpolierte Oberfläche und 3,7 eV für die polierte Oberfläche. Die überdotierten Proben zeigen Aufladungen von 4,1 eV für die unpolierte Oberfläche bzw. 2,7 eV für die polierte Oberfläche.

Bei den normaldotierten Proben ist die Intensität der C 1s-Linie der polierten Oberfläche um 80 % höher als die der unpolierten Oberfläche. Bei den undotierten Proben ist die Intensität der C 1s-Linie der polierten Oberfläche um 28 % höher als die der unpolierten Oberfläche und bei den überdotierten Proben sind die Intensitäten der C 1s-Linien für beide Oberflächen von vergleichbarer Größe. Die Verringerung der Aufladung steht also nicht in direktem Zusammenhang zur Intensität der C 1s-Linie, jedoch ist eine verringerte Aufladung der polierten Oberflächen im Vergleich zu den entsprechenden unpolierten Oberflächen nachweisbar.

In Abb. 4.10 sind beispielhaft die XPS-Spektren der unpolierten und der polierten Oberfläche einer undotierten, ungewachsenen BaTiO<sub>3</sub>-Keramik im nicht präparierten Zustand dargestellt. Die Intensitäten der Ti 2p<sub>3/2</sub>-Linien wurden normiert. Die höhere Intensität der C 1s-Linie der unpolierten Oberfläche (Graph a) im Vergleich zur polierten Oberfläche (Graph b) ist in der Abb. 4.10 deutlich zu erkennen. Die unpolierte Oberfläche zeigt zwei lokale Maxima der O 1s-Linie bei 532,0 eV und 529,8 eV. Die O 1s-Linie der polierten Oberfläche zeigt eine Verbreiterung auf 4,7 eV, wobei die Maxima nicht deutlich getrennt sind. Da die Emissionslinie bei 532,0 eV dem Sauerstoff aus der Probe zugeordnet werden kann, wird die Emissionslinie mit niedrigerer Bindungsenergie Sauerstoff aus der Adsorbatschicht zugeordnet. Die Lage der C 1s-Linie bei 285,2 eV weist auf OH<sup>-</sup>-Gruppen als Adsorbate hin. Die Intensitäten der Ba 3d-Linien weichen um weniger als 5 % voneinander ab, während die Intensitäten der Ba 4d-Linien bei der unpolierten Oberfläche um 28 % niedriger sind als bei der polierten Oberfläche.

Auf der polierten Oberfläche lassen sich Emissionslinien bei 1043 eV, 1020 eV, 950 eV und 931,5 eV Bindungsenergie nachweisen. Diese können den Zn 2p-Linien und den Cu 2p-Linien zugeordnet werden. Ursache hierfür ist die formschlüssige Einbettung der Proben beim Polieren in einen Messingblock. Auf der polierten Oberfläche sammelt sich Abrieb vom Polierblock an.

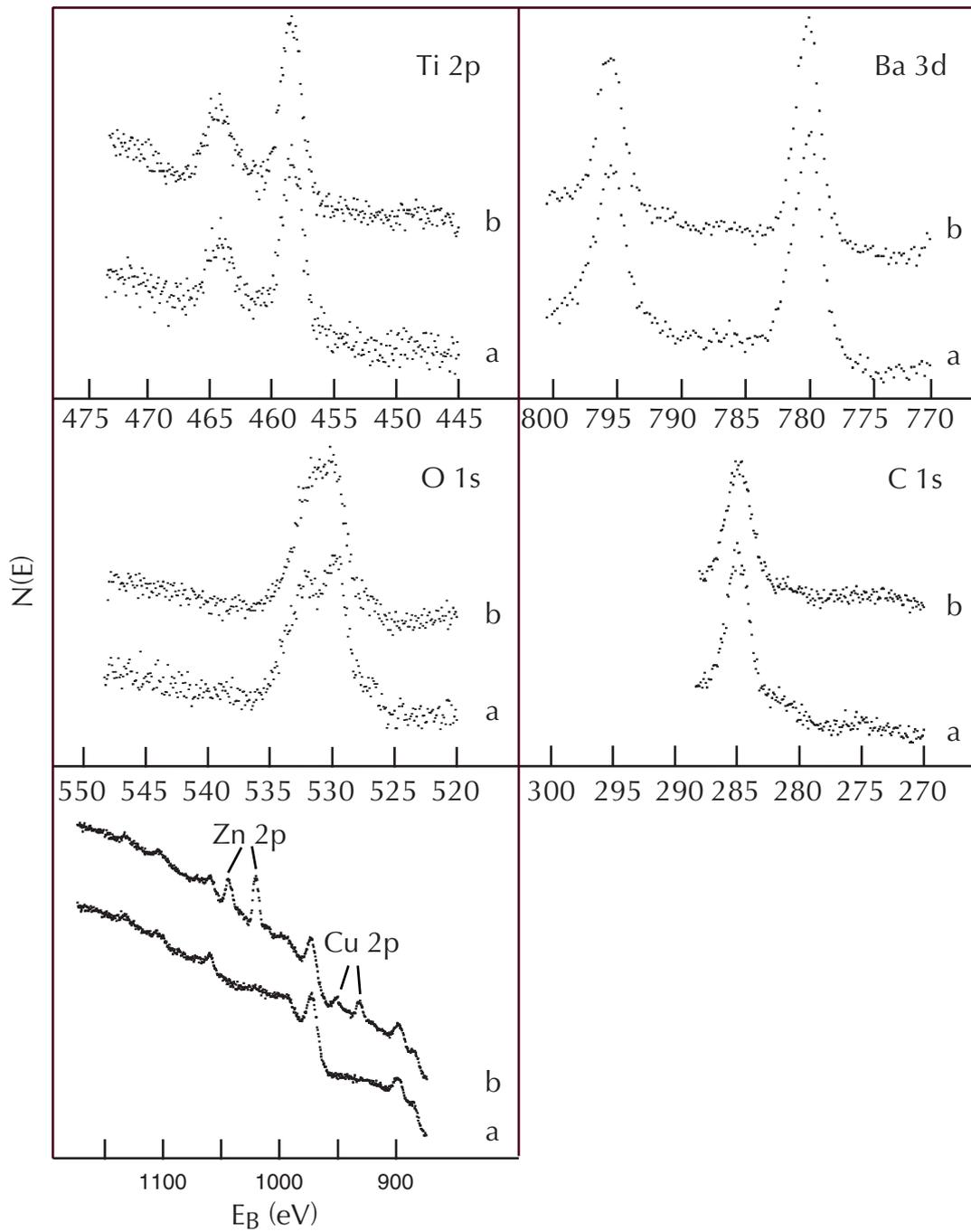


Abb. 4.10: XPS-Spektren nicht präparierter BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken (undotiert, ungewachsen), Al-K<sub>α</sub> (1486,6 eV),  $E_{pass} = 20$  eV

- a) unpoliert
- b) poliert

### Beseitigung von Kontaminationen

Durch Hagendorf [19] wurde der Einfluss eines Temperns in UHV und in  $O_2$  auf die Oberflächen von  $BaTiO_3$ -Einkristallen untersucht. Beim Tempern in Sauerstoff bei  $10^{-6}$  mbar treten demnach unterhalb 900 K kaum Sauerstoff-Leerstellen auf. Tempern bei mehr als 1100 K führt zur Diffusion von Sauerstoff-Leerstellen in das Kristallvolumen und damit zu n-Leitfähigkeit. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde untersucht, ob durch Tempern unterhalb 900 K in Sauerstoff bei  $10^{-6}$  mbar adsorbatfreie Oberflächen präpariert werden können, um die O-Konzentration und damit verbunden die elektrische Leitfähigkeit möglichst wenig zu verändern.

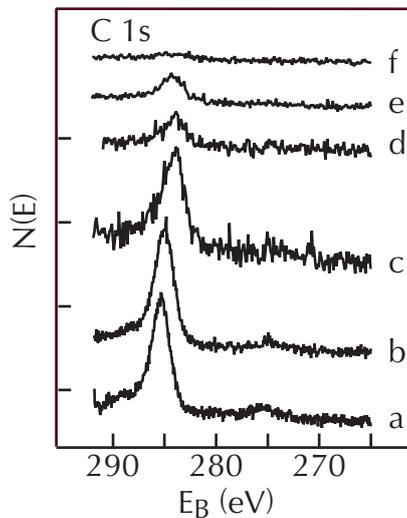


Abb. 4.11: Einfluss des Temperns in UHV und  $O_2$  auf die Kohlenstoffkontaminationen, normaldotierte, gewachsene, unpolierte  $Ba_{0,998}La_{0,002}TiO_3$ -Keramik, XPS-Spektren,  $Al-K_{\alpha}$  (1486,6 eV),  $E_{pass} = 20$  eV

- a) unpräpariert
- b) 30 min Tempern (480 K, UHV)
- c) 35 min Tempern (850 K,  $p(O_2) = 10^{-6}$  mbar)
- d) 15 min Tempern (850 K,  $p(O_2) = 10^{-6}$  mbar)
- e) 10 min Tempern (1020 K,  $p(O_2) = 5 \cdot 10^{-6}$  mbar)
- f) 15 min  $Ar^+$ -Sputtern, 20 min Tempern (970 K, 20 min,  $p(O_2) = 5 \cdot 10^{-4}$  mbar)

Zunächst wurden die Kohlenstoffkontaminationen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoff-Partialdruck an einer normaldotierten, gewachsenen, unpolierten Keramik untersucht. Aufladungen in Form von Verschiebungen der Emissionslinien in Richtung höherer Bindungsenergie treten bei dieser Probe nicht auf. In Abb. 4.11 ist die C 1s-Linie nach den einzelnen Präparationsschritten dargestellt. Durch Tempern im UHV bei 480 K lassen sich die Kohlenstoff-Kontaminationen nicht beseitigen (Abb. 4.11, Graph b). Tempern in  $O_2$  bei 850 K führt zu einer Reduzierung der Intensität der C 1s-Linie auf 20 % des Ausgangswertes. Die Position der C 1s-Linie verschiebt sich dabei um 1,5 eV in Richtung niedrigerer Bindungsenergien. Dies kann

als Indiz dafür gewertet werden, dass die verbleibenden Kontaminationen karbidartig sind. Dafür spricht auch, dass diese Kontaminationen durch weiteres Tempern bei 1020 K nicht beseitigt werden können (Graph e). Durch  $\text{Ar}^+$ -Sputtern und Tempern bei 970 K in  $\text{O}_2$  wird die Intensität der C 1s-Linie unter die Nachweisgrenze beim XPS reduziert.

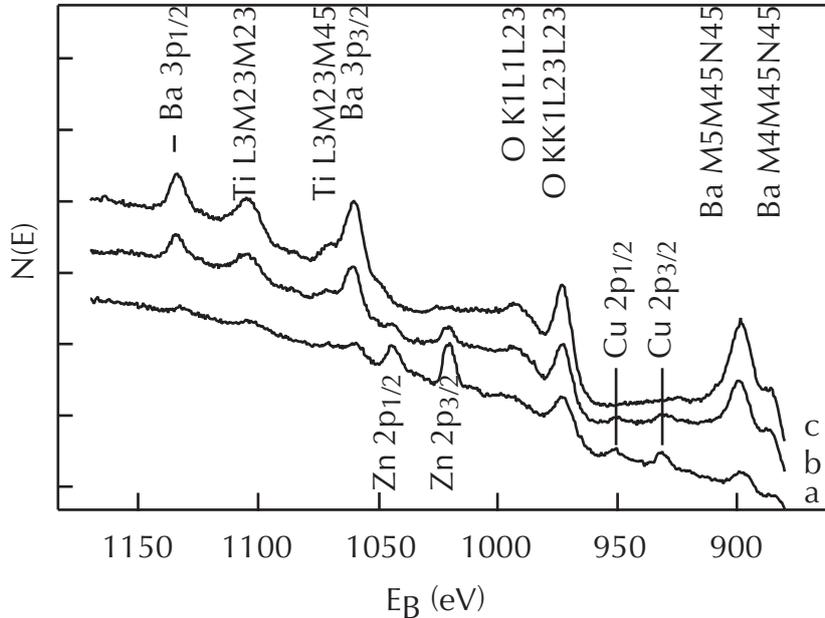


Abb. 4.12: Beseitigung von Messing-Verunreinigungen durch Sputtern/Tempern, undotierte, ungewachsene, polierte  $\text{BaTiO}_3$ -Keramik,  $\text{Al-K}\alpha$  (1486,6 eV),  $E_{pass} = 20$  eV

- a) unpräpariert
- b) nach  $\text{Ar}^+$ -Sputtern (15 min)
- c) nach  $\text{Ar}^+$ -Sputtern (15 min) und Tempern (1450 K, 15 min,  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-4}$  mbar)

In Abb. 4.12a ist das XPS-Spektrum der polierten Probe mit undotierten, ungewachsenen Körnern aus Abb. 4.10b dargestellt. Die Oberfläche ist nicht präpariert. In Graph b ist die Oberfläche nach 15-minütigem  $\text{Ar}^+$ -Sputtern dargestellt. Die Intensität der Zn 2p und Cu 2p-Linien ist im Vergleich zur nicht präparierten Oberfläche deutlich reduziert. Nach nochmaligem Sputtern für 15 Minuten und Tempern bei 1450 K in  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-4}$  mbar für 15 Minuten ist die Intensität der Zn 2p und Cu 2p-Linien unterhalb der Nachweisgrenze. Gleichzeitig ist die Lage der Emissionslinien gegenüber den Referenzwerten nicht mehr in Richtung höherer Bindungsenergie verschoben. Die Leitfähigkeit der Probenoberfläche wird durch diese Präparation also erhöht.

Durch Tempern in  $\text{O}_2$  lassen sich Kohlenstoffkontaminationen nicht vollständig von der Oberfläche beseitigen. Durch die Kombination von  $\text{Ar}^+$ -Sputtern und Tempern bei 970 K in  $\text{O}_2$  lassen sich definierte Oberflächen präparieren, bei denen die Intensität der C 1s-Linie unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Verunreinigungen der polierten Oberflächen durch Messingabrieb vom Probenhalter lassen ebenfalls durch  $\text{Ar}^+$ -

Sputtern und Tempern beseitigen. Verschiebungen der Emissionslinien aufgrund von Aufladungen bleiben bei Tempern in  $O_2$  bei 970 K erhalten. Tempern bei 1450 K in  $O_2$  erzeugt eine ausreichende Leitfähigkeit der Probenoberfläche, um Aufladungen beim XPS zu minimieren.

### Lage der Emissionslinien und Linienbreite

Die in Abb. 4.13 dargestellten Spektren zeigen die Ba 3d-, die Ti 2p- und die O 1s-Linien der polierten Oberfläche der undotierten, ungewachsenen Keramik. Die Aufladung beträgt bei der nicht präparierten Oberfläche 4 eV, nach dem Sputtern 4,2 eV und nach dem Tempern ist im XPS keine Aufladung mehr nachweisbar. Durch das Sputtern und die damit verbundene Beseitigung der Kohlenstoffkontaminationen wird die Leitfähigkeit der Oberfläche geringfügig reduziert. Das Tempern in  $O_2$  bei 1450 K führt zu einer deutlichen Erhöhung der Leitfähigkeit der oberflächennahen Schichten.

Nach dem Sputtern sind die Ba 3d-Linien um 1,5 eV in Richtung höherer Bindungsenergien verschoben. Ursache hierfür ist nach [19] die O-Unterkoordination des Ba durch sputterinduzierte O-Leerstellen. Die Linienbreite beträgt nach dem Sputtern für die Ba 3d<sub>5/2</sub>-Linie 2,8 eV, für die O 1s-Linie 2,6 eV und für die Ti 2p<sub>3/2</sub>-Linie 2,2 eV. Nach dem Tempern in  $O_2$  verringert sich die Linienbreite der Ba 3d<sub>5/2</sub>-Linie auf 2,6 eV, der O 1s-Linie auf 1,9 eV und der Ti 2p<sub>3/2</sub>-Linie auf 1,7 eV.

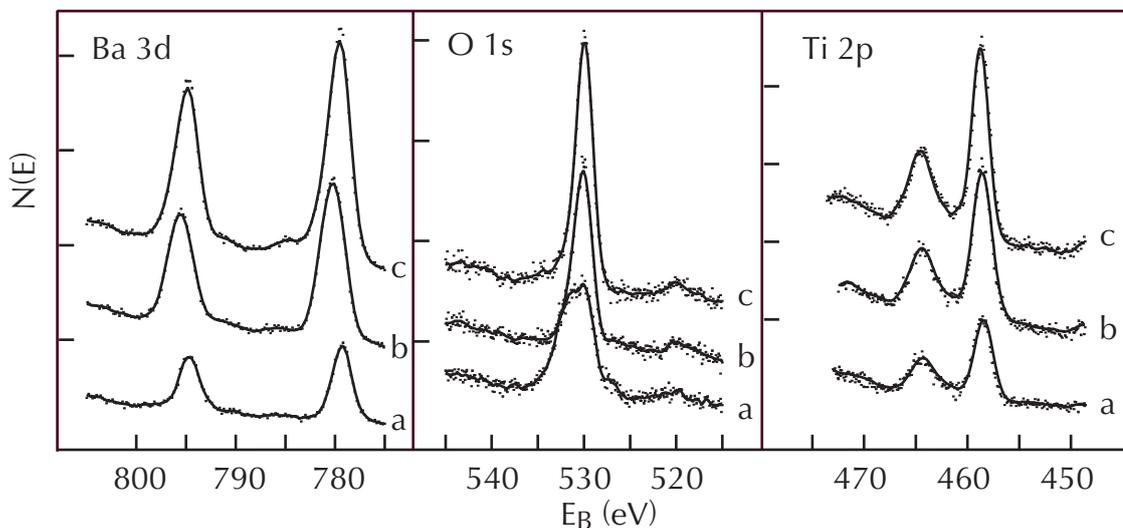


Abb. 4.13: XPS-Spektren der undotierten, ungewachsenen, polierten BaTiO<sub>3</sub>-Keramik nach verschiedenen Präparationen, Al-K<sub>α</sub> (1486,6 eV),  $E_{pass} = 20$  eV

a) unpräpariert

b) nach Ar<sup>+</sup>-Sputtern (15 min)

c) nach Ar<sup>+</sup>-Sputtern (15 min) und Tempern (1450 K, 15 min,  $p(O_2) = 5 \cdot 10^{-4}$  mbar)

Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hagendorf [19] an der rekonstruierten BaTiO<sub>3</sub>(001)-Oberfläche. Die Breite der Ba 3d<sub>5/2</sub>-Linie beträgt

in diesem Fall 2,5 eV und die der Ti 2p<sub>3/2</sub>-Linie 1,9 eV. Die Verbreiterung der Ba 3d-Linien im Vergleich zur nicht rekonstruierten Oberflächen ist nach [19] durch Defekte aufgrund von Sauerstoffleerstellen oder durch O-Unterkoordination bedingt. Bei den Ti 2p-Linien werden die niederenergetischen Schultern bei Rekonstruktionen des BaTiO<sub>3</sub>-Einkristalls durch die O-Unterkoordination hervorgerufen.

Bei der polykristallinen Probe lassen sich die niederenergetischen Ti 2p-Schultern und die Asymmetrie der Ba 3d-Linien nach dem Sputtern nicht nachweisen. Dieser Unterschied zur rekonstruierten Einkristall-Oberfläche kann durch zwei Effekte bedingt sein. Zum einen führt das Polieren zu unterschiedlichen Schnittebenen durch die Kristallstruktur und damit zu unterschiedlicher Koordination der Elemente in der Oberfläche. Dadurch können zusätzliche chemische Verschiebungen im Vergleich zum Einkristall auftreten. Zum anderen sind Leitfähigkeitsunterschiede einzelner Körner in Abhängigkeit von der O-Leerstellenkonzentration und der Korngröße zu erwarten. Diese können zu unterschiedlich starker Aufladung der Körner und damit unterschiedlicher Lage der Emissionslinien im Spektrum führen. Die Verringerung der Linienbreite nach dem Tempern in O<sub>2</sub> kann als Indiz für Unterschiede in der Koordination der Elemente an der Oberfläche gewertet werden, da durch das Tempern Umstrukturierungen der Oberfläche und damit Änderungen der Koordination der Oberflächenatome erfolgen.

Die Ergebnisse zeigen, dass sputterinduzierte Defekte an den Oberflächen polykristalliner Proben nicht so deutlich nachweisbar sind wie bei einkristallinen Proben. Diese Defekte äußern sich vor allem in einer deutlichen Verbreiterung der Ti 2p-Linien und O 1s-Linie und der Verschiebung der Ba 3d-Linien in Richtung höherer Bindungsenergien. Durch Tempern werden die Defekte zumindest teilweise ausgeheilt, was sich in einer Verringerung der Linienbreite insbesondere bei den Ti 2p-Linien zeigt. Die Linienbreite wird durch Rekonstruktionen beim Tempern und die damit verbundene Koordination der Atome in der Oberfläche und unterschiedliche Leitfähigkeit der Körner an der Oberfläche limitiert.

Die von Hagendorf [19] entwickelte Präparation von Einkristallen mit Ar<sup>+</sup>-Sputtern und Tempern in O<sub>2</sub> ist auf polykristalline Proben übertragbar. Insbesondere sind beim Sputtern keine Abschattungseffekte durch die starke Strukturierung der unpolierten Oberflächen und damit verbundene, nicht zu beseitigende Kontaminationen nachweisbar. Bei den unpolierten Oberflächen ist Ar<sup>+</sup>-Sputtern zur vollständigen Beseitigung von C-Kontaminationen notwendig. Messingabrieb auf den polierten Oberflächen läßt sich ebenfalls durch Sputtern beseitigen. Durch Tempern bei 970 K in O<sub>2</sub> wird die im XPS messbare Aufladung der Oberflächen nur minimal verändert, während durch Tempern bei 1450 K die Leitfähigkeit soweit erhöht wird, dass Aufladungen im XPS nicht mehr auftreten.

### 4.2.2 Lokale Leitfähigkeitsunterschiede

Entsprechend der in Kap. 2.1.1 beschriebenen Modellvorstellungen ist davon auszugehen, dass zwischen Kornvolumen und Korngrenze der normaldotierten, gewachsenen  $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$ -Keramiken Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeit vorhanden sind. In diesem Kapitel soll die Eignung der Rasterkraftmikroskopie mit Strommessung (C-AFM) zum Nachweis solcher lokalen Leitfähigkeitsunterschiede beschrieben werden.

Beim C-AFM trägt eine Vielzahl von Faktoren zu den Kontrasten im Strombild bei. In den folgenden Abschnitten werden einige Beispiele vorgestellt, die diese Kontrastmechanismen verdeutlichen. Von besonderer Bedeutung sind hierbei topografische Effekte und Änderungen der Kontaktfläche zwischen Probe und Spitze. Zunächst werden die Einflüsse der Lateralkraft, von Segregationen und Terrassen sowie Leitfähigkeitsunterschiede zwischen einzelnen Körnern und Korngrenzen an entsprechenden Beispielen diskutiert. Diese Messungen erfolgten mit den in Abschnitt 4.1.1 charakterisierten Si-AFM-Spitzen. Danach folgen Messungen mit leitenden AFM-Spitzen, mit denen Kontrastvariationen, kapazitive Eigenschaften der Keramiken und ferroelektrische Domänen nachgewiesen wurden. Hierbei wird auf Besonderheiten bei der Abbildung mit leitenden AFM-Spitzen eingegangen und ein Vergleich zu den Abbildungen mit Si-AFM-Spitzen gezogen.

### Messungen mit Si-Spitzen

Untersuchungen zur lokalen Leitfähigkeit mit Si-Spitzen erfolgten an undotierten  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken mit gewachsenen und ungewachsenen Körnern entsprechend dem angewendeten Sinterregime. Dabei sollen zunächst die Abbildungsbedingungen in Abhängigkeit von der Korngröße und der Rauigkeit der Oberfläche untersucht werden. Die Eignung für die Messung von Strombildern auf hoch- und niederohmigen Proben wird diskutiert. Die Ergebnisse hierzu werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

### Zusammenhang von Lateralkraft und Strom

In Abb. 4.14 ist ein Kornausschnitt einer polierten, undotierten Probe mit gewachsenen Körnern dargestellt (SEM-Bilder s. Abb. 3.1). Die Präparation erfolgte durch 15-minütiges  $\text{Ar}^+$ -Sputtern und 30-minütiges Tempern in  $p(\text{O}_2) = 10^{-4}$  mbar bei 1500 K. Die Stöchiometrie wurde anhand der Ba 3d, Ti 2p und O 1s-Linien zu  $\text{Ba}_{0,8}\text{Ti}_{0,86}\text{O}_3$  bestimmt. Die chemische Zusammensetzung deutet auf einen erhöhten Sauerstoffgehalt der Oberfläche hin. Adsorbierter Sauerstoff oder adsorbiertes Wasser sind aufgrund der Präparationsbedingungen (niedriger Hintergrunddruck, erhöhter Sauerstoffpartialdruck nur bei erhöhter Probertemperatur) jedoch nicht zu erwarten. Zudem wurden bei der O 1s-Linie keine entsprechenden Schultern nachgewiesen. Die Abweichung des

Ba/Ti-Verhältnisses von unter 8 % im Vergleich zum Nominalwert liegt im Rahmen der experimentellen Genauigkeit.

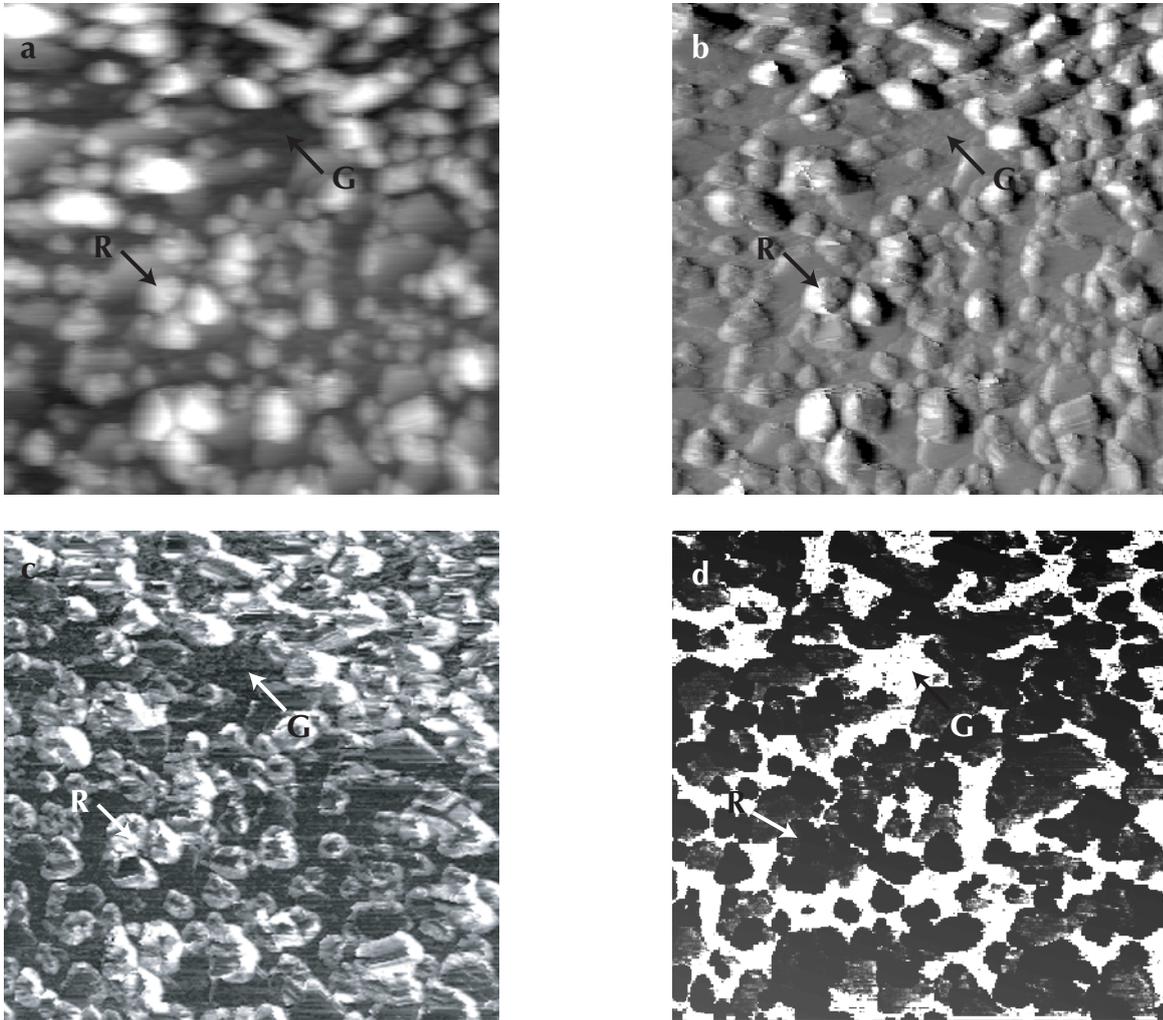


Abb. 4.14: Polierte, undotierte, gewachsene  $\text{BaTiO}_3$ -Keramik, AFM-Kontaktmodus, Si-Spitze,  $3\ \mu\text{m} \cdot 3\ \mu\text{m}$ ,  $F_n = 2\ \text{nN}$

- a) Topografiebild,  $\Delta z = 50\ \text{nm}$
- b)  $F_n$ -Bild,  $F_n = (0 \dots 4,5)\ \text{nN}$
- c)  $F_l$ -Bild,  $F_l = (0 \dots 50)\ \text{nN}$
- d) Strombild,  $I = (0 \dots 17)\ \text{nA}$ ,  $U = 2\ \text{V}$

Im Topografie-Bild in Abb. 4.14a lassen sich runde Strukturen R mit Durchmessern von 100 nm bis 350 nm auf den glatteren Bereichen G eines Kornes nachweisen. Auf den runden Strukturen R werden Ströme von weniger als 20 nA gemessen (70 % aller Messpunkte), in den hell dargestellten Zwischenbereichen beträgt der Strom (149...150) nA (15 % aller Messpunkte). Beim Vergleich des Strombilds mit dem Normal- und dem Lateralkraftbild wird deutlich, dass die hellen Gebiete im Strombild (hoher Strom) meist glatten Gebieten G im Lateralkraftbild entsprechen. In diesen Gebieten ist die Lateralkraft mit (-2...2) nN relativ gering. Die Spitze befin-

det sich aber auch in den im Lateralkraftbild glatten Bereichen in Kontakt zur Probe, da in diesen Gebieten keine Regelabweichung in  $F_n$  auftritt. Anderenfalls wäre ein Nachregeln des Scanners zu beobachten, bis die Spitze wieder in Kontakt zur Probe gelangt. Bei den dunkel dargestellten Gebieten minimalen Stroms ist die Lateralkraft vergleichsweise hoch, in der Topografie handelt es sich um die runden Strukturen R.

Für den Kontrastunterschied im Strombild sollen zum einen Effekte der AFM-Spitze und zum anderen solche der Probe diskutiert werden.

In Gebieten geringer Lateralkraft kann durch die mechanische Härte der Probe der natürliche  $\text{SiO}_2$ -Film von der Oberfläche der Si-AFM-Spitze beseitigt sein. Außerdem müssen elektrische Durchbrüche durch das natürliche  $\text{SiO}_2$  in Betracht gezogen werden, wie sie von Porti *et al.* in [66, 67] für ultradünne  $\text{SiO}_2$ -Filme mit C-AFM nachgewiesen wurden. Dadurch ist die Leitfähigkeit bei einem Kontakt der vorderen Atome der Spitze mit der Probe relativ groß. Bei einer Verkipfung des Cantilevers vergrößert sich die Lateralkraft. Die Kontaktfläche der Spitze vergrößert sich bei der Verkipfung und besteht aus  $\text{SiO}_2$ . Dadurch ist der Kontaktwiderstand höher. Gegen diese Annahme spricht, dass auf den runden Strukturen auch bei kleiner Lateralkraft keine Ströme gemessen werden (im Strombild dunkel).

Möglich ist auch ein Unterschied in der lokalen Leitfähigkeit der Probe mit geringer Leitfähigkeit der runden Strukturen R und höherer Leitfähigkeit der glatten Bereich G. Der mittlere Durchmesser der runden Strukturen scheint kornspezifisch zu sein, da sich bei anderen Abbildungen der gleichen Probe ähnliche Strukturen nachweisen lassen, die aber um den Faktor 5 kleiner sind. Für diese besteht der gleiche Zusammenhang zwischen Strom und Lateralkraft.

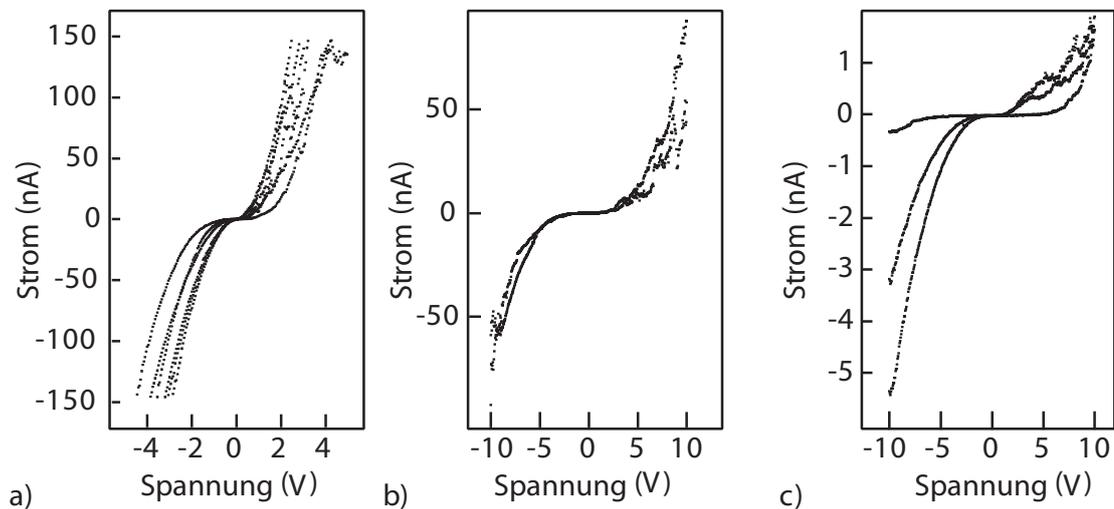


Abb. 4.15: Strom-Spannung-Kennlinie einer polierten, undotierten, gewachsenen  $\text{BaTiO}_3$ -Keramik/Si-Spitze, AFM, s. Abb. 4.14

In Abb. 4.15 sind Strom-Spannungs-Kennlinien aus zwei verschiedenen Bereichen dargestellt. Die Kennlinien in Graph a wurden an einer Stelle gemessen, in der zunächst

ein Strom detektiert wurde (im Strombild hell). Die Kennlinien in Graph b und c wurden in einem Bereich aufgenommen, der im Strombild dunkel erscheint. Die Spannung wurde in allen Messungen von  $-10\text{ V}$  zu  $+10\text{ V}$  variiert. Entsprechend den Ergebnissen aus den Rasterabbildungen sind in den dort hell dargestellten Bereichen die gemessenen Ströme bei  $2\text{ V}$  größer als  $10\text{ nA}$ . In den dunkel abgebildeten Bereichen fließen Ströme von maximal  $0,5\text{ nA}$ . Dabei treten bei im Rahmen der Messgenauigkeit gleichen Punkten für die Aufnahme der Kennlinien aber verschiedene Leitfähigkeiten auf (Graph b und c), die sich um eine Zehnerpotenz unterscheiden. Die Form der Kennlinien ist in allen drei Graphen vergleichbar und ähnelt den in 4.1.1 gemessenen Kennlinien für den Kontakt einer Si-Spitze mit Ni(111). Bei den in Graph a dargestellten Kennlinien fließt ein Strom von weniger als  $\pm 0,1\text{ nA}$  nur in einem Bereich von  $\Delta U = 0,2\text{ V}$ . In Graph b beträgt die entsprechende Breite  $2,4\text{ V}$  und in Graph c ist das in einem Spannungsbereich von  $4\text{ V}$  der Fall.

Bei der Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien wird die AFM-Spitze an einem ausgewählten Punkt der Probenoberfläche mit einer vorgegebenen Normalkraft stabilisiert. Die Lateralkraft sollte keinen Einfluss auf die Strom-Spannungs-Kennlinien haben, da diese vor allem die Reibung bei der Bewegung der Spitze über die Probenoberfläche widerspiegelt. Damit sind die Unterschiede in den Strom-Spannungs-Kennlinien ein Beleg für lokale Unterschiede der Leitfähigkeit der Probe.

Die Abbildungen zeigen die Möglichkeit, mit C-AFM reproduzierbare Unterschiede im Strombild bei Verwendung von Si-Spitzen darzustellen. Unterschiede im Strombild können auf lokale Leitfähigkeitsunterschiede der Probe zurückgeführt werden, wobei ein Zusammenhang zwischen Lateralkraft- und Strombild besteht. Ein direkter Vergleich der Leitfähigkeit einzelner Körner oder von Korngrenzen ist aufgrund des Korndurchmessers von durchschnittlich  $100\text{ }\mu\text{m}$  bei gewachsenen Körnern nicht möglich.

## Segregationen und Terrassen

Im Folgenden werden Unterschiede im Strombild beschrieben, welche direkt auf lokale Leitfähigkeitsunterschiede zurückgeführt werden. Hierzu erfolgte zunächst die Untersuchung einer undotierten, unpolierten  $\text{BaTiO}_3$ -Keramik mit ungewachsenen Körnern von ca.  $1\text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser (SEM-Bilder s. Abb. 3.2a und b). Bei dem maximalen Scanbereich von  $4\text{ }\mu\text{m} \cdot 4\text{ }\mu\text{m}$  ist also sichergestellt, dass mehrere Körner und damit Korngrenzen bei der Abbildung wiedergegeben werden. Limitierend ist in diesem Fall wegen der Probenrauigkeit der Scannerhub von  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

Die Probe wurde  $90\text{ min}$  bei  $800\text{ K}$  bei einem Sauerstoff-Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$  getempert. Die Intensität der C 1s-Linie beträgt  $5\%$  der Intensität der nicht präparierten Oberfläche. Die Probe weist im XPS nach dem Tempern keine Aufladungserscheinungen mehr auf.

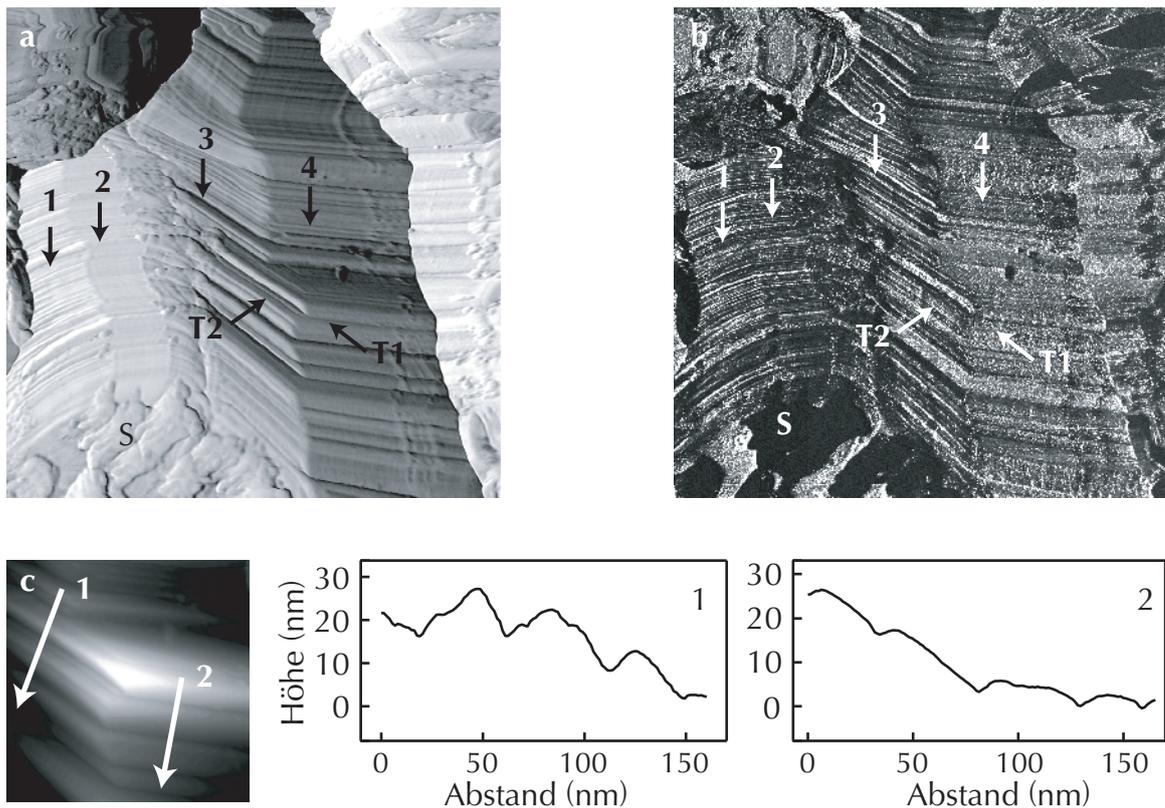


Abb. 4.16: Unpolierte, undotierte, ungewachsene BaTiO<sub>3</sub>-Keramik, AFM-Kontaktmodus, Si-Spitze, 1  $\mu\text{m}$  · 1  $\mu\text{m}$ ,  $F_n = 2 \text{ nN}$ ,  $\Delta z = 800 \text{ nm}$   
 a)  $F_l$ -Bild,  $F_l = (-3 \dots 3) \text{ nN}$   
 b) Strombild,  $I = (0 \dots 0,5) \text{ nA}$ ,  $U = 10 \text{ V}$   
 c) Topografiebild, Ausschnitt aus Abb. 4.16a, Profilinien

Abb. 4.16 zeigt ein Korn mit Korngrenzen zu zwei weiteren Körnern. Durch den Höhenunterschied von 800 nm sind die Kontraste im Topografiebild sehr gering. Die Lateralkraft zeigt geringere Änderungen als die Normalkraft und wird deshalb zur Diskussion verwendet. In Abb. 4.16a sind die Korngrenzen deutlich zu erkennen. Auf dem Korn befinden sich terrassenartige Strukturen. Das Korn weist vier stark gestufte Grundflächen 1-4 mit Terrassen T unterschiedlicher Breite auf. Für den mit den Terrassen T1 und T2 gekennzeichneten Bereich ist in Bild c die Topografie dargestellt. Die Pfeile markieren den Verlauf der Profilinien. Aus Profilinie 1 ist deutlich erkennbar, dass die Strukturen in der linken Bildhälfte des Lateralkraft-Bildes keine klare Unterscheidung von Terrassen und Stufen ermöglichen. Bei der Profilinie 2 beträgt die Breite der Terrassen (40...50) nm und die Stufenhöhe 10 nm.

Im Strombild (Abb. 4.16b) lassen sich zwei Bereiche unterscheiden. Die terrassierten Bereiche zeigen im Strombild helle und dunkle Streifen, die hohen und niedrigen Strömen entsprechen. Die Strukturen im Strombild korrelieren mit denen im Lateralkraftbild. An der Kante zwischen den Flächen 3 und 4 lassen sich verschiedene Zuordnungen zwischen Lateralkraft und Strom finden. Beim Übergang von Fläche 4

zu Fläche 3 ändern sich bei den meisten Terrassen sowohl die Lateralkraft als auch der Strom. Es treten aber auch Terrassen auf, die bei geänderter Lateralkraft gleiche Ströme auf beiden Seiten der Kante zeigen. Solche Terrassen lassen sich beispielsweise an den auf Fläche 3 gekrümmt verlaufenden Terrassen am oberen Bildrand finden. Es ist davon auszugehen, dass der Kontrast im Strombild vor allem durch eine Änderung der Kontaktfläche bedingt ist, welche auch zu Änderungen der Lateralkraft führt.

Die im Lateralkraftbild unregelmäßig erscheinenden runden Bereiche S zeigen minimale Ströme. Hierbei handelt es sich um Segregationen mit sehr hohem elektrischen Widerstand. Aufgrund der Herstellungsbedingungen ist von  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  auszugehen, das als titanreiche Phase beim Flüssigphasensintern gebildet werden kann.

An den Korngrenzen ist topografisch bedingt ein höherer Strom zu erwarten. Da die Korngrenzen tiefer liegen als die angrenzenden Körner, kann die AFM-Spitze seitlich in Kontakt zu Körnern gelangen. Durch die Vergrößerung der Kontaktfläche sollte dann ein größerer Strom gemessen werden. An den Korngrenzen der unpolierten, undotierten, gewachsenen Keramik ist jedoch kein einheitlicher Kontrast zu erkennen.

Die Ergebnisse zeigen, dass Segregationen auf den Oberflächen unpolierter Körner im Strombild als Bereiche geringer Leitfähigkeit dargestellt werden. Topografische Strukturen sind die Ursache von Kontrasten auf einzelnen Körnern, eine genaue Zuordnung einzelner Flächen zu hoch- oder niederohmigen Bereichen ist nicht möglich. Die Kontraste im Strombild sind wenig differenziert, die maximal gemessenen Ströme sind bei der undotierten Probe mit ungewachsenen Körnern deutlich geringer als bei der undotierten Probe mit gewachsenen Körnern. Der Einfluss des Temperns auf die mittleren gemessenen Ströme bei C-AFM bedarf der gezielten Untersuchung bei veränderten Temperaturen und  $\text{O}_2$ -Partialdrücken.

### Leitfähigkeitsunterschiede einzelner Körner

Um den Einfluss topografisch bedingter Kontraste im Strombild zu reduzieren, wird im nächsten Schritt eine ebenfalls undotierte und ungewachsene, aber polierte Probe untersucht. Diese wurde durch 15-minütiges  $\text{Ar}^+$ -Sputtern und Tempern bei 1450 K in  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-4}$  mbar präpariert. Die zugehörigen SEM-Bilder zeigt Abb. 3.2c und d.

In Abb. 4.17 sind Topografie- und Strombild einer polierten, undotierten und ungewachsenen  $\text{BaTiO}_3$ -Keramik mit einem relativ großen Abbildungsbereich dargestellt. Die Körner zeigen unterschiedliche Texturierung. Bei hohen Temperaturen finden auf den durch das Polieren erzeugten, energetisch ungünstigen Oberflächen Umordnungsprozesse statt, in deren Ergebnis sich eine Oberflächentexturierung ausbilden kann. In Abhängigkeit von der Ausgangsoberfläche bilden sich dabei gebirgs- oder wellenartige Strukturen. Die Probe weist einen Gesamthöhenunterschied von 250 nm auf, wobei jedoch 95% der Messwerte in einem Höhenbereich von 70 nm liegen. Lediglich das

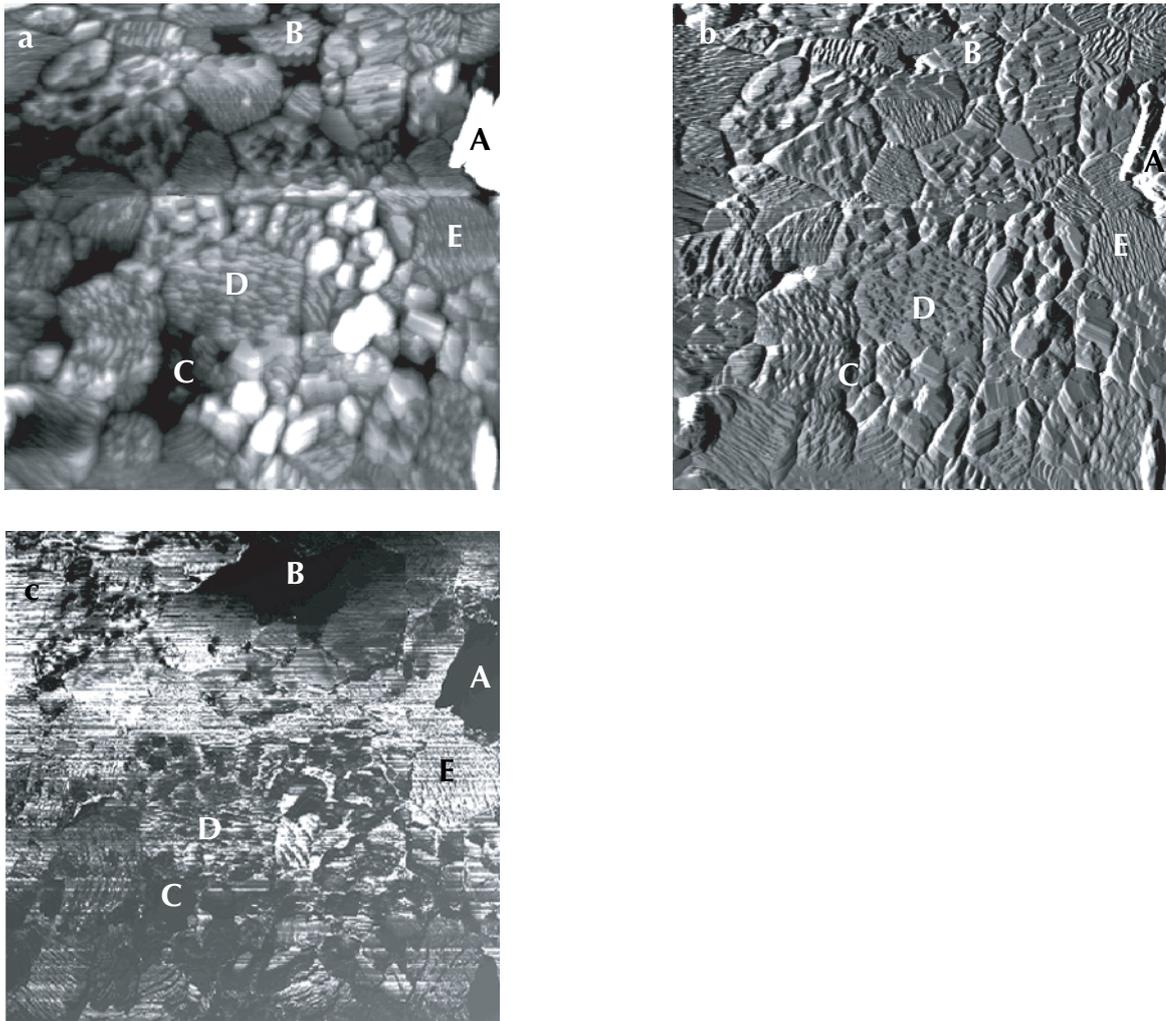


Abb. 4.17: Polierte, undotierte, ungewachsene BaTiO<sub>3</sub>-Keramik, AFM-Kontaktmodus, Si-Spitze, 4,2 μm · 4,2 μm, F<sub>n</sub> = 2 nN  
 a) Topografiebild, Δz = 70 nm  
 b) F<sub>n</sub>-Bild, F<sub>n</sub> = (1,4...2,6) nN  
 c) Strombild, U = 5 V, I = (0...4) nA

hell dargestellte Korn A am rechten Bildrand ist deutlich höher. Im Normalkraftbild werden auf diesem Korn und in den als Löchern abgebildeten Bereichen B Strukturen aufgelöst. Die AFM-Spitze befindet sich also während der gesamten Abbildung in Kontakt zur Probe. Um die geringeren Höhenunterschiede auf den einzelnen Körnern darstellen zu können, werden die für die Abbildung zur Verfügung stehenden Graustufen auf den Höhenbereich von 70 nm umgesetzt. In Folge dessen erscheinen die sehr hohen und sehr tiefen Probenbereiche im Topografiebild vollständig Weiß bzw. Schwarz.

Im Strombild können Bereiche mit deutlich verschiedenem Stromfluss unterschieden werden. Auf den mit A, B und C gekennzeichneten Körnern beträgt der Strom weniger als 0,6 nA, 0,15 nA und 0,3 nA. Sowohl auf dem besonders hohen Korn A als

auch auf den tiefer liegenden Körnern B und C werden trotz Kontakt der Spitze nur sehr geringe Ströme gemessen. Auf den Körnern D und E ist im Strombild die Texturierung der Kornoberflächen deutlich zu erkennen. Die Abbildung gleicht der auf den stark gestuften Flächen des unpolierten Korns aus Abb. 4.16.

Diese Ergebnisse zeigen, dass nach Tempern bei 1450 K zwei deutlich verschiedene Arten von Texturierung auftreten. Außerdem lassen sich Unterschiede in der Leitfähigkeit einzelner Körner nachweisen, obwohl die makroskopische Leitfähigkeit der Probe durch das Tempern soweit erhöht wurde, dass im XPS keine Aufladungen nachweisbar sind.

### Texturierung und Korngrenze

Bei Proben mit gewachsenen Körnern (La-Konzentration  $\leq 0,2$  mol%, Sintertemperatur 1400 K) ist die Abbildung von Korngrenzen sehr schwierig, da mit dem maximalen Abbildungsbereich nur 5-10 % eines Korns erfasst werden. Abb. 4.18 zeigt das Lateralkraft- und das Strombild eines Kornausschnitts einer polierten, normaldotierten und gewachsenen  $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$ -Keramik (SEM s. Abb. 3.3e) mit einer Korngrenze G in der unteren rechten Ecke. Die Präparation erfolgte durch  $\text{Ar}^+$ -Sputtern und Tempern bei 1400 K in  $\text{O}_2$ .

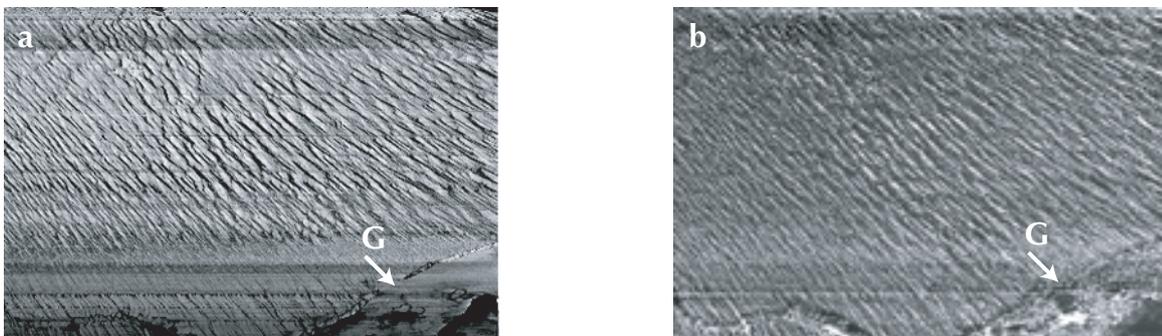


Abb. 4.18: Wellenförmige Texturierung und Korngrenze, normaldotierte, gewachsene, polierte  $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$ -Keramik,  $2,8 \mu\text{m} \cdot 4,2 \mu\text{m}$ ,  $F_n = 1 \text{ nN}$

a)  $F_l$ -Bild,  $F_l = (-2 \dots 4) \text{ nN}$

b) Strombild,  $I = (0 \dots 30) \text{ nA}$ ,  $U = 0,001 \text{ V}$

Die im Lateralkraftbild deutlich erkennbare Texturierung ist vergleichbar mit der auf den Körnern B und E aus Abb. 4.17. Das Lateralkraftbild zeigt einen Kontrast, der im Wesentlichen durch zwei Maxima bei 0,8 nN und 2,3 nN bestimmt wird. Eine Zuordnung dieser beiden Maxima zu topografischen Strukturen in der Abbildung ist nicht eindeutig möglich. Anstiege in Scanrichtung sollten immer zu einer Verkipfung der Spitze entgegen der Scanrichtung (höhere Lateralkraft), abfallende Flanken zu einer Verkipfung in Scanrichtung und damit kleinerer Lateralkraft führen. Die Kontraste im Strombild ähneln denen im Lateralkraftbild, die laterale Auflösung ist aber deut-

lich geringer als im Topografiebild. Bei dieser Probe ist schon bei 1 mV ein Kontrast im Strombild mit (0...30) nA mit einem Maximum bei 5 nA messbar, während bei der undotierten Probe bei 10 V maximal 0,5 nA (unpoliert) bzw. bei 5 V maximal 5 nA (poliert) gemessen werden.

Die C-AFM-Messungen an BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken mit Si-AFM-Spitzen zeigen die Möglichkeit, Unterschiede im Strombild mit einer Auflösung von 30 nm darzustellen. Dabei lassen sich insbesondere Unterschiede zwischen einzelnen Körnern direkt nachweisen, wenn deren Durchmesser kleiner als der laterale Abbildungsbereich des Scanners ist. Diese Bedingung ist bei Proben mit ungewachsenen Körnern gegeben. Die Abbildung unpolierter Proben wird dadurch erschwert, dass die Höhenunterschiede in Abhängigkeit von der Korngröße bis zu 20 μm betragen. Diese Höhenunterschiede lassen sich aus SEM-Abbildungen abschätzen (Abb.3.3). Mit einem Scannerhub von 1 μm sind bei unpolierten, gewachsenen Körnern Abbildungen im Bereich bis zu 1,5 μm · 1,5 μm möglich. Der Kontrast im Strombild ist relativ gering. Die Abbildungseigenschaften sind stark abhängig vom Zustand der Spitze, welcher experimentell nicht kontrollierbar ist. Die Unterschiede in der Kontaktfläche zwischen Probe und Spitze tragen auch bei Strukturen mit geringen Höhenunterschieden zum Kontrast im Strombild bei. Dadurch erscheinen in den Strombildern eher Schwarz-Weiß-Kontraste als kontinuierliche Graustufenabbildungen. Als Ursache für die geringen Kontrastunterschiede kommt das natürliche SiO<sub>2</sub> auf der Oberfläche der Si-AFM-Spitzen in Frage. Dieses wirkt als Tunnelbarriere zwischen halbleitender Spitze und Keramik, wobei jedoch Spannungsdurchbrüche auftreten können. Um geringe Leitfähigkeitsunterschiede nicht nur zwischen einzelnen Körnern sondern auch zwischen Strukturen auf den Körnern abbilden zu können, werden Spitzen mit stabileren Abbildungseigenschaften und geringerem Widerstand benötigt.

## Messungen mit leitenden AFM-Spitzen

Zur Untersuchung der lokalen Leitfähigkeit wurden deshalb im nächsten Schritt die in Kap. 3.2.3 beschriebenen Spitzen mit leitender Diamantbeschichtung genutzt. Dabei sind insbesondere Unterschiede im Vergleich zu den Messungen mit Si-Spitzen von Bedeutung. Der Einfluss dielektrischer Eigenschaften der Keramik auf die Strom-Spannung-Kennlinien wird beschrieben. Es folgen Untersuchungen zu Unterschieden im Strombild bei starker Terrassierung der Kornoberflächen und die Abbildung ferroelektrischer Domänen im Strombild.

## Kontrastvariation und kapazitive Einflüsse auf I-U-Kennlinien

In Abb. 4.19 ist eine unpolierte, überdotierte, gewachsene Ba<sub>0,995</sub>La<sub>0,005</sub>TiO<sub>3</sub>-Keramik (0,5 mol% La) dargestellt. Die zugehörigen SEM-Bilder befinden sich in Abb. 3.4. Aufgrund der Dotierungsanomalie erfolgt auch bei einer Sintertemperatur von 1400 K

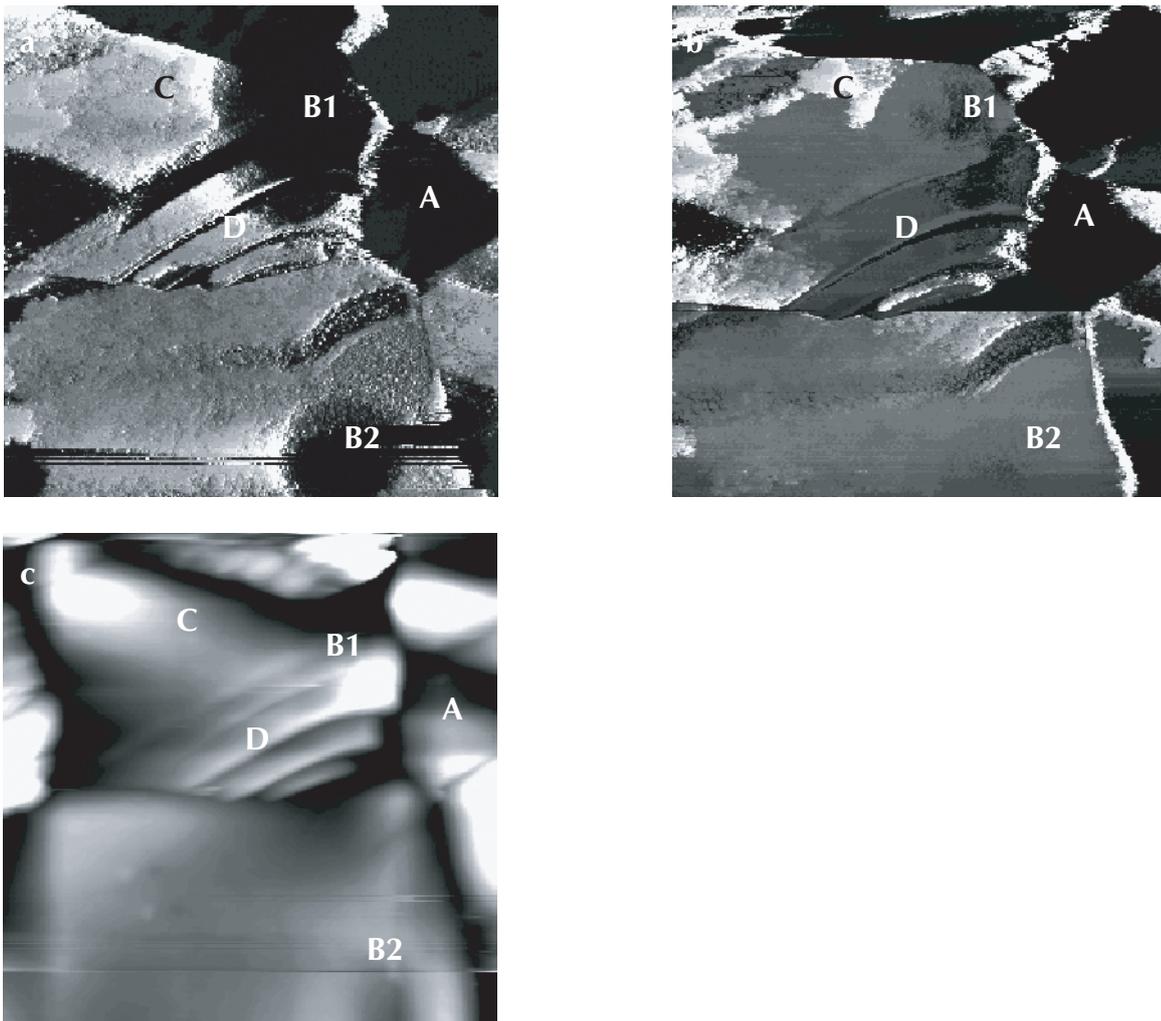


Abb. 4.19: Unpolierte, überdotierte, gewachsene  $\text{Ba}_{0,995}\text{La}_{0,005}\text{TiO}_3$ -Keramik, AFM-Kontaktmodus,  $750 \text{ nm} \cdot 750 \text{ nm}$ ,  $F_n = 3 \text{ nN}$ ,  $\Delta z = 75 \text{ nm}$   
 a) Strombild,  $I = (0 \dots 0,15) \text{ nA}$ ,  $U = 10 \text{ V}$   
 b) Strombild,  $I = (0 \dots -0,15) \text{ nA}$ ,  $U = -10 \text{ V}$   
 c)  $F_l$ -Bild,  $F_l = (-1 \dots 1,7) \text{ nN}$

kein anomales Kornwachstum, der mittlere Korndurchmesser beträgt  $1 \mu\text{m}$ . Die Probe hat eine geringe elektrische Leitfähigkeit. Die Präparation der Oberfläche erfolgte durch Tempern bei  $950 \text{ K}$  in  $p(\text{O}_2) = 10^{-5} \text{ mbar}$ . Die Intensität der C 1s-Linie beträgt nach dem Tempern ca. 15 % der O 1s-Intensität. Die Verschiebung der Emissionslinien im XPS durch Aufladung bleibt durch diese Präparation erhalten und beträgt  $5 \text{ eV}$ .

Im Topografiebild (Abb. 4.19c) sind mehrere Körner mit geringer Stufung zu erkennen. Die Kornoberflächen sind stark verrundet. Die Abb. 4.19a und b zeigen Strombilder bei  $+10 \text{ V}$  bzw.  $-10 \text{ V}$ . Die Farbskala ist in Bild b invertiert, um die Beträge der Ströme qualitativ vergleichen zu können.  $0 \text{ nA}$  entsprechen also schwarzen Bereichen und betragsmäßig große Ströme werden weiß dargestellt (s. auch Kap. 3.2.3).

Die Kontraste in den beiden Bildern stimmen nur teilweise überein. So ist der

auf Korn A gemessene Strom in beiden Strombildern minimal. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen zu Leitfähigkeitsunterschieden zwischen verschiedenen Körnern der undotierten, ungewachsenen, polierten Probe (Abb. 4.17). Auf den Bereichen B1 und B2 wird bei positiver Spannung im Vergleich zur Umgebung ein deutlich geringerer Strom gemessen als bei negativer Spannung. Der Bereich C zeigt bei positiven und negativen Spannungen vergleichbare Ströme. Die mit D bezeichneten Terrassen zeigen bei positiver Spannung Kontraste, die mit dem Topografiebild korrelieren, während das Strombild bei negativer Spannung die Terrassenstruktur nicht widerspiegelt. Zum Nachweis dieser Kontrastvariationen sollen in weiteren Untersuchungen Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen werden.

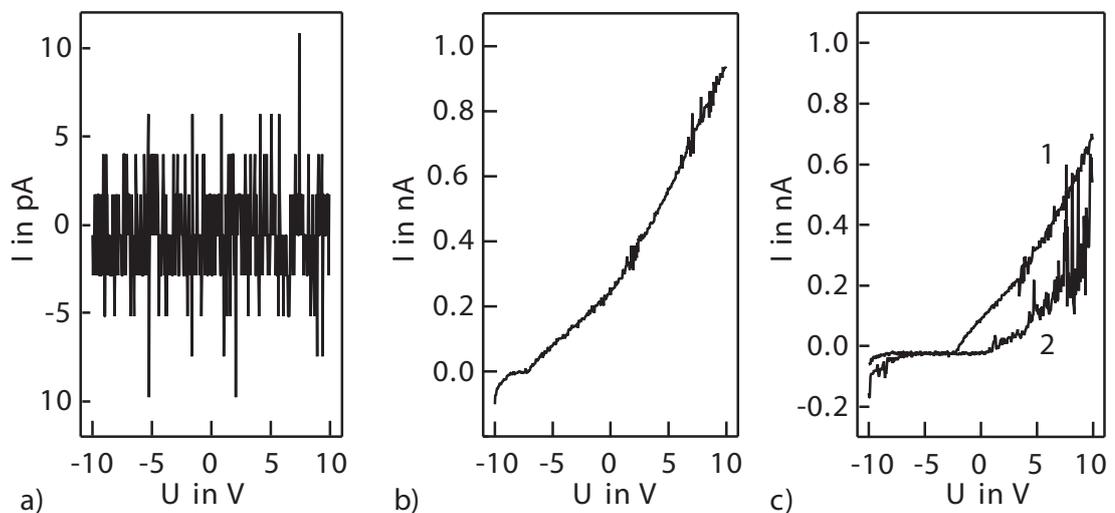


Abb. 4.20: Strom-Spannungs-Kennlinien verschiedener Körner, AFM-Kontaktmodus, unpolierte, überdotierte, gewachsene  $\text{Ba}_{0,995}\text{La}_{0,005}\text{TiO}_3$ -Keramik/leitende AFM-Spitze

a) isolierendes Korn

b) halbleitendes Korn mit kapazitiven Eigenschaften

c) halbleitendes Korn ohne kapazitive Eigenschaften, 1. und 2. Strom-Spannungs-Kennlinien

Um solche Strom-Spannungs-Kennlinien zunächst allgemein zu charakterisieren, erfolgten Messungen auf verschiedenen Körnern. In Abb. 4.20 sind typische Kennlinien von verschiedenen Körnern dargestellt. Dabei zeigen sich drei unterschiedliche Kurvenverläufe. Bei der in Graph a dargestellten Kennlinien mit Strömen im Bereich (-10...10) pA handelt es sich um elektronisches Rauschen des Vorverstärkers.

Die Kennlinien in Graph b lassen sich durch die Reihenschaltung einer Diode mit einem Kondensator erklären. Zunächst wirkt das Korn wie eine in Sperrichtung betriebene Diode mit parallel geschaltetem Kondensator. Entsprechend der Dielektrizitätskonstanten lädt sich das Korn auf, dabei fließt ein Ladestrom. Diese Aufladung erfolgt schon während der Stabilisierung der AFM-Spitze vor der Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinie. Dadurch ist in der Kennlinie nur der letzte Teil der Ladestromkurve nachzuweisen. Bei einem Strom von 0 A ist die Aufladung maximal. Mit

der weiteren Änderung der Spannung fließt deshalb schon bei negativen Spannungswerten ein positiver Entladestrom. Dieser nimmt linear zu, da die Spannung schneller verändert wird als die Entladung erfolgt. Bei positiven Spannungen wird der Halbleiter in Durchlassrichtung betrieben und es sind keine kapazitiven Einflüsse vorhanden. Mit diesen Annahmen lässt sich jedoch die Anstiegsänderung der Kennlinie bei 2,5 V nicht erklären.

In Graph c beginnt der als Entladestrom interpretierte Bereich in Kurve 1 erst bei -2,5 V. Die Ursache hierfür sollte in unterschiedlichen kapazitiven Eigenschaften der Körner bedingt sein. Bei der wiederholten Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie (Graph c, Kurve 2) treten starke Instabilitäten bei positiven Spannungen auf und die gemessenen Ströme sind niedriger als bei der ersten Kennlinie. Auf diesen Effekt wird in Kap. 4.2.3 näher eingegangen.

Die Ergebnisse zeigen, dass Unterschiede in den Kennlinien einzelner Körner auftreten. Die Interpretation dieser Kennlinien erfordert detaillierte Messungen mit gezielter Variation einzelner Parameter. So sind Strom-Spannungs-Kennlinien bei Änderung der Spannung von positiven zu negativen Werten ebenso zu untersuchen wie Kennlinien in Abhängigkeit von den bei der Messung relevanten Zeiten (Stabilisierungszeit vor der Messung, Geschwindigkeit der Spannungsrampe).

### Terrassen und Kanten

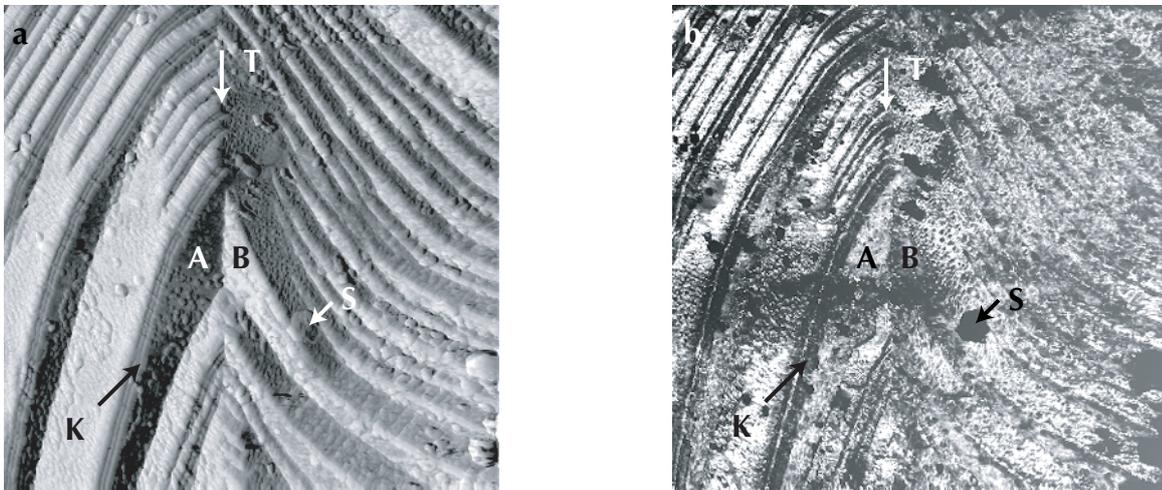


Abb. 4.21: Stufenbündel auf einem Korn, unpolierte, normaldotierte, gewachsene  $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$ -Keramik, AFM-Kontaktmodus, leitende Spitze,  $4\ \mu\text{m} \cdot 4\ \mu\text{m}$ ,  $F_n = 2\ \text{nN}$

a)  $F_l$ -Bild,  $F_l = (-1,1 \dots 0,2)\ \text{nN}$

b) Strombild,  $I = (0 \dots -65)\ \text{nA}$ ,  $U = -0,75\ \text{V}$

In Abb. 4.21 ist ein Kornausschnitt einer normaldotierten, gewachsenen, unpolierten Keramik im Lateralkraft- und Strombild dargestellt. Von der Bildmitte aus ist die Oberfläche zum unteren Bildrand hin stark abfallend. Das Tal T läuft in Form einer

Linie in der Bildmitte von oben nach unten. Links und rechts dieser Linie steigen die Flächen zu den Bildrändern an.

Auf den „Hängen“ sind zwei verschiedene Strukturierungen nachweisbar. Links des Tals sind die Stufen relativ groß und laufen zum Tal hin in kleineren Stufen aus, während auf der rechten Seite kleinere Stufen dominieren. Diese kleineren Stufen lassen sich im Strombild nur schwer unterscheiden. Die Kanten K der großen Stufen im linken oberen Bildquadranten zeigen im Strombild einen deutlichen Kontrast, wobei kleine Lateralkräfte kleinen Strömen entsprechen. Große Flächen, wie die mit A und B bezeichneten, zeigen keine Unterschiede in den gemessenen Strömen. Geringe Ströme treten an den Kanten zwischen zwei Ebenen auf, welche bei den großen Stufen in der linken Bildhälfte auch im Lateralkraftbild deutlicher zu erkennen sind als bei den kleinen Stufen. Die Segregationen S weisen wie bei der unpolierten, undotierten und ungewachsenen Probe in Abb. 4.16 minimale Ströme auf. Die Kontraste im Strombild können abgesehen von den Segregationen durch Änderungen der Topografie erklärt werden.

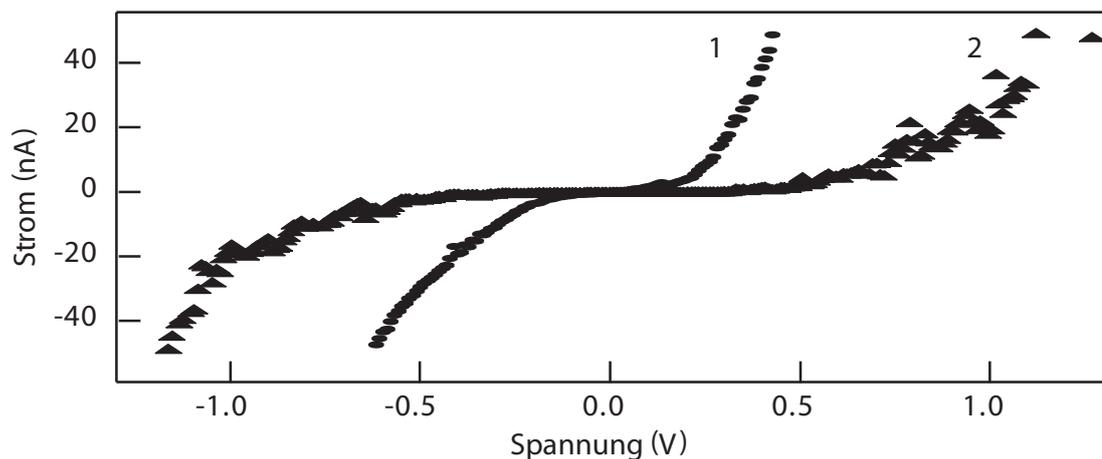


Abb. 4.22: Strom-Spannungs-Kennlinien des Kontakts unpolierte, normaldotierte, gewachsene  $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$ -Keramik (0,2 mol% La)/leitende AFM-Spitze,  $F_n = 2 \text{ nN}$

Auf einer großen Stufe wurden 12 Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Die erste und die letzte dieser Kennlinien sind in Abb. 4.22 dargestellt. Sie entsprechen in ihrer Form denen einer Si-Spitze auf Ni(111) (Abb. 4.3). Dabei sind die in der ersten Kennlinie (Kurve 1) gemessenen Ströme größer als bei der letzten Kennlinie (Kurve 2). Neben der Verbreiterung der Kennlinie treten bei wiederholten Messungen zudem Instabilitäten auf. Diese werden im Zusammenhang mit irreversiblen Änderungen der Leitfähigkeit in Kap. 4.2.3 beschrieben.

Ein anderer Bereich derselben Keramik ist in Abb. 4.23 dargestellt. Die Probe steigt vom unteren rechten Bildrand zum oberen linken Bildrand an, wobei die Strukturen zum rechten Bildrand hin nach vorn abknicken. In der oberen Bildhälfte sind die Terrassen deutlich breiter als in der unteren Bildhälfte. Zwischen dem Topografie- und

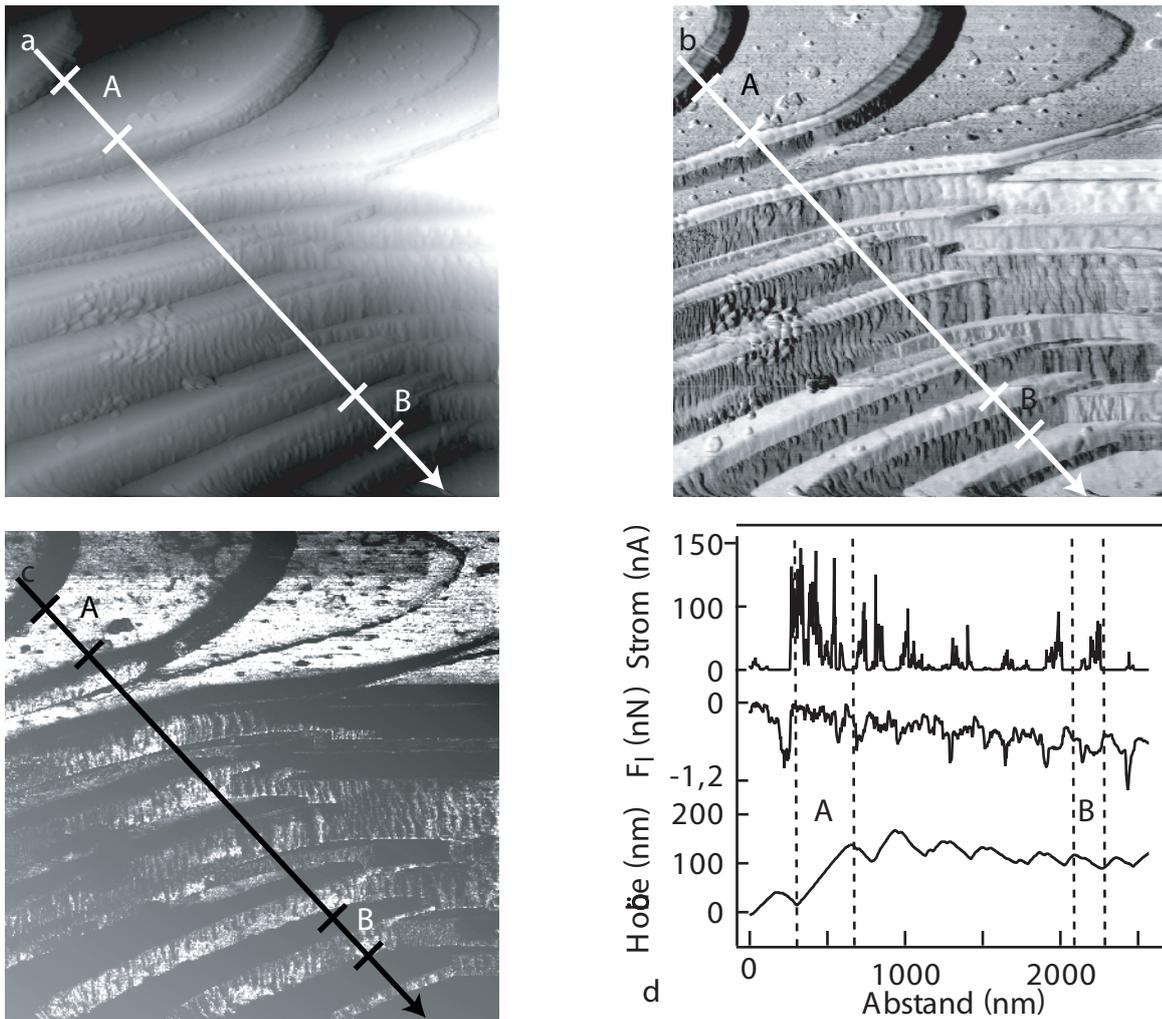


Abb. 4.23: Terrassen auf einem Korn, unpolierte, normaldotierte, gewachsene  $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$ -Keramik, AFM-Kontaktmodus, leitende Spitze,  $2\mu\text{m} \cdot 2\mu\text{m}$ ,  $F_n = 2\text{ nN}$

a) Topografiebild, differenziert,  $\Delta z = 280\text{ nm}$

b)  $F_l$ -Bild,  $F_l = (-1..0,2)\text{ nN}$

c) Strombild,  $I = (0..8)\text{ nA}$ ,  $U = 1\text{ V}$

d) Profilinie von Topografie, Lateralkraft und Strom

dem Lateralkraftbild ist die Zuordnung adäquater Strukturen problemlos möglich. Im Strombild erscheinen die großen Terrassen A aus dem oberen linken Quadranten hell und die zugehörigen kleinen Stufen dunkel. Beim Übergang zu den kleinen Terrassen B erfolgt eine Kontrastumkehr im Strombild. Zur Verdeutlichung sind Topografie, Lateralkraft und Strom entlang der Profilinie in Graph d aufgetragen. Die auf dem Pfeil durch Querbalken markierten Bereiche sind in den Profilinie durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet. Die breite Terrasse A entspricht einer linksseitigen Flanke mit hohem Strom, während bei der schmaleren rechtsseitigen Flanke B nur im unteren Teil ein Strom detektiert wird. Bereiche mit hohen Strömen entsprechen also nicht immer solchen mit hoher Lateralkraft.

### Ferroelektrische Domänen

In Abb. 4.24 ist ein weiterer Bereich der normaldotierten, gewachsenen, unpolierten Keramik dargestellt. Dieser besitzt eine sattelförmige Topografie und kann aufgrund des großen Höhenunterschieds nur differenziert dargestellt werden. Im Gegensatz zu den in den vorhergehenden Abbildungen dargestellten Kornausschnitten zeigt dieser Bereich nur im linken oberen Quadranten eine gestufte Struktur. Auch im Lateralkraftbild treten stärkere Änderungen nur im Bereich der Stufungen auf. Auf der Oberfläche befindet sich eine Segregation, die im Lateralkraft- und im Strombild mit S bezeichnet ist.

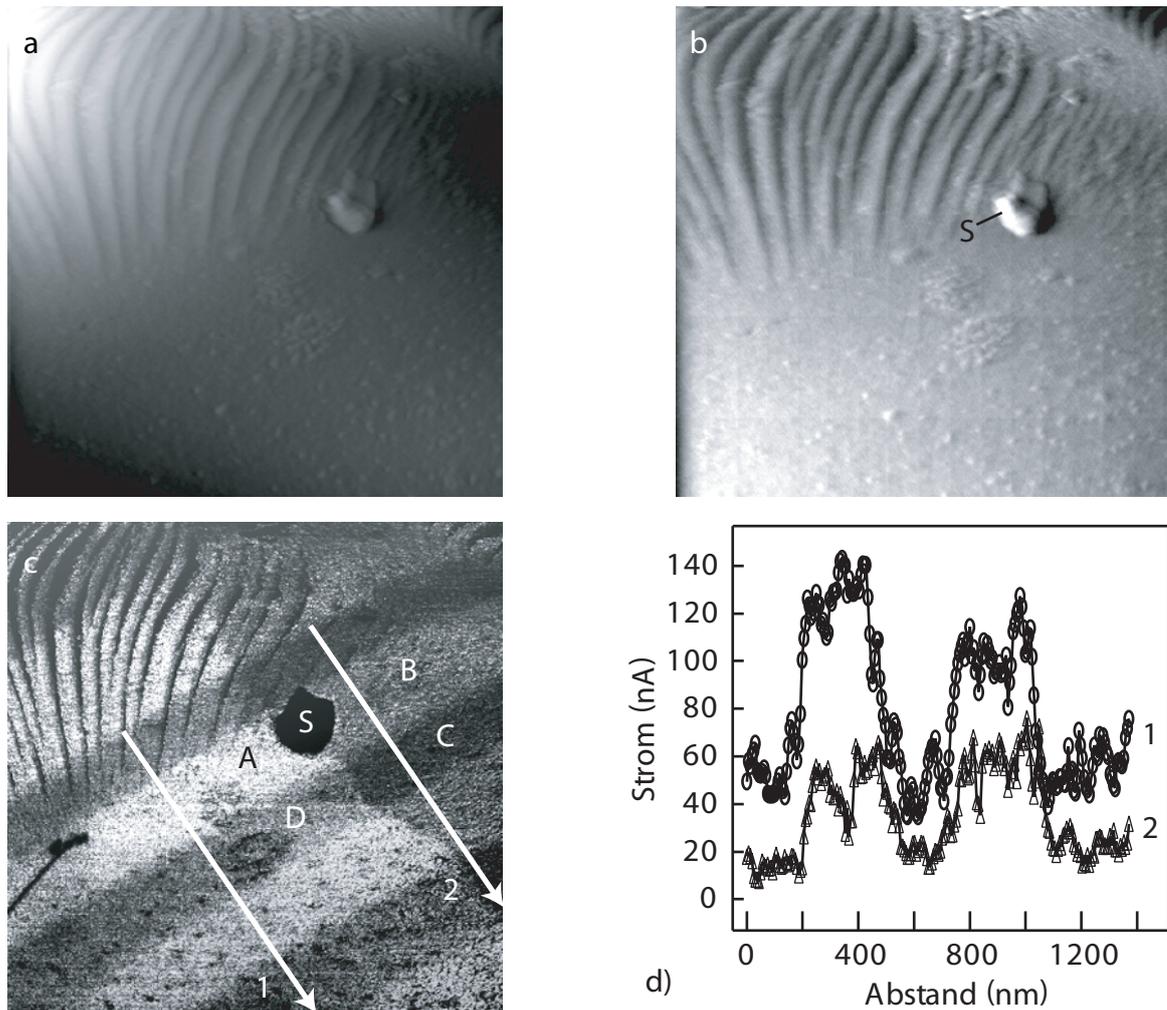


Abb. 4.24: Ferroelektrische Domänen, unpolierte, normaldotierte, gewachsene  $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$ -Keramik, AFM-Kontaktmodus, leitende Spitze,  $2\ \mu\text{m} \cdot 2\ \mu\text{m}$ ,  $F_n = 2\ \text{nN}$

- a) Topografiebild,  $\Delta z = 110\ \text{nm}$ , differenziert
- b)  $F_l$ -Bild,  $F_l = (-0,7 \dots 0,7)\ \text{nN}$
- c) Strombild,  $I = (0 \dots 150)\ \text{nA}$ ,  $U = 1\ \text{V}$
- d) Profillinien (Strom) (Linien 1 und 2 aus Abb. c)

Die Segregation weist analog zu den Ergebnissen mit Si-AFM-Spitzen in Abb. 4.16

einen minimalen Strom auf. Zusätzlich werden im Strombild streifenförmige Gebiete A, B, C, D (Abb. 4.24c) mit unterschiedlicher Leitfähigkeit abgebildet. Vergleichbare Strukturen lassen sich im Lateralkraft- und im Topografiebild nicht nachweisen. Diese Streifen verlaufen zum einen von links unten nach rechts oben mit Breiten zwischen 150 nm und 250 nm. Außerdem gibt es einen Kontrast entlang einer Linie von links oben nach rechts unten, welche unterhalb der Segregation verläuft. Die schmalen Streifen ändern an dieser Linie ihren Kontrast ( $A \leftrightarrow B / C \leftrightarrow D$ ). Die gemessenen Ströme betragen in den durch A, B, C und D markierten Streifen durchschnittlich 130 nA, 45 nA, 20 nA und 60 nA. Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Leitfähigkeiten sind die gemessenen Ströme entlang der Linien 1 und 2 in Graph d aufgetragen. Gebiete mit höheren Strömen entlang der Linie 1 entsprechen Gebieten mit höheren Strömen entlang der Linie 2. Dabei sind die Ströme in den Gebieten geringerer Leitfähigkeit entlang der Linie 1 in vergleichbarer Größe zu den Gebieten höherer Leitfähigkeit entlang der Linie 2.

Aus der Literatur sind Arbeiten zur Abbildung ferroelektrischer Domänen mit Rastersondenmethoden bekannt. So wurden von Hagendorf ferroelektrische  $90^\circ$ -a-c-Domänen mit STM-Messungen nachgewiesen [93]. Bei  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristallen kommt es durch die unterschiedlichen Gitterkonstanten entlang der a- und der c-Achse zur Ausbildung einer sägezahnartig gestuften Oberfläche. Diese Stufung der Oberfläche ist durch Gitterverzerrungen an den Domänengrenzen bedingt. Die resultierende Verkipfung zwischen a- und c-Domänen beträgt entsprechend [93]  $0,5^\circ$ . Die Abbildung von Domänen mit AFM wird von Hamazaki [24] beschrieben. Gruverman *et al.* konnten antiparallele c-Domänen mit spannungsmodulierter Rasterkraftmikroskopie (piezoresponse scanning force microscopy - PFM) nachweisen. Die c-Domänen weisen im Gegensatz zu a-c-Domänen keine in der Topografie nachweisbaren Gitterverzerrungen auf. Durch Anlegen einer Wechselfspannung an die AFM-Spitze im dynamischen Modus (non-contact AFM) wird aufgrund der piezoelektrischen Eigenschaften eine Änderung in z-Richtung und damit der Topografie durch die angelegte Spannung erreicht. Diese Änderung der Topografie in Abhängigkeit von der Spannung wird dann gemessen. Eine weitere Möglichkeit zur Abbildung ferroelektrischer Domänen ist präferentielles photochemisches Ätzen der c-Domänenenden mit  $\text{Pb}^{2+}$ - bzw.  $\text{Ag}^+$ -Ionen [94]. Abbildungen ferroelektrischer Domänen mit C-AFM sind in der Literatur bisher nicht belegt.

Von Berglund und Baer [95] wurde die unterschiedliche Leitfähigkeit von  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristallen entlang der c-Achse und senkrecht zur c-Achse nachgewiesen. Demnach ist bei Raumtemperatur die Leitfähigkeit entlang der c-Achse um den Faktor zehn geringer als senkrecht dazu.

Beim AFM mit Strommessung müssen als Ursache für den Kontrast ferroelektrischer Domänen im Strombild zwei Aspekte berücksichtigt werden. Zum einen befindet sich die Probe auf einem Potential von 1 V. Dadurch kann es bei den c-Domänen durch den piezoelektrischen Effekt zu einer Deformation entlang der c-Achse kommen.

Aufgrund der Höhengauflösung von 0,5 nm im abgebildeten Probenbereich können solche Deformationen im Bereich einiger Å im Topografiebild aber nicht nachgewiesen werden. Bei einem Kontrast im Strombild aufgrund der Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit entlang der c- und der a-Achse wäre lediglich ein Hell-Dunkel-Kontrast entlang der beiden Richtungen zu erwarten. In Abb. 4.25 ist schematisch dargestellt, welchen Einfluss Oberflächendipolladungen auf die Kontraste im Strombild haben können. An den Domänenenden der c-Domänen kommt es zu Oberflächendipolladungen. Positive Domänenenden bewirken eine Erhöhung der Potentialdifferenz zwischen Probe und Spitze, negative Domänenenden eine Verringerung. Damit fließt bei gleicher angelegter Spannung bei positiven c-Domänenenden ein höherer Strom und bei negativen c-Domänenenden ein niedrigerer Strom als bei den a-Domänen. Sind die c- und a-Achsen nicht genau in Richtung der Oberfläche bzw. senkrecht zu dieser orientiert, so ergeben sich entsprechende Projektionen der Oberflächendipole und damit auch verschiedene Ströme bei a-Domänen.

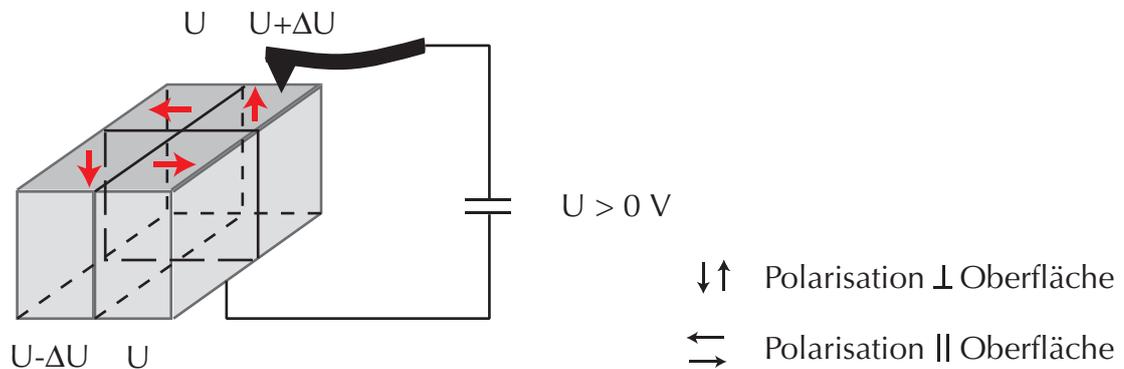


Abb. 4.25: Veränderung des effektiven Potentials zwischen Probe und Spitze durch ferroelektrische Domänen

### Korngrenze bei unpolierter Oberfläche

Abb. 4.26 zeigt eine Korngrenze G zwischen zwei Körnern K1 und K2 einer leitenden, normaldotierten, gewachsenen Keramik. Während die Terrassen vergleichbare Kontraste wie in Abb. 4.23 zeigen, wird die Korngrenze nicht markant abgebildet. Zwischen Korngrenze und Kornoberfläche ist kein signifikanter Unterschied nachweisbar. Auf der Kornoberfläche dominieren Änderungen der Kontaktfläche das Strombild. Dieses Ergebnis stimmt mit dem aus der Messung mit einer Si-AFM-Spitze an einer undotierten, ungewachsenen Keramik überein (Abb. 4.16).

Beim Vergleich der drei Abbildungen zu Terrassen und Kanten, ferroelektrischen Domänen und Korngrenzen mit einer leitenden AFM-Spitze wird deutlich, dass sich die gemessenen Maximalströme der abgebildeten Bereiche der gleichen Probe erheblich unterscheiden. Alle Strombilder wurden bei einer Spannung von  $\approx \pm 1$  V aufgenommen. Dabei werden Maximalströme von 65 nA, 8 nA, 150 nA und 5 nA gemessen.

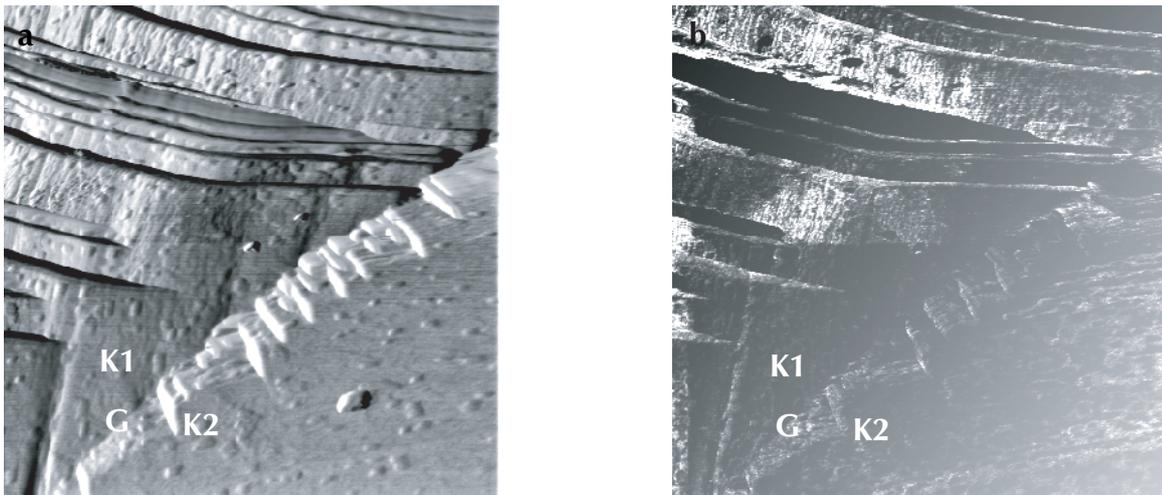


Abb. 4.26: Korngrenze, unpolierte, normaldotierte, gewachsene  $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$ -Keramik, AFM-Kontaktmodus, leitende Spitze,  $1,5 \mu\text{m} \cdot 1,5 \mu\text{m}$ ,  $F_n = 2 \text{ nN}$ ,  $\Delta z = 60 \text{ nm}$

a)  $F_l$ -Bild,  $F_l = (0 \dots 1,3) \text{ nN}$

b) Strombild,  $I = (0 \dots 5) \text{ nA}$ ,  $U = 1 \text{ V}$

Die in den Abb. 4.23, 4.24 und 4.26 dargestellten Messungen wurden mit derselben leitenden AFM-Spitze in dieser Reihenfolge aufgenommen. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die Leitfähigkeit der einzelnen Bereiche deutlich unterscheidet.

Die Ergebnisse der Messungen mit leitenden AFM-Spitzen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Änderungen der Kontaktfläche und daraus resultierend der Lateralkraft führen im Strombild zu Kontrasten, die mit der Topografie korreliert sind. Unterschiede lassen sich im Strombild aber auch bei konstanter Lateralkraft nachweisen. Als Ursache hierfür kommen lokale Leitfähigkeitsunterschiede verschiedener Terrassen in Frage. Segregationen in Form titanreicher Phasen lassen sich aufgrund der sehr geringen Ströme leicht identifizieren. Ferroelektrische Domänen können abgebildet werden, wobei die Richtung des Polarisationsvektors nur abgeschätzt werden kann. Korngrenzen liefern im Strombild keinen deutlichen Kontrast gegenüber den Kornoberflächen. Die Abbildung eines Kornausschnitts von einer Korngrenze bis zur gegenüberliegenden Korngrenze durch seitliches Versetzen der Probe erfordert bei gewachsenen Körnern eine Messzeit von ca. 2 Tage. Bei dem in der UHV-Kammer herrschenden Hintergrunddruck von  $10^{-10} \text{ mbar}$  ist für diesen Messzeitraum keine adsorbatfreie Oberfläche gewährleistet. Nach einer erneuten Präparation kann die AFM-Spitze nicht wieder an den zuvor abgebildeten Probenbereich angenähert werden. Damit ist die gezielte Abbildung von Korngrenzen nicht möglich.

Die Untersuchungen mit C-AFM zur lokalen Leitfähigkeit an polykristallinen Proben zeigen verschiedene Ursachen für Unterschiede im Strombild. Von entscheidendem Einfluss auf die Strombilder ist insbesondere bei den Si-Spitzen die Kontaktfläche

zwischen Probe und Spitze, die über Änderungen der Lateralkraft abgeschätzt werden kann. Die Abbildung von unpolierten Oberflächen liefert zahlreiche Informationen über die Ursachen für Unterschiede in den Strombildern und ist deshalb für deren korrekte Interpretation von grundlegender Bedeutung. Terrassen und Kanten lassen sich im Rahmen der lateralen Auflösung in den Strombildern den entsprechenden Gebieten zuordnen. Auf unpolierten Oberflächen finden sich Segregationen, auf denen nur minimale Ströme gemessen werden. Einzelne Körner zeigen deutlich unterschiedliche Ströme. Ein Vergleich einzelner Körner ist bei polierten Proben mit Korndurchmessern von ca.  $1\ \mu\text{m}$  direkt in den Strombildern möglich. Bei gewachsenen Körnern lassen sich deutlich verschiedene Mittelwerte des Stroms im Abbildungsbereich nachweisen. Die Zuordnung zu definierten Körnern insbesondere bezüglich des Korndurchmessers ist aufgrund des maximalen Scanbereichs nicht möglich. Mit leitenden AFM-Spitzen gemessene Strombilder sind deutlich kontrastreicher als solche mit Si-Spitzen. Die leitenden AFM-Spitzen sind gegenüber den Si-AFM-Spitzen deutlich stabiler und liefern besser reproduzierbare Ergebnisse der Topografie. Das ist insofern von Bedeutung, als dass die Scangeschwindigkeit auf stark strukturierten Flächen auf 60 Messpunkte pro Sekunde reduziert werden muss, was einer durchschnittlichen Aufnahmezeit von 1 h für eine Messung entspricht. Die Ergebnisse an polierten Proben zeigen den Einfluss der Präparation auf die Ausbildung von Texturierungen. Diese treten beim Tempern oberhalb 1400 K auf. Die Abbildung ferroelektrischer Domänen mit C-AFM kann durch Leitfähigkeitsunterschiede und Oberflächendipole erklärt werden. Unterschiede einzelner Kornbereiche lassen sich in Strom-Spannungs-Kennlinien nachweisen, wobei kapazitive Einflüsse weitere Untersuchungen erforderlich machen.

### 4.2.3 Lokale Änderung der Leitfähigkeit/Schreibeffekt

Wie bereits in Zusammenhang mit den bisherigen Ergebnissen erwähnt, kommt es bei einigen Proben zu einer Veränderung des lokal gemessenen Stroms mit dem Abrastern der Spitze bei einem Potentialunterschied zwischen Probe und Spitze. Dieser „Schreibeffekt“ tritt sowohl bei der Abbildung von Oberflächen einer undotierten, gewachsenen, polierten Probe als auch einer normaldotierten, gewachsenen, unpolierten Probe auf. Im Folgenden werden Zusammenhänge zwischen der Änderung des gemessenen Stroms und der Lateralkraft, die Änderung der lokalen Leitfähigkeit und die Umkehrbarkeit des „Schreibeffekts“ gezeigt.

#### Zusammenhang zwischen Strom und Lateralkraft

In Abb. 4.27a-d sind Topografie, Normalkraft-, Lateralkraft- und Strombild einer undotierten, gewachsenen, polierten BaTiO<sub>3</sub>-Keramik-Oberfläche dargestellt. Der rechte Bereich B wurde bereits in einer vorangegangenen Abbildung mit einem Potentialunterschied zwischen Probe und Spitze abgerastert. Im Topografiebild 4.27a und

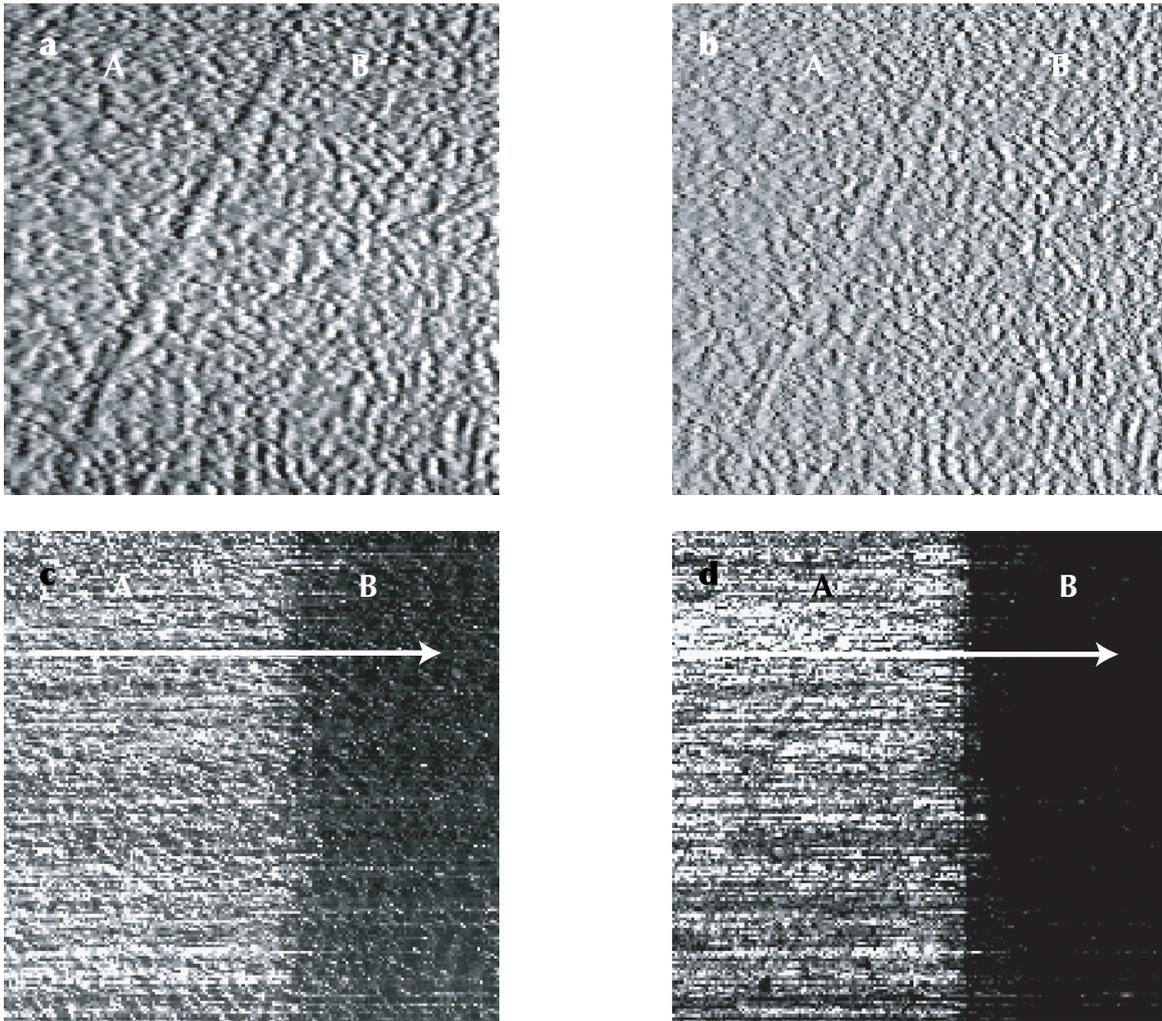


Abb. 4.27: Leitfähigkeitsänderung auf undotierter, gewachsener, polierter BaTiO<sub>3</sub>-Keramik, AFM-Kontaktmodus,  $3,5\ \mu\text{m} \cdot 3,5\ \mu\text{m}$ ,  $F_n = 1\ \text{nN}$ ,  $U = 5\ \text{V}$

- a) Topografiebild,  $\Delta z = 40\ \text{nm}$ , Vorwärtsscan
- b)  $F_n$ -Bild,  $F_n = (0,80 \dots 1,15)\ \text{nN}$ , Vorwärtsscan
- c)  $F_l$ -Bild,  $F_l = (0,15 \dots 1,00)\ \text{nN}$ , Rückwärtsscan
- d) Strombild,  $I = (0 \dots 42)\ \text{nA}$ , Rückwärtsscan

im Normalkraftbild 4.27b sind nur minimale Unterschiede zwischen dem rechten Bereich B und dem linken Bereich A zu erkennen. Im Bereich B erscheinen die Normalkräfte etwas schärfer aufgelöst, während im Bereich A die Strukturen breiter sind. Im Lateralkraft- und im Strombild (4.27c und d) erscheint der bereits gerasterte Bereich dunkel. Lateralkraft und Strom sind in diesem Bereich minimal.

In Abb. 4.28a ist die Profillinie entlang des Pfeils im Lateralkraftbild (Abb. 4.27c) dargestellt. Im Bereich B ist die Änderung der Lateralkraft geringer als im Bereich A und der Mittelwert der Lateralkraft ist kleiner. Die Lateralkräfte im rechten, „geschriebenen“ Bereich B betragen  $(0 \dots -0,2)\ \text{nN}$  mit einem Maximum bei  $-0,1\ \text{nN}$ , während im linken, „ungeschriebenen“ Bereich  $(0 \dots -0,8)\ \text{nN}$  gemessen werden und das Maxi-

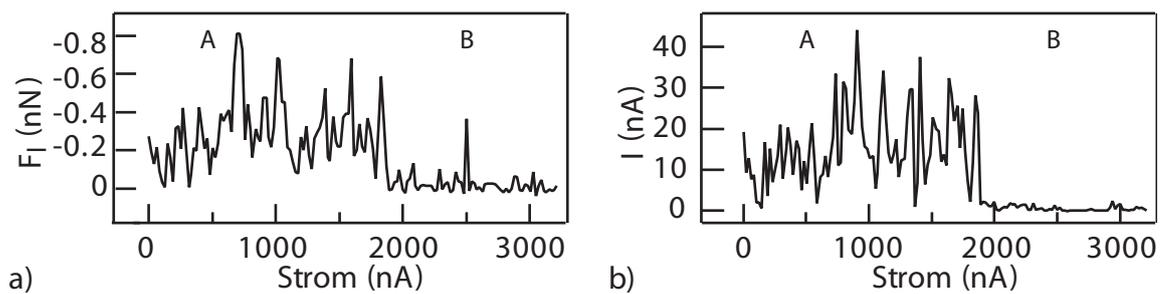


Abb. 4.28: Änderung von Lateral-Kraft und Strom auf gerasterten und ungerasterten Probenbereichen

a) Profillinie der Lateralkraft entlang des Pfeils in Abb. 4.27c

b) Profillinie des Stroms entlang des Pfeils in Abb. 4.27d

mum bei  $-0,3 \text{ nN}$  liegt.

Der Strom im Bereich B beträgt durchschnittlich  $2 \text{ nA}$ , im Bereich A  $20 \text{ nA}$ . Die Profillinie in Abb. 4.28b zeigt die beiden Bereiche mit hohem und niedrigem Strom deutlich.

Die Lateralkraft und der gemessene Strom nehmen ab, wenn zuvor ebenfalls mit einem Potentialunterschied zwischen Probenrückseite und Spitze abgebildet wurde. Da die Lateralkraft geringer wird, muss also von einer Verringerung der Kontaktfläche ausgegangen werden. Ist die Änderung der Lateralkraft durch veränderte mechanische Eigenschaften bedingt, so müssten sich die elastischen Eigenschaften der Probe verändern. Der Mechanismus dafür ist aber unklar.

Anderenfalls kann von einer lokalisierten negativen Aufladung der Probe ausgegangen werden. Durch die Ladungen auf der Oberfläche wirkt dann zwischen Probe und Spitze eine zusätzliche abstoßende elektrostatische Wechselwirkung. Bei Regelung auf konstante Normalkraft vergrößert sich der Abstand zwischen Probe und Spitze. Damit erfolgt eine geringere elastische Verformung und die Kontaktfläche wird reduziert. Falls dieser Mechanismus die Ursache des „Schreibeffekts“ ist, so muss aber der aus der elektrostatischen Wechselwirkung resultierende Höhenunterschied minimal sein, da im Topografiebild kein Unterschied nachgewiesen werden kann.

Durch die lokale Aufladung im Bereich B verringert sich das effektive Potential zwischen Probenvorderseite (Oberfläche) und Spitze im Vergleich zum angelegten Potential zwischen Probenrückseite und Spitze. Das Potential fällt zwischen Vorder- und Rückseite der Probe ab. Bei konstantem Widerstand sinkt damit der messbare Strom. Ist die Aufladung der Probe groß genug, so beträgt das effektive Potential  $0 \text{ V}$ , es fließt kein Strom zwischen Probe und Spitze.

### „Schreiben“ auf mehreren Körnern

Eine Veränderung des gemessenen Stroms bei wiederholtem Rastern erfolgt auch bei der normaldotierten, gewachsenen, unpolierten Probe (s. Abb. 4.21). In Abb. 4.29a

und b sind Lateralkraft- und Strombild eines Kornes K und einer Segregation S dargestellt. Auf dem Korn befinden sich im oberen Teil die bereits beschriebenen Terrassierungen. Die Segregation S zeigt die typischen unregelmäßigen Strukturen und minimale Ströme.

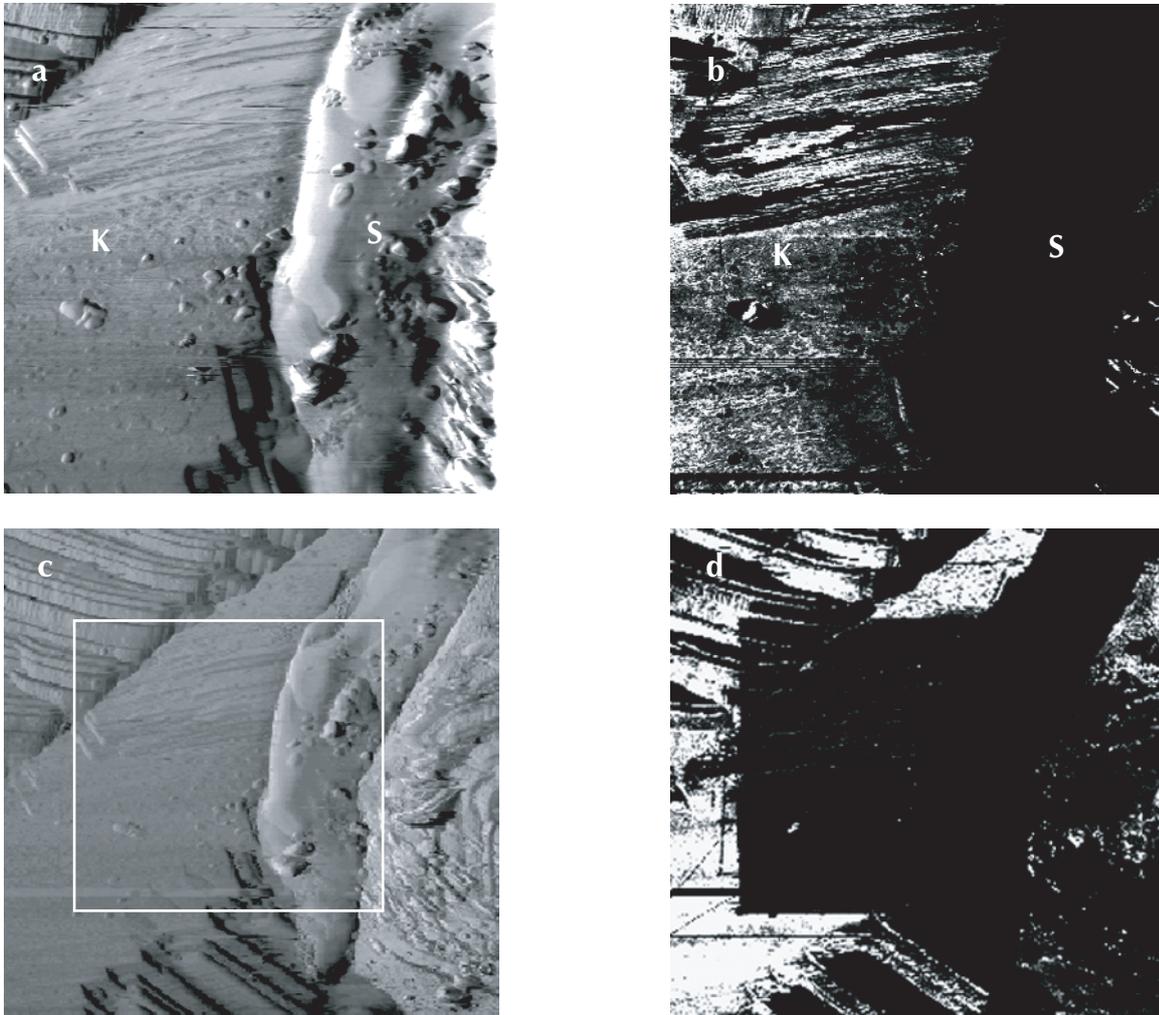


Abb. 4.29: Leitfähigkeitsänderung auf normaldotierter, gewachsener, unpolierter  $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$ -Keramik (AFM-Kontaktmodus,  $F_n = 2 \text{ nN}$ ,  $\Delta z = 450 \text{ nm}$ )

a)  $F_l$ -Bild,  $2 \mu\text{m} \cdot 2 \mu\text{m}$

b) Strombild,  $2 \mu\text{m} \cdot 2 \mu\text{m}$ ,  $U = 1 \text{ V}$ ,  $I = (0 \dots 25) \text{ nA}$

c)  $F_l$ -Bild,  $2,5 \mu\text{m} \cdot 2,5 \mu\text{m}$ ,  $F_l = (-2 \dots 0,5) \text{ nN}$

d) Strombild,  $2,5 \mu\text{m} \cdot 2,5 \mu\text{m}$ ,  $U = 5 \text{ V}$ ,  $I = (0 \dots 25) \text{ nA}$

Lateralkraft- und Strombild eines größeren Probenbereichs sind in Abb. 4.29c und d abgebildet. Das Rechteck im Lateralkraftbild kennzeichnet den zuvor abgerasterten Bereich aus Bild a. Im Lateralkraftbild c sind keine Unterschiede zwischen dem durch das Rechteck markierten Bereich und der Umgebung zu erkennen. Der im vorangehenden Abschnitt beschriebene Effekt der Lateralkraftänderung durch das Rastern ist also erheblich kleiner oder nicht vorhanden. Im Strombild (Abb. 4.21d) ist der zuvor

gerasterte Bereich deutlich aufgrund des minimalen Stroms zu erkennen.

Die Probe sollte aufgrund der Dotierung mit 0,2 mol% La und des anomalen Kornwachstums niederohmig sein. Ein Indiz dafür sind die fehlenden Aufladungserscheinungen bei XPS. Damit handelt es sich vermutlich um eine lokale Leitfähigkeitsänderung durch den Einfang von injizierten Ladungsträgern. Diese „Trapzustände“ bewirken Potentialverschiebungen. Zur Untersuchung der lokalen Leitfähigkeitsänderung erfolgten deshalb weitere Messungen an einem Bereich derselben Probe mit geringeren Höhenunterschieden.

### „Schreiben“ auf ferroelektrischen Domänen

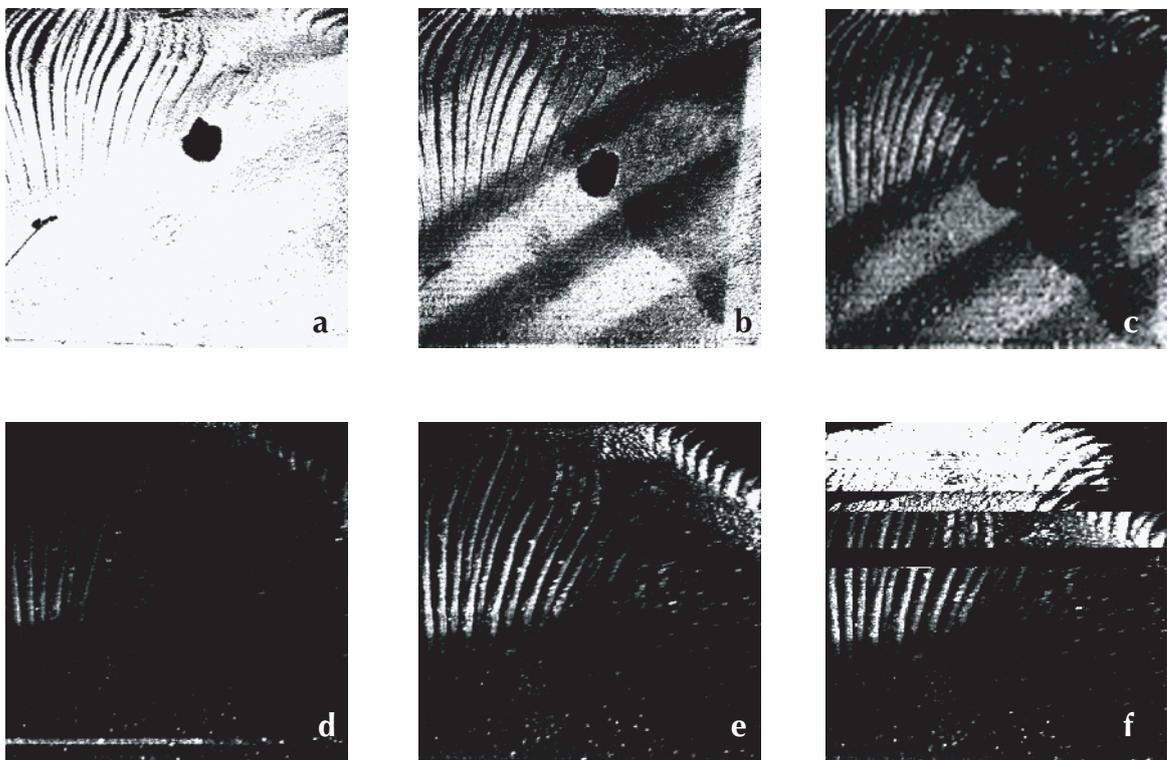


Abb. 4.30: Änderung des Stroms durch Rastern bei positiven und negativen Spannungen - „Schreibeffekt“, normaldotierte, gewachsene, unpolierte  $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$ -Keramik

a)-c)  $U = 1 \text{ V}$ ,  $I = (0 \dots 10) \text{ nA}$

d)-e)  $U = -1 \text{ V}$ ,  $I = (0 \dots -10) \text{ nA}$

Der im Folgende beschriebene Probenbereich wurde bereits im Zusammenhang mit der Abbildung ferroelektrischer Domänen diskutiert (s. Abb. 4.24). Bei wiederholtem Rastern des Bereichs tritt ebenfalls ein „Schreibeffekt“ auf, der in Abb. 4.30 dargestellt ist. Zunächst wurden drei aufeinander folgende Strombilder a-c bei 1 V und danach drei Strombilder d-f bei -1 V gemessen. Die Grauwertskala wurde bei den Strombildern mit negativer Spannung invertiert, so dass Schwarz in allen sechs Strombildern einem verschwindenden Strom entspricht. Um die Strombilder vergleichen zu können,

wurde Weiß einem Wert von 10 nA für die Bilder a-c und von -10 nA für die Bilder d-f zugeordnet. In den weiß dargestellten Bereichen wurden also Ströme von mehr als  $\pm 10$  nA gemessen.

Abb. 4.30	a	b	c	d	e	f
Strom (nA)	56,5	7,2	2,4	-0,2	-1,1	-13,7

Tab. 4.1: Arithmetische Mittelwerte der Ströme entspr. Abb. 4.30a-f

Die gemessenen Ströme nehmen bei mehrmaligem Rastern bei positiver Spannung wie im vorangegangenen Beispiel ab, die Domänenstruktur bleibt dabei erhalten. Bei der darauf folgenden Umpolung der Spannung wird zunächst ein minimaler Strom beobachtet. Bei wiederholtem Rastern bei negativer Spannung steigt der Strom an, die Domänenstruktur bildet sich aber nicht wieder aus. In Tab. 4.1 sind die arithmetischen Mittelwerte des Stroms für die einzelnen Messungen zusammengefasst.

Ein umkehrbarer Schalteffekt wurde von Beck *et al.* für dünne, perovskitische Oxidfilme wie BaTiO<sub>3</sub> und SrZrO<sub>3</sub> in Metall-Isolator-Metall-Strukturen mit kapazitiven Eigenschaften nachgewiesen [16]. Die Oxidfilme wurden mit 0,2% Cr oder V dotiert und epitaktisch oder polykristallin hergestellt und sind bei 0,5 V hochimpedant. Der hochimpedante Zustand bleibt bei Änderung der Spannung zu negativen Werten zunächst erhalten. Bei -0,5 V werden die Oxidfilme niederimpedant. Dieser niederimpedante Zustand bleibt bei Erhöhung der Spannung bis 0,5 V erhalten. Bei diesem Wert erfolgt das Zurückschalten in den hochimpedanten Zustand. Dieser „Memory-Effekt“ ermöglicht den Einsatz solcher Strukturen in nichtflüchtigen Speichern. Der niederimpedante Zustand blieb über einen langen Zeitraum (10 Monate) erhalten.

Die Ursache für die Schaltbarkeit wird in der Lokalisierung von Strompfaden entlang lokaler Defekte gesehen [18]. Demnach wird durch Dotierung ein breites Band lokalisierter Zustände in der Bandlücke erzeugt. Die intrinsischen Störstellen und lokalisierten Zustände durch Dotierung sind in so geringen Abständen ( $\leq 3$  nm), dass Tunnelprozesse zum Elektronentransport führen. Ladungen können demnach im Isolator gespeichert werden, wenn die Spannung einen Grenzwert überschreitet, der durch die höchsten lokalisierten Zustände in Bezug auf das Fermi-niveau definiert ist. Die Schaltbarkeit an Cr-dotierten SrTiO<sub>3</sub>-Einkristallen größerer Dicke wurde ebenfalls nachgewiesen [96]. Dabei wurden 100 nm · 100 nm große Strukturen mit C-AFM über Ti/Pt-Elektroden beschrieben, gelöscht und ausgelesen.

In Abb. 4.31 sind mehrere nacheinander aufgenommene Strom-Spannungs-Kennlinien auf einem Korn der normaldotierten, gewachsenen, unpolierten Ba<sub>0,998</sub>La<sub>0,002</sub>TiO<sub>3</sub>-Keramik dargestellt. Alle Spektroskopiepunkte liegen in einem Bereich von 40 nm · 40 nm, da durch die eingesetzte Software das wiederholte Spektroskopieren eines definierten Punkts nicht vorgesehen ist und dieser im Einzel-Punkt-Spektroskopie-Modus manuell ausgewählt werden muss. Die Spannung wurde bei allen Spektren von -10 V

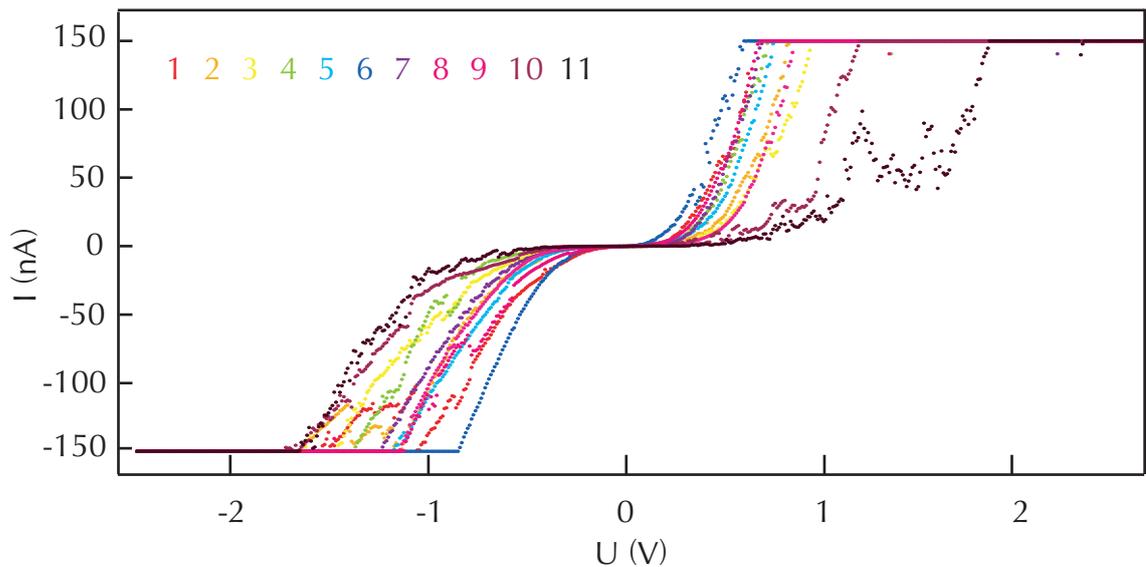


Abb. 4.31: Änderung in den Strom-Spannungs-Kennlinien bei wiederholtem Spektroskopieren, normaldotierte, gewachsene, unpolierte Keramik ( $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$ ), Korn aus Abb. 4.21

zu +10 V in Schritten von 0,01 V erhöht. Die Spektren zeigen meist eine in Abschn. 4.2.2 beschriebene Schottky-artige Strom-Spannungs-Kennlinie. Deutlich zu erkennen ist, dass bei einigen Kurven Instabilitäten auftreten. Beispiele hierfür sind die Kurven 10 und 11 bei positiven Spannungen.

Vergleichbare Instabilitäten in den Strom-Spannungs-Kennlinien finden sich auch bei dotierten  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristallen bei Raumtemperatur [96]. Dort sind die bei 4,5 K gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien deutlich stabiler als bei Raumtemperatur. Die Instabilitäten bei Raumtemperatur werden deshalb mit einer thermisch bedingten überhöhten Anzahl von Strompfaden erklärt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen legen den Schluss nahe, dass die Instabilitäten in den Strom-Spannungs-Kennlinien durch das wiederholte Spektroskopieren verursacht werden und bei positiven Spannungen häufiger auftreten. Zur weiteren Klärung müssen Strom-Spannungs-Kennlinien mit Spannungsregelung von positiven zu negativen Spannungen folgen. Für die Reproduzierbarkeit der Kennlinien ist die definierte Auswahl der Spektroskopiepunkte notwendig.

Die Ergebnisse zum sogenannten „Schreibeffekt“ zeigen deutlich, dass die Veränderungen im Strombild bei wiederholtem Rastern auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden müssen. Zum einen ist bei hochohmigen Proben die Deposition von Ladungen auf der Oberfläche möglich. Bedingt durch die elektrostatische Abstoßung zwischen Probe und Spitze kommt es beim nächsten Rastern des gleichen Bereichs zu Veränderungen im Lateralkraftbild. Die Veränderung des effektiven Potentials zwischen Probe und Spitze führt zu einem geringeren Strom. Zum anderen ist bei niederohmigen Proben die Veränderung der lokalen Leitfähigkeit durch Anlegen einer Spannung zwischen Probe und Spitze möglich. Anders als durch Beck beschrieben er-

folgt dabei keine Erzeugung eines definierten Zustandes, sondern die Veränderung der Leitfähigkeit erfolgt schrittweise [16]. Beim „Rückschreiben“ sind die ferroelektrischen Domänen im Strombild nicht mehr nachweisbar.

## 4.3 Bismut-Lanthan-Titanat-Filme

Im Mittelpunkt der Untersuchungen an den Bismut-Lanthan-Titanat-Filmen (BLT-Filmen) steht die Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Oberflächen mit XPS. Bisherige Untersuchungen zeigen, dass eine besonders hohe remanente Polarisation bei  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  erreicht wird [14]. Ziel der Herstellung ist es, zum einen die Stöchiometrie und zum anderen die a-Achsen-Orientierung zu kontrollieren, da so eine maximale remanente Polarisation erreicht werden kann.

Wie in Kap. 3.1.2 beschrieben, standen für die Untersuchung drei BLT-Filme verschiedener Orientierung zur Verfügung: (118)-Orientierung (/), (100)-bzw. a-Achsen-Orientierung (-) und (100)-Orientierung mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/).

Zunächst werden in Kap. 4.3.1 die Ergebnisse zur Untersuchung der morphologischen Eigenschaften der BLT-Filme vorgestellt. Dadurch ist die Identifizierung der Oberflächenorientierung möglich. Zudem kann die Bedeckung der Oberfläche mit Verunreinigungen beurteilt werden.

Im anschließenden Kapitel 4.3.2 erfolgt eine allgemeine Charakterisierung des XPS-Spektrums eines BLT-Films. In Kap. 4.3.3 werden die XPS-Spektren der unbehandelten BLT-Filme verglichen. Dabei stehen Unterschiede vor der UHV-Präparation im Mittelpunkt. In Kapitel 4.3.4 wird die Präparation im UHV beschrieben. Schwerpunkt ist hierbei der Einfluss der Präparation auf die chemischen Bindungen der Elemente an der Oberfläche und die qualitative Beschreibung von präparativ bedingten Veränderungen der Stöchiometrie, um generelle Trends bei der Präparation zu verdeutlichen. Da verschiedene Präparationen untersucht wurden, mussten jeweils verschiedene BLT-Filme verwendet werden, um Einflüsse vorheriger Präparationschritte ausschließen zu können. Die Abhängigkeit der Stöchiometrie der BLT-Filme von der Präparation wird in Kapitel 4.3.5 quantitativ dargestellt.

In Kapitel 4.3.6 wird die Verschiebung der Emissionslinien in den XPS-Spektren behandelt. Diese ist für die einzelnen Orientierungen des BLT-Films sehr unterschiedlich. Zur Erklärung wird ein Modell entwickelt, welches Aufladungen aufgrund des Photoprozesses beim XPS und temperaturabhängige Änderungen der Leitfähigkeit der einzelnen Probenschichten kombiniert.

### 4.3.1 Morphologie

Die von der Arbeitsgruppe Hesse, MPI Halle hergestellten BLT-Filme weisen eine für die jeweilige Orientierung typische Morphologie auf. Diese wurde von Lee *et al.* detailliert beschrieben [75]. Mit Röntgenbeugung (X-ray diffraction - XRD) konnten die verschiedenen Oberflächenstrukturen aus AFM-Messungen bestimmten Orientierungen der BLT-Filme zugeordnet werden. Dabei wird zwischen nadelförmigen Strukturen mit (118)-Orientierung und runden Strukturen mit (100)-Orientierung unterschieden.

Die nadelförmigen (118)-orientierten Körner treten in vier azimuthalen Orientierungen auf, welche durch die 4 Orientierungsmöglichkeiten der  $\text{SrRuO}_3$ -Körner der Zwischenschicht vorgegeben werden. Der Azimutwinkel zwischen den (118)-orientierten BLT-Körnern beträgt  $19,5^\circ$ .

Aufgrund des Zusammenhangs zwischen Orientierung und Morphologie ist eine Identifizierung der Orientierung mit AFM als oberflächenanalytischer Methode möglich. Dies ist von besonderer Bedeutung, da die Oberflächenstrukturbestimmung mit Beugung langsamer Elektronen (low energy electron diffraction - LEED) wegen der geringen Leitfähigkeit nicht möglich ist.

Um Adsorbatbedeckungen weitgehend zu beseitigen und dabei massive Veränderungen der Oberflächen zu vermeiden, wurden die BLT-Filme 30 min bei 700 K in  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-4}$  mbar getempert. In den nachfolgenden Abbildungen ist jeweils das linke Bild mit einem Abbildungsbereich von  $2 \mu\text{m} \cdot 2 \mu\text{m}$  dargestellt, um die Vergleichbarkeit der einzelnen Proben zu gewährleisten. Die rechten Bilder mit unterschiedlichen Abbildungsmaßstäben und Messgrößen (Topografie bzw. Normalkraft) zeigen charakteristische Probenausschnitte.

#### (118)-orientierter BLT-Film (/)

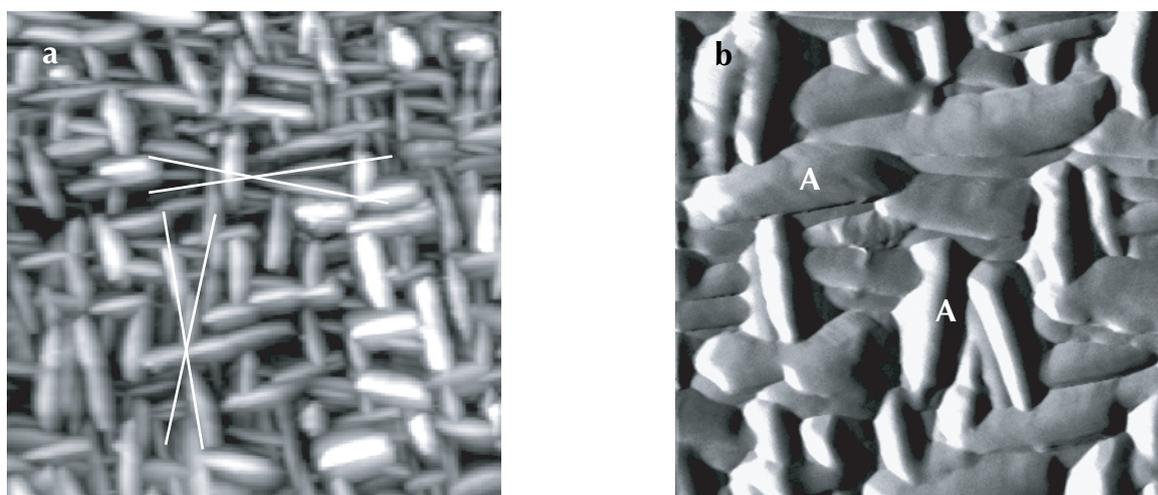


Abb. 4.32: Morphologie des (118)-orientierten BLT-Films (/), AFM-Kontaktmodus,  $F_n = 2 \text{ nN}$   
 a) Topografie-Bild,  $2 \mu\text{m} \cdot 2 \mu\text{m}$ ,  $\Delta z = 90 \text{ nm}$   
 b)  $F_n$ -Bild,  $1 \mu\text{m} \cdot 1 \mu\text{m}$ ,  $\Delta z = 70 \text{ nm}$

Topografie- und Normalkraft-Bild des (118)-orientierten BLT-Films (/) sind in Abb. 4.32 dargestellt. Deutlich zu erkennen sind im Topografiebild die vier Orientierungen der nadelförmigen Körner A, welche durch die eingezeichneten Linien in Abb. 4.32a markiert sind. Beobachtet wird der Winkel von  $19,5^\circ$ , wie aus der Literatur zu erwarten ist [75]. Die Abmessung der Körner A beträgt ca.  $100 \text{ nm} \cdot 500 \text{ nm}$ . In Abb. 4.32b sind unregelmäßige Strukturen auf den Körnern erkennbar. Im Normalkraft-

Bild (Abb. 4.32b) wird zudem deutlich, dass zwischen den einzelnen Körnern keine Zwischenräume bestehen. Auf den dunkel dargestellten Bereichen im Topografiebild befindet sich die AFM-Spitze also im Kontakt zur Probe. Diese erscheinen wegen der vergleichsweise großen Höhenunterschiede in der Abbildung nicht graustufenaufgelöst. Die Ergebnisse bestätigen die entsprechend [75] zu erwartende Morphologie für eine (118)-Orientierung der Oberfläche des BLT-Films. Auf der Oberfläche sind keine massiven Verunreinigungen nachweisbar.

### (100)-orientierter BLT-Film (-)

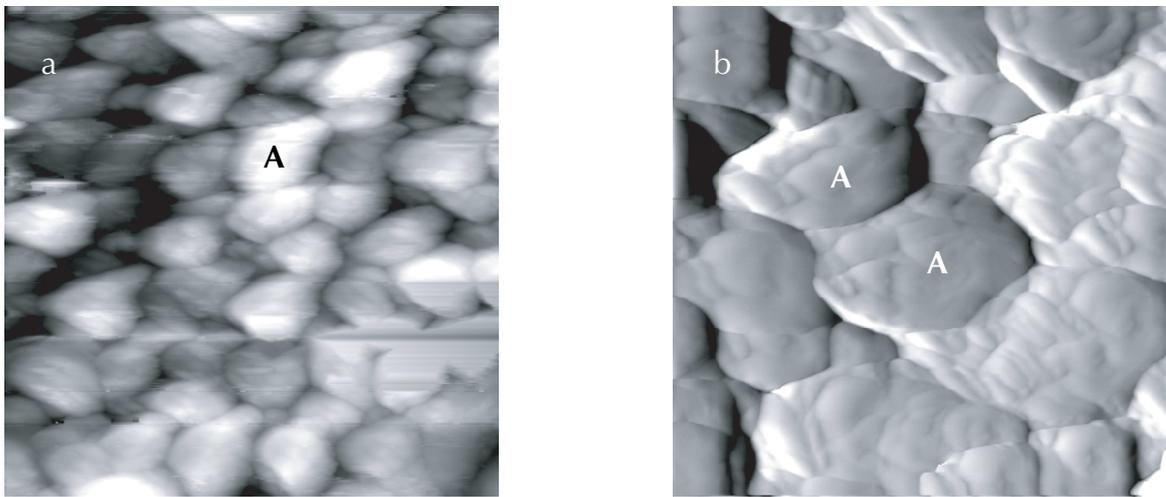


Abb. 4.33: Morphologie des (100)-orientierten BLT-Films (-), AFM-Kontaktmodus,  $F_n = 3 \text{ nN}$

a) Topografie-Bild,  $2 \mu\text{m} \cdot 2 \mu\text{m}$ ,  $\Delta z = 100 \text{ nm}$

b)  $F_n$ -Bild,  $1 \mu\text{m} \cdot 1 \mu\text{m}$ ,  $\Delta z = 50 \text{ nm}$

Die Oberfläche des in Abb. 4.33 dargestellten (100)-orientierten BLT-Films (-) besteht aus elliptischen Körnern A mit Achsenlängen von  $\leq 400 \text{ nm}$  und  $\leq 250 \text{ nm}$ . Im Normalkraft-Bild in Abb. 4.33b sind unregelmäßige Strukturen auf den einzelnen Körnern A erkennbar.

Die Probe ist entlang der Zeilenrichtung um ca.  $7^\circ$  verkippt. Dadurch ist eine Stauchung der Längenskala um 1% zu erwarten. Die Abflachung der Körner ist also nicht durch die Verkipfung der Probe bedingt. Scannerbedingte Verzerrungen können wegen der geringen Scangeschwindigkeit von  $200 \text{ nm s}^{-1}$  ausgeschlossen werden. Das Drehen der Scanrichtung zum Nachweis von Scannerverzerrungen ist bei AFM im Kontaktmodus ungeeignet, da wegen der Cantileverbewegung die Lateralkraft dann durch die Normalkraft überlagert wird. Die Strukturen weisen auf eine leichte Abweichung von der (100)-Orientierung der Oberfläche des BLT-Films hin.

**(100)-orientierter Film mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/)**

Beim (100)-orientierten BLT-Film mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/) lassen sich in Abb. 4.34a rechteckige Körner A mit einer Ausdehnung von 400 nm identifizieren. Deren Form weicht deutlich von der runden Form der Körner des a-Achsen-orientierten Films (-) ab. Die einzelnen Körner weisen Stufungen auf, die Oberflächen sind weniger verrundet als beim a-Achsen-orientierten Film (Abb. 4.33b). Entsprechend den Ergebnissen von Lee ist davon auszugehen, dass die Depositionstemperatur um ca. 5 K unterhalb der optimalen Temperatur von 765 K lag [75]. Die Rauigkeit bei einem Gebiet von  $2\ \mu\text{m} \cdot 2\ \mu\text{m}$  beträgt beim a-Achsen-orientierten Film mit gemischt-orientierter Zwischenschicht 23 nm, beim a-Achsen-orientierten Film 16 nm. Die Rauigkeit ist dabei die mittlere quadratische Abweichung entsprechend folgender Formel:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2} \quad (4.4)$$

Die Morphologie zeigt eine Abweichung von der zu erwartenden (100)-Orientierung an der Oberfläche des BLT-Films.

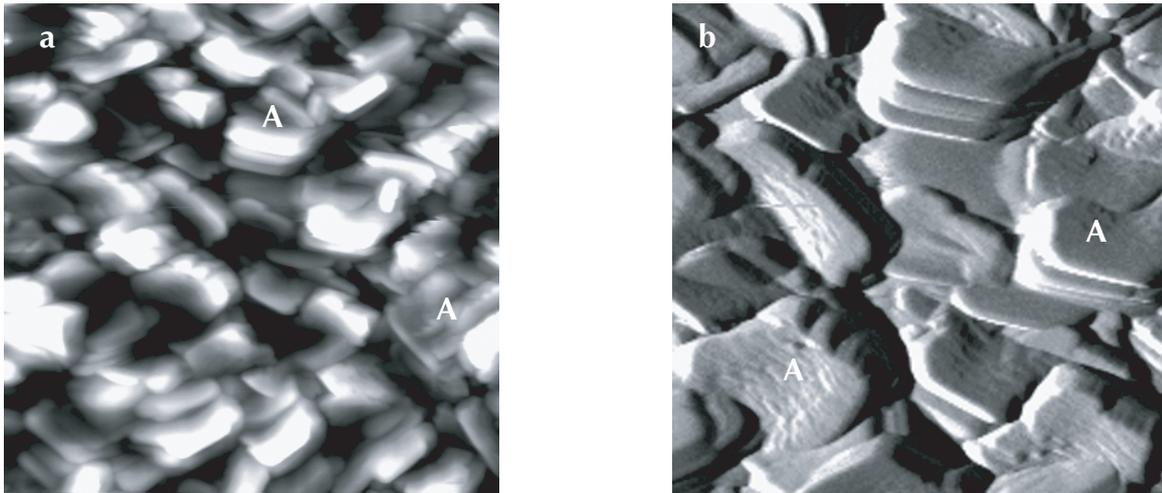


Abb. 4.34: Morphologie des (100)-orientierten BLT-Films mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/), AFM-Kontaktmodus,  $F_n = 2\ \text{nN}$

a) Topografie-Bild,  $2\ \mu\text{m} \cdot 2\ \mu\text{m}$ ,  $\Delta z = 120\ \text{nm}$

b)  $F_n$ -Bild,  $1\ \mu\text{m} \cdot 1\ \mu\text{m}$ ,  $\Delta z = 90\ \text{nm}$

Die morphologischen Untersuchungen belegen eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur dargestellten Strukturen für den (118)-orientierten BLT-Film (/) und den a-Achsen-orientierten BLT-Film (-) [75]. Beim a-Achsen-orientierten Film mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/) muss davon ausgegangen werden, dass die Orientierung der Oberfläche deutlich von einer (100)-Orientierung abweicht. Zur Überprüfung der Orientierung mit LEED müssen Präparationsmethoden im UHV

gefunden werden, die eine ausreichend hohe Leitfähigkeit der Oberfläche erzeugen. Anderenfalls ist ein Ladungsausgleich mit einer Quelle niederenergetischer Elektronen (flood gun) zu realisieren. Die Oberflächen aller Filme sind nach Tempern bei 700 K in O<sub>2</sub> frei von massiven Kontaminationen und dicken Adsorbatschichten.

### 4.3.2 Allgemeine Charakterisierung durch XPS-Spektren

Im Folgenden werden die für die BLT-Filme charakteristischen Emissionslinien anhand des Übersichtsspektrums des a-Achsen-orientierten Films mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/) dargestellt. Der Film wurde 10 min mit Ar<sup>-</sup>-Ionen gesputtert und 5 min bei 664 K in  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar O<sub>2</sub> getempert. Das Spektrum in Abb. 4.35 ist mit einer Passenergie von 80 eV gemessen, um ein günstiges Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen.

Entsprechend der in Kapitel 2 beschriebenen Methoden ist bei isolierenden Proben die Kalibrierung der Bindungsenergien mittels einer internen Referenz möglich. Für die qualitativen und quantitativen Diskussionen in den folgenden Kapiteln wird die Ti 2p<sub>3/2</sub>-Emissionslinie mit einer Bindungsenergie von 458,5 eV als Referenzwert verwendet. Diese Bindungsenergie gilt entsprechend [41] für Ti<sup>4+</sup>, wie es für BLT zu erwarten ist.

Die anhand von Detailspektren mit einer Passenergie von 20 eV experimentell bestimmten Bindungsenergien sind zusammen mit den Literaturwerten der entsprechenden Elemente aus [41] und [97] in Tab. 4.36 aufgelistet. Die experimentell bestimmten Werte stimmen mit einer Genauigkeit von  $\leq 1,6$  eV mit den Literaturwerten überein. Bei Bindungsenergien von 464,7 eV; 34,3 eV und 25,5 eV kommt es im Übersichtsspektrum zu einer Überlagerung zweier Emissionslinien.

#### Ladungstransfer-Aufspaltung der La 3d-Linien

Die La 3d-Linien werden im Übersichtsspektrum als zwei Emissionslinien detektiert. Im Detailspektrum in Abb. 4.37 sind diese mit einer Passenergie von 20 eV und damit besserer Energieauflösung dargestellt. Deutlich zu erkennen ist die Aufspaltung der Spin-Bahn-Duplets in jeweils zwei Emissionslinien. Das La 3d<sub>5/2</sub>-Duplet liegt bei 835,5 eV und 839,7 eV, das La 3d<sub>3/2</sub>-Duplet bei 852,3 eV und 856,5 eV. Der Abstand zwischen der La 3d<sub>3/2</sub>- und der La 3d<sub>5/2</sub>-Linie niedrigerer Bindungsenergie beträgt 16,8 eV. Nach Wagner beträgt der Abstand 16,8 eV und die La 3d<sub>5/2</sub>-Linie niedrigerer Bindungsenergie liegt bei 834,9 eV [41]. Laut Grünert *et al.* wird die Bindungsenergie der La 3d<sub>5/2</sub>-Linie in der Literatur mit Werten zwischen 834,0 eV und 838,5 eV angegeben [98]. Aufgrund dieser Abweichung der ermittelten Bindungsenergien von 4,5 eV ist die genaue Angabe eines Referenzwertes nicht möglich. Der Abstand der beiden Linien stimmt mit den Referenzwerten gut überein. Das Intensitätsverhältnis der beiden jeweiligen Emissionslinien ist charakteristisch für La in oxidischer Umge-

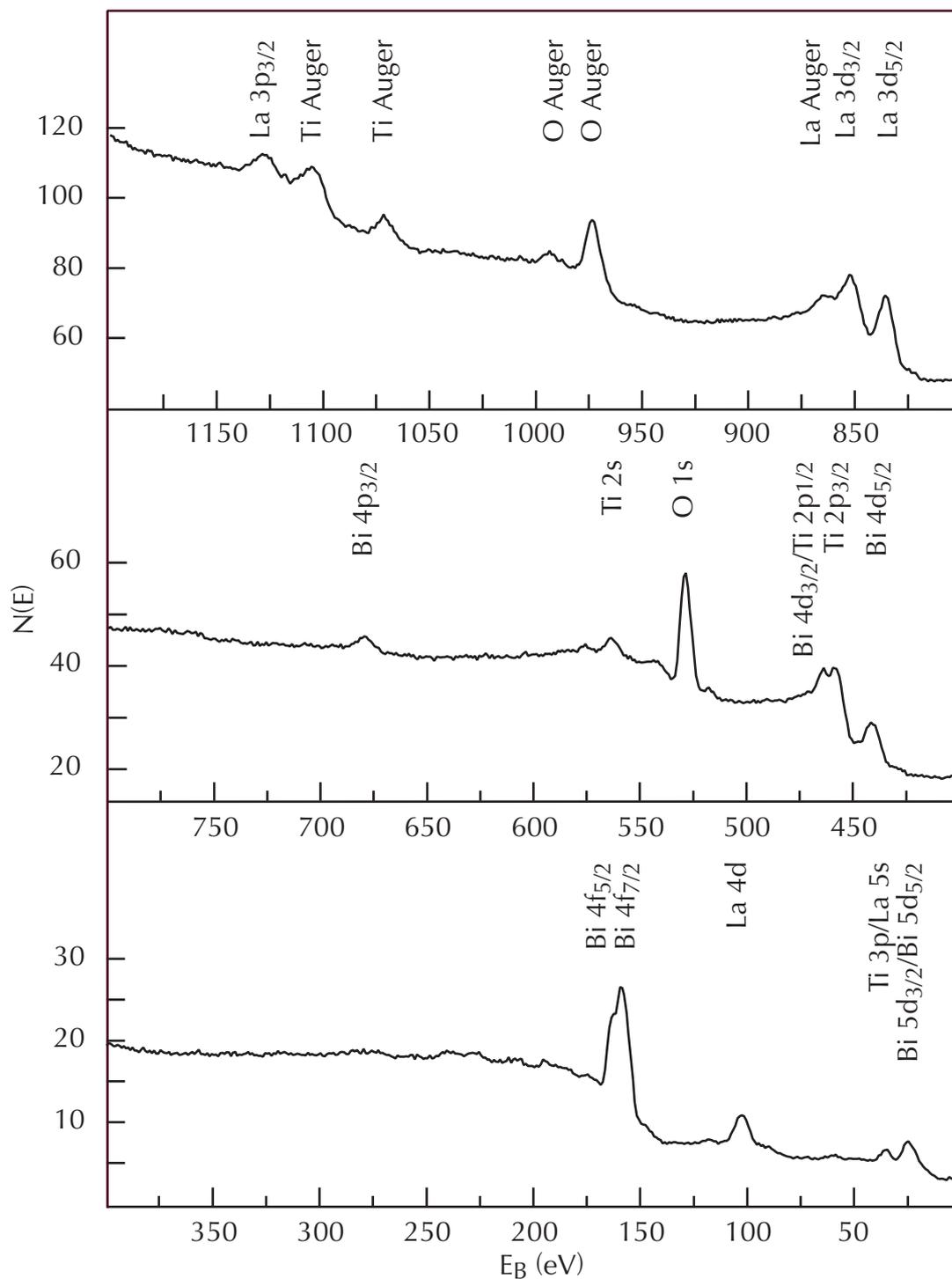


Abb. 4.35: Photoelektronenübersichtsspektrum des a-Achsen-orientierten Films mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/) bei Anregung mit Al- $K_{\alpha}$  (1486,6 eV),  $E_{pass} = 80$  eV

bung [99]. Der Abstand der beiden Emissionslinien der La  $3d_{5/2}$ -Linie von 4,2 eV ist in Übereinstimmung mit der in [98] angegebenen Differenz von 4,3 eV.

Von Suzuki [99, 100] wurden Berechnungen zu den La  $3d$ -Linien in verschiedenen

Übergang	$E_B$ (eV), Exp.	$E_B$ (eV), [41]	$E_B$ (eV), [97]	$E_B$ (eV), [98]
La 3p <sub>3/2</sub>	1124,5	1124		
Ti L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub>	1103,4	1103,1		
Ti L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub>	1068,5	1067,3		
O K <sub>1</sub> L <sub>1</sub> L <sub>23</sub>	995,4	997		
O K <sub>1</sub> L <sub>23</sub> L <sub>23</sub>	974,9	974		
La M <sub>45</sub> N <sub>45</sub> N <sub>45</sub>	864,4	865		
La 3d <sub>3/2</sub>	856,5			
La 3d <sub>3/2</sub>	852,3	851,7	851,4	
La 3d <sub>5/2</sub>	839,7			838,3
La 3d <sub>5/2</sub>	835,5	834,9	834,6	834,0
Bi 4p <sub>3/2</sub>	679,5	679		
Ti 2s	563,5	564		
O 1s	530,3	530	529,9	
Bi 4d <sub>3/2</sub>		464		
Ti 2p <sub>1/2</sub>	464,7	462,7		
Ti 2p <sub>3/2</sub>	458,5	458,5	458,2	
Bi 4d <sub>5/2</sub>	442,7	440		
Bi 4f <sub>5/2</sub>	163,9	164,4	164,5	
Bi 4f <sub>7/2</sub>	158,5	159	159,2	
La 4d	102,5	99		
Ti 3p		34		
La 5s	34,3	33		
Bi 5d <sub>3/2</sub>	25,5	26		
Bi 5d <sub>5/2</sub>		25		

Abb. 4.36: Photoemissionslinien des a-Achsen-orientierten Films mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/) (10 min Sputtern/ 5 min Tempern 665 K), Vergleich Experiment und Referenzwerte

Modellclustern durchgeführt. Die Doppellinienstruktur der La 3d-Zustände wird damit erklärt, dass durch die Erzeugung eines d-Rumpflochs beim La das lokalisierte 4f-Niveau aufgrund des attraktiven Coulomb-Potentials abgesenkt wird. Bei der Relaxation der Ladungsverteilung der 4f-Elektronen zur Abschirmung des Rumpflochs findet eine Hybridisierung zwischen 4f-Niveau und Valenzband statt. Die dadurch entstehenden zwei Emissionslinien entsprechen dem bindenden bzw. antibindenden Endzustand. Es handelt sich also um einen intraatomaren Relaxationsprozess. Das Verhältnis der Intensitäten der Linien ist vom jeweiligen Liganden abhängig und wird in [100] für La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 0,8 angegeben. In Abb. 4.37 ist das Verhältnis 0,68 für die La 3d<sub>3/2</sub>-Linien und 0,74 für die La 3d<sub>5/2</sub>-Linien. In Anbetracht der Tatsache, dass der Verlustuntergrund in Form eines Polynoms 3. Ordnung subtrahiert wurde (Abb.

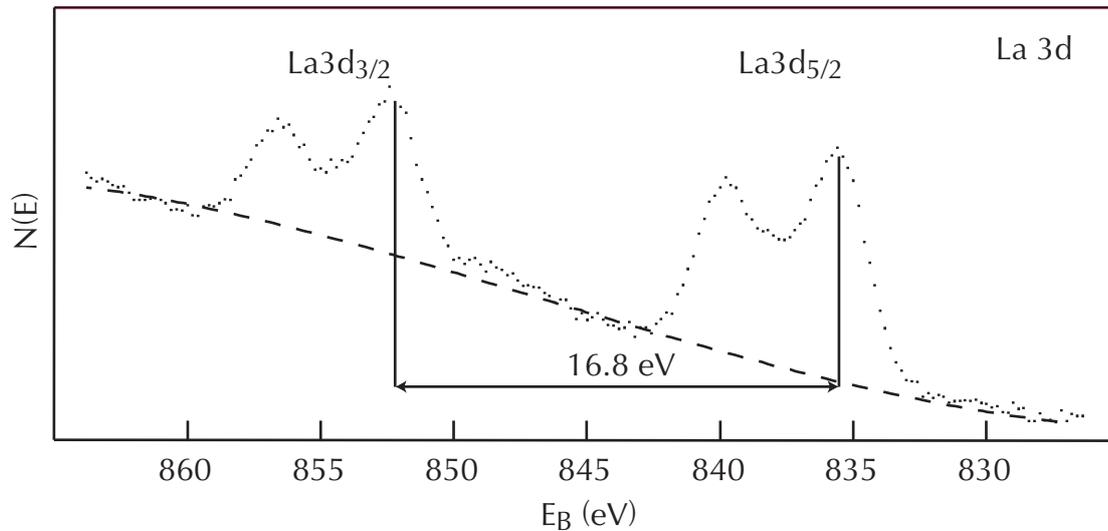


Abb. 4.37: XPS-Spektrum der La 3d-Niveaus des a-Achsen-orientierten Films mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/-), Al-K $\alpha$  (1486,6 eV),  $E_{pass} = 20$  eV

4.37, gestrichelte Linie) und der tatsächliche Untergrund einen komplizierteren Verlauf aufweist, stimmen die experimentell bestimmten Intensitätsverhältnisse gut mit dem Literaturwert überein. Es ist davon auszugehen, dass das La in einer oxidischen Umgebung vorliegt und damit Ba nur in den Pseudoperovskitblöcken durch La substituiert wird.

### Charakteristische Emissionslinien

Für die qualitativen und quantitativen Vergleiche der einzelnen BLT-Filme in den folgenden Kapiteln werden folgende Emissionslinien benutzt: die O 1s-Linien als charakteristische Linie für Sauerstoff mit günstigem Signal-Rausch-Verhältnis, die La 3d-Linien aufgrund des größten Wirkungsquerschnitts aller La-Emissionslinien, die Bi 4f-Linien wegen der geringen Linienbreite und der hohen Sensitivität bezüglich chemischer Verschiebungen und die Ti 2p/Bi 4d-Linien zum direkten Vergleich der Intensitäten. Zusätzlich wird zur Beurteilung der Adsorbatbedeckung die C 1s-Linie betrachtet. Die O 1s-, Ti 2p/Bi 4d- und C 1s-Linie wurden grundsätzlich mit einer Passenergie von 20 eV aufgenommen. Für die Bestimmung der Stöchiometrie wurden auch die La 3d-Linien und die Bi 4f-Linien mit einer Passenergie von 20 eV gemessen. Für die qualitativen Untersuchungen wurde aufgrund der geringen Intensität der La 3d-Linien eine Passenergie von 40 eV und bei den Bi 4f-Linien wegen Schultern im Bereich niedriger Bindungsenergien eine Passenergie von 10 eV genutzt.

Um mit verschiedenen Passenergien gemessene XPS-Spektren vergleichen zu können, wurden anhand von Referenzmessungen Kalibrierungsfaktoren für die Intensitäten ermittelt. Zu beachten ist dabei, dass die bei höheren Passenergien gemessenen Spektren eine geringere Energieauflösung haben und z.B. Schultern an den Emis-

onslinien nicht erkennbar sind.

### 4.3.3 Vergleich der unbehandelten BLT-Filme

Zunächst werden die XPS-Spektren der unbehandelten Filme verglichen, um Unterschiede in der Adsorbatbedeckung oder Oberflächenterminierung ohne Einfluss der Präparation untersuchen zu können. Die Spektren aller drei BLT-Filme nach Reinigung mit Isopropanol und Einschleusen in das UHV-System sind in Abb. 4.38 dargestellt.

Bei gleichen Messbedingungen (Passenergie und Leistung der Röntgenröhre) treten für die Spektren der unbehandelten BLT-Filme unterschiedlich starke Verschiebungen aller Emissionslinien in Richtung höherer Bindungsenergien auf. Wie bereits in Kap. 4.3.2 beschrieben, wird deshalb die  $Ti\ 3p_{3/2}$ -Linie als interne Referenz genutzt.

Die  $Bi\ 4f$ -Linien des a-Achsen-orientierten Films mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/) wurden mit einer Passenergie von 20 eV, die der beiden anderen Filme mit 10 eV gemessen und die  $La\ 3d$ -Linien des a-Achsen-orientierten Films (-) mit einer Passenergie von 20 eV statt 40 eV. Die Spektren wurden entsprechend der in Kap. 4.3.2 beschriebenen Vorgehensweise kalibriert.

Alle Proben wurden an Luft transportiert. Deshalb sind kohlenstoff- und sauerstoffhaltige Adsorbate auf den Oberflächen zu erwarten. Typische Luftadsorbate sind  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  und Kohlenwasserstoffe  $C_xH_y$ . Wasserstoff ist aufgrund des geringen Wirkungsquerschnitts und der Bindungsenergie mit XPS nicht detektierbar. Beim Vergleich der  $C\ 1s$ -Linien in Abb. 4.38 ist deutlich zu erkennen, dass die Intensität für den a-Achsen-orientierten Film (-) um ca. 10% höher ist als für den (118)-orientierten Film (/) und den a-Achsen-orientierten Film mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/). Entsprechend dazu sind die Intensitäten der  $Bi\ 4d_{5/2}$ - und der  $Ti\ 2p_{3/2}$ -Linien bei diesem Film geringer.

Die  $O\ 1s$ -Linien zeigen eine Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergie, welche für den a-Achsen-orientierten Film (-) am deutlichsten ausgeprägt ist. Die dominante Emissionslinie liegt bei 530,7 eV, die Lage der Schulter ist bei 533,4 eV. Barreca *et al.* beschreiben die Schulter bei der  $O\ 1s$ -Linie für  $Bi_2O_3$  [101]. Sie führen diese Schulter auf  $OH^-$  und  $CO_3^{2-}$  zurück, welche von Adsorbaten auf der Oberfläche gebildet wird. Die einzelnen Kohlenstoffverbindungen lassen sich anhand der verschiedenen Bindungsenergien der  $C\ 1s$ -Linie unterscheiden. Die  $C\ 1s$ -Linie sollte für  $CO_3^{2-}$  eine Bindungsenergie von 289 eV aufweisen. Da in den vorliegenden Messungen die Bindungsenergie 285 eV beträgt, kann  $CO_3^{2-}$  als Adsorbat sicher ausgeschlossen werden. Übereinstimmend mit Chu [97] kann die Schulter der  $O\ 1s$ -Linie auf Seiten höherer Bindungsenergie also auf adsorbierte  $OH^-$ -Gruppen zurückgeführt werden.

Aufgrund der besseren Energieauflösung durch die geringere Passenergie von 10 eV ist die Linienbreite der  $Bi\ 4f$ -Linien des a-Achsen-orientierten BLT-Films (-) und des (118)-orientierten BLT-Films (/) mit 1,5 eV um 0,2 eV geringer als die Linienbrei-

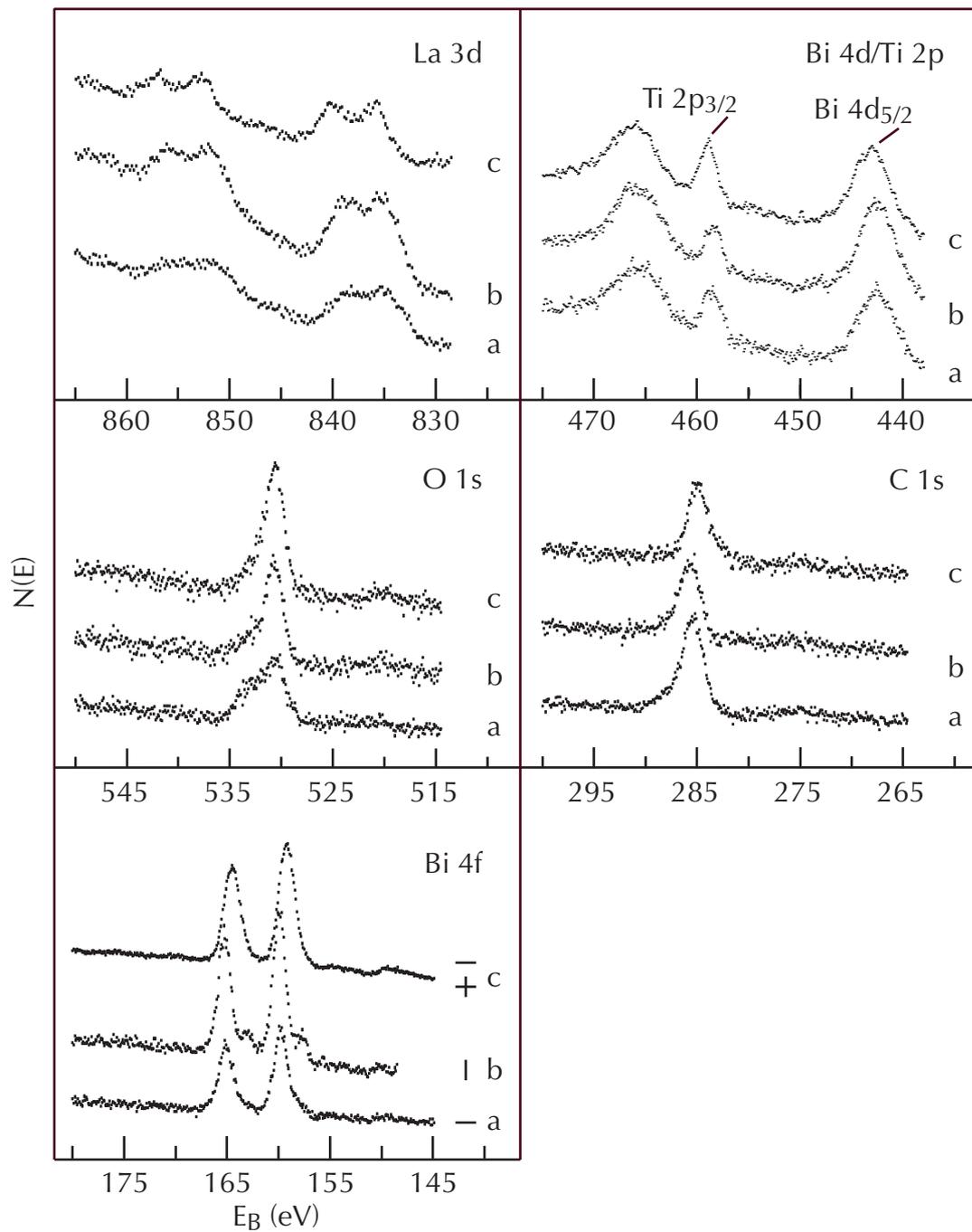


Abb. 4.38: XPS-Spektren der unbehandelten BLT-Filme, Al-K $_{\alpha}$  (1486,6 eV),  $E_{pass}$  siehe Text

- a) a-Achsen-orientiert (-)
- b) (118)-orientiert (/)
- c) a-Achsen-orientiert mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/)

te beim a-Achsen-orientierten Film mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/). Die Bi 4f-Linien zeigen eine Spin-Bahn-Aufspaltung von  $5,4 \pm 0,2$  eV. Für den (118)-orientierten Film (/) (Abb. 4.38, Graph b) tritt ein zweites Duplet mit einer Verschie-

bung um 2,2 eV in Richtung niedrigerer Bindungsenergien auf. Entsprechend [41] lässt sich das Hauptduplet  $\text{Bi}^{3+}$  und das Duplet bei niedrigerer Bindungsenergie metallischem Bi zuordnen. Ein entsprechendes Duplet bei niedrigeren Bindungsenergien wird für unbehandelte Proben auch von Chu [97] nachgewiesen. Die Bildung metallischen Bismuts wird durch die Desorption von O im UHV und die damit verbundene Reduktion des Bismut erklärt.

Die aus der  $\text{Bi } 4d_{3/2}$ - und der  $\text{Ti } 2p_{1/2}$ - Linie resultierende Emissionslinie liegt bei 465,5 eV und hat eine Breite von 4,5 eV. Die  $\text{Bi } 4d_{5/2}$ -Linie hat eine Bindungsenergie von 443 eV, was dem Referenzwert für  $\text{Bi}^{3+}$  entspricht. Im Vergleich zu den Filmen mit a-Achsen-Orientierung an der Oberfläche (– und -/) ist das Verhältnis der  $\text{Bi } 4d_{5/2}$ - zur  $\text{Ti } 2p_{3/2}$ -Intensität für den (118)-orientierten Film (/) um den Faktor 1,5 höher (Abb. 4.38, Graph b).

Die La 3d-Linien des (118)-orientierten Films (/) zeigen wie die  $\text{Bi } 4d_{5/2}$ -Linie eine höhere Intensität als die des a-Achsen-orientierten Films mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/). Die erhöhte Bi- und La-Intensität des (118)-orientierten BLT-Films (/) ist nicht durch eine geringere Adsorbatbedeckung bedingt, da diese für den (118)-orientierten Film (/) und den a-Achsen-orientierten Film mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/) vergleichbar ist.

Die Ergebnisse zeigen, dass Verunreinigungen durch C-Adsorbate nicht von der Oberflächenorientierung der BLT-Filme abhängen. An der Oberfläche aller Filme ist metallisches Bi nachweisbar. Der (118)-orientierte Film (/) zeigt relativ zum Ti eine höhere Bi- und La-Konzentration als die an der Oberfläche a-Achsen-orientierten Filme (– und -/). Ob das Bi/Ti- und La/Ti-Verhältnis von der Orientierung der Filme abhängig ist, muss in weiteren umfangreicheren Messreihen geklärt werden.

#### 4.3.4 Präparation

Zur Untersuchung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Oberfläche ist die Beseitigung der Verunreinigungen eine Grundvoraussetzung. Hierfür stehen als Präparationsmethoden Tempern in  $\text{O}_2$  und Ionenätzen (Sputtern) zur Verfügung.

Aus der Literatur sind Arbeiten bekannt, bei denen die Präparation der Oberfläche ausschließlich durch Sputtern erfolgte [38, 97, 102]. Detaillierte Untersuchungen zur Stöchiometrie bei verschiedenen La-Konzentrationen erfolgten durch Chu *et al.* [97]. Untersuchungen zur Stöchiometrie bei Tempern in UHV und  $\text{O}_2$  liegen bisher nicht vor. Durch das Sputtern wird eine Unterkoordination der Bi-Atome erreicht, die durch O-Mangel erklärt wird [97, 103]. Die Untersuchungen sollen zeigen, ob durch Tempern in  $\text{O}_2$  eine Reoxidation und damit Beseitigung dieser Unterkoordination erreicht werden kann. Zudem ist zu überprüfen, ob eine vollständige Beseitigung von Verunreinigungen allein durch Tempern in  $\text{O}_2$  möglich ist.

## Tempern in O<sub>2</sub>

Der Sauerstoffgehalt von Oxiden wird durch den Sauerstoffpartialdruck während des Sinterns entscheidend beeinflusst. Dabei stellt sich bei hinreichend langen Temperzeiten ein thermodynamisches Gleichgewicht ein. Von Takahashi *et al.* wurden Untersuchungen zum Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks während des Sinterns auf die elektrische Leitfähigkeit von Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Keramiken durchgeführt [37]. Die elektrische Leitfähigkeit ist demnach bei Sintern in p(O<sub>2</sub>) = 0,5 mbar deutlich geringer als bei Sintern in Luft oder Sauerstoff. Es ist davon auszugehen, dass bei Tempern in UHV bzw. bei dem in einer UHV-Kammer technisch limitierten O<sub>2</sub>-Partialdruck reduzierende Bedingungen vorliegen und sich die Proben zudem durch vergleichsweise schnelles Abkühlen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Die elektrische Leitfähigkeit kann deshalb als Indikator für Veränderungen des Sauerstoffgehalts der Oberfläche genutzt werden. Messtechnisch erfolgt die qualitative Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit über Aufladungen der Proben beim XPS. In Kap. 4.3.6 wird nachgewiesen, dass es sich bei den Verschiebungen der Emissionslinien im XPS-Spektrum tatsächlich um Aufladungseffekte handelt.

Um die Veränderung der Oberflächen der BLT-Filme zu minimieren, wurden diese bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar getempert. Höhere O<sub>2</sub>-Partialdrücke sind in der verwendeten UHV-Apparatur nicht möglich, da insbesondere die Heizung nicht entsprechend konzipiert ist. Durch den relativ hohen Sauerstoffpartialdruck soll die Bildung von Sauerstoffleerstellen minimiert und damit die Stöchiometrie der Filme möglichst wenig verändert werden. Aus der Arbeit von Hagendorf ist bekannt, dass bei geeigneten Temperaturen eine Reoxidation von BaTiO<sub>3</sub>-Einkristallen bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar erreicht wird [19].

Graph	Tempern
a	unbehandelt
b	3 min bei 803 K
c	15 min bei 848 K
d	30 min bei 873 K
e	15 min bei 1153 K

Tab. 4.2: Tempern des a-Achsen-orientierten Films (–) bei p(O<sub>2</sub>) =  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar, s. Abb. 4.39

In einem ersten Präparationszyklus wird der Einfluss des Temperns in O<sub>2</sub> auf die chemische Zusammensetzung der Oberfläche dargestellt. In Tab. 4.2 sind die einzelnen Präparationsschritte für den dabei verwendeten a-Achsen-orientierten BLT-Film (–) dargestellt. Die zugehörigen XPS-Spektren sind in Abb. 4.39 dargestellt. Wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, wird für die Korrektur von aufladungsbedingten Verschiebungen die Ti 2p<sub>3/2</sub>-Linie mit einer Bindungsenergie von 458,5 eV als Referenzwert gewählt. Graph a für die unbehandelte Probe in Abb. 4.39 entspricht Graph a in Abb. 4.38.

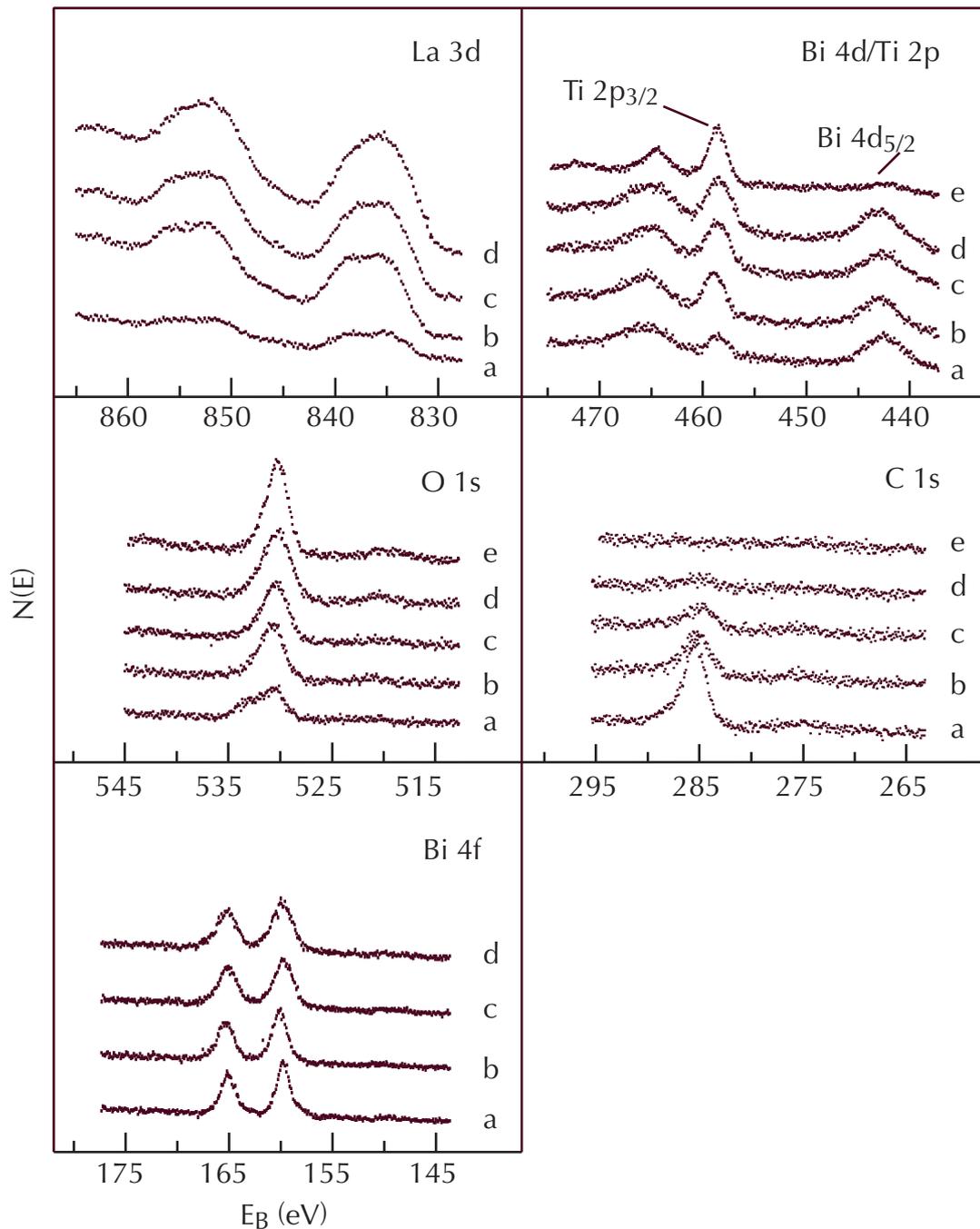


Abb. 4.39: XPS-Spektren des a-Achsen-orientierten Films (-), Al-K $\alpha$  (1486,6 eV)  
Graphen a, b, c, d, e Präparation entspr. Tab. 4.2

Nach dem ersten Tempern für 3 Minuten bei 803 K ist die Intensität der C 1s-Linie bereits um 60-70 % reduziert, wie aus Graph b in Abb. 4.39 ersichtlich ist. Gleichzeitig erhöhen sich die Intensitäten der La 3d-Linien und der Ti 2p $_{3/2}$ -Linie bei nahezu konstant bleibender Intensität der Bi-Linien. Es ist also von einer Anreicherung des Bi in den obersten Monolagen der unpräparierten BLT-Filme auszugehen, welche durch das

Tempern in  $O_2$  beseitigt wird. Eine solche Bi-Anreicherung an der Oberfläche wird auch durch Chu *et al.* [97] beschrieben.

Bei der O 1s-Linie wird durch das Tempern die Schulter auf Seiten höherer Bindungsenergie stark reduziert. Wie in Kap. 4.3.3 beschrieben, ist von  $OH^-$ -Gruppen als Adsorbaten auf der unbehandelten Oberfläche auszugehen. Diese lassen sich durch Desorption von Wasser beseitigen. Durch weiteres Tempern bei 848 K für 15 Minuten reduziert sich die Intensität der C 1s-Linie auf 10 % des Ausgangswertes. Die La 3d-, Ti 2p/Bi 4d-, O 1s- und Bi 4f-Linien zeigen keine signifikanten Veränderungen gegenüber dem ersten Tempern (Abb. 4.39, Graph c).

Die Intensität der C 1s-Linie wird durch Tempern bei 873 K für 30 Minuten nochmals reduziert (Abb. 4.39, Graph d). Es zeigt sich jedoch, dass die verbleibenden Kohlenstoffkontaminationen durch Tempern in diesem Temperaturbereich nicht zu beseitigen sind. Die Intensität der O 1s-Linie nimmt im Vergleich vom ersten zum dritten Tempern um 10 % zu.

Im nächsten Temperschritt wurde die Probe für 10 Minuten bei 1153 K getempert. Im Ergebnis dieser Präparation werden die Kohlenstoffkontaminationen vollständig beseitigt, wie in Graph e in Abb. 4.39 zu erkennen ist. Gleichzeitig sinkt allerdings die Intensität der Bi 4d<sub>5/2</sub>-Linie unter die Nachweisgrenze. Analog dazu verringert sich auch die Intensität der Bi 4d<sub>3/2</sub>-/Ti 2p<sub>1/2</sub>- Linie. Die La 3d- und Bi 4f-Linien wurden wegen der zu geringen Intensitäten nicht gemessen. Lin *et al.* wiesen mit Rutherford-Streuung (RBS) einen Bismut-Verlust durch das Tempern bei 1023 K in Luft nach [104]. Die Schmelztemperatur von  $Bi_2O_3$  liegt bei 1090 K, was den starken Bi-Verlust plausibel macht, da Bi in den  $\{Bi_2O_2\}^{2+}$ -Zwischenschichten quasi als Oxid vorliegt. Für weitere Untersuchungen war der a-Achsen-orientierte Film wegen des hohen Bi-Verlustes nicht mehr brauchbar.

Die Kohlenstoffadsorbate können durch  $O_2$ -Tempern bei 870 K zu 98 % beseitigt werden. Mit dem Tempern ist eine Reduzierung der Bi-Intensität und eine Erhöhung der La- und Ti-Intensitäten verbunden. Zur vollständigen Beseitigung der Adsorbate wird als weitere Möglichkeit die Präparation mit Ionenätzen (Sputtern) untersucht.

### Sputtern (Ionenätzen) und $O_2$ -Tempern

Der Einfluss des Sputterns auf die chemische Zusammensetzung wurde von Barreca [101] für  $Bi_2O_3$  untersucht. Entsprechend dieser Arbeit werden die Kohlenstoffkontaminationen erst durch mehrere Zyklen von Sputtern und Tempern in  $O_2$  beseitigt. Von Jovalekić [103] und Chu [97] wurde der Einfluss des Sputterns auf  $Bi_4Ti_3O_{12}$  bzw.  $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$  untersucht. Übereinstimmend wird die Bildung einer Doppelpeakstruktur beim Bi 4f-Duplet beschrieben. Das sputterinduzierte Duplet wird von Jovalekić durch das Aufbrechen der Bi-O-Bindungen infolge des  $Ar^+$ -Beschusses und der daraus resultierende Sauerstoff-Desorption begründet, welches zur Bildung von

metallischem Bismut an der Oberfläche führt. Von besonderer Bedeutung sind die Ergebnisse von Chu, da dieser eine quantitative Auswertung der XPS-Spektren von BLT-Keramiken mit verschiedenen La-Konzentrationen durchgeführt hat. Dabei erfolgte jedoch kein Nachtempern zur Beseitigung sputterinduzierter Defekte. Deshalb werden im folgenden die XPS-Spektren nach Sputtern und nach Tempern in O<sub>2</sub> zunächst qualitativ und dann in Kap. 4.3.5 quantitativ diskutiert.

Graph	Präparation
a	Tempern, $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-4}$ mbar, 673 K, 15 min
b	Sputtern, 25 min
c	Tempern, $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-4}$ mbar, 873 K, 15 min

Tab. 4.3: Sputtern und Tempern des (118)-orientierten BLT-Films (/), s. Abb. 4.40

Der Einfluss des Sputterns und Temperns wird beispielhaft anhand des (118)-orientierten Films (/) beschrieben. Die Präparationsschritte sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Die zugehörigen Spektren sind in Abb. 4.40 dargestellt. Zunächst erfolgte entsprechend der bereits beschriebenen Ergebnisse die Beseitigung der C-Kontaminationen durch Tempern bei 673 K für 15 Minuten in  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar O<sub>2</sub>. Die Intensität der C 1s-Linie beträgt nach diesem Tempersschritt 15 % der Intensität der unbehandelten Probe (Abb. 4.40, Graph a).

Im nächsten Präparationsschritt wurde der Film mit Ar<sup>+</sup>-Ionen (1 keV, 25 min) gesputtert. Die entsprechenden Spektren sind in Abb. 4.40 jeweils als Graph b bezeichnet. Die Intensität der C 1s-Linie sinkt durch das Sputtern unter die Nachweisgrenze. Gleichzeitig verringert sich die Intensität der Bi 4d<sub>5/2</sub>-Linie im Vergleich zur Ti 2p<sub>3/2</sub>-Linie. Außerdem erfolgt eine deutliche Verbreiterung der Bi 4d<sub>5/2</sub>-Linie von 3,5 eV auf 4,3 eV und eine Verschiebung des Maximums von 442,6 eV zu 441 eV. Das Bi 4f-Duplet zeigt nach dem Sputtern eine ausgeprägte Doppelpeakstruktur. Das sputterinduzierte Duplet ist gegenüber dem Hauptduplet um 2 eV in Richtung niedrigerer Bindungsenergie verschoben. Entsprechend den Ergebnissen von Jovalekić [103] und Chu [97] handelt es sich hierbei um metallisches Bi. Die Verbreiterung und Verschiebung der Bi 4d<sub>5/2</sub>-Linie ist ebenfalls durch eine chemische Verschiebung der Emissionslinie des metallischen Bismuts gegenüber der von Bi<sup>3+</sup> bedingt. Diese Verbreiterung wurde auch von Chu beschrieben [97].

Chu untersuchte die Bi 4f-Spektren für Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> mit La-Dotierungen von  $x = (0 \dots 2)$  [97]. Die Intensität der Bi<sup>0</sup>-Komponente im Vergleich zur Bi<sup>3+</sup>-Komponente nimmt mit der La-Konzentration zu. Es wird davon ausgegangen, dass Bi nur in den Pseudoperovskitblöcken durch La substituiert wird. Mit steigender La-Konzentration nimmt deshalb der Anteil von Bi in den {Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>}<sup>2+</sup>-Schichten relativ zum Anteil in den Pseudoperovskitblöcken zu. Damit steigt auch der Anteil an Bi, das durch Sputtern von Bi<sup>3+</sup> zu Bi<sup>0</sup> reduziert wird. Bei identischen Sputterbedingungen sollte sich somit

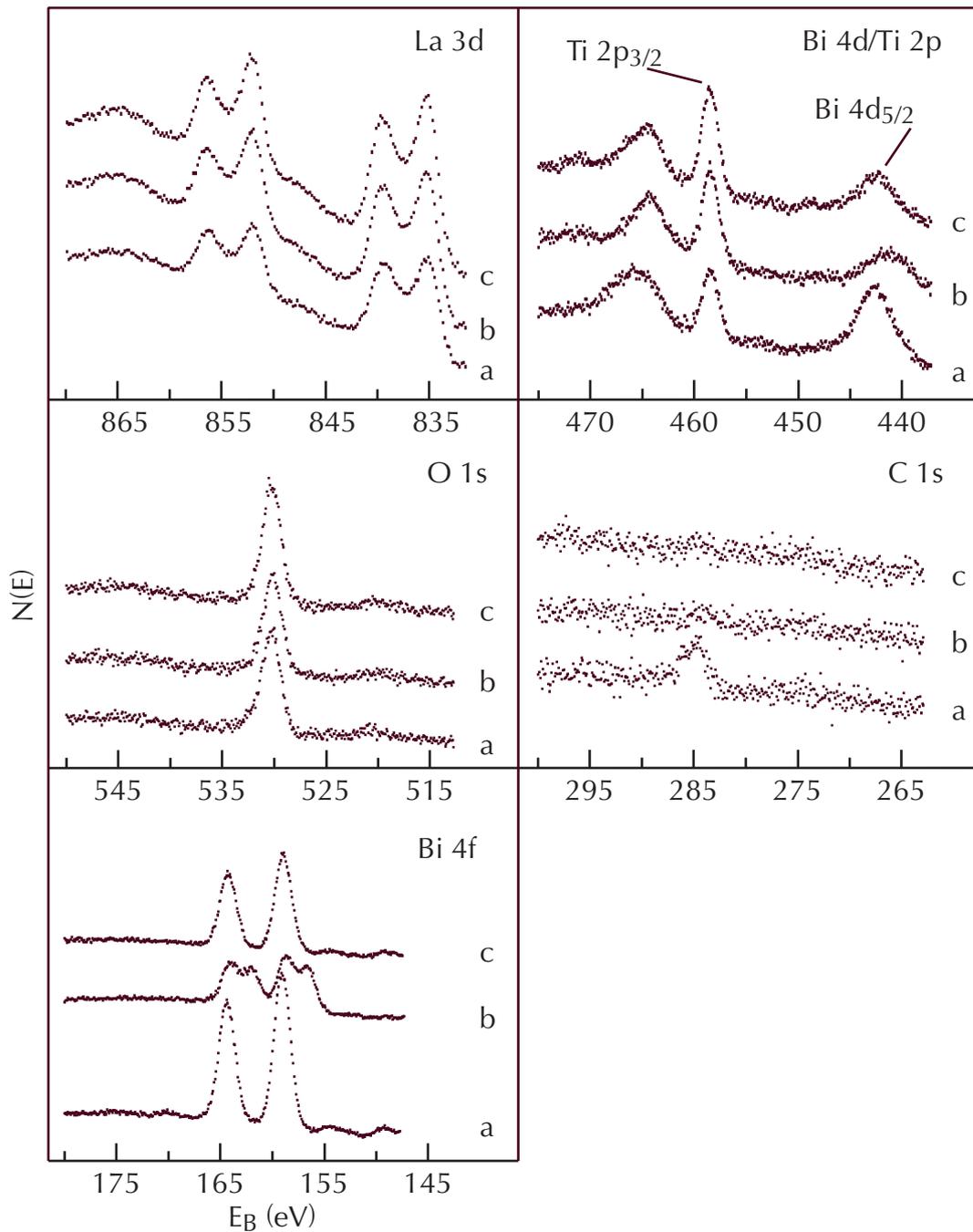


Abb. 4.40: XPS-Spektren des (118)-orientierten BLT-Films (/) nach Sputtern/Tempnern, Präparation s. Tab. 4.3, Al-K<sub>α</sub> (1486,6 eV)

ein für die jeweilige La-Konzentration typisches Verhältnis der Bi 4f-Komponenten einstellen.

In Abb. 4.40b zeigt sich beim Vergleich der relativen Intensitäten von Bi<sup>0</sup> zu Bi<sup>3+</sup> der Bi 4f-Linien nach dem Sputtern eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Chu für La-Konzentrationen von  $x = (0,5 \dots 0,75)$ .

Durch Tempern bei 873 K in  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar  $O_2$  für 15 Minuten wird die  $Bi^0$ -Komponente der Bi 4f-Linien bei niedrigerer Bindungsenergie wieder beseitigt. Auch die Breite der Bi 4d<sub>5/2</sub>-Linie verringert sich auf die Linienbreite von 3,5 eV wie vor dem Sputtern. Ursache hierfür ist die Reoxidation des Bi.

Die Intensität der Bi 4d<sub>5/2</sub>- und Bi 4f-Linien ist nach dem Sputtern/Tempnern im Vergleich zum Nur-Tempnern deutlich reduziert (Abb. 4.40, Graph c und a). Die La 3d-Linien und die Ti 2p<sub>3/2</sub>-Linie zeigen nach dem Sputtern/Tempnern eine höhere Intensität als nach dem Tempnern, während die O 1s-Linie keine signifikanten Veränderungen zeigt.

Von Chu wird die Erhöhung der La- und Ti-Intensitäten gegenüber den Bi-Intensitäten durch die sputterinduzierte Beseitigung einer Bi-reichen Oberflächenregion begründet. In Frage kommt jedoch auch präferentielles Sputtern des Bi. Die Sputterrate eines Atoms/Ions ist abhängig von der Massenzahl und der Stärke der chemischen Bindung. Leichte Elemente werden stärker gesputtert als solche mit einer großen Massenzahl. Da Bi schwerer als die anderen Elemente des BLT ist, wäre bei präferentiellem Sputtern die Abnahme der Bi-Intensität ein Beleg für seine schwächere Bindung.

Durch nochmaliges Sputtern für 10 Minuten und Tempern bei 663 K für 10 Minuten bleiben die Intensitäten der Bi 4f-, O 1s-, Ti 2p<sub>3/2</sub> und Bi 4d<sub>5/2</sub>-Linien im Rahmen der Messgenauigkeit konstant.

Durch die Kombination von Sputtern und Tempern in  $O_2$  ist eine reproduzierbare Präparation möglich. Durch Sputtern werden von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen freie Oberflächen erzeugt. Dabei wird metallisches Bi gebildet, welches durch Tempern bei 870 K in  $O_2$  reoxidiert wird. Wie beim Tempern in  $O_2$  wird durch Sputtern der Bi-Gehalt der Oberfläche deutlich reduziert.

### 4.3.5 Stöchiometrie

Wie in Kap. 2.1.2 erläutert, ist die chemische Zusammensetzung der Oberfläche der BLT-Filme von großer Bedeutung für die remanente Polarisierung und die Ermüdungsfreiheit. Im Folgenden wird deshalb die Zusammensetzung der einzelnen BLT-Filme nach Beseitigung der C-Adsorbate verglichen. Die Stöchiometrie nach den verschiedenen Präparationsschritten wird beispielhaft für den (118)-orientierten Film (/) berechnet, um den Einfluss der Präparation auf die Stöchiometrie quantitativ darzustellen.

#### Vergleich der präparierten Filme

Zunächst werden die Spektren der präparierten BLT-Filme verglichen, welche in Abb. 4.41 dargestellt sind. Die Präparation erfolgte entsprechend der zuvor beschriebenen Prozedur durch  $Ar^+$ -Sputtern und Heizen in  $O_2$  und ist in Tab. 4.4 zusammengefasst. Für den a-Achsen-orientierten BLT-Film (–) stehen aufgrund des Bi-Verlusts

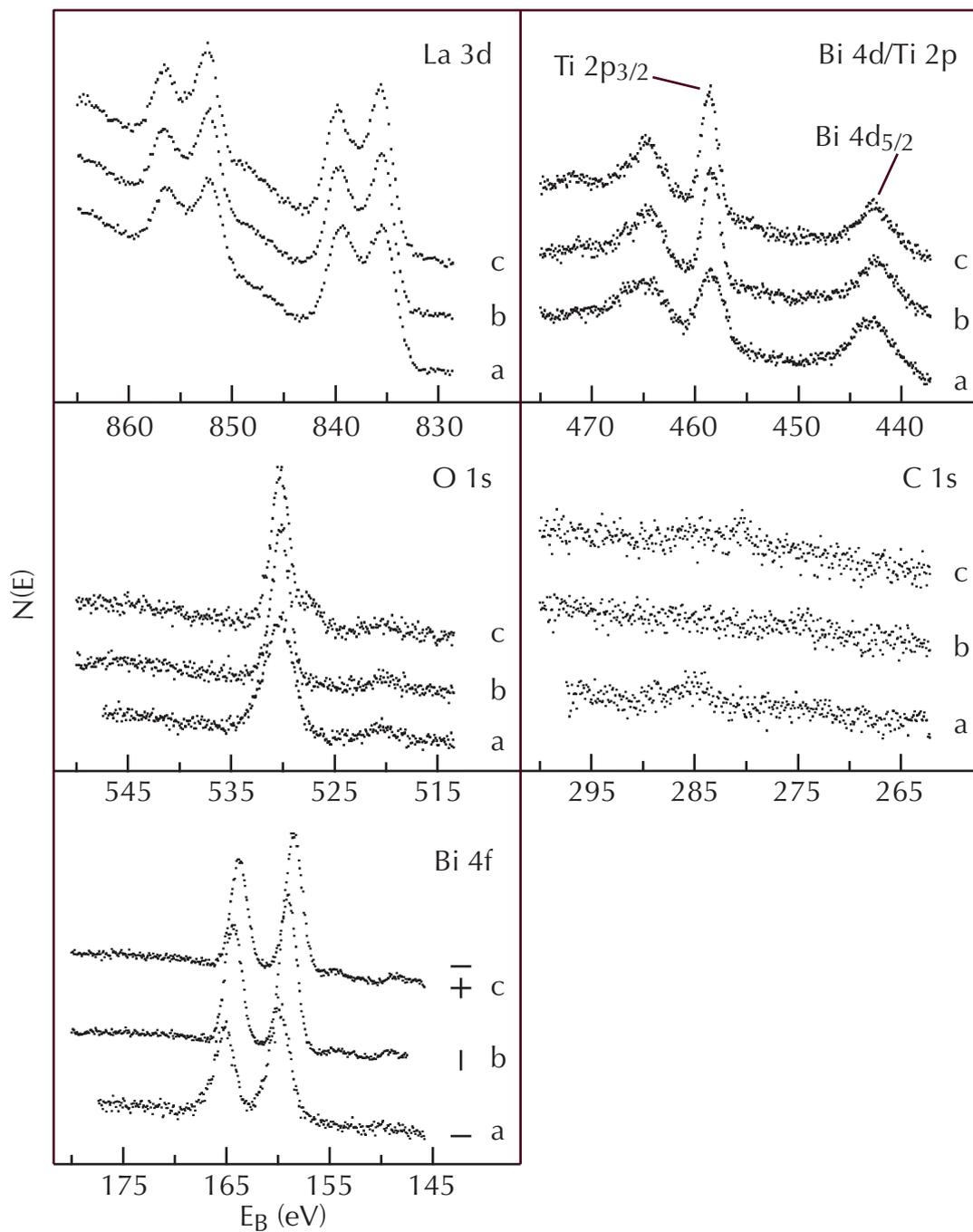


Abb. 4.41: XPS-Spektren der präparierten BLT-Filme, Präparation s. Tab. 4.4, Al-K $_{\alpha}$  (1486,6 eV)  
 a) a-Achsen-orientiert (–)  
 b) (118)-orientiert (/)  
 c) a-Achsen-orientiert mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/)

bei Tempern bei 1153 K nur Spektren nach Tempern bei 873 K zur Verfügung. Dadurch ist die C 1s-Linie für den a-Achsen-orientierten Film (–) im Gegensatz zu den beiden anderen Filmen noch nachweisbar (Abb. 4.41, Graph a). Die Spektren wurden mit einer Passenergie von 20 eV gemessen, um bei der Berechnung der Stöchiometrie

keine zusätzlichen Fehler durch Kalibrierungen zu verursachen. Lediglich die Bi 4f-Linien des a-Achsen-orientierten BLT-Films (–) lagen nur mit einer Passenergie von 10 eV vor und wurden entsprechend der in Kap. 4.3.2 beschriebenen Vorgehensweise kalibriert.

Graph	Orientierung	Sputtern	Tempern	analog Abb.
a	a-Achsen-orientiert (–)	-	873 K/10 min	4.39, Gr. d
b	(118)-orientiert (/)	25 min	873 K/15 min/ O <sub>2</sub>	4.40, Gr. c
c	a-Achsen-orientiert mit gemischt-orient. Zwischenschicht (-/)	15 min	663 K/5 min	

Tab. 4.4: Präparation der BLT-Filme in Abb. 4.41

Beim Vergleich der Spektren wird die höhere Intensität der Ti 2p<sub>3/2</sub>-Linie und die geringere Intensität der Bi 4d<sub>5/2</sub>-Linie für die gesputterten und getemperten Filme (Abb. 4.41, Graph b und c) im Vergleich zum nur getemperten Film (Abb. 4.41, Graph a) deutlich. Dieser Unterschied ist auf die in Kapitel 4.3.4 beschriebene Reduktion von Bi im Zusammenhang mit den C-Adsorbaten durch das Sputtern zurückzuführen. Beim a-Achsen-orientierten Film mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/) (Abb. 4.41, Graph c) weist die O 1s-Linie eine Schulter auf Seiten niedrigerer Bindungsenergie mit einer Verschiebung von 3 eV gegenüber der Hauptemissionslinie auf.

Die XPS-Spektren des a-Achsen-orientierten Films mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/) und des (118)-orientierten Films (/) sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die BLT-Filme unabhängig von der Orientierung nach Sputtern/Tempern gleiche stöchiometrische Zusammensetzungen aufweisen. Dieses Ergebnis ist insofern von Bedeutung, als der unbehandelte (118)-orientierte BLT-Film (/) im Vergleich zu den an der Oberfläche a-Achsen-orientierten BLT-Filmen (– und -/) eine höhere Bi- und La-Intensität relativ zum Ti aufweist.

### Quantitative Auswertung

Da die Spektren nach Sputtern und Tempern für alle drei Filme vergleichbar sind, wird die stöchiometrische Zusammensetzung am Beispiel des (118)-orientierten Films (/) nach den in Tab. 4.3 beschriebenen Präparationsschritten dargestellt. Der Untergrund wurde mittels einer Polynomfunktion 3. Ordnung subtrahiert. Zur Berechnung der Stöchiometrie werden die Wirkungsquerschnitte der einzelnen Elemente aus Ref. [41] verwendet, welche in Tab. 4.5 zusammengefasst sind. Die Stöchiometrie wird dabei auf einen molaren Anteil des Ti von 3 bezogen, da für Ti die geringsten Intensitätsveränderungen durch die Präparation zu erwarten sind.

Übergang	$E_B$ (eV), Exp.	$E_B$ (eV), [41]	Wirkungsquerschnitt, [41]
La 3d <sub>3/2</sub>	852,3	851,7	19,50
La 3d <sub>5/2</sub>	835,5	834,9	28,12
O 1s	530,3	530	2,93
Ti 2p <sub>3/2</sub>	458,5	458,5	5,22
Bi 4d <sub>5/2</sub>	442,7	440	13,44
Bi 4f <sub>5/2</sub>	163,9	164,4	10,93
Bi 4f <sub>7/2</sub>	158,5	159	13,90

Tab. 4.5: Wirkungsquerschnitte ausgewählter Photoemissionslinien

Die Stöchiometrie des unbehandelten (118)-orientierte BLT-Films (/) ergibt sich zu  $\text{Bi}_{3,0}\text{La}_{1,2}\text{Ti}_3\text{O}_{11}$  (Abb. 4.38, Graph b). Die La 3d-Linien wurden mit einer Passenergie von 40 eV gemessen und mittels einer Vergleichsmessung auf eine Passenergie von 20 eV kalibriert. Die Intensität der La 3d<sub>3/2</sub>-Linie ist um 35 % geringer als die der La 3d<sub>5/2</sub>-Linie. Dieser Unterschied ist vor allem durch Ungenauigkeiten bei der Subtraktion des Verlustelektronenuntergrunds durch ein Polynom bedingt. Als Intensität zur Berechnung der Stöchiometrie wurde deshalb der Mittelwert beider Intensitäten herangezogen. Aus dem Vergleich der Bi 4d<sub>5/2</sub>-Linie und der Bi 4f-Linien ergibt sich ein Unterschied von 30 %. Da sowohl die Linienbreite als auch der Untergrund für die Bi 4f-Linien geringer sind, wird deren Intensität zur Berechnung der Stöchiometrie herangezogen.

Für die nur-getemperte Oberfläche des (118)-orientierten BLT-Films (/) (Abb. 4.40, Graph a) lautet die Summenformel  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,9}\text{Ti}_3\text{O}_{19}$ . Nach 25-minütigen Sputtern (Abb. 4.40, Graph b) ergibt sich eine Summenformel von  $\text{Bi}_{1,3}\text{La}_{1,3}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Das Nach-Tempnern bei 873 K für 15 Minuten in  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-4}$  mbar (Abb. 4.40, Graph c) führt zu einer Stöchiometrie von  $\text{Bi}_{1,5}\text{La}_{1,3}\text{Ti}_3\text{O}_{13}$ .

Beim Vergleich der Summenformeln wird deutlich, dass durch das Tempnern in  $\text{O}_2$  die Bi-Konzentration mit 6 % leicht und die O-Konzentration mit 73 % stark zunimmt. Die La-Konzentration nimmt um 25 % ab. Bei der weiteren Präparation durch Sputtern wird die Bi-Konzentration stark reduziert, während sich die La-Konzentration erhöht. Die O-Konzentration wird durch das Sputtern ebenfalls stark reduziert. Da sowohl die Konzentration von Bi als auch von O durch das Sputtern um  $(50 \pm 10)$  % reduziert wird, ist von einem gleichzeitigen Sputtern beider Elemente auszugehen. Dies kann als Indiz dafür gewertet werden, dass die  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2-}$ -Schichten stärker als die Pseudoperovskitblöcke gesputtert werden. Damit in Übereinstimmung ist das Ergebnis von Chu, dass das Verhältnis von  $\text{Bi}^0$  zu  $\text{Bi}^{3+}$  von der La-Konzentration abhängig ist.

Wie bereits im Zusammenhang mit den intraatomaren Relaxationen beim La 3d-Duplet in Kap. 4.3.2 beschrieben, wird Bi nur in den Pseudoperovskitblöcken durch La substituiert. Ist die La-Konzentration der Keramiken höher und die Bi-Konzentration

im Gesamtvolumen entsprechend geringer, dann ist die relative Bi-Konzentration in den  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2-}$ -Schichten im Vergleich zu den Pseudoperovskitblöcken höher. Deshalb nimmt die Konzentration von sputterinduziertem  $\text{Bi}^0$  relativ zum  $\text{Bi}^{3+}$  mit steigender La-Konzentration der Proben zu.

Durch das Nach-Tempnern wird die Stöchiometrie im Vergleich zur gesputterten Oberfläche nicht mehr wesentlich verändert.

Präparation	(118)-orientierter BLT-Film (/)	BLT-Keramik [97]
unbehandelt	$\text{Bi}_{3,0}\text{La}_{1,2}\text{Ti}_3\text{O}_{11}$	$\text{Bi}_{21}\text{La}_{4,2}\text{Ti}_3\text{O}_{48}$
Tempnern 673 K/15 min/ $\text{O}_2$	$\text{Bi}_{3,2}\text{La}_{0,9}\text{Ti}_3\text{O}_{19}$	
Sputtern	$\text{Bi}_{1,3}\text{La}_{1,3}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (25 min)	$\text{Bi}_{4,7}\text{La}_{3,3}\text{Ti}_3\text{O}_{19}$ (3 min)
Tempnern 873 K/15 min/ $\text{O}_2$	$\text{Bi}_{1,5}\text{La}_{1,3}\text{Ti}_3\text{O}_{13}$	

Tab. 4.6: Vergleich der Stöchiometrie des (118)-orientierten BLT-Films (/) mit BLT-Keramiken

In Tab. 4.6 werden die Ergebnisse dieser Arbeit mit den Ergebnissen von Chu [97] verglichen. Die drastischen Unterschiede bei den unbehandelten Proben können durch unterschiedlich starke Adsorbatbedeckungen bedingt sein. Der Anteil an C-Verbindungen sollte bei den Proben von Chu durch den Sinterprozess an Luft deutlich höher sein als bei den BLT-Filmen, welche mittels PLD bei  $p(\text{O}_2) = (0,3 \dots 1)$  mbar hergestellt wurden. Durch den unterschiedlichen Sauerstoffpartialdruck während der Präparation ist auch der große Unterschied in den O-Konzentrationen begründet. Das wird an der starken Reduzierung der O-Konzentration der BLT-Keramik unter UHV-Bedingungen beim Vergleich zwischen unbehandelter Probe und gesputterter Probe deutlich. Die La-Konzentration sowohl des Films als auch der Keramik wird durch die Präparation vergleichsweise wenig beeinflusst.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Konzentration von Bi und O durch  $\text{Ar}^+$ -Sputtern drastisch reduziert wird, während die La-Konzentration zunimmt. Nachtempnern bei 873 K in  $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-4}$  mbar verändert die Stöchiometrie an der Oberfläche nicht weiter. Die Konzentration des Bi ist 54 % niedriger, die La-Konzentration ist um 73 % höher und die O-Konzentration ist um 8 % höher als für  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Die Unterschiede zur erwarteten Stöchiometrie sollten vor allem durch die Präparation bedingt sein, da die Stöchiometrie der nicht präparierten Oberfläche wesentlich besser mit dieser übereinstimmen. Eine Überprüfung ist durch den Transport der Proben in einem mobilen Vakuum-Transport-System möglich, da so Kontaminationen reduziert werden können.

### 4.3.6 Aufladungseffekte im XPS

Bei den XPS-Spektren der verschiedenen Filme treten Verschiebungen aller Emissionslinien in Richtung höherer Bindungsenergie auf. Diese Verschiebungen sind im gesamten spektroskopierten Bereich für die einzelnen Proben konstant, unterscheiden sich aber zwischen den Proben. Verschiebungen aufgrund von Aufladungen bei BLT im Bereich von 3,4 eV sind aus [97] bekannt. An BaTiO<sub>3</sub>(100)-Oberflächen wurden durch Hagendorf Verschiebungen von 5 eV nachgewiesen [19]. Da die Verschiebungen bei den hier untersuchten Proben mit bis zu 10,4 eV jedoch deutlich größer sind, können Aufladungen nicht ohne weiteres als Ursache angenommen werden. Die korrekte Bestimmung der Bindungsenergien ist insbesondere für den Nachweis chemischer Verschiebungen von großer Bedeutung.

Zum Ladungsausgleich werden üblicherweise niederenergetische Elektronen genutzt. Da in der vorhandenen Apparatur keine geeignete Quelle für niederenergetische Elektronen zur Verfügung steht, muss der Nachweis von Aufladungseffekten als Ursache für die Verschiebung der XPS-Spektren zu höheren Energien indirekt geführt werden. Entsprechend Gl. 2.13 sind die in diesem Kapitel dargestellten Energien die Summe aus Bindungsenergie und Potentialverschiebung des Fermi-niveaus der Probe gegenüber dem Fermi-niveau des Spektrometers:

$$E_B + U = h \cdot \nu - E_{kin} - \phi_{Sp} \quad (4.5)$$

mit dem Potential  $U$  durch die Aufladung der Probe.

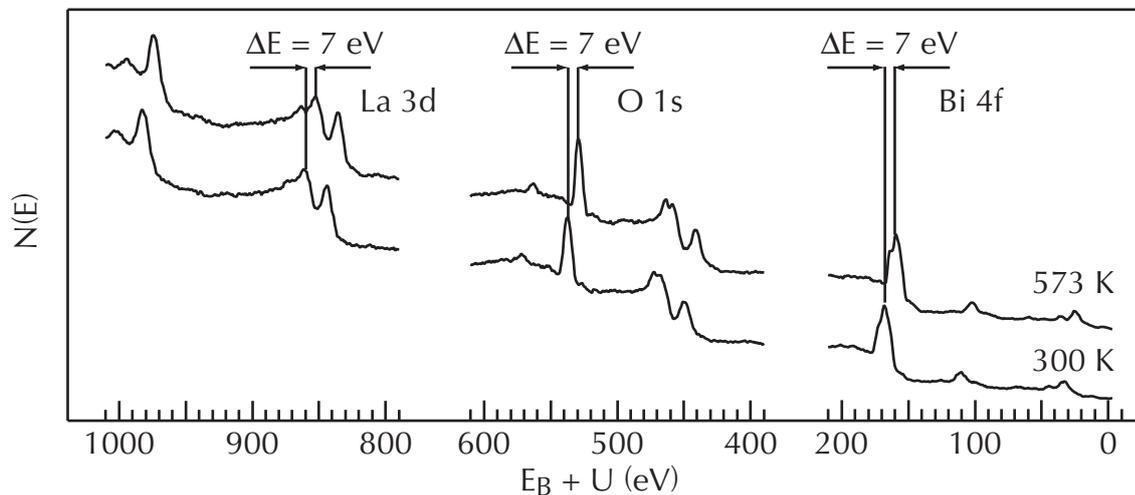


Abb. 4.42: XPS-Spektren des (100)-orientierten BLT-Films (—) bei 300 K und 573 K, Al-K<sub>α</sub> (1486,6 eV),  $E_{pass} = 80$  eV, Präparation: 10 min Temperrn/873 K/p(O<sub>2</sub>) =  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar

In Abb. 4.42 sind einzelne Energiebereiche zweier XPS-Spektren des (100)-orientierten BLT-Films (—) dargestellt, welche bei 300 bzw. 573 K gemessen wurden. Die Spektren wurden entsprechend Gl. 4.5 um die Spektrometerr Austrittsarbeit von 3 eV korrigiert.

Die Spektren zeigen die konstante Verschiebung der Emissionslinien um 7 eV über den gesamten Energiebereich bei Raumtemperatur im Vergleich zur Hochtemperatur-Messung.

Als Ursache für die Verschiebung der Spektren kommt eine Erhöhung der Leitfähigkeit mit der Temperatur in Frage. Mit steigender Anzahl frei beweglicher Ladungsträger sollte sich die Verschiebung der Emissionslinien wegen der dann verringerten Aufladung verkleinern und bei ausreichend großer Leitfähigkeit nicht mehr auftreten. Unter der Annahme, dass die Bindungsenergie der Rumpfelektronen temperaturunabhängig ist, wird durch die Verschiebung der Emissionslinien direkt die Veränderung des Potentialunterschiedes zwischen Probe und Spektrometer dargestellt. Daraus können qualitative Aussagen über die Leitfähigkeitsänderung der Proben mit der Temperatur getroffen werden.

### YSZ(100)

Durch den in Kap. 3.1.2 beschriebenen schichtweisen Aufbau der Proben ist es notwendig, die Leitfähigkeit der einzelnen Schichten und damit deren Einfluss auf die Gesamtaufladung zu beurteilen. Deshalb wurde zunächst ein Yttrium-stabilisierter  $\text{ZrO}_2$ -Einkristall in (100)-Orientierung untersucht, wie er als Substrat bei der Laserdeposition der BLT-Filme verwendet wird.

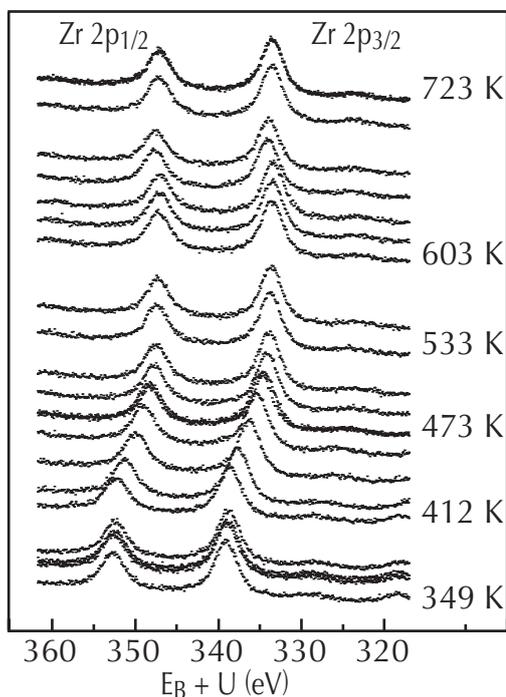


Abb. 4.43: XPS-Spektren der Zr 3p-Linien von YSZ (100) bei verschiedenen Temperaturen, Al-K $_{\alpha}$  (1486,6 eV)

In Abb. 4.43 sind die Spektren der Zr 3p-Linien bei Temperaturen von 320-720 K dar-

gestellt. Anhand dieser Spektren wurde die Lage der Zr  $3p_{3/2}$ -Linie ermittelt und in Abb. 4.44 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die einzelnen Symbole kennzeichnen dabei unabhängige Heizserien. Bei Raumtemperatur wird die Zr  $3p_{3/2}$ -Linie mit einer Bindungsenergie von 338,8 eV gemessen. Bei Erhöhung der Temperatur verschiebt sich die Lage der Emissionslinie und erreicht bei 500 K einen Wert von  $(333,5 \pm 0,5)$  eV.

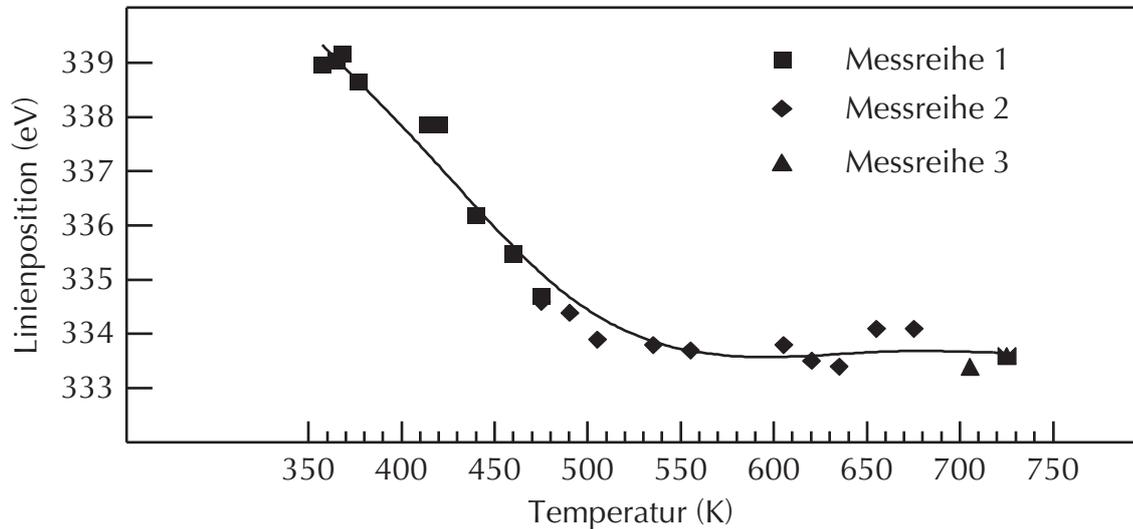


Abb. 4.44: Lage der Zr  $3p_{3/2}$ -Linie von YSZ (100) in Abhängigkeit von der Temperatur entspr. Abb. 4.43

Die von Crist gemessenen Bindungsenergie für die Zr  $3p_{3/2}$ -Linie in  $ZrO_2$  beträgt 333,5 eV [105]. Von Wagner wird ein Wert von 332,5 eV angegeben [106]. Der Wert bei Temperaturen oberhalb von 500 K stimmt sehr gut mit dem Referenzwert entsprechend [105] überein.

$ZrO_2$  ist von großer technischer Bedeutung beim Einsatz in oxidischen Festkörper-Brennstoffzellen, da es auch bei hohen Temperaturen ionische Leitfähigkeit zeigt. Yttrium-stabilisiertes  $ZrO_2$  dient dabei als Ausgangsmaterial sowohl für die poröse Anode und Kathode als auch für den gasdichten, ionenleitenden Elektrolyten [107]. Grundlegende Konzepte von Brennstoffzellen werden in [108] ausführlich beschrieben. Wegen der technischen Bedeutung existieren zahlreiche Arbeiten zur elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen für polykristallines  $ZrO_2$ , nicht aber für Einkristalle.

Die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur wurde für polykristalline YSZ-Proben von Lee [109], Gong *et al.* [110] und Herle [111] bei Temperaturen von 550 K bis 1250 K untersucht. In diesen Arbeiten wird die spezifische Leitfähigkeit bei 550 K mit  $1,8 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1}m^{-1}$  bis  $1,8 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1}m^{-1}$  angegeben. Die Leitfähigkeit wurde bei der Arbeit von Gong unter Annahme einer Arrhenius-Abhängigkeit für den Temperaturbereich unterhalb 625 K abgeschätzt. Diese Werte stimmen gut mit der in Kap. 2.2.1 angegebenen Leitfähigkeit von  $10^{-10} \Omega^{-1}m^{-1}$  überein, unterhalb derer mit Aufladungen beim XPS zu rechnen ist.

Die Verschiebung der Emissionslinien im XPS unterhalb 500 K ist also durch die bei diesen Temperaturen sehr geringe Leitfähigkeit bedingt. Bei Temperaturen oberhalb 500 K ist die Leitfähigkeit hoch genug, um Aufladungen zu vermeiden.

### (118)-orientierter BLT Film (/)

Im nächsten Schritt wurde die Temperaturabhängigkeit der Lage der Emissionslinien für den (118)-orientierten BLT-Film (/) untersucht. Der BLT-Film wurde mit Tantal-Klemmen auf dem Probenhalter befestigt, wobei die Probe zunächst durch Glimmer von den Klemmen elektrisch isoliert wurde. In Abb. 4.45 sind die Positionen der O 1s-Linie bei verschiedenen Temperaturen bei isoliertem Aufbau der Filmoberfläche durch (●) dargestellt, der Kurvenverlauf ist durch Graph a näherungsweise dargestellt. Die O 1s-Linie befindet sich bei Raumtemperatur bei einer Energie von 542 eV und verschiebt sich bis zu 750 K nur um  $(1,0 \pm 0,5)$  eV.

Beim (118)-orientierten BLT-Film (/) beträgt der Winkel zwischen der Filmmormalen und der c-Achse  $47^\circ$ . Aufgrund des elektrisch isolierten Aufbaus der Oberfläche ist die Richtung entlang der Filmmormalen die einzig mögliche Stromrichtung. Ausgehend von der anisotropen Leitfähigkeit des BLT entlang der a- und der c-Achse tragen beim (118)-orientierten BLT-Film die Normalenkomponenten der jeweiligen Leitfähigkeiten zum Ladungsausgleich bei.

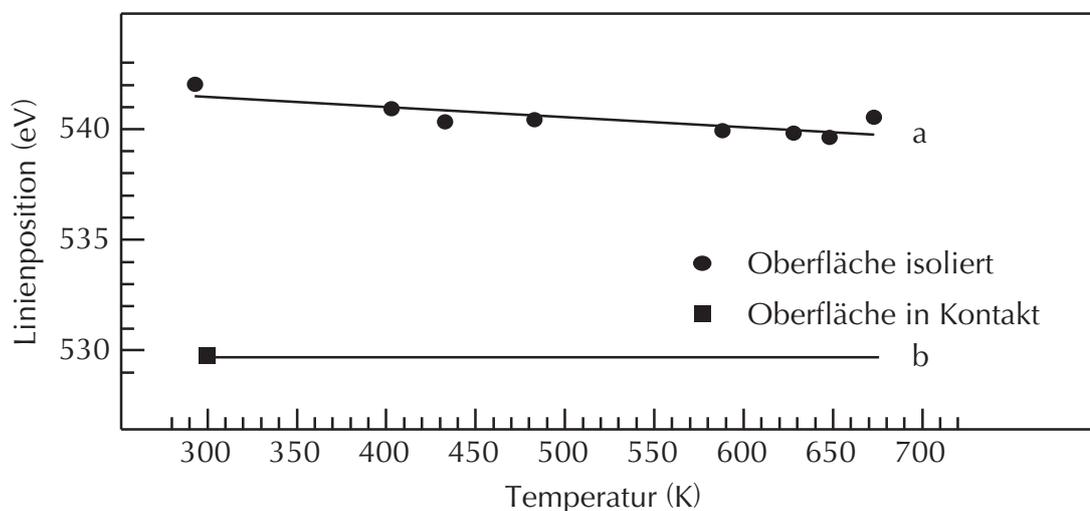


Abb. 4.45: Lage der O 1s-Linie des (118)-orientierten BLT-Films (/) in Abhängigkeit von der Temperatur, Al-K $_{\alpha}$  (1486,6 eV)

Der (118)-orientierte BLT-Film (/) lädt sich bei isoliertem Aufbau der Oberfläche unabhängig von der Temperatur auf. Entweder ist also die Leitfähigkeit entlang der Filmmormalen auch bei hohen Temperaturen sehr gering oder der Widerstand durch die Grenzfläche zwischen dem BLT-Film und dem YST-Substrat, zu der auch die Strontium-Ruthenat-Pufferschicht zählt, ist unabhängig von der Temperatur sehr

hoch. Dabei werden aber Effekte von Defektstrukturen, wie beispielsweise Korn- oder Zwillingsgrenzen, vernachlässigt. Insofern wird vereinfachend von quasi-einkristallinen Schichten ausgegangen.

Durch Entfernung des Glimmer zwischen Probe und Tantal-Klemmen wird die Oberfläche des (118)-orientierten BLT-Films (/) elektrisch mit dem Probenhalter und damit mit Masse verbunden. Die Lage der O 1s-Linie bei dieser Anordnung ist ebenfalls in Abb. 4.45 mit (■) dargestellt. Bei Raumtemperatur wird die O 1s-Linie mit einer Energie von  $(529,5 \pm 0,5)$  eV gemessen. Dies entspricht dem Literaturwert von 530 eV [41]. Die entsprechende Lage der O 1s-Linie über den dargestellten Temperaturbereich ist durch Graph b in Abb. 4.45 dargestellt.

Da bei elektrischer Kontaktierung der Film-Oberfläche schon bei Raumtemperatur keinerlei Aufladung nachzuweisen ist, erfolgt der Ladungsausgleich also nicht über das YSZ-Substrat. Daraus kann geschlossen werden, dass die Leitfähigkeit entlang der Oberfläche unabhängig von der Temperatur ausreichend hoch ist, um Aufladungen zu verhindern. Die entsprechende Lage der Bindungsenergie ist durch Graph b verdeutlicht.

Als Ergebnis lässt sich feststellen: Die Leitfähigkeit entlang der a- und der c-Achse ist unabhängig von der Temperatur so gering, dass es bei XPS zu Aufladungen kommt oder aber die Grenzschicht zwischen dem (118)-orientierten BLT-Film (/) und dem YSZ-Substrat ist hochimpedant. Die Oberflächenleitfähigkeit des (118)-orientierten BLT-Films (/) ist schon bei Raumtemperatur hoch.

### **a-Achsen-/ (100)-orientierter BLT-Film (–)**

Um den Einfluss der Filmorientierung und der Grenzfläche zwischen BLT-Film und YSZ-Substrat auf die Leitfähigkeit der Schichtstruktur beurteilen zu können, wurde im folgenden Schritt ein a-Achsen-orientierter BLT-Film (–) untersucht.

Bei den XPS-Messungen am a-Achsen-orientierten Film (–) wurden die Tantal-Klemmen in elektrischem Kontakt zur Film-Oberfläche befestigt. In Abb. 4.46 sind die XPS-Spektren im Bereich von 547-520 eV dargestellt. Die Position der O 1s-Linie in Abhängigkeit von der Temperatur gibt Abb. 4.47 wieder.

Die Verschiebung der Linienposition beträgt für den a-Achsen-orientierten BLT-Film (–) bei Raumtemperatur 10,5 eV. Bei 700 K erreicht die Position der O 1s-Linie einen Wert von 531,5 eV. Anhand der Lage der Emissionslinien ist davon auszugehen, dass sich dieser Wert bei höheren Temperaturen nicht weiter reduziert.

Die verschiedenen Symbole in Abb. 4.47 kennzeichnen einzelne Heizserien. Dabei wurde die Probe zwischen den Heizserien jeweils wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Genauigkeit der Linienposition beträgt  $\pm 0,5$  eV, wie im Bereich von 300 K bis 400 K zu erkennen ist. Die Abweichungen von der zu erwartenden Temperaturabhängigkeit im Bereich zwischen 550 K und 600 K können durch zwei Ursachen bedingt sein.

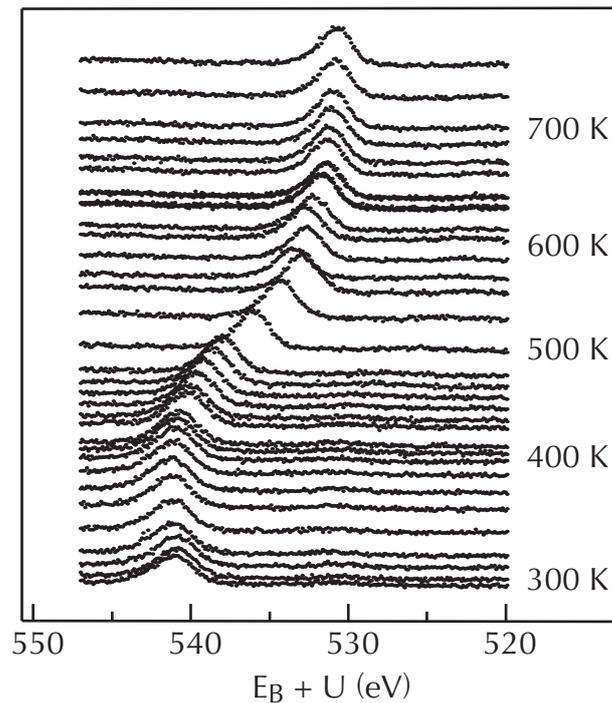


Abb. 4.46: XPS-Spektren der O 1s-Linie des a-Achsen-orientierten BLT-Films (-) bei verschiedenen Temperaturen, Al-K $_{\alpha}$  (1486,6 eV)

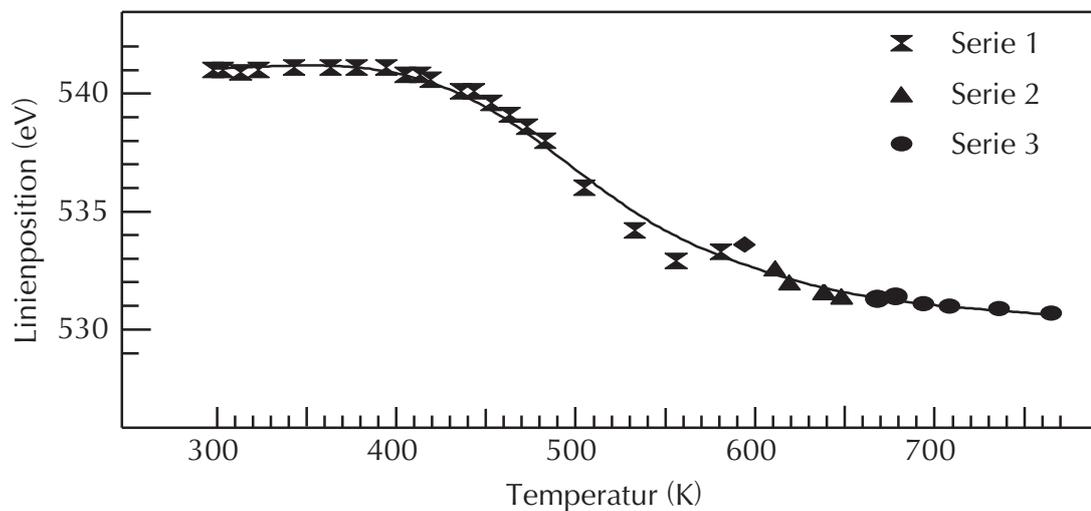


Abb. 4.47: Lage der O 1s-Linie des a-Achsen-orientierten BLT-Films (-) in Abhängigkeit von der Temperatur entspr. Abb. 4.46, Al-K $_{\alpha}$  (1486,6 eV)

Zum einen stellt sich das thermische Gleichgewicht im UHV nur sehr langsam ein, da eine indirekte Probenheizung verwendet wird. Dadurch können in Abhängigkeit von der Heizrate Fehler in der Temperaturmessung bedingt sein. Diese lassen sich durch ein stufenweises Erhöhen der Temperatur mit Verweilzeiten bei den zu messenden Temperaturen von mindestens 10 min auf unter 3 K minimieren.

Zum anderen kann eine zweistufige Veränderung der Leitfähigkeit eine vom skizzierten Kurvenverlauf abweichende Abhängigkeit der Lage der Bindungsenergien von der Temperatur bedingen. Dabei kann sich die Leitfähigkeit des BLT-Films zunächst stark ändern, die verbleibende Aufladung wird durch das YSZ-Substrat hervorgerufen. Erst danach erhöht sich über 600 K die Leitfähigkeit des YSZ-Substrats soweit, dass keinerlei Aufladung mehr nachweisbar ist.

An den Übergängen zwischen den einzelnen Heizserien ist erkennbar, dass auch nach Abkühlen und Heizen die Linienpositionen im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen. Die Verschiebung der Linienpositionen in Abhängigkeit von der Temperatur ist also reversibel. Diese Aussage trifft auch für alle anderen untersuchten Proben zu.

Für die Beurteilung der Leitfähigkeit entlang der a- und der c-Achse werden die beim (118)-orientierten BLT-Film (/) gemachten Annahmen zugrunde gelegt, dass entweder die Leitfähigkeit entlang der a- und der c-Achse oder die der Grenzfläche temperaturunabhängig sehr gering ist. Ist die Leitfähigkeit entlang der c-Achse sehr gering, so sollte bei Erhöhung der Temperatur keine Reduzierung der Aufladung parallel zur Oberfläche durch eine erhöhte Volumenleitfähigkeit auftreten. Die geringere Verschiebung der Lage der Emissionslinien wäre dann durch eine temperaturabhängige Oberflächenladung bedingt.

Wenn der Ladungsausgleich entlang der Filmnormalen erfolgt, so kann über die Leitfähigkeit entlang der a-Achse des BLT-Films und der Grenzfläche folgende Aussagen getroffen werden: Die Dicke des YSZ-Substrates von  $1\ \mu\text{m}$  ist mit der Dicke des zuvor untersuchten YSZ(100)-Einkristalls vergleichbar. Damit ist für das Substrat sowohl bezüglich der Größe als auch der Temperaturabhängigkeit die gleiche Verschiebung der Emissionslinien anzunehmen wie für den untersuchten YSZ-Einkristall. Wäre die Leitfähigkeit des BLT-Films entlang der a-Achse unabhängig von der Temperatur sehr gering, so würde keinerlei Ladungsausgleich entlang der Filmnormalen erfolgen. Da jedoch eine temperaturabhängige Verschiebung der Lage der Emissionslinien auftritt, muss bei einem Ladungsausgleich entlang der Filmnormalen die Leitfähigkeit entlang der a-Achse und/oder durch die Grenzfläche einen entscheidenden Beitrag zur Leitfähigkeit der Schicht liefern.

Zur Verdeutlichung der oben gemachten Annahmen bezüglich des Ladungsausgleichs entlang der Filmnormalen sind in Abb. 4.48 die genäherten Linienpositionen des YSZ-Einkristalls und des a-Achsen-orientierten BLT-Films (–) entsprechend Abb. 4.44 und 4.47 als Funktion der Temperatur dargestellt. Um die Kurven vergleichen zu können, wird die Lage der  $\text{Zr } 3p_{3/2}$ -Linie für den YSZ-Einkristall bzw. die Lage der  $\text{O } 1s$ -Linie bei 700 K als Referenzenergie angenommen. Beim Vergleich wird deutlich, dass sich zunächst bis zu 400 K die Leitfähigkeit des Substrates erhöht, bis zu 550 K die Leitfähigkeit von BLT-Film, Grenzfläche und Substrat ansteigt und sich danach nur noch die Leitfähigkeit des BLT-Films und/oder der Grenzfläche erhöht. Bei 700 K ist dann auch die Leitfähigkeit des BLT-Films und/oder der Grenzfläche hoch genug,

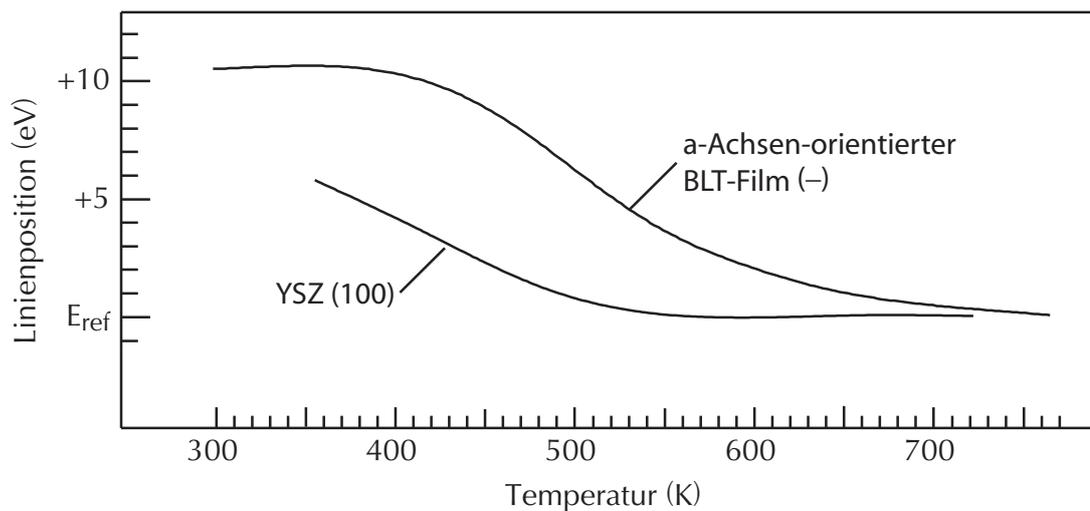


Abb. 4.48: Lage der Emissionslinien des YSZ-Einkristalls und des a-Achsen-orientierten BLT-Films (-) entspr. Abb. 4.43 und 4.46

um eine Aufladung der Probe durch den Photoprozess zu vermeiden.

Die temperaturabhängige Aufladung des a-Achsen-orientierten BLT-Films (-) ist somit ein Beleg dafür, dass die fehlende Aufladung des (118)-orientierten BLT-Films (/) bei elektrischer Kontaktierung der Oberfläche durch eine ausreichend hohe Oberflächenleitfähigkeit bedingt ist.

#### **a-Achsen-orientierter BLT-Film mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/)**

Der a-Achsen-orientierte BLT-Film mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/) wurde ebenfalls mit den Tantal-Klemmen in elektrischem Kontakt zur Filmoberfläche befestigt. Die Lage der O 1s-Linien in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 4.49 dargestellt.

Die Verschiebung der Emissionslinien im XPS beträgt nur 3,5 eV. Bereits bei 400 K erreicht die Linienposition den Referenzwert von 530 eV. Die beim a-Achsen-orientierten Film (-) angenommene Oberflächenleitfähigkeit kann wegen der deutlich geringeren Aufladung bei gleicher Orientierung der Oberfläche als wenig wahrscheinlich angenommen werden.

Die Dicke des YSZ-Substrats beträgt bei diesem Film  $535 \mu\text{m}$ , die a-Achsen-orientierte Schicht (-) ist ca.  $1 \mu\text{m}$  und die gemischt-orientierte Schicht (-/) ca.  $300 \text{ nm}$  dick. Unter der Annahme einer zur Schichtdicke proportionalen Aufladung des YSZ-Substrats ist in Abb. 4.49 die Temperaturabhängigkeit der Lage der Emissionslinien durch die rote Linie dargestellt. Die entsprechend zu erwartende Aufladung der Schichtstruktur ist größer als die gemessene Verschiebung der Lage der Emissionslinien der Serien 1 und 2 und damit die Aufladung der gesamten Schichtstruktur.

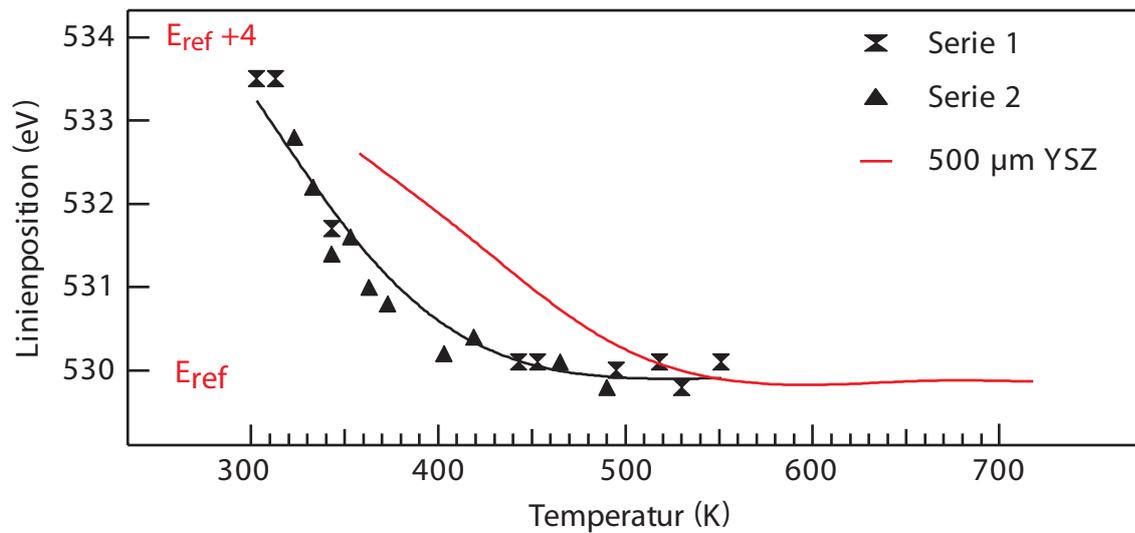


Abb. 4.49: Lage der O 1s-Linie des a-Achsen-orientierten BLT-Films mit gemischt-orientierter Zwischenschicht (-/) und Vergleich mit der auf 500  $\mu\text{m}$  Dicke angepassten Temperaturabhängigkeit für YSZ-Substrat

Dieses Ergebnis verdeutlicht die komplexen Zusammenhänge zwischen der anisotropen Leitfähigkeit des BLT, der Oberflächenleitfähigkeit und dem Einfluß der Grenzfläche zwischen BLT-Film und YSZ-Substrat. Bei den oben gemachten Interpretationen der Messergebnisse werden Defektstrukturen in den Filmen vernachlässigt. Über deren Einfluss können bisher keine Aussagen gemacht werden. Die Überprüfung der aus den Messungen getroffenen Annahmen über den Einfluß von Oberflächenleitfähigkeit und Grenzschicht zwischen BLT-Film und YSZ-Substrat bedarf der Untersuchung von Aufladungen bei weiteren definierten Orientierungen des BLT und der gezielten Modifikation der Schichtdicken. Aufladungseffekte können mit den hier vorgestellten Ergebnissen als Ursache der Verschiebung der Emissionslinien im XPS-Spektrum identifiziert werden. Damit ist die Kalibrierung der Spektren auf eine Emissionslinie bekannter Bindungsenergie möglich.

## Kapitel 5

# Zusammenfassung

Schwerpunkt der hier vorgelegten Arbeit war die Untersuchung perovskitischer Keramiken und dünner Filme. Makroskopische und nanoskopische Leitfähigkeitsunterschiede sowie die chemische Zusammensetzung wurden bestimmt. Die schonende Beseitigung von Verunreinigungen ist eine wesentliche Voraussetzung oberflächenanalytischer Untersuchungen. In diesem Zusammenhang waren Präparationen zu entwickeln, welche die Eigenschaften der Oberflächen möglichst wenig verändern.

Die Barium-Titanat-Keramiken und dünnen Bismut-Lanthan-Titanat-Filme wurden mit abbildenden und spektroskopischen Methoden untersucht. Methodische Einschränkungen ergaben sich durch die teilweise sehr geringe elektrische Leitfähigkeit der Proben. Die Topografie auf mikroskopischer Skala wurde mit Rasterelektronenmikroskopie (SEM) abgebildet. Zur Untersuchung nanoskopischer Strukturen wurde die Rasterkraftmikroskopie (AFM) eingesetzt. Lokale Leitfähigkeitsunterschiede wurden durch Rasterkraftmikroskopie mit Strommessung (C-AFM) nachgewiesen. Die chemische Zusammensetzung der Oberflächen und der Einfluss der Präparation auf diese wurde mit Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS) bestimmt.

Im ersten Teil der Arbeit erfolgten Untersuchungen mit C-AFM an Ni(111)-, Au(111)- und Si(100)-Oberflächen, um die mechanischen und elektrischen Eigenschaften von n-dotierten Si-AFM-Spitzen und AFM-Spitzen mit Bor-dotierter Diamant-Beschichtung zu charakterisieren.

Atomar glatte Terrassen auf Einkristalloberflächen lassen sich mit AFM im Kontaktmodus abbilden. Die laterale Auflösung an Stufenkanten beträgt 30 nm. Die leitenden AFM-Spitzen mit Bor-dotierter Diamant-Beschichtung zeichnen sich gegenüber den n-dotierten Si-AFM-Spitzen durch eine geringere Schwingungsanfälligkeit aus.

Mit n-dotierten Si-Spitzen werden Inhomogenitäten in Topografie, Normalkraft- und Lateralkraftbild auf einer Ni(111)-Oberfläche auch im Strombild nachgewiesen. Die Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen den Einfluss der natürlichen SiO<sub>2</sub>-Schicht der Si-AFM-Spitze auf den Kontakt zwischen halbleitender Spitze und metallischer Probe. Eine Entfernung der SiO<sub>2</sub>-Schicht unter UHV-Bedingungen führt zu massiven Änderungen der mechanischen Eigenschaften, insbesondere einer deutlich größeren Schwingungsanfälligkeit der Cantilever. Damit sind die Si-Spitzen für Untersuchungen

mit C-AFM nur bedingt geeignet.

Zwischen einer leitenden AFM-Spitze mit Bor-dotierter Diamant-Beschichtung und einer Au(111)-Oberfläche besteht ein ohmscher Kontakt mit einem Kontaktwiderstand von  $\approx 30 \text{ k}\Omega$ . Auf einer polykristallinen Goldoberfläche lassen sich Unterschiede im Strombild nachweisen, die durch Verunreinigungen bedingt sind. Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Gebiete unterschiedlicher Leitfähigkeit zeigen ebenfalls deutliche Unterschiede.

Anhand von Strom-Spannungs-Kennlinien wird der Schottky-artige Kontakt zwischen leitenden AFM-Spitzen und einer Si(100)-Oberfläche nachgewiesen. Bei kleinen Normalkräften ändert sich der gemessene Strom nicht, während bei größeren Normalkräften eine lineare Abhängigkeit nachweisbar ist. Diese Abhängigkeit des Stroms von der Normalkraft stimmt nicht mit den bekannten Kontaktmodellen überein.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ -Keramiken. Es wurden Proben mit unterschiedlichen Korngrößen (gewachsen/ungewachsen), La-Dotierungen (undotiert/normaldotiert/überdotiert) und Oberflächenmorphologien (poliert/ unpoliert) untersucht.

Durch  $\text{Ar}^+$ -Sputtern (1 keV,  $10^{-6}$  mbar, 10 min)) und Tempern in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre ( $5 \cdot 10^{-4}$  mbar, 970 K) lassen sich Oberflächen präparieren, die von Kohlenstoff-Verunreinigungen frei sind. Durch das Polieren erzeugte Messingverunreinigungen werden ebenfalls beseitigt. Mit XPS lassen sich an den so präparierten Oberflächen keine sputterinduzierten Defekte nachweisen. Bei hochohmigen Proben werden die Emissionslinien in den XPS-Spektren wegen Aufladungen in Richtung höherer Bindungsenergien verschoben. Diese Verschiebungen werden durch Tempern bei 970 K nicht verändert. Die elektrische Leitfähigkeit der Probenoberfläche wird also durch die Präparation nicht beeinflusst.

Die keramischen Barium-Titanat-Oberflächen werden mit leitenden AFM-Spitzen reproduzierbar abgebildet. Die Abbildung unpolierter Oberflächen ist durch den maximalen Scannerhub von  $1 \mu\text{m}$  begrenzt, da die Höhenunterschiede bei gewachsenen Körnern diesen Wert deutlich übersteigen. Es können also nur hinreichend glatte Kornausschnitte abgebildet werden. Wegen der durchschnittlichen Messzeit für ein Bild von ca. 30 min und der Korngrößen von ca. 100 nm ist es nur schwer möglich, Korngrenzen zwischen gewachsenen Körnern durch seitliches Versetzen der Probe zu finden.

Auf der Oberfläche polierter Körner entstehen durch Tempern bei 1400 K Texturierungen, die in Abhängigkeit von der Kornorientierung unterschiedliche Formen aufweisen. Ungewachsene, polierte Körner mit Durchmessern von ca.  $1 \mu\text{m}$  zeigen daher nach Tempern bei 1400 K deutliche topografische Unterschiede. Die unpolierten Oberflächen ungewachsener Körner haben polygonale Flächen, die niedrigindizierten Kristallebenen entsprechen. Bei den gewachsenen, polierten Körner mit ca.  $100 \mu\text{m}$  Durchmesser ist die Texturierung nach dem Tempern bei 1400 K im maximalen Ab-

bildungsbereich des AFM von  $4 \mu\text{m} \cdot 4 \mu\text{m}$  einheitlich.

In den Strombildern dominieren topografische Kontraste. Als Ursache hierfür wurden Änderungen der Kontaktfläche zwischen Probe und Spitze nachgewiesen. Diese treten insbesondere an Kanten, unterschiedlich geneigten Terrassen und Korngrenzen auf. Segregationen auf unpolierten Oberflächen weisen minimale Ströme auf. Diese Segregationen sind Ti-reiche Phasen. Kontrastunterschiede zwischen einzelnen Terrassen bei gleichen Lateralkräften belegen Unterschiede der Leitfähigkeit dieser Terrassen. Ungewachsene, polierte Körner unterschiedlicher Texturierung zeigen im Strombild deutliche Leitfähigkeitsunterschiede. Die Kontrastunterschiede an den Korngrenzen sind inhomogen. Bei einer überdotierten Keramik treten Kontrastvariationen in Abhängigkeit von der Spannung auf, welche durch unterschiedliche Strom-Spannungskennlinien belegt werden. Diese Kennlinien zeigen zudem kapazitive Einflüsse der Probe. Auf einer normaldotierten, gewachsenen Keramik werden ferroelektrische  $90^\circ$ -Domänen im Strombild nachgewiesen. Deren Abbildung ist durch die Anisotropie der Leitfähigkeit entlang der a/b- und der c-Achse möglich.

Beim wiederholten Abrastern gleicher Oberflächenbereiche treten Veränderungen des gemessenen Stroms auf. Dieser „Schreibeffekt“ tritt sowohl bei einer hochohmigen als auch bei einer niederohmigen Keramik auf. Bei der undotierten, hochohmigen Keramik werden Ladungen auf der Oberfläche deponiert. Dies führt zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen Probe und AFM-Spitze und damit einer Reduzierung der Lateralkraft. Zum anderen wird das effektive Potential zwischen Probe und AFM-Spitze und damit der Strom reduziert. Bei der normaldotierten, gewachsenen, niederohmigen Keramik wird die Leitfähigkeit reversibel verändert. Der Mechanismus hierfür ist bisher nicht geklärt.

Im dritten Teil der Arbeit wurden dünne Bismut-Lanthan-Titanat-Filme (BLT-Filme) untersucht. Durch  $\text{Ar}^+$ -Sputtern (1 keV) werden adsorbatfreie Oberflächen erzeugt. An diesen sind mit XPS sputterinduzierte Defekte nachweisbar. La substituiert Bi nur in den Pseudoperovskitblöcken. Die Bi-O-Bindungen in den  $\{\text{Bi}_2\text{O}_2\}^{2+}$ -Schichten werden durch Sputtern aufgebrochen und  $\text{Bi}^{3+}$  wird zu  $\text{Bi}^0$  reduziert. Dieses unterkoordinierte metallische Bi wird durch Tempern in Sauerstoff wieder reoxidiert. Der Nachweis wird anhand der niederenergetischen Schultern der Bi 4f-Linien aufgrund des metallischen Bi geführt. Die Präparation durch  $\text{Ar}^+$ -Sputtern und Tempern in Sauerstoff führt zu reproduzierbaren Oberflächen. Bei Tempern über 1070 K wird Bi desorbiert.

Die chemische Zusammensetzung der präparierten BLT-Oberflächen ist unabhängig von der Orientierung der Filme. Nach Tempern bei 670 K in Sauerstoff beträgt die anhand der XPS-Spektren ermittelte Summenformel  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,9}\text{Ti}_3\text{O}_{19}$ , nach Sputtern und Tempern bei 870 K in Sauerstoff  $\text{Bi}_{1,5}\text{La}_{1,3}\text{Ti}_3\text{O}_{13}$ . Während also nach bloßem Tempern in Sauerstoff der Sauerstoff-Gehalt deutlich über der zu erwartenden Stöchiometrie von  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  liegt, werden durch das Sputtern die Sauerstoff- und die

Bismut-Konzentration der Oberfläche deutlich reduziert und die Lanthan-Konzentration erhöht. Die chemische Zusammensetzung der Oberflächen weicht von der erwarteten Zusammensetzung ab. Das Verhältnis der  $\text{Bi}^{3+}$ - zur  $\text{Bi}^0$ -Komponente der Bi 4f-Linien nach  $\text{Ar}^+$ -Sputtern stimmt mit dem aus der Literatur bekannten Wert von  $x = (0,5 \dots 0,75)$  in  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  überein [97].

Bei XPS kommt es in Abhängigkeit von der Orientierung der BLT-Filme zu Verschiebungen aller Emissionslinien in Richtung höherer Bindungsenergien um bis zu 10,5 eV. Diese reduzieren sich teilweise mit Erhöhung der Temperatur. Es wird gezeigt, dass die Verschiebungen durch elektrische Aufladungen der BLT-Filme und des Yttrium-stabilisierten Zirkoniumdioxid-Substrats (YSZ) sowie die Grenzfläche zwischen BLT-Film und YSZ-Substrat bedingt sind und sich mit der temperaturabhängigen Erhöhung der Leitfähigkeit reduzieren. Hierzu wurden Aussagen über einzelne Mechanismen für den Ladungsausgleich getroffen.

Aus den Ergebnissen der bisherigen Arbeit ergeben sich Ansatzpunkte für weitere, umfassendere Untersuchungen. Um ein Modell zur Abhängigkeit des Stroms von der Normalkraft entwickeln zu können, ist die Untersuchung weiterer Modellsysteme erforderlich. Ausgehend von detaillierten Erkenntnissen zum Zusammenhang von Strom, Kontaktfläche und Lateralkraft können dann aus C-AFM-Messungen bei unterschiedlichen Normalkräften die Kontraste durch Veränderung der Kontaktfläche genauer identifiziert werden. In Hinblick auf den PTCR-Effekt ist die Untersuchung von Korngrenzen gewachsener, normaldotierter  $\text{Ba}_{0,998}\text{La}_{0,002}\text{TiO}_3$ -Keramiken ein lohnendes Ziel. Wegen des Korndurchmessers von ca.  $100 \mu\text{m}$  ist die Kombination des Rasterkraftmikroskops mit einem optischen Mikroskop zur gezielten Annäherung der AFM-Spitze an die Probenoberfläche wünschenswert. Die polygonalen Flächen der ungewachsenen Körner sind mit höherer lateraler Auflösung zu untersuchen, um deren Orientierung aus dem Vergleich mit bekannten Einkristall-Oberflächen zu bestimmen. Hierfür ist AFM im dynamischen Modus (non-contact AFM) einzusetzen, da im Kontakt-Modus keine atomare Auflösung erreicht wird. Die kapazitiven Einflüsse der Proben auf die Strom-Spannungs-Kennlinien machen weitere Untersuchungen mit umgekehrten Spannungsrampen und Veränderung der Messgeschwindigkeit erforderlich. Bei den BLT-Proben wird die chemische Zusammensetzung durch die Präparation erheblich verändert. Um die Verunreinigung der Oberflächen beim Transport zu minimieren, ist der Einsatz eines transportablen UHV-Systems anzustreben. Um das Modell zu den orientierungsabhängigen Aufladungen in den XPS-Spektren zu überprüfen, müssen Untersuchungen an Filmen gleicher Orientierung und unterschiedlicher Dicke und an Filmen anderer Orientierungen durchgeführt werden.

# Literaturverzeichnis

- [1] K. TOYODA. Bibliography of early studies in perovskite ferroelectrics. *Ferroelectrics* **266**, 211–244 (2002).
- [2] K. TOYODA. Bibliography of ferroelectrics. *Ferroelectrics* **282**, 57–216 (2003).
- [3] RAMTRON INT. CORP. Investor Fact Book First Quarter 2004: [http://www.ramtron.com/lib/lit\\_Investor/pdfs/1Q2004\\_RMTR\\_FactBook.pdf](http://www.ramtron.com/lib/lit_Investor/pdfs/1Q2004_RMTR_FactBook.pdf). WEB-Seite (2004).
- [4] L. KAMMERDINER, T. DAVENPORT UND D. HADNAGY. Use of calcium and strontium dopants to improve retention performance in a PZT ferroelectric film. *U.S. Patent and Trademark Office, Division of U. S. Ser. No. 5,800,683 Appl.-nabr. 861674*, 32 (1998).
- [5] T.-W. NOH, B.-H. PARK, B.-S. KANG UND S.-D. BU. Nonvolatile ferroelectric capacitor and nonvolatile ferroelectric memory. *U.S. Patent and Trademark Office, Division of U. S. Ser. No. 6,323,512 Appl.-nabr. 520691*, 6 (2001).
- [6] C. WEISSMANTEL UND C. HAMANN. „Grundlagen der Festkörperphysik“. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1989).
- [7] J. DANIELS, K. H. HÄRDTL UND R. WERNICKE. Der PTC-Effekt von BaTiO<sub>3</sub>. *Philips Technische Rundschau* **38**(1), 1–11 (1979).
- [8] R. HAGENBECK. Electrical properties of grain boundaries in titanate ceramics. *Diffusion and Defect Data–Solid State Data, Pt. B: Sol. St. Phen.* **80-81**(Polycrystalline Semiconductors VI), 21–32 (2001).
- [9] R. D. ROSEMAN UND N. MUKHERJEE. PTCR effect in BaTiO<sub>3</sub>. Structural aspects and grain boundary potentials. *J. Electroceram.* **10**(2), 117–135 (2003).
- [10] H.-Y. LEE, J.-S. KIM, N.-M. HWANG UND D.-Y. KIM. Effect of sintering temperature on the secondary abnormal grain growth of BaTiO<sub>3</sub>. *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**(6), 731–737 (2000).

- [11] D. VOELTZKE, H. P. ABICHT, T. MUELLER, K. H. FELGNER UND H. T. LANGHAMMER. Verfahren zur gezielten Steuerung der Gefügestruktur keramischer Sinterkörper. *DPMA Patent DD 291320 A5 19910627 Appl.-nbr. DD19900336865 19900102*, 3 (1991).
- [12] Y. K. CHO, S.-J. L. KANG UND D. Y. YOON. Dependence of grain growth and grain-boundary structure on the Ba/Ti ratio in BaTiO<sub>3</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* **87**(1), 119–124 (2004).
- [13] P. POPPER, S. N. RUDDLESDEN UND T. A. INGLES. Double oxides with layer structures related to perovskite. I. Structure and electrical properties of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and its application in dielectrics. *Brit. Ceram. Trans. J.* **56**, 356–365 (1957).
- [14] T. TAKENAKA UND K. SAKATA. Electrical properties of grain-oriented ferroelectric ceramics in some lanthanum modified layer-structure oxides. *Ferroelectrics* **38**(1-2-3-4), 769–772 (1981).
- [15] B. H. PARK, B. S. KANG, S. D. BU, T. W. NOH, J. LEE UND W. JO. Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories. *Nature* **401**(6754), 682–684 (1999).
- [16] A. BECK, J. G. BEDNORZ, C. GERBER, C. ROSSEL UND D. WIDMER. Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications. *Appl. Phys. Lett.* **77**(1), 139–141 (2000).
- [17] Y. WATANABE, M. OKANO UND A. MASUDA. Surface Conduction on Insulating BaTiO<sub>3</sub> Crystal Suggesting an Intrinsic Surface Electron Layer. *Phys. Rev. Lett.* **86**(2), 332–335 (2001).
- [18] C. ROSSEL, G. I. MEIJER, D. BREMAUD UND D. WIDMER. Electrical current distribution across a metal-insulator-metal structure during bistable switching. *J. Appl. Phys.* **90**(6), 2892–2898 (2001).
- [19] C. HAGENDORF. „Oberflächenanalytische Untersuchungen an BaTiO<sub>3</sub>“. Dissertation, Martin-Luther-Universität (2000).
- [20] R. HOELZLE. Elektrokeramische Materialien: Grundlagen und Anwendungen. *Ferienkurse des Forschungszentrums Jülich* **26. IFF-Ferienkurs** (1995).
- [21] M. ADACHI, J. HARADA UND T. IKEDA. Simple perovskite-type oxides. In K.-H. HELLWEGE UND A. M. HELLWEGE (Herausgeber), „Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter“, Band 16. Springer Verlag, Heidelberg (1981).
- [22] A. J. MOULSON UND J. M. HERBERT. „Electroceramics“. Chapman and Hall (1993).

- [23] G. KOSCHEK UND E. KUBALEK. Rasterelektronenmikroskopische Direktabbildung von ferroelektrischen Domänen in BaTiO<sub>3</sub>-Keramiken durch Sekundärelektronen und Kathodolumineszenz. *Phys. Stat. Sol. A* **100**(1), 355–368 (1987).
- [24] S.-I. HAMAZAKI, F. SHIMIZU, S. KOJIMA UND M. TAKASHIGE. AFM observation of 90-degree-domains of BaTiO<sub>3</sub> butterfly crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**(10), 3660–3663 (1995).
- [25] A. L. GRUVERMAN, J. HATANO UND H. TOKUMOTO. Scanning force microscopy studies of domain structure in BaTiO<sub>3</sub> single crystals. *Jap. J. Appl. Phys., Part 1* **36**(4A), 2207–2211 (1997).
- [26] M. ABPLANALP, L. M. ENG UND P. GUENTER. Mapping the domain distribution at ferroelectric surfaces by scanning force microscopy. *Appl. Phys. A* **A66**(Suppl., Pt. 1), S231–S234 (1998).
- [27] C. HARNAGEA. „Spannungsmodulierte rasterkraftmikroskopische Untersuchungen der lokalen piezoelektrischen Antwort und der Domänenstruktur ferroelektrischer dünner Schichten“. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2001).
- [28] S.H. WEMPLE. Polarization fluctuations and the optical-adsorption edge in BaTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* **42**, 2679ff. (1970).
- [29] J. NOWOTNY UND M. REKAS. Defect structure, electrical properties and transport in BaTiO<sub>3</sub> I-VII. *Ceram. Intern.* **20**, 213–275 (1994).
- [30] M. E. LINES UND A. M. GLASS. „Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials“. Oxford Classic Texts in the physical science. Clarendon Press, Oxford (2001).
- [31] U. STÖPEL. „Der Einfluß der Herstellungs- und Dotierungsbedingungen auf die elektrischen Eigenschaften von Bariumtitanatkeramik und eine Methode zur Modellbeschreibung des PTCR-Effektes“. Dissertation, Martin-Luther-Universität (1990).
- [32] G. KOSCHEK UND E. KUBALEK. Micron-scaled cathodoluminescence spectra of grains in barium titanate ceramics. *Phys. Stat. Sol. A* **79**(1), 131–139 (1983).
- [33] J. F. SCOTT UND C. A. PAZ DE ARAUJO. Ferroelectric memories. *Science (Washington, DC, United States)* **246**(4936), 1400–1405 (1989).
- [34] C. A. P. DE ARAUJO, J. D. CUCHIARO, L. D. McMILLAN, M. C. SCOTT UND J. F. SCOTT. Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes. *Nature* **374**(6523), 627–629 (1995).

- [35] O. AUCIELLO UND R. RAMESH. Laser-ablation deposition and characterization of ferroelectric capacitors for nonvolatile memories. *MRS Bulletin* **21**(6), 31–36 (1996).
- [36] M. W. CHU, M. GANNE, M. T. CALDES, E. GAUTIER UND L. BROHAN. X-ray photoemission spectroscopy characterization of the electrode-ferroelectric interfaces in Pt/Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/Pt and Pt/Bi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/Pt capacitors: Possible influence of defect structure on fatigue properties. *Phys. Rev. B* **68**(1), 014102/014101–014111 (2003).
- [37] M. TAKAHASHI, Y. NOGUCHI UND M. MIYAYAMA. Electrical conduction mechanism in Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> single crystal. *Jap. J. Appl. Phys., Part 1* **41**(11B), 7053–7056 (2002).
- [38] B. H. PARK, S. J. HYUN, S. D. BU, T. W. NOH, J. LEE, H. D. KIM, T. H. KIM UND W. JO. Differences in nature of defects between SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. *Appl. Phys. Lett.* **74**(13), 1907–1909 (1999).
- [39] T. W. NOH, B. S. KANG, Y. W. SO, B. H. PARK UND S. D. BU. A New Ferroelectric Material for FRAM Applications: Lanthanum-Substituted Bismuth Titanate. *J. Kor. Phys. Soc.* **39**(supp. 1), S35–S38 (2001).
- [40] S. K. KIM, M. MIYAYAMA UND H. YANAGIDA. Electrical anisotropy and plausible explanation for dielectric anomaly of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> single crystal. *Mat. Res. Bull.* **31**(1), 121–131 (1996).
- [41] C. D. WAGNER, W. M. RIGGS, L. E. DAVIES, J. F. MOULDER UND G. E. MUILENBERG. „Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy“. Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie (1978).
- [42] S. HÜFNER. „Photoelectron Spectroscopy“. Advanced Texts in Physics. Springer-Verlag, Berlin, 3. Auflage (2003).
- [43] M. HENZLER UND W. GÖPEL. „Oberflächenphysik des Festkörpers“. Teubner-Studienbücher: Physik. Teubner, Stuttgart (1991).
- [44] S. N. MAGONOV UND M.-H. WHANGBO. „Surface Analysis with STM and AFM: experimental and theoretical aspects of image analysis“. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1996).
- [45] E. MEYER, H. J. HUG UND R. BENNEWITZ. „Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip“. Advanced texts in Physics. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2004).

- [46] K. OURA, V. G. LIFSHITS, A. A. SARANIN, A. V. ZOTOV UND M. KATAYAMA. „Surface science: an introduction“. Advanced texts in physics. Springer-Verlag, Heidelberg, 1. Auflage (2003).
- [47] W. SCHATTKE UND M. A. VAN HOVE. „Solid-State Photoemission and related Methods“. Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [48] G. ERTL UND J. KÜPPERS. „Low Energy Electrons and Surface Chemistry“. VCH, Weinheim, 2. Auflage (1985).
- [49] S. HAGSTROM, C. NORDLING UND K. SIEGBAHN. Electron spectroscopy for chemical analysis. *Phys. Lett.* **9**(3), 235–236 (1964).
- [50] K. SIEGBAHN, C. NORDLING, A. FAHLMAN, R. NORDBERG, K. HAMRIN, J. HEDMAN, G. JOHANSSON, T. BERGMARK, S.-E. KARLSON, I. LINDGREN UND B. LINDBERG. ESCA [Electron Spectroscopy for Chemical Analysis]. Atomic, molecular, and solid state structure studied by means of electron spectroscopy. *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis* **20.1**, 282 pp. (1967).
- [51] C. NORDLING. Making Electrons Talk. *Current Contents* **30**, 10 (1992).
- [52] C. NORDLING, E. SOKOLOWSKI UND K. SIEGBAHN. Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies. *Phys. Rev.* **105**(5), 1676–1677 (1957).
- [53] E. SOKOLOWSKI, C. NORDLING UND K. SIEGBAHN. Chemical Shift Effect in Inner Electronic Levels of Cu due to Oxidation. *Phys. Rev.* **110**(3), 776–776 (1958).
- [54] P. A. W. VAN DER HEIDE. Surface core level shifts in photo-electron spectra from the Ca, Sr and Ba titanates. *Surf. Sci.* **490**(3), L619–L626 (2001).
- [55] D. R. BAER, JR. WINDISCH, C. F., M. H. ENGELHARD UND K. R. ZAVADIL. Practical aspects of charging phenomena in XPS as demonstrated in oxidized-Al films on Al and Al alloys. *J. Surf. Anal.* **9**(3), 396–403 (2002).
- [56] A. CROS. Charging effects in x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Electron Spectrosc.* **59**(1), 1–14 (1992).
- [57] R. T. LEWIS UND M. A. KELLY. Binding energy reference in x-ray photoelectron spectroscopy of insulators. *J. Electron Spectrosc.* **20**(1-2), 105–115 (1980).

- [58] S. MOLITOR. „Rasterkraftmikroskopie im UHV: Abbildungsprozesse im Kontaktmodus und im dynamischen Modus am Beispiel der Gold(111)  $22 (\pm 1) \times \sqrt{3}$  und der Si(111)  $7 \times 7$ -Oberfläche“. Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2001).
- [59] M. A. LANTZ, S. J. O'SHEA UND M. E. WELLAND. Simultaneous force and conduction measurements in atomic force microscopy. *Phys. Rev. B* **56**(23), 15345–15352 (1997).
- [60] S. V. KALININ. „Nanoscale Electric Phenomena at Oxide Surfaces and Interfaces by Scanning Probe Microscopy“. Dissertation, Pennsylvania (2002).
- [61] M. ENACHESCU, R. J. A. VAN DEN OETELAAR, R. W. CARPICK, D. F. OGLETREE, C. F. J. FLIPSE UND M. SALMERON. Observation of proportionality between friction and contact area at the nanometer scale. *Tribol. Lett.* **7**(2,3), 73–78 (2000).
- [62] K. L. JOHNSON, K. KENDALL UND A. D. ROBERTS. Surface energy and the contact of elastic solids. *P. Roy. Soc. Lon. A Mat.* **324**(1558), 301–313 (1971).
- [63] B. V. DERJAGUIN, V. M. MULLER UND Y. P. TOPOROV. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *J. Colloid Interf. Sci.* **53**(2), 314–326 (1975).
- [64] D. MAUGIS. Adhesion of spheres: the JKR-DMT transition using a Dugdale model. *J. Coll. Interf. Sci.* **150**(1), 243–269 (1992).
- [65] P. DE WOLF, E. BRAZEL UND A. ERICKSON. Electrical characterization of semiconductor materials and devices using scanning probe microscopy. *Mat. Sci. Sem. Proc.* **4**(1-3), 71–76 (2001).
- [66] M. PORTI, X. BLASCO, M. NAFRIA, X. AYMERICH, A. OLBRICH UND B. EBERSBERGER. Pre- and post-breakdown switching behaviour in ultrathin SiO<sub>2</sub> layers detected by C-AFM. *Nanotechnology* **12**(2), 164–167 (2001).
- [67] M. PORTI, M. NAFRIA, X. AYMERICH, A. OLBRICH UND B. EBERSBERGER. Post-breakdown electrical characterization of ultrathin SiO<sub>2</sub> films with conductive atomic force microscopy. *Nanotechnology* **13**(3), 388–391 (2002).
- [68] P. DE WOLF, J. SNAUWAERT, T. CLARYSSE, W. VANDERVORST UND L. HELLEMANS. Characterization of a point contact on silicon using force microscopy-supported resistance measurements. *Appl. Phys. Lett.* **66**(12), 1530–1532 (1995).

- [69] P. DE WOLF, J. SNAUWAERT, L. HELLEMANS, T. CLARYSSE, W. VANDER-VORST, M. D'OLIESLAEGER UND D. QUAEYHAEGENS. Lateral and vertical dopant profiling in semiconductors by atomic force microscopy using conducting tips. *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**(3, Pt. 2), 1699–1704 (1995).
- [70] P. R. RIOS, T. YAMAMOTO, T. KONDO UND T. SAKUMA. Abnormal grain growth kinetics of BaTiO<sub>3</sub> with an excess TiO<sub>2</sub>. *Acta Materialia* **46**(5), 1617–1623 (1998).
- [71] M. MAUSSION UND R. LE BIHAN. Study of ferroelectric domains on potassium dideuterium phosphate and barium titanate crystals with the scanning electron microscope. *Ferroelectrics* **13**(1-4), 465–466 (1976).
- [72] J.-K. LIOU, M.-H. LIN UND H.-Y. LU. Crystallographic facetting in sintered barium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* **85**(12), 2931–2937 (2002).
- [73] H. N. LEE UND D. HESSE. Anisotropic ferroelectric properties of epitaxially twinned Bi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin films grown with three different orientations. *Appl. Phys. Lett.* **80**(6), 1040–1042 (2002).
- [74] H. N. LEE, D. HESSE, N. ZAKHAROV UND U. GOESELE. Ferroelectric Bi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Films of Uniform a-Axis Orientation on Silicon Substrates. *Science* **296**, 2006–2009 (2002).
- [75] H. N. LEE, D. HESSE, N. ZAKHAROV, S. K. LEE UND U. GOESELE. Growth of uniformly a-axis-oriented ferroelectric lanthanum-substituted bismuth titanate films on silicon substrates. *J. Appl. Phys.* **93**(9), 5592–5601 (2003).
- [76] X. H. ZHU, D. H. BAO, M. ALEXE UND D. HESSE. Morphology and microstructure of all-epitaxial ferroelectric tri-layered (Bi, La)<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/Pb(Zr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>)O<sub>3</sub>/(Bi,La)<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin films on SrTiO<sub>3</sub>(011). *Appl. Phys. A* **80**(4), 739–742 (2004).
- [77] T. DOEGE. „Rastersondenmikroskopie an ein- und polykristallinem BaTiO<sub>3</sub>“. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1998).
- [78] OMICRON. The AFM Control Unit Technical Reference Manual (1996).
- [79] OMICRON. Technical Reference Manuals (1997).
- [80] C. HAGENDORF. Stufenkanten auf Ni(111), pers. Mitteilung (2003).
- [81] S. HILDEBRANDT, C. HAGENDORF, T. DOEGE, C. JECKSTIESS, R. KULLA, H. NEDDERMEYER UND T. UTTICH. Real time scanning tunneling microscopy study of the initial stages of oxidation of Ni(111) between 400 and 470 K. *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**(3), 1010–1015 (2000).

- [82] I. SEBASTIAN, T. BERTRAMS, K. MEINEL UND H. NEDDERMEYER. Scanning tunnelling microscopy on the growth and structure of NiO(100) and CoO(100) thin films. *Farad. Disc.* **114**, 129–140 (1999).
- [83] I. SEBASTIAN UND H. NEDDERMEYER. Scanning tunneling microscopy on the atomic and electronic structure of CoO thin films on Ag(100). *Surf. Sci.* **454-456**, 771–777 (2000).
- [84] C. HAGENDORF, R. SHANTYR, K. MEINEL, K.-M. SCHINDLER UND H. NEDDERMEYER. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy investigation of the atomic and electronic structure of CoO islands on Ag(001). *Surf. Sci.* **532-535**, 346–350 (2003).
- [85] D. L. CARROLL, M. WAGNER, M. RUHLE UND D. A. BONNELL. Schottky-barrier formation at nanoscale metal-oxide interfaces. *Phys. Rev. B* **55**(15), 9792–9799 (1997).
- [86] R. SHANTYR. embedding of CoO island on Ag(100), pers. Mitteilung (2003).
- [87] M. KALFF, G. COMSA UND T. MICHELY. Temperature dependent morphological evolution of Pt(111) by ion erosion - Destabilization, phase coexistence and coarsening. *Surf. Sci.* **486**(1-2), 103–135 (2001).
- [88] M. L. GREEN, E. P. GUSEV, R. DEGRAEVE UND E. L. GARFUNKEL. Ultra-thin ( $< 4$  nm) SiO<sub>2</sub> and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. *J. Appl. Phys.* **90**(5), 2057–2121 (2001).
- [89] NANOSENSORS. datasheet unit 18186 F 6 AFM cantilever CDT-FMR (2002).
- [90] B. S. SWARTZENTRUBER, Y. W. MO, M. B. WEBB UND M. G. LAGALLY. Scanning Tunneling Microscopy Studies of Structural Disorder and Steps on Si Surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**(4), 2901–2905 (1989).
- [91] A. FEJFAR, B. REZEK, P. KNAPEK, J. STUCHLIK UND J. KOCKA. Local electronic transport in microcrystalline silicon observed by combined atomic force microscopy. *J. Non.-Cryst. Sol.* **266-269**(Pt. A), 309–314 (2000).
- [92] W. MÖNCH. „Semiconductor Surfaces and Interfaces“, Band 26 aus „Springer Series in Surface Science“. Springer-Verlag, Berlin (1993).
- [93] C. HAGENDORF, K. M. SCHINDLER, T. DOEGE UND H. NEDDERMEYER. Surface physical studies of poly- and single-crystalline BaTiO<sub>3</sub>. *Appl. Surf. Sci.* **142**(1-4), 106–113 (1999).

- [94] J. L. GIOCONDI UND G. S. ROHRER. Spatial Separation of Photochemical Oxidation and Reduction Reactions on the Surface of Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem. B* **105**(35), 8275–8277 (2001).
- [95] C. N. BERGLUND UND W. S. BAER. Electron transport in single-domain, ferroelectric barium titanate. *Phys. Rev.* **157**(2), 358–366 (1967).
- [96] Y. WATANABE, J. G. BEDNORZ, A. BIETSCH, C. GERBER, D. WIDMER, A. BECK UND S. J. WIND. Current-driven insulator-conductor transition and nonvolatile memory in chromium-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystals. *Appl. Phys. Lett.* **78**(23), 3738–3740 (2001).
- [97] M.-W. CHU, M. GANNE, M. T. CALDES UND L. BROHAN. X-ray photoelectron spectroscopy and high resolution electron microscopy studies of Aurivillius compounds: Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (x = 0, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, and 2.0). *J. Appl. Phys.* **91**(5), 3178–3187 (2002).
- [98] W. GRUENERT, U. SAUERLANDT, R. SCHLOEGL UND H. G. KARGE. XPS investigations of lanthanum in faujasite-type zeolites. *J. Phys. Chem.* **97**(7), 1413–1419 (1993).
- [99] C. SUZUKI, J. KAWAI, M. TAKAHASHI, A. M. VLAICU, H. ADACHI UND T. MUKOYAMA. The electronic structure of rare-earth oxides in the creation of the core hole. *Chem. Phys.* **253**(1), 27–40 (2000).
- [100] C. SUZUKI, T. MUKOYAMA, J. KAWAI UND H. ADACHI. Calculation for the charge-transfer effect of La compounds in the 3d-1 core-hole state. *Phys. Rev. B* **57**(16), 9507–9514 (1998).
- [101] D. BARRECA, F. MORAZZONI, G. ANDREA RIZZI, R. SCOTTI UND E. TONDELLO. Molecular oxygen interaction with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a spectroscopic and spectro-magnetic investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**(9), 1743–1749 (2001).
- [102] Y. ZHANG, H. WANG, Y. HOU, S. X. SHANG, X. H. XU, M. WANG UND S. K. QI. X-ray photoelectron spectroscopy study of lanthanum-substituted bismuth titanate thin film. *J. Mat. Sci. Lett.* **22**(5), 345–347 (2003).
- [103] C. JOVALEKIĆ, M. PAVLOVIC, P. OSMOKROVIC UND L. ATANASOSKA. X-ray photoelectron spectroscopy study of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ferroelectric ceramics. *Appl. Phys. Lett.* **72**(9), 1051–1053 (1998).
- [104] W.-T. LIN, T.-W. CHIU, H.-H. YU, J.-L. LIN UND M.-S. LIN. Effects of w doping and annealing parameters on the ferroelectricity and fatigue properties of sputtered bi<sub>3.25</sub>la<sub>0.75</sub>ti<sub>3</sub>o<sub>12</sub> films. *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**(3), 787–791 (2003).

- [105] B. V. CRIST. „XPS Handbook of the Elements and Native Oxides“. XPS International Inc. (1999).
- [106] C. D. WAGNER, A. V. NAUMKIN, A. KRAUT-VASS, J. W. ALLISON, C. J. POWELL UND J.R. RUMBLE JR. (EDS.). Nist standard reference database 20: <http://srdata.nist.gov/xps/>. WEB-Seite (2002).
- [107] Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC: <http://www.fz-juelich.de/iwv/iwv1/>. WEB-Seite (2003).
- [108] A. ATKINSON, S. BARNETT, R. J. GORTE, J. T. S. IRVINE, A. J. MCEVOY, M. MOGENSEN, S. C. SINGHAL UND J. VOHS. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nature Materials* **3**(1), 17–27 (2004).
- [109] Y.-K. LEE UND J.-W. PARK. Microstructure and electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte thin plates produced by the doctor blade method. *J. Mat. Sci. Lett.* **16**(8), 678–682 (1997).
- [110] J. GONG, Y. LI, Z. TANG, Y. XIE UND Z. ZHANG. Temperature-dependence of the lattice conductivity of mixed calcia/yttria-stabilized zirconia. *Mat. Chem. Phys.* **76**(2), 212–216 (2002).
- [111] J. VAN HERLE UND R. VASQUEZ. Conductivity of Mn and Ni-doped stabilized zirconia electrolyte. *J. Europ. Cer. Soc.* **24**(6), 1177–1180 (2004).

# Erklärung

Hiermit erkläre ich gemäß § 5 Abs. 2b der Promotionsordnung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Bereiches der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 08.04.1997, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle (Saale), 15.09.2004



# Danksagung

Seit einiger Zeit befinde ich mich bildlich gesprochen auf einer Reise in die Physik, nachdem das Reisen als solches beruflich nicht mehr ganz so spannend für mich war. Bei dieser Reise kam ich zwar nur selten bis in den Nanokosmos, machte aber viele Erfahrungen und Bekanntschaften, die ich nicht missen möchte. Und wie bei jeder Reise trugen viele zu deren Gelingen bei, von denen stellvertretenden (und sozusagen in der Reihe ihres Auftretens) einige genannt seien. Danken möchte ich Herrn Dr. K.-J. Berg für seine Reiseempfehlung, ohne ihn hätte ich wahrscheinlich andere Ziele verfolgt. Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. H. Neddermeyer, der mir das Flugticket in Form einer Doktorandenstelle ausstellte. Danken möchte ich auch für die Anslusstickets, insbesondere durch den SFB 418. Planung und Koordination lagen in den Händen von PD Dr. M. Schindler, der die bei der Ausarbeitung des Reiseberichts unverzichtbare Betreuung leistete. Den Part des Reiseleiters übernahm Dr. Ch. Hagendorf, der während der Reise immer wieder neue Aspekte und Blickwinkel einbrachte und so die Reiseroute wesentlich beeinflusste. Die Einführung in die Landessitten, sprich oberflächenanalytischen Methoden verdanke ich Ch. Jeckstiess, die für mich eine große Unterstützung war. Meine ersten Flugbegleiter und Lotsen (bei häufigem Bodennebel) waren Dr. A. Kraus und T. Doege. Ohne Klaus Duncker wäre dieser Bericht nie auf Papier gelangt. Die mühsame Arbeit des Lektorats wurde freundlicherweise von Dr. Ch. Hagendorf, Dr. K. Meinel und Dr. B. Somieski übernommen. Für das Reisegepäck in Form von Proben sorgten die Arbeitsgruppen von Prof. Abicht, FB Chemie und PD Dr. D. Hesse. Wertvolle Unterstützung bekam ich von Fr. Gottschalk, den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt und Andreas Müller bei der Vorbereitung des Gepäcks und der Maschinenwartung. F. Syrowatka half bei einigen gelungenen „Schnappschüssen“.

Ich danke der Fachgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik und dabei insbesondere Prof. Dr. W. Widdra für die motivierende Arbeitsatmosphäre und viele interessante Diskussionen.

Neben aller Unterstützung im fachlichen Bereich danke ich ganz besonders meinen Basisstationen Familie Fricke, Familie Rebmann und Familie Wisser, die mich in vielfältiger Weise unterstützten.



# Lebenslauf

Name: Dietlinde Annette Kindlein  
Geburtsdatum: 28.08.1969  
Geburtsort: Halle/Saale  
Familienstand: ledig, 1 Kind

## Schulabschluss

1987 Allgemeine Hochschulreife

## Ausbildung

09/1987 -11/1992 Studium Gymnasiallehrerin Mathematik/Physik  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Abschluss: 1. Staatsprüfung  
01/2001 Reiseverkehrskauffrau  
IHK-Abschluss

## Beruflicher Werdegang

01/1993 - 06/1994 Reisebüro „Go & Fly“ Halle, Angestellte  
07/1994 - 10/1994 AMBA Halle (Bau- und Montagebetrieb), Teamassistentin  
11/1994 - 10/1998 Sachsen-Anhalt-Tours GmbH,  
Angestellte, Büroleiterin, Produktmanagerin  
11/1998 - 05/1999 Reisebüro Wallroth, Angestellte  
06/1999 - 12/1999 ADAC Niedersachsen/Sachsen-Anhalt Geschäftsstelle Halle,  
Servicemitarbeiterin  
01/2000 - 09/2000 Reisebüro Wallroth, Angestellte in Teilzeit  
04/2000 - 09/2000 Anpassungsmaßnahme/Umschulung Informatikpädagoge  
seit 10/2000 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, FB Physik,  
Arbeitsgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik  
(Prof. Dr. H. Neddermeyer, Prof. Dr. W. Widdra),  
wissenschaftliche Mitarbeiterin

Halle (Saale), 15.09.2004