

**Topografie und elektronische Struktur
des zweidimensionalen oxidischen
Quasikristalls in Ba-Ti-O und des
(48:18:6)-Approximanten in Sr-Ti-O auf
Pt(111)**

Dissertation

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

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Oliver Krahn
geboren am 16.07.1991 in Lutherstadt Wittenberg

Gutachter:

1. Prof. Dr. W. Widdra (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. J. Schilling (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
3. Prof. Dr. H. Pfnür (Leibniz Universität Hannover)

Ort und Datum der Verteidigung:

Halle (Saale), am 12. 12. 2022

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Experimentelle Methoden	3
2.1.1	Tunneleffekt und Tunnelstrom	4
2.1.2	Rastertunnelmikroskopie	8
2.1.3	Rastertunnelspektroskopie	10
2.1.4	Feldemissionsresonanzen	11
2.1.5	Beugung niederenergetischer Elektronen	14
2.2	Volumeneigenschaften von BaTiO ₃ und SrTiO ₃	16
2.2.1	Strukturelle Eigenschaften	16
2.2.2	Elektronische Struktur	18
2.3	Quasikristalline Systeme	22
2.3.1	Der oxidische Quasikristall in Ba-Ti-O	23
2.3.2	Der oxidische Quasikristall in Sr-Ti-O	27
2.4	Approximanten	28
2.4.1	σ -Phase	31
2.4.2	(24:9:3)-Approximant	33
3	Apparatur und Messprozesse	37
3.1	Ultrahochvakuumsystem	37
3.2	Joule-Thomson-Kryostat	38
3.3	Probenpräparation	40
3.4	Rastertunnelspektroskopiemessungen	41
3.4.1	Lock-In-Technik	41
3.4.2	Experimenteller Ablauf	42
3.4.3	Reproduzierbarkeit lokaler Messungen	43
3.4.4	Messunsicherheit	45
4	Der oxidische Quasikristall im Ba-Ti-O-System	47
4.1	Struktur des oxidischen Quasikristalls	47

4.2	Strukturmodell des oxidischen Quasikristalls in Ba-Ti-O	56
4.3	Elektronische Eigenschaften des oxidischen Quasikristalls im Ba-Ti-O-System	60
4.3.1	Elektronische Eigenschaften der Ba-Atome	60
4.3.2	Elektronische Eigenschaften innerhalb der Kacheln	67
4.3.3	Interpretation der elektronischen Eigenschaften der Oberfläche mit Hilfe von dI - dU -Karten	73
4.3.4	Feldemissionsresonanzen und Abschätzung der Austrittsarbeit	77
5	Der (48:18:6)-Approximant in zweidimensionalem Sr-Ti-O auf Pt(111)	81
5.1	Die Struktur des (48:18:6)-Approximanten	81
5.2	Elektronische Eigenschaften des (48:18:6)-Approximanten	92
5.2.1	Elektronische Struktur der Sr-Atome	92
5.2.2	Elektronische Eigenschaften der Oberfläche anhand von dI - dU -Karten	99
5.3	Sr-dekorierte Ti_2O_3 -Honigwabenstrukturen	103
6	Zusammenfassung	111
A	Anhang	113
A.1	Bildbearbeitung von dI - dU -Karten mittels FFT	113
	Literaturverzeichnis	115
	Abkürzungsverzeichnis	126
	Eidesstattliche Erklärung	129
	Publikationsliste	133
	Danksagung	135

Abbildungsverzeichnis

2.1	Tunneleffekt des eindimensionalen Elektrons	4
2.2	Tunnelprozess im STM	5
2.3	Funktionsprinzip des STMs	8
2.4	FERs im STM	12
2.5	Zusammenhang von Spitzenbewegung und FERs	13
2.6	LEED-System und Ewald-Konstruktion	15
2.7	Kubische Einheitszellen von Perowskiten	17
2.8	Bandstruktur und Zustandsdichte von BaTiO ₃ im Volumen	19
2.9	Bandstruktur und Zustandsdichte von SrTiO ₃ im Volumen	21
2.10	Merkmale des Ba-Ti-O-OQCs	24
2.11	Rekursionsvorschriften für den Ba-Ti-O-OQC	25
2.12	Merkmale des Sr-Ti-O-OQCs	27
2.13	Fibonacci-Folge	29
2.14	Projektionsmethode am zweidimensionalen Punktgitter	30
2.15	σ -Phase im Ba-Ti-O/Pt(111)-System	32
2.16	(24:9:3)-Approximant im Sr-Ti-O/Pt(111)-System	33
2.17	Beugungsbilder des (24:9:3)-Approximanten	35
3.1	Aufbau des Kryostats und STMs	39
3.2	Wärmestrahlungsschilde des Kryostats	40
3.3	Reproduzierbarkeit von lokalen STS-Messungen	43
4.1	LEED-Bilder des Ba-Ti-O-OQCs	48
4.2	Topografie des Ba-Ti-O-OQCs	49
4.3	Kachelung und Statistik des Ba-Ti-O-OQCs	51
4.4	2D-AKF des Ba-Ti-O-OQCs	53
4.5	Linienprofile entlang der 2D-AKF beim Ba-Ti-O-OQC	54
4.6	Strukturmodell des Ba-Ti-O-OQCs nach Cockayne	59
4.7	Elektronische Struktur des Ba-Ti-O-OQCs	61
4.8	LDOS der Ba-Atome in der Ba- σ -Phase	62
4.9	LDOS der Ti-, O- und Pt-Atome in der Ba- σ -Phase	64

4.10	Elektronische Struktur innerhalb eines Dreiecks	68
4.11	Elektronische Struktur innerhalb eines Quadrats	70
4.12	Elektronische Struktur innerhalb einer Raute	72
4.13	dI - dU -Karten des Ba-Ti-O-OQCs für niedrige Tunnelspannungen	74
4.14	Elektronische Struktur des Ba-Ti-O-OQCs für größere Tunnelspannungen	76
4.15	Feldemissionsresonanzen beim Ba-Ti-O-OQC	77
4.16	Abschätzung der Austrittsarbeit des Ba-Ti-O-OQCs	79
5.1	Topografie des (48:18:6)-Approximanten	82
5.2	Einheitszelle des (48:18:6)-Approximanten	83
5.3	Kachelung des (48:18:6)-Approximanten	84
5.4	Kachelung des (48:18:6)-Approximanten auf Grundlage der NGK	86
5.5	LEED-Bilder des (48:18:6)-Approximanten	87
5.6	Berechnete Beugungsbilder des (48:18:6)-Approximanten	88
5.7	2D-AKF des (48:18:6)-Approximanten	90
5.8	Linienprofile entlang der 2D-AKF beim (48:18:6)-Approximanten	91
5.9	Elektronische Struktur der Sr-Atome im (48:18:6)-Approximanten	93
5.10	LDOS der Sr-Atome in der Sr- σ -Phase	94
5.11	LDOS der Ti-, O- und Pt-Atome in der Sr- σ -Phase	95
5.12	Vergleich der LDOS der Sr- und Ba-Vertices in der Sr- und Ba- σ -Phase	97
5.13	Vertexabhängige elektronische Struktur der Sr-Atome	98
5.14	Topografie und dI - dU -Karten des (48:18:6)-Approximanten für niedrige Tunnelspannungen	100
5.15	Topografie und dI - dU -Karten des (48:18:6)-Approximanten für Tunnel- spannungen oberhalb von 2 V	102
5.16	Übersicht der freien und Ba-dekorierten Ti_2O_3 -Honigwabenstruktur	103
5.17	$Sr_xTi_2O_3$ -Filme mit 1/3 Sr-Bedeckung	104
5.18	$Sr_xTi_2O_3$ -Filme mit etwa 50 % Sr-Bedeckung	105
5.19	$Sr_xTi_2O_3$ -Filme mit 2/3 Sr-Bedeckung	107
5.20	Elektronische Struktur eines $Sr_xTi_2O_3$ -Films	108
A.1	Bildbearbeitung von dI - dU -Karten mittels FFT	114

Tabellenverzeichnis

3.1	Spitzeninduzierte energetische Verschiebung von FERs	44
4.1	Elektronische Zustände der Ba-Atome	65
4.2	Vergleich der elektronischen Zustände im Dreieck und auf einem Ba-Atom	69
4.3	Vergleich der elektronischen Zustände im Quadrat und auf einem Ba-Atom	71
4.4	Vergleich der elektronischen Zustände in der Raute und auf einem Ba-Atom	73
4.5	Elektronische Zustände und FERs im Ba-Ti-O-OQC	78
5.1	Elektronische Zustände der Sr-Atome beim (48:18:6)-Approximanten . . .	96
5.2	Elektronische Zustände der Sr-Vertices im Dodekagon	98
5.3	Elektronische Zustände eines $\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Films	109

1. Einleitung

Einfache geometrische Formen wie Dreiecke, Quadrate und Kreise faszinieren die Menschheit seit Jahrtausenden. Bereits in über 35000 Jahre alten Höhlenmalereien können Abbildungen dieser Elemente gefunden werden und insbesondere in der Architektur und Kunst der Ägypter und Griechen wird die Fokussierung auf die Geometrie deutlich [1]. Ein besonderes Interesse in der Mathematik ist, mit Hilfe von gleichen Teilelementen eine Ebene lückenlos und ohne Überlappungen auszufüllen. Diese so genannten Parkettierungen oder Kachelungen können sowohl periodische als auch aperiodische Ordnung besitzen. Eine der bekanntesten aperiodischen Muster ist die nach R. Penrose benannte Penrose-Kachelung, die aus zwei verschiedenen Rauten besteht und ein fünfzähliges Muster erzeugt [2].

Die aperiodischen Muster galten lange Zeit nur als theoretische Modelle, da sämtliche untersuchten Materialien entweder periodisch geordnet oder ungeordnet waren. Erst im Jahr 1984 gelang D. Shechtman erstmalig die Beobachtung einer quasikristallinen Struktur in einer Al-Mn-Legierung [3]. Damit eröffnete er ein interessantes Forschungsfeld mit neuartigen Strukturen, in dem kurze Zeit später weitere Quasikristallphasen in verschiedenen Systemen gefunden wurden [4–6]. Ein weiteres Teilgebiet kam hinzu als Quasikristallinität in polymerbasierten Systemen entdeckt wurde [7–10]. Heutzutage werden verschiedene Materialien systematisch auf die Möglichkeit quasikristalline Ordnung auszubilden untersucht [11].

Die Besonderheit der Quasikristalle ist, dass sie Symmetrien aufweisen, die in klassischen periodischen Kristallen verboten sind. Dies führt zu einer langreichweitig geordneten Struktur, die jedoch keine Translationssymmetrie aufweist. Aufgrund ihres einzigartigen Aufbaus unterscheiden sich quasikristalline Strukturen in ihren mechanischen, elektromagnetischen oder thermodynamischen Eigenschaften erheblich von verwandten metallischen Materialien [12]. So besitzen sie beispielsweise eine geringere thermische [13–15] und elektrische Leitfähigkeit [14, 16, 17] und eine größere Härte bei erhöhter Sprödigkeit [15, 18–20].

Bei der Charakterisierung von Quasikristallen spielen sogenannte Approximanten eine wichtige Rolle. Sie stellen lokale Ausschnitte des quasikristallinen Musters in periodischen Einheitszellen dar und sind somit ein Schlüssel zum Verständnis aperiodisch geordneter Strukturen [21]. Zusätzlich zeigt die Beobachtung von Approximanten in einem Material, dass auch die Existenz des dazugehörigen Quasikristalls wahrscheinlich ist [7, 22–24]. Mit

der Entdeckung des ersten oxidischen Quasikristalls (**OQC**) wurde eine neue Materialklasse der quasikristallinen Materialien zugänglich [25]. Der zweidimensionale OQC bildet sich im Ba-Ti-O-System auf einem Pt(111)-Substrat aus volumenartigen BaTiO₃-Inseln [26]. Es konnte gezeigt werden, dass der Vorgang der Entstehung und des Zerfall des OQCs reversibel ist [27]. Die Ba-Vertices formen eine 12-zählige Struktur bestehend aus gleichseitigen Dreiecken, Quadraten und 30°-Rauten [28], die theoretisch durch eine Niizeki-Gähler-Kachelung (**NGK**) beschrieben werden kann [29, 30]. Im chemisch verwandten Sr-Ti-O-System wurde einige Jahre später der zweite Vertreter der OQCs gefunden. Der Sr-Ti-O-OQC besitzt eine etwas verringerte Kantenlänge der einzelnen Kacheln und folgt dem theoretischen Modell der NGK [31].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist der detaillierte Vergleich von strukturellen und elektronischen Eigenschaften des prototypischen OQCs in Ba-Ti-O und einem hier erstmalig beschriebenen Approximanten nicht bekannter Komplexität in Sr-Ti-O. Innerhalb dieses Themengebiets sind die strukturellen Merkmale dieser Systeme bereits vielfältig untersucht [25–27, 31–34]. Allerdings ist die elektronische Struktur bis auf eine Ausnahme noch weitestgehend unerforscht [35]. Zu diesem Zweck wurden zweidimensionale Schichten der Strukturen im Ultrahochvakuum (**UHV**) auf einem Pt(111)-Substrat präpariert. Die Topografie der einzelnen Strukturen wurde mit Hilfe von hochauflösenden Messungen im Rastertunnelmikroskop untersucht. Mit Hilfe eines computergestützten Algorithmus wird das aperiodische Muster bestimmt und statistisch analysiert. Dies ermöglicht einen Vergleich mit den theoretischen Modellen der NGK in einem ähnlichen Maß wie in [33]. Für die Bestimmung von elektronischen Eigenschaften wurde erstmalig die Rastertunnelspektroskopie verwendet, um einen direkten Zugang zu den besetzten und unbesetzten Zuständen der Oberflächenatome zu erhalten. Es wurde insbesondere darauf geachtet, Unterschiede der lokalen elektronischen Struktur unter Verwendung von Punktspektren zu untersuchen und zu interpretieren. Zusätzlich werden Leitfähigkeitskarten der Oberfläche gezeigt, die den Verlauf der lokalen Zustandsdichte repräsentieren. Sämtliche Messungen wurden in einem UHV-Kryostaten bei Flüssigstickstoff- bzw. Flüssigheliumtemperaturen durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in insgesamt sechs Kapitel. Nach der Einleitung folgt die Vorstellung der physikalischen Grundlagen. Im Anschluss wird das verwendete Vakuumkammersystem, die Probenpräparation und Besonderheiten der einzelnen Messprozesse dargestellt. Im ersten Teil der Auswertung wird auf den Ba-Ti-O-OQC eingegangen, wobei die topografischen Merkmale und die lokale elektronische Struktur interpretiert werden. Im zweiten Teil werden verschieden strukturierte Sr-Ti-O-Systeme dargestellt und ihre Eigenschaften untereinander und mit denen des Ba-Ti-O-OQCs verglichen. Zuletzt folgt eine Zusammenfassung aller Messergebnisse.

2. Grundlagen

2.1 Experimentelle Methoden

Die gezielte Analyse und Manipulation von Oberflächenstrukturen stellt heutzutage ein wichtiges Teilgebiet der Physik dar. Im Bereich der Oberflächenphysik wurden innerhalb des letzten Jahrhunderts vielfältige Methoden zur Untersuchung von Probenoberflächen entwickelt. Dazu zählen beispielsweise die niederenergetische Elektronenbeugung (engl.: *low-energy electron diffraction*, **LEED**), die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (engl.: *ultraviolet photoelectron spectroscopy*, **UPS**) oder die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*, **XPS**). Obwohl die Kombination von Beugungs- und Spektroskopieverfahren ausführliche Informationen über die Eigenschaften lieferte, wurden Strukturinformationen der Probe größtenteils über den reziproken Raum gewonnen. Zusätzlich sind Methoden wie LEED oder UPS integrale Methoden, d. h. die zugänglichen Informationen entsprechen einer Mittelung über einen großen Probenbereich. Aus diesem Grund waren die Anforderungen an die Homogenität der Probe extrem hoch. Diese Situation änderte sich schlagartig, als G. Binnig und H. Rohrer die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der einstellbaren Breite der Tunnelbarriere experimentell nachweisen konnten [36]. Dies führte kurze Zeit später zur Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (engl.: *scanning tunneling microscope*, **STM**) und ermöglichte erstmalig dreidimensionale Realraumabbildungen der Proben topografie [37]. Die erzielbare Auflösung lag dabei im atomaren Bereich und erlaubte somit die Untersuchung lokaler Strukturdetails [38, 39]. Zusätzlich ermöglicht die Rastertunnelspektroskopie (engl.: *scanning tunneling spectroscopy*, **STS**) die Messung von lokalen elektronischen Eigenschaften. Seit den ersten Experimenten hat sich das Feld der Oberflächenuntersuchung mittels Rastertunnelmikroskopie (engl.: *scanning tunneling microscopy*, **STM**) und -spektroskopie stark weiterentwickelt. Während die von Binnig vorgestellten Messungen noch bei Raumtemperatur durchgeführt wurden [37], konnten kurze Zeit später bereits Tieftemperaturapparaturen entworfen werden, bei denen flüssiger Stickstoff bzw. flüssiges Helium zur Kühlung genutzt wurde und die Messungen bei 77 K bzw. 4,2 K erlaubten [40, 41]. Heutzutage können Tieftemperatur-STMs im Temperaturbereich von wenigen Millikelvin arbeiten [42–44].

2.1.1 Tunneleffekt und Tunnelstrom

Der quantenmechanische Tunneleffekt ist der grundlegende Effekt bei der Beschreibung von STM- und STS-Experimenten. Er ist in Abb. 2.1 anhand der Amplitude der Wellenfunktion $\Psi(z)$ eines freien Elektrons dargestellt. Das Elektron der Energie E aus Region I trifft von links kommend auf die konstante Potentialbarriere der Höhe V_0 (Region II), wobei $V_0 > E$ gilt. Obwohl ein Teil der auftretenden Elektronenwelle an der Grenzfläche reflektiert wird, gibt es einen Anteil, der in die Barriere eindringt und durch diese transmittiert. Die Amplitude der zugehörigen Wellenfunktion nimmt dabei exponentiell ab. Weist die Barrierenregion eine endliche Dicke z_0 auf, kann das Elektron den Weg hinter der Barriere in Region III fortsetzen. Die Transmissionswahrscheinlichkeit T kann durch Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung in den jeweiligen Regionen mit den dazugehörigen Anschlussbedingungen ermittelt werden. Dabei ergibt sich für die energieabhängige Tunnelwahrscheinlichkeit

$$T(E) = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2}{4k^2\kappa^2} \sinh^2(\kappa z_0)} . \quad (2.1)$$

Dabei ist m die Elektronenmasse, k der Wellenvektor, κ der Abklingkoeffizient und \hbar die reduzierte Planck-Konstante

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} , \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} . \quad (2.2)$$

Der Transmissionskoeffizient kann unter der Annahme eines sehr hohen oder sehr breiten Potentialwalls, d. h. für $\kappa z_0 \gg 1$ näherungsweise wie folgt dargestellt werden:

$$T(E) \approx e^{-2\kappa z_0} = e^{-\frac{2z_0}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}} . \quad (2.3)$$

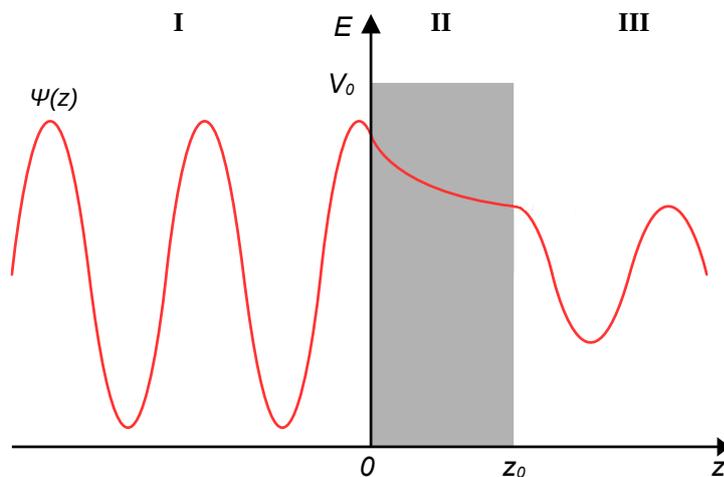


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des eindimensionalen Tunneleffekts an einer Potentialbarriere der Höhe V_0 und Breite z_0 .

Ein erster experimenteller Nachweis dieses Effekts wurde 1960 von Giaever an einem Metall-Isolator-Metall-Übergang erbracht [45].

Im STM entsteht der Tunnelprozess im Allgemeinen zwischen zwei leitenden Materialien, zwischen denen sich idealerweise ein Vakuumpalt befindet. Eine der Elektroden hat dabei die Form einer scharfen Spitze, während die Probenoberfläche die andere Elektrode bildet. Die unterschiedlichen Messbedingungen im STM sind in Abb. 2.2 skizziert. Abbildung 2.2 a) zeigt die Situation zweier metallischer Tunnelelektroden im Kontakt ohne angelegte Tunnelspannung, zwischen denen ein Vakuumpalt der Breite z_0 angenommen wird. Die Fermienergien der Probe $E_{F,P}$ und der Spitze $E_{F,S}$ sind angeglichen und die elektronischen Zustände bis zu den jeweiligen Fermienergien aufgefüllt. Die unbesetzten Zustände der Probe bzw. der Spitze liegen zwischen den Vakuumniveaus $E_{V,P}$ bzw. $E_{V,S}$

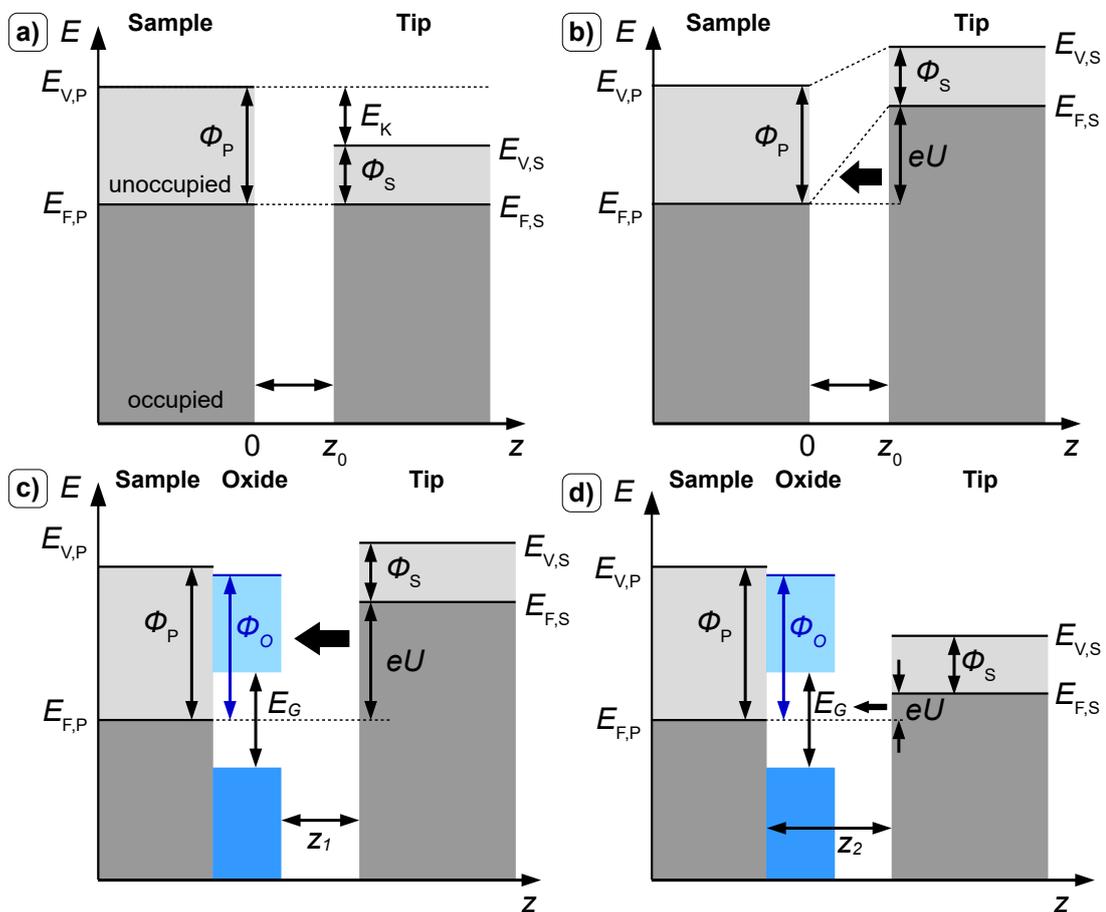


Abbildung 2.2: Tunnelprozess im STM bei einer Tunnelbarriere der Breite z_0 . a) In Abwesenheit einer Tunnelspannung bildet sich ein Kontaktpotential E_K aus. b) Durch Anlegen einer positiven Spannung U verschieben sich die Energieniveaus um den Wert eU und das Tunneln in unbesetzte Probenzustände wird ermöglicht. c) Tunnelprozess in unbesetzte Zustände einer auf der Probenoberfläche befindlichen Oxidschicht. Die Tunnelbarriere besitzt die Breite z_1 . d) Bei einer zu geringen Tunnelspannung müssen tunnelnde Elektronen sowohl den Vakuumpalt als auch die Oxidschicht überwinden. Die Breite der Tunnelbarriere vergrößert sich auf z_2 . Nach [46].

und den entsprechenden Fermienergien. Aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Probe Φ_P und der Spitze Φ_S bildet sich ein Kontaktpotential E_K aus. In Abb.2.2 b) ist derselbe Übergang nach Anlegen einer positiven Tunnelspannung U an die Probe dargestellt. Dadurch wird das Fermi-niveau der Spitze $E_{F,S}$ um den Betrag eU angehoben. Aufgrund der Verschiebung der elektronischen Zustände ist es möglich, dass Elektronen aus besetzten Spitzenzuständen in unbesetzte Probenzustände tunneln können, was durch den schwarzen Pfeil verdeutlicht wird. Die tunnelnden Elektronen sind als Tunnelstrom messbar.

Eine Besonderheit beim Tunnelprozess stellt die Messung einer Oxidschicht der Austrittsarbeit Φ_O mit einer Bandlücke E_G dar. Bei der Wahl der Tunnelparameter muss darauf geachtet werden, dass die Tunnelspannung groß genug gewählt wird ($eU > E_G/2$), damit ein Großteil der Elektronen die Bandlücke überwinden und in die unbesetzten Oxidzustände tunneln kann. Diese Situation ist in Abb. 2.2 c) abgebildet. Die Breite der Potentialbarriere entspricht für die in das Oxid tunnelnden Elektronen dem Abstand z_1 . Abbildung 2.2 d) stellt den Tunnelprozess bei einer entsprechend zu gering gewählten Tunnelspannung dar. Da innerhalb der Bandlücke keine Zustände existieren, müssen die Elektronen zusätzlich zum Vakuumspalt auch den Oxidfilm überwinden. Die Breite der Tunnelbarriere vergrößert sich auf den Abstand z_2 und bewirkt eine deutlich verringerte Tunnelwahrscheinlichkeit.

Eine quantitative Darstellung des Tunnelstroms erfolgte erstmals durch Bardeen, der als Modell einen Metall-Isolator-Metall-Übergang und eine störungstheoretische Betrachtung der beiden Subsysteme Probe und Spitze nutzte [47]. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe des Modells von Tersoff und Hamann, das für betragsmäßig geringe Tunnelspannungen gilt [48, 49]. Betrachtet man das Tunneln eines Elektrons aus dem Anfangszustand Ψ_μ bei der Energie E_μ zum Endzustand Ψ_ν mit Energie E_ν , ergibt sich der Tunnelstrom durch Summation über alle möglichen Kombinationen der Zustände im Energiebereich der Tunnelspannung U zu:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU)] |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad . \quad (2.4)$$

Hierbei ist $f(E)$ die Fermi-Verteilung bei der Energie E und $M_{\mu,\nu}$ das Tunnelmatrixelement. Gleichung (2.4) kann in einer integralen Form dargestellt werden:

$$I(U) = \frac{2\pi e}{\hbar} \int dE_\mu \int dE_\nu \rho_S(E_\mu) \rho_P(E_\nu) f(E_\mu) [1 - f(E_\nu)] \delta(E_\mu - E_\nu + eU) |M_{\mu,\nu}|^2 \quad . \quad (2.5)$$

Das von Bardeen bestimmte Matrixelement $M_{\mu,\nu}$ ergibt sich zu [47, 49]:

$$M_{\mu,\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} [\Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^*] \quad . \quad (2.6)$$

Die Integration wird dabei über eine beliebige, vollständig innerhalb der Tunnelbarrierenregion liegenden Oberfläche \vec{S} durchgeführt [50]. Das Betragsquadrat $|M_{\mu,\nu}|^2$ des Tunnelmatrixelements hat die Bedeutung der Transmissionswahrscheinlichkeit. Die Bestimmung von $|M_{\mu,\nu}|^2$ ist essentiell für die Berechnung des Tunnelstroms, gestaltet sich jedoch schwierig. Eine Näherung ist möglich, indem die nach Wentzel, Kramers und Brillouin benannte WKB-Näherung genutzt wird. [51–53]. Dabei wird die Form der Tunnelbarriere vereinfacht als rechteckig mit einer mittleren Barrierenhöhe $eU/2$ angenommen. Der eindimensionale Transmissionskoeffizient vereinfacht sich dann zu

$$|M_{\mu,\nu}|^2 \propto \exp\left(-\frac{2z\sqrt{2m}}{\hbar} \cdot \sqrt{\bar{\Phi} - E + \frac{eU}{2}}\right) \quad , \quad (2.7)$$

wobei $\bar{\Phi} = (\Phi_P + \Phi_S)/2$ die mittlere Austrittsarbeit von Probe Φ_P und Spitze Φ_S darstellt [54, 55]. Eine weitere Vereinfachung betrifft die Verwendung der Fermi-Verteilung als Stufenfunktion. Diese Annahme ist gültig in einem Bereich, in dem die thermische Verbreiterung der Zustände gering ist gegenüber der elektronischen Auflösung [56]. Zusammenfassend lässt sich Gl. (2.5) in folgender Form darstellen:

$$I(U) = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_0^{eU} dE \rho_S(E_F + E - eU) \rho_P(E_F + E) |M_{\mu,\nu}|^2 \quad . \quad (2.8)$$

Der Tunnelstrom lässt sich nach Auflösen des Integrals näherungsweise angeben zu:

$$I(U) \propto U \cdot \rho_P(E_{F,S}) \cdot \exp\left(-2z \frac{\sqrt{2m\bar{\Phi}}}{\hbar}\right) \quad . \quad (2.9)$$

Anhand von Gl. (2.9) erkennt man, dass der Tunnelprozess einen ohmschen Charakter besitzt, da der Tunnelstrom proportional zur angelegten Tunnelspannung ist. Dies ist nur gültig für geringe Tunnelspannungen, wie sie im Tersoff-Hamann-Modell vorausgesetzt werden. Für größere Tunnelspannungen liegt eine quadratische Abhängigkeit zwischen Tunnelstrom und Tunnelspannung vor, die als Fowler-Nordheim-Tunneln bezeichnet wird [57]. Eine weitere wichtige Eigenschaft des Tunnelstroms ist die exponentielle Abhängigkeit vom Spitze-Probe-Abstand z . Sie ist der maßgebliche Grund für die extreme Empfindlichkeit von STM-Messungen. Eine Faustregel für gängige Metalle besagt, dass bereits eine Abstandsänderung von 1 Å den Tunnelstrom um einen Faktor von 10 beeinflusst [58]. Über diesen Zusammenhang ist die Austrittsarbeit verschiedener lokaler Bereiche mit dem STM direkt zugänglich. Eine schrittweise Veränderung des Spitze-Probe-Abstands über einer gewählten Probenstelle erlaubt aufgrund des Zusammenhangs $d \ln(I)/dz \propto \sqrt{\bar{\Phi}}$ Aussagen über die lokale Austrittsarbeit und ermöglicht somit ein potentielles Verfahren, um verschiedene Materialien im STM anhand ihrer Austrittsarbeit zu identifizieren [36]. Darüber hinaus kann die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der lokalen Zustandsdichte

der Probe genutzt werden, um verschiedene Materialien zu identifizieren. Unter der Annahme, dass bei gleicher Spannung und gleichem Spitze-Probe-Abstand sich auch die Zustandsdichte der Spitze nicht ändert, kann eine lokal veränderte Zustandsdichte der Probe ρ_P einen deutlichen Unterschied im gemessenen Tunnelstrom hervorrufen und somit eine Kontrastveränderung im STM-Bild bewirken. Eine solche Veränderung in ρ_P kann z. B. durch die Ausbildung einer anderen Phase oder Rekonstruktion an der Oberfläche oder durch andere Defektstellen wie Löcher oder Adsorbate hervorgerufen werden. Gleichzeitig ermöglicht diese Abhängigkeit den direkten Zugang zur lokalen Zustandsdichte.

2.1.2 Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie bietet die Möglichkeit der nicht-invasiven Abbildung von Oberflächen. Bei dieser Technik wird der gemessene Tunnelstrom als bildgebender Kontrast genutzt. Das Messprinzip der STM ist schematisch in Abb. 2.3 dargestellt. Für die Messung wird eine im Idealfall atomar scharfe Spitze über die zu untersuchende Oberflächenstruktur gerastert. Die Tunnelspannung U wird an die Probe angelegt. Wenn der Abstand z zwischen Probe und Spitze nur noch wenige Ångström beträgt, können Elektronen von der Spitze in die Probe oder umgekehrt tunneln. Der dabei fließende Tun-

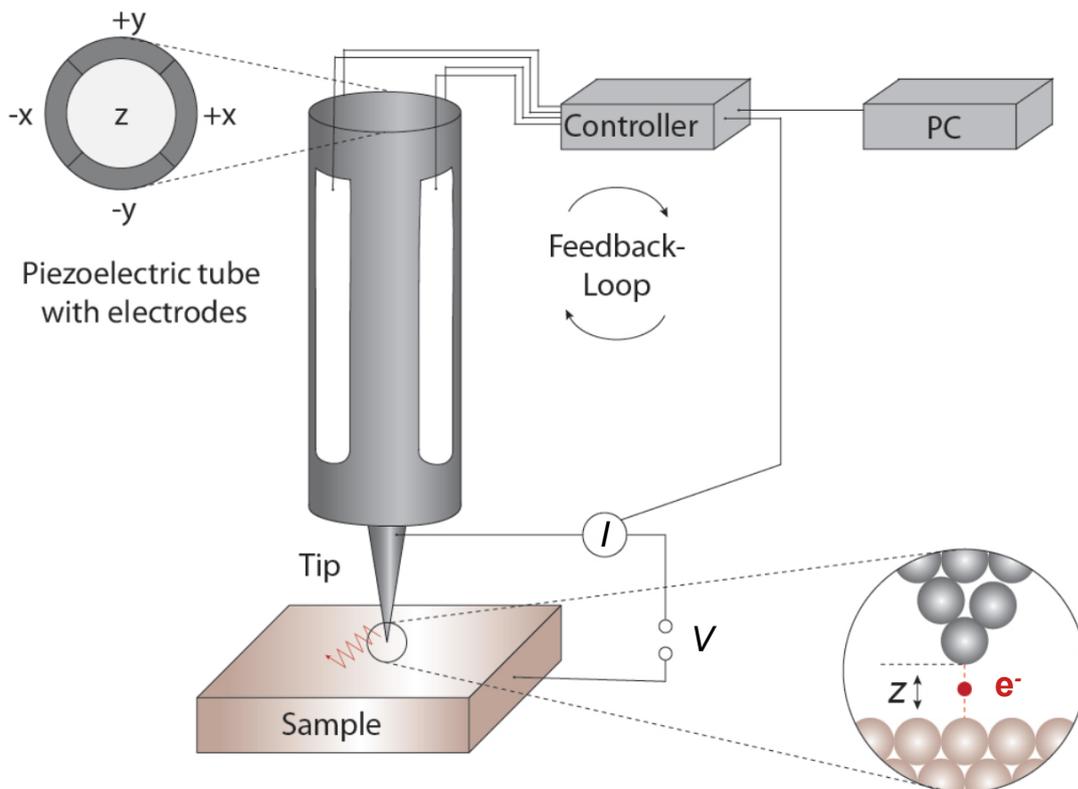


Abbildung 2.3: Funktionsprinzip des STMs. Eine scharfe Spitze wird rasterförmig mit Hilfe von Piezoelementen über die Oberfläche geführt. An der Probe liegt die Tunnelspannung U an, während der Tunnelstrom I an der Spitze gemessen wird. Nach [56].

nelstrom I wird an der Spitze gemessen. Die Annäherung an die Probe erfolgt mit Hilfe eines vertikalen Piezoelements, an dem die Spitze befestigt ist. Dieser Scanner ist mit einer Messelektronik verbunden und wird solange an die Probe herangeführt, bis der gemessene Tunnelstrom einem vorher festgelegten Sollwert entspricht. Nach erfolgreicher Annäherung wird die Spitze mit Hilfe von lateralen Piezoelementen zeilenweise über die Oberfläche gerastert. Aufgrund der feinen Verbiegung der Piezoelemente ist eine hohe laterale Empfindlichkeit gegeben. Dabei ist es essentiell, dass die kleinsten durchführbaren Schritte der Piezoelemente in der Ebene reproduzierbar und in den einzelnen Richtungen unabhängig voneinander sind. Wenn die Spitze zudem eine atomar feine Spitzengeometrie aufweist, ist die erzielbare Auflösung so hoch, dass Messungen im Subnanometerbereich möglich sind. Der Tunnelstrom wird in jedem Punkt des Rasters gemessen, verstärkt und an die Regelschleife übergeben. Diese vergleicht den aktuellen Messwert des Tunnelstroms mit dem vorher bestimmten Sollwert in jedem Rasterpunkt. Abhängig davon, in welchem Betriebsmodus das STM-Experiment durchgeführt wird, kann die Regelung durch eine Bewegung der Spitze, d. h. durch Veränderung des Spitze-Probe-Abstands z , Unterschiede beim Tunnelstrom kompensieren. Prinzipiell gibt es zwei mögliche Messmodi beim STM:

Im **Modus konstanter Höhe** (engl.: Constant Height Mode) wird die vertikale z -Position der Spitze nach dem Annähern auf einen vorher festgelegten Regelwert bei einer gewählten Tunnelspannung konstant gehalten. Beim Abrastern der Probenoberfläche ist es möglich, dass sich aufgrund einer lokal unterschiedlichen Proben topografie der Spitze-Probe-Abstand ändert. Diese Änderung hat nach Gl. (2.9) einen starken Einfluss auf das gemessene Tunnelstromsignal. Die Messung des Tunnelstroms in jedem Rasterpunkt liefert somit ein hochauflöstes Bild der Oberfläche. Voraussetzung für eine erfolgreiche Messung in diesem Modus ist eine extrem glatte Oberfläche. Unebenheiten oder Verwerfungen auf der Probe können im schlimmsten Fall zur Kollision führen.

Im **Modus konstanten Tunnelstroms** (engl.: Constant Current Mode) wird der eingestellte Regelwert des Tunnelstroms bei einer gewählten Spannung nach dem Annähern konstant gehalten. Im Gegensatz zum Modus konstanter Höhe erfolgt in diesem Modus während des zeilenweisen Abrasterns der Oberfläche eine Änderung der vertikalen z -Position der Spitze durch die Regelschleife. Der Spitze-Probe-Abstand wird dementsprechend in jedem Rasterpunkt angepasst. Somit können Unebenheiten auf der Probe durch die Spitzenbewegung ausgeglichen und prinzipiell Oberflächen größerer Rauigkeit untersucht werden. Da der Tunnelstrom in jedem Rasterpunkt konstant gehalten wird, ist die Aufzeichnung der z -Position für ein hochauflösendes Bild der Proben topografie nötig. Die in dieser Arbeit vorgestellten STM-Aufnahmen sind ausschließlich im Modus konstanten Tunnelstroms gemessen worden.

2.1.3 Rastertunnelspektroskopie

Die Rastertunnelspektroskopie bietet die Möglichkeit der Messung von elektronischen Eigenschaften der mit dem STM untersuchten Probenoberfläche. Dazu gehören beispielsweise die lokale Zustandsdichte eines Probenareals oder resonante feldinduzierte Zustände. Nach Gl. (2.8) tragen die Zustandsdichte der Probe ρ_P und der Spitze ρ_S vom Fermi-niveau bis zur gewählten Energie eU zum Tunnelstrom bei. Um den Einfluss einzelner elektronischer Zustände zu bewerten, betrachtet man die Ableitung von Gl. (2.8):

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dU} &\propto \rho_S(E_F)\rho_P(E_F + eU)|M_{\mu,\nu}|^2 \\ &+ \int_0^{eU} dE \rho_S(E - eU)\rho_P(E) \frac{d|M_{\mu,\nu}|^2}{dU} \\ &+ \int_0^{eU} dE \rho_P(E) \frac{d\rho_S(E')}{dE'} |M_{\mu,\nu}|^2 \quad . \end{aligned} \quad (2.10)$$

Im Bereich geringer Tunnelspannungen ($eU \ll \Phi_P$) kann die Transmissionswahrscheinlichkeit $|M_{\mu,\nu}|^2$ als konstant angesehen werden [47]. Zusätzlich kann die lokale Zustandsdichte der Spitze für die meisten Metalle als konstant im Bereich um die Fermienergie angenommen werden [56]. Gleichung (2.10) vereinfacht sich entsprechend zu

$$\frac{dI}{dU} \propto \rho_S(E_F)\rho_P(E_F + eU)|M_{\mu,\nu}|^2 \propto \rho_P(E_F + eU) \quad . \quad (2.11)$$

Die differentielle Leitfähigkeit dI/dU ermöglicht aufgrund der direkten Proportionalität Zugang zur lokalen Zustandsdichte der Probe. Für die Messung des dI/dU -Spektrums werden hauptsächlich zwei verschiedene Spektroskopie-Modi genutzt. Sie werden als $I(U)$ - und $z(U)$ -Spektroskopie bezeichnet und jeweils in unterschiedlichen Energiebereichen eingesetzt.

Bei der $I(U)$ -Spektroskopie wird die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der angelegten Tunnelspannung untersucht. Dabei ist der Regelkreis ausgeschaltet, sodass die vertikale z -Position der Spitze während der Messung konstant bleibt. Die vorher gewählten Messparameter Tunnelspannung und Tunnelstrom legen somit den Spitze-Probe-Abstand fest. Der Messbereich ist auf wenige Elektronenvolt um das Fermi-niveau limitiert, erlaubt aber die gleichzeitige Messung von unbesetzten und besetzten Zuständen um die Fermienergie und über den Nullpunkt der Energie bei $E = E_F$. Die Limitierung liegt daran, dass bei betragsmäßig ansteigenden Spannungen die elektrischen Felder zwischen Spitze und Probe und somit der Tunnelstrom stark anwachsen und im schlimmsten Fall eine beschädigende Wirkung auf die Elektroden haben. Diese Form der Spektroskopie eignet sich besonders für die Bestimmung von Bandlücken oder bandlückennahen Zuständen. Prinzipiell ist eine Untersuchung für größere Energien bis etwa 3 eV möglich, um beispielsweise die höchsten besetzten (engl.: *Highest Occupied Molecular Orbital*, **HOMO**) oder niedrigsten unbe-

setzten Zustände (engl.: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, **LUMO**) von molekularen Adsorbaten abzubilden. In diesem Bereich ist die Näherung geringer Tunnelspannungen nicht mehr gültig und der Einfluss der veränderlichen Transmissionswahrscheinlichkeit $|M_{\mu,\nu}|^2$ führt zu einem zusätzlichen exponentiell ansteigenden Hintergrund im Tunnelstrom. Eine empirische Kompensation dieses Effekts ist die Normierung der differentiellen Leitfähigkeit auf die totale Leitfähigkeit nach [59–61]

$$\frac{dI/dU}{I/U} \propto \rho_P(E_F + eU) \quad . \quad (2.12)$$

Die $z(U)$ -Spektroskopie arbeitet mit eingeschalteter Regelungselektronik und variiert die vertikale z -Position der Spitze in Abhängigkeit von der Spannung, um den Tunnelstrom bei sich ändernder Tunnelspannung konstant zu halten. Somit bleiben die elektrischen Felder zwischen Tunnelspitze und Oberfläche gering und die Gefahr von Spitzenveränderungen wird minimiert. Die eingeschaltete Regelschleife ermöglicht somit die Messung von Energien weit oberhalb bzw. unterhalb des Fermi-niveaus. Allerdings kann die Veränderung der Spitzenposition eine Änderung der Tunnelwahrscheinlichkeit verursachen. Zusätzlich ist keine Messung um die Fermienergie möglich, da eine Tunnelspannung von $U = 0$ V zum Kontakt und somit zu einer permanenten Beeinträchtigung der Oberfläche und Spitze führen würde.

2.1.4 Feldemissionsresonanzen

Das Anlegen einer positiven Spannung an die Probe führt dazu, dass Elektronen aus besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe tunneln. Wird die Tunnelspannung soweit erhöht, dass die Elektronenenergie das Vakuumniveau der Probe $E_{V,P}$ übersteigt, ist das ausschließliche Tunneln in freie Probenzustände nicht mehr gegeben. Diese Situation ist schematisch in Abb. 2.4 dargestellt. Für ein von der Spitze tunnelndes Elektron besteht die Wahrscheinlichkeit, dass es von der Probenoberfläche zurück in die Tunnelbarriere reflektiert wird, wenn es oberhalb von $E_{V,P}$ nicht in unbesetzte Zustände tunneln kann. Zu dem reflektierten Elektron existiert eine Bildladung innerhalb der Probe, deren Potential das trapezförmige Potential verzerrt. In einigem Abstand von der Probe wird das Elektron durch das modifizierte, trapezförmige Potential ebenfalls reflektiert und zurück in Richtung der Probe beschleunigt. Innerhalb dieses näherungsweise als dreieckig beschriebenen Potentialtopfes existieren diskrete, gebundene Zustände, die als Feldemissionsresonanzen (**FER**) bezeichnet werden. Sie können mit den wasserstoffartigen Bildladungszuständen an Metalloberflächen verglichen werden [62] und sind in Abb. 2.4 durch einen entsprechenden Index n bestimmt. Sie entstehen durch die Reflexion des Elektrons an der Oberfläche und die Coulomb-Wechselwirkung mit der im Metall befindlichen Spiegelladung. Der experimentelle Nachweise der FERs gelang einige Zeit nach

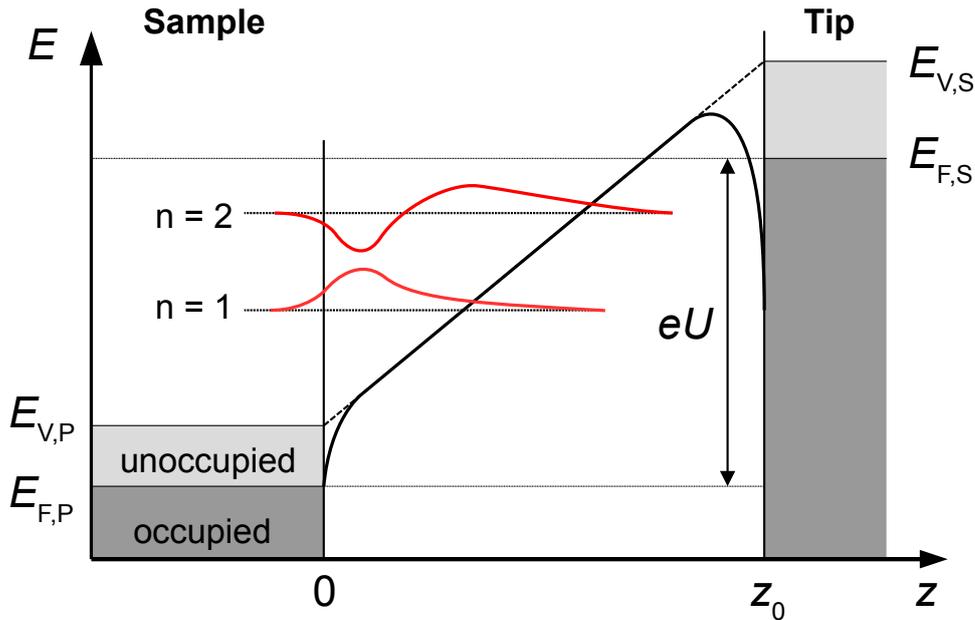


Abbildung 2.4: Entstehung von Feldemissionsresonanzen im STM. In dem nahezu dreieckigen Potentialtopf oberhalb von $E_{V,P}$ existieren definierte Zustände. Die einzelnen FERs werden durch den Index n beschrieben.

Erfindung des STMs [63, 64].

Die Lösung der stationären Schrödingergleichung im trapezförmigen Potential erlaubt die Berechnung der Eigenzustände. Dabei ist die Lösung der Differentialgleichung durch die sogenannten Airy-Funktionen bestimmt. Eine ausführliche Herleitung und Berechnung findet sich beispielsweise bei Großer [65]. Mit entsprechenden Normierungs- und Randbedingungen ergibt sich für die Energie des n -ten Eigenzustands

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{dU}{dz}\right)^2} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{3}{2}\pi \left(n - \frac{1}{4}\right)\right)^2} . \quad (2.13)$$

Es fällt besonders auf, dass nur der Potentialgradient (dU/dz), d. h. die lokale elektrische Feldstärke innerhalb der Barrierenregion, Einfluss auf die energetische Lage der Eigenzustände hat.

Feldemissionsresonanzen im STM können bei der $z(U)$ -Spektroskopie sowohl im z -Kanal als auch im dI/dU -Kanal beobachtet werden. In Abb. 2.5 ist der für die FERs relevante Bereich der unbesetzten Zustände einer BaTiO_3 -Schicht in Abhängigkeit von der Energie dargestellt. Die vertikale z -Position des Piezoscanners während der $z(U)$ -Spektroskopie ist in schwarz dargestellt. Das Spektrum hat die Form von vielen aufeinanderfolgenden Stufen. Wird die Energie über das Vakuumniveau, d. h. über die Austrittsarbeit der Probenoberfläche erhöht, entstehen FERs. Da der Tunnelstrom bei diesem Modus konstant gehalten wird, reagiert die Spitze durch eine vertikale Bewegung und vergrößert den Spitze-Probe-Abstand. Es entspricht einem Zurückziehen der Spitze und einer Ver-

größerung der z -Position des Piezos. Die Spitze bleibt solange auf der Position, bis aufgrund der steigenden Energie die nächste FER erreicht ist und die Spitze erneut eine z -Bewegung ausführen muss. Dadurch entsteht das gestufte Spektrum mit vielen Plateaus. Da der energetische Abstand benachbarter FERs mit steigender Energie kleiner wird, nimmt auch die Breite der Plateaus bei höheren Energien ab. Zusätzlich zur z -Position des Piezos ist in Abb. 2.5 das mit Lock-In-Technik aufgenommene dI/dU -Spektrum in rot eingezeichnet. Dort erkennt man, dass das Spektrum von vielen lokalen Maxima gekennzeichnet ist. Diese befinden sich genau bei den Energien, bei denen die Spitze aufgrund der FERs eine vertikale Bewegung im schwarzen Spektrum ausführt. Die Maxima entsprechen damit den energetischen Positionen der FERs.

Die Energieniveaus der FERs sind durch die Abmessungen des Potentialtopfes definiert, da der Topf auf der einen Seite durch die Form der Tunnelbarriere und auf der anderen Seite durch die reflektierende Probenoberfläche begrenzt ist. Daher ist das FER-Spektrum spezifisch für die untersuchte Oberfläche und die verwendete Spitze. Betrachtet man zuerst den Einfluss der Spitzengeometrie auf die FERs, beschreiben Pitarke et al. zuerst den Einfluss des elektrostatischen Potentials auf den Tunnelvorgang zwischen einer planaren Probe und sphärischen Spitze [66]. Dabei beobachten sie eine Vergrößerung der effektiven Tunnelfläche der Elektronen mit zunehmendem Radius der Spitze. Außerdem beschreiben sie die Energieabhängigkeit dieser Fläche. Den experimentellen Nachweis für

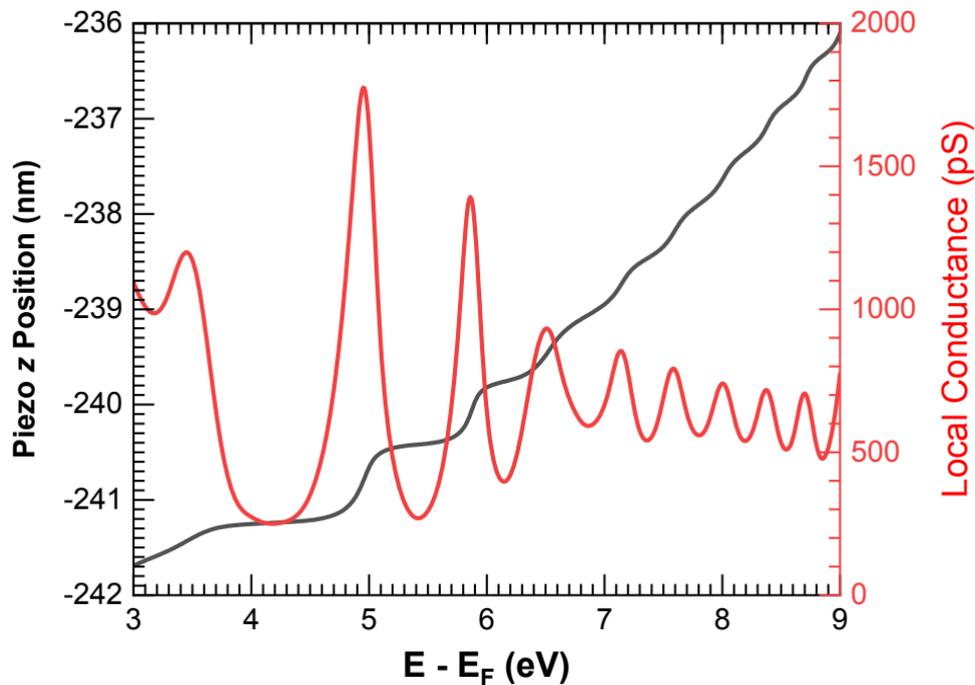


Abbildung 2.5: Darstellung der z -Position des Piezoscanners und der lokalen Leitfähigkeit auf einer BaTiO_3 -Probe. Beim Auftreten einer FER kann eine z -Bewegung der Spitze beobachtet werden. Gleichzeitig gibt es ein lokales Maximum der lokalen Leitfähigkeit an derselben Position.

die FER-Abhängigkeit von der Spitzengeometrie erbrachten Suganuma und Tomitori indem sie zeigten, dass im Konstantstrommodus die FER im dI/dU -Spektrum für eine schärfere Spitze enger zusammen liegen und die Änderung des Spitze-Probe-Abstands größer ausfällt [67]. Eine schärfere Spitze bedeutet einen kleineren Spitzenradius und somit eine stärkere elektrostatische Feldkomponente [68]. Daraus kann gefolgert werden, dass für einen festen Sollwert des Tunnelstroms eine schärfere Spitze einen größeren Tunnelabstand und somit einen breiteren Potentialtopf zur Folge hat. Dies führt dazu, dass mehr Feldemissionszustände in einem bestimmten Energiebereich existieren. Da im Allgemeinen die Potentialform im Bereich der Spitze unabhängig von der untersuchten Oberfläche sein sollte, wird die Vergrößerung des Spitze-Probe-Abstands bei steigender Tunnelspannung allein durch die spezifische Spitzengeometrie bestimmt [69].

2.1.5 Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung niederenergetischer Elektronen ist eine physikalische Untersuchungsmethode, die sich die Interferenz von Elektronenwellen zunutze macht, die an der Probe reflektiert werden. Die typischen verwendeten Elektronenenergien liegen zwischen 10 bis 500 eV. In diesem Bereich besitzen die Elektronen eine Eindringtiefe von etwa 1 nm. Die Methode ist somit oberflächensensitiv und liefert Informationen über die strukturelle Beschaffenheit der Oberfläche, da nur die oberflächennahen Atomschichten zur Abbildung beitragen [70]. Die Wellenlänge λ der Elektronen ergibt sich nach de-Broglie aus der Elektronenmasse m , kinetischen Energie E_{kin} und der Planck-Konstante h zu

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_{\text{kin}}}} \quad . \quad (2.14)$$

Sie liegt bei den genannten Energien im Bereich von etwa 0,5 Å bis 4 Å [71] und somit in derselben Größenordnung wie atomare Abstände in Festkörpern. Für eine Strukturanalyse der Proben ist eine detaillierte Auswertung der Intensitäten der Reflexe notwendig. In den hier vorgestellten Experimenten wird das LEED-Bild genutzt um die Qualität der präparierten Schicht zu beurteilen. Eine gut geordnete Schicht weist dabei scharfe Reflexe mit hoher Intensität vor einem schwachen Hintergrund auf. Defekte oder ungeordnete Bereiche verbreitern die Reflexprofile und verstärken die Intensität des Hintergrunds durch Streuung an diesen statistisch verteilten Streuzentren. Die erhaltenen Oberflächeninformationen entstammen einem Gebiet, das durch den Strahldurchmesser auf der Probe definiert ist und im Bereich weniger Quadratmillimeter liegt [72].

In Abb. 2.6 a) ist der schematische Aufbau einer 4-Gitter-LEED-Optik dargestellt. Elektronen werden in der Kathode erzeugt und durch eine negative Spannung auf die Probe beschleunigt. Der Wehnelt-Zylinder und die im Strahlverlauf folgenden elektrischen Linsen dienen zur Fokussierung der einfallenden Elektronen, die als roter Pfeil dargestellt sind, auf

die Probenoberfläche. An der Oberfläche werden die eintreffenden Elektronen gebeugt und in Richtung des auf positiver Hochspannung liegenden Leuchtschirms zurückgestreut. Die in den Halbraum gestreuten Elektronen sind durch orange Pfeile gekennzeichnet. Vor dem Auftreffen auf dem Leuchtschirm passieren sie vier elektrische Gitter, von denen das erste und vierte ebenso wie die Probe auf Erdpotential liegen. Dies garantiert einen feldfreien Raum zwischen Probe und Gitter bzw. Leuchtschirm und Gitter, sodass die Elektronen in diesem Bereich nicht abgelenkt werden. Das zweite und dritte Gitter befinden sich auf einer negativen Spannung, die zum Ausfiltern inelastisch gestreuter Elektronen genutzt wird. Über diese Spannung wird außerdem das Verhältnis der Intensität der Reflexe zum Hintergrund gesteuert. Somit können nur elastisch gestreute Elektronen das Gitter passieren und auf dem Leuchtschirm sichtbar gemacht werden [73].

LEED-Bilder ermöglichen die Bestimmung der Periodizität von Oberflächenstrukturen. In der Richtung parallel zur Oberflächennormale ist die Periodizität der Probe nicht vorhanden. Daher entarten die Beugungsreflexe von Gitterpunkten zu eindimensionalen Gitterstäben. Ein Reflex wird im LEED-Bild genau dann sichtbar, wenn die Laue-Bedingung für konstruktive Interferenz der elastisch rückgestreuten Elektronen erfüllt ist [73]:

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G}_{hkl} \quad . \quad (2.15)$$

Hierbei sind \vec{k}_0 bzw. \vec{k} die Wellenvektoren der einfallenden bzw. rückgestreuten Elektronen mit $|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = 2\pi/\lambda$. Der Streuvektor $(\vec{k} - \vec{k}_0)$ muss also einem reziproken Gittervektor der Oberfläche \vec{G}_{hkl} entsprechen [73]. In Abb. 2.6 b) ist die Laue-Bedingung mit Hilfe der Ewald-Konstruktion im reziproken Raum schematisch dargestellt. In schwarz ist die Projektion der reziproken Gitterstäbe eingezeichnet. Der Radius der Ewald-Kugel wird

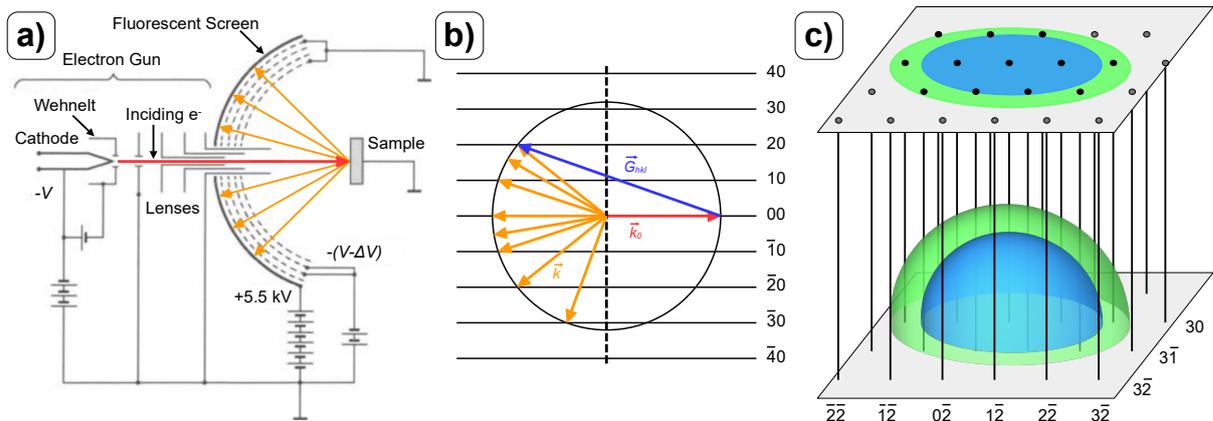


Abbildung 2.6: a) Schematischer Aufbau eines 4-Gitter-LEEDs. Elektronen werden auf die Probenoberfläche beschleunigt und die elastisch zurückgestreuten Elektronen auf dem fluoreszenten Leuchtschirm sichtbar. b) Schematische Darstellung der Laue-Bedingung und Ewald-Konstruktion an der Probenoberfläche. a) und b) nach [73]. c) Skizze des reziproken Raums mit zwei Ewald-Kugeln und Entstehung eines Beugungsbilds.

durch den reziproken Gittervektor des einfallenden Elektronenstrahls \vec{k}_0 und somit durch die kinetische Energie der Elektronen bestimmt. Er ist aus Gründen der Übersichtlichkeit hinter der Probenoberfläche als transmittierter Strahl in rot dargestellt. Von der Probenoberfläche ausgehend werden Elektronen elastisch in den Halbraum zurückgestreut, deren Wellenvektoren in orange dargestellt sind. Genau an den Punkten, an denen ein rückgestreuter Wellenvektor den Schnittpunkt der Ewald-Kugel mit einem reziproken Gitterstab trifft, ist die Laue-Bedingung erfüllt. Dort wird ein Beugungsreflex beobachtet, der einem Gittervektor \vec{G}_{hkl} zugeordnet werden kann.

Die Entstehung von Beugungsreflexen im reziproken Raum kann anhand von Abb. 2.6 c) nachvollzogen werden. Im unteren Teil ist die Probenoberfläche dargestellt. Senkrecht zur Oberfläche befinden sich die reziproken Gitterstäbe, die anhand ihrer Projektion in die Ebene bezeichnet sind. In blau und grün sind zwei Ewald-Kugeln mit unterschiedlichem Radius im Halbraum über der Probenoberfläche eingezeichnet. Die grün dargestellte Ewaldkugel entspricht dabei einer höheren kinetischen Energie. In jedem Punkt, in dem die Ewald-Kugel einen reziproken Gitterstab schneidet, entsteht ein Beugungsreflex. Im oberen Bildbereich ist die Projektion in die zweidimensionale Ebene dargestellt. Die Beugungsreflexe sind als Punkte und die Ewald-Kugeln als farbliche Kreise markiert. Alle Reflexe innerhalb der blauen bzw. grünen Region tragen bei der entsprechenden Elektronenenergie zum Beugungsbild bei. Eine Vergrößerung des beobachtbaren Bereichs erhält man durch eine Vergrößerung der Strahlenergie.

Man muss beachten, dass diese Betrachtung streng genommen nur für echte zweidimensionale Schichten gilt. Im realen Experiment dringt der Elektronenstrahl jedoch etwas in die Probe ein, sodass einige Atomlagen zum Beugungsbild beitragen [72].

2.2 Volumeneigenschaften von BaTiO₃ und SrTiO₃

2.2.1 Strukturelle Eigenschaften

Bariumtitanat ist seit mehr als 75 Jahren Bestandteil intensiver Forschung. Bereits in den 1940er Jahren wurde die für BaTiO₃ charakteristische Ferroelektrizität bei Raumtemperatur nachgewiesen [74, 75]. Seitdem sind zahlreiche Publikationen veröffentlicht worden, die die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von BaTiO₃-Systemen untersuchen. Strontiumtitanat ist ebenfalls seit dieser Zeit in den Mittelpunkt der Forschung gerückt. Zunächst ist das Perowskit in Gemischen mit Bariumtitanat untersucht worden [76], aber kurze Zeit später wurden Einkristallproben experimentell analysiert [77].

Die beiden ternären Oxide Bariumtitanat und Strontiumtitanat gehören der Klasse der Perowskite an. Diese Materialklasse besitzt die Summenformel ABO₃ mit einem zweiwertigen A²⁺-Ion und einem vierwertigen B⁴⁺-Ion. Das Kation A²⁺ wird dabei von einem Element der Erdalkalimetalle oder seltenen Erden gebildet und das Kation B⁴⁺ ist ein

Übergangsmetall mit unvollständiger d-Schale [81]. Die Verbindungen kristallisieren in ihrer paraelektrischen Phase in einer fcc-Kristallstruktur der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, die in Abb. 2.7 a) dargestellt ist. Bei dieser Konfiguration befinden sich die 12-fach koordinierten A²⁺-Kationen auf den Ecken des Würfels, während das 6-fach koordinierte B⁴⁺-Kation raumzentriert angeordnet ist. Die O²⁻-Anionen befinden sich auf den Positionen der Flächenzentren und bilden einen Oktaeder um das B⁴⁺-Ion. Diese Art der Ladungsverteilung sorgt für die Ladungsneutralität der Einheitszelle und ergibt die ABO₃-Stöchiometrie. Im Falle des Bariumtitanats besitzen die Ba²⁺-, die O²⁻-Ionen und das Ti⁴⁺-Ion Ionenradien von 1,61 Å, 1,38 Å und 0,605 Å [78]. Beim Strontiumtitanat haben die Sr²⁺-Ionen einen Ionenradius von 1,44 Å [78]. Die Gitterkonstante der kubischen Phase beträgt für Bariumtitanat 4,019 Å und für Strontiumtitanat 3,905 Å [79, 80]. Die beiden Strukturen sind in Abb. 2.7 b) und c) dargestellt.

Die kubische Perowskitstruktur wird von Bariumtitanat in einem Temperaturbereich von etwa 400 K bis 1730 K ausgebildet, während Strontiumtitanat diese Phase bereits bei Raumtemperatur einnimmt. Beide Perowskite durchlaufen Phasenübergänge, wenn sie verschiedenen Temperaturregimen ausgesetzt werden. Im Fall von BaTiO₃ bildet sich unterhalb von 400 K eine tetragonale Phase aus. Dabei wird die [001]-Richtung, die als c-Achse definiert wird, um einen Betrag von etwa 1 % gedehnt, während die Einheitszelle entlang der anderen beiden Richtungen gestaucht wird [82]. Gleichzeitig kommt es zu einer Verschiebung des Ti-Ions gegen den Sauerstoffoktaeder [83]. Dadurch entsteht ein entlang der Verschiebungsrichtung ausgerichtetes Dipolmoment, welches eine spontane Polarisation zur Folge hat. Bariumtitanat ist somit ein Ferroelektrikum [84]. Unterhalb

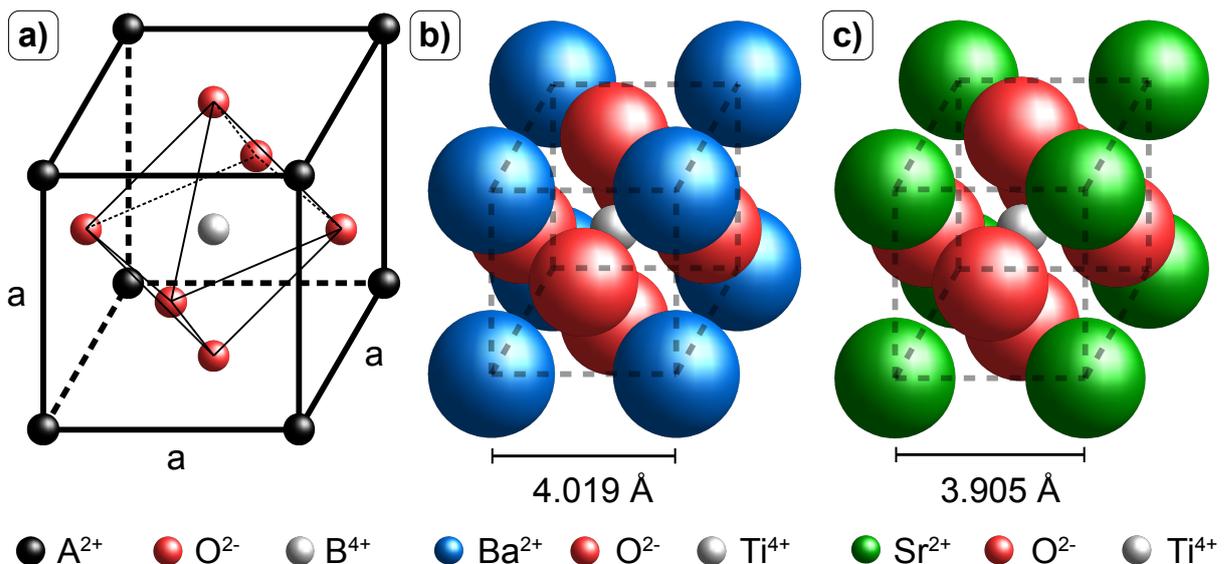


Abbildung 2.7: Darstellung der kubischen Einheitszellen verschiedener Perowskitsysteme. a) Skizzenhafter Aufbau eines ABO₃-Perowskits. Maßstabgerechte Einheitszelle von b) Bariumtitanat und c) Strontiumtitanat mit Ionenradien nach [78] und Gitterkonstanten nach [79, 80].

von 275 K existieren zwei weitere ferroelektrische Phasen von Bariumtitanat. Zunächst wird eine orthorhombische Phase bis hin zu Temperaturen von 180 K gebildet. Weitere Abkühlung bewirkt die Umwandlung in eine rhomboedrische Phase [85, 86]. Oberhalb von 1730 K findet ein zusätzlicher Übergang von der kubischen in eine hexagonale Phase statt [87].

Im Gegensatz zu Bariumtitanat liegt Strontiumtitanat bei Raumtemperatur in der kubischen Modifikation vor. Es bildet unterhalb von 110 K ebenfalls eine tetragonale Phase aus. Anders als beim Bariumtitanat kommt es jedoch zu keiner Ladungsverschiebung innerhalb der Einheitszelle und somit nicht zur Ferroelektrizität [88].

2.2.2 Elektronische Struktur

Obwohl die Perowskite seit vielen Jahrzehnten im Fokus experimenteller Untersuchungen stehen, ist eine theoretische Beschreibung, insbesondere der elektronischen Struktur, lange nicht möglich gewesen. Erste wegweisende theoretische Berechnungen zum Verständnis der elektronischen Zustände von Strontiumtitanat, die auf der linearen Kombination von Atomorbitalen (engl.: *linear combination of atomic orbitals*, **LCAO**) beruhen, wurden von Khan und Leyendecker durchgeführt [89]. Diesen Publikationen folgten die Arbeiten von Mattheiss und Soules, die jeweils ein Tight-Binding-Modell für ihre LCAO-Berechnungen nutzten [90, 91]. Die theoretische Bandstruktur von kubischem und tetragonalem Bariumtitanat wurde zuerst durch Michel-Calendini und Mesnard mit Hilfe der LCAO-Methode ermittelt [92]. In diesen Arbeiten wurde jedoch der Einfluss der Barium-Zustände vernachlässigt. Holma et al. nutzten deshalb eine Hückel-Tight-Binding-Methode zur Berechnung der totalen und partiellen Zustandsdichten von kubischem und tetragonalem Bariumtitanat und konnten eine gute Übereinstimmung der Daten sowohl im Valenzband- als auch im Leitungsbandbereich zeigen [93]. Spätere Veröffentlichungen beruhen oftmals auf Methoden der Dichtefunktionaltheorie (engl.: *density functional theory*, **DFT**) zur Bestimmung der elektronischen Struktur. Dazu zählt unter anderem die lokale Dichtenäherung (engl.: *local density approximation* **LDA**) [94–96].

Für die experimentelle Untersuchung von besetzten elektronischen Zuständen wird meist eine Form der Photoelektronenspektroskopie (engl.: *photoelectron spectroscopy*, **PES**) genutzt. Erste wegweisende Arbeiten auf dem Gebiet der Untersuchung von Valenzzuständen nutzten dabei die hochaufgelöste Röntgenphotoelektronenspektroskopie [97, 98]. Battye et al. veröffentlichten eine der ersten Publikationen über die besetzten Zustände von Bariumtitanat und Strontiumtitanat, wobei ihre experimentellen und die theoretisch berechneten Daten noch nicht in Einklang gebracht werden konnten [97]. Pertosa und Michel-Calendini führten einen ausführlichen Vergleich von XPS-Daten und theoretischen Modellen von Bariumtitanat durch und erhielten eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Ein wichtiger Bestandteil ihrer Berechnungen war die Berücksichtigung

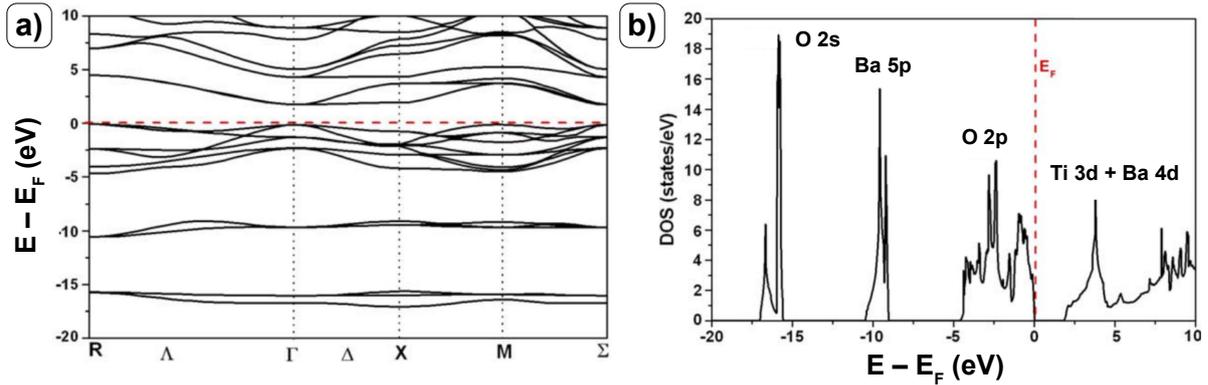


Abbildung 2.8: a) Theoretisch berechnete Bandstruktur entlang bestimmter Hochsymmetrierichtungen der Brillouin-Zone für kubisches Bariumtitanat im Volumen. b) Auf Grundlage der Bandstruktur berechnete totale Zustandsdichte mit Kennzeichnung relevanter Atomorbitale. a) und b) nach [111]

der Wechselwirkung der inneren Orbitale in der LCAO-Methode [99]. Andere Methoden zur Untersuchung der besetzten Zustände von Bariumtitanat bilden die Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie und die Röntgen-Absorptions-Spektroskopie sowie deren Feinstruktur (engl.: *x-ray absorption near-edge structure*, **XANES**) und (engl.: *extended x-ray absorption fine structure*, **EXAFS**) [98, 100–104]. Für Strontiumtitanat sind besonders UPS und verschiedene Methoden der Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl.: *electron energy loss spectroscopy*, **EELS**) zu nennen [105–107]. Für die Bestimmung der Bandlücke hat sich auch die Messung des optischen Absorptionskoeffizienten mit Hilfe von spektroskopischer Ellipsometrie nützlich erwiesen [108]. Einen ausführlichen Vergleich zwischen verschiedenen theoretischen Modellen mittels DFT und Hartree-Fock-Methoden und experimentellen Daten liefern Piskunov et al. für die elektronische Struktur von Bariumtitanat und Strontiumtitanat [109]. Für ein detaillierteres Verständnis insbesondere im Rahmen der verwendeten theoretischen Methoden wird auf [109] und die darin enthaltenen Zitate verwiesen.

BaTiO₃ und SrTiO₃ sind sich nicht nur in ihren strukturellen, sondern auch in ihren elektronischen Eigenschaften sehr ähnlich. Aus diesem Grund ist die Bandstruktur sowie die elektronische Zustandsdichte beider Materialien vergleichbar. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird an dieser Stelle nur die elektronische Struktur der kubischen Phasen von Bariumtitanat und Strontiumtitanat miteinander verglichen. Für eine detaillierte Übersicht von BaTiO₃-Systemen anderer Symmetrien wird auf [110] verwiesen.

In Abb. 2.8 a) und b) sind die berechnete Bandstruktur sowie die daraus ermittelte Zustandsdichte der kubischen Phase von BaTiO₃ dargestellt. Die rot gestrichelte Linie beschreibt in beiden Abbildungen das Fermienergielevel E_F . In frühen Arbeiten ist gezeigt worden, dass im Falle von Bariumtitanat das Valenzband hauptsächlich von O 2p-Zuständen und die Unterkante des Leitungsbands von Ti 3d-Zuständen gebildet wird [93, 97, 99, 101]. Betrachtet man die Bandstruktur in Abb. 2.8 a) am Γ -Punkt, befinden sich dort insge-

samt neun Valenzbänder mit O 2p-Charakter, die drei dreifach entartete Level bilden. Das Leitungsband setzt sich aus 2 Bändern von Ti 3d-Charakter zusammen, von denen eins dreifach und eins zweifach entartet ist. Diese können entsprechend t_{2g} - und e_g -Zuständen zugeordnet werden [96]. Unterhalb des Valenzbandes befinden sich bei Bindungsenergien von etwa 5 eV und 10 eV weitere Bänder, die den Ba 5p- und O 2s-Zuständen zugeordnet werden. Im Leitungsband befinden sich bei höheren Energien die Bänder mit Ba 4d-Charakter.

Das Leitungsbandminimum für kubisches Bariumtitanat befindet sich am Γ -Punkt, aber der höchste Valenzzustand nicht, sodass Bariumtitanat den indirekten Halbleitern zugeordnet wird [96, 109]. Die experimentell bestimmte indirekte Bandlücke wird mit einem Wert von 3,20 eV angegeben [112, 113]. Gao et al. beschreiben zusätzlich die direkte Bandlücke am Γ -Punkt von 2,0 eV. Verschiedene Autoren weisen darauf hin, dass die theoretische Bestimmung von Bandlücken aufgrund von zwei Faktoren fehlerbehaftet sind und teilweise enorme Abweichungen bezüglich der experimentellen Daten aufweisen. Zum einen kommt es bei der Verwendung von DFT-LDA-Methoden grundsätzlich zu einer Unterbestimmung der Bandlückenenergie [96, 110]. Dabei wird die direkte Bandlücke Γ - Γ zu 1,8 eV bis hin zu etwa 2 eV angegeben [109, 114, 115]. Diese Unterbestimmung der LDA-Methoden kann mit aktuellen Hybrid-Funktionalen gut ausgeglichen werden, allerdings werden dort Gitterkonstanten überschätzt und somit die Bandlücken zu groß bestimmt [109, 116, 117].

Die aus der Bandstruktur ermittelte totale Zustandsdichte ist in Abb. 2.8 b) dargestellt. Im besetzten Bereich $E - E_F < 0$ ist zu erkennen, wie die einzelnen Bänder zur totalen Zustandsdichte beitragen. Ausgehend von hohen Bindungsenergien bis zum Fermi-niveau sind einzeln die O 2s-, Ba 5p und O 2p-Zustände erkennbar. Für die O 2s- und Ba 5p-Zustände ist deutlich eine Doppelpeakstruktur erkennbar, wobei ein Peak jeweils eine höhere Intensität aufweist. Die O 2p-Zustände bilden die Valenzbandkante und besitzen eine breitere Energieverteilung verglichen mit den Ba 5p- oder O 2s-Zuständen. Außerdem sind bei den O 2p-Zuständen drei deutliche Peaks erkennbar. Auf der unbesetzten Seite schließen sich an die Bandlücke an der Unterkante des Leitungsbandes zunächst die Ti 3d- und die Ba 4d-Zustände an. Dabei ist ein einzelner Peak bei etwa 3,5 eV auffällig, der den Ti 3d-Zuständen zugeordnet wird. Im weiteren Energieschema wird die Verteilung mit den sich anschließenden Ba 4d-Zuständen breiter. Bei höheren Energien folgen auf der unbesetzten Seite die Ba 6s-Zustände, die hier nicht dargestellt sind. Auf der besetzten Seite schließen sich für höhere Bindungsenergien die Ba 5s- und Ti 3p-Zustände an, die ebenfalls nicht gezeigt werden [111].

In der Abb. 2.9 a) und b) sind die Bandstruktur und theoretische Zustandsdichte für kubisches Strontiumtitanat dargestellt. Die schwarz gestrichelte Linie beschreibt in beiden Abbildungen das Fermi-niveau E_F . In der Bandstruktur in Abb. 2.9 a) erkennt man eine deutliche Ähnlichkeit zum Bariumtitanat. Das Valenzband am Γ -Punkt wird in Analogie

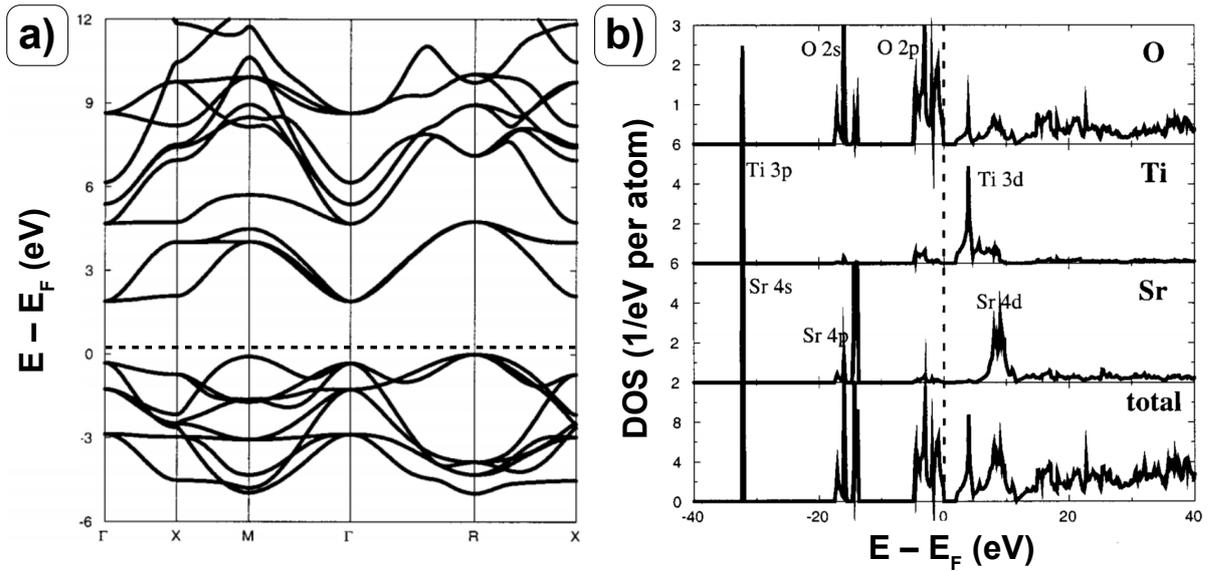


Abbildung 2.9: a) Theoretisch berechnete Bandstruktur entlang bestimmter Hochsymmetrierichtungen der Brillouin-Zone für kubisches Strontiumtitanat im Volumen. b) Auf Grundlage der Bandstruktur berechnete totale und partielle Zustandsdichten mit Kennzeichnung relevanter Atomorbitale. Die Diagramme sind jeweils oben rechts bezeichnet. a) und b) nach [107].

zur kubischen Modifikation von BaTiO₃ durch drei dreifach-entartete Bänder gebildet. Die Unterkante des Leitungsbandes wird von einem dreifach-entarteten Ti 3d-Band gebildet, das den t_{2g} -Zuständen zugeordnet werden kann. Auch im Bereich betragsmäßig höherer Energien zeigen die beiden Perowskite bedeutende Gemeinsamkeiten. Für höhere Bindungsenergien schließen sich an die O 2p-Zustände in der Bandstruktur aufsteigend die Sr 4p-, O 2s-, Sr 4s- und Ti 3p-Zustände im besetzten Bereich an. Die unbesetzten Zustände werden im Anschluss an die Ti 3d-Zustände hauptsächlich durch Sr 4d-Zustände gebildet. In Analogie zum Bariumtitanat befindet sich das Leitungsbandminimum am Γ -Punkt, aber das Valenzbandmaximum nicht. Strontiumtitanat ist somit ebenfalls ein indirekter Halbleiter [107]. Die indirekte und direkte Bandlücke werden mit 3,20 eV und 3,75 eV angegeben [107]. Auch bei van Benthem wird erklärt, dass theoretische Berechnungen mittels LDA-Methoden die Bandlücken zu niedrig bestimmen. Diese berechneten Bandlücken liegen bei etwa 1,9 eV und 2,2 eV [107, 118].

Im unteren Teil der Abb. 2.9 b) ist die aus der Bandstruktur berechnete totale Zustandsdichte dargestellt. Ähnlich wie beim Bariumtitanat bilden die O 2p-Zustände die Valenzbandkante. Sie erzeugen ein breites Energieband, das mehrere deutliche Peaks aufweist. Im Leitungsbandbereich erkennt man, dass der erste dominante Peak in Analogie zum Bariumtitanat den Ti 3d-Zuständen zugeordnet werden kann. Bei höheren Energien dominieren die Sr 4d-Zustände. In Abb. 2.9 b) sind zusätzlich die partiellen Zustandsdichten der einzelnen beitragenden Atomsorten dargestellt und mit dem entsprechenden Elementsymbol markiert. Es ist erkennbar, dass Sr im niederenergetischen Bereich des Leitungs-

bands einen vernachlässigbar kleinen Einfluss hat, da die partielle Zustandsdichte erst ab Energien von etwa 5 eV deutlich ansteigt. Gleichzeitig wird der Bereich $E < 5$ eV durch die Ti 3d-Zustände dominiert, aber es existiert ebenfalls eine deutliche Zustandsdichte bei den O-Zuständen. Der charakteristische Peak, der den Ti 3d-Zuständen zugeordnet wird, findet sich ebenfalls in der partiellen Zustandsdichte der O-Atome mit verringerter Intensität. Ähnliches gilt für den Valenzbandbereich. Dort weist Sr nur einen dünnen, einzelnen Peak auf. Während die Oberkante des Valenzbandes klar O 2p dominiert ist, haben die Ti- und Sr-Zustände dort eine nicht verschwindende Zustandsdichte. Bei höheren Bindungsenergien von etwa 15 eV ergibt sich die totale Zustandsdichte aus einer Kombination von O 2p- und Sr 4p-Zuständen.

Die von Null verschiedene Zustandsdichte an der Oberkante des Valenzbandes bei den Ti-Zuständen ist auf die kovalente Bindung zwischen den Ti- und O-Atomen zurückzuführen, die durch Hudson et al. beschrieben wird [103]. Während bei Battye et al. und Pertosa et al. für Bariumtitanat noch von einer geringen Hybridisierung von p- und d-Zuständen ausgegangen wird [97, 99], zeigen Courths et al. anhand von XPS-Messungen bei unterschiedlichen Photonenenergien, dass eine p-d-Hybridisierung stattfindet [101]. Hidaka et al. erklären, dass diese Vermischung der O 2p- und Ti 3d-Bänder Ursache für Ti-O-Leerstellenzustände ist [104]. Nachfolgende Publikationen bestätigen diese Annahmen, wobei insbesondere eine Visualisierung der Unterschiede in der Elektronendichte für verschiedene Oberflächen durch Gao et al. zu erwähnen ist [96, 103, 104, 109, 110]. Im Gegensatz zur Ti-O-Bindung wird die Ba-O-Bindung bzw. die Sr-O-Bindung als vollständig ionisch beschrieben. Eine Hybridisierung der Ba- bzw. Sr-Zustände mit den O-Zuständen ist somit abgeschwächt [96, 109, 110].

Für einen Vergleich mit in dieser Arbeit vorgestellten STS-Daten ist die elektronische Struktur bis etwa ± 4 eV um das Fermi-niveau relevant. Für betragsmäßig größere Elektronenenergien treten während der STS-Messungen Feldemissionsresonanzen auf. Diese dominieren im Allgemeinen die Spektren und können mit echten Zuständen wechselwirken.

2.3 Quasikristalline Systeme

Als Quasikristalle werden Materialien aperiodischer Struktur bezeichnet, die eine langreichweitige Ordnung ausbilden. Aus diesem Grund ist das Beugungsbild eines Quasikristalls von scharfen Beugungsreflexen gekennzeichnet. Sie besitzen eine 5-, 8-, 10- oder 12-zählige Symmetrie. Eine solche Art der Symmetrie ist in klassischen periodischen Systemen, die nur 1-, 2-, 3-, 4- oder 6-zählige Rotationssymmetrie aufweisen, verboten [119, 120]. Das liegt daran, dass es nur mit den eben genannten Symmetrien möglich ist, eine Fläche bzw. einen Raum lückenlos mit kongruenten Teilen auszufüllen.

Die Entdeckung der Quasikristalle in Form von ikosaedrischen Metalllegierungen geht auf

Dan Shechtman zurück, der damit eine erste Materialklasse quasikristalliner Strukturen identifiziert hat [3, 121]. Diese Beobachtung hat zu einer wissenschaftlichen Revolution und zu einer Erweiterung der Definition von Kristallen geführt, in der vorher ausschließlich Gitter mit Translationssymmetrie beschrieben wurden [122–124]. Heutzutage ist eine Vielzahl an quasikristallinen Systemen bekannt, die im Allgemeinen in vier Gruppen unterteilt werden können: Metallische Legierungen [125–130], Polymer- und Kolloidsysteme [7–10, 22, 131], oxidische Quasikristalle [25, 31] und photonische Quasikristalle [132–135]. Die letztgenannten entstehen künstlich, indem ein lichtempfindlicher Lack durch spezielle Präparationsprozesse an vorher präzise bestimmten Stellen belichtet wird, sodass bei der Entwicklung eine aperiodische Struktur entsteht [136]. Die quasikristallinen Systeme stellen dabei keine exotischen Oberflächenstrukturen, sondern mittlerweile stabile Phasen, besonders innerhalb der Metallurgie, dar [5, 120, 126, 137, 138].

Quasikristalle weisen einzigartige Eigenschaften auf [5, 15, 120, 139]. Im Bereich der intermetallischen Quasikristalle sind das beispielsweise eine erhöhte Resistenz gegen Oxidationsprozesse, verringerte thermische Leitfähigkeit, haftabweisende Eigenschaften vergleichbar mit Teflon und weitere Besonderheiten [15, 139–141]. Selbst der Effekt der Supraleitung ist in einem intermetallischen Quasikristall gezeigt worden [142].

Aufgrund ihres aperiodischen Charakters können Quasikristalle nicht mit konventionellen Einheitszellen beschrieben werden. Für viele quasikristalline Systeme ist es trotzdem möglich, für die Abfolge ihrer Strukturelemente gewisse Regeln aufzustellen. Diese Rekursionsformeln sind dabei ein wichtiges Merkmal, um die maßgebliche langreichweitige Ordnung des Quasikristalls aufrechtzuerhalten. Dadurch wird gewährleistet, dass charakteristische Strukturelemente wiederkehrend auf anderen Maßstäben auftreten. Dieses Prinzip wird Selbstähnlichkeit genannt und ist ein wichtiges Merkmal von Quasikristallen. Der Übergang von einer Rekursionsebene in eine andere aufgrund von Rekursionsvorschriften wird als Deflations- bzw. Inflationsmethode bezeichnet. Eine weitere Möglichkeit der Erzeugung von Quasikristallen ist die Projektion auf einen Schnitt durch einen höherdimensionalen Raum. Dieser als *Cut-and-Projection*-Methode bekannte Formalismus wird im Kapitel 2.4 anhand der eindimensionalen Fibonacci-Kette vorgestellt.

2.3.1 Der oxidische Quasikristall in Ba-Ti-O

Während man Quasikristallinität anfangs nur in metallischen Legierungen und später in Polymer- und Kolloidsystemen beobachtet hat, ist 2013 mit dem Quasikristall in Ba-Ti-O der erste Vertreter der oxidischen Quasikristalle gefunden worden [25]. Dieser bildet sich auf einer freien Pt(111)-Oberfläche aus Material, das in Form von dreidimensionalen BaTiO₃(111)-Inseln auf dem Substrat vorliegt. Unter stark reduzierenden Bedingungen und hohen Temperaturen erfolgt eine Benetzung der Substratoberfläche durch das Material der Inseln und eine zweidimensionale, quasikristalline Schicht kann entstehen. Erneute

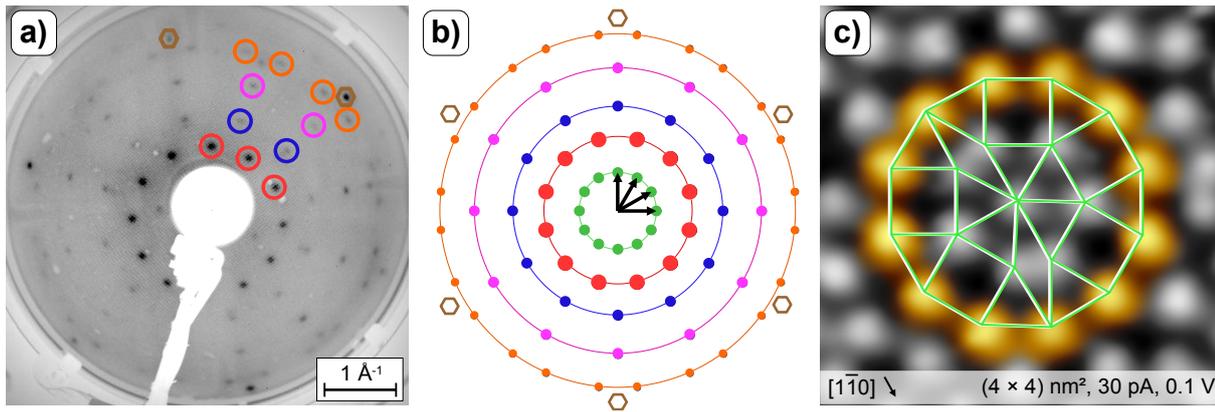


Abbildung 2.10: a) LEED-Bild des Ba-Ti-O-OQCs bei 66 eV. Reflexe der verschiedenen Beugungsordnungen sind farblich markiert. b) Schematische Darstellung des Beugungsbilds eines dodekagonalen Quasikristalls. Nach [34]. c) Atomar aufgelöstes STM-Bild des Ba-Ti-O-OQCs. Die Atome bilden ein Muster aus Dreiecken, Quadraten und Rauten, die zu Dodekagonen zusammengefasst werden können. Die äußeren 12 Atome des Dodekagons und die Kanten der beteiligten Kacheln sind hervorgehoben. Nach [25].

Temperung dieser Struktur in einer Sauerstoffatmosphäre führt zur erneuten Entnetzung. Der Prozess der Bildung und Zerstörung der OQC-Schicht ist reversibel [26, 27].

Das zwölfzählige Beugungsbild des Ba-Ti-O-OQCs und ein erklärendes Schema sind in Abb. 2.10 a) und b) dargestellt. Der Durchmesser der Reflexe in Abb. 2.10 b) steht nicht mit der Intensität der Reflexe im Beugungsbild in Zusammenhang. Die 12-zählige Symmetrie ist gut an den 12 rot markierten Reflexen erkennbar, die gleichmäßig um den Ursprung angeordnet sind. Ein 12-zähliger Quasikristall bildet in einem vierdimensionalen Hyperraum einen periodischen Kristall, der durch vier Einheitsvektoren beschrieben wird [29, 30]. Die Projektion in die zweidimensionale Ebene erzeugt die vier in Abb. 2.10 b) schwarz dargestellten Gittervektoren, die zur Beschreibung des dodekagonalen Quasikristalls nötig sind. Eine Besonderheit des Systems ist, dass durch Linearkombination dieser vier Einheitsvektoren jeder beliebige Punkt im reziproken Raum erreichbar ist. Die meisten möglichen Reflexe sind jedoch aus Symmetriegründen ausgelöscht. Die vier Gittervektoren bilden die erste Beugungsordnung, die in Abb. 2.10 b) grün dargestellt ist. Es handelt sich hierbei um zwölf gleich intensive Reflexe, die äquidistant jeweils im 30° -Abstand zueinander auf einem Kreis angeordnet sind. Aufgrund ihrer geringen reziproken Länge und Intensität sind die Reflexe der ersten Beugungsordnung nur bei Energien unterhalb von 10 eV zu beobachten [34]. Im LEED-Bild in Abb. 2.10 a), das bei einer Energie von 66 eV aufgenommen wurde, befinden sie sich unterhalb der Kanone. Die höchste Intensität wird für die 12 äquidistanten Reflexe der zweiten Beugungsordnung gemessen, die in Abb. 2.10 a) und b) rot markiert sind. Im Gegensatz zur ersten Beugungsordnung liegen die Reflexe um 15° gedreht vor. Für größere reziproke Abstände schließen sich die dritte, vierte und fünfte Beugungsordnung an, deren Reflexe jeweils blau, magenta und orange gekennzeichnet sind. Die dritte und vierte Beugungsordnung werden jeweils von 12

Reflexen gebildet, die äquidistant auf einem Kreis angeordnet sind. Sie liegen 15° gedreht zur zweiten Beugungsordnung vor und weisen somit dieselbe Orientierung wie die erste Beugungsordnung auf. In der fünften Beugungsordnung beobachtet man eine Aufspaltung in 12 Reflexpaare, sodass insgesamt 24 Reflexe auf dem Kreis vorhanden sind. Außerdem sind sie nicht mehr äquidistant verteilt. Durch die zweidimensionale Schicht hindurch kann man die Substratreflexe erkennen. Sie sind durch braun eingefärbte Hexagons in der Messung und im Schema markiert.

Abb. 2.10 c) zeigt die Struktur des Ba-Ti-O-OQCs im Realraum. Das STM-Bild zeigt die Ba-Atome in hellem Kontrast [28]. Verbindet man benachbarte Ba-Vertices miteinander, entsteht ein charakteristisches Muster aus Quadraten, gleichseitigen Dreiecken und 30° -Rauten. Die Kanten der verschiedenen Kacheln sind in Abb. 2.10 c) grün gekennzeichnet. Benachbarte Elemente sind kantenteilend innerhalb der Kachelung angeordnet. Mit Hilfe von Beugungsdaten konnte die Kantenlänge der Grundelemente zu $a = 6,85 \text{ \AA}$ bestimmt werden [25]. Jeweils 12 Dreiecke, fünf Quadrate und zwei Rauten können zu einer größeren Struktureinheit, dem eingezeichneten Dodekagon, zusammengefasst werden. Die äußeren 12 Positionen des Dodekagons sind in Abb. 2.10 c) gelb eingefärbt.

Ein Modell zur Beschreibung eines dodekagonalen Quasikristalls auf Grundlage von Quadraten, gleichseitigen Dreiecken und 30° -Rauten liefert die Niizeki-Gähler-Kachelung [29, 30]. Abbildung 2.11 a) stellt die Kacheln der NGK mit der Kantenlänge a dar. Die schattierten Bereiche innerhalb der Kacheln weisen auf eine bestimmte Orientierung hin. Die schwarzen Pfeile symbolisieren die Rekursionsvorschriften zur Erzeugung der nächsten Rekursionsebene mit derselben Orientierung der Kacheln [143]. Ein Quadrat wird beispielsweise durch eine Anordnung von 20 Dreiecken, fünf Quadraten und vier Rauten ersetzt. Abbildung 2.11 b) zeigt das Quadrat nach einmaliger Durchführung der Rekursion. Innerhalb der Darstellung können die Kanten eines schwarz markierten Quadrats

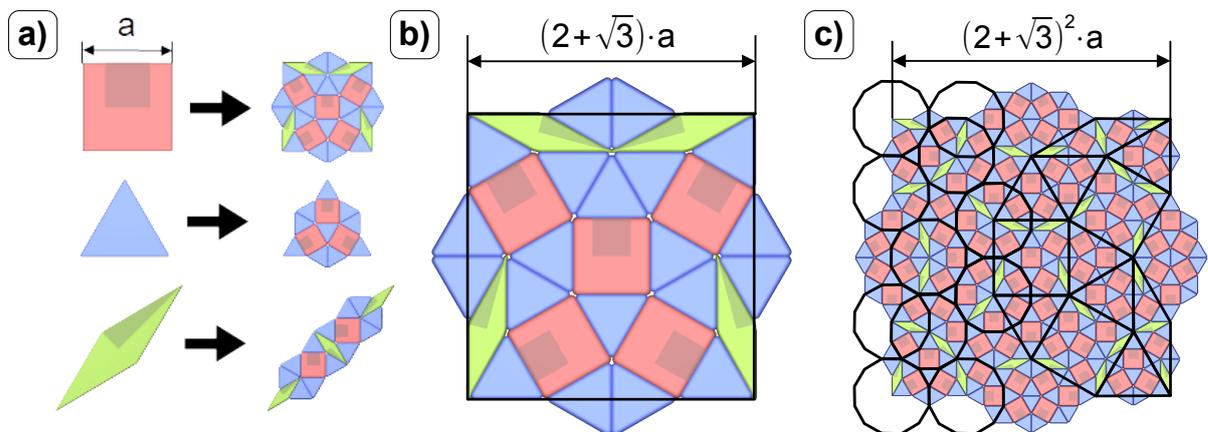


Abbildung 2.11: a) Kacheln der NGK und Ersetzungsregel zur Erzeugung der nächsten Rekursionsebene mit derselben Orientierung der Kacheln. b) Darstellung eines Quadrates nach einmaliger Anwendung der Rekursionsregel. c) Darstellung eines Quadrates nach zweimaliger Anwendung der Rekursionsregeln. a) bis c) nach [26].

identifiziert werden, das eine um den Faktor $(2 + \sqrt{3})$ vergrößerte Kantenlänge aufweist. Dies ist gleichzeitig der Faktor der Selbstähnlichkeit in diesem System [29]. Eine erneute Ausführung der Rekursionsvorschriften auf die in Abb. 2.11 b) dargestellte Struktur erzeugt den in Abb. 2.11 c) abgebildeten Ausschnitt aus der Kachelung. Entsprechend dem Skalierungsfaktor ergibt sich eine um $(2 + \sqrt{3})^2$ vergrößerte Kantenlänge. Im Modell in Abb. 2.11 c) können die im STM-Bild beobachteten Dodekagone identifiziert werden, deren Umrandungen auf der linken Bildseite schwarz eingezeichnet sind. Einzelne Dodekagone können in 12 verschiedenen Orientierungen vorliegen und repräsentieren die 12-Zähligkeit des Systems. Sie sind ein wichtiges Strukturmerkmal und so angeordnet, dass benachbarte Dodekagone einige äußere Positionen teilen. Verbindet man die Mittelpunkte benachbarter Dodekagone miteinander, erhält man das charakteristische Dreieck-Quadrat-Rauten-Muster der NGK auf einer $(2 + \sqrt{3})$ -fach größeren Skala. Die so entstehende Kachelung ist auf der rechten Seite der Abb. 2.11 c) in schwarz markiert.

Führt man die Rekursion unendlich fort, ergibt sich ein bestimmtes Verhältnis der Häufigkeiten der einzelnen Kachelungselemente. Dieses Dreieck-Quadrat-Rauten-Verhältnis ist in der NGK idealerweise $(1 + \sqrt{3}) : 1 : (1 + \sqrt{3})^{-1}$ bzw. etwa $2,73 : 1 : 0,37$. Um eine Aussage über die Statistik des Ba-Ti-O-OQCs zu erhalten, wurden 8100 Positionen innerhalb eines $50 \text{ nm} \times 70 \text{ nm}$ großen STM-Bilds bestimmt und analysiert [33]. Die etwa 7800 Dreiecke, 2800 Quadrate und 1000 Rauten ergeben ein Dreieck-Quadrat-Rauten-Verhältnis von $2,77 : 1 : 0,35$, was einer guten Näherung bezüglich des idealen Verhältnisses der NGK entspricht. Im analysierten STM-Bild sind jedoch zahlreiche sogenannte Schilddefekte vorhanden. Wird das Muster innerhalb dieser Defekte fortgesetzt, ergeben sich noch einmal über 100 Dreiecke und jeweils etwa 60 Quadrate und Rauten. Das Dreieck-Quadrat-Rauten-Verhältnis verschiebt sich unter Beachtung dieser zusätzlichen Kachelungselemente in Richtung $2,73 : 1 : 0,36$ und stellt somit eine noch stärkere Annäherung an die ideale NGK dar [33].

Trotz dieser großen Ähnlichkeit in den beobachteten Häufigkeiten der Kachelungselemente existiert ein markanter Unterschied zwischen der idealisierten NGK und der Realraumstruktur des Ba-Ti-O-OQCs. Innerhalb der idealen NGK liegen aus Symmetriegründen die Rhomben in 12 verschiedenen Raumrichtungen im gleichen Verhältnis vor. Zwei benachbarte Rhomben können als Paar angesehen werden und sind jeweils Teil eines Dodekagons. Definiert man die Richtung des Dodekagons entlang seiner Spiegelachse, sind somit 12 verschiedene Orientierungen möglich, die in der idealen NGK in 30° -Schritten gleichverteilt sind. Im Ba-Ti-O-OQC beobachtet man eine deutliche Präferenz der Dodekagone, nur sechs der 12 möglichen Raumrichtungen einzunehmen. Die sechs Orientierungen sind dabei jeweils im 60° -Abstand aufgeteilt [33]. Diese Aufhebung der Entartung in der Rotation der Dodekagone ist eine Folge des unterliegenden 6-zähligen Pt(111)-Substrats.

2.3.2 Der oxidische Quasikristall in Sr-Ti-O

Der Fund des OQC's im Ba-Ti-O/Pt(111)-System ließ die Frage offen, ob es weitere oxidische Materialsysteme gibt, die ebenfalls in der Lage sind, einen OQC zu bilden. Ein vielversprechender Kandidat ist das chemisch eng verwandte Strontiumtitanat. Das Sr^{2+} -Kation ist im Vergleich zum Ba^{2+} -Kation kleiner, wodurch die Gitterkonstante des SrTiO_3 im Vergleich zum BaTiO_3 um etwa 2% kleiner ist. Durch diese Substitution verschwindet die für den Ba-Ti-O-OQC beobachtete Gitterfehlانpassung von etwa 2% [31].

Durch vielfältige Untersuchungen konnte die Existenz eines Sr-Ti-O-OQC's in einem 4 Å dünnen Strontiumtitanatfilm nachgewiesen werden [31]. Diese zweidimensionale Schicht bildet sich durch Temperung bei 1000 K unter UHV-Bedingungen analog zur Bildung des Ba-Ti-O-OQC's. In Abb. 2.12 ist ein hochaufgelöstes STM-Bild des Sr-Ti-O-OQC's dargestellt. Die Sr-Atome erscheinen dabei in einem hellen Kontrast. In Analogie zu den Ba-Atomen beim Ba-Ti-O-OQC bilden die Sr-Vertices auf atomarer Ebene ein Muster aus Quadraten, gleichseitigen Dreiecken und 30°-Rauten mit einer einheitlichen Kantenlänge von 6,72 Å auf [31]. Die Anordnung der Kacheln entspricht der beim Ba-Ti-O/Pt(111)-System beobachteten NGK mit den charakteristischen Dodekagonen. In Abb. 2.12 sind die äußeren 12 Atompositionen ausgewählter Dodekagone in grau markiert. Außerdem sind die einzelnen Kacheln eines Dodekagons farblich eingezeichnet. Angrenzende Dodekagone teilen sich einige der äußeren Positionen, was ein wichtiges Merkmal der NGK darstellt. Dies ermöglicht die Anordnung benachbarter Dodekagone in Form von Quadraten, Dreiecken und Rauten auf einer $(2 + \sqrt{3})$ -größeren Skala. Eine Visualisierung dieser nächst höheren Rekursionsebene ist möglich, indem die Mittelpunkte umliegender Dodekagone

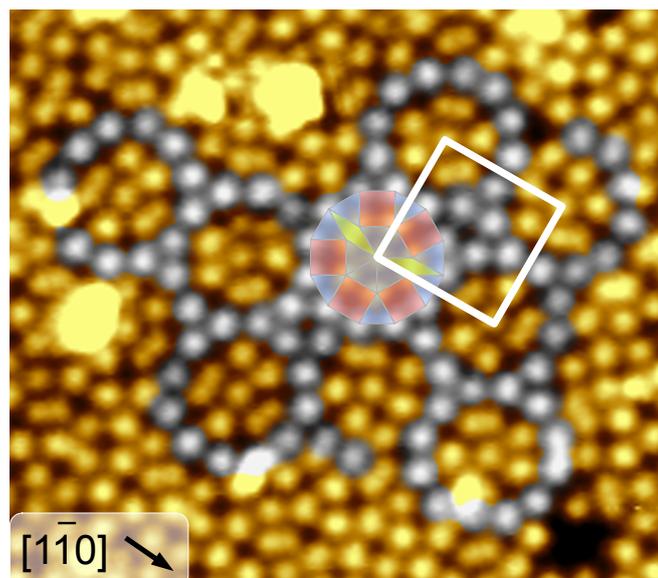


Abbildung 2.12: Hochaufgelöstes STM-Bild des Sr-Ti-O-OQC's mit Skizze eines Dodekagons. Die äußeren 12 Atome benachbarter Dodekagone sind in grau markiert. 12,3 nm × 10,8 nm, $U = -0,1$ V, $I = 20$ pA, $\Delta z = 20$ pm. Nach [31].

verbunden werden. In Abb. 2.12 ist dies durch ein weiß markiertes Quadrat dargestellt. Dennoch ist der in [31] vorgestellte Sr-Ti-O-OQC eine lokal sehr begrenzte Phase. Die dominante Phase bildet dort eine periodische Struktur, die in einem folgenden Kapitel diskutiert wird.

2.4 Approximanten

Die Bildung von quasikristallinen Strukturen geschieht im Allgemeinen nur in einem engen Parameterfenster innerhalb des multidimensionalen Phasendiagramms. Wichtige Prozessgrößen stellen dabei die Temperatur und die Zusammensetzung dar [26]. Insbesondere im Fall des OQCs kann das Heizen zu höheren Temperaturen zu einer Vielzahl an neuen periodischen Strukturen führen, die in Koexistenz mit der quasikristallinen Phase vorliegen oder durch diverse Phasenübergänge aus dieser hervorgehen können [31, 32, 119]. Solche periodischen Strukturen werden Approximanten des zugehörigen Quasikristalls genannt. Die Approximanten-Einheitszelle besteht theoretisch aus einem frei gewählten Abschnitt des Quasikristallmusters, wodurch verschiedene Approximanten zu einem Quasikristall existieren können [144, 145]. Abhängig von der Größe des ausgewählten Bereichs und der darin vorgefundenen Atomkonfiguration wird der Quasikristall durch den Approximanten mehr oder weniger gut beschrieben. Im Allgemeinen gilt, je größer und komplexer die Einheitszelle gewählt wird, umso besser ist die Annäherung zwischen Quasikristall und Approximant. In einem lokal begrenzten Bereich ist mitunter keine Unterscheidung mehr möglich [26, 119].

Die Kenntnis von Approximantenstrukturen ist bedeutend, da sie bei entsprechender Komplexität ähnliche Eigenschaften wie der Quasikristall aufweisen. Ihre Struktur erlaubt theoretische Berechnungen, die sich auf periodische Randbedingungen stützen [125]. Zudem erlaubt die Kenntnis der Approximantenstrukturen Voraussagen über die Lage des Quasikristalls oder weiterer Approximanten im multidimensionalen Phasendiagramm [119].

Die enge Verbindung zwischen Quasikristall und Approximant kann durch die Projektionsmethode erläutert werden. Dabei macht man sich die Tatsache zunutze, dass ein Quasikristall in einem höherdimensionalen Raum ein periodischer Kristall ist und nur die Projektion in den niederdimensionalen Raum eine Aperiodizität erzeugt [146–149]. Diese Methode wird im Folgenden anhand der eindimensionalen Fibonacci-Folge erläutert, die durch Projektion aus einem zweidimensionalen Hyperraum entsteht [119, 120].

Im eindimensionalen Fall bildet die Fibonacci-Folge eine unendliche, aperiodische Reihe bestehend aus kurzen (**S**) und langen (**L**) Abständen. Die Rekursionsformel ist so gestaltet, dass zur Entwicklung der nächsten Rekursionsebene ein kurzer in einen langen

a)	S	1	b)		
	L	1		R	1
	<u>LS</u>	2		B	1
	<u>LSL</u>	3		BR	2
	<u>LSLLS</u>	5		BRB	3
	<u>LSLLSLSL</u>	8		BRBBR	5
	<u>LSLLSLSLLSLLS</u>	13		BRBBRBRB	8
	<u>LSLLSLSLLSLLSLSLLSLSL</u>	21			

Abbildung 2.13: a) Fibonacci-Sequenz bis zur 8. Rekursionsebene mit langen (**L**) und kurzen (**S**) Abständen. An der rechten Seite befindet sich die Anzahl der Elemente in der jeweiligen Rekursionsebene. Rote bzw. blaue Unterstreichungen definieren den kurzen bzw. langen Abstand auf einer um den Faktor τ größeren Längenskala. Die selbstähnliche Folge aus roten (**R**) und blauen (**B**) Elementen ist in b) bis zur 6. Rekursionsebene dargestellt.

Abstand und ein langer in eine Kombination aus langem und kurzem Abstand übergeht:

$$S \rightarrow L \quad \text{und} \quad L \rightarrow LS \quad . \tag{2.16}$$

Die so entstehende Kette von kurzen und langen Abständen ist in Abb. 2.13 a) bis hin zur 8. Rekursionsebene dargestellt, wenn der kurze Abstand als 1. Rekursionsebene definiert wird. Ab der dritten Rekursion ist die gesamte Kette demnach eine Kombination aus einem langen und einem kurzen Abstand. Dieses Phänomen der Selbstähnlichkeit ist ein wichtiges Merkmal aperiodischer Strukturen und ist in Abb. 2.13 a) durch die roten und blauen Unterstreichungen gekennzeichnet. Definiert man das rot markierte Element als neuen kurzen Abstand **R** und das blau markierte als langen Abstand **B**, ergibt sich die in Abb. 2.13 b) dargestellte selbstähnliche Kette. Die roten Markierungen in Abb. 2.13 a) heben gleichzeitig ein wichtiges Merkmal der Reihe hervor. Aus der Ersetzungsregel ergibt sich, dass ein neues Element F aus der Summe der beiden vorherigen gebildet wird:

$$F_N = F_{N-1} + F_{N-2} \quad . \tag{2.17}$$

Die eindimensionale, aperiodische Fibonacci-Folge kann aus einem periodischen, zweidimensionalen Quadratgitter erzeugt werden. Dies ist in Abb. 2.14 a) verdeutlicht. In der x - y -Ebene ist ein zweidimensionales Punktgitter in schwarz dargestellt, welches das höherdimensionale Grundgitter darstellt. Jeder Schnitt mit einem beliebig gewählten Anstieg definiert eine bestimmte Richtung durch dieses Gitter. Dieser Vektor wird als Einheitsvektor des *parallel space* R_{par} bezeichnet. Senkrecht zu R_{par} existiert der Ein-

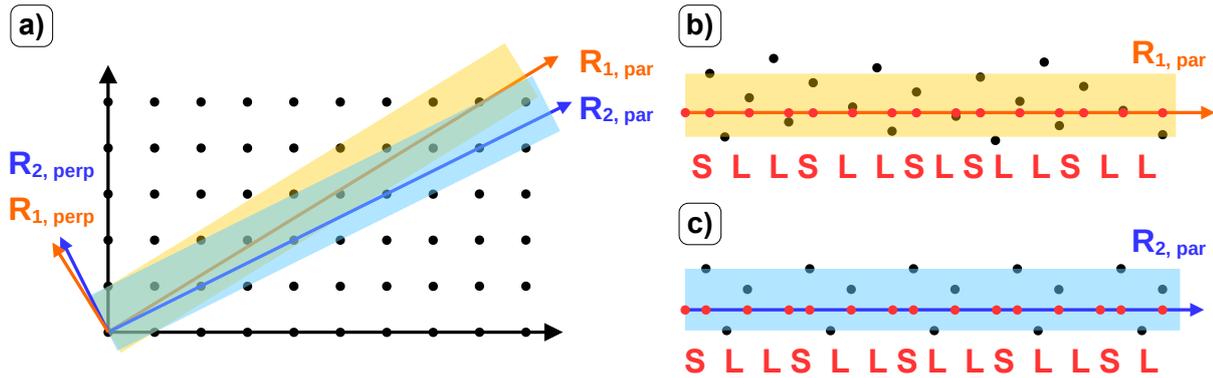


Abbildung 2.14: a) Projektionsmethode am Beispiel eines zweidimensionalen Punktgitters. In orange und blau sind zwei Schnitte durch das Gitter markiert, die die Vektoren $R_{1,\text{par}}$ und $R_{2,\text{par}}$ definieren. Zusätzlich existieren zwei Akzeptanzdomänen als farblich entsprechende Streifen. b) Detailansicht der orange markierten Akzeptanzregion. Gitterpunkte innerhalb des Streifens werden auf $R_{1,\text{par}}$ projiziert und sind rot dargestellt. Die resultierende Abfolge langer und kurzer Abstände ist aperiodisch. c) Detailansicht der blau markierten Akzeptanzregion. Die Abstände der auf $R_{2,\text{par}}$ projizierten Gitterpunkte (rot) sind periodisch mit der Einheitszelle **LLS**.

heitsvektor des *perpendicular space* R_{perp} . Im *perpendicular space* wird eine sogenannte Akzeptanzdomäne definiert, die im zweidimensionalen Fall als Streifen um den *parallel space* dargestellt werden kann. Die Breite des Streifens wird durch den gewählten Anstieg von R_{par} bestimmt. Die Projektion der Gitterpunkte erfolgt aus der R_{par} umschließenden Akzeptanzregion. Dabei werden alle im Streifen befindlichen Gitterpunkte auf den *parallel space* projiziert und bilden den Realraum der Struktur im eindimensionalen Fall. In Abb. 2.14 a) sind zwei Schnitte durch das zweidimensionale Gitter $R_{1,\text{par}}$ und $R_{2,\text{par}}$ in orange und blau dargestellt. Im Falle des orangen Vektors $R_{1,\text{par}}$ wurde ein irrationaler Anstieg von τ^{-1} mit $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \approx 1,618\dots$ gewählt. Die Akzeptanzregion in $R_{1,\text{perp}}$ ist als gelblicher Streifen um $R_{1,\text{par}}$ dargestellt. Abb. 2.14 b) zeigt den Schnitt entlang $R_{1,\text{par}}$ mit dem Streifen im Detail. Die innerhalb der Akzeptanzregion liegenden Gitterpunkte des höherdimensionalen Gitters werden auf den *parallel space* projiziert und bilden das in rot dargestellte eindimensionale und aperiodische Punktgitter.

Im Gegensatz zum irrationalen Fall hat der blau dargestellte Vektor $R_{2,\text{par}}$ einen rationalen Anstieg von $1/2$. Dieser ergibt sich im zweidimensionalen Gitter durch zwei Schritte entlang der x -Achse und einem Schritt entlang der y -Achse. Die hellblau markierte Akzeptanzregion in $R_{2,\text{perp}}$ besitzt eine geringere Breite verglichen mit dem Streifen aus $R_{1,\text{perp}}$. Der Schnitt im Detail ist in Abb. 2.14 c) dargestellt. Die aus dem Streifen auf $R_{2,\text{par}}$ projizierten Gitterpunkte bilden eine eindimensionale, periodische Kette. Die Einheitszelle dieser Struktur setzt sich aus zwei langen und einem kurzen Abstand (**LLS**) zusammen. Entsprechend der Häufigkeit dieser Elemente kann die Struktur als (2:1)-Approximant bezeichnet werden.

Bei der Projektionsmethode führt jeder beliebige Schnitt durch das zweidimensionale Git-

ter mit rationalem Anstieg zu einer periodischen Struktur und mit irrationalem Anstieg zu einer aperiodischen Abfolge. Verallgemeinert kann geschlussfolgert werden, dass ein Schnitt durch einen höherdimensionalen Raum mit rationalem Anstieg einen Approximanten und ein Schnitt mit irrationalem Anstieg einen Quasikristall erzeugt. Die eindimensionale Fibonacci-Folge ergibt sich durch die Projektion der Gitterpunkte aus einem zweidimensionalen Grundgitter. R_{par} und R_{perp} sind jeweils eindimensionale Vektoren. In Analogie dazu kann der zweidimensionale OQC durch Projektion aus einem vierdimensionalen Hyperraum erzeugt werden. R_{par} und R_{perp} sind dann jeweils zweidimensionale Räume.

Für die bereits in Ba-Ti-O/Pt(111)- und Sr-Ti-O/Pt(111)-Systemen untersuchten Approximanten wurde eine einheitliche Nomenklatur auf Grundlage der in der Einheitszelle befindlichen Kachelungselemente eingeführt. Ähnlich wie bei der Bezeichnung eindimensionaler Strukturen aus **L**- und **S**-Abständen wird eine aus A Dreiecken, B Quadraten und C Rauten zusammengesetzte Approximanten-Einheitszelle als (A:B:C)-Approximant definiert. Mit Hilfe dieser Definition kann sowohl die Häufigkeit der Kacheln in der Einheitszelle als auch der Anstieg im hyperdimensionalen Raum ermittelt werden. Somit erhält man direkten Zugang zum Kachelungsverhältnis. Angaben über die Form oder mögliche Symmetrien innerhalb der Einheitszelle werden von dieser Art der Definition nicht abgedeckt.

2.4.1 σ -Phase

Die σ -Phase ist ein Approximant des Ba-Ti-O-OQCs. Abbildung 2.15 a) zeigt ein hochaufgelöstes STM-Bild des Approximanten, in dem die Einheitszelle blau hervorgehoben wurde. Die Ba-Vertices werden im STM-Bild hell dargestellt. Sie ordnen sich in Quadraten und gleichseitigen Dreiecken an. Eine solche Anordnung ist als eine der archimedischen Parkettierungen bekannt und in Abb. 2.15 b) dargestellt. Grundvoraussetzung dieser Kachelung ist, dass die Kacheln lückenlos Kante an Kante angeordnet werden und sich an jedem Knotenpunkt dieselbe Abfolge regelmäßiger Polygone befindet. Sie wurde bereits vor vielen Jahren durch Johannes Kepler beschrieben [150]. An jedem Vertex der Struktur befinden sich in unmittelbarer Umgebung jeweils zwei Quadrate und drei Dreiecke. Aus diesem Grund wird für diese Struktur auch der Name ($3^2.4.3.4$)-Struktur verwendet. Dabei beschreibt man die Umgebung des Knotenpunkts in einer bestimmten Drehrichtung. Die Zahlen beschreiben die Symmetrie der angrenzenden Elemente und die Exponenten deren Häufigkeit.

Die Einheitszelle beinhaltet als Grundelemente zwei Quadrate und vier Dreiecke und somit insgesamt sechs Kacheln, die im STM-Bild in Abb. 2.15 a) gekennzeichnet sind. Die aus dem Ba-Ti-O-OQC bekannten 30° -Rauten kommen in der Struktur nicht vor. Aus diesem Grund kann diese Phase auch als (4:2:0)-Approximant bezeichnet werden. Es ergibt sich

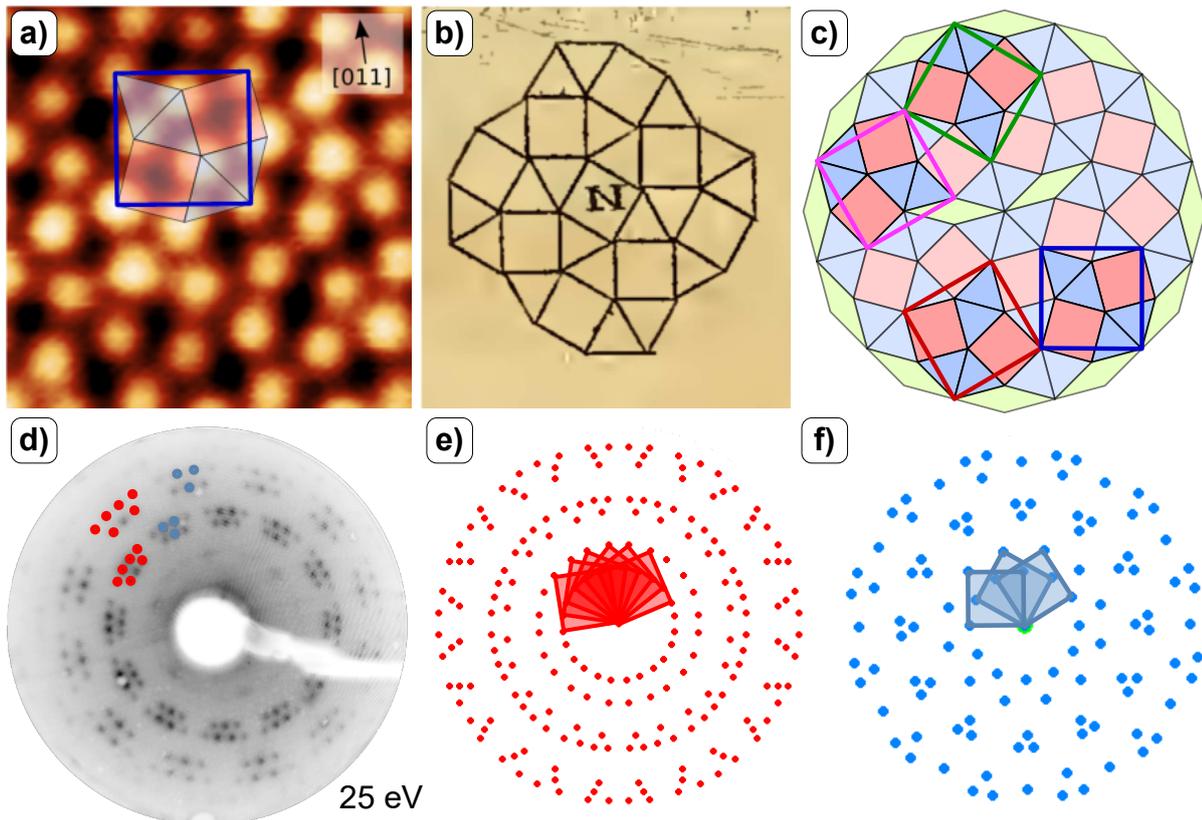


Abbildung 2.15: a) Hochaufgelöstes STM-Bild der σ -Phase mit eingezeichneten Kachelungselementen und markierter Einheitszelle. Nach [151]. b) Darstellung der σ -Phase als $(3^2.4.3.4)$ -Struktur bei Kepler [150]. c) Ausschnitt aus der theoretischen NGK mit vier farblich markierten Einheitszellen der σ -Phase in unterschiedlichen Rotationen. d) LEED-Bild der Superposition von zwei σ -Phasen unterschiedlicher Rotationen bezüglich des Substrats. e) Simuliertes Beugungsbild für die in d) rot markierte Struktur. Insgesamt tragen sechs Rotationsdomänen zum Beugungsbild bei. f) Simuliertes Beugungsbild für die in d) blau markierte Struktur. Insgesamt tragen drei Rotationsdomänen zum Beugungsbild bei. d) bis f) nach [152].

ein Dreieck-Quadrat-Rauten-Verhältnis von $2:1:0$, was einen erheblichen Unterschied zum OQC aufweist. Die quadratische Einheitszelle ist in Abb. 2.15 c) in verschiedenen Rotationen innerhalb der NGK farblich markiert.

Das Beugungsbild dieser Struktur ist in Abb. 2.15 d) dargestellt. Prinzipiell zeigt das mit LEED aufgenommene Bild für zwei verschiedene reziproke Abstände sieben dicht beieinander liegende Reflexe. Dieses Muster aus Reflexen wiederholt sich alle 30° und tritt 12-mal auf. Das dargestellte Beugungsbild entsteht durch die Superposition zwei verschiedener σ -Phasen, deren Reflexe in Abb. 2.15 d) in rot und blau markiert sind. Die beiden Phasen weisen jeweils eine andere Rotation bezüglich des Substrats auf [32, 152]. Abb. 2.15 e) stellt das simulierte Beugungsbild für die rot markierte Phase dar. Sie weist eine Rotation von $\pm 8^\circ$ bezüglich der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen des Pt(111)-Substrats auf. Die Superstruktur in Matrixschreibweise ergibt sich zu $\begin{pmatrix} 27/5 & 2 \\ 3/4 & 5 \end{pmatrix}$. Für die Struktur existieren

drei Rotationsdomänen und drei entsprechende Spiegeldomänen, sodass insgesamt sechs Domänen zum Beugungsbild beitragen. Die Einheitszelle besitzt zwei Gittervektoren von $12,9 \text{ \AA}$ und $13,1 \text{ \AA}$ Länge, die einen Winkel von $90,5^\circ$ einschließen [32]. Sie bilden dabei die äußeren sechs der sieben Reflexe in den Ringsegmenten. Außerdem bildet sich ein Moiré-Muster mit einer Periodizität von $2,78 \text{ nm}$ aus. Die zweite Phase dieses Approximanten weist eine Rotation von $15,1^\circ$ gegen das Substrat auf. Das simulierte Beugungsbild für die blaue Phase ist in Abb. 2.15 f) dargestellt. Diese Variante besitzt eine veränderte Superstrukturmatrix von $\begin{pmatrix} 3,8 & -1,4 \\ 3,8 & 5,2 \end{pmatrix}$. Die Gittervektoren dieser Phase besitzen eine identische Länge von $12,9 \text{ \AA}$ und schließen einen Winkel von $90,2^\circ$ ein [152]. Auffällig ist, dass aufgrund dieser Rotation nur drei Domänen zum finalen Beugungsbild beitragen. Sie bilden damit die inneren drei von sieben Reflexen aus den Ringsegmenten. Innerhalb der zweiten Reihe von Reflexen entstehen die inneren beiden Reflexe durch Superposition beider Varianten der σ -Phase. Dies hat zur Folge, dass ihre Intensität höher ist als die der umgebenden Reflexe, wo jeweils nur eine Phase zur Beugung beiträgt.

2.4.2 (24:9:3)-Approximant

Im Sr-Ti-O/Pt(111)-System konnte neben dem OQC ebenfalls eine periodische Struktur beobachtet werden. Abb. 2.16 a) zeigt die Realraumstruktur dieses Approximanten mit den Sr-Ionen in einem hellen Kontrast. Innerhalb des STM-Bildes können Reihen identifiziert werden, die parallel zur $[\bar{1}10]$ -Richtung verlaufen und in denen die Sr-Atome dunkler dargestellt werden als ihre Umgebung. Ein Vergleich mit der aus dem STM-Bild ermittelten Kachelung, die in Abb. 2.16 b) dargestellt ist, zeigt, dass die dunkel dargestellten Vertices Reihen von Rauten zuzuordnen sind [31]. Sie entstehen durch die kantenteilende Aneinanderreihung von gleich ausgerichteten Dodekagons. Des Weiteren findet sich zwi-

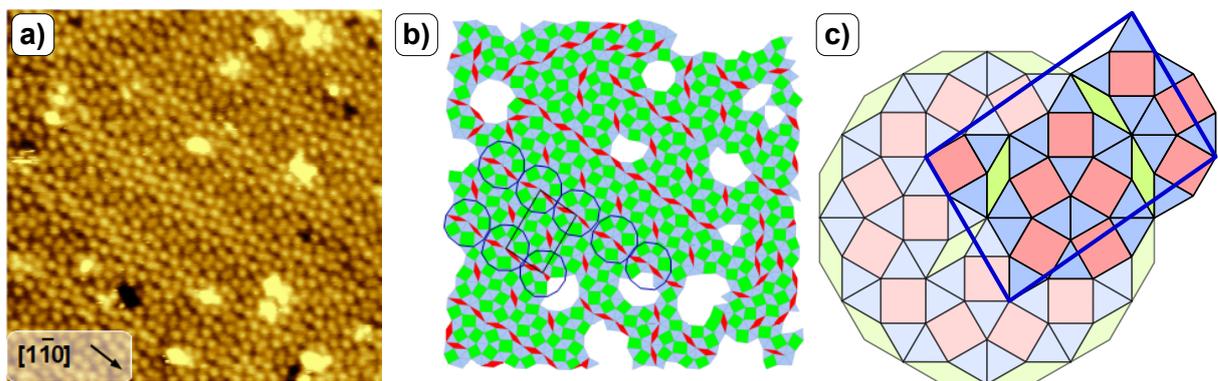


Abbildung 2.16: a) STM-Bild des (24:9:3)-Approximanten bei 77 K . $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$, $U = -0,1 \text{ V}$, $I = 20 \text{ pA}$. b) Aus dem STM-Bild bestimmte Kachelung mit markierten Dodekagons und Einheitszelle. Es bilden sich Reihen von Rauten, sodass benachbarte Dodekagons dieselbe Orientierung aufweisen. c) Ausschnitt aus der theoretischen NGK mit Einheitszelle des (24:9:3)-Approximanten. a) und b) aus [31].

schen den Reihen eine einzelne Raute, wodurch eine direkte Identifizierung der Einheitszelle möglich ist. Die Einheitszelle der Struktur wird aus 24 Dreiecken, neun Quadraten und drei 30° -Rauten gebildet, sodass insgesamt 36 Kacheln vorhanden sind. Die Struktur wird dementsprechend als (24:9:3)-Approximant bezeichnet. Die Grundelemente sind so angeordnet, dass auch ein komplettes Dodekagon Teil der Einheitszelle ist. Es ergibt sich ein Dreieck-Quadrat-Rauten-Verhältnis von $2,66 : 1 : 0,33$. Die zum (24:9:3)-Approximanten zugehörige Einheitszelle ist in Abb. 2.16 c) als Teil der NGK dargestellt. Sie ist bedeutend größer und komplexer als die der σ -Phase im Ba-Ti-O/Pt(111)-System. Im idealisierten Modell besitzt die monokline Rechteckzelle Abmessungen von $25,1 \text{ \AA} \times 37,7 \text{ \AA}$, wobei die kürzere Seite gerade dem vollen Durchmesser des Wagenrads entspricht. Dies stimmt mit der $(2 + \sqrt{3})$ -fachen Kantenlänge im Sr-Ti-O-OQC überein. Die beiden Seiten schließen dabei einen Winkel von $95,1^\circ$ ein [31].

Das berechnete Beugungsbild einer Domäne der idealisierten Struktur ist in Abb. 2.17 a) dargestellt. Ein großer Durchmesser der Reflexe entspricht hier einer höheren Intensität. Die monokline Einheitszelle ist in schwarz und der reziproke Gitterabstand des Substrats als brauner Ring mit einem dazugehörigen reziproken Gittervektor dargestellt. Prinzipiell zeigt das Beugungsbild aufgrund der Intensitätsverteilung in 12 intensive Reflexe bei verschiedenen reziproken Abständen Ähnlichkeit zum Beugungsbild eines dodekagonalen OQCs. Zum Vergleich sind die Radien der zweiten bis fünften Beugungsordnung des OQCs aus Abb. 2.10 b) als farbliche Kreise eingezeichnet. Eine genaue Betrachtung zeigt jedoch, dass der Winkel zwischen benachbarten Reflexen nicht exakt 30° beträgt und sie nicht gleichmäßig auf dem Kreis verteilt liegen, sondern zu größeren bzw. kleineren reziproken Abständen verschoben sind. Dies kann deutlich an der in rot und blau markierten zweiten und dritten Beugungsordnung nachvollzogen werden. Die Abweichung resultiert daraus, dass das reziproke Gitter des Approximanten die vom OQC vorgegebenen Reflexe nicht treffen kann. Dies ist per Definition nur für ein unendlich kleines Raster im reziproken Raum möglich. In Abb. 2.17 b) ist das berechnete Beugungsbild des idealisierten (24:9:3)-Approximanten aus den drei möglichen Rotationsdomänen und den drei Spiegeldomänen dargestellt. Durch die Überlagerung der verschiedenen Domänen werden die feinen Unterschiede im reziproken Abstand und dem Winkel weggemittelt. Dadurch erscheinen die Reflexe der zweiten und dritten Beugungsordnung gleichmäßig auf dem roten und blauen Kreis verteilt.

Eine Veränderung der Gitterparameter zu $24,9 \text{ \AA} \times 38,5 \text{ \AA}$ und dem eingeschlossenen Winkel zu $94,1^\circ$ ermöglicht die volle Anpassung an das Substrat, sodass der Approximant als $\begin{pmatrix} 9 & 0 \\ 9 & 16 \end{pmatrix}$ -Superstruktur bezüglich des Pt(111)-Substrats definiert werden kann [31]. Das berechnete Beugungsbild der relaxierten Struktur ist in Abb. 2.17 c) dargestellt. In die Berechnung sind alle möglichen Rotations- und Spiegeldomänen des Approximanten einbezogen. Die Reflexe der einzelnen Domänen fallen dabei auf sechs von 12 Positionen auf einem

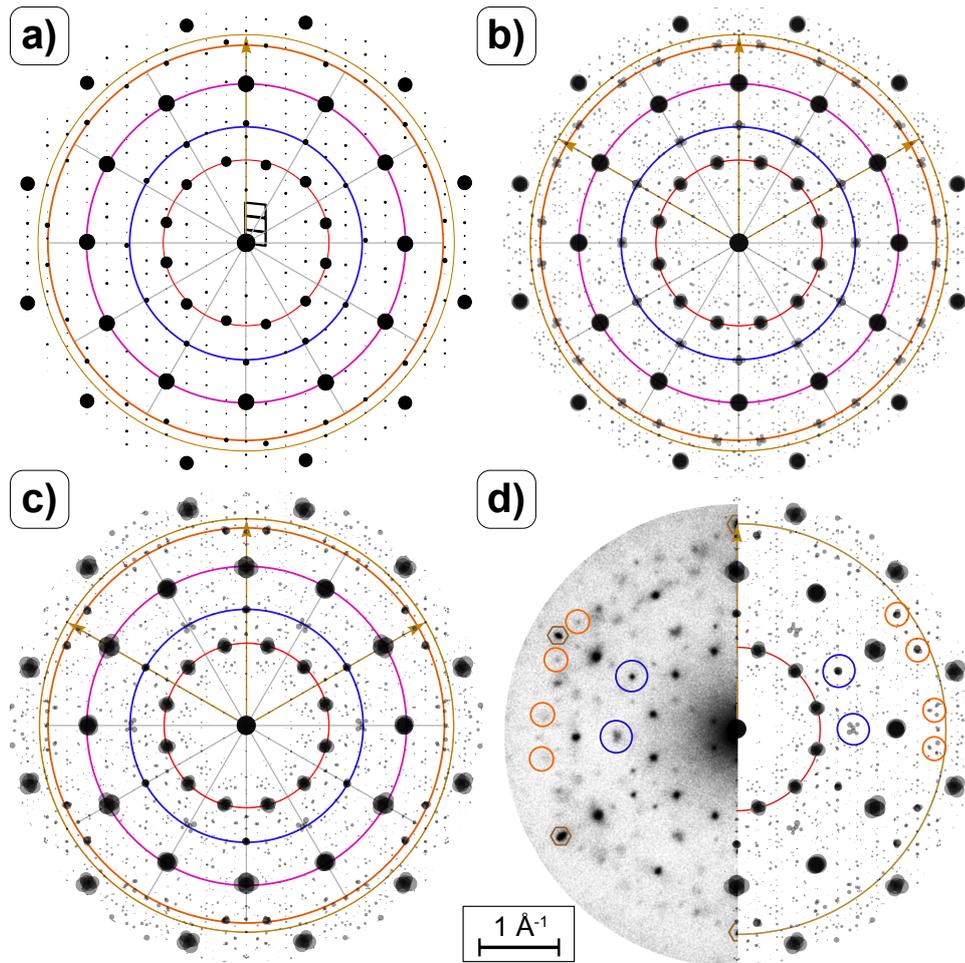


Abbildung 2.17: a) Berechnetes Beugungsbild einer Domäne des (24:9:3)-Approximanten auf Grundlage der idealen Einheitszelle. b) Superposition von drei Rotations- und drei Spiegeldomänen des Approximanten. c) Berechnetes Beugungsbild nach Anpassung an das Pt(111)-Substrat. d) Vergleich des gemessenen und des berechneten Beugungsbilds. Die zweite bis vierte Beugungsordnung sowie die Substratreflexe sind in a) bis d) farblich entsprechend Abb. 2.10 b) dargestellt. Abbildung übernommen aus [31].

Punkt zusammen, sodass ein punktförmiger Reflex mit einer hohen Intensität entsteht. Auf den anderen sechs Positionen fallen die einzelnen Domänenreflexe nicht zusammen und liegen weiter verteilt vor, was sich effektiv in einer Verschmierung und schwächeren Intensität äußert. Die Ursache für diese 6-Zähligkeit liegt in der kommensuraten Anpassung zwischen Approximant und Substrat, wodurch die Einheitszelle des Approximanten leicht verzerrt wird. In Abb. 2.17 d) ist das mit LEED gemessene Beugungsbild auf der linken Seite dem berechneten Beugungsbild auf der rechten Seite gegenübergestellt. Es kann deutlich die durch die kommensurate Anpassung erzeugte 6-Zähligkeit in der dritten, blau markierten Beugungsordnung beobachtet werden. Im gemessenen Beugungsbild zeigt sich dies durch den erläuterten Wechsel zwischen punktförmigem und verschmiertem Reflex. Dies kann auch in der orange markierten fünften Beugungsordnung nachvollzogen werden.

3. Apparatur und Messprozesse

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Experimente wurden sämtlich im Ultrahochvakuum in einer Apparatur mit integriertem Joule-Thomson-Tiefemperatur-STM durchgeführt. In diesem Kapitel wird zunächst das verwendete UHV-Kammersystem und der Joule-Thomson-Kryostat vorgestellt. Anschließend wird die Probenpräparation der zweidimensionalen Schichten erklärt. Zuletzt wird auf unterschiedliche Merkmale bei der Messung lokaler STS-Spektren eingegangen.

3.1 Ultrahochvakuumssystem

Für die Experimente ist ein UHV-System bestehend aus zwei Vakuumkammern genutzt worden, das im Detail in [153] vorgestellt wird. Eine Kammer wird speziell für Präparationsprozesse genutzt, während die andere als reine Messkammer dient und den Kryostaten mitsamt Tiefemperatur-STM beherbergt. Mess- und Präparationskammer sind durch UHV-Handschieber voneinander abtrennbar. Eine lange Transferstange ermöglicht den Probentransfer zwischen den Kammern im UHV.

In der Präparationskammer sitzt die Probe zentriert in einem Manipulator. Die Probenposition ist in drei Achsen einstellbar und in einem Bereich von etwa 300° drehbar gelagert, um verschiedene Präparationstechniken zu ermöglichen. Die Kammer ist mit einer Argon-Sputterquelle (IQE 11/35, *SPECS*) zur Reinigung der Probenoberfläche ausgestattet. Zusätzlich existiert ein Feindosierventil, das mit einer Sauerstoffquelle verbunden ist und die Einstellung beliebiger Sauerstoffpartialdrücke ermöglicht. Die Gasquellen befinden sich an einem Teil des Vakuumsystems, der über einen Bypass separat abpumpbar ist um die Reinheit der verwendeten Gase zu gewährleisten. Eine Elektronenstoßheizung hinter der Probenaufnahme ermöglicht eine flexible Einstellung von Heiztemperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis weit über 1000 K. Für Wachstumsexperimente mittels Molekularstrahlepitaxie (engl.: *molecular beam epitaxy*, **MBE**) befindet sich ein Vierfach-Verdampfer (EBE-4, *SPECS*) an der Kammer, welcher mit SrTiO_3 und Ti bestückt ist. Das Schichtwachstum wird mit Hilfe einer Quarzwaage überwacht. Zur Strukturanalyse der präparierten Schichten steht eine LEED-Optik (ErLEED 3000D, *SPECS*) zur Verfügung. Darüber hinaus befindet sich ein Massenspektrometer zur Restgasanalyse und ein Kelvinschwinger zur Messung von Austrittsarbeitsänderungen an der Kammer. Der

Druck wird mit Hilfe einer Kaltkathode überwacht.

Innerhalb der Messkammer befinden sich der Joule-Thomson-Kryostat (*CryoVac*) mit dem STM. Der Kryostat besteht aus mehreren Kühlstufen und wird im nächsten Abschnitt detailliert vorgestellt. Das Eigenbau-STM befindet sich innerhalb des Kryostats und ist an drei Federn aufgehängt, sodass es mechanisch und thermisch entkoppelt werden kann. Die Verringerung externer Schwingungen wird durch die Wirbelstrombremsen realisiert, die im 120°-Abstand um das STM angebracht sind. Die Messsignale werden über spezielle Drähte mit geringer thermischer Leitfähigkeit übertragen, die im Inneren des Kryostats geführt werden. Das STM ist von insgesamt drei Strahlungsschilden umgeben, die jeweils mit einem Schiebemechanismus geöffnet werden können, um den Probentransfer zu ermöglichen. Der Druck innerhalb der Messkammer wird durch eine Heißkathode überwacht. Zusätzlich gibt es ein Probenfach zur Lagerung von bis zu acht Proben im UHV.

3.2 Joule-Thomson-Kryostat

Der Aufbau des Joule-Thomson-Kryostats nach [154] ist schematisch in Abb. 3.1 a) als Querschnitt dargestellt. Er besteht aus insgesamt drei unabhängigen Kühlstufen, die so aufgebaut sind, dass von außen nach innen eine immer tiefere Temperatur herrscht. Die erste und äußere Kühlstufe (1) ist ein konzentrischer Badkryostat aus Edelstahl, der im Betrieb mit etwa 20 L flüssigem Stickstoff (engl.: *liquid nitrogen*, **LN₂**) gefüllt wird. Die Temperatur dieser Stufe entspricht der Siedetemperatur des Stickstoffs von 77 K. Innerhalb der Stickstoffstufe befindet sich die Heliumstufe (2) als ein weiterer konzentrischer Badkryostat. Sie wird mit etwa 10 L flüssigem Helium (engl.: *liquid helium*, **LHe**) befüllt, das eine Siedetemperatur von 4,2 K aufweist. Das flüssige Helium sowie die Abgase dieser Stufe werden durch eine zentrale Füllstange (3) geleitet. Am Boden des Heliumbadkryostats befindet sich die Joule-Thomson-Kühlstufe. An deren unterem Ende ist ein Topf befestigt, in dem sich das STM (8) befindet. Die Stickstoff- und Heliumstufe sind mit Wärmetauschern ausgestattet (7). Sie werden durch das Abgas der entsprechenden Stufe gekühlt und stehen in thermischem Kontakt mit horizontal und vertikal angebrachten Wärmestrahlungsschilden (6).

Die dritte und innerste Kühlstufe bildet ein Joule-Thomson-System, das derzeit mit ⁴He-Gas arbeitet. Es ist in Abb. 3.1 b) im Detail dargestellt. Heliumgas mit einer Reinheit von 5.0 wird über den Einlass (4) in das System eingeführt und über eine Leitung (5) durch den Heliumkryostat geführt. Der Gaseinlass befindet sich innerhalb der Abgasleitung des Systems, sodass das einströmende Gas im Gegenstromprinzip vorgekühlt wird. Unterhalb des Heliumbads befindet sich die Joule-Thomson-Stufe. Darin wird das abgekühlte Heliumgas durch einen spiralförmigen Wärmetauscher geleitet (9), der ähnlich wie der Gaseinlass aufgebaut ist und sich ebenfalls die Kühlwirkung des Abgases im Gegenstrom-

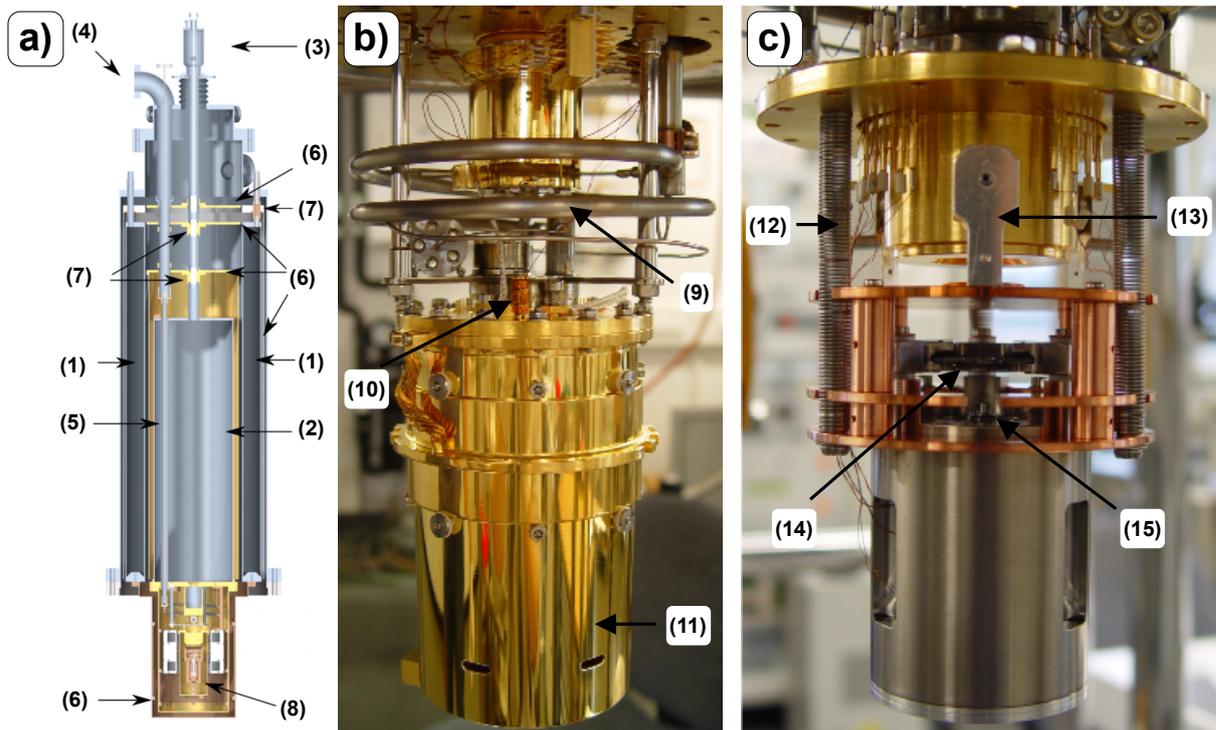


Abbildung 3.1: a) Schematischer Aufbau des gesamten Kryostats nach [154]. Die einzelnen Bestandteile werden im Text erläutert. b) Darstellung der Joule-Thomson-Kühlstufe, die sich unterhalb des Heliumbadkryostats befindet. Im unteren Teil ist das Joule-Thomson-Schild befestigt. c) Verwendetes Eigenbau-STM, das mit Federn am oberen Teil des Joule-Thomson-Schildes befestigt ist.

prinzip nutzbar macht. Am Ende der Leitung expandiert das Gas durch eine Impedanz. Bei der Expansion des druckbeaufschlagten Gases in einen Topf kühlt es aufgrund des Joule-Thomson-Effekts ab, wodurch Temperaturen im Bereich von 1,5 K erreicht werden [153]. Das Abgas wird durch die entsprechenden Abgasleitungen aus dem System geführt. Die Temperatur wird über den Widerstand eines sogenannten Cernox-Sensors bestimmt, wobei eine 4-Leiter-Widerstandsmessung zum Einsatz kommt (10).

In dem Topf unterhalb der Joule-Thomson-Stufe (11) befindet sich das STM, das in Abb. 3.1 c) dargestellt ist. Die Schwingungsisolation des STMs gegenüber des restlichen Kryostats wird über drei Federn realisiert, die im 120° -Abstand angebracht sind und an denen das STM frei hängt (12). Zusätzlich existieren jeweils 60° versetzt zu den Federn drei Wirbelstrombremsen (13) zur Minimierung externer Schwingungen. In die Probenaufnahme (14) wird die Probe so eingesetzt, dass die zu untersuchende Oberfläche nach unten orientiert ist. Der Scanner mit der Tunnelspitze (15) wird von unten an die Probenoberfläche angenähert.

Die einzelnen Kühlstufen sind jeweils mit Strahlungsschilden ausgestattet, die am Boden der Kühlstufen verankert sind und durch den direkten thermischen Kontakt zur jeweiligen Kühlstufe gekühlt werden. Sie umschließen den STM-Bereich jeweils vollständig. Dadurch wird der Einfluss der Wärmestrahlung auf das STM verringert und gleichzeitig der Ver-

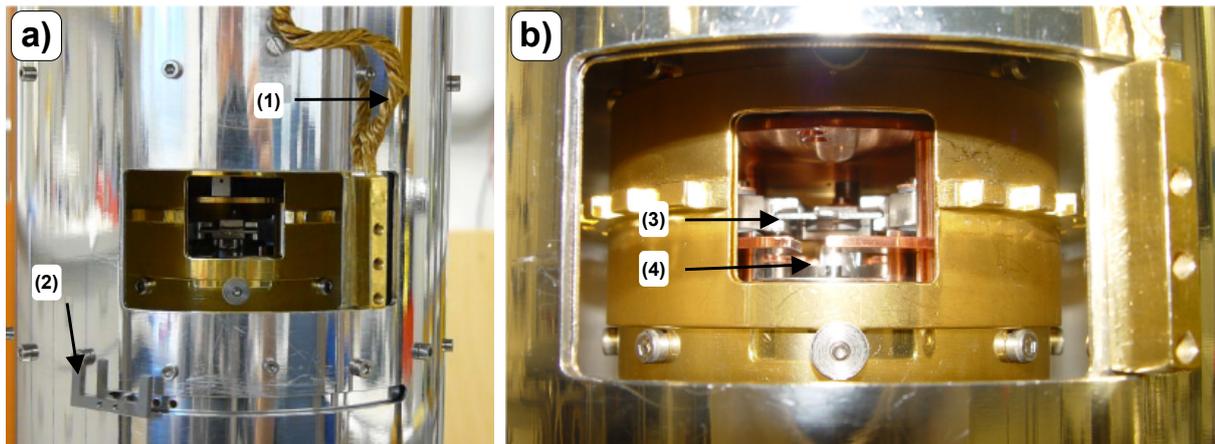


Abbildung 3.2: a) Schild der Heliumstufe mit Schließmechanismus und STM-Arettierung. b) Blick auf das Joule-Thomson-Schild mit Probenaufnahme und Scanner mit Tunnelspitze.

brauch der zur Kühlung genutzten Flüssigkeiten minimiert. In Abb. 3.2 a) sind die Schilde der Helium- und Joule-Thomson-Stufe gezeigt. Das Heliumschild besteht aus hochpoliertem Aluminium und umschließt das Joule-Thomson-Schild. Innerhalb des Schildes ist ein Schiebemechanismus integriert, der mit einem Wobblestick geöffnet bzw. geschlossen werden kann. Dadurch wird auch im eingekühlten Zustand ein Probentransfer möglich. Der Schieber ist über eine breite Kupferlitze (1) mit dem Hauptschild verbunden, sodass die Temperatur dieses Schiebefensters der des Hauptschildes entspricht. Im unteren Teil des Heliumschildes befindet sich ein u-förmiger Schieber (2), mit dem das STM arettiert werden kann. Der Probentransfer ist nur im arettierten Zustand möglich. Das äußerste Schild der Stickstoffstufe ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Das Schild besteht aus demselben Material und ist bis auf den fehlenden Schieber (2) analog aufgebaut.

In Abb. 3.2 b) ist ein Ausschnitt des Joule-Thomson-Schildes gezeigt, dass vollständig in Abb. 3.1 b) zu sehen ist. Das Schild besteht aus mit Gold beschichtetem Kupfer. Der Zugang zum STM wird über einen zahnradartigen Kranz ermöglicht. Direkt hinter dem Fenster befindet sich die Probenaufnahme (3) und der Scanner mit der Tunnelspitze (4).

3.3 Probenpräparation

Die Präparation der zweidimensionalen Ba-Ti-O-OQC-Schichten erfolgt mittels Molekularstrahlepitaxie analog zur Beschreibung in [34]. In diesem Prozess werden nacheinander 2 \AA BaO und 2 \AA TiO_x in einer Sauerstoffatmosphäre von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar auf das Substrat bei Raumtemperatur aufgebracht. Ein nachfolgender Heizschritt bei 920 K in einer Sauerstoffatmosphäre von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar für 20 min bewirkt die vollständige Oxidation der aufgetragenen Schicht. Dies führt zur Entnetzung des Pt(111)-Substrats und zur Bildung von $\text{BaTiO}_3(111)$ -Volumenmaterial, das in Form von lokalen dreidimensionalen Inseln auf

der Substratoberfläche vorliegt [26]. Die Bildung von OQC-Monolagen erfolgt durch einen weiteren Heizschritt bei 1120 K unter UHV-Bedingungen für 5 min. Dabei fließt Material aus den BaTiO₃(111)-Inseln und benetzt die Oberfläche ausgehend von diesen komplett. Die auf diese Weise gebildete ultradünne Wiederbenetzungsschicht hat eine Stöchiometrie von BaTiO_{3-x} [26]. Der Prozess des Ent- und Wiederbenetzens ist reversibel [27].

Die Herstellung der Sr-Ti-O-Schichten erfolgte in Analogie zu den Ba-Ti-O-Schichten mittels Molekularstrahlepitaxie. Hierbei wurden nacheinander 8 Å 0,05 Gew.-% Nb-dotiertes SrTiO₃ und 3 Å Ti in einer Sauerstoffatmosphäre von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar auf das bei Raumtemperatur befindliche Substrat verdampft. Die Oxidation der Schicht wurde durch ein anschließendes Heizen für 10 min bei einer Temperatur von 970 K in einer Sauerstoffatmosphäre von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erzielt, wodurch die Substratoberfläche entnetzt und dreidimensionale SrTiO₃-Inseln gebildet werden. Ein weiterer Heizschritt unter reduzierenden Bedingungen bei 1270 K für 10 min bewirkt die Wiederbenetzung durch das Material aus den Inseln und führt zur Bildung von Sr-Ti-O-Honigwabenstrukturen, die bei Schenk dokumentiert wurden [155]. Ein abschließender UHV-Heizschritt für bei 1320 K für 5 min führte zur Bildung des zweidimensionalen (48:18:6)-Approximanten in Sr-Ti-O.

Für die Sr-dekorierten Ti₂O₃-Schichten wurden schrittweise 5 Å SrTiO₃ und 2 Å Ti bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar verdampft und anschließend für 10 min bei einer Temperatur von 920 K in einer Sauerstoffatmosphäre von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar oxidiert. Im ersten UHV-Heizschritt bildeten sich die Honigwabenstrukturen bereits bei einer Temperatur von 1150 K bei 10 min. Das zweite UHV-Temporn bei 1220 K für 10 min führte zur Bildung der Sr-dekorierten Strukturen.

3.4 Rastertunnelspektroskopiemessungen

3.4.1 Lock-In-Technik

Mit Hilfe der STS ist die Messung der lokalen elektronischen Struktur einer Probenoberfläche möglich, da die differentielle Leitfähigkeit u. a. proportional zur lokalen Zustandsdichte der Probe ist. Das für die Messung benötigte dI/dU -Signal wird dabei parallel durch die Messelektronik in Form eines internen Lock-In-Verstärkers verarbeitet und aufgezeichnet. Für die Durchführung der Spektroskopieexperimente wird an die Tunnelspitze zusätzlich zur Tunnelspannung U eine Wechselspannung einer bestimmten Amplitude U_{Mod} und Frequenz f_{Mod} angelegt. Für den Tunnelstrom bedeutet dies:

$$I(U + U_{\text{Mod}} \sin(\omega_{\text{Mod}}\tau)) \propto \int_0^{e(U + U_{\text{Mod}} \sin(\omega_{\text{Mod}}\tau))} \rho_{\text{P}}(E) dE \quad , \quad (3.1)$$

wobei $\omega_{\text{Mod}} = 2\pi f_{\text{Mod}}$ gilt. Ist die verwendete Amplitude der Modulationsspannung klein gegenüber der Tunnelspannung, kann man Gl. (3.1) in eine Taylorreihe entwickeln [156]:

$$I(U + U_{\text{Mod}} \sin(\omega_{\text{Mod}}\tau)) \approx I(U) + \frac{dI}{dU} U_{\text{Mod}} \sin(\omega_{\text{Mod}}\tau) + \mathcal{O}(U_{\text{Mod}}^2) \quad . \quad (3.2)$$

Während der Messung wird das Messsignal in jedem Messpunkt demoduliert und das resultierende Signal aufgezeichnet. Der Phasenabgleich zwischen Messsignal und Modulationsspannung erfolgt im internen Lock-In-Modul der *NANONIS 5*-Elektronik. In der Theorie ist das Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers ein Integral mit dem Messsignal und dem Modulationssignal über eine gewisse Integrationszeit, was z. B. bei Großer nachvollzogen werden kann [65]. Die Ausgangsspannung wird durch die aktuelle Kalibrierung des STM-Vorverstärkers in eine Stromstärke übersetzt. Die lokale Leitfähigkeit ergibt sich durch Division mit der Modulationsspannung als entsprechendes dI - dU -Spektrum.

3.4.2 Experimenteller Ablauf

Für die Messung lokaler elektronischer Eigenschaften wurde das *Atom Tracking*-Modul der Elektronik genutzt. Dabei wird die Spitze oberhalb eines Atoms bzw. innerhalb eines Loches positioniert. Ein Regelkreis sorgt dafür, dass die Spitze mittig über dem Atom bleibt. Somit kann der Driftvektor effektiv bestimmt und kompensiert werden. Dies stellt sicher, dass die lokale Position während der STS-Messung gleich bleibt.

Bei der Durchführung der STS-Messungen sind neben den Regelparametern das Spannungsintervall und die Schrittweite wichtige Kenngrößen. Daraus ergibt sich ein Raster an Messpunkten, an denen die Elektronik bei einem Durchlauf des Intervalls jeweils die Demodulation des Signals durchführt. Bei den hier durchgeführten STS-Messungen werden stets mehrere Durchläufe des gesamten Spannungsintervalls aufgezeichnet. Die resultierenden Spektren sind der Mittelwert dieser Einzelmessungen. Die ermittelten Spektren werden anschließend durch eine lokale Streudiagrammglättung (engl.: *locally estimated scatterplot smoothing*, **LOESS**) bearbeitet. Die elektronischen Zustände und FERs werden durch die Nullstellen der ersten Ableitung der geglätteten Graphen als lokale Maxima bestimmt.

Die Aufnahme von Leitfähigkeitsbildern (häufig als dI - dU -Karten bezeichnet) erfolgt analog zur Aufnahme der Tunnelstrom- und Abstandsbilder. Auf dem durch die Elektronik vorgegebenen Messraster werden an jedem einzelnen Messpunkt der Tunnelstrom, die z -Position und die lokale Leitfähigkeit bei der eingestellten Tunnelspannung bestimmt. Somit wird sowohl ein zweidimensionales Bild der Proben topografie als auch der lokalen Zustandsdichte generiert. Es muss beachtet werden, dass die gleichzeitige Messung von STM- und STS-Daten nicht unabhängig voneinander geschieht, sondern ein STM-Bild vielmehr eine Faltung von topografischen und elektronischen Charakteristika darstellt. Eine detaillierte Auswertung erfordert sowohl den Vorwärts- als auch den Rückwärtskanal

der gemessenen Daten.

Die Messung von Einzelpunktspektren ermöglicht zudem eine schnelle Aufnahme lokaler elektronischer Merkmale. Wird eine geringe Tunnelspannung angelegt, ermöglicht die Spektroskopie die Untersuchung echter elektronischer Zustände der Probenoberfläche. Für hohe Tunnelspannung, bei denen die Austrittsarbeit der Probe überschritten wird, können die FERs genutzt werden, um Informationen über die elektronische Struktur oberhalb des Vakuumniveaus zu erhalten. Dabei muss beachtet werden, dass sowohl Position als auch Form der FERs für verschiedene Probenoberflächen unterschiedlich ist. Dies wird bei Hansmann exemplarisch für Kupfer- und Silberoberflächen demonstriert [157].

3.4.3 Reproduzierbarkeit lokaler Messungen

In der vorliegenden Arbeit werden lokale Punktspektren dargestellt, die an diskreten Positionen, z. B. über bestimmten Atomen aufgenommen wurden. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf die Reproduzierbarkeit der einzelnen Spektroskopieexperimente eingegangen. Abbildung 3.3 a) stellt eine STS-Messung dar, die aus 20 Einzelmessungen besteht. Die Spektren sind von unten beginnend als Punktdiagramme im Wasserfall-Stil dargestellt. Es wurde jeweils ein Intervall von 0,2 V bis 10,0 V mit einer Schrittweite von 10 mV gemessen. Das erste Spektrum weist die originalen Messwerte auf, während die nachfolgenden Spektren aus Gründen der Übersichtlichkeit jeweils um 1000 pS zu höheren Werten verschoben wurden. Grundsätzlich zeigt sich, dass alle Einzelspektren nahezu dieselbe Form aufweisen. Dies bedeutet, dass die lokale Probenposition über den Zeitraum der gesamten Messung stabil ist. Dafür spricht auch, dass innerhalb der Spektren jeweils die

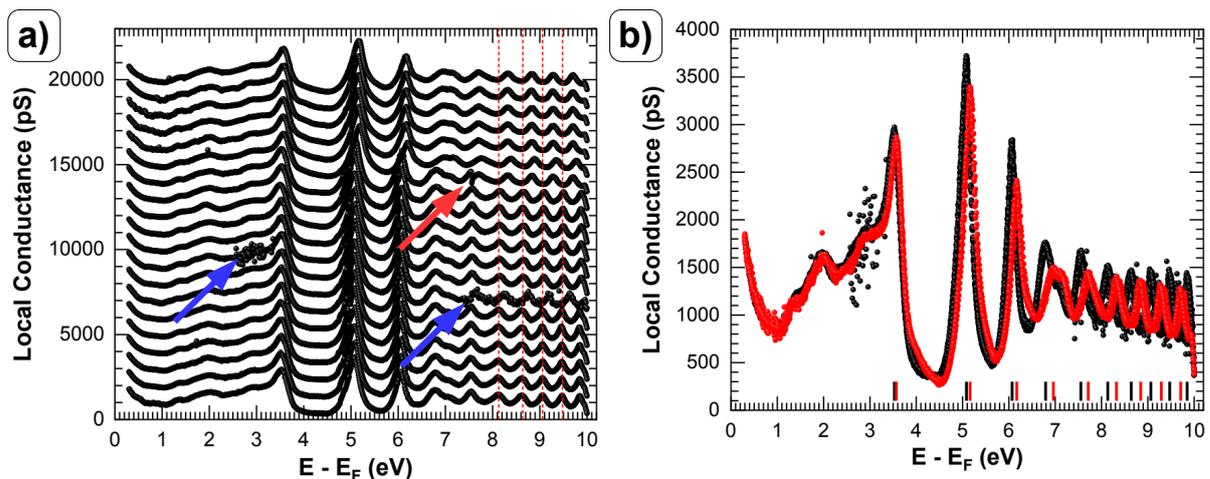


Abbildung 3.3: a) Wasserfalldarstellung von 20 aufeinanderfolgenden lokalen STS-Punktspektren über derselben Probenposition. b) Gleichzeitige Darstellung aller Einzelspektren aus a) vor der Spitzenänderung (schwarz) und nach der Spitzenänderung (rot). Durch die veränderte Spitzengeometrie wird eine energetische Verschiebung der FERs verursacht.

Lage FER vor Spitzenänderung (eV)	Lage FER nach Spitzenänderung (eV)	Energetische Verschiebung nach Spitzenänderung (eV)
3,53	3,57	0,04
5,08	5,16	0,08
6,07	6,17	0,10
6,79	6,96	0,17
7,55	7,71	0,16
8,13	8,32	0,19
8,64	8,85	0,21
9,07	9,29	0,22
9,47	9,71	0,24
9,85		

Tabelle 3.1: Vergleich der Mittelwerte der energetischen Position von FERs vor und nach einer Spitzenänderung und Darstellung der energetischen Verschiebung der FER-Position nach der Änderung.

selben Zustände gemessen werden und es keine Abweichungen in der Form der Graphen zwischen benachbarten Spektren gibt. Die beiden mit blauen Pfeilen markierten Bereiche im 7. und 9. Spektrum sind vermutlich durch externe Anregungen erzeugte Störungen, die jedoch schnell durch die Regelungsschleife ausgeglichen werden und die nachfolgenden Messungen nicht beeinträchtigen. Der rote Pfeil weist auf eine Stelle im 14. Einzelspektrum hin, bei der eine permanente Änderung der Spitze eingetreten ist. Dies ist dadurch zu erkennen, dass das Spektrum dort eine Unstetigkeit aufweist. Es ist weiterhin deutlich, dass nach Passieren dieser Stelle die nachfolgenden Einzelspektren eine deutliche Verschiebung der Feldemissionsresonanzen im höherenergetischen Bereich aufweisen. Dies kann anhand der gestrichelten roten Linien nachvollzogen werden.

Zur besseren Bewertung der Spitzenänderung sind in Abb. 3.3 b) die 20 Einzelspektren ohne Versatz als Punktspektren dargestellt. Dabei sind die Spektren vor Eintreten der Spitzenänderung in schwarz und die nachfolgenden in rot markiert. Die energetischen Positionen der Feldemissionsresonanzen sind als schwarze und rote Balken dargestellt und in Tab. 3.1 zusammengefasst. Aus dem Diagramm ist erkennbar, dass die Einzelspektren sowohl vor als auch nach dem Eintreten der Spitzenänderung qualitativ ähnlich sind. Dies ist aus dem nahezu identischen Verlauf und der damit gleichen Position der FERs für die schwarzen bzw. roten Spektren ersichtlich. Geringe Abweichungen der energetischen Lage befinden sich im Rahmen der Messunsicherheit. Es gibt wenige Datenpunkte, die eine deutlich größere Abweichung aufweisen, aber deren Ursache wahrscheinlich in externen Störungen liegt (vgl. 7. und 9. Einzelspektrum aus Abb. 3.3 a)). Darüber hinaus erkennt man, dass die Spitzenänderung deutliche Auswirkungen auf die Messung hat und nicht durch die Regelelektronik kompensiert werden kann. Ab der zweiten FER bei etwa 5 eV ist eine deutliche Verschiebung zu höheren Energien bei den roten Spektren erkennbar, die mit steigender Anzahl an FERs weiter zunimmt. Dies führt dazu, dass insgesamt

eine FER weniger in den roten Spektren als in den schwarzen gemessen wird. Auffällig ist, dass der unbesetzte Zustand bei etwa 2 eV von der Spitzenänderung nicht beeinflusst wird. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Lage der FERs hauptsächlich durch die Form der Potentialbarriere und damit durch die Spitzegeometrie bestimmt wird, während der Zustand eine Eigenschaft der Probenoberfläche ist.

3.4.4 Messunsicherheit

Ziel der lokalen STS-Experimente ist die Messung der elektronischen Struktur der Oberfläche und die Bestimmung der energetischen Positionen entsprechender besetzter und unbesetzter Zustände. Die theoretische erzielbare Energieauflösung wird dabei von vielen Faktoren beeinflusst. In meiner Abschätzung werde ich mich analog zur Dissertation von M. Christl auf zwei maßgebliche Faktoren beschränken [158]. Dies ist einerseits die Amplitude der Modulationsspannung U_{Mod} des verwendeten Lock-In-Verstärkers und andererseits die thermische Energieverbreiterung. An dieser Stelle sei betont, dass andere Effekte wie das elektrische Rauschen, beispielsweise durch von außen in das System eingekoppelte Signale, ebenfalls einen Einfluss auf die Energieauflösung haben. Diese Effekte werden u. a. bei Haude diskutiert [159].

Laut Haude lässt sich der Einfluss des Effektivwerts der Modulationsspannung $U_{\text{Eff, Mod}}$ auf die Energieauflösung wie folgt abschätzen [159]:

$$eU_{\text{Eff, Mod}} \leq \frac{2}{5} \Delta E_{\text{Mod}} \quad . \quad (3.3)$$

Das bedeutet, dass die minimal erreichbare Energieauflösung ΔE_{Mod} mindestens dem 2,5-fachen der Energie $eU_{\text{Eff, Mod}}$ entspricht. Mit der Modulationsamplitude $U_{\text{Mod}} = \sqrt{2}U_{\text{Eff, Mod}}$ der sinusförmigen Spannung ergibt das etwa

$$\Delta E_{\text{Mod}} \geq 2,5 \cdot \frac{eU_{\text{Mod}}}{\sqrt{2}} \approx 1,8 \cdot eU_{\text{Mod}} \quad . \quad (3.4)$$

Des Weiteren ergibt sich aufgrund einer endlichen Temperatur T eine thermisch bedingte Verbreiterung ΔE_{th} der elektronischen Zustände durch die Aufweichung der Fermi-Verteilung. Die bei $T = 0$ K scharfe Kante weicht dabei in einem Bereich von etwa $2k_{\text{B}}T$ symmetrisch um das Fermi-niveau auf, sodass gilt [50]:

$$\Delta E_{\text{th}} = 4k_{\text{B}}T \quad . \quad (3.5)$$

Dabei ist k_{B} die Boltzmannkonstante. Die gesamte Energieauflösung bzw. Messunsicherheit der STS-Messung ΔE_{STS} setzt sich aus beiden Anteilen zusammen:

$$\Delta E_{\text{STS}} = \sqrt{\Delta E_{\text{Mod}}^2 + \Delta E_{\text{th}}^2} \quad . \quad (3.6)$$

Die erzielbare Energieauflösung kann entsprechend Gl. (3.6) verbessert werden, wenn sowohl die Temperatur als auch die Amplitude der Modulationsspannung möglichst klein gewählt werden. Aus diesem Grund wurden die STS-Experimente bei LN₂- und LHe-Temperaturen durchgeführt.

4. Der oxidische Quasikristall im Ba-Ti-O-System

In diesem Kapitel werden die Charakteristika des Ba-Ti-O-OQCs vorgestellt. Zunächst wird die Topografie der zweidimensionalen Wiederbenetzungsschicht mit Hilfe von STM- und LEED-Messungen erläutert. Aus den gemessenen Realraumdaten wird daraufhin die Kachelung der Oberfläche bestimmt und hinsichtlich der Statistik mit der idealen NGK verglichen. Zusätzlich wird ein Abgleich mit dem Strukturmodell vorgenommen. Im nachfolgenden Kapitel wird auf die elektronischen Eigenschaften der Struktur auf Grundlage von STS-Experimenten eingegangen. Zunächst werden die lokalen Besonderheiten der Oberfläche an ausgewählten Positionen ermittelt. Dabei werden zunächst die im STM-Bild hell erscheinenden Atome untersucht, bevor die elektronischen Besonderheiten von Positionen innerhalb der Kachelungselemente der NGK vorgestellt werden. Darüber hinaus werden die elektronischen Eigenschaften des Films mit Hilfe von dI - dU -Karten bei verschiedenen Tunnelspannungen untersucht. Im letzten Kapitel wird anhand der Feldemissionsresonanzen die Austrittsarbeit der zweidimensionalen Oxidschicht abgeschätzt.

4.1 Struktur des oxidischen Quasikristalls

Die Bestimmung von Strukturmerkmalen erfolgte mit Hilfe von Beugungsdaten und lokaler Mikroskopie im STM. In Abb. 4.1 a) und b) sind die aufgenommenen LEED-Bilder des Ba-Ti-O-OQCs bei 25 eV und 66 eV dargestellt. Von den gemessenen Rohdaten wurde ein polynomieller Untergrund zweiter Ordnung abgezogen. In Abb. 4.1 a) sind bei einer Elektronenenergie von 25 eV deutlich die 12 intensiven Reflexe der zweiten Beugungsordnung erkennbar, von denen einige rot hervorgehoben sind. Sie liegen äquidistant im 30° -Abstand auf einem Kreis und besitzen idealerweise dieselbe Intensität. Eine leichte Abweichung in der beobachteten Intensität auf dem Leuchtschirm im unteren Bildbereich ist dadurch zu erklären, dass die Probe eine geringe Verkipfung gegenüber dem Schirm aufweist. Die Reflexe der ersten Beugungsordnung konnten bei diesen Messbedingungen nicht beobachtet werden. Bei größeren reziproken Abständen kann man die Reflexe der dritten Beugungsordnung erkennen, die in blau markiert sind. Sie besitzen eine Rotati-

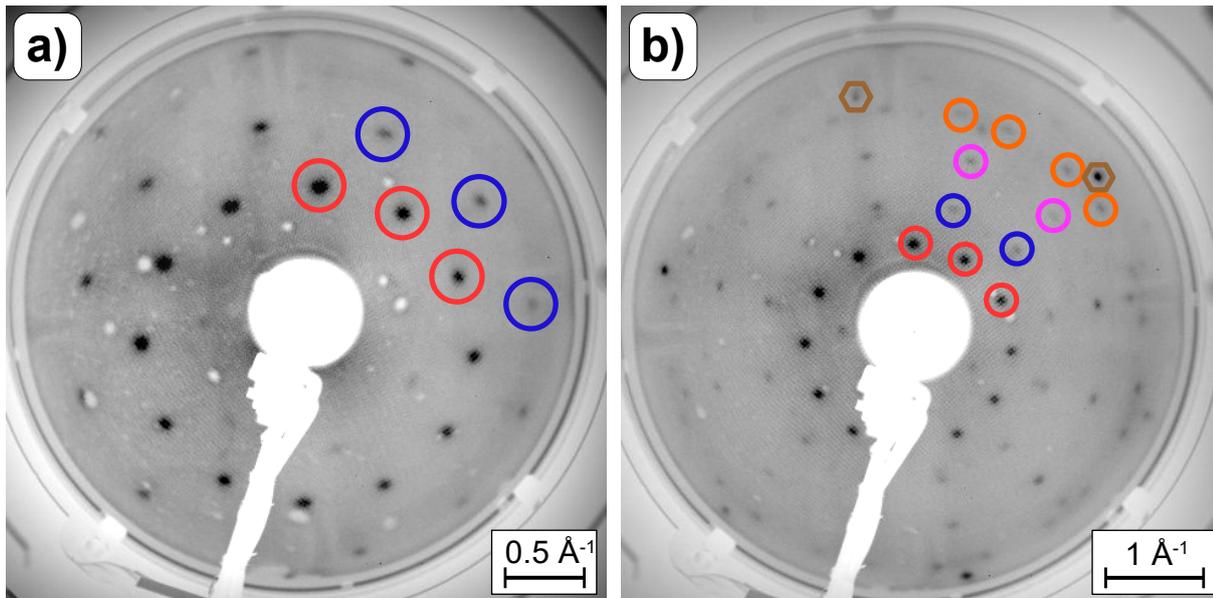


Abbildung 4.1: LEED-Bilder des Ba-Ti-O-OQCs bei a) 25 eV und b) 66 eV. Die Reflexe der zweiten bis fünften Beugungsordnung und des Pt(111)-Substrats sind von innen nach außen farblich markiert.

on von 15° bezogen auf die zweite Beugungsordnung und befinden sich äquidistant im 30° -Abstand auf einem Kreis. Die höheren Beugungsordnungen werden bei dieser Elektronenenergie nicht abgebildet.

Abbildung 4.1 b) stellt ein LEED-Bild dar, das bei einer Energie von 66 eV aufgenommen wurde. Durch die höheren Elektronenenergien wird ein größerer Ausschnitt des reziproken Raums dargestellt, sodass die Reflexe bei größeren reziproken Abständen sichtbar werden. Die 12 Reflexe der vierten Beugungsordnung sind in magenta hervorgehoben. Sie weisen dieselbe Orientierung wie die Reflexe der dritten Beugungsordnung auf und liegen ebenfalls äquidistant im 30° -Abstand auf einem Kreis. Zudem besitzen sie im Vergleich zur dritten Beugungsordnung eine erhöhte Intensität. Für größere reziproke Abstände beobachtet man die 24 Reflexe der fünften Beugungsordnung, die in orange markiert sind. Sie können zu 12 Reflexpaaren aus jeweils zwei Einzelreflexen zusammengefasst werden und liegen auf einem Kreis. In genau sechs der 12 möglichen Richtungen erkennt man zwischen den orange markierten Reflexpaaren die durch braune Hexagons gekennzeichneten Pt(111)-Substratreflexe, die durch die zweidimensionale OQC-Schicht hindurch mit schwacher Intensität sichtbar sind. Aus den LEED-Bildern erkennt man somit, dass der Ba-Ti-O-OQC eine 12-zählige Symmetrie aufweist und eine Monodomäne dieser Schicht parallel zum Pt(111)-Substrat ausgerichtet ist. Außerdem erkennt man in der dritten und vierten Beugungsordnung schwache Variationen in den Intensitäten der Reflexe. Diese äußern sich so, dass die Reflexe entlang der sechs Richtungen des Substrats eine höhere Intensität besitzen als in den übrigen sechs Richtungen.

In Abb. 4.2 ist die Realraumstruktur des Ba-Ti-O-OQCs bei LN_2 -Temperaturen darge-

stellt. Abbildung 4.2 a) zeigt die Topografie der Probenoberfläche auf einer großen Skala von etwa $400 \text{ nm} \times 400 \text{ nm}$. Im STM-Bild sind mehrere ausgedehnte Terrassen erkennbar, die von monoatomaren Stufen getrennt sind. Die Stufenkanten haben größtenteils denselben Verlauf von rechts oben nach links unten. Der Ba-Ti-O-OQC bildet sich auf den Terrassen als homogene zweidimensionale Schicht. Die Stufenhöhe zwischen benachbar-

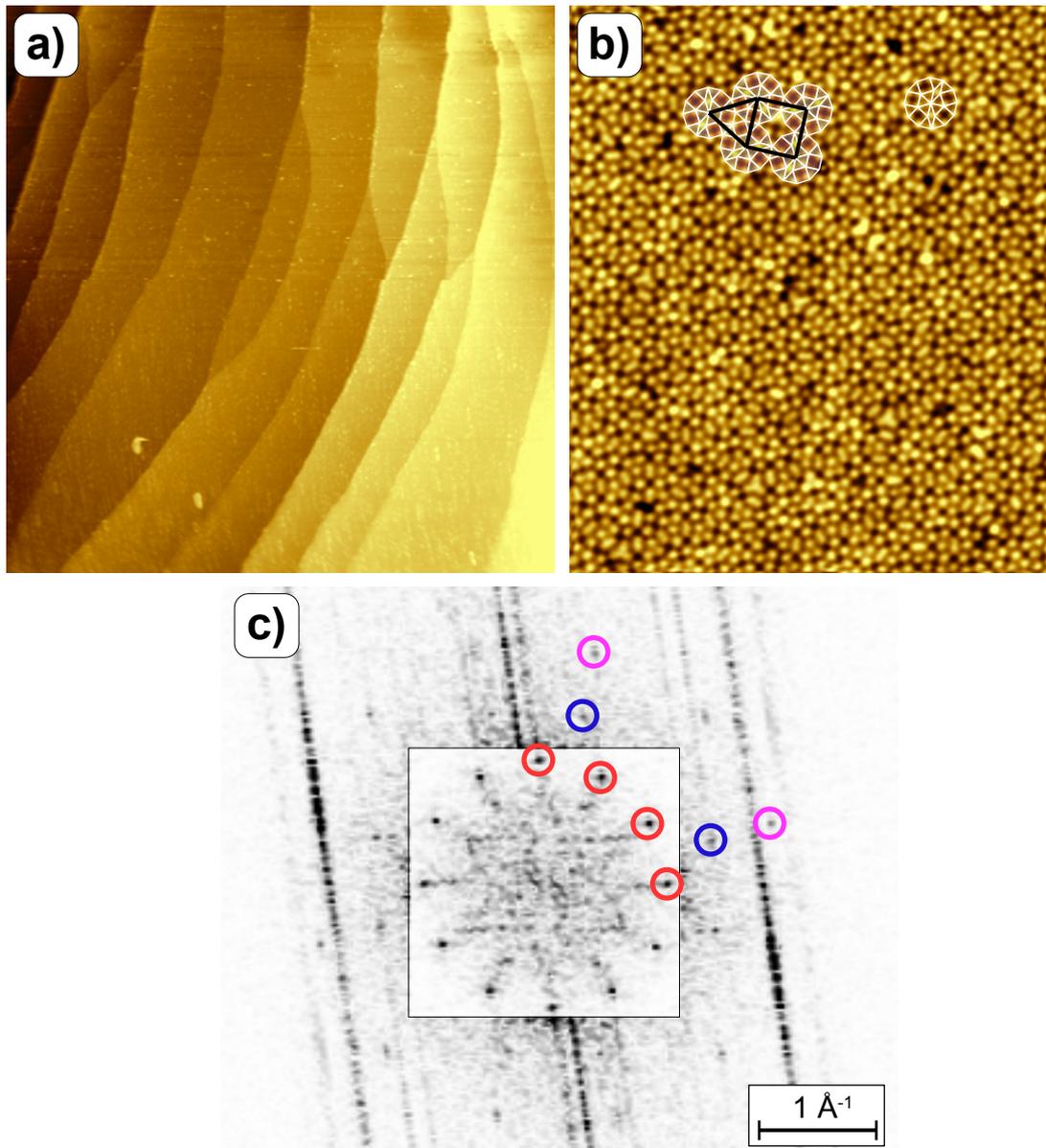


Abbildung 4.2: a) Topografie der Ba-Ti-O bedeckten Pt(111)-Oberfläche bei LN_2 -Temperatur. Die einzelnen Terrassen sind durch monoatomare Stufenkanten getrennt. $393 \text{ nm} \times 408 \text{ nm}$, $U = 1,0 \text{ V}$, $I = 500 \text{ pA}$, $\Delta z = 5 \text{ nm}$. b) Atomare Struktur des Ba-Ti-O-OQCs mit markierten Dodekagonen und nächsthöherer Rekursionsebene. $24,6 \text{ nm} \times 29,2 \text{ nm}$, $U = 1,0 \text{ V}$, $I = 80 \text{ pA}$, $\Delta z = 250 \text{ pm}$ c) FFT-Bild des Ba-Ti-O-OQCs aus Abb. 4.2 b). Die zweite Beugungsordnung (rot) zeigt 12 intensive Reflexe. In der dritten und vierten Beugungsordnung (blau bzw. magenta) ist die Intensitätsverteilung nicht mehr homogen.

ten Terrassen entspricht dem Netzebenenabstand des Pt(111)-Substrats und beträgt etwa 2,26 Å.

In Abb. 4.2 b) ist die atomar aufgelöste Struktur des Ba-Ti-O-OQCs dargestellt. Die im STM-Bild hell dargestellten Atome bilden die Eckpunkte eines Musters bestehend aus gleichseitigen Dreiecken, Quadraten und 30°-Rauten mit einer idealen Kantenlänge von 6,85 Å [26]. Die atomaren Vertices formen damit eine Kachelung mit großer Ähnlichkeit zur idealen NGK. Die einzelnen gleichseitigen Dreiecke, Quadrate und Rauten im STM-Bild können zu den aus der idealen NGK bekannten Dodekagonen zusammengefasst werden. Die Kanten eines einzelnen Dodekagons sind in der rechten oberen Ecke von Abb. 4.2 b) im STM-Bild hervorgehoben. Die Mittelpunkte benachbarter Dodekagone bilden ihrerseits die Vertices eines Dreieck-Quadrat-Rauten-Musters auf einer um den Faktor $(2 + \sqrt{3})$ größeren Skala. Im linken oberen Bildbereich ist dieses Prinzip anhand von fünf markierten Dodekagonen gekennzeichnet. Die schwarzen Linien verbinden jeweils die Mittelpunkte angrenzender Dodekagone, die die Eckpunkte der schwarz markierten Kachelungselemente darstellen.

Die schnelle Fourier-Transformation (engl.: *fast Fourier transform*, **FFT**) des STM-Bilds aus Abb. 4.2 b) ist in Abb. 4.2 c) gezeigt. In der Abbildung wurde der Kontrast in der Region um den Bildmittelpunkt separat angepasst. Ausgehend vom Mittelpunkt kann man 12 Reflexe gleicher Intensität beobachten, von denen einige rot markiert sind. Es handelt sich um die Reflexe der zweiten Beugungsordnung des Ba-Ti-O-OQCs, die auf einem Kreis im 30°-Abstand angeordnet sind und auch in der Beugung dominant sind. Für größere reziproke Abstände folgen die Reflexe der dritten und vierten Beugungsordnung, die jeweils in blau und magenta gekennzeichnet sind und eine Rotation von 15° aufweisen. In Analogie zu den Baugungsdaten erkennt man in der FFT, dass die Intensitätsverteilung nicht mehr homogen ist. In den sechs Richtungen, in denen auch die Markierungen liegen, erscheinen die Reflexe intensiver als an den übrigen Positionen.

Für die Ermittlung statistischer Kenngrößen bezogen auf den Ba-Ti-O-OQC ist es nötig, die lokale Kachelung abzunehmen und zu analysieren. Zu diesem Zweck wurde ein von S. Schenk entwickelter Algorithmus in der Software Mathematica (*Wolfram Research*) genutzt, der die einzelnen Atompositionen im STM-Bild bestimmt. Aus den ermittelten Koordinaten werden im Rahmen gewisser Toleranzen die idealerweise gleichseitigen Dreiecke, Quadrate und 30°-Rauten gebildet. In Abb. 4.3 a) ist das aus dem STM-Bild abgenommene Dreieck-Quadrat-Rauten-Muster dargestellt. Die Dreiecke, Quadrate und Rauten werden entsprechend in blau, rot und grün dargestellt. Auf dem Großteil des Bildes kann ein geschlossenes Muster identifiziert werden, bei dem die verschiedenen Bauelemente kantenteilend aneinandergesetzt sind. An vereinzelt Positionen kann das Muster aufgrund von lokalen Defekten nicht fortgesetzt werden. Diese erscheinen in Form heller Adatome, sodass darunterliegende Atompositionen nicht erkannt werden, oder dunkler Stellen durch unbesetzte Atompositionen. An den Randbereichen kann das Muster auf-

grund fehlender Atome ebenfalls nicht fortgesetzt werden. In der dargestellten Kachelung erkennt man, dass die einzelnen Kachelungselemente lokal verzerrt sind, d. h. starke Variationen bezüglich ihrer Kantenlängen und Innenwinkel zeigen. Das kann insbesondere bei den Quadraten beobachtet werden. Die Dreiecke und Rauten sind ebenfalls deformiert und besitzen Abweichungen bei den Kantenlänge und den theoretischen 60° - bzw. 30° -Innenwinkeln.

In dem ca. 700 nm^2 großen Bildausschnitt in Abb. 4.3 a) sind 65 vollständige Dodekagone aus jeweils 12 Dreiecken, fünf Quadraten und zwei Rauten erkennbar. Insgesamt bilden 1603 Dreiecke, 568 Quadrate und 211 Rauten das Muster, was einer Gesamtanzahl von 2382 Kachelungselementen entspricht. Normiert man das Verhältnis auf die Anzahl der Quadrate, so ergibt sich ein Dreieck-Quadrat-Rauten-Verhältnis von etwa $2,82:1:0,37$. Das ideale Verhältnis in der NGK ist $2,73:1:0,37$ und beim $(24:9:3)$ -Approximant im Sr-Ti-O-System $2,66:1:0,33$ [33]. Es zeigt sich, dass das Verhältnis von Quadraten zu Rauten im Bildausschnitt mit dem der idealen NGK übereinstimmt, während der Anteil der Dreiecke in der Struktur deutlich erhöht ist. Allerdings behindern die Defekte die korrekte Bewertung der Messdaten. Betrachtet man die Defekte genauer, fällt ein oft wiederkehrendes, sechseckiges Element auf. Einige sind in Abb. 4.3 a) durch einen roten

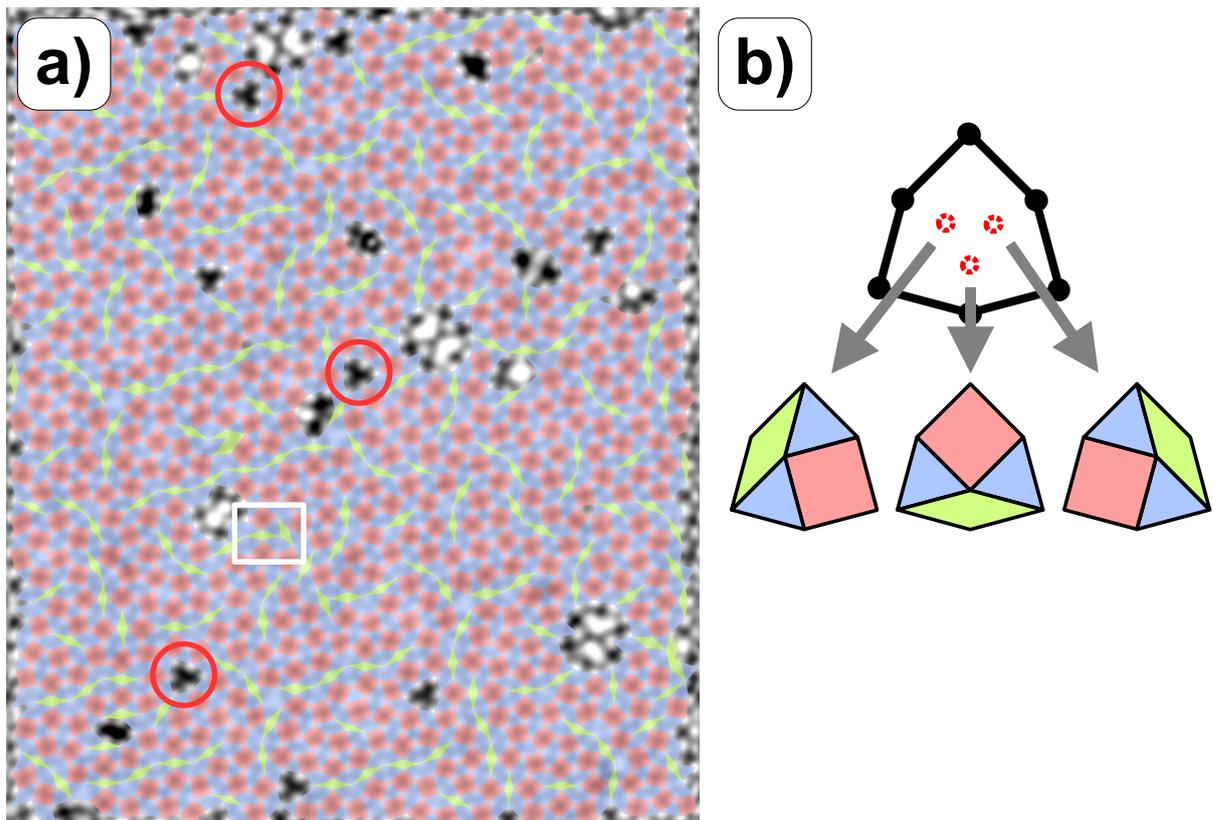


Abbildung 4.3: a) Aus dem STM-Bild in Abb. 4.2 b) ermitteltes Kachelungsverhältnis des Ba-Ti-O-OQCs. Das Muster besteht aus den charakteristischen Elementen der NGK. b) Skizzenhafte Verdeutlichung eines Schilddefekts und der möglichen Variationen zur Auflösung.

Kreis hervorgehoben und in Abb. 4.3 b) schematisch dargestellt. Dieses so genannte Schild besteht aus sechs Vertexatomen auf den Kanten und entsteht, wenn eine der drei rot markierten Atompositionen innerhalb des Elements unbesetzt bleibt. Wird auf einer dieser gekennzeichneten Positionen ein zusätzliches Atom eingefügt, so löst sich das Schild in eine Kombination aus zwei Dreiecken, einem Quadrat und einer Raute auf. Die Position des auffüllenden Atoms bestimmt die Orientierung des Schild-Elements. Insgesamt sind acht Schild-Elemente vorhanden. Berücksichtigt man diese in der Statistik, so kommen 16 Dreiecke, acht Quadrate und acht Rauten zur vorherigen Zählung dazu und es ergibt sich ein Dreieck-Quadrat-Rauten-Verhältnis von $2,81 : 1 : 0,38$. Damit verschiebt sich das Verhältnis der Dreiecke in Richtung der idealen NGK, während gleichzeitig das Verhältnis der Rauten leicht ansteigt.

Viele der dargestellten Rauten in Abb. 4.3 a) liegen paarweise vor, sodass die charakteristischen Dodekagone der idealen NGK identifiziert werden können. Neben den bekannten Kachelungselementen gibt es in der real beobachteten Struktur deutliche Unterschiede zur theoretischen NGK. Sie zeigen sich dadurch, dass lokal vereinzelte Rauten auftreten, die häufig in der Nähe von Schilden erscheinen. Durch das Auffüllen des Schilds kann die zweite Raute des Paares entstehen. Andere Abweichungen vom idealen Muster in Form von Adatomen oder atomar falsch besetzten Positionen können sogar zu neuen Vertexkonfigurationen führen. Ein solches Beispiel ist durch das weiße Rechteck in der Bildmitte gekennzeichnet, bei der eine senkrecht liegende Raute an einer horizontal liegenden Raute angefügt ist. Diese Vertexkonfiguration ist in einem beliebigen Dreieck-Quadrat-Raute-Muster möglich, ist jedoch in der idealen NGK nicht erlaubt. Ein bedeutender Unterschied in der realen Kachelung ist, dass die Rauten eine Tendenz haben, sich in Reihen aneinanderzufügen, die einer bestimmten Richtung folgen. Ein solches Phänomen wird in der theoretischen NGK nicht beobachtet, da die Rauten immer nur in geradzahligen Paaren auftreten und jede der 12 Orientierungen gleichverteilt vorliegt. Die Beobachtung dieser aneinander gereihten Rauten wurde durch Schenk et al. in einem deutlich größeren Bildausschnitt als dem hier vorgestellten ebenfalls verifiziert [33]. Dort wird die Beobachtung gemacht, dass von insgesamt 12 möglichen Richtungen sechs bevorzugt werden, die jeweils um 60° gegeneinander rotiert vorliegen. Dies ist ein Indiz dafür, dass das sechszählige Pt(111)-Substrat einen starken Einfluss auf die Bildung des zweidimensionalen OQC hat. Die in der realen Kachelung beobachtete Variation der Kantenlängen der Kacheln kann in der zweidimensionalen Autokorrelationsfunktion (**2D-AKF**) des STM-Bilds von Abb. 4.2 b) verdeutlicht und analysiert werden. Die 2D-AKF ist definiert als die Faltung des Bildes mit sich selbst. Die daraus entstehende Realraumabbildung gibt die durchschnittliche atomare Nachbarschaft wieder und ist damit besonders nützlich um Symmetrien und Längenverhältnisse innerhalb der zu untersuchenden Struktur hervorzuheben.

In Abb. 4.4 a) ist ein lokaler Ausschnitt der 2D-AKF des Ba-Ti-O-OQCs dargestellt. Der Ursprung befindet sich in der Mitte des Bildes und stellt den Punkt mit der höchsten In-

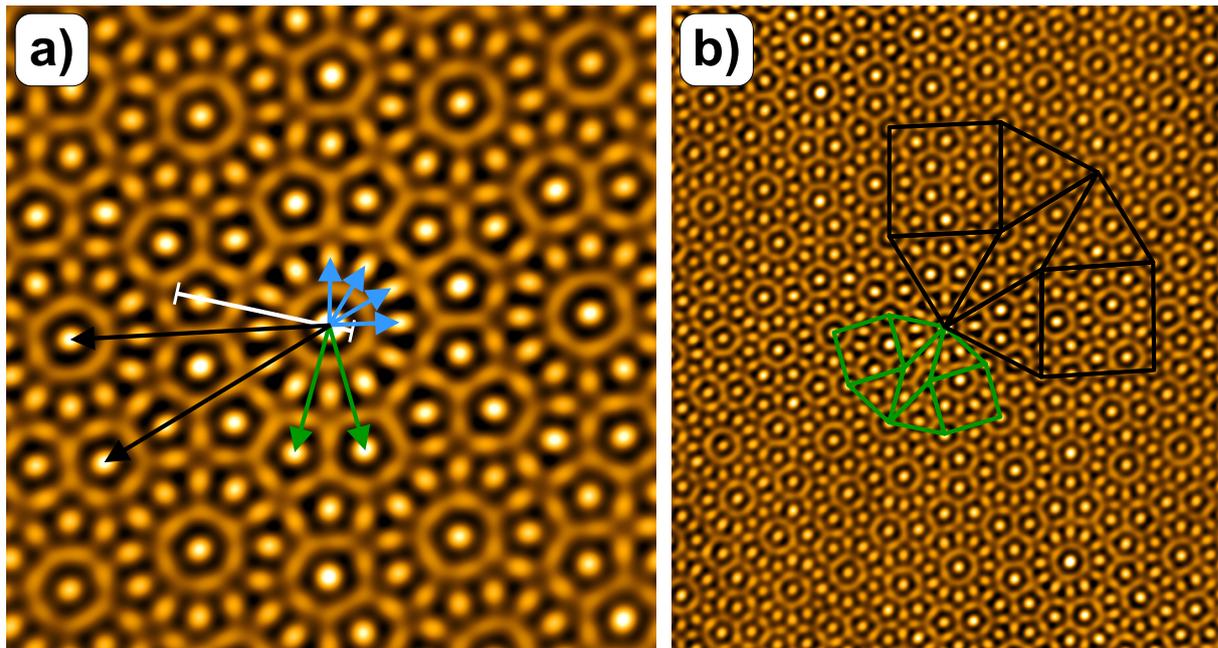


Abbildung 4.4: 2D-AKF des Ba-Ti-O-OQCs a) als Detaildarstellung und b) auf großer Skala. Die farblich markierten Vektoren verdeutlichen charakteristische Längen in der Kachelung. a) $12,5 \text{ nm} \times 12,5 \text{ nm}$, $\Delta z = 1000 \text{ pm}^2$. b) $24,6 \text{ nm} \times 29,2 \text{ nm}$, $\Delta z = 1000 \text{ pm}^2$.

tensität dar. Die grünen Pfeile markieren einen Ring aus 12 Punkten, die besonders scharf definiert sind. Anhand dieser Nachbarn wurden die 2D-AKF und auch das Originalbild entzerrt. Die Punkte erreicht man vom Mittelpunkt ausgehend, wenn man je zweimal die Kantenlänge und die Dreieckshöhe der Kachelungselemente addiert. Somit beträgt ihr Abstand zum Ursprung $(2 + \sqrt{3}) \cdot 6,85 \text{ \AA} = 25,56 \text{ \AA}$. Dieser Abstand kann anhand des in Abb. 4.4 a) weiß markierten Linienprofils nachvollzogen werden, das in Abb. 4.5 a) abgebildet ist und entlang einer um 15° aus der Horizontalen gedrehten Strecke aufgenommen wurde. Die grünen Vektoren im Bild sind durch Winkel von $254,8^\circ$ und $286,0^\circ$ und Längen von $25,63 \text{ \AA}$ und $25,16 \text{ \AA}$ charakterisiert.

Nach der Entzerrung des Bildes mit den Punkten der nächsthöheren Rekursionsebene lässt sich die direkte atomare Nachbarschaft um den Ursprung im Detail untersuchen. Ausgehend vom Bildmittelpunkt erkennt man einen diffusen Kreis. Dieser resultiert aus der Ausrichtung der sieben Nächstnachbaratome um das Zentrum des Dodekagons. Das Dodekagon kann in 12 möglichen Rotationen im OQC vorliegen, sodass insgesamt $12 \cdot 7 = 84$ Einstellmöglichkeiten dieser Vertices bezüglich des Mittelpunkts existieren. Die beobachtete Variation der Innenwinkel in der Kachelung verschmiert den Kontrast zusätzlich. Um die Breite des Kreises bestimmen zu können, wurde ausgehend vom Ursprung in der 0° -Richtung, d. h. parallel zur Horizontalen ein Linienprofil gemessen, das in Abb. 4.5 b) dargestellt ist. Ausgehend vom intensiven Mittelpunkt befindet sich das Maximum des Kreises auf der linken Seite, das durch den rot markierten Gauß-Peak angepasst wurde. Mit Hilfe der Anpassung ergibt sich der Abstand zum Bildmittelpunkt und somit der

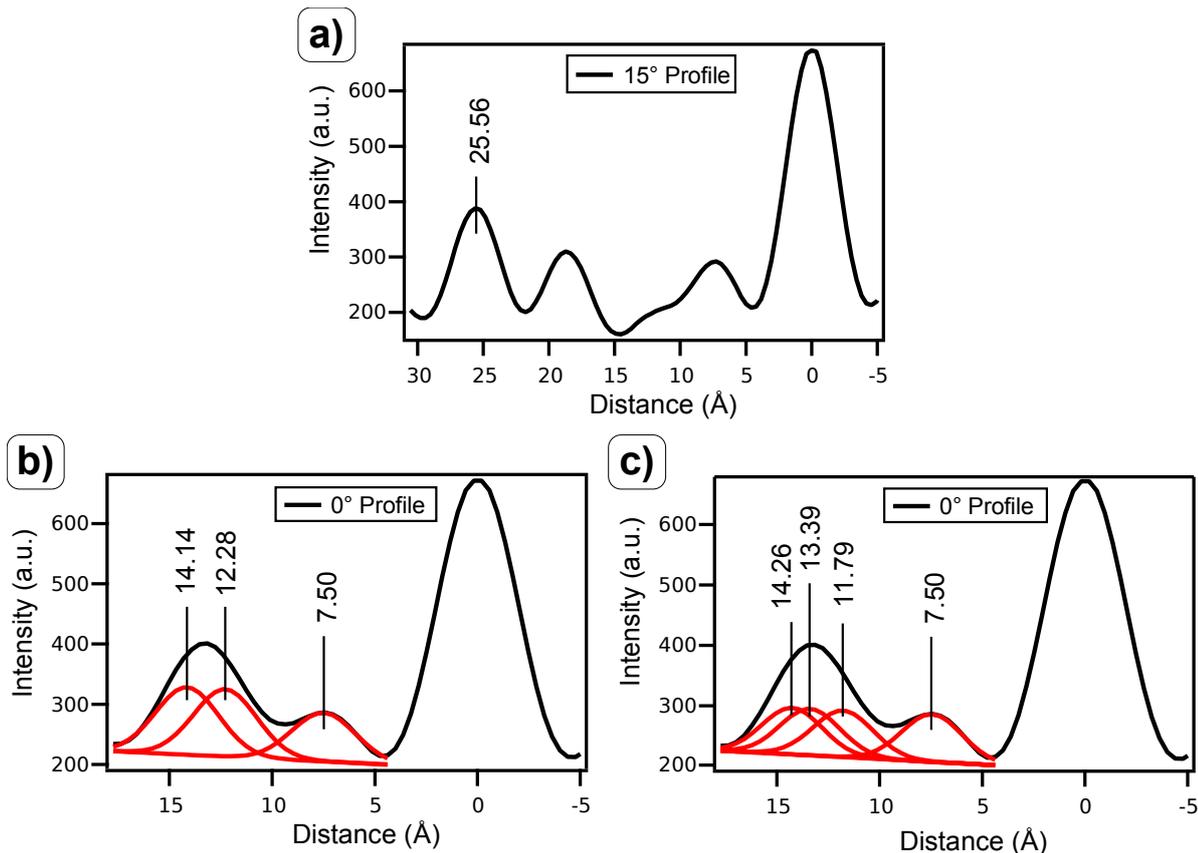


Abbildung 4.5: a) Linienprofil entlang der 15°-Richtung der in Abb. 4.4 a) weiß markierten Strecke. b) Linienprofil entlang der 0°-Richtung und Anpassung des Maximums bei etwa 13 Å durch zwei Gauß-Profile gleicher Breite. c) Linienprofil entlang der 0°-Richtung und Anpassung des Maximums bei etwa 13 Å durch drei Gauß-Profile gleicher Breite

Radius des Kreises zu etwa 7,50 Å, was einer Abweichung von etwa 9,5% vom experimentell bestimmten Wert des Ba-Ti-O-OQCs von 6,85 Å entspricht [25]. Die 2D-AKF bestätigt somit die in der Kachelung beobachteten systematischen Abweichungen in den Kantenlängen der einzelnen Kacheln.

In größerer Entfernung vom Mittelpunkt befindet sich ein Muster aus 12 intensiven, oval nach außen verzerrten Punkten, welches die Zwölfzähligkeit der aperiodischen NGK repräsentiert. Die vier blauen Vektoren bilden die Basis für diese 12 Reflexe. Sie besitzen Winkel von 2,1°, 31,0°, 59,1° und 89,2° und Längen von 13,59 Å, 13,91 Å, 13,44 Å und 13,13 Å. Die Länge der Vektoren beträgt im Durchschnitt 13,52 Å und liegt damit in der Nähe der $\sqrt{(2 + \sqrt{3})}$ -fachen Kantenlänge im Ba-Ti-O-OQC von 13,23 Å. Die 12 intensiven Punkte spiegeln somit die 12 Vertices der Dodekagone wieder. Um die kontinuierliche Verbreiterung dieser 12 Reflexe beurteilen zu können, wurden im Linienprofil entlang der 0°-Richtung stichprobenartig zwei mögliche Anpassungen des lokalen Maximums bei etwa 13 Å durchgeführt. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Verbreiterung auf wenige diskrete Abstände zurückzuführen ist. In Abb. 4.5 b) wurde angenommen, dass das breite

Maximum eine Folge der Superposition von zwei Einzelmaxima ist. Die zur Anpassung genutzten rot markierten Gauß-Profile besitzen dieselbe Breite wie das Maximum bei $7,5 \text{ \AA}$. Die angepassten Peakpositionen ergeben sich zu $12,28 \text{ \AA}$ und $14,14 \text{ \AA}$ und definieren damit eine Breite von $1,86 \text{ \AA}$. In Abb. 4.5 c) wurde das verzerrte Maximum als eine Superposition aus drei Gauß-Profilen derselben Breite angepasst. Dabei ergeben sich die Abstände vom Mittelpunkt zu $11,79 \text{ \AA}$, $13,39 \text{ \AA}$ und $14,26 \text{ \AA}$ bei einer maximalen Breite von $2,47 \text{ \AA}$. Der arithmetische Mittelwert beträgt $13,15 \text{ \AA}$. Interessanterweise ist die Anpassung durch die drei Gauß-Profile nicht symmetrisch, denn der Abstand zwischen dem ersten und zweiten Profil beträgt $1,6 \text{ \AA}$ und zwischen dem zweiten und dritten nur $0,87 \text{ \AA}$. Erhöht man die Anzahl der Peaks für die Anpassung, verändert sich der Mittelwert des Maximums nur geringfügig, während die maximale Breite des Intervalls zunimmt. Eine Verbesserung der Anpassung könnte demnach durch eine mögliche stärkere Wichtung von größeren Abständen erreicht werden, was durch die unterschiedlichen Abstände zwischen den Maxima in Abb. 4.5 c) verdeutlicht wird.

Für größere Abstände folgt das 12-zählige Punktmuster, auf das die 2D-AKF normiert wurde. Es besitzt eine Rotation von 15° gegenüber den oval verzerrten Vertices. Zusätzlich erkennt man, dass um die Reflexe diffuse fünfeckig erscheinende Strukturen gebildet werden. Die beiden schwarzen Vektoren deuten auf eine nächsthöhere Rekursionsebene hin, die idealerweise einen Abstand von $(2 + \sqrt{3})^{1,5} \cdot 6,85 \text{ \AA} = 49,39 \text{ \AA}$ vom Mittelpunkt besitzt. Die schwarzen Pfeile sind in $183,2^\circ$ - und $211,4^\circ$ -Richtung orientiert und haben eine Länge von $50,16 \text{ \AA}$ und $51,09 \text{ \AA}$. Die 2D-AKF zeigt demnach deutlich systematische Abweichungen hin zu größeren Kantenlängen bei den Nächstnachbarabständen. Allerdings existieren scharf definierte Abstände wie beispielsweise $(2 + \sqrt{3}) \cdot 6,85 \text{ \AA}$.

In Abb. 4.4 b) ist die 2D-AKF auf einer größeren Skala dargestellt. Man kann deutlich die in der Detaildarstellung beobachtete Zwölfzähligkeit nachvollziehen. In der oberen rechten und unteren linken Bildecke erscheinen die Reflexe etwas unscharf. Ursache dafür ist eine Restverzerrung durch einen nicht vollständig korrigierten Piezodrift. Wie in der Abb. 4.4 a) diskutiert, existieren sowohl nach außen hin oval verzerrte als auch punktförmige Reflexe. Dieses Phänomen tritt auch in großer Entfernung zum Mittelpunkt auf. Das bestätigt die beobachteten systematischen Variationen in den Nächstnachbarabständen, die jedoch für bestimmte Abstände auf scharf definierten Positionen übereinstimmen. In Abb. 4.4 b) sind in grün die Kanten eines Teils des Dodekagons eingezeichnet, deren Länge in Abb. 4.4 a) beispielhaft durch die beiden grünen Vektoren definiert werden. Sie besitzen eine Kantenlänge von $(2 + \sqrt{3}) \cdot 6,85 \text{ \AA}$. Zudem ist die nächsthöhere Rekursionsebene mit einer Kantenlänge von $(2 + \sqrt{3})^{1,5} \cdot 6,85 \text{ \AA}$ entsprechend den Vektoren in Abb. 4.4 a) in schwarz skizziert. Die Kacheln des schwarzen Dodekagons weisen eine Rotation von 15° gegenüber den grün skizzierten auf. Sie bilden dasselbe Dreieck-Quadrat-Rauten-Muster auf einer um den Faktor $\sqrt{(2 + \sqrt{3})}$ vergrößerten Skala.

4.2 Strukturmodell des oxidischen Quasikristalls in Ba-Ti-O

Die allgemeine Zielstellung einer jeden Mikroskopiemethode ist das bessere Verständnis der untersuchten Struktur oder Prozesse. Im Fall des STMs erlaubt die extreme Auflösung Bilder mit atomarer Qualität. Dies ermöglicht grundsätzlich die Identifikation von Atomen oder Atomgruppen, die am Aufbau der Struktur beteiligt sind. Trotz der erzielbaren Auflösung im (Sub-)Nanometerbereich ist eine einfache Zuordnung der Atome in unterschiedliche Elemente nicht möglich. Ein Grund dafür ist, dass das STM-Bild stets eine Faltung der oberflächentopografischen und elektronischen Eigenschaften der Probe darstellt. Dies führt dazu, dass ein erhöhter Kontrast sowohl durch eine erhöhte Position von Atomen relativ zueinander als auch durch eine veränderte elektronische Konfiguration im Vergleich mit anderen Atomen gebildet wird. Zudem sind die hier untersuchten zweidimensionalen Schichten von ternären Verbindungen abgeleitet. Es ist daher möglich, dass die im STM abgebildeten Zustände vermischt sind und verschiedene Atome oder Atomgruppen für ein bestimmtes Kontrastmaximum sorgen [160].

Bei den präparierten ultradünnen Filmen im Ba-Ti-O/Pt(111)- bzw. Sr-Ti-O/Pt(111)-System tragen jeweils drei Atomsorten zum Aufbau der Struktur bei. In der Literatur ist bisher wenig über die Eigenschaften von ultradünnen perowskitischen Systemen bekannt. Aus diesem Grund ist ein Vergleich mit intensiv untersuchten binären Systemen notwendig. Untersuchungen an TiO_2 -Oberflächen und verschiedenen TiO_x -Überstrukturen zeigen einzelne runde Objekte deutlich aufgeheilt [160–162]. Die STM-Abbildungen wurden bei positiven Tunnelspannungen aufgenommen, was einem Tunneln in die unbesetzten Zustände der Schichten entspricht. Aufgrund des dominanten Ti 3d-Charakters in der Bandstruktur von BaTiO_3 -Volumenmaterial wird der Kontrast sowohl bei TiO_2 -Oberflächen als auch bei TiO_x -Überstrukturen den Ti-Atomen zugeschrieben [163][164]. Diese Annahmen werden durch umfangreiche Untersuchungen an verwandten ultradünnen VO_x -Strukturen auf Pd(111) und Rh(111) bestätigt [165–170]. Trotzdem lassen simulierte STM-Bilder bei negativen Tunnelspannungen vermuten, dass unter diesen Bedingungen hauptsächlich O-Atome abgebildet werden [171]. Zudem weisen Sedona et al. bei der zick-zack-artigen TiO_x -Konfiguration darauf hin, dass der Kontrast im STM-Bild hauptsächlich durch das Tunneln in besetzte O-Zustände entsteht [160].

Seit der Entdeckung des Ba-Ti-O-OQCs sind die hell dargestellten kontrastreichen Atome in den STM-Bildern als Ti-Atome identifiziert worden [25, 26, 32]. Diese Annahme begründete sich darin, dass für betragsmäßig kleine Tunnelspannungen keine Kontrastunterschiede beim Tunneln mit positiven oder negativen Spannungen beobachtet wurden [25]. Somit tragen maßgeblich Zustände in direkter Nähe zum Fermi-niveau zur STM-Abbildung bei. Hagendorf konnte durch Messungen an verschiedenen Rekonstruktionen der reduzier-

ten BaTiO₃-Oberflächen zeigen, dass um E_F hauptsächlich Ti- und O-Zustände zur Abbildung beitragen, die im Valenzband teilweise hybridisiert sind und durch Defekte bedingt sein können. In der Literatur ist ein 1,0 eV unter E_F liegender Zustand für BaTiO₃-Volumenmaterial bekannt [100, 172–176]. Für BaTiO₃(100)-Phasen wurde beobachtet, dass oberflächennahe O 2p Leerstellen für die Bildung dieses Niveaus verantwortlich sind [172, 173]. Dadurch wechseln Elektronen in besetzte Ti³⁺-Zustände, die somit unter das Fermi-niveau gezogen werden. Man spricht deshalb von Ti³⁺-O-Leerstellenzuständen. Diese konnten durch UPS-Experimente nachgewiesen werden, jedoch erst nach Reduktion der Probe und der damit verbundenen Erzeugung von Sauerstofffehlstellen [172]. Aufgrund der publizierten Ergebnisse bei der Untersuchung ultradünner binärer TiO_x- und VO_x-Schichten wurde diese Annahme zusätzlich gestützt.

Auch bei Sr-Ti-O-Filmen zeigte sich ein nahezu gleicher STM-Bildkontrast bei verschiedenen Tunnelspannungen. Aufgrund der chemischen Verwandtheit der Systeme wurden auch dort die sichtbaren Atome als Ti beschrieben [31]. Aus diesem Grund ist der Vergleich mit ultradünnen TiO_x-Filmen bei ähnlichen Parametern naheliegend.

Eine gegensätzliche Interpretation der STM-Bilder eröffnete die Publikation von Wu et al. über ultradünne Ba_xTi₂O₃-Strukturen auf einem Au(111)-Substrat [177]. In den dort vorgestellten Experimenten wurde zunächst eine Ti₂O₃-Honigwabenstruktur gewachsen, wobei die Ti-Atome im STM in Analogie zu den vielfach untersuchten ultradünnen TiO_x-Filmen hell erscheinen. Die anschließend gezielte Adsorption von Ba-Atomen auf dieses Ti₂O₃-Netzwerk führt zu verschiedenen geordneten und ungeordneten Strukturen. Die Strukturbildung ist maßgeblich durch die Selbstorganisation der sich abstoßenden Ba-Dipole bestimmt. Die adsorbierten Ba-Atome geben einen Teil ihrer Elektronen in Richtung des Substrats ab, woraus eine negative Ladung an der Grenzschicht resultiert. Die positiven Ba-Ionen diffundieren in den Poren des Ti₂O₃-Netzwerks, sodass die Ba-Nächstnachbarabstände möglichst groß sind. Mit steigender Ba-Bedeckung wird der mittlere Abstand der Ba-Dipole bis hin zur Monolagenbedeckung geringer. In den gebildeten Strukturen erscheinen die Ba-Atome in einem hellen Kontrast, was durch zwei Faktoren verursacht wird. Einerseits ist das adsorbierte Ba-Atom in einer erhöhten Position relativ zum unterliegenden Ti₂O₃-Netzwerk, sodass bei Annäherung der Tunnelspitze an den Bariumoxidfilm der Großteil des wirksamen Tunnelstroms durch die Ba-Atome verursacht wird. Andererseits geben die Ba-Ionen ihre Elektronen in Richtung des Substrats ab. Dies führt zu einem positiv geladenen Ba_xTi₂O₃-Film, bei dem bei positiver Tunnelspannung Elektronen in die unbesetzten Ba-Zustände tunneln können.

In DFT-Rechnungen zu verschiedenen Honigwabenstrukturen konnten Goniakowski und Noguera zeigen, dass für freistehendes Ti₂O₃ der bekannte Ti 3d-Zustand unterhalb von E_F existiert. Beim Wachstum auf einem Au(111)-Substrat wird dieser Zustand vom d_{z²}-Charakter aufgrund des Elektronentransfers in Richtung Substrat komplett geleert [178, 179].

Zudem konnte Trautmann bei der Messung an verwandten SrRuO_3 -Oberflächen zeigen, dass die Oberfläche SrO-terminiert und der Kontrast im STM durch die Sr-Atome verursacht wird [151]. Eine weitere Publikation über Sr-I-O-Systeme kommt ebenfalls zu diesem Schluss [180].

Für das Ba-Ti-O/Pt(111)-System lieferten Cockayne et al. ein Strukturmodell, das analog zu Wu et al. ein Ti-O-Netzwerk als Grenzschicht zum Pt(111)-Substrat annimmt. Dieses Subgitter ist durch eine regelmäßige Anordnung unterschiedlich großer Ti-O-Poren charakterisiert, wobei im Gegensatz zur Ti_2O_3 -Honigwabenstruktur keine Ti_6O_6 -Poren ausgebildet werden. Die Ti-O-Strukturen sind mit Ba-Atomen dekoriert, die die größeren Poren stabilisieren. Diese Ba-Atome sind es, die das quasikristalline Muster bestehend aus Quadraten, gleichseitigen Dreiecken und 30° -Rauten entsprechend der NGK bilden [28]. Die Struktur lässt sich vereinfacht durch eine einheitliche Dekoration der Kachelungselemente beschreiben. In Abb. 4.6 a) ist die atomare Dekoration der drei Grundkacheln mit Ba-, Ti- und O-Atomen gezeigt, die jeweils in blau, grün und rot eingefärbt sind. Die Ba-Atome besetzen die Eckpunkte der Kacheln. In den Zwischenräumen befindet sich das Ti-O-Netzwerk, wobei alle Ti-Atome dreifach mit Sauerstoff koordiniert sind. Die meisten O-Atome sind zweifach mit Ti koordiniert. Eine Ausnahme bilden die beiden in der Raute befindlichen O-Atome, die nur einfache Koordination besitzen und die Coulomb-Abstoßung der eng beieinander liegenden Ba-Ionen dämpfen [28]. Innerhalb des Ti-O-Netzwerks kommt es zu einer vertikalen Verschiebung der Subgitter gegeneinander, die etwa 1 Å beträgt. Die Ursache dafür ist ein Elektronentransfer der Ba-Atome in Richtung des Pt-Substrats. Die von den Ba-Ionen an der Grenzschicht induzierte negative Oberflächenladung bewirkt die Attraktion der Ti-Ionen und die Repulsion der O-Ionen vom Pt [28].

Die Oberflächenstruktur des gesamten Ba-Ti-O-Systems ist in Abb. 4.6 b) dargestellt. Dafür wurde das Modell eines Approximanten mit einer Einheitszelle von 25,6 Å gewählt, das lokal die Struktur des OQC besitzt. Zusätzlich zu den durch die Ba-Atome gebildeten Grundelementen erkennt man die charakteristischen Dodekagons. In den Zwischenräumen der Ba-Atome ordnet sich das Ti-O-Netzwerk in einer Art und Weise an, dass drei unterschiedliche Arten von Poren gebildet werden. Die kleinste ist die Ti_4O_4 -Pore, die sich in jedem der Quadrate befindet. Dabei sind die Ti-Atome stets entlang der Kanten und die O-Atome entlang der Diagonalen des Quadrates orientiert. Die zweite Art sind Ti_7O_7 -Poren, die sich um die aus dem (4:2:0)-Approximanten bekannten ($3^2.4.3.4$)-Vertices und den Mittelpunkt des Dodekagons bilden. Die größten Poren werden um die kurze Diagonale der Raute gebildet. Sie bilden eine $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}$ -Pore mit den beiden einfach koordinierten ungesättigten O-Bindungen innerhalb der Raute. Im Gegensatz zum idealisierten Aufbau der einzelnen Kacheln in Abb. 4.6 a) erkennt man in der Gesamtstruktur, dass jeweils Variationen in der Anordnung der Sauerstoffe um das Ti bestehen. Diese Rotation wird durch die Ausbildung günstiger O-Ti-O-Bindungswinkel verursacht [28].

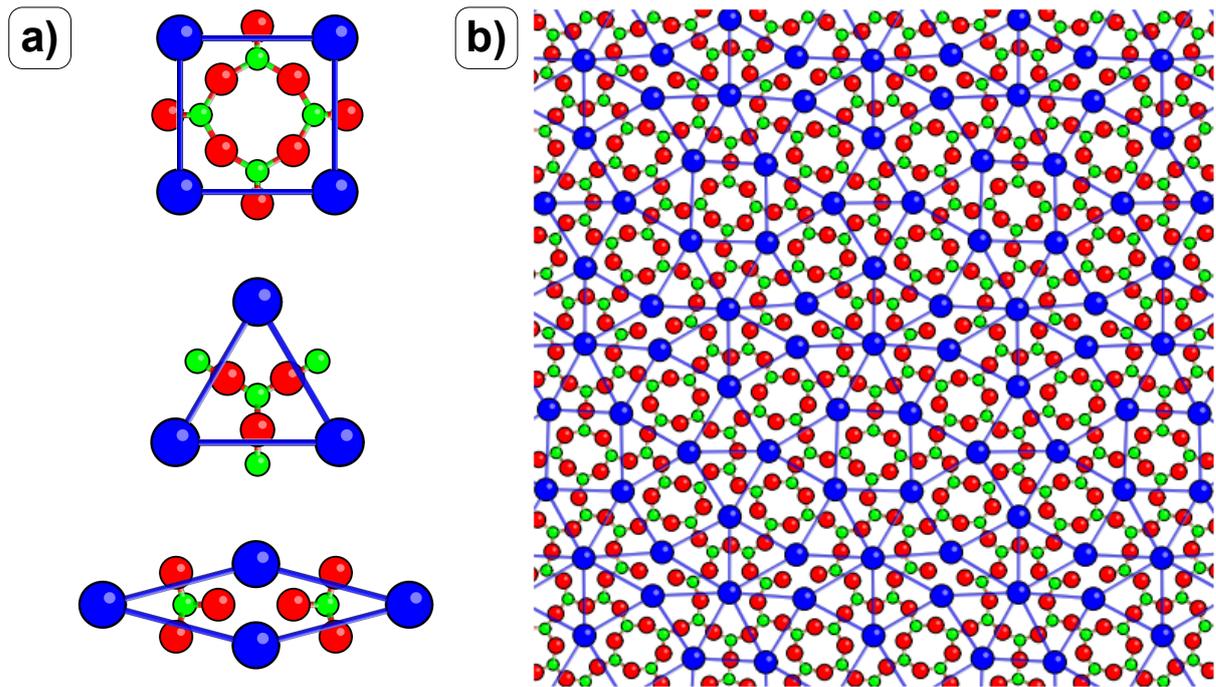


Abbildung 4.6: a) Strukturmodell der Grundelemente der NGK im Ba-Ti-O-OQC mit Ba-, Ti-, und O-Atomen in blau, grün und rot. b) Strukturmodell im Approximanten mit einer Einheitszelle von 25,6 Å. Zwischen den Ba-Atomen bildet sich ein Ti-O-Netzwerk aus kleinen und großen Poren. [28].

Es ist wahrscheinlich, dass die dreifach koordinierten Ti-Atome und die gebildeten Ti_xO_x -Poren innerhalb des Ti-O-Netzwerks einen großen Einfluss auf die Stabilität des zweidimensionalen Ba-Ti-O-Films haben. Vergleichbare Strukturen findet man auch in anderen zweidimensionalen Schichten wie Graphen oder SiO_2 [181–183]. Die einzelnen Poren des Ti-O-Netzwerks in Abb. 4.6 b) formen ein stabiles Untergitter, das seinerseits eine Kachelung auf einer größeren Skala darstellt. In Analogie zu Wu et al. ist die Repulsion der Ba-Dipole entscheidend für die Bildung der OQC-Schicht. Allerdings ist der Prozess deutlich komplizierter, denn im Gegensatz zu Wu et al. befinden sich die Ba-, Ti- und O-Atome gleichzeitig auf der Oberfläche. Es wird ein Dreieck-Quadrat-Rauten-Muster nach Vorbild der NGK gebildet, sodass der Abstand benachbarter Ba-Atome nahezu überall gleich ist. Eine Ausnahme bilden dabei die beiden Ba-Atome an der kurzen Diagonale der Raute. Die Coulomb-Abstoßung der eng benachbarten Ionen wird durch die beiden ungesättigten O-Bindungen teilweise kompensiert. Für die folgenden Untersuchungen der lokalen elektronischen Eigenschaften des Ba-Ti-O-OQCs wird das Strukturmodell nach Cockayne zugrunde gelegt.

4.3 Elektronische Eigenschaften des oxidischen Quasikristalls im Ba-Ti-O-System

Die elektronische Struktur einzelner Ba-Atome wurde mit Hilfe von STS-Messungen bei LHe-Temperaturen gemessen. Die $z(U)$ -Spektroskopie wurde für die Zustände bei betragsmäßig höheren Tunnelspannungen und die $I(U)$ -Spektroskopie zur Bestimmung der elektrischen Charakteristika nahe dem Fermi-niveau genutzt. In der Literatur existieren bisher wenige Publikationen, die die elektronischen Eigenschaften von ultradünnen, perowskitischen Oxiden erläutern. Innerhalb dieses Themengebietes sind die Merkmale von periodischen und aperiodischen Strukturen, insbesondere dem hier diskutierten OQC, noch weitestgehend unerforscht. Eine Ausnahme bildet die Dissertation von M. Trautmann, der einige elektronische Charakteristika von ultradünnen Bariumtitanatfilmen mithilfe von STS-Messungen darstellt. Neben dreidimensionalen $\text{BaTiO}_3(111)$ -Inseln werden auch zweidimensionale Schichten und die σ -Phase vorgestellt [151]. Theoretische Berechnungen der lokalen Zustandsdichte wurden auch von T. Dorini am Modell der σ -Phase durchgeführt [184]. Außerdem wird in einer Publikation von Chiang et al. die Valenzbandstruktur des Ba-Ti-O-OQCs untersucht [35]. Um eine gewisse Vergleichbarkeit mit bekannten Systemen und Einordnung der Messergebnisse zu ermöglichen, wird zusätzlich auf Ergebnisse an einkristallinen Proben eingegangen.

4.3.1 Elektronische Eigenschaften der Ba-Atome

Die auf den Ba-Atomen ermittelten Spektren sind in Abb. 4.7 dargestellt. Die gemessenen Rohdaten sind als graue Messpunkte und die geglätteten Graphen in schwarz eingezeichnet. Die energetischen Positionen der elektronischen Zustände wurden durch die Nullstellen der ersten Ableitung bestimmt und sind durch farbliche Balken im unteren Bereich des Diagramms gekennzeichnet. Für alle Messungen wurde eine Modulationsspannung von 50 mV bei einer Modulationsfrequenz von 1281,53 Hz genutzt, sodass sich die Messunsicherheit gemäß Gl. (3.6) zu etwa 90 meV ergibt. Die in Abb. 4.7 a) bis d) gezeigten Spektren wurden auf verschiedenen Ba-Vertices gemessen.

In Abb. 4.7 a) ist das Spektrum der besetzten Zustände im Bereich von $-3,5$ eV bis $-0,4$ eV dargestellt. Insgesamt können vier lokale Maxima bei den Energien $-3,09$ eV, $-2,11$ eV, $-1,67$ eV und $-1,01$ eV ermittelt werden. Die bei etwa $-1,1$ eV auftretende Doppelpeakstruktur sollte wie in Abb. 4.7 c) und d) nur als einzelner Peak erscheinen. Das am stärksten ausgeprägte Maximum des Spektrums wird bei $-3,09$ eV mit einer lokalen Leitfähigkeit von etwa 1200 pS beobachtet. Zusätzlich existieren zwei Schultern bei $-3,3$ eV und $-2,8$ eV. Die unbesetzten Zustände des OQCs sind in Abb. 4.7 b) im Spannungsbereich von $0,4$ eV bis $5,0$ eV gezeigt. Der Graph besitzt ein lokales Minimum im Bereich um $0,8$ eV. Zudem können vier Maxima bei $1,95$ eV, $2,81$ eV, $3,45$ eV und $4,75$ eV

identifiziert werden. Der Wert der lokalen Leitfähigkeit der Zustände steigt mit wachsender Energie bis zum Maximum bei 4,75 eV, das einen Wert von etwa 2300 pS aufweist. In Abb. 4.7 c) sind die mit $I(U)$ -Spektroskopie aufgenommenen Spektren dargestellt. Der Verlauf des Spektrums kann mit einem parabelförmigen Profil verglichen werden, in dem drei schwache Peaks bei etwa $-1,1$ eV, $-0,2$ eV und $0,6$ eV beobachtet werden. Die individuellen Maxima heben sich jedoch kaum vom Untergrund ab. In der Messung lässt sich deutlich die endliche, lokale Leitfähigkeit bei $E = E_F = 0$ eV erkennen, was auf den metallischen Charakter der Schicht schließen lässt. Zur besseren Bestimmung der intensitätsschwachen Zustände ist in Abb. 4.7 d) das auf die totale Leitfähigkeit I/U normierte $dI/dU / I/U$ -Spektrum dargestellt. Diese relative Leitfähigkeit weist ebenfalls einen von null verschiedenen Wert am Fermi-niveau auf und bestätigt den metallischen Charakter der Struktur. Das Spektrum in Abb. 4.7 d) zeigt auf der besetzten Seite einen intensiven Zustand bei $-1,09$ eV, der in Abb. 4.7 a) als Doppelpeak auftritt. Zudem gibt es zwei weitere besetzte Zustände bei $-0,62$ eV und $-0,22$ eV und einen unbesetzten bei $0,53$ eV. Die Interpretation der gemessenen Zustände erfolgt mit Hilfe von DFT-Rechnungen der

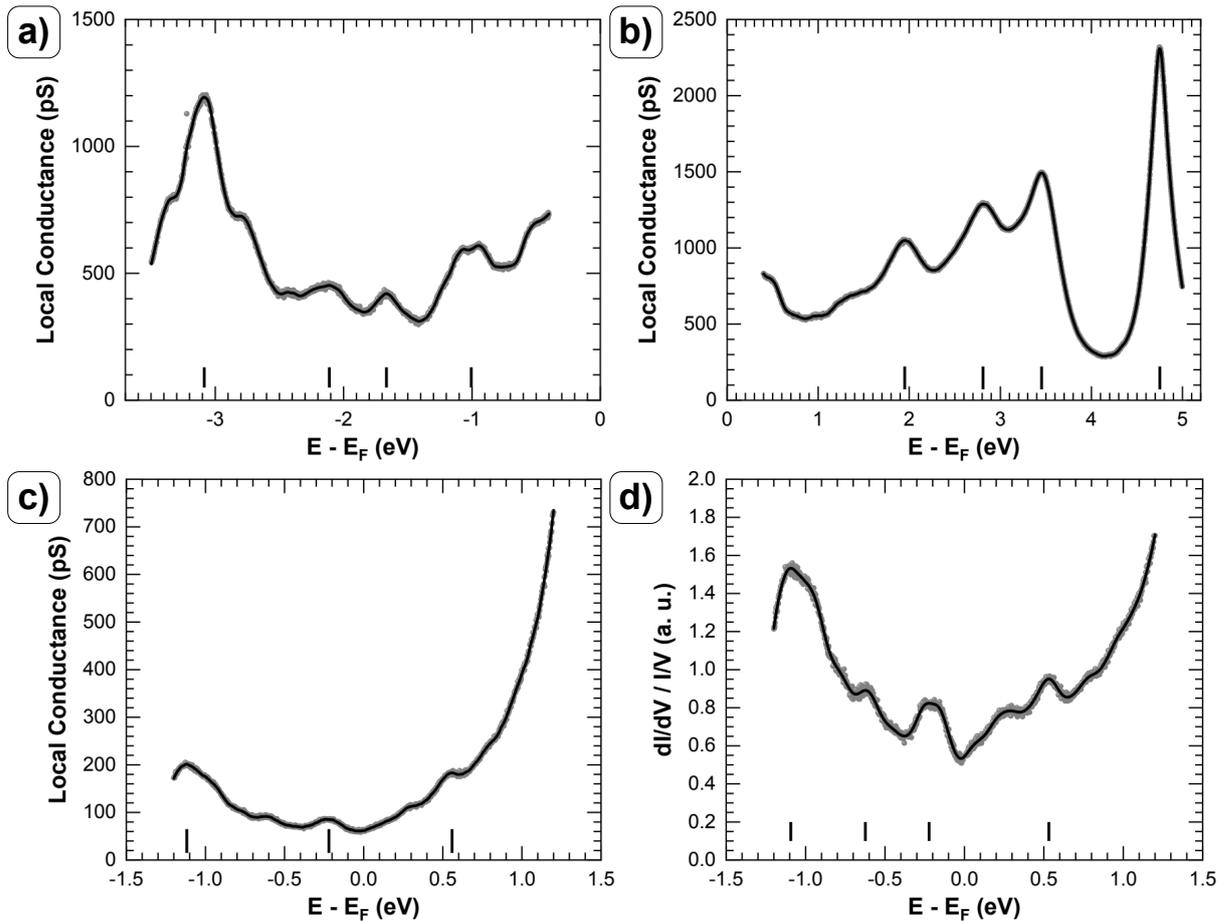


Abbildung 4.7: Elektronische Struktur der Ba-Atome des Ba-Ti-O-OQCs. Lokale Leitfähigkeit der a) besetzten und b) unbesetzten Zustände. c) Lokale Leitfähigkeit im Bereich um E_F . d) Auf die totale Leitfähigkeit normiertes $dI/dU / I/U$ -Spektrum.

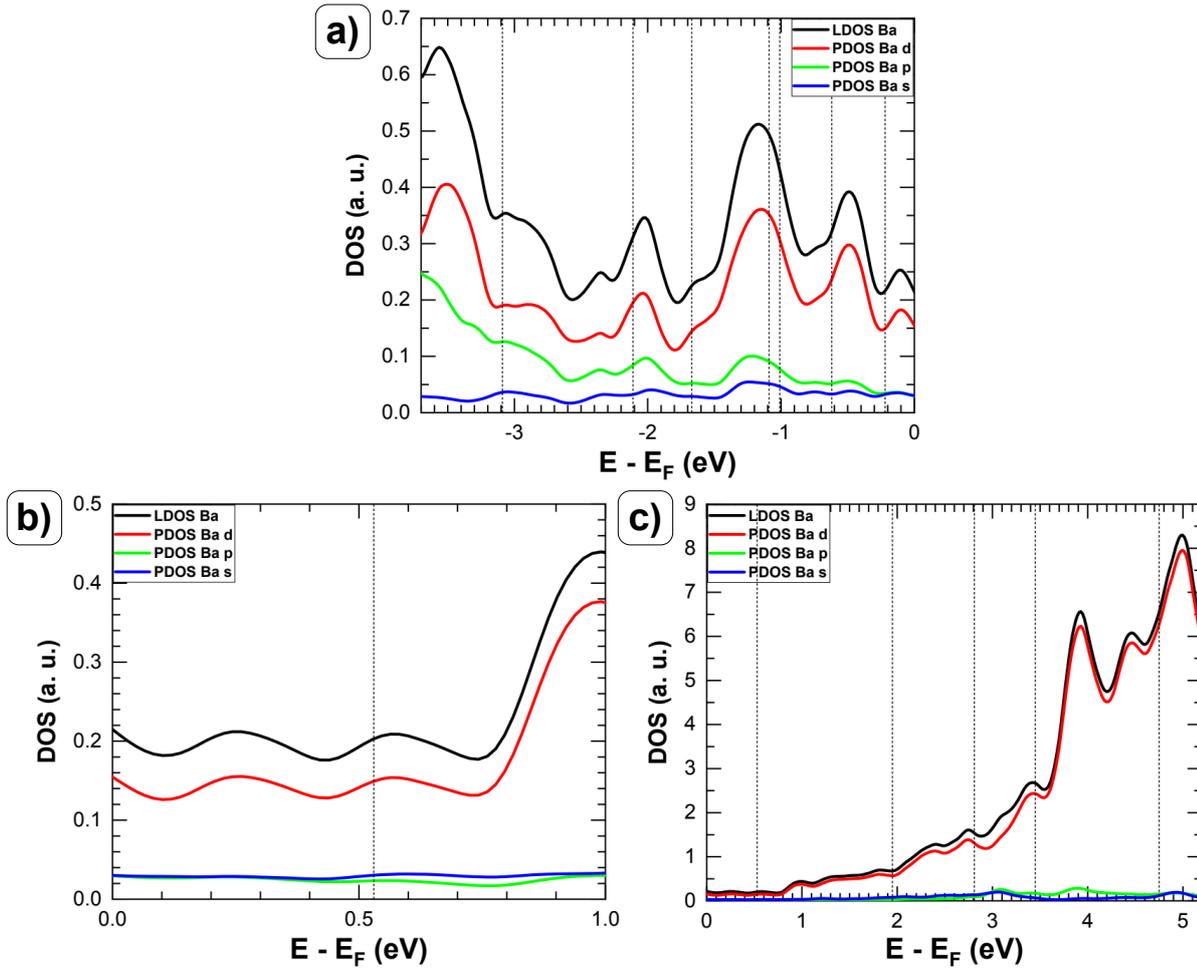


Abbildung 4.8: a) Berechnete LDOS der Ba-Atome in der Ba- σ -Phase unterhalb von E_F . b) und c) Berechnete LDOS der unbesetzten Zustände im Bereich um E_F (b)) und weit oberhalb von E_F (c)). In allen Abbildungen sind die PDOS der s-, p- und d-Zustände der Ba-Atome ebenfalls abgebildet. Die mit STS gemessenen Zustände der Ba-Vertices sind als gestrichelte Linien eingezeichnet. Zur Verfügung gestellt von [184].

lokalen Zustandsdichte (engl.: *local density of states*, **LDOS**), die von T. Dorini an der Universität Lorraine in der Gruppe von Prof. E. Gaudry durchgeführt wurden [184]. Als Grundlage wurde die Einheitszelle der Ba- σ -Phase im Cockayne-Modell genutzt. Die theoretischen Zustandsdichten für die Ba-Atome sind in Abb. 4.8 dargestellt. Abbildung 4.8 a) zeigt die LDOS der Ba-Atome in schwarz. Zusätzlich sind die auf die s-, p- und d-Orbitale projizierten Zustandsdichten (engl.: *projected density of states*, **PDOS**) entsprechend in blau, grün und rot abgebildet. Die mit STS gemessenen Zustände der Ba-Vertices sind als gestrichelte Linien eingezeichnet.

Die Berechnungen zeigen, dass die beiden besetzten Zustände des OQCs bei $-2,11$ eV und bei etwa $-1,1$ eV gut mit lokalen Maxima der LDOS der σ -Phase übereinstimmen, die etwa bei -2 eV und $-1,2$ eV liegen. Zudem bestätigt die Rechnung die größere Intensität des Zustands bei $-1,1$ eV gegenüber dem bei $-2,11$ eV. Des Weiteren können die beiden Zustände bei $-0,62$ eV und $-0,22$ eV Maxima in der Ba-LDOS zugeordnet werden, die im

Modell jeweils etwa 100 meV zu höheren Energien verschoben sind und bei etwa $-0,5$ eV und $-0,1$ eV beobachtet werden. Schwierigkeiten gibt es bei der Beurteilung des Zustands bei $-1,67$ eV, da sich in direkter Umgebung kein ausgezeichnetes Maximum der Ba-LDOS befindet. Allerdings erkennt man eine kleine Schulter in der PDOS der d-Zustände bei etwa $-1,7$ eV, die sich leicht vom Untergrund abhebt und die Zuordnung zu den Ba-Zuständen legitimiert. Eine ähnliche Situation findet sich auch bei der experimentell beobachteten Schulter bei $-2,8$ eV. In der Nähe dieses Maximums existiert kein ausgeprägtes lokales Maximum, dennoch zeigt die PDOS der d-Zustände ein verbreitertes Plateau, das diesen Zustand erklären könnte.

Die Ba-LDOS und die PDOS der s-, p- und d-Orbitale der unbesetzten Zustände sind in Abb. 4.8 b) in der Nähe von E_F und in Abb. 4.8 c) weit oberhalb des Fermi-niveaus im gleichen Farbschema dargestellt. Die mit STS ermittelten Zustände sind wie in Abb. 4.8 a) gekennzeichnet. In Analogie zu den besetzten Zuständen wird die Ba-LDOS maßgeblich von der PDOS der Ba d-Zustände beeinflusst. Die gemessenen unbesetzten Zustände bei $0,53$ eV, $2,81$ eV und $3,45$ eV lassen sich eindeutig den lokalen Maxima der PDOS der Ba d-Zustände bei etwa $0,6$ eV, $2,8$ eV und $3,4$ eV zuordnen. Obwohl der Zustand bei $3,45$ eV als erste FER definiert wurde, existiert auch ein Peak der Ba-LDOS bei dieser Energie. Allerdings wird das bei etwa $3,8$ eV befindliche dominante Maximum in der Ba-LDOS im Experiment nicht beobachtet.

Anhand von Abb. 4.8 erkennt man, dass die lokale Zustandsdichte im abgebildeten besetzten Energiebereich und in der Nähe von E_F einen vergleichsweise geringen Absolutwert besitzt, der erst für Energien oberhalb von etwa 3 eV stark zunimmt. Dennoch beobachtet man in der LDOS hauptsächlich den Einfluss von Ba-Zuständen mit d-Charakter. Ein Vergleich mit den Volumendaten von BaTiO_3 legt nahe, dass es sich um die Ba 4d-Zustände handelt. Somit können sämtliche im Experiment gemessenen Zustände den 4d-Orbitalen zugeordnet werden. Die Zustandsdichten der s- und p-Orbitale sind im Vergleich zu den d-Orbitalen verringert.

Trotz der guten Übereinstimmung der experimentell bestimmten Zustände mit der theoretischen Ba-LDOS bzw. -PDOS gibt es einige gemessene Zustände, die nicht durch die Ba-Zustandsdichte erklärt werden können. Bei den besetzten Zuständen kann der intensivste Zustand bei $-3,09$ eV als erste Feldemissionsresonanz der Spitze charakterisiert werden, da er bei veränderten (hier nicht gezeigten) Messbedingungen eine unterschiedliche energetische Position besitzt. Trotzdem könnte die beobachtete Schulter bei $-3,3$ eV auf die Wechselwirkung mit einem Zustand hindeuten, der in der PDOS der Ba d-Zustände bei etwa $-3,5$ eV auftaucht. In Abb. 4.9 sind die einzelnen LDOS der Ti- und O-Atome sowie des Pt(111)-Substrats dargestellt. Abbildung 4.9 a) und b) zeigen den Energiebereich der besetzten Zustände. In Abb. 4.9 b) erkennt man, dass die LDOS des Pt-Substrats einen viel höheren Wert als die der anderen Elemente besitzt. Trotzdem befindet sich das Substrat mehrere Angström unterhalb der Ba-Vertices und ein Einfluss der Pt-Zustände kann

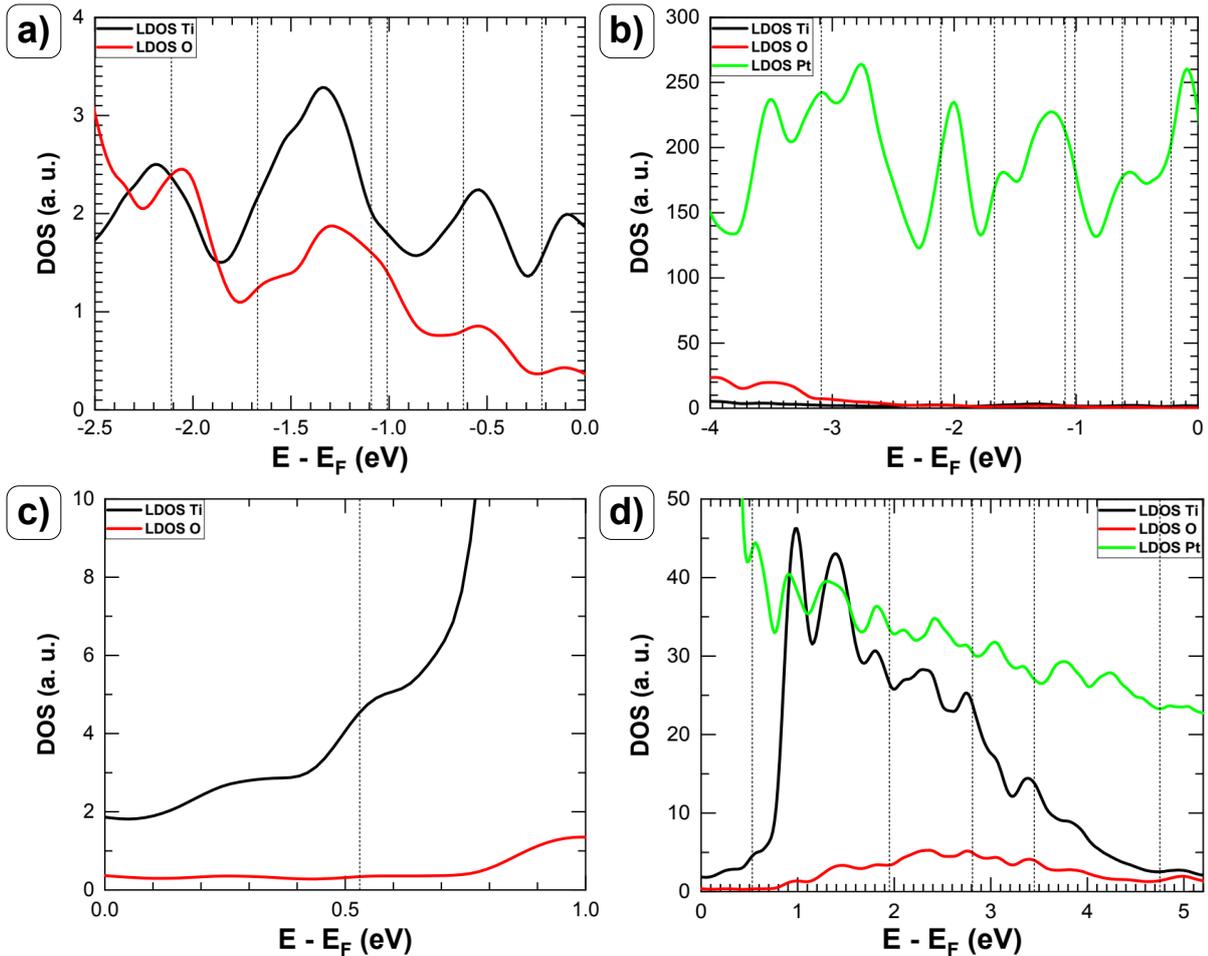


Abbildung 4.9: Berechnete LDOS der Ti- und O-Atome und des Pt-Substrats in der Ba- σ -Phase. a) und b) Besetzte Zustände mit Fokus auf die Ti- und O-LDOS (a)) und die Pt-LDOS (b)). c) und d) Unbesetzte Zustände mit Fokus auf die Ti- und O-LDOS (c)) und die Ti- und Pt-LDOS (d)). Zur Verfügung gestellt von [184].

aufgrund des Abstands ausgeschlossen werden. Abbildung 4.9 a) zeigt die LDOS der Ti- und O-Atome im Detail. Es wird deutlich, dass die im Experiment beobachteten Zustände bei $-2,11$ eV, $-0,62$ eV und $-0,22$ eV auch lokalen Maxima der theoretischen Ti-LDOS zugeordnet werden könnten, da sie eine ähnlich große Verschiebung wie die Maxima der Ba-LDOS aufweisen. Bei $-2,11$ eV wäre sogar eine Zuordnung zu O-Zuständen möglich. Aufgrund der stationären Messbedingungen auf den Ba-Vertices ist jedoch die Zuordnung zu den Ba-Zuständen gerechtfertigt.

In Abb. 4.9 c) und d) sind die LDOS der unbesetzten Zustände dargestellt. Oberhalb des Fermi-niveaus zeigt sich, dass neben dem Pt-Substrat auch die Ti-LDOS ab einer Energie von etwa $0,7$ eV einen dominanten Beitrag liefert, während die O-LDOS gering ist. Bei $1,95$ eV besitzt die Ba-LDOS kein ausgezeichnetes Maximum, sodass dieser Zustand vermutlich den Ti-Zuständen zuzuordnen ist, da die Ti-LDOS ein lokales Maximum bei $1,8$ eV besitzt. Die beiden intensiven Maxima bei $3,45$ eV und $4,75$ eV können als erste und zweite FER definiert werden, wobei die zweite FER eine größere lokale Leitfähigkeit

	STS	Ba-Zustand vorhanden in	
		DFT-Rechnung [184]	Messung σ -Phase [151]
Besetzte Zustände (eV)	-3,09 *		
	-2,11	✓	✓
	-1,67	✓	
	-1,01	✓	✓
Zustände um E_F (eV)	-1,09	✓	
	-0,62	✓	
	-0,22	✓	(✓)
	0,53	✓	
Unbesetzte Zustände (eV)	1,95		(✓)
	2,81	✓	(✓)
	3,45 *	✓	
	4,75 *		

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der in Abb. 4.7 a), b) und d) identifizierten elektronischen Zustände der Ba-Atome. Die mit einem * gekennzeichneten Energien sind FERs. Das ✓-Symbol kennzeichnet, ob der Ba-Zustand in DFT-Rechnungen und STS-Messungen an der σ -Phase auftritt.

besitzt. Diese Beobachtung ist entgegen den Erwartungen, dass die FERs mit steigendem Index zunehmend an Intensität verlieren. Allerdings zeigen die Berechnungen einen Ba-d-Zustand bei etwa 3,4 eV. Die Wechselwirkung der FER mit diesem unbesetzten Zustand kann eine Erklärung für die verringerte Intensität sein. Eine detaillierte Beschreibung und Zuordnung der FERs im Ba-Ti-O-System in einem weiten Spannungsbereich erfolgt in Kapitel 4.3.4.

In Tab. 4.1 sind die mit STS ermittelten Zustände aus den Spektren in Abb. 4.7 zusammengefasst. Zusätzlich ist mit einem ✓-Symbol dargestellt, ob die einzelnen Energien anhand der DFT-Rechnungen der σ -Phase den Ba-Zuständen zugeordnet werden können und ob der Zustand in der Messung der σ -Phase bei Trautmann beobachtet wurde [151]. Das (✓)-Symbol bedeutet dabei, dass ein Zustand nicht direkt identifiziert, aber vermutet wurde. Zusammenfassend können sämtliche mit STS gemessenen Zustände im besetzten Bereich mit Ausnahme der FER und drei der fünf Zustände im unbesetzten Bereich durch die DFT-Rechnung bestätigt und den Ba-Zuständen zugeordnet werden. Darüber hinaus wurden einige der Zustände bereits bei Trautmann beobachtet [151].

Trotz der geringen LDOS der Ba-Atome verglichen mit den Ti- und O-Atomen werden bei verschiedenen positiven und negativen Tunnelspannungen die Ba-Atome im STM abgebildet. Diese Beobachtung kann nur durch die erhöhte Position der Ba-Atome relativ zu den Ti-Atomen im Cockayne-Modell erklärt werden. Somit wird der maßgebliche Beitrag des Tunnelstroms von den Ba-Vertices erbracht. Dies ist in Übereinstimmung mit kombinierten Messungen im Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop (engl.: *atomic force microscope*, **AFM**), bei denen in beiden Verfahren die Ba-Atome abgebildet wurden [34]. Gleichzeitig lässt sich kein experimenteller Nachweis erbringen, dass die O-Atome im Mo-

dell in einer Ebene mit den Ba-Atomen liegen, da ansonsten eine Abbildung der O-Atome aufgrund der höheren LDOS möglich sein sollte.

Im Gegensatz zur σ -Phase weisen Berechnungen der LDOS in einkristallinen BaTiO₃-Strukturen darauf hin, dass die Oberkante des Valenzbandes durch O 2p-Zustände dominiert wird [111]. Im Volumenmaterial wird der Zustand bei $-2,1$ eV einem defektinduzierten O-Zustand zugeordnet. Er wurde von Hagendorf durch UPS an verschiedenen Rekonstruktionen der BaTiO₃(001)- und BaTiO₃(111)-Oberflächen bei $-2,3$ eV bestimmt [185]. Trautmann beobachtet ebenfalls einen solchen Zustand bei $-2,21$ eV für eine ungeordnete Wiederbenetzungsschicht und bei $-2,41$ eV für BaTiO₃(111)-Inseln [151]. Ein Zustand bei $-1,7$ eV wird für unter UHV-Bedingungen geheizte Keramiken vorausgesagt. Es ist ein Defektzustand, der durch das Vorhandensein von Ti³⁺-O-Leerstellen gebildet wird [174] und kann für die (3×1)-Rekonstruktion der BaTiO₃(001)-Oberfläche beobachtet werden [175]. Der $1,0$ eV unter E_F liegende defektinduzierte Zustand ist in der Literatur für BaTiO₃-Volumenmaterial vielfältig untersucht worden [100, 172–176]. Trautmann beobachtet diesen Zustand ebenfalls für hexagonale BaTiO₃(111)-Inseln. Die Ti³⁺-O-Leerstellenzustände konnten durch UPS-Experimente nachgewiesen werden, jedoch erst nach Reduktion der Probe und der damit verbundenen Erzeugung von Sauerstofffehlstellen [172]. Laut [175] sind im Volumenmaterial überschüssige Ti-Adatome in Oberflächennähe für die Verschiebung elektronischer Zustände verantwortlich. Ein UHV-Tempeln bei höheren Temperaturen führt zur Verarmung der Schicht an Sauerstoff und demnach zu einem leichten Überschuss an Ti-Atomen, was letztendlich zu einer weiteren Verringerung des Oxidationsgrads der Ti-Ionen führt.

Im Bereich um E_F zeigt sich ein weiterer grundsätzlicher Unterschied zwischen Ba-Ti-O-OQC und BaTiO₃-Volumenmaterial. Stöchiometrisches Bariumtitanat besitzt im Volumen eine Bandlücke von $3,2$ eV [186–189]. Außerdem weisen Experimente an BaTiO₃-Oberflächen auf die Existenz einer Oberflächen-Bandlücke von etwa $1,0$ eV hin [174, 176]. Im Gegensatz dazu besitzt die zweidimensionale Schicht keine Bandlücke und einen metallischen Charakter.

Die unbesetzten Zustände an der Unterkante des Leitungsbandes werden im Volumenmaterial von den Ti 3d-Zuständen gebildet. Allerdings gibt es wenige Publikationen, die sich mit diesen elektronischen Zuständen beschäftigen. Bei Untersuchungen an unter UHV-Bedingungen getemperten einkristallinen BaTiO₃(001)-Oberflächen zeigt sich, dass für die (2×2)-Rekonstruktion ein ausgeprägter Zustand bei 2 eV über E_F auftaucht [175]. Für den Zustand bei $2,8$ eV zeigen Berechnungen der projizierten Zustandsdichte der BaTiO₃(001)-($\sqrt{5} \times \sqrt{5}$)R26,6°-Rekonstruktion, dass Ti-Adatome dort den Hauptanteil beitragen [176].

Bei der Interpretation der Messergebnisse und Zuordnung der Zustände zeigt sich der Vorteil der extrem lokalen STS-Messungen in Form der exakten Positionierung und stationären Messung über individuellen Ba-Atomen. Der Vergleich mit aktuellen DFT-Berechnungen

der σ -Phase ermöglicht die Zuordnung von allen besetzten Zuständen in Abb. 4.7 a) zu den Ba d-Zuständen. Diese Beobachtung bestätigt Modellrechnungen, bei denen in zwei-dimensionalen Ba-Ti-O-Schichten auf metallischen Substraten das Ti d-Band unterhalb von E_F geleert wird [190]. Derselbe Effekt tritt ebenfalls in Sr-abgeleiteten Strukturen als auch in verschiedenen Honigwabenstrukturen auf [178, 179, 190].

4.3.2 Elektronische Eigenschaften innerhalb der Kacheln

Die im vorherigen Kapitel diskutierten STS-Experimente auf den Ba-Atomen haben gezeigt, dass hauptsächlich Ba d-Zustände für die elektronischen Eigenschaften der Ba-Vertices der NGK verantwortlich sind. Im Inneren der Dreiecke, Quadrate und Rauten befinden sich entsprechend dem Strukturmodell von Cockayne die verschieden großen Poren des Ti-O-Netzwerks. Die Messung der elektronischen Struktur innerhalb der Kacheln könnte somit den Zugang zu den elektronischen Eigenschaften des Ti-O-Netzwerks erlauben. Für alle Messungen in den verschiedenen Kacheln wurde eine Modulationsspannung von 50 mV bei einer Modulationsfrequenz von 1281,53 Hz genutzt, sodass sich die Messunsicherheit gemäß Gl. (3.6) zu etwa 90 meV ergibt. Zudem wurden die Experimente bei LHe-Temperaturen durchgeführt.

Abbildung 4.10 zeigt die Ergebnisse der lokalen STS-Messungen in der Mitte von Dreiecken. In Abb. 4.10 a) ist das Topografiebild der atomar aufgelösten Oberfläche des Ba-Ti-O-OQCs dargestellt. Die Messposition innerhalb eines ausgewählten Dreiecks ist als schwarzer Kreis im Bild gekennzeichnet. Zusätzlich wurde das Strukturmodell des Dreiecks im Cockayne-Modell im unteren Bildbereich skizziert. Im Idealfall befindet sich die Messposition (schwarzer Kreis) genau in der Mitte des Dreiecks und somit über einem dreifach O-koordinierten Ti-Atom der Ti_2O_3 -Struktur.

Die ermittelten lokalen Spektren sind in Abb. 4.10 b) bis d) dargestellt. Im Gegensatz zur Messung über den Ba-Atomen wurden die drei Teilspektren an derselben Probenposition aufgenommen. In den Teilabbildungen entspricht das rot dargestellte Spektrum jeweils der Messung innerhalb des Dreiecks. Das schwarz markierte Spektrum stellt die Messung auf einem Ba-Atom dar (vgl. Abb. 4.7) und dient dem Auge als direkter Vergleich. Die grauen bzw. blass rot dargestellten Bereiche um die Spektren entsprechen den Rohdatenpunkten. Die ermittelten elektronischen Zustände für die einzelnen Teilabbildungen sind in Tab. 4.2 zusammengefasst und den Zuständen der Ba-Atome gegenübergestellt.

Die besetzten Zustände sind in Abb. 4.10 b) gezeigt. Es fällt auf, dass das Spektrum auf dem Ba-Atom und innerhalb des Dreiecks sich stark ähneln und der qualitative Verlauf der lokalen Leitfähigkeit für beide Positionen prinzipiell identisch ist. Insgesamt können fünf Maxima bei den Energien $-3,07$ eV, $-2,42$ eV, $-2,07$ eV, $-1,57$ eV und $-0,92$ eV bestimmt werden. Der intensivste Zustand bei $-3,07$ eV besitzt einen Leitfähigkeitswert von etwa 1300 pS. Die niederenergetischen Zustände um die Fermienergie sind in Abb. 4.10 c)

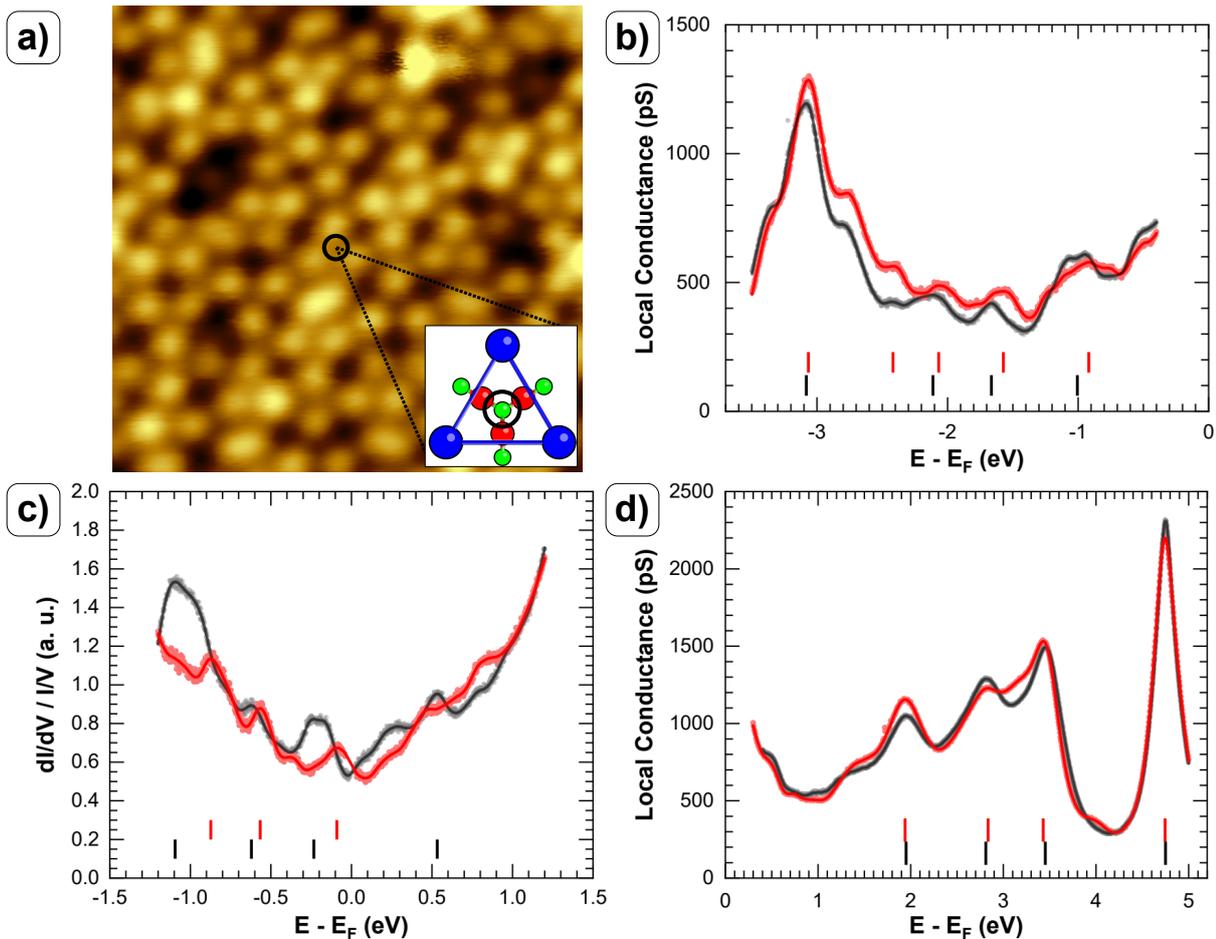


Abbildung 4.10: a) Messposition im Dreieck beim Ba-Ti-O-OQC mit Strukturmodell nach Cockayne. $6 \times 6 \text{ nm}^2$, $U = 1,0 \text{ V}$, $I = 350 \text{ pA}$, $\Delta z = 100 \text{ pm}$. b) bis d) Vergleich der mit STS bestimmten elektronischen Struktur über einem Ba-Atom (schwarz) und in der Mitte eines Dreiecks (rot). b) besetzte Zustände, c) Zustände um E_F , d) unbesetzte Zustände.

als $dI/dU / I/U$ -Spektrum dargestellt, um die intensitätsschwachen Zustände besser ermitteln zu können. Ein wichtiges Detail ist, dass die relative Leitfähigkeit bei $E = E_F$ für die Position im Dreieck nicht auf Null abfällt, sondern wie beim Ba-Atom auf etwa 50% der totalen Leitfähigkeit reduziert wird. Somit kann auch an dieser Position der metallische Charakter der Schicht beobachtet werden. Das rote Spektrum zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das schwarze, ist allerdings zu höheren Energien verschoben. Man erkennt drei Maxima bei $-0,87 \text{ eV}$, $-0,57 \text{ eV}$ und $-0,09 \text{ eV}$. In Abb. 4.10 d) sind die unbesetzten Probenzustände dargestellt. Die energetische Position sowie der Wert der lokalen Leitfähigkeit der ersten und zweiten FER bei $3,43 \text{ eV}$ und $4,75 \text{ eV}$ sind für beide Spektren identisch. Das bedeutet, dass sich die Geometrie der Spitze zwischen den beiden Einzelmessungen nicht verändert hat. Außerdem findet man im Dreieck zwei unbesetzte Zustände bei $1,94 \text{ eV}$ und $2,83 \text{ eV}$. Auffällig ist, dass die Leitfähigkeit im Bereich zwischen $2,8 \text{ eV}$ und $3,5 \text{ eV}$ im roten Spektrum nicht so stark abfällt wie im Fall des Ba-Atoms.

Obwohl sich die Spitze innerhalb eines Dreiecks und nach dem Cockayne-Modell somit

über einem Ti-Atom befindet, ist der Überlapp mit den elektronischen Zuständen der Ba-Atome noch spürbar. Im besetzten Energiebereich können die Zustände im Dreieck bei $-2,42\text{ eV}$, $-1,57\text{ eV}$ und bei etwa $-0,9\text{ eV}$ durch lokale Maxima der PDOS der Ba d-Zustände beschrieben werden. Der Grund dafür ist der geringe Abstand zu den benachbarten Ba-Atomen. Unter der Annahme, dass die Spitze exakt in der Mitte des gleichseitigen Dreiecks positioniert ist, beträgt der Abstand zu den drei benachbarten Ba-Atomen jeweils etwa $3,95\text{ \AA}$. Dies erfordert einen Spitzenapex im Subnanometerbereich, was wahrscheinlich nur durch gezielte Adsorption eines Moleküls an der Spitze realisiert werden könnte. Die erste FER der Spitze wird bei einer ähnlichen Energie wie beim Ba-Atom beobachtet und besitzt eine vergleichbare Form mit einer leicht erhöhten Leitfähigkeit. Allerdings ist die Schulter bei $-3,3\text{ eV}$ im Dreieck nicht vorhanden.

Im Gegensatz zum Ba-Vertex können die drei besetzten Zustände bei $-2,07\text{ eV}$, $-0,57\text{ eV}$ und $-0,09\text{ eV}$ lokalen Maxima in der Ti-LDOS zugeordnet werden, die bei Energien von etwa $-2,2\text{ eV}$, $-0,6\text{ eV}$ und $-0,1\text{ eV}$ auftauchen. Auch die Interpretation der unbesetzten Zustände zeigt deutliche Abweichungen zum Ba-Atom, denn bei den gemessenen Energien von $1,94\text{ eV}$, $2,83\text{ eV}$ und $3,43\text{ eV}$ lassen sich lokale Maxima der Ti-Zustandsdichte zuordnen, die bei etwa $1,8\text{ eV}$, $2,8\text{ eV}$ und $3,4\text{ eV}$ liegen. Ähnlich wie beim Ba-Atom lässt sich ein Zustand finden, der mit der FER wechselwirkt und deren verringerte Intensität verursachen könnte. Die Positionierung der Spitze im Dreieck über einem Ti-Atom ermöglicht demnach den Zugang zur Ti-LDOS. Aufgrund der erhöhten Position der Ba-Atome im Cockayne-Modell ist jedoch ein starker Einfluss der Ba-Zustände noch messbar.

Als weiteres Element wurde die elektronische Struktur in der Mitte der Quadrate untersucht. Die an dieser Position ermittelten lokalen STS-Spektren sind in Abb. 4.11 b) bis d) in rot dargestellt. Wie bei der Untersuchung im Dreieck wird jeweils das Spektrum auf dem Ba-Atom in schwarz zum direkten Vergleich abgebildet. Die einzelnen Rohdatenpunkte sind für das Ba-Atom in grau und für die Mitte des Quadrats in rot dargestellt. Die ermittelten elektronischen Zustände in den einzelnen Teilspektren sind in Tab. 4.3 zusammengefasst und denen des Ba-Atoms gegenübergestellt.

In Abb. 4.11 a) ist das Topografiebild des Ba-Ti-O-OQCs dargestellt. Der schwarze Kreis

Besetzte Zustände (eV)			Zustände um E_F (eV)			Unbesetzte Zustände (eV)		
Dreieck	Ti	Ba	Dreieck	Ti	Ba	Dreieck	Ti	Ba
$-3,07^*$			$-0,87$		✓	1,94	✓	
$-2,42$		✓	$-0,57$	✓		2,83	✓	
$-2,07$	✓		$-0,09$	✓		$3,43^*$	✓	
$-1,57$		✓				$4,75^*$		
$-0,92$		✓						

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der in Abb. 4.10 ermittelten elektronischen Zustände über einem Ba-Atom und innerhalb eines Dreiecks. Die mit einem * gekennzeichneten Energien sind FERs.

im oberen Bildbereich markiert die Messposition in der Mitte eines hell dargestellten Quadrats, die für alle Messungen in Abb. 4.11 b) bis d) konstant gehalten wurde. Im unteren Bildbereich ist die Struktur des Quadrats im Cockayne-Modell eingezeichnet. Die Spitze (schwarzer Kreis) befindet sich im Idealfall in der Mitte der Ti_4O_4 -Pore.

Die besetzten Zustände innerhalb des Quadrats sind in Abb. 4.11 b) dargestellt. Für diese Position wird eine extrem hohe Übereinstimmung mit den besetzten Zuständen des Ba-Atoms beobachtet. Alle in der Mitte des Quadrats identifizierten Zustände bei $-3,09\text{ eV}$, $-2,10\text{ eV}$ und $-1,66\text{ eV}$ und $-1,02\text{ eV}$ stimmen in ihrer energetischen Position nahezu mit denen beim Ba-Atom überein. Zusätzlich ist der Wert der lokalen Leitfähigkeit für jedes Maximum vergleichbar. Für den beim Ba-Spektrum gemessenen Doppelpack bei etwa $-1,0\text{ eV}$ wird im Quadrat nur ein einzelner Zustand ermittelt. Die Zustandsdichte um das Fermineveau ist in Abb. 4.11 c) dargestellt. Es wurde die relative Leitfähigkeit $dI/dU / I/U$ als Ordinate gewählt. Wie bei den besetzten Zuständen wird eine deutliche Übereinstimmung zwischen den Zuständen im Quadrat und auf den Ba-Vertices beob-

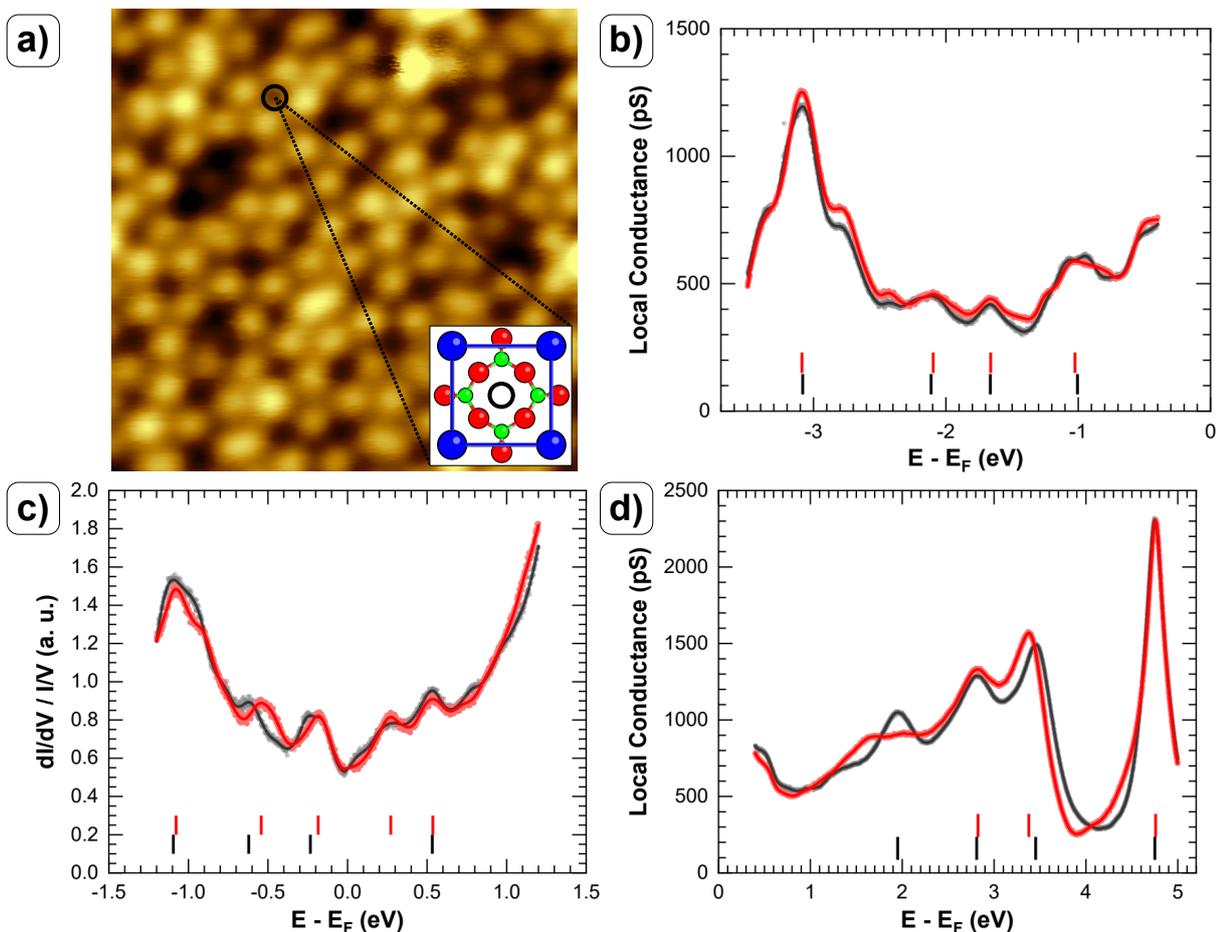


Abbildung 4.11: a) Messposition im Quadrat beim Ba-Ti-O-OQC mit Strukturmodell nach Cockayne. $6 \times 6\text{ nm}^2$, $U = 1,0\text{ V}$, $I = 350\text{ pA}$, $\Delta z = 100\text{ pm}$. b) bis d) Vergleich der mit STS bestimmten elektronischen Struktur über einem Ba-Atom (schwarz) und in der Mitte eines Quadrats (rot). b) besetzte Zustände, c) Zustände um E_F , d) unbesetzte Zustände.

Besetzte Zustände (eV)			Zustände um E_F (eV)			Unbesetzte Zustände (eV)		
Quadrat	Ti	Ba	Quadrat	Ti	Ba	Quadrat	Ti	Ba
-3,09 *			-1,08			2,82	✓	
-2,10	✓		-0,54	✓		3,38	✓	
-1,66		✓	-0,18	✓		4,76		
-1,02		✓	0,27	✓				
			0,54	✓				

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der in Abb. 4.11 ermittelten elektronischen Zustände der Ba-Atome und in der Mitte eines Quadrats. Die mit einem * gekennzeichneten Energien sind FERs.

achtet. Dies ist sowohl im positiven als auch im negativen Energiebereich deutlich. Auf der besetzten Seite ist in beiden Profilen derselbe Verlauf des Graphen erkennbar. Der Zustand bei $-1,08$ eV besitzt in beiden Spektren eine vergleichbare energetische Position. Für die beiden bei $-0,54$ eV und $-0,18$ eV gelegenen Zustände gibt es im Quadrat eine Verschiebung in Richtung E_F verglichen mit dem Ba-Atom. An der Stelle des Fermi-niveaus kann eine Verringerung der relativen Leitfähigkeit auf etwa 60 % der totalen Leitfähigkeit beobachtet werden, was auch an dieser Position den metallischen Charakter der Schicht verifiziert. Im Bereich der unbesetzten Zustände stimmen sowohl der Betrag der relativen Leitfähigkeit als auch die energetische Lage des Zustands bei $0,54$ eV überein. Im Fall des Quadrats gibt es einen weiteren, schwach intensiven Zustand bei $0,27$ eV. Die unbesetzten Zustände im Quadrat sind in Abb. 4.11 d) dargestellt. Sowohl der Wert der lokalen Leitfähigkeit als auch die energetische Position der zweiten FER bei $4,75$ eV stimmen mit der Messung auf dem Ba-Atom überein. Die Spitzenkonfiguration ist also mit Abb. 4.10 d) vergleichbar. Eine Übereinstimmung in den unbesetzten Zuständen wird bei $2,82$ eV für beide Positionen beobachtet. Für die Position im Quadrat ist der Wert der ersten FER bei $3,38$ eV im Vergleich zum Ba-Atom zu niedrigeren Energien verschoben. Einen deutlichen Unterschied innerhalb der dargestellten Spektren erkennt man bei $2,0$ eV. Während für das Ba-Atom dort ein Maximum vorhanden ist, verläuft der Graph bei der Position im Quadrat an dieser Stelle als flaches Plateau bei einer vergleichsweise hohen Leitfähigkeit. Es ist keine Schulter erkennbar, die einen Zustand mit geringer Intensität vermuten lässt.

Die beiden besetzten Zustände bei $-1,66$ eV und bei -1 eV sind wie beim Dreieck durch die Ba d-Zustände erklärbar. Die anderen Zustände unterhalb von E_F bei $-2,10$ eV, $-0,54$ eV und $-0,18$ eV werden analog zur Betrachtung im Dreieck Ti-Zuständen zugeordnet. Gleiches gilt für die unbesetzten Zustände bei $2,82$ eV und $3,38$ eV. Im Gegensatz zur Position im Dreieck erscheinen oberhalb des Fermi-niveaus zwei weitere unbesetzte Zustände mit geringer Intensität bei $0,27$ eV und $0,54$ eV, die ebenfalls lokalen Maxima der Ti-LDOS bei etwa $0,3$ eV und $0,6$ eV zugeordnet werden können. Der intensive Ti-Zustand bei $2,0$ eV wird im Quadrat nicht beobachtet, da die Spitze innerhalb der Pore positioniert ist. Dadurch ist der Einfluss der vier Ti-Nachbarn bei dieser Energie verschmiert. Bei der

Messung im Quadrat tauchen im Vergleich zur Messung im Dreieck zwei zusätzliche Ti-Zustände im unbesetzten Bereich auf. Gleichzeitig wird ein besetzter Ba-Zustand nicht beobachtet. Die Messergebnisse bestätigen die Erwartung, dass in der Mitte der Ti_4O_4 -Pore der Einfluss der benachbarten Ti-Atome größer ist. Der verminderte Anteil der Ba-Zustände ist durch den größeren Abstand zu den nächsten Ba-Atomen, der im Quadrat etwa $4,84 \text{ \AA}$ beträgt, erklärbar.

Zuletzt wurde die Position innerhalb einer Raute untersucht. Da entlang der kurzen Diagonale die Atomabstände zu klein sind, um eine Messung in der Mitte der Raute zu ermöglichen, wurde entlang der langen Diagonale gemessen. Das atomar aufgelöste STM-Bild ist in Abb. 4.12 a) dargestellt. Der schwarze Kreis kennzeichnet die Position der Spitze innerhalb einer Raute im Dodekagon. Im unteren Bildbereich ist außerdem das Strukturmodell der Raute nach Cockayne eingezeichnet. Im Idealfall befindet sich die Spitze während der Messung auf einem Ti-Atom einer TiO_3 -Struktur. Aufgrund von Stabilitätsproblemen während der Messung, die eventuell mit den geringen Atomabständen zusammenhängen könnten, konnte nur die STS-Messung im Bereich der unbesetzten Zustände stabilisiert werden.

Die Messergebnisse sind in Abb. 4.12 b) dargestellt. Das Spektrum in der Raute ist in rot und auf dem Ba-Atom in schwarz abgebildet. Die Rohdaten sind in grau und rot eingezeichnet. Für die zweite FER sind sowohl Intensität als auch energetische Position bei $4,76 \text{ eV}$ in beiden Spektren nahezu identisch. Die Spitzengeometrie ist demnach vergleichbar mit Abb. 4.10 d) und Abb. 4.11 d). Im Vergleich mit der Messung auf dem Ba-Atom liegt das lokale Minimum bei der Raute energetisch etwa 100 meV tiefer. Der beim Ba-Atom bei $1,95 \text{ eV}$ beobachtete Zustand taucht in der Raute nicht auf. Der erste unbesetzte

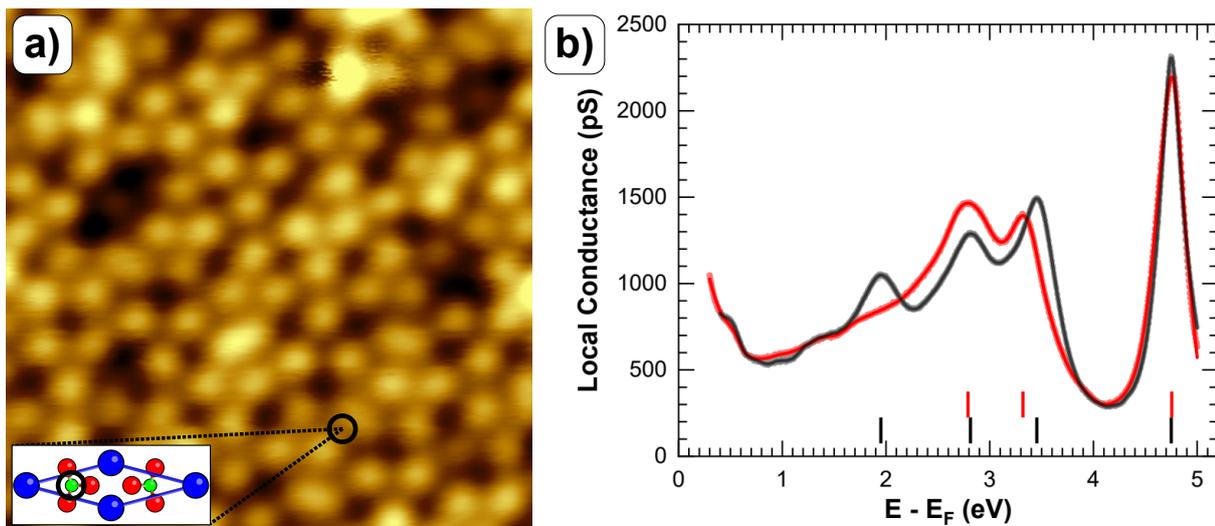


Abbildung 4.12: a) Messposition in der Raute beim Ba-Ti-O-OQC mit Strukturmodell nach Cockayne. $6 \times 6 \text{ nm}^2$, $U = 1,0 \text{ V}$, $I = 350 \text{ pA}$, $\Delta z = 100 \text{ pm}$. b) Vergleich der mit STS bestimmten unbesetzten Zustände über einem Ba-Atom (schwarz) und in der Raute (rot).

Unbesetzte Zustände (eV)		
Raute	Ti	Ba
2,79	✓	
3,32 *	✓	
4,76 *		

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der in Abb. 4.12 ermittelten elektronischen Zustände über einem Ba-Atom und innerhalb einer Raute. Die mit einem * gekennzeichneten Energien sind FERs.

Zustand befindet sich in der Raute bei 2,79 eV. Die energetische Lage ist ähnlich zum Ba-Atom, aber der Wert der lokalen Leitfähigkeit ist für die Messung innerhalb der Raute deutlich erhöht. Für höhere Energien findet man die erste FER bei 3,32 eV. Ähnlich wie bei der Position im Quadrat ist eine Verschiebung der ersten FER zu niedrigeren Energien erkennbar. Außerdem ist der Wert der lokalen Leitfähigkeit der ersten FER im Vergleich zum Ba-Atom verringert.

Aufgrund der Positionierung über einem Ti-Atom können die ermittelten Maxima bei 2,79 eV und 3,32 eV wie beim Dreieck und Quadrat den Ti-Zuständen zugeordnet werden. Allerdings fällt auf, dass trotz der Positionierung über dem Ti-Atom der Ti-Zustand um 2,0 eV nicht gemessen wurde. Eine Erklärung dafür könnten die kurzen Abstände zu den erhöhten Ba-Atomen sein, sodass der Einfluss des tiefer liegenden Ti-Atoms abgeschirmt wird. Da die Messungen im besetzten Bereich und um E_F nicht stabilisiert werden konnten, kann keine Aussage über den Einfluss der Ba-Atome getroffen werden.

4.3.3 Interpretation der elektronischen Eigenschaften der Oberfläche mit Hilfe von dI - dU -Karten

In Abb. 4.13 sind drei STM-Bilder der Topografie des Ba-Ti-O-OQCs und die dazugehörigen dI - dU -Karten bei niedrigen Tunnelspannungen gezeigt. Sie bilden jeweils einen stark vergrößerten Ausschnitt der aperiodischen Kachelung auf etwa 42 nm^2 bei LHe-Temperaturen ab. In allen Abbildungen ist ein weißes Dodekagon bzw. farbige Pfeile als Orientierung eingezeichnet. Im Topografiebild von Abb. 4.13 a) erkennt man die atomare Struktur des Ba-Ti-O-OQCs bei einer Tunnelspannung von 0,6 V und einem Tunnelstrom von 350 pA mit den Ba-Atomen in einem hellen Kontrast. In Abb. 4.13 d) ist die parallel zum Höhenbild gemessene dI - dU -Karte dargestellt, die mit einer Modulationsspannung von 50 mV bei einer Modulationsfrequenz von 1281,53 Hz aufgenommen wurde. Vergleicht man das Topografiebild mit der lokalen Leitfähigkeitskarte beobachtet man eine Kontrastinversion auf den Ba-Vertices. In der dI - dU -Karte entsprechen die hell dargestellten Bereiche den Poren des Ti-O-Netzwerks, deren atomare Struktur nicht aufgelöst werden kann. Die im Bild beobachtete Feinstruktur ist ein Artefakt und wird durch das Rauschen der Messung verursacht, da der Gesamtkontrast nur 14 pS beträgt. Ein Vergleich

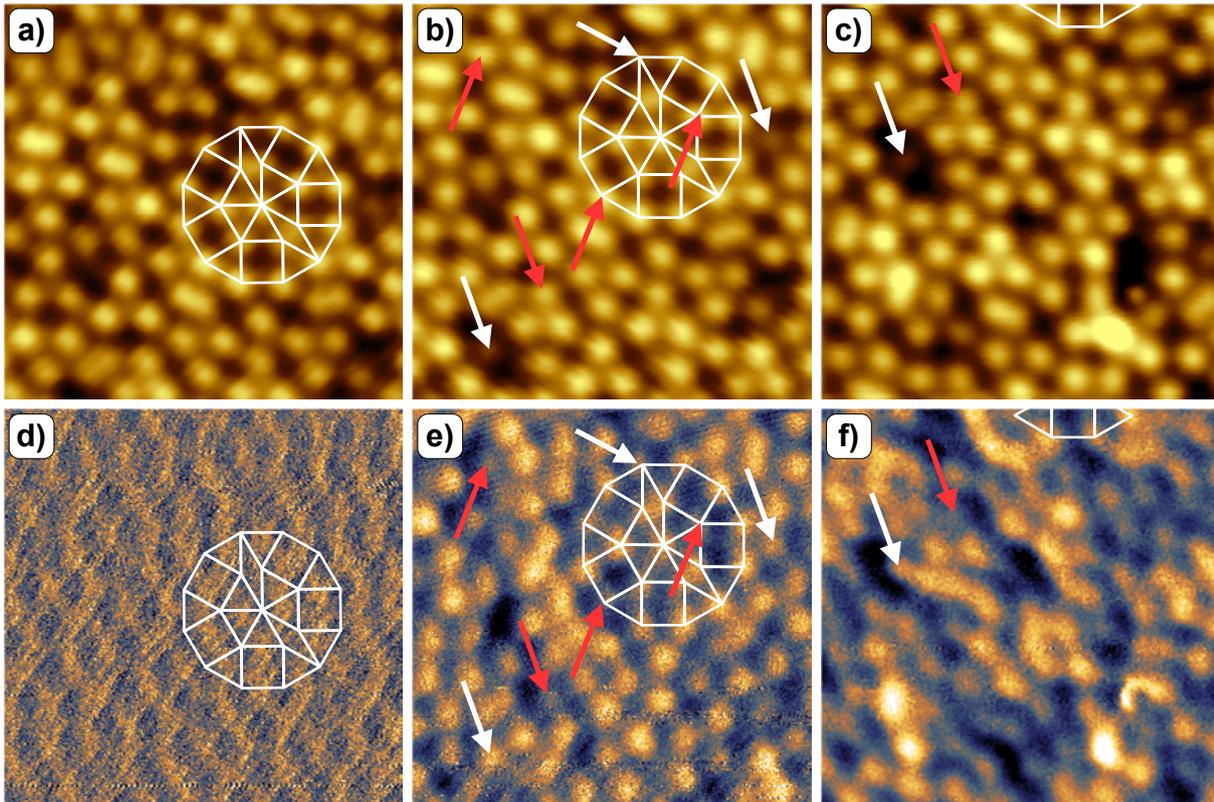


Abbildung 4.13: Topografiebilder (a) bis c)) und dazugehörige dI - dU -Karten (d) bis f)) der Oberfläche des Ba-Ti-O-OQCs bei LHe-Temperaturen. Größe der Bilder jeweils $6,50 \text{ nm} \times 6,50 \text{ nm}$. a) $U = 0,6 \text{ V}$, $I = 350 \text{ pA}$, $\Delta z = 90 \text{ pm}$. b) $U = 0,8 \text{ V}$, $I = 350 \text{ pA}$, $\Delta z = 100 \text{ pm}$. c) $U = 1,0 \text{ V}$, $I = 350 \text{ pA}$, $\Delta z = 90 \text{ pm}$. Modulationsspannung und -frequenz bei den dI - dU -Karten jeweils $U_{\text{Mod}} = 50 \text{ mV}$ und $f = 1281,53 \text{ Hz}$. d) $\Delta G = 14 \text{ pS}$. e) $\Delta G = 180 \text{ pS}$. f) $\Delta G = 340 \text{ pS}$.

mit Abb. 4.9 c) zeigt, dass in der dI - dU -Karte die Ti-Atome hell dargestellt werden, da die Ti-LDOS bei etwa $0,6 \text{ eV}$ ein lokales Maximum besitzt und einen höheren Wert verglichen mit der O-LDOS aufweist. Dementsprechend verdeutlicht die dI - dU -Karte, dass um $0,6 \text{ V}$ die Ti $3d$ -Zustände den größten Einfluss auf den Tunnelstrom haben, obwohl das Topografiebild die Ba-Atome hell darstellt. Damit werden die Ergebnisse der LDOS-Berechnungen der verschiedenen Elemente an der Ba- σ -Phase ebenfalls bestätigt. In der Topografie entsteht das Messsignal durch Aufsummieren aller Zustände vom Fermienergie $E_F = 0$ bis zur Energie eU . Demnach existiert für die Ba-Vertices mindestens ein dominanter unbesetzter Zustand unterhalb von $0,6 \text{ V}$, der entsprechend der Ba-LDOS bei etwa $0,25 \text{ eV}$ liegt. Gleichzeitig bedeutet es, dass der Zustand bei $0,6 \text{ V} \pm 50 \text{ mV}$ den Ti $3d$ -Zuständen zugeordnet werden kann und bestätigt somit die Zuordnung dieses Ti-Zustands bei der Untersuchung der elektronischen Struktur innerhalb der Kacheln.

In Abb. 4.13 b) und e) sind die Topografie und die dI - dU -Karte bei einer Tunnelspannung von $0,8 \text{ V}$ und einem Tunnelstrom von 350 pA dargestellt. Der Bildausschnitt ist nahezu identisch zu Abb. 4.13 a). Ein Vergleich der beiden Topografiebilder Abb. 4.13 a)

und b) zeigt keine Unterschiede hinsichtlich der Darstellung der Ba-Atome in ihrer Form oder ihrem farblichen Kontrast. In Abb. 4.13 e) ist die dazugehörige dI - dU -Karte gezeigt, die mit denselben Modulationsparametern wie Abb. 4.13 b) gemessen wurde. Im Gegensatz zur Abb. 4.13 b) ist bei dieser Tunnelspannung der Kontrast der Ba-Atome dominant in der dI - dU -Karte, was an den markierten Ba-Vertices erkannt werden kann. Überraschenderweise ist der Farbkontrast nicht gleichmäßig an allen Atompositionen. Der weiße Pfeil in Abb. 4.13 b) und e) markiert jeweils denselben Vertex. In der Topografie wird dieser Vertex deutlich dunkler als die umgebenden Ba-Atome dargestellt, während er in der dI - dU -Karte denselben Kontrast wie die Nachbaratome zeigt. Die dI - dU -Karte bestätigt damit, dass es sich tatsächlich um einen Ba-Vertex handelt. Die dunklere Färbung in der Topografie lässt sich durch einen Defekt im unterliegenden Ti-O-Netzwerk erklären, durch den eine große Pore entsteht, in die das Ba-Atom einsinken kann. Gleichzeitig beobachtet man im Bild auch den umgekehrten Effekt an den mit roten Pfeilen markierten Vertices. Dabei werden Atome in der Topografie in hellem Kontrast wie das Ba dargestellt, während sie in der dI - dU -Karte eine deutlich verringerte lokale Leitfähigkeit als benachbarte Ba-Atome zeigen. Eine mögliche Erklärung wäre eine unbesetzte Atomposition im Ba-Subgitter, die von einem anderen Element aufgefüllt wird. Dieser Elementkontrast wäre nur in der dI - dU -Karte sichtbar. Eine wahrscheinlichere Interpretation dieser Beobachtung ist, dass subtile lokale Unterschiede in der elektronischen Struktur der Ba-Ionen vorliegen, die insbesondere bei größeren Tunnelspannungen auftreten (vgl. Abb. 4.14).

Das STM-Bild in Abb. 4.13 c) zeigt die Topografie bei einer Tunnelspannung von 1,0 V und einem Tunnelstrom von 350 pA. Aufgrund des Drifts zwischen den Einzelmessungen befindet sich das Dodekagon am oberen Bildrand und die farblichen Pfeile im oberen Bildbereich. Die Darstellung der Ba-Vertices ist vergleichbar mit Abb. 4.13 a) und Abb. 4.13 b). Die zum STM-Bild dazugehörige dI - dU -Karte ist in Abb. 4.13 f) dargestellt. Bei dieser Spannung liegt der helle Farbkontrast grundsätzlich auf den Ba-Atomen. Im Vergleich zur Abb. 4.13 e) werden jedoch nicht alle Ba-Atompositionen gleichmäßig reproduziert. Es entstehen lokale Bereiche höherer bzw. niedrigerer Leitfähigkeit, die sich über mehrere Atompositionen erstrecken und von unregelmäßiger Form und Größe sind. Einzelne Atompositionen können im Gegensatz zu Abb. 4.13 e) nicht mehr eindeutig identifiziert werden, da die lokale Leitfähigkeit über die beteiligten Atome verschmiert ist. Es werden also lokale Cluster erhöhter Leitfähigkeit beobachtet. Dies bestätigt auch die größere Gesamtleitfähigkeit ΔG in Abb. 4.13 f).

Die lokale Variation der Leitfähigkeit über Atompositionen hinweg lässt sich bei ausgewählten höheren Tunnelspannungen noch deutlicher beobachten. In Abb. 4.14 a) und b) sind die Topografie und die partielle Leitfähigkeit auf einem größeren Maßstab bei einer Tunnelspannung von 2 V dargestellt. Die Topografie zeigt wenige Adatome und Schildelemente. In der dI - dU -Karte ist eine Vielzahl von lokalen Clustern erhöhter Leitfähigkeit

erkennbar, die unregelmäßig geformt sind. Um die Periodizität der Bereiche besser bestimmen zu können, wurde die 2D-AKF der dI - dU -Karte angefertigt. Sie ist in Abb. 4.14 c) dargestellt. In der 2D-AKF ist eine hexagonale Struktur erkennbar, die jedoch nicht gleichmäßig langreichweitig geordnet ist, sondern in größerer Periode kohärente Bereiche bildet. Die kohärenten Bereiche wie um den Mittelpunkt der 2D-AKF sind durch annähernd gaußförmige intensive Reflexe charakterisiert. Zudem gibt es inkohärente Regionen mit diffuser Intensität, die durch den Überlapp verschiedener Domänen in der

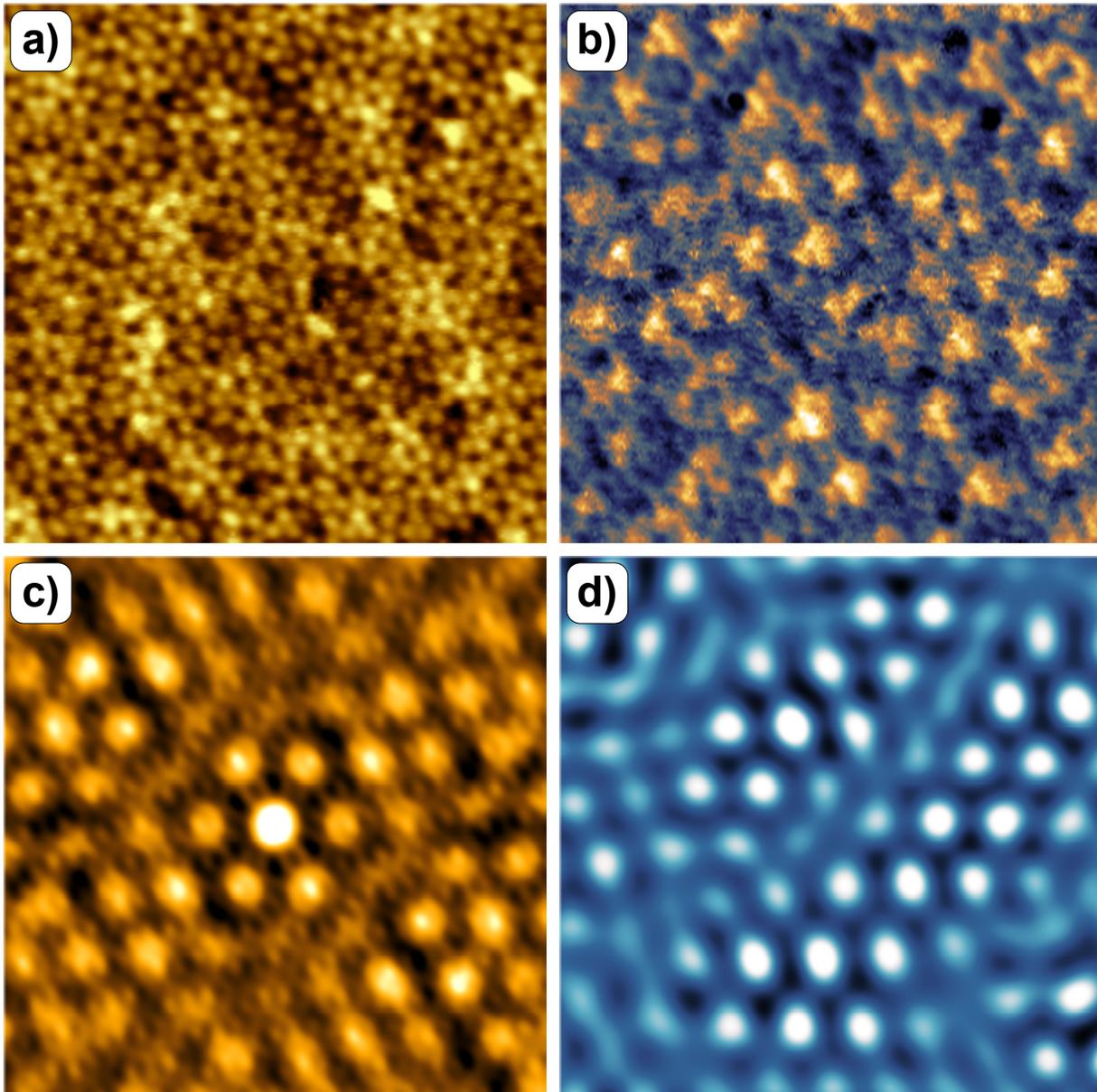


Abbildung 4.14: a) Atomar aufgelöstes Bild des Ba-Ti-O-OQCs bei LHe-Temperaturen. $18,0 \text{ nm} \times 18,0 \text{ nm}$, $U = 2 \text{ V}$, $I = 350 \text{ pA}$, $\Delta z = 120 \text{ pm}$. b) dI - dU -Karte zum Topografiebild. $18,0 \text{ nm} \times 18,0 \text{ nm}$, $U_{\text{Mod}} = 50 \text{ mV}$, $f = 1281,53 \text{ Hz}$, $\Delta G = 300 \text{ pS}$. c) 2D-AKF der dI - dU -Karte. $18,0 \text{ nm} \times 18,0 \text{ nm}$, Gesamtintensität $\Delta I = 3 \text{ pA}^2$. d) Mit Hilfe von FFT und Rücktransformation ermittelte hexagonale Struktur der dI - dU -Karte. $18,0 \text{ nm} \times 18,0 \text{ nm}$, $\Delta G = 160 \text{ pS}$.

2D-AKF entstehen könnten. Allerdings könnte dies auch ein Hinweis auf eine im Bild befindliche größere Periodizität sein. Nimmt man zusätzlich die Rücktransformation der 2D-FFT zu Hilfe, die in Abb. 4.14 d) dargestellt ist, lassen sich tatsächlich zwei Domänen dieser hexagonalen Struktur lokal identifizieren. Die einzelnen Domänen sind durch intensive Maxima charakterisiert, die nahezu gaußförmig erscheinen. Die Kantenlänge der Struktur wurde in der 2D-AKF zu $22,65 \text{ \AA} \pm 1,15 \text{ \AA}$ und in der rücktransformierten FFT zu $22,32 \text{ \AA} \pm 1,06 \text{ \AA}$ bestimmt. Als Mittelwert für den Gitterparameter ergibt sich demnach ein Wert von etwa $22,5 \text{ \AA}$.

4.3.4 Feldemissionsresonanzen und Abschätzung der Austrittsarbeit

Punktspektren sind extrem lokale Messungen der elektronischen Struktur der Probenoberfläche. Neben der Identifikation von elektronischen Zuständen sind sie dafür geeignet, die lokale Austrittsarbeit der Struktur zu abzuschätzen. Zu diesem Zweck sind in Abb. 4.15 zwei Spektren dargestellt, die auf unterschiedlichen Ba-Vertices bei LHe-Temperaturen gemessen wurden. Die Bestimmung der Austrittsarbeit auf diese Weise erfordert eine hohe Anzahl an FERs im Spektrum. Aus diesem Grund wurde bis zu einer Spannung von 9 V im schwarzen bzw. 9,5 V im roten Spektrum gemessen. Somit konnten insgesamt

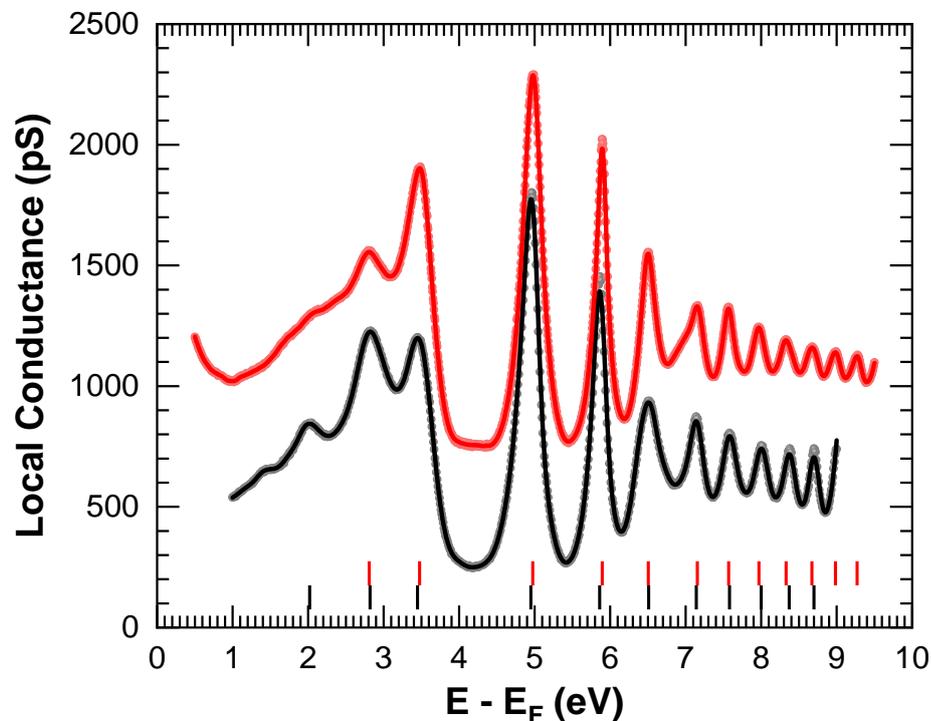


Abbildung 4.15: Mit Hilfe von $z(U)$ -Spektroskopie ermittelte elektronische Struktur von zwei verschiedenen Messpositionen auf einem Ba-Atom bis weit über das Fermineiveau. Das rote Spektrum ist gegenüber dem schwarzen um 500 pS nach oben verschoben. Insgesamt zeigt das schwarze Spektrum 9 FERs und das rote 11 FERs.

Energetische Position (eV)	
schwarzes Spektrum	rotes Spektrum
2,02	
2,82	2,81
3,45 *	3,48 *
4,95 *	4,98 *
5,86 *	5,89 *
6,51 *	6,51 *
7,14 *	7,15 *
7,58 *	7,57 *
8,00 *	7,97 *
8,37 *	8,33 *
8,70 *	8,67 *
	8,98 *
	9,27 *

Tabelle 4.5: Unbesetzte Zustände und FERs von zwei verschiedenen Messpositionen über einem Ba-Atom. Die mit einem * gekennzeichneten Energien sind FERs.

neun bzw. 11 FERs in den Spektren beobachtet werden, deren energetische Positionen in Tab. 4.5 zusammengefasst sind. Bei beiden Messungen wurde eine Modulationsspannung von 40 mV bei einer Modulationsfrequenz von 1181,53 Hz verwendet, sodass die Messunsicherheit etwa 72 meV beträgt.

Das deutlichste lokale Maximum wird in beiden Graphen jeweils bei 5 eV gefunden. Es handelt sich um die FER zweiter Ordnung. Das Maximum bei der Energie 3,5 eV wird als die erste FER definiert, obwohl die Intensität gegenüber der zweiten und dritten FER verringert ist. Für diese Annahme gibt es mehrere Argumente, wobei zunächst die Form des Peaks bei 3,5 eV entscheidend ist. FERs sind lokalisierte Zustände innerhalb des Potentials zwischen Spitze und Probe mit geringer energetischer Verbreiterung und einer lorentz-ähnlichen Form mit steil abfallenden Flanken wie im Fall der zweiten FER. Dies trifft auf die höherenergetische rechte Flanke des Maximums bei 3,5 eV zu. Darüber hinaus verringert sich der energetische Abstand zwischen aufeinanderfolgenden FERs. Dies kann anhand des roten Spektrums verifiziert werden, bei dem der Abstand zwischen der 1. und 2. FER 1,5 eV und zwischen der 2. und 3. FER 0,91 eV beträgt. Eine weitere Eigenschaft ist, dass der energetische Wert der 1. FER im Allgemeinen in der Nähe der Austrittsarbeit der untersuchten Probe liegt. UPS-Messungen an den quasikristallinen Ba-Ti-O-Schichten zeigen, dass die Austrittsarbeit im Bereich von 3,7 eV bis 3,8 eV liegt, wobei immer noch vereinzelte BaTiO₃-Inseln vorhanden waren [191]. Die verringerte Intensität der ersten im Vergleich mit der zweiten und dritten FER kann durch eine Wechselwirkung mit dem in der Ba-LDOS bei 3,4 eV liegenden Zustand erklärt werden. Gleichzeitig ist dies auch die Erklärung für die nicht so stark abfallende niederenergetische linke Flanke des Maximums bei 3,5 eV.

Aus den beiden Punktspektren ist ersichtlich, dass zwischen den Messungen eine Spit-

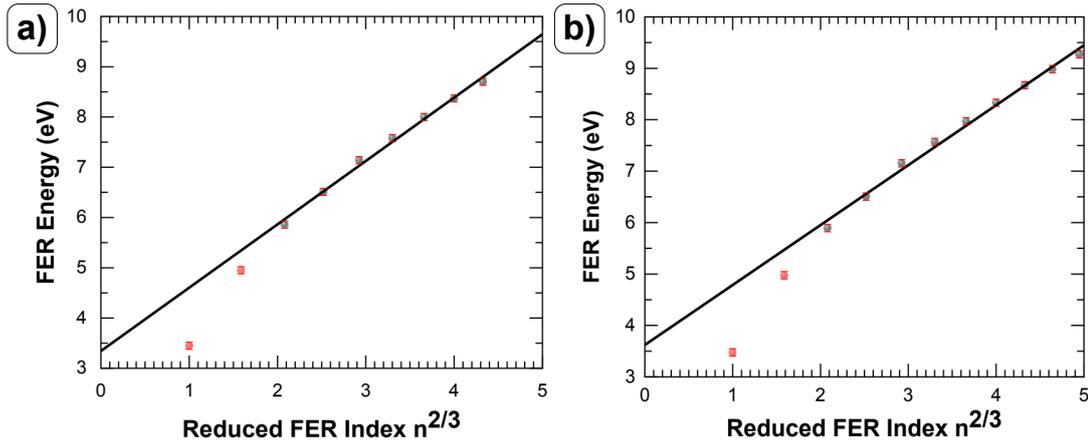


Abbildung 4.16: Darstellung der energetischen Position der FERs in Abhängigkeit vom reduzierten FER-Index $n^{2/3}$. Datenpunkte entsprechend dem a) schwarzen und b) roten Spektrum in Abb. 4.15.

zenänderung stattgefunden hat. Dies ist im Bereich der unbesetzten Zustände erkennbar. Das schwarze Spektrum zeigt zwei unbesetzte Zustände bei 2 eV und 2,8 eV. Interessant ist hierbei, dass das Maximum bei 2,8 eV nahezu dieselbe Intensität wie die erste FER besitzt. Im Gegensatz dazu ist im roten Spektrum nur noch der Peak bei 2,8 eV dargestellt. Zudem verschiebt sich das Intensitätsverhältnis, sodass der Peak bei 2,8 eV schwächer und die 1. FER bei 3,5 eV stärker erscheint. Ein weiteres Merkmal für die veränderte Spitzengeometrie ist die energetische Lücke bei etwa 7 eV vor der 5. FER. Im roten Graphen ist im Vergleich zum schwarzen Graphen eine deutliche Asymmetrie in der Flanke erkennbar. Ursache dafür könnte die Wechselwirkung eines unbesetzten Zustands eines Adatoms mit dem Potential sein.

In Abb. 4.16 a) und b) sind die energetischen Positionen der FER zur Bestimmung der lokalen Austrittsarbeit aufgetragen. Als Abszisse wird dabei entsprechend Gl. (2.13) der FER-Index n zum Exponent $2/3$ gewählt, sodass sich die Austrittsarbeit durch Extrapolation als Schnittpunkt mit der Ordinatenachse ergibt. Die einzelnen Datenpunkte sind in grau dargestellt. Es wurde eine lineare Anpassung der Daten durchgeführt, wobei die beiden rot eingefärbten Datenpunkte in Abb. 4.16 a) und b) jeweils ignoriert wurden. Der Grund dafür ist, dass bei Beachtung dieser Datenpunkte die extrapolierte Ausgleichsgerade in zu geringen Austrittsarbeiten resultieren würde.

Abb. 4.16 a) und b) zeigen die Daten des schwarzen und roten Spektrums mit den Ausgleichsgeraden. Im Fall des schwarzen Spektrums in Abb. 4.16 a) ergibt sich als Wert der lokalen Austrittsarbeit $3,34 \text{ eV} \pm 0,15 \text{ eV}$. Beim roten Spektrum in Abb. 4.16 b) wird eine Austrittsarbeit von $3,62 \text{ eV} \pm 0,14 \text{ eV}$ ermittelt. Die angegebenen Messunsicherheiten ergeben sich aus den Unsicherheiten der Anpassungen. Als arithmetischer Mittelwert ergibt sich folglich $3,48 \text{ eV} \pm 0,21 \text{ eV}$ als Wert der lokalen Austrittsarbeit der Ba-Vertices im Ba-Ti-O/Pt(111)-System.

5. Der (48:18:6)-Approximant in zweidimensionalem Sr-Ti-O auf Pt(111)

Der Fund des ersten oxidischen Quasikristalls auf einem metallischen Substrat im System Ba-Ti-O/Pt(111) hat das Gebiet ternärer Oxide für die Erforschung aperiodischer Strukturen geöffnet [25]. Von Beginn an war es von großer Bedeutung herauszufinden, ob die quasikristalline Schicht einzigartig für dieses spezielle Material ist oder ob andere ternäre Oxide ebenfalls in der Lage sind, oxidische Quasikristalle zu bilden. Dabei war naheliegend, zunächst das System Sr-Ti-O/Pt(111) zu untersuchen. Strontiumtitanat ist chemisch eng mit Bariumtitanat verwandt und besitzt nur eine um etwa 2% kleinere Gitterkonstante [31]. Des Weiteren ist Strontiumtitanat seit vielen Jahrzehnten Teil vielfältiger Forschung und stellt somit eines der am ausführlichsten untersuchten Materialien dar [77, 80, 89, 100, 107, 108, 192–194].

Das Kapitel beschreibt im ersten Teil die Entdeckung des größten Dreieck-Quadrat-Rauten-Approximanten in ternären Oxiden. Zunächst werden die lokale atomare Struktur und langreichweitige Ordnung beschrieben, die durch STM- und LEED-Messungen bestimmt wurden. Insbesondere wird die Kachelungsstruktur analysiert und mit dem verwandten Ba-Ti-O-OQC verglichen. Anschließend wird die elektronische Struktur der Sr-Ionen erläutert. Im zweiten Teil des Kapitels werden ultradünne $\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Schichten vorgestellt, die aufgrund ihres unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnisses interessante Oberflächenstrukturen bilden. Mit Hilfe von STM- und STS-Messungen werden die Topografie und die elektronischen Eigenschaften dieser Strukturen charakterisiert.

5.1 Die Struktur des (48:18:6)-Approximanten

Bei der Präparation der Sr-Ti-O-Schicht wurden sukzessive 8 Å SrTiO_3 und 3 Å Ti mittels MBE in einer Sauerstoffatmosphäre auf das Substrat verdampft und anschließend bei 970 K bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar oxidiert. Ein erstes UHV-Heizen bei 1270 K führte zur Bildung von Sr-Ti-O-Honigwabenstrukturen, aus denen nach

einem weiteren UHV-Heizschritt bei 1320 K der (48:18:6)-Approximant gebildet wurde. Im Gegensatz dazu bildete sich der vergleichbare (24:9:3)-Approximant in Sr-Ti-O in einer aus 3 \AA SrTiO₃ und 1 \AA Ti bestehenden Schicht. Der mit Hilfe von MBE gewachsene Film wurde bei 900 K in einer Sauerstoffatmosphäre von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar oxidiert und anschließend unter reduzierenden Bedingungen bei 1000 K getempert [31]. Vergleicht man die Präparationsbedingungen der beiden Approximanten zeigt sich, dass im Fall des (48:18:6)-Approximanten nahezu die dreifache Materialmenge genutzt wurde. Während die Temperaturen während der Oxidation nur um 70 K voneinander abweichen, wurde der (48:18:6)-Approximant bei einer 320 K erhöhten Temperatur im UHV geheizt. Die deutlich erhöhte Temperatur während des UHV-Tempens und die damit verbundene stärkere Oberflächendiffusion in Verbindung mit dem Materialüberschuss ist eine mögliche Erklärung für die Bildung des komplexeren (48:18:6)-Approximanten im Vergleich zum (24:9:3)-Approximanten.

In Abb. 5.1 a) ist das atomar aufgelöste STM-Bild einer Sr-Ti-O-Struktur auf Pt(111) dargestellt. Der Bildausschnitt zeigt eine einzelne Terrasse, die mit einer zweidimensionalen Schicht bedeckt ist. Im STM-Bild erkennt man horizontal und vertikal verlaufende Reihen, die blau gestrichelt eingezeichnet sind und ein periodisches, scheinbar quadratisches Muster bilden. Diese Periodizität kann insbesondere in der FFT des STM-Bilds beob-

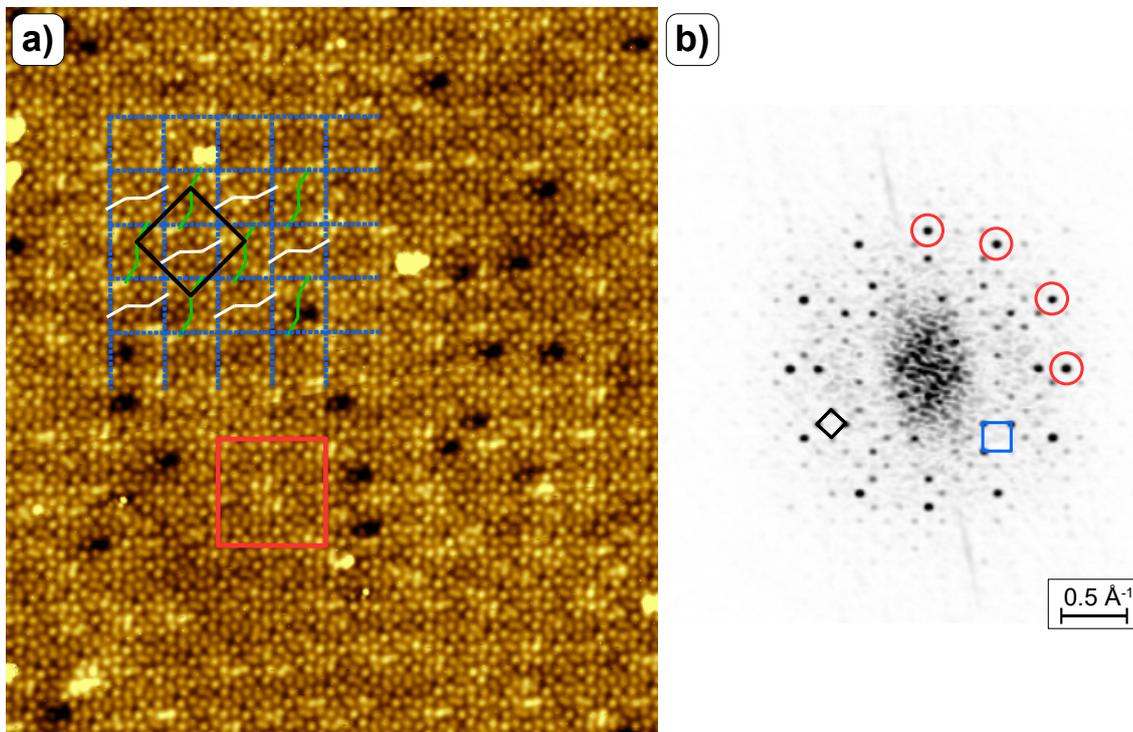


Abbildung 5.1: a) Topografie des (48:18:6)-Approximanten bei LN₂-Temperatur. Die Rautenreihen und die Einheitszelle des Approximanten sind farblich markiert. $37,4 \text{ nm} \times 42,1 \text{ nm}$, $U = 1,0 \text{ V}$, $I = 100 \text{ pA}$, $\Delta z = 130 \text{ pm}$. b) FFT des STM-Bilds aus a) mit Einheitszelle. c) Detaildarstellung der in a) rot hervorgehobenen Region mit schwarz markierter Einheitszelle.

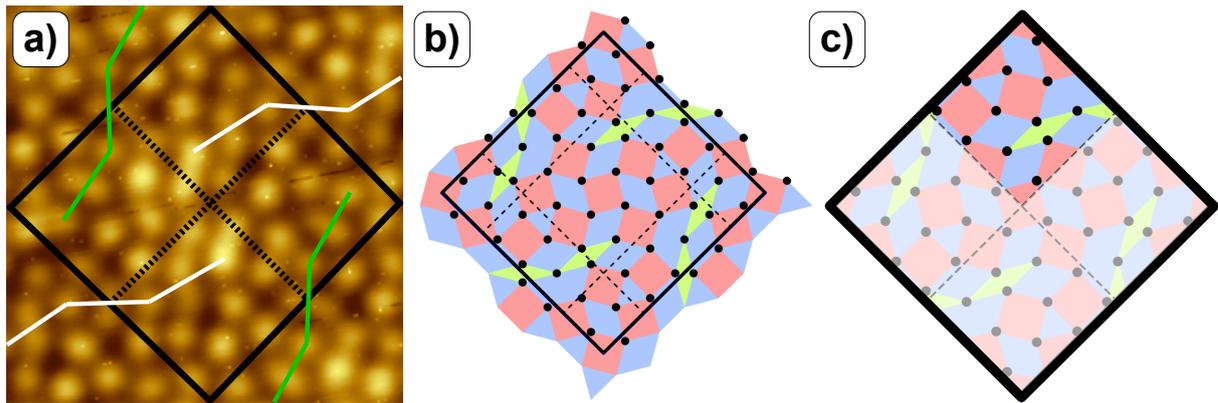


Abbildung 5.2: a) Detaildarstellung der in Abb. 5.1 a) rot hervorgehobenen Region mit grün bzw. weiß markierten Rautenreihen und schwarz eingezeichneter Einheitszelle, $6,17 \text{ nm} \times 6,26 \text{ nm}$. b) Theoretische Kachelung der Einheitszelle mit gestrichelt eingezeichneten Gleitspiegelebenen der p2gg-Symmetrie. c) Verdeutlichung der irreduziblen Einheitszelle.

achtet werden, die in Abb. 5.1 b) dargestellt ist. Das quadratische Gitter wird durch die schwarz eingezeichnete Einheitszelle definiert. Auf dem Gitter befinden sich 12 besonders intensive Reflexe, von denen einige rot markiert sind und deren Anordnung um den Mittelpunkt auf eine prinzipielle Ähnlichkeit mit dem Beugungsbild des OQCs schließen lässt. Zusätzlich erkennt man in der FFT die blau markierte Zelle, die bezüglich der schwarzen eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R45°-Überstruktur im reziproken Raum bildet. Im Realraum sind die Kantenlängen um den Faktor $1/\sqrt{2}$ gestaucht und repräsentieren das in Abb. 5.1 a) blau eingezeichnete Gitter.

Die in Abb. 5.1 a) schwarz eingezeichnete Einheitszelle kann über ein besonderes Strukturmerkmal identifiziert werden. Zu diesem Zweck ist in Abb. 5.2 a) eine Detaildarstellung des in Abb. 5.1 a) rot markierten Bereichs gezeigt, in dem die Einheitszelle des (48:18:6)-Approximanten in schwarz eingezeichnet ist. In Analogie zu den Ba-Atomen beim Ba-Ti-O-OQC werden in der Topografie die Sr-Vertices hell abgebildet. Die Sr-Atome bilden ein Muster aus gleichseitigen Dreiecken, Quadraten und 30°-Rauten. Die Einheitszelle besteht aus insgesamt 72 Kachelungselementen, die sich auf 48 Dreiecke, 18 Quadrate und sechs Rauten aufteilen und die namensgebend für den (48:18:6)-Approximanten sind. Abbildung 5.2 b) verdeutlicht die Kachelung der Einheitszelle schematisch. Charakteristisch für die Struktur ist eine Kombination von drei direkt miteinander verbundenen Rauten. Es gibt zwei definierte Ausrichtungen dieser Reihen, die innerhalb der Struktur jeweils wechseln und in Abb. 5.1 a) und Abb. 5.2 a) in grün und weiß eingezeichnet sind. Die Linien entsprechen den drei langen Diagonalen der Rauten. Darüber hinaus besitzt die Einheitszelle eine p2gg-Symmetrie mit zwei Gleitspiegelebenen, die in Abb. 5.2 b) als gestrichelte schwarze Linien markiert sind. Verschiebt man die Eckpunkte der Einheitszelle wie in Abb. 5.2 a) und b) dargestellt in die Mittelpunkte der Quadrate, zeigt sich eine weitere Besonderheit der Struktur, die in Abb. 5.2 c) verdeutlicht wird. In Abb. 5.2 a) und c) sind

jeweils schwarz gestrichelte Hilfslinien eingezeichnet, die sich in der Mitte der Einheitszelle im Mittelpunkt eines Quadrats schneiden. Auf diese Weise wird die hochsymmetrische Approximantenzelle in vier gleich große Abschnitte unterteilt, die exakt dasselbe Kachelungsverhältnis von jeweils 12 Dreiecken, 4,5 Quadraten und 1,5 Rauten besitzen. Einer dieser Bereiche ist in Abb. 5.2 c) markant hervorgehoben. Er kann als irreduzible Einheitszelle bezeichnet werden. Dieses Strukturelement ist in der Lage durch (Gleit-)Spiegelungs- und Verschiebungsoperationen die anderen Segmente und somit die gesamte Einheitszelle zu rekonstruieren.

In Abb. 5.3 ist die aus dem STM-Bild ermittelte Kachelung aus Dreiecken, Quadraten und Rauten dargestellt. Die Defektstellen wurden aus der Analyse ausgeschlossen. Es zeigt sich, dass viele der Lochdefekte die aus dem Ba-Ti-O-System bekannten Schilde darstellen, die beispielhaft in Abb. 5.3 mit einem roten Kreis markiert sind. Insgesamt werden in der Kachelung 3916 Vertices analysiert, die ein Muster bestehend aus 3718 Dreiecken, 1376 Quadraten und 465 Rauten bilden. Zudem lassen sich 246 Dodekagone identifizieren. Aus der Anzahl der Kacheln ergibt sich ein Dreieck-Quadrat-Rauten-Verhältnis von $2,70 : 1 : 0,34$. Da der (48:18:6)-Approximant exakt die doppelte Anzahl der Kacheln des (24:9:3)-Approximanten besitzt, entspricht das ideale Verhältnis der Elemente $2,66 : 1 : 0,33$. Das ideale Verhältnis der NGK beträgt $2,73 : 1 : 0,37$. Die Anzahl der Drei-

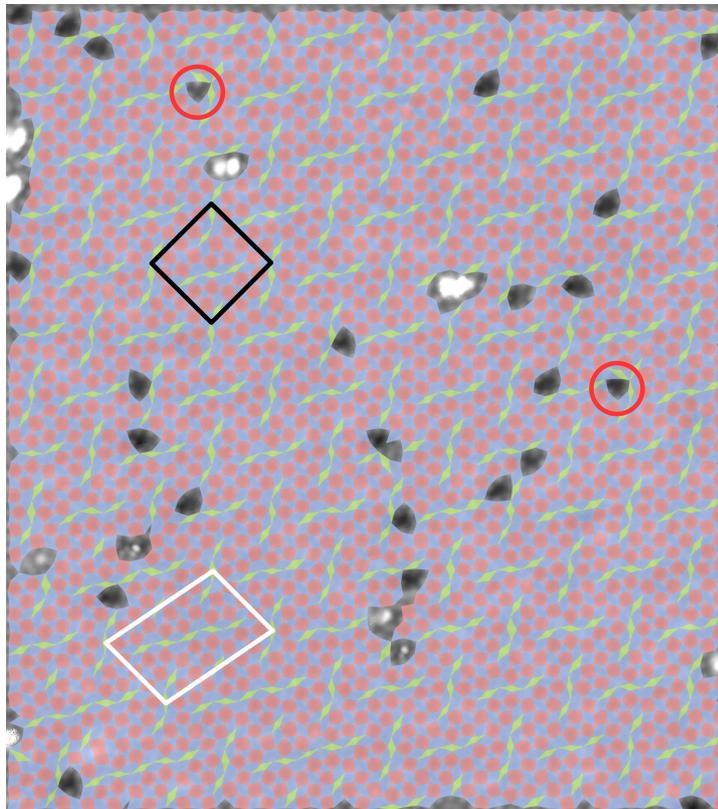


Abbildung 5.3: Aus dem STM-Bild in Abb. 5.1 a) abgenommene Kachelung des (48:18:6)-Approximanten mit schwarz markierter Einheitszelle.

ecke und Rauten in der realen Struktur liegt zwischen den beiden idealen Verhältnissen. Dies könnte ein möglicher Hinweis auf weitere Umordnungsprozesse in Richtung einer Kachelung entsprechend der NGK sein.

Wie im STM-Bild beobachtet ist das charakteristische Strukturmerkmal die abwechselnd orientierten Rautenreihen, anhand derer sich die schwarz eingezeichnete Einheitszelle definieren lässt. In der Kachelung in Abb. 5.3 erkennt man, dass der Approximant auf einem Großteil der Oberfläche vorhanden ist. Im unteren linken Bildbereich lassen sich zusätzlich Reihen von fünf zusammenhängenden Rauten beobachten, die ausschließlich in horizontaler Richtung verlaufen. Dies ist ein Hinweis auf eine weitere periodische Struktur mit einer größeren Einheitszelle, die in weiß markiert ist. Um die vergrößerte Kantenlänge zu kompensieren, wurden zusätzliche Kacheln eingefügt, die gerade der Einheitszelle des (24:9:3)-Approximanten im Sr-Ti-O-System entsprechen. In einem einfachen Modell entsteht diese Struktur dadurch, dass an die drei Rauten des (48:18:6)-Approximanten eine Einheitszelle des (24:9:3)-Approximanten so angefügt wird, dass eine Kette aus fünf Rauten entsteht. In vertikaler Richtung entstehen dadurch neben den drei verbundenen auch isolierte Rauten.

Die Wahl der rechteckigen Einheitszelle hat zur Folge, dass diese Struktur nicht als Approximant im engeren Sinn zum Sr-Ti-O-OQC beschrieben werden kann. Das liegt daran, dass das in der Einheitszelle vorhandene Muster kein Ausschnitt aus dem aperiodischen Muster der NGK ist. Für den (48:18:6)-Approximanten ist es jedoch möglich, einen Ausschnitt aus der NGK zu finden, der die Struktur des Approximanten reproduzieren kann. In Abb. 5.4 a) ist diese Zelle dargestellt, bei der die Kanten der begrenzenden Kachelungselemente schwarz gekennzeichnet sind. Sie basiert auf der Einheitszelle des (24:9:3)-Approximanten und enthält dementsprechend 24 Dreiecke, neun Quadrate und drei Rauten [31]. In Analogie zur Einheitszelle des (24:9:3)-Approximanten ist auch ein komplettes Dodekagon Teil der Zelle. Für eine Reproduktion der Kachelung des (48:18:6)-Approximanten wird zusätzlich die gespiegelte Zelle benötigt, die ebenfalls in Abb. 5.4 a) mit einer blauen Begrenzung dargestellt ist. Durch abwechselnde Aneinanderreihung der beiden Zellen ist es möglich, die Oberfläche homogen komplett auszufüllen, was in Abb. 5.4 b) verdeutlicht wird. Die Einheitszelle des (48:18:6)-Approximanten ist in der Kachelung schwarz gekennzeichnet. Dabei ist zu beachten, dass die Zelle in Abb. 5.4 a) und ihre Spiegelung jeweils Teil der NGK sind, aber die Einheitszelle des Approximanten nicht. Um die komplette Einheitszelle des (48:18:6)-Approximanten durch einen Ausschnitt der NGK beschreiben zu können, sind lokale Anpassungen an die Kachelung notwendig. Diese werden schematisch in Abb. 5.4 c) verdeutlicht. Auf der linken Seite ist die Einheitszelle des Approximanten mit den Gittervektoren in schwarz dargestellt. Außerdem sind die Elemente der höheren Rekursionsebene in rot eingezeichnet. Die Anpassung erfolgt anhand des Quadrats, da es das rekursiv größte Element ist. Um die Rekursionsregeln der NGK zu erfüllen, müssen die beiden Rauten 1 und 2 in die lila eingefärbten

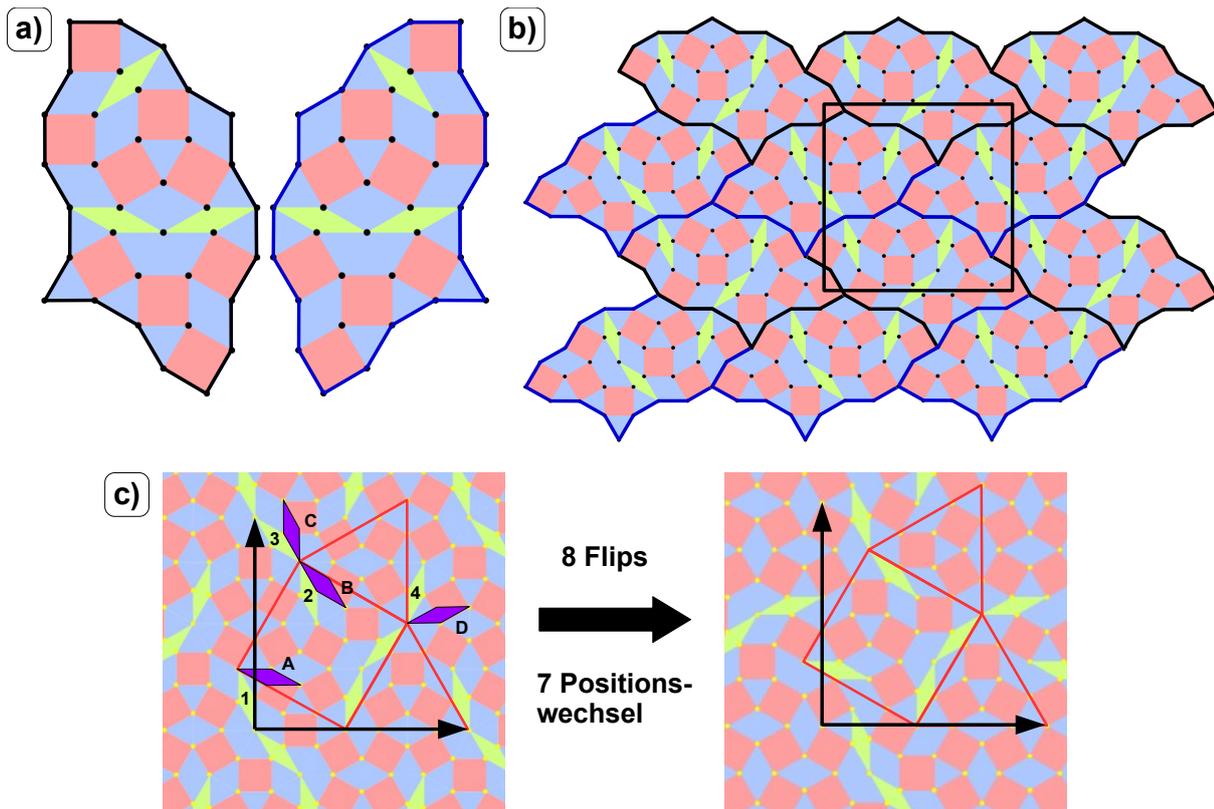


Abbildung 5.4: a) Ausschnitt aus der NGK auf Grundlage des (24:9:3)-Approximanten mit der dazugehörigen gespiegelten Zelle. b) Durch periodische Aneinanderreihung der in a) gezeigten Ausschnitte reproduzierte Kachelung des (48:18:6)-Approximanten mit schwarz eingezeichneter Einheitszelle. c) Verdeutlichung der nötigen Flips und Positionswechsel, um die Einheitszelle des (48:18:6)-Approximanten in ein in der NGK vorkommendes Motiv zu übertragen.

Rauten A und B übergehen. Des Weiteren müssen für die Erfüllung der Bauvorschriften der an das Quadrat angrenzenden Kachelungselemente die Rauten 3 und 4 in die Rauten C und D umgewandelt werden. Diese Flips in der Kachelung sind teilweise mit einem Positionswechsel der Atome verbunden. Für die Modifikation der Kachelung mit den vier genannten Rauten werden insgesamt acht atomare Flips benötigt, wobei sieben Positionswechsel der Atome stattfinden. Der so entstehende Ausschnitt aus der NGK ist auf der rechten Seite der Abb. 5.4 c) dargestellt, wobei die schwarzen Gittervektoren die Einheitszelle des (48:18:6)-Approximanten mit der modifizierten Kachelung definieren.

In Abb. 5.5 a) und b) sind LEED-Bilder des (48:18:6)-Approximanten bei 30 eV und 70 eV dargestellt. Aufgrund der beobachteten Intensitätsverteilung in 12 intensive Reflexe ist eine prinzipielle Ähnlichkeit mit dem Beugungsbild des OQC vorhanden. Zum Vergleich sind die zweite bis fünfte Beugungsordnung farblich entsprechend Abb. 2.10 b) markiert. Durch die Schicht hindurch sind die Substratreflexe sichtbar, die durch braune Hexagons gekennzeichnet sind. Die rot markierten Reflexe der zweiten Beugungsordnung

erscheinen in Analogie zum Ba-Ti-O-OQC am intensivsten. Jedoch können innerhalb der dritten und vierten Beugungsordnung signifikante Unterschiede zum Beugungsbild des OQC festgestellt werden. In Abb. 5.5 c) ist ein vergrößerter Ausschnitt des in Abb. 5.5 a) gelb umrandeten Bereichs gezeigt. In der dritten Beugungsordnung existiert ein sich abwechselndes Erscheinungsbild der Reflexe. In sechs Richtungen, die jeweils im Abstand von 60° voneinander vorliegen, beobachtet man intensive nahezu punktförmige Reflexe. In den anderen sechs Richtungen erscheint ein deutlich verschmierter Reflex mit einer verringerten Intensität. Die Form der Reflexe ist vergleichbar mit einem Dreieck, dessen Spitze in Richtung des Ursprungs gerichtet ist. Ein ähnliches Verhalten stellt man für Reflexe der vierten Beugungsordnung fest. In Abb. 5.5 d) ist eine Vergrößerung der in Abb. 5.5 b) gelb umrandeten Region dargestellt. In sechs jeweils im 60° -Abstand befindlichen Richtungen erscheinen intensive punktförmige Reflexe. In den sechs übrigen Richtungen kann erneut ein verschmierter Reflex mit geringerer Intensität identifiziert werden. Die Form ähnelt ebenfalls einem Dreieck, dessen Spitze im Gegensatz zu Abb. 5.5 c) nach außen gerichtet ist. Aus dem LEED-Bild ist ersichtlich, dass diese nach außen gerichteten Dreiecke der vierten Beugungsordnung in den sechs Hochsymmetrierichtungen des Substrats auftreten.

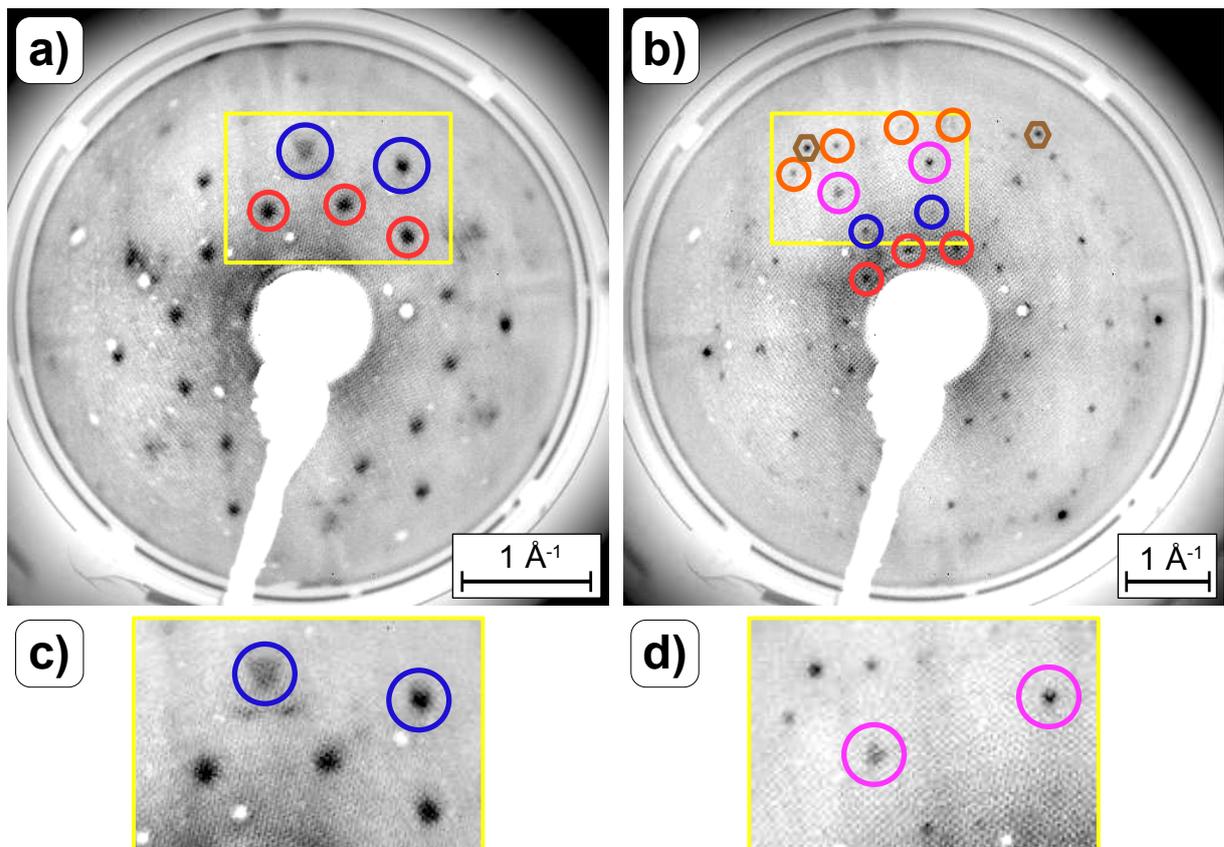


Abbildung 5.5: LEED-Bilder des (48:18:6)-Approximanten bei a) 30 eV und b) 70 eV. Die zweite bis fünfte Beugungsordnung bzw. die Substratreflexe sind farblich markiert. c) und d) Detaildarstellungen der in a) und b) gelb hervorgehobenen Bereiche mit farblich gekennzeichneten Beugungsordnungen.

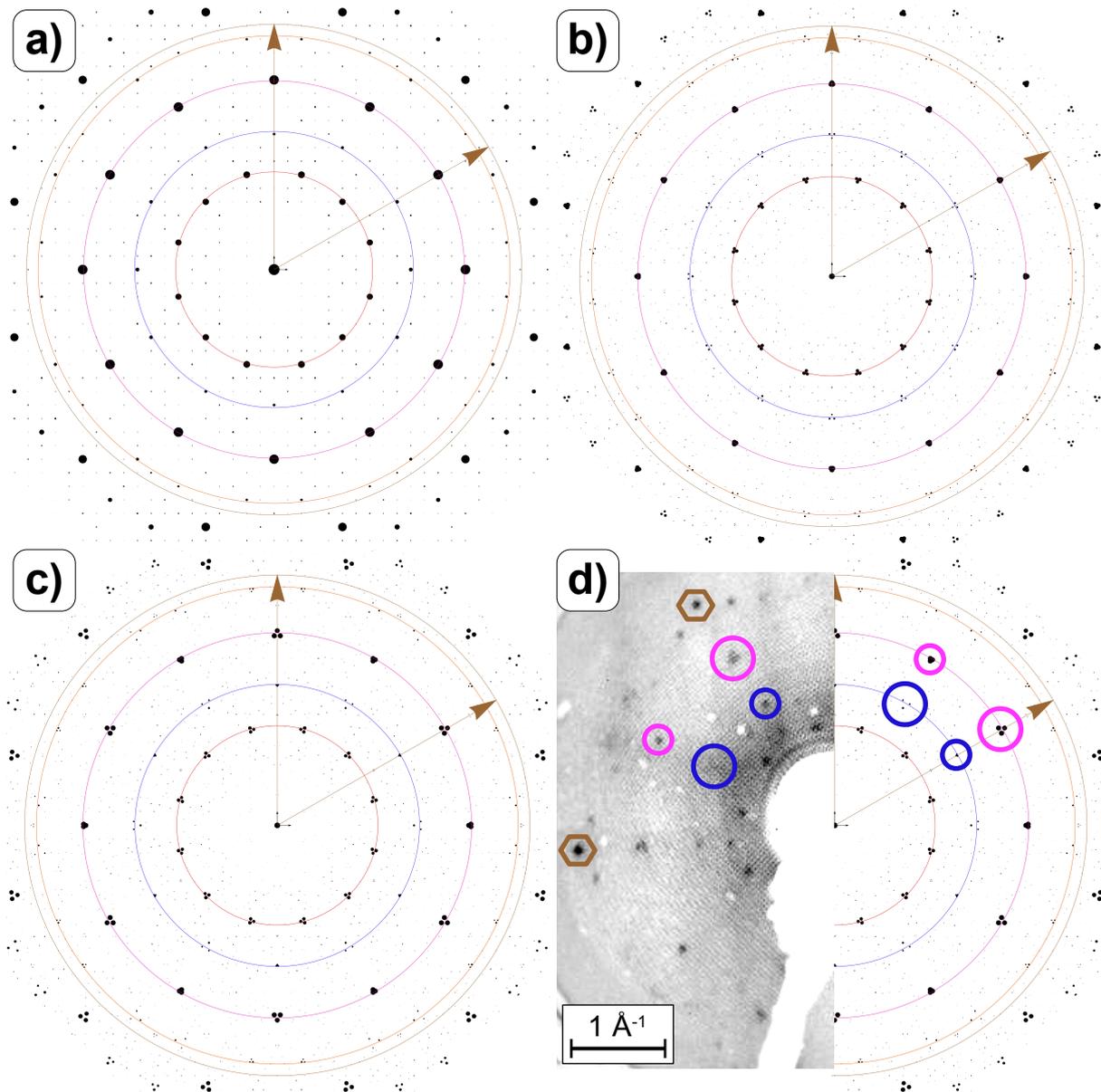


Abbildung 5.6: a) Berechnetes Beugungsbild einer Domäne des (48:18:6)-Approximanten auf Grundlage der idealen Einheitszelle. b) Superposition von drei Rotations- und drei Spiegeldomänen mit idealer Einheitszelle. c) Berechnetes Beugungsbild nach kommutativer Anpassung an das Pt(111)-Substrat. d) Vergleich des gemessenen und des berechneten Beugungsbilds. Charakteristische Unterschiede bezüglich des OQC sind farbig markiert.

Im Gegensatz dazu liegen die nach innen gerichteten Dreiecke der dritten Beugungsordnung in den sechs Richtungen, in denen kein Substratreflex auftritt.

Das berechnete Beugungsbild einer Domäne des (48:18:6)-Approximanten mit einer Kachelungskantenlänge von $6,72 \text{ \AA}$ und idealen 30° -, 60° - und 90° -Winkeln ist in Abb. 5.6 a) dargestellt. Der Durchmesser der Reflexe ist dabei ein Maß für die Intensität. Die zur Berechnung genutzte ideale Einheitszelle ist quadratisch und es ergibt sich eine Kantenlänge von $43,4 \text{ \AA}$. Aufgrund der Anordnung von 12 intensiven Reflexen auf einem Kreis ist die Ähnlichkeit zum OQC erkennbar. Die Beugungsordnungen des OQC sowie die Substra-

trefflexe sind entsprechend Abb. 2.10 b) durch farbige Kreise eingezeichnet. Eine genaue Betrachtung der Reflexe der zweiten und dritten Beugungsordnung zeigt, dass sie nicht exakt auf den Kreisen liegen. Das liegt daran, dass die periodische Struktur die vom OQC vorgegebenen reziproken Gitterpunkte nicht treffen kann. Allerdings ist aufgrund der Größe der Einheitszelle des (48:18:6)-Approximanten die Annäherung an den OQC, den man als eine Struktur mit einer unendlich kleinen Einheitszelle im reziproken Raum auffassen kann, besser als im Falle des (24:9:3)-Approximanten. Durch das unterliegende Pt(111)-Substrat kann das ideale quadratische Gitter des Approximanten in drei verschiedenen Orientierungen einrasten. Zusätzlich existiert zu jeder dieser Orientierungen eine Spiegelung. Dementsprechend ist in Abb. 5.6 b) die Superposition von drei Rotations- und drei Spiegeldomänen der idealen (48:18:6)-Einheitszelle dargestellt. Durch die verschiedenen Domänen entstehen eng benachbarte Reflexe, die sich teilweise überlappen. Eine Folge dieser Überlappung ist, dass die Abweichungen der Reflexpositionen von denen des OQCs herausgemittelt werden. Aufgrund der Instrumentenverbreiterung wären die Strukturen demnach ununterscheidbar. Durch die Verschmierung entsteht der optische Eindruck, dass es sich um das Beugungsbild des OQCs handeln würde, da alle Reflexkombinationen auf den farblichen Kreisen liegen.

In den gemessenen LEED-Bildern des (48:18:6)-Approximanten wird deutlich, dass insbesondere in den Reflexpositionen der dritten und vierten Beugungsordnung Unterschiede bezüglich des Beugungsbilds des OQCs auftreten. Die für die Zelle mit idealen Maßen beobachtete Entartung der Reflexpositionen wird aufgehoben, wenn die kommensurate Einheitszelle für die Berechnung genutzt wird. Die bezüglich des Pt(111)-Substrats kommensurate Einheitszelle besitzt die Überstrukturmatrix $\begin{pmatrix} 16 & 0 \\ 9 & 18 \end{pmatrix}$ und spannt eine Fläche von $44,3 \text{ \AA} \times 43,2 \text{ \AA}$ auf. Aufgrund der Anpassung an das Substrat wird die Kachelungskantenlänge in der längeren Seite auf $6,85 \text{ \AA}$ gestreckt und in der kürzeren auf $6,68 \text{ \AA}$ gestaucht. Das Beugungsbild der sechs Domänen der relaxierten Zelle ist in Abb. 5.6 c) dargestellt. Für die zweite, rot gekennzeichnete Beugungsordnung ergeben sich 12 Kombinationen aus drei Reflexen, die im 30° -Abstand auftreten. Aufgrund der vergleichsweise hohen Intensität und des geringen reziproken Abstands der einzelnen Reflexe untereinander sind sie individuell nicht auflösbar. Eine deutliche Unterscheidung zwischen (48:18:6)-Approximant und OQC taucht in der dritten und vierten Beugungsordnung auf, die in blau und magenta dargestellt sind. Auf dem blauen Kreis gibt es zwei verschiedene Kombinationen von Reflexen. In den Hochsymmetrierichtungen des Substrats fallen alle Reflexe der einzelnen Domänen nahezu auf einen Punkt zusammen. In den anderen sechs Richtungen findet man eine Kombination aus drei Reflexen vor, die aufgrund ihrer Anordnung einem Dreieck mit zum Mittelpunkt gerichteter Spitze ähneln. Durch den größeren reziproken Abstand zwischen den einzelnen Reflexen ist die Intensität im Gegensatz zu den punktförmigen Reflexen verringert. Eine vergleichbare Abfolge von Reflexmustern kann

in der vierten Beugungsordnung beobachtet werden. In den Substratrichtungen existieren Kombinationen aus drei Reflexen, die in ihrer Anordnung mit einem Dreieck mit nach außen gerichteter Spitze vergleichbar sind. In den anderen sechs Richtungen ist die Superposition der einzelnen Reflexe der Domänen nahezu punktförmig. Die wechselnde Abfolge der Form und Intensität der Reflexe kann in Abb. 5.6 d) nachvollzogen werden, in der das berechnete Beugungsbild aus c) und die LEED-Daten aus Abb. 5.5 b) gegenübergestellt sind. In den Hochsymmetrierichtungen des Substrats können in der vierten Beugungsordnung deutlich verschmierte Reflexe erkannt werden, die in der Form dem nach außen gerichteten Dreieck ähneln. Zudem ist das wechselnde Muster zwischen punktförmigem und dreieckigem Reflex in magenta gekennzeichnet. Für die dritte Beugungsordnung beobachtet man in den Hochsymmetrierichtungen punktförmige Reflexe, während man in den sechs anderen Richtungen schwach intensive Reflexe wahrnimmt. Das wechselnde Intensitätsverhalten entspricht dabei dem berechneten Beugungsbild. Vergleicht man dies zusätzlich mit den LEED-Daten der Abb. 5.5 a), können die Variationen in den Beugungsordnungen beobachtet werden.

In Abb. 5.7 a) ist ein lokaler Ausschnitt der 2D-AKF des STM-Bilds aus Abb. 5.1 a) dargestellt. Der Ursprung befindet sich in der Bildmitte und stellt den Punkt mit der höchsten Intensität dar. In den Ecken des Bildes befindet sich jeweils ein intensiver und scharf definierter Reflex, die zur Entzerrung des Bildes genutzt wurden. Die Vertices repräsentieren die Kantenlängen der Einheitszelle. Sie werden beispielhaft durch die schwarzen Vektoren beschrieben, die eine Länge von $44,18 \text{ \AA}$ bzw. $43,95 \text{ \AA}$ besitzen und in $135,0^\circ$ - bzw.

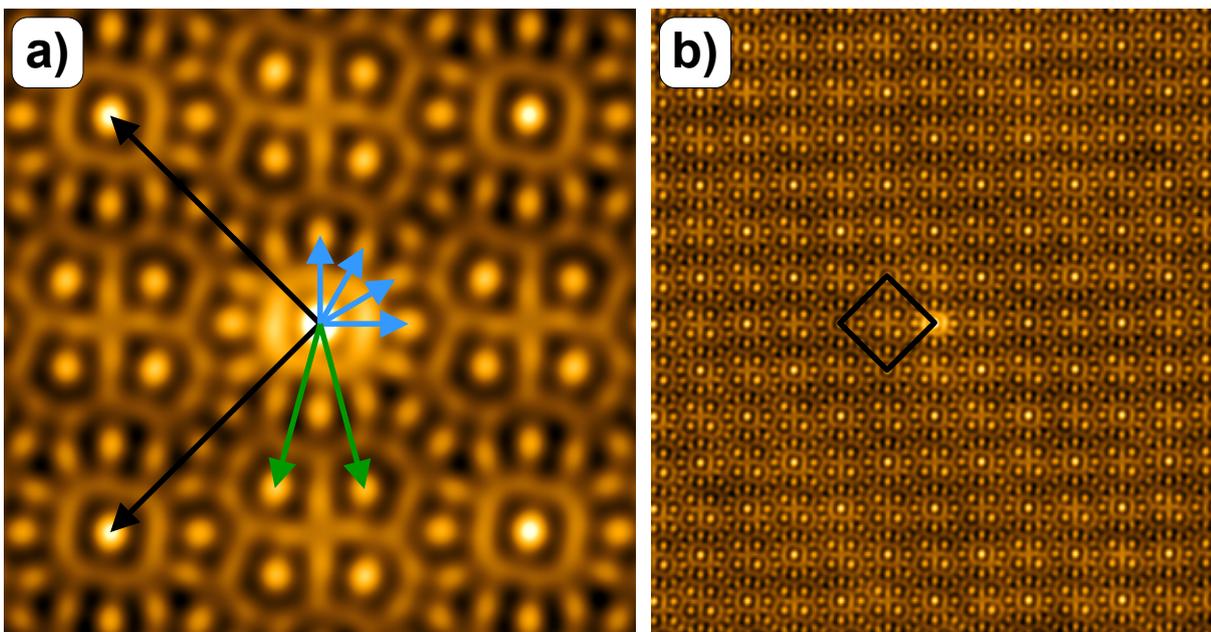


Abbildung 5.7: Lokaler Ausschnitt der 2D-AKF des (48:18:6)-Approximanten mit farblich markierten charakteristischen Längen des Systems. $93,5 \text{ \AA} \times 93,5 \text{ \AA}$. b) 2D-AKF auf großer Skala mit eingezeichneter Einheitszelle. Bildgröße $37,4 \text{ nm} \times 42,1 \text{ nm}$.

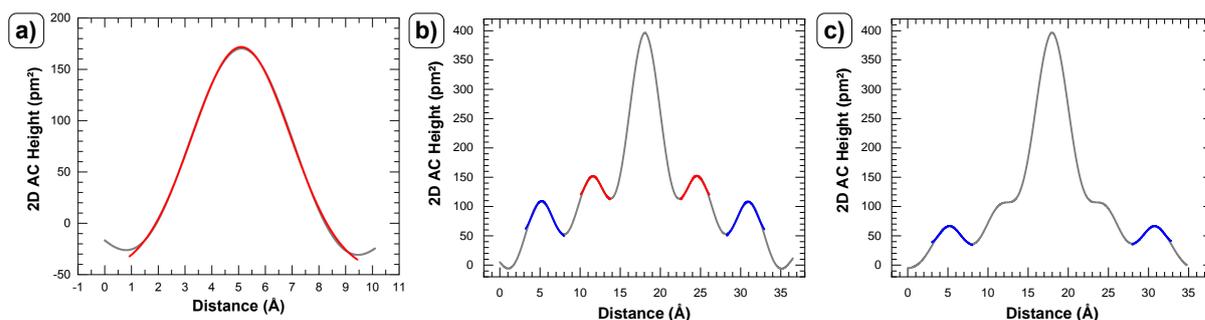


Abbildung 5.8: a) Linienprofile entlang eines Normierungsreflexes in Abb. 5.7 a). b) Linienprofil entlang der 0° -Richtung der 2D-AKF. c) Linienprofil entlang der 60° -Richtung der 2D-AKF.

$225,0^\circ$ -Richtung orientiert sind. Es zeigt sich, dass in der 2D-AKF die Kantenlängen nahezu gleich sind und so der Eindruck einer quadratischen Struktur entsteht. In Abb. 5.8 a) ist beispielhaft ein Linienprofil entlang eines solchen Reflexes in grau dargestellt. Für die Bestimmung der Breite wurde das in rot eingezeichnete gaußförmige Profil genutzt. Die mittlere Breite der vier Atompositionen ergibt sich zu etwa $3,67 \text{ \AA}$.

Um den Ursprung kann ein diffuser Kreis identifiziert werden, der wie beim Ba-Ti-O-OQC durch die verschiedenen Einstellmöglichkeiten der Nächstnachbaratome bezogen auf den Mittelpunkt des Dodekagons entsteht und die Kantenlänge der Kacheln repräsentiert. An den Kreis schließen sich vom Mittelpunkt ausgehend 12 weitere Reflexe an, die durch die vier blau markierten Vektoren erreicht werden können. Sie sind in $0,0^\circ$ -, $30,9^\circ$ -, $60,6^\circ$ - und $90,0^\circ$ -Richtung orientiert und besitzen jeweils eine Länge von $13,09 \text{ \AA}$, $12,97 \text{ \AA}$, $13,09 \text{ \AA}$ und $13,21 \text{ \AA}$. Die mittlere Länge $13,09 \text{ \AA}$ entspricht etwa dem $\sqrt{2 + \sqrt{3}}$ -fachen der Kantenlänge von $12,98 \text{ \AA}$ im Sr-Ti-O-OQC mit einer Abweichung von etwa $0,8\%$. Das Punktmuster beschreibt somit die 12 äußeren Vertices des Dodekagons. Eine Besonderheit ist, dass die vier Atompositionen in 0° -, 90° -, 180° - und 270° -Richtung schärfer definiert sind als die übrigen acht Reflexe.

In Abb. 5.8 b) ist ein Linienprofil entlang der 0° -Richtung abgebildet. Ausgehend vom Mittelpunkt wurden die beiden Maxima des Kreises mit den rot markierten Gauß-Peaks angepasst. Aus dem Abstand zum Mittelpunkt ergibt sich der Radius des Kreises zu etwa $6,46 \text{ \AA}$ bei einer Breite von etwa $2,04 \text{ \AA}$. Die so ermittelte Kantenlänge weicht um etwa 4% von der experimentell bestimmten durchschnittlichen Länge $6,72 \text{ \AA}$ [31] und um etwa 5% von der mittleren Kantenlänge der relaxierten Einheitszelle $6,77 \text{ \AA}$ ab. Die beiden punktförmigen Vertices befinden sich in größerem Abstand und wurden in Abb. 5.8 b) durch die blauen Gaußprofile angepasst. Es ergibt sich ein mittlerer Abstand von $12,85 \text{ \AA}$ bei einer Breite von $2,47 \text{ \AA}$. Im Gegensatz dazu ist in Abb. 5.8 c) das Linienprofil entlang der oval verzerrten Reflexe abgebildet. Mit der Anpassung ergibt sich dabei ein Abstand von $12,75 \text{ \AA}$ mit einer Breite von $2,52 \text{ \AA}$.

Die beiden grün dargestellten Vektoren beobachtet man unter den Winkeln $254,7^\circ$ und

284,8° und besitzen jeweils eine Länge von 25,36 Å und 25,48 Å. Die mittlere Länge 25,42 Å weicht etwa 1,4% von der Breite eines Wagenrads von 25,08 Å ab. Ähnlich wie im Fall des Ba-Ti-O-OQC zeigt auch die 2D-AKF des (48:18:6)-Approximanten systematische Abweichungen der Kantenlängen der Kacheln hin zu größeren Werten, wobei die prozentualen Abweichungen in diesem System deutlich geringer ausfallen.

In Abb. 5.7 b) ist die 2D-AKF auf einer größeren Skala dargestellt, die die Beurteilung der Schichtqualität ermöglicht. Die Einheitszelle des Approximanten ist ebenfalls in schwarz eingezeichnet. Betrachtet man die intensiven Vertices der Einheitszelle erkennt man, dass auch in großer Entfernung vom Bildmittelpunkt die Intensität und Schärfe der Punkte im Bild erhalten bleibt. Dies bestätigt die Erkenntnis aus der abgenommenen Kachelung, dass trotz einiger Defektstellen eine hochgeordnete Schicht vorliegt.

5.2 Elektronische Eigenschaften des (48:18:6)-Approximanten

5.2.1 Elektronische Struktur der Sr-Atome

Für die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften wurden STS-Messungen bei LN₂-Temperatur durchgeführt. Die STM-Spitze wurde während der Messung über den Sr-Vertices positioniert. Die Zustände um E_F wurden durch $I(U)$ -Spektroskopie und die Zustände weit oberhalb und unterhalb von E_F mittels $z(U)$ -Spektroskopie gemessen.

In Abb. 5.9 ist die gemessene elektronische Struktur auf den Sr-Atomen des (48:18:6)-Approximanten dargestellt. Die Rohdaten sind als graue Messpunkte dargestellt. Für die dargestellten Messungen wurde eine Modulationsspannung von 60 mV bei einer Modulationsfrequenz von 781,53 Hz genutzt, sodass die Messunsicherheit nach Gl. (3.6) etwa 111 meV beträgt. Die ermittelten besetzten und unbesetzten Zustände sind in den Teilabbildungen im unteren Bildbereich schwarz markiert.

Abbildung 5.9 a) zeigt die besetzten Zustände des (48:18:6)-Approximanten. Der Zustand mit der größten lokalen Leitfähigkeit wird bei einer Energie von $-3,12$ eV beobachtet. In diesem Bereich ist die Streuung der Datenpunkte größer als im restlichen Spektrum. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte sein, dass die Regelung nicht schnell genug reagieren und der Tunnelstrom nicht konstant gehalten werden konnte. Im weiteren Verlauf gibt es einen diskreten Zustand bei $-2,64$ eV. Des Weiteren können zwei stark verbreiterte Zustände beobachtet werden, deren lokale Maxima bei $-2,13$ eV und $-0,87$ eV liegen. Diese heben sich allerdings kaum vom Untergrund ab. In Abb. 5.9 b) sind die unbesetzten Zustände der Struktur dargestellt. Es können zwei unbesetzte Zustände und zwei FERs identifiziert werden. Die höchsten Leitfähigkeitswerte besitzen die erste und zweite FER bei $3,58$ eV und $5,10$ eV. Die unbesetzten Zustände können als lokale Maxima bei $1,94$ eV

und 2,96 eV identifiziert werden. In Abb. 5.9 c) und d) sind die Zustände um das Fermi-niveau dargestellt. Abbildung 5.9 c) zeigt dabei das Spektrum der lokalen Leitfähigkeit und Abb. 5.9 d) das auf die totale Leitfähigkeit normierte $dI/dU / I/U$ -Spektrum. In Abb. 5.9 c) ist die lokale Leitfähigkeit im Energiebereich $[-0,5 \text{ eV}; 0,4 \text{ eV}]$ nahezu konstant. Der Absolutwert ist gering aber immer positiv, insbesondere beim Durchgang durch E_F . Dies ist ein Indiz für den metallischen Charakter der Schicht, der auch beim Ba-Ti-O-OQC beobachtet wurde. Da in Abb. 5.9 c) kein Zustand um E_F eindeutig identifiziert werden kann, ist in Abb. 5.9 d) das normierte Spektrum dargestellt. Es wird deutlich, dass die lokale Leitfähigkeit im Minimum nur auf etwa 70 % der totalen Leitfähigkeit abfällt. Durch die Normierung kann ein besetzter Zustand bei $-0,14 \text{ eV}$ gefunden werden.

Die Interpretation der gemessenen Zustände erfolgt analog zum Ba-Ti-O-OQC mit Hilfe von DFT-Berechnungen, die von T. Dorini durchgeführt wurden [184]. Abbildung 5.10 zeigt die theoretisch ermittelte LDOS der Sr-Atome in der Sr- σ -Phase. Die experimentell beobachteten Zustände der Sr-Atome im (48:18:6)-Approximanten sind als gestrichelte Linien eingezeichnet. In Abb. 5.10 a) ist die LDOS der Sr-Atome in schwarz und die PDOS

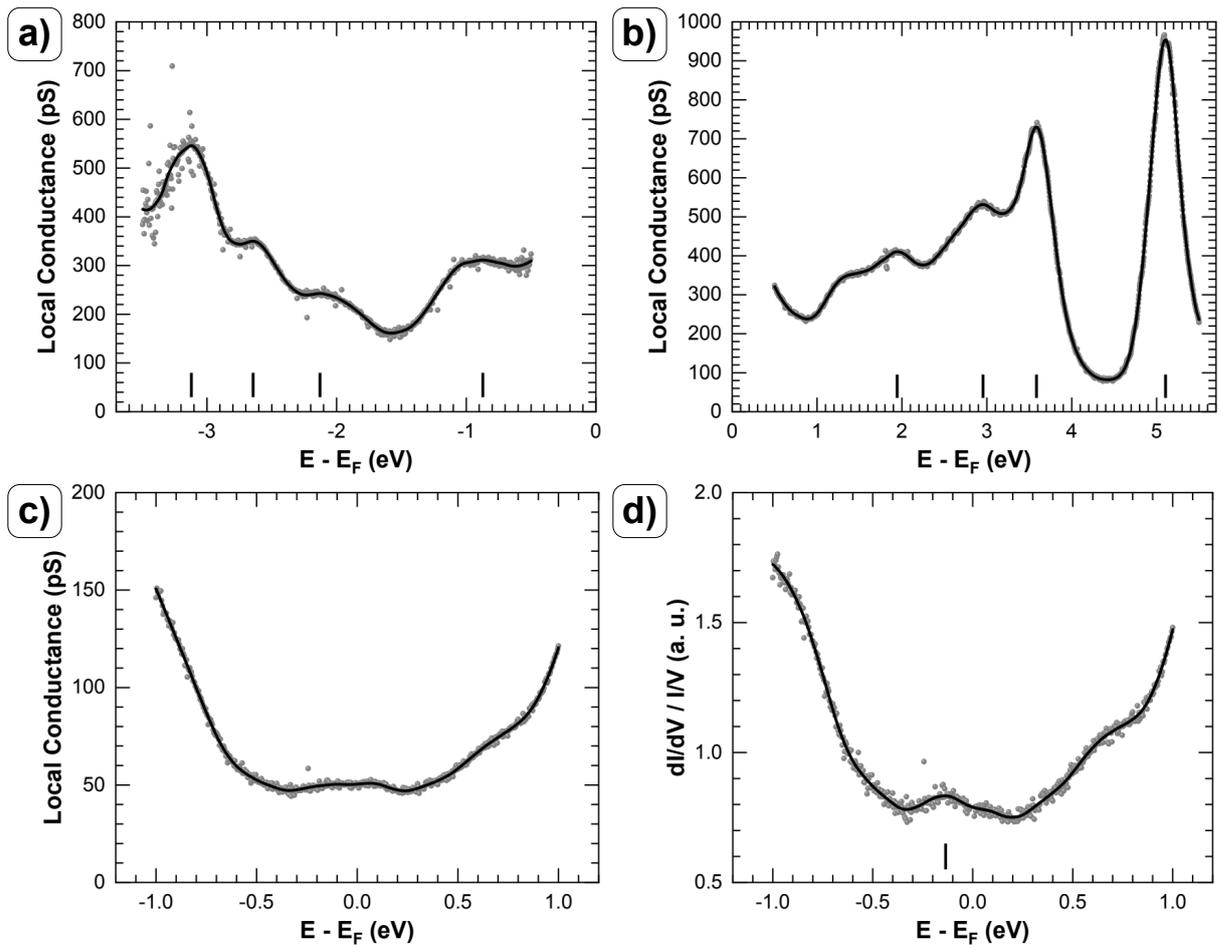


Abbildung 5.9: Elektronische Struktur auf den Sr-Vertices des (48:18:6)-Approximanten. a) Besetzte Zustände. b) Unbesetzte Zustände. c) Elektronische Struktur im Bereich um E_F . d) Darstellung der ferminahen Zustände aus c) als $dI/dU / I/U$ -Spektrum.)

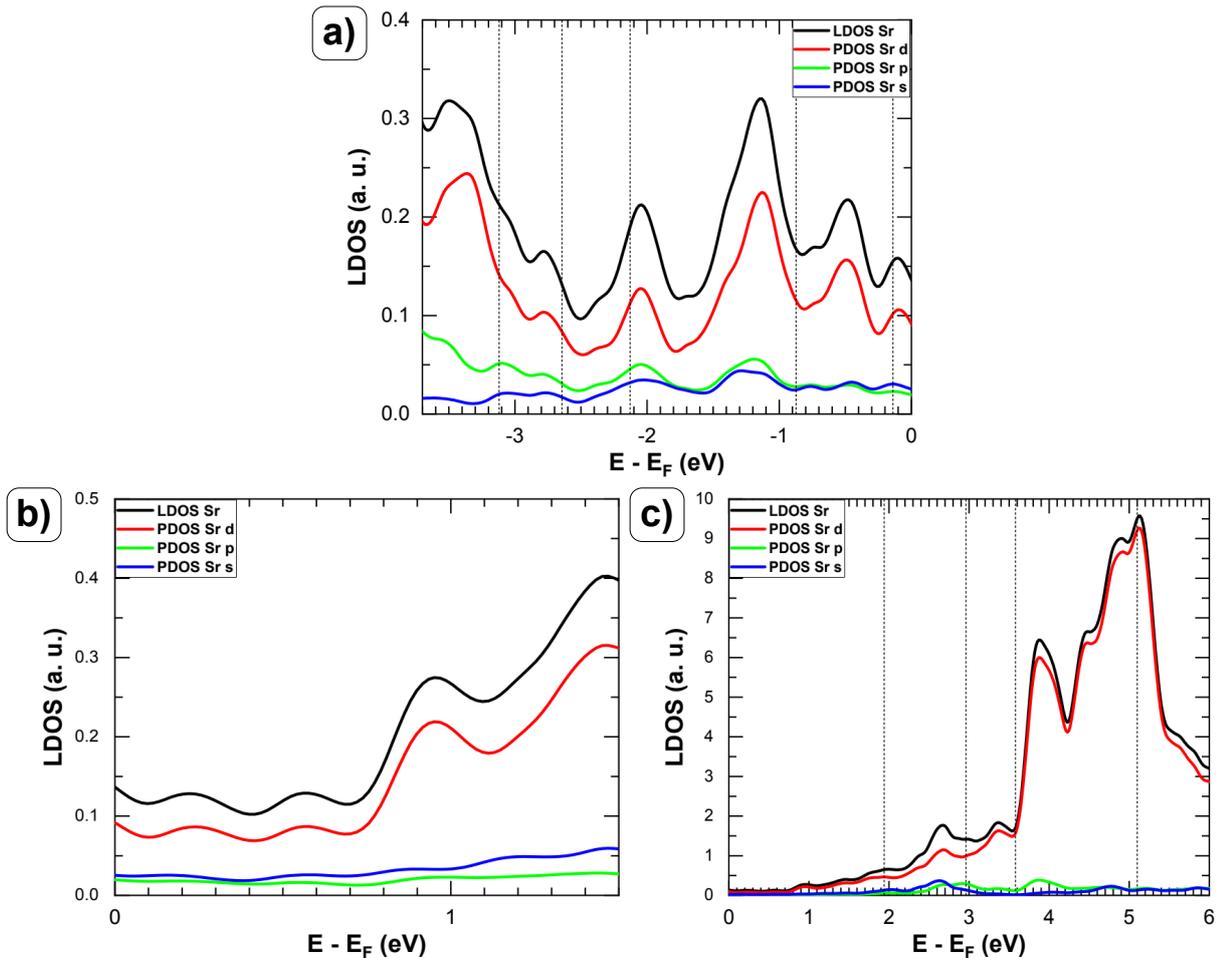


Abbildung 5.10: Berechnete LDOS der Sr-Vertices und PDOS der Sr s-, p- und d-Zustände in der Sr- σ -Phase. a) Besetzte Zustände. b) und c) Unbesetzte Zustände in der Nähe von E_F und weit oberhalb von E_F . Nach [184].

der s-, p- und d- Zustände jeweils in blau, grün und rot dargestellt. Ähnlich wie im Fall der Ba- σ -Phase erkennt man, dass die LDOS größtenteils durch die Zustände mit d-Charakter beeinflusst wird. Mit Hilfe der Berechnung können die beiden Zustände bei $-2,64$ eV und $-2,13$ eV lokalen Maxima der Sr-LDOS bzw. der PDOS der Sr d-Zustände bei etwa $-2,8$ eV und $2,05$ eV zugeordnet werden. Außerdem kann der Zustand bei $-0,14$ eV einem Maximum der Sr d-PDOS bei etwa $-0,1$ eV zugeordnet werden. Die Bestimmung des Zustands bei $-0,87$ eV erweist sich als schwierig, da es in der Sr-LDOS keinen Peak an dieser energetischen Position gibt. Allerdings besitzen auch die berechneten lokalen Zustandsdichten der Ti-, O- und Pt-Atome keine lokalen Maxima bei dieser Energie. Aufgrund des im Experiment beobachteten stark verbreiterten Charakters des Peaks bei $-0,87$ eV wäre eine Zuordnung zum lokalen Maximum der Sr d-PDOS bei $-1,1$ eV möglich. Die Abbildung 5.10 b) und c) bilden den Bereich der unbesetzten Zustände ab. In Abb. 5.10 b) erkennt man, dass die Sr-LDOS im Bereich um E_F gering ist und ab einer Energie von etwa $0,7$ eV stark ansteigt. Die höherenergetischen Zustände sind in Abb. 5.10 c) dargestellt.

Der bei 2,96 eV identifizierte Zustand könnte einem lokalen Maximum der Sr p-Zustände zugeordnet werden, dass jedoch nur einen geringen Absolutwert besitzt. Alternativ ist trotz der energetischen Verschiebung die Zuordnung zum Maximum der d-Zustände bei etwa 2,7 eV möglich. Weiterhin erkennt man bei der zweiten FER bei 5,10 eV ein lokales Maximum der Sr-LDOS, das eine Energie von 5 eV besitzt. Der Energiewert der ersten FER bei 3,58 eV könnte dem schwachen lokalen Maximum der Sr d-PDOS bei etwa 3,4 eV zugeordnet werden. Ähnlich wie beim Ba-Ti-O-OQC werden die FERs durch Wechselwirkung mit den Sr-Zuständen modifiziert. Allerdings beobachtet man die beiden Sr-Peaks bei 2,7 eV und 3,9 eV nicht.

In Analogie zum Ba-Ti-O-OQC können einige der gemessenen Zustände nicht durch die Sr-LDOS beschrieben werden. Aus diesem Grund ist in Abb. 5.11 die LDOS der Ti- und O-Atome sowie des Pt-Substrats dargestellt. Abbildung 5.11 a) und b) verdeutlichen den Bereich der besetzten Zustände. Wie beim Ba-Ti-O-OQC ist die Pt-LDOS bedeutend größer als die Ti- und O-LDOS. Bei der Energie von $-3,12$ eV wird die erste FER der

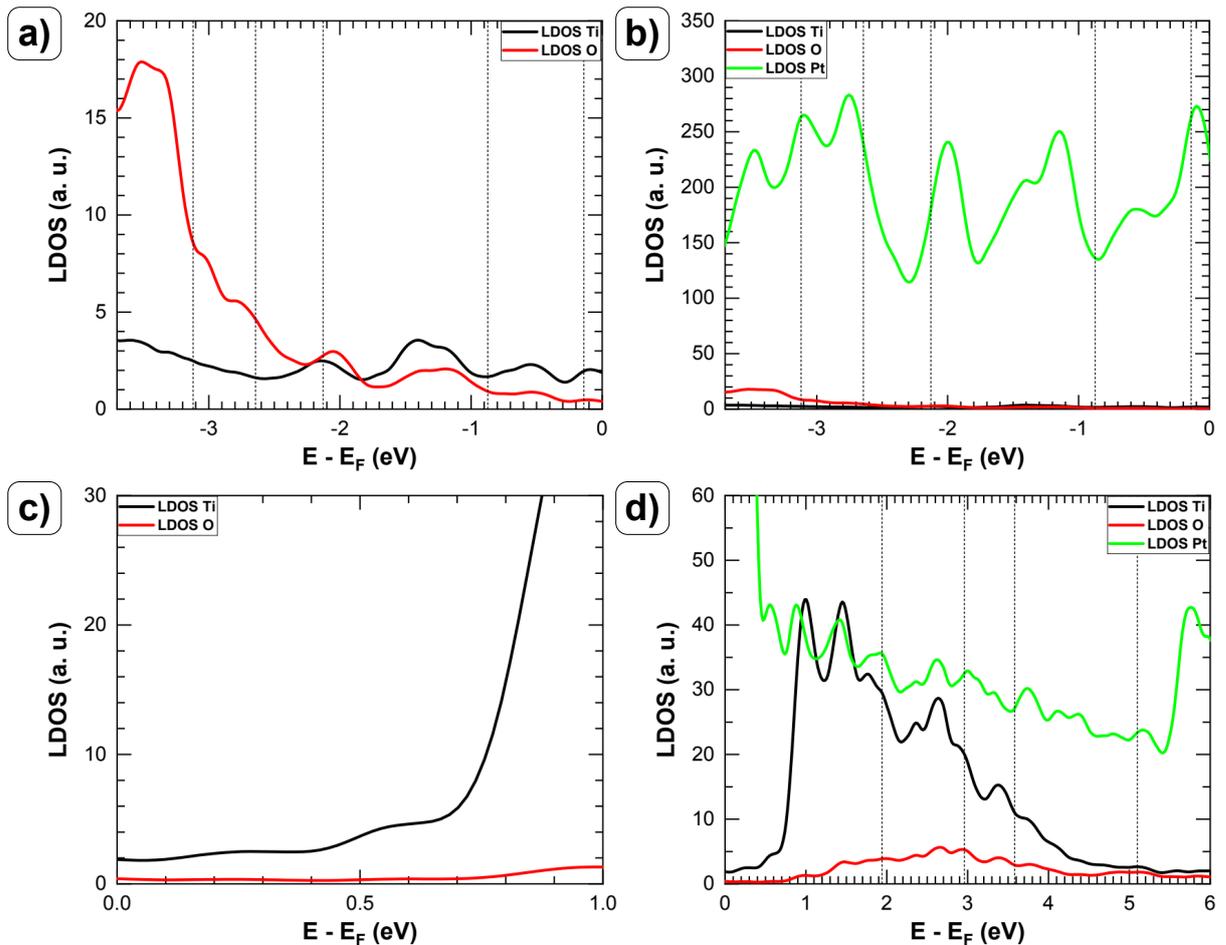


Abbildung 5.11: Berechnete LDOS der Ti- und O-Atome und des Pt-Substrats in der Sr- σ -Phase. a) und b) Besetzte Zustände mit Fokus auf die Ti- und O-LDOS (a)) und die Pt-LDOS (b)). c) und d) Unbesetzte Zustände mit Fokus auf die Ti- und O-LDOS (c)) und die Ti- und Pt-LDOS (d)). Zur Verfügung gestellt von [184].

	Zustandsenergie	Sr	Ti
Besetzte Zustände (eV)	-3,12 *		
	-2,64	✓	
	-2,13	✓	
	-0,87	✓	
	-0,14	✓	
Unbesetzte Zustände (eV)	1,94		✓
	2,96	✓	
	3,58 *		✓
	5,10 *	✓	

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der in Abb. 5.9 a), b) und d) identifizierten elektronischen Zustände auf den Sr-Atomen. Die mit einem * gekennzeichneten Energien sind FERs.

Spitze zugeordnet, die den größten Wert der lokalen Leitfähigkeit im Spektrum besitzt. In diesem Bereich steigt auch die LDOS der O-Atome stark an. Im Gegensatz zum Ba wird bei der ersten FER in Abb. 5.9 a) keine niederenergetische Schulter beobachtet, die durch Wechselwirkung mit dem Sr d-Zustand bei $-3,4$ eV entstehen könnte. Für den besetzten Zustand bei $-0,87$ eV können keine lokalen Maxima der Ti-, O- oder Pt-LDOS zugeordnet werden, sodass die Zuordnung dieses Zustands zu den Sr-Atomen gerechtfertigt ist. Die unbesetzten Zustände sind in Abb. 5.11 c) und d) gezeigt. Sie werden hauptsächlich von Ti 3d-Zuständen mit Beimischungen der O 2p-Zustände gebildet. Die Zuordnung des Zustands bei $1,94$ eV ist schwierig, denn die LDOS der Sr-Vertices zeigt kein ausgezeichnetes Maximum in dieser Umgebung. Somit ist wahrscheinlich, dass das lokale Maximum der Ti-LDOS bei $1,8$ eV diesen Zustand verursacht.

In Tab. 5.1 sind die beobachteten besetzten und unbesetzten Zustände des (48:18:6)-Approximanten zusammengefasst. Im besetzten Bereich gibt es insgesamt vier Zustände, die alle den Sr 4d-Zuständen zugeordnet werden können. Im Bereich $E - E_F > 0$ könnte der bei $2,96$ eV gelegene Zustand mit einem lokalen Maximum der Sr p-Zustände identifiziert werden. Jedoch ist eine Zuordnung zu den 4d-Zuständen mit Beimischung eines Zustands mit p-Charakter wahrscheinlicher. Des Weiteren existieren ein lokales Maximum der Sr d-PDOS bei $5,1$ eV. Die beiden Zustände bei $1,94$ eV und $3,58$ eV können aufgrund der deutlich höheren Ti-LDOS im Vergleich zur Sr-LDOS den Ti 3d-Zuständen zugeordnet werden.

Die gemessene elektronische Struktur auf den Sr-Vertices des (48:18:6)-Approximanten in Abb. 5.9 zeigt große Ähnlichkeit mit den Merkmalen beim Ba-Ti-O-OQC in Abb. 4.7. Ein Vergleich der theoretischen LDOS der Sr- und Ba-Vertices in der σ -Phase ist in Abb. 5.12 dargestellt. Abbildung 5.12 a) zeigt dabei die LDOS der besetzten Zustände für Sr in schwarz und Ba in rot. Der Absolutwert der Sr-LDOS ist im gesamten dargestellten Energiebereich geringer als die Ba-LDOS. In beiden Systemen können vier lokale Maxima bei etwa gleichen Energien von -2 eV, $-1,15$ eV und $-0,5$ eV und $-0,1$ eV identifiziert werden, die ihren entsprechenden 4d-Zuständen zugeordnet werden können. Die unbesetzten

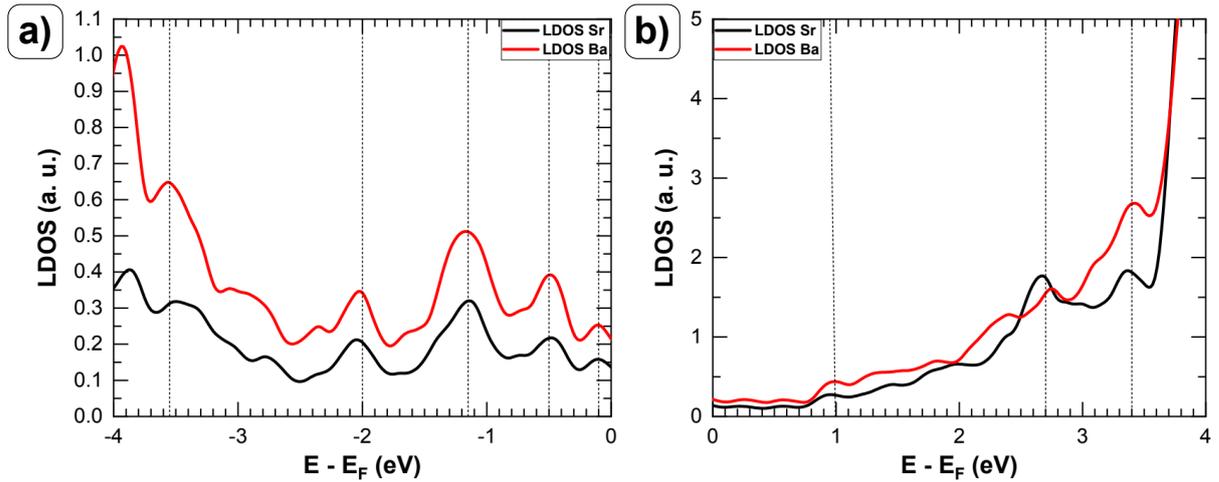


Abbildung 5.12: Berechnete LDOS von Sr- und Ba-Vertices in der Sr- und Ba- σ -Phase a) unterhalb von E_F und b) oberhalb von E_F .

Zustände sind in Abb. 5.12 b) abgebildet. Bis auf einen kleinen Energiebereich um 2,6 eV ist die Ba-LDOS im Vergleich zur Sr-LDOS erhöht. Es lassen sich in beiden Spektren drei lokale Maxima bei etwa 1,0 eV, 2,7 eV und 3,4 eV beobachten, bevor die LDOS beider Systeme ab etwa 3,6 eV stark ansteigen. Die Maxima lassen sich auch hier 4d-Zuständen der beiden Elemente zuordnen.

Die Messung der lokalen Leitfähigkeit wird stationär auf einem beliebigen Sr-Vertex durchgeführt. Aus diesem Grund liegt es nahe, den Einfluss der direkten atomaren Nachbarschaft auf die elektronische Struktur dieser Position zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden vier verschiedene Sr-Vertices innerhalb des Dodekagons spektroskopiert, die in Abb. 5.13 a) farblich gekennzeichnet sind. Die vier untersuchten Atompositionen entsprechen drei von vier möglichen Vertexkonfigurationen der NGK, die separat dargestellt sind. Die schwarz gekennzeichnete Position liegt im Zentrum des Dodekagons. Die direkte atomare Umgebung setzt sich aus fünf Dreiecken und zwei Rauten zusammen. Somit befinden sich insgesamt sieben Sr-Atome auf den angrenzenden Vertices, was die Höchstzahl an Nächstnachbaratomen der untersuchten Positionen bedeutet. Die rot markierte Position entspricht einem Knotenpunkt, an dem zwei Dreiecke, ein Quadrat und eine Raute verbunden sind. Somit befinden sich sechs Sr-Atome in unmittelbarer Umgebung. Diese spezielle Anordnung der Elemente ist außerdem als Schild bekannt. Für die blaue und grüne Position ergibt sich dieselbe Anordnung an Kacheln in zwei unterschiedlichen Rotationen. Es handelt sich um die charakteristische (3².4.3.4)-Vertexkonfiguration der σ -Phase. An der Messposition liegen drei Dreiecke und zwei Quadrate an, sodass insgesamt fünf Sr-Atome in direkter Umgebung vorliegen.

Die an den vier markierten Vertices aufgenommenen Spektren sind in Abb. 5.13 b) farblich der Messposition entsprechend dargestellt. Die Rohdaten sind als Datenpunkte eingezeichnet. Die verwendete Modulationsspannung von 30 mV bei einer Modulationsfrequenz von

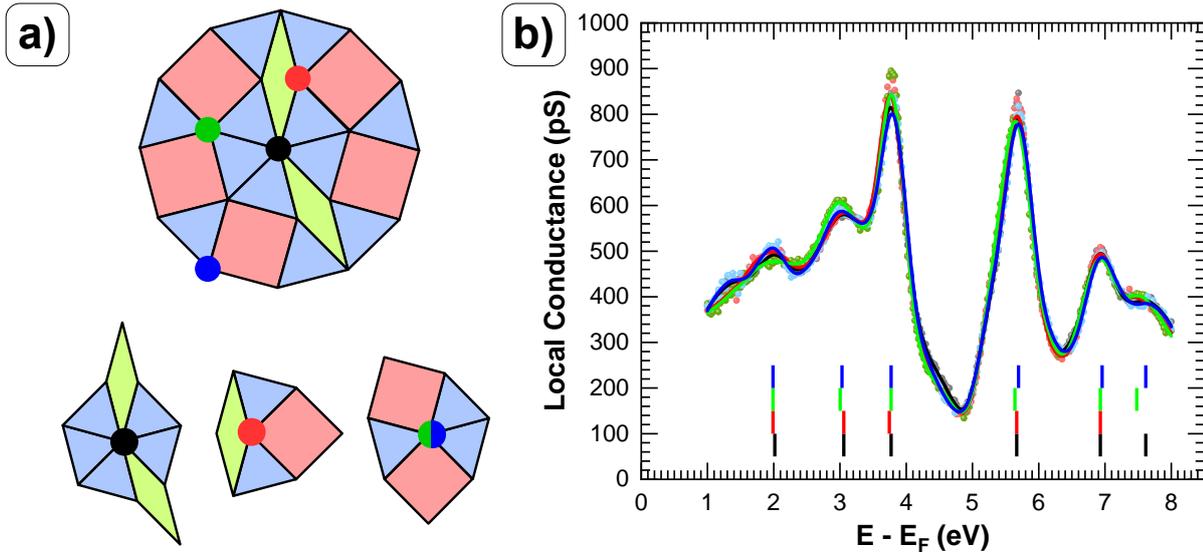


Abbildung 5.13: a) Innerhalb eines Dodekagons sind verschiedene Messpositionen farblich markiert. Die einzelnen Vertexkonfigurationen der Positionen sind separat abgebildet. b) Abhängigkeit der elektronischen Struktur der Sr-Vertices beim (48:18:6)-Approximanten von der Vertexposition. Die Diagramme sind farblich entsprechend der vier Messpositionen aus a) dargestellt.

1781,53 Hz ergibt eine Messunsicherheit von 60 meV. Die gemessenen Zustände der einzelnen Graphen sind als farbige Balken eingezeichnet und in Tab. 5.2 zusammengefasst. Um die Spitzenqualität bei den Einzelmessungen beurteilen zu können, wurde bis zu einer Energie von 8 eV gemessen, um die ersten FERs abzubilden.

In der Messung der unbesetzten Zustände können bei allen vier Vertexkonfigurationen zwei Zustände bei 2 eV und 3 eV und drei Feldemissionsresonanzen bei etwa 3,8 eV, 5,7 eV und 7 eV identifiziert werden. Bei den Zuständen und FERs beobachtet man bei den Einzelmessungen jeweils geringe Verschiebungen der energetischen Position, die im Rahmen der Messunsicherheit liegen. Eine vierte FER tritt bei einer Energie von über 7 eV auf, die nur in drei von vier Spektren beobachtet wird. Da die energetische Position und die lokale Leitfähigkeit für alle FERs unterhalb von 7 eV nahezu identisch ist, kann eine

Zentrum (eV)	Schild (eV)	(3 ² .4.3.4)-Vertex (eV)	(3 ² .4.3.4)-Vertex (eV)
2,02	1,99	1,99	1,99
3,06	3,06	3,00	3,03
3,77 *	3,75 *	3,77 *	3,77 *
5,67 *	5,67 *	5,64 *	5,69 *
6,93 *	6,93 *	6,93 *	6,96 *
7,62 *	7,48 *	7,62 *	

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der in Abb. 5.13 b) ermittelten elektronischen Zustände in auf verschiedenen Sr-Vertices innerhalb eines Dodekagons. Die mit einem * gekennzeichneten Energien sind FERs.

grobe Veränderung der Spitzengeometrie zwischen den Einzelmessungen ausgeschlossen werden. Dies gilt insbesondere bei der zweiten und dritten FER. Bei den unbesetzten Zuständen und der ersten FER gibt es geringe Abweichungen im Absolutwert der lokalen Leitfähigkeit, die im Bereich von höchstens 5% vom Maximalwert liegen.

Zusammenfassend wurden vier verschiedene Messpositionen untersucht, die drei verschiedenen Vertexkonfigurationen entsprechen. Sowohl die energetische Lage als auch der Absolutwert der lokalen Leitfähigkeit ist bei allen Messungen nahezu identisch. Somit kann geschlussfolgert werden, dass die Vertexkonfiguration und die direkte Nachbarschaft keinen Einfluss auf die elektronische Struktur der einzelnen Sr-Atome haben. Dies ist auf die erhöhte Lage der Sr-Atome in der Schicht zurückzuführen, wodurch der gemessene Tunnelstrom maßgeblich von den Sr-Zuständen dominiert wird.

5.2.2 Elektronische Eigenschaften der Oberfläche anhand von dI - dU -Karten

Für die Aufnahme der dI - dU -Karten wurde eine Modulationsspannung $U_{\text{Mod}} = 50$ mV bei einer Modulationsfrequenz $f_{\text{Mod}} = 881,53$ Hz an die Probe angelegt. Von den Rohdaten der STM-Bilder wurde jeweils eine zweidimensionale FFT durchgeführt. Anschließend wurde eine Maske entsprechend dem berechneten Beugungsbild des (48:18:6)-Approximanten mit dem FFT-Bild multipliziert und rücktransformiert. Dieser Prozess wird im Anhang A.1 genauer erläutert. Alle Messungen wurden bei LN₂-Temperaturen durchgeführt. In allen Teilabbildungen ist die Einheitszelle zur Orientierung in weiß eingezeichnet.

In Abb. 5.14 werden die Topografiebilder (a) bis c)) und die dazugehörigen dI - dU -Karten (d) bis f)) der Oberfläche des (48:18:6)-Approximanten in einem Spannungsbereich von etwa 0,8 eV bis 2 eV dargestellt. Abbildung 5.14 a) zeigt die atomare Struktur des Approximanten bei einer Tunnelspannung von 0,78 V und einem Tunnelstrom von 250 pA. Der Farbkontrast liegt auf den Sr-Vertices. In dem etwa 100 nm² großen Bildausschnitt erkennt man Helligkeitsunterschiede entlang der drei verbundenen Rauten, die dunkler als die umliegenden Atome dargestellt sind. Gleichzeitig erscheinen die Vertices, die entlang der beiden Diagonalen der Einheitszelle liegen, in einem helleren Kontrast. Diese Beobachtung kann in der dI - dU -Karte in Abb. 5.14 d) nachvollzogen werden. Trotz der fehlenden atomaren Auflösung im elektronischen Signal können bestimmte Strukturen wie die Quadrate an den Eckpunkten der Einheitszelle erkannt werden. Der farbliche Kontrast ist nicht homogen verteilt und zeigt deutliche Variationen. Die vier Vertices der Sr-Atome, die die Quadrate an den Eckpunkten der Einheitszelle bilden, werden mit einer höheren Intensität dargestellt. Zusätzlich gibt es ein fünftes Quadrat in der Mitte der Einheitszelle, das ebenfalls in dieser Form abgebildet wird. Darüber hinaus erkennt man den verringerten farblichen Kontrast in den Bereichen, wo die drei verbundenen Rauten gebildet werden.

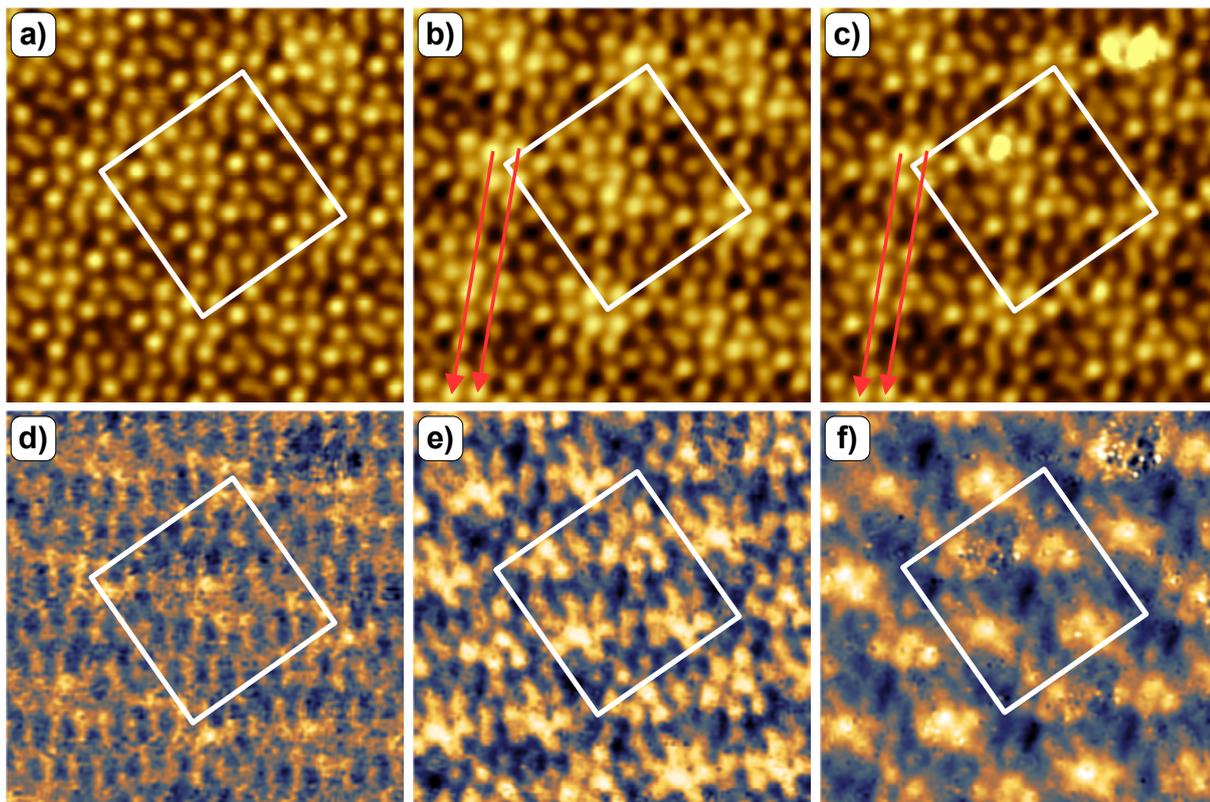


Abbildung 5.14: STM-Bilder der Topografie (a) bis c)) und die dazugehörigen $dI-dU$ -Karten (d) bis f)) des (48:18:6)-Approximanten im Niedrigspannungsbereich bei LN₂-Temperatur. Bildgröße in a) bis f) jeweils etwa $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$. a) $U = 0,78\text{ V}$, $I = 250\text{ pA}$, $\Delta z = 40\text{ pm}$. b) $U = 1,755\text{ V}$, $I = 250\text{ pA}$, $\Delta z = 50\text{ pm}$. c) $U = 1,95\text{ V}$, $I = 250\text{ pA}$, $\Delta z = 4,5\text{ pm}$. Modulationsspannung und Modulationsfrequenz in d) bis f) jeweils $U_{\text{Mod}} = 50\text{ mV}$ und $f_{\text{Mod}} = 881,53\text{ Hz}$. d) $\Delta G = 30\text{ pS}$. e) $\Delta G = 120\text{ pS}$. f) $\Delta G = 1,2\text{ pS}$.

In Abb. 5.14 b) erkennt man, dass der Kontrast in der Topografie stärker auf den Quadraten an den Eckpunkten und im Mittelpunkt der Einheitszelle liegt. Aufgrund der Kachelung entsteht der Eindruck einer Doppelreihe entlang der vertikal verlaufenden Diagonale in Richtung der rot eingezeichneten Pfeile. Sie können auch in der $dI-dU$ -Karte in Abb. 5.14 e) beobachtet werden. Die einzelnen Sr-Vertices sind bei dieser Spannung erkennbar, allerdings beobachtet man wie beim Ba-Ti-O-OQC Cluster höherer bzw. niedrigerer Leitfähigkeit. Einen besonders hohen Leitfähigkeitswert weisen dabei Vertices der σ -Phase auf. Die Topografie in Abb. 5.14 c) bei einer Spannung von $1,95\text{ V}$ zeigt keine signifikanten Unterschiede zu Abb. 5.14 b). In der $dI-dU$ -Karte in Abb. 5.14 f) sind die individuellen Vertices nicht mehr erkennbar. Die lokale Leitfähigkeit der Cluster ist über mehrere Atompositionen, die wahrscheinlich Vertices der σ -Phase zugeordnet werden können, verschmiert. Die Anordnung der Cluster folgt ähnlich der Beobachtung beim Ba-Ti-O-OQC einer Periodizität. Neben den Clustern werden die Reihen der drei verbundenen Rauten und die Quadrate an den Eckpunkten und im Zentrum der Einheitszelle dunkler abgebildet.

Für Tunnelspannungen oberhalb von 2 V beobachtet man starke Veränderungen in der Darstellung der einzelnen Atomgruppen in den STM-Höhenbildern und den dI - dU -Karten. In Abb. 5.15 sind die Topografiebilder (a) bis c)) und die dazugehörigen dI - dU -Karten (d) bis f)) im Energiebereich von 2,15 eV bis 3,17 eV dargestellt. Sämtliche Rohdaten wurden bei LN_2 -Temperatur aufgenommen. Zur Orientierung ist in den Abbildungen die Einheitszelle des (48:18:6)-Approximanten jeweils in weiß markiert.

In Abb. 5.15 a), b) und c) ist jeweils die Topografie bei einem konstanten Tunnelstrom von 250 pA und einer Tunnelspannung von a) 2,15 V, b) 2,935 V und c) 3,17 V dargestellt. In Abb. 5.15 a) werden die Sr-Atome wie bei niedrigeren Tunnelspannungen aufgehellt abgebildet. Die hellsten Sr-Vertices bilden die Quadrate an den Eckpunkten der Einheitszelle und die Vertices der σ -Phase. Im Gegensatz dazu werden die drei verknüpften Rauten dunkler abgebildet. Die Anordnung der Atome führt zum Eindruck der vertikal verlaufenden Doppelreihen. In Abb. 5.15 b) erscheinen die Sr-Atome gleichmäßig hell. Die atomare Struktur verschmiert bei dieser hohen Tunnelspannung stärker, sodass einzelne Atompositionen, insbesondere entlang der kurzen Diagonale der Raute, nicht mehr getrennt voneinander wahrzunehmen sind. Des Weiteren führt der Verlust der atomar aufgelösten Struktur dazu, dass die Doppelreihen entlang der Diagonalen der Einheitszelle nicht mehr beobachtbar sind. In Abb. 5.15 c) sind die individuellen Sr-Vertices nicht mehr erkennbar. Der farbliche Kontrast ist diffus und stark über die Einheitszelle verschmiert. Die größte Farbintensität in der Abbildung besitzen jeweils drei benachbarte Punkte, die abwechselnd in horizontaler und vertikaler Richtung verlaufen. Ein Vergleich mit dem Strukturmodell des Approximanten zeigt, dass diese hellen Punkte jeweils auf der kurzen Diagonale der Raute liegen. Es ist wahrscheinlich, dass dieser starke Kontrast entsteht, weil die einzelnen Intensitäten der beiden eng benachbarten Sr-Atome verschmelzen. Allerdings zeigen die theoretischen LDOS-Rechnungen, dass auch die Zustandsdichte der Ti-Atome bei dieser Energie bedeutend zunimmt. Somit könnten auch unbesetzte Ti-Zustände zur Abbildung beitragen.

In Abb. 5.15 d) bis f) sind die zu den STM-Höhenbildern gehörigen dI - dU -Karten dargestellt. Im Gegensatz zu geringen Tunnelspannungen, bei denen die Sr-Atome in hellem Kontrast dargestellt werden, beobachtet man hier eine Kontrastumkehr. In Abb. 5.15 d) erkennt man trotz der hohen Tunnelspannung von 2,15 V und entgegen Abb. 5.14 c) wieder eine Vertexstruktur, bei der sämtliche Sr-Vertices dunkel abgebildet werden. Dabei erscheinen die Quadrate an den Eckpunkten der Einheitszelle und das im Zentrum am dunkelsten. Die aus der Topografie bekannten Doppelreihen erscheinen ebenfalls dunkel. Die hellen Bereiche erhöhter Leitfähigkeit in Abb. 5.15 d) befinden sich größtenteils in der Mitte von Quadraten oder Dreiecken. Es ist wahrscheinlich, dass sie den unbesetzten Ti 3d-Zuständen zuzuordnen sind. Die Erhöhung der Tunnelspannung bis zu 2,94 V führt dazu, dass der Kontrast auf den Sr-Atomen schwimmt und das Sr-Untergitter nicht mehr erkennbar ist. In Abb. 5.15 e) erkennt man periodisch angeordnete Regionen hoher

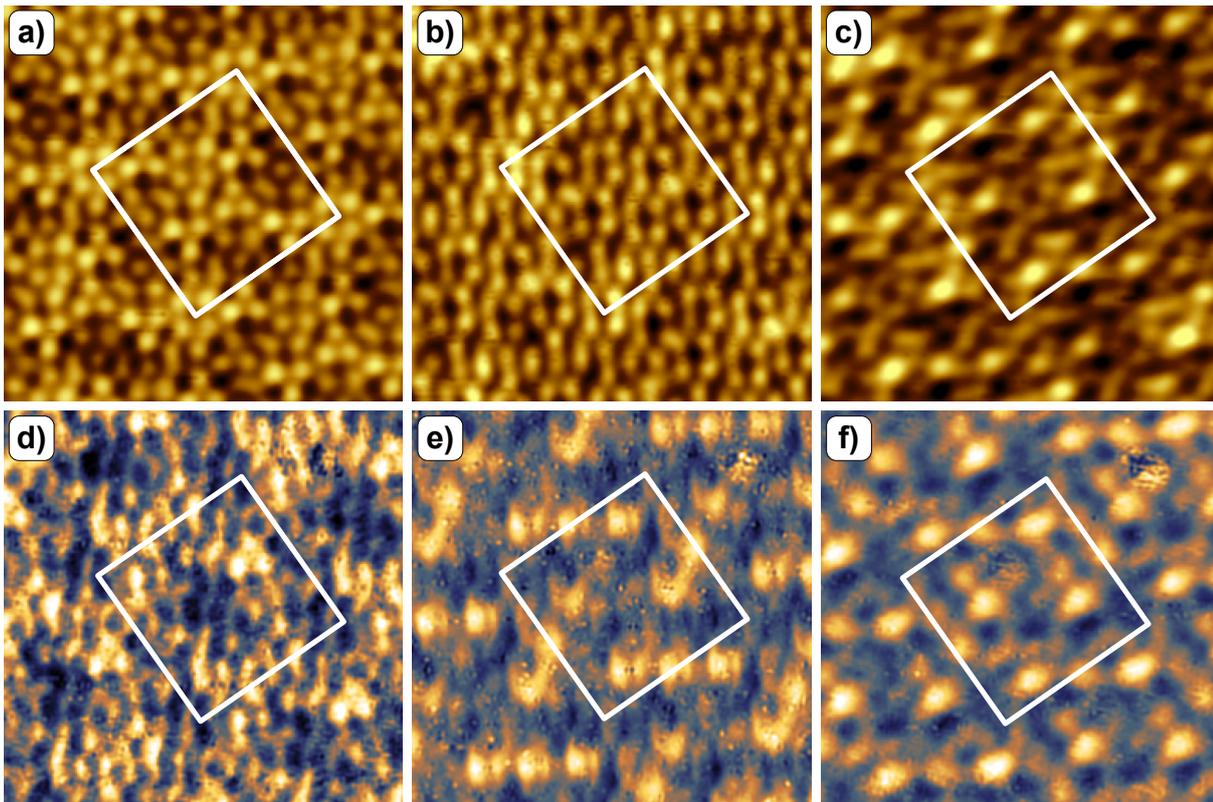


Abbildung 5.15: STM-Bilder der Topografie (a) bis c)) und die dazugehörigen $dI-dU$ -Karten (d) bis f) des (48:18:6)-Approximanten für Tunnelspannungen oberhalb von 2 V bei LN_2 -Temperaturen. Bildgröße in a) bis f) jeweils etwa $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$. a) $U = 2,15 \text{ V}$, $I = 250 \text{ pA}$, $\Delta z = 50 \text{ pm}$. b) $U = 2,935 \text{ V}$, $I = 250 \text{ pA}$, $\Delta z = 40 \text{ pm}$. c) $U = 3,17 \text{ V}$, $I = 250 \text{ pA}$, $\Delta z = 30 \text{ pm}$. Modulationsspannung und Modulationsfrequenz in d) bis f) jeweils $U_{\text{Mod}} = 50 \text{ mV}$ und $f_{\text{Mod}} = 881,53 \text{ Hz}$. d) $\Delta G = 120 \text{ pS}$. e) $\Delta G = 120 \text{ pS}$. f) $\Delta G = 60 \text{ pS}$.

Leitfähigkeit an den Positionen der Rauten. Sie bestehen jeweils aus drei Paaren zweier benachbarter Reflexe und verlaufen abwechselnd in vertikaler und horizontaler Richtung. Den Ergebnissen der Punktspektren folgend, sollten bei dieser Energie die Sr-Zustände abgebildet werden. In Abb. 5.15 f) ist die $dI-dU$ -Karte bei einer Tunnelspannung von 3,17 V dargestellt. Bei der hohen Energie ist keine Kachelung mehr erkennbar. Der Kontrast der beiden Reflexe innerhalb der Raute verschwimmt, sodass die hellen Bereiche durch Paare von drei Reflexen gebildet werden. Zudem gibt es zusammenhängende Bereiche hoher Leitfähigkeit, die über Quadrate und Dreiecke verschmiert sind und das Ti-O-Untergitter repräsentieren. Die in der Einheitszelle dunkel dargestellten Bereiche lassen sich grob den Vertexkonfigurationen der σ -Phase zuordnen, was noch einmal die Kontrastinversion von den Sr-Atomen hin zum Ti-O-Untergitter verdeutlicht. Trotzdem werden die Sr-Zustände der Atome in der Raute am hellsten dargestellt.

5.3 Sr-dekorierte Ti_2O_3 -Honigwabenstrukturen

Beim (48:18:6)-Approximanten wurde das Strukturmodell von Cockayne als gültig angenommen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden jedoch auch Sr-Ti-O-Strukturen beobachtet, die ein anderes Verhältnis der Kationen aufweisen. Eine gezielte Variation der Stöchiometrie eines ternären Dünnschichtoxids wurde bei Wu et al. für $\text{Ba}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ auf einem Au(111)-Substrat realisiert [177]. Die bei variierenden Ba-Bedeckungen im Bereich von $0,07 \leq x \leq 0,62$ auftretenden Oberflächenstrukturen wurden mit STM untersucht und mit Monte-Carlo-Simulationen verglichen [177].

In diesem Kapitel werden STM-Bilder von Oberflächenstrukturen vorgestellt, die bei LN_2 -Temperaturen gemessen wurden und die eine große Ähnlichkeit mit den bei [177] beobachteten Strukturen aufweisen. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass es sich um $\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ -abgeleitete Strukturen handelt, die durch Sr-Dekoration eines Ti_2O_3 -Honigwabenmusters auf dem Pt(111)-Substrat entstehen. In Abb. 5.16 a) ist ein Modell der Ti_2O_3 -Schicht auf Pt(111) dargestellt. Die Ti-, O- und Pt-Atome sind jeweils in grün, rot und grau eingefärbt. Die Ti_2O_3 -Honigwabenstruktur bildet bezüglich der Pt(111)-Oberfläche eine $(2,15 \times 2,15)$ -Überstruktur [160]. Der Kontrast im STM wird durch die Ti-Ionen verursacht [160, 177]. Mit der Kantenlänge des hexagonalen Pt(111)-Gitters von $2,77 \text{ \AA}$ ergibt sich somit eine Überstruktur-Gitterkonstante von $5,96 \text{ \AA}$. Innerhalb eines Hexagons bedeutet dies einen Ti-Ti-Abstand von $3,44 \text{ \AA}$.

Für die Ti_2O_3 -Honigwabenstruktur ist es möglich, dass zusätzliche Atome die freien Adsorptionsplätze innerhalb der Waben besetzen. Dieser Fall ist in Abb. 5.16 a) durch das blau eingefärbte Atom in der zentralen Wabe skizziert. In Abhängigkeit von der gewählten

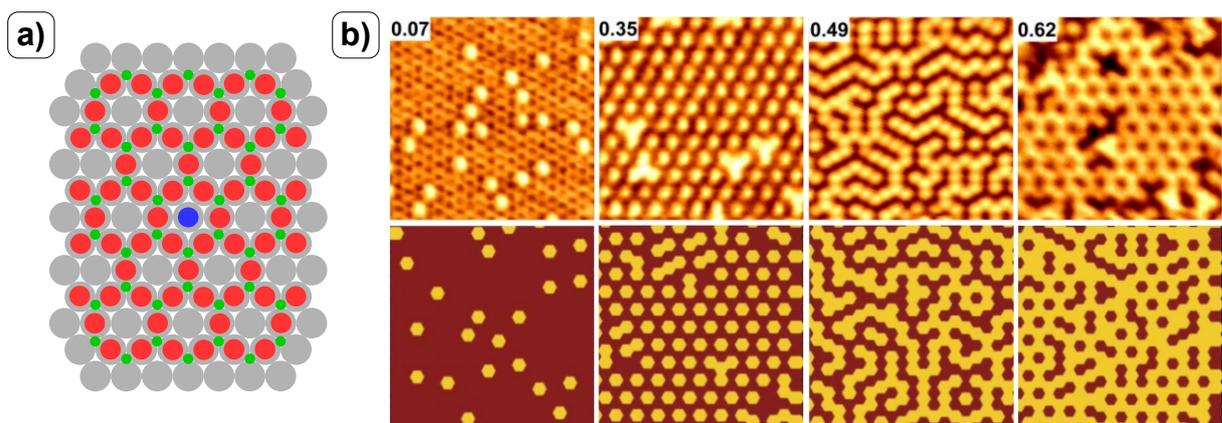


Abbildung 5.16: a) Schematische Darstellung einer Ti_2O_3 -Honigwabenstruktur auf Pt(111). Die Ti-, O- und Pt-Atome sind jeweils in grün, rot und grau eingefärbt. Das blau eingezeichnete Atom besetzt einen freien Adsorptionsplatz innerhalb der Waben. b) Oberflächenstrukturen einer Ba-dekorierten Ti_2O_3 -Schicht bei verschiedenen Ba-Bedeckungen. Im oberen Teil sind STM-Bilder und darunter jeweils Monte-Carlo-Simulationen abgebildet. Die Ba-Atome erscheinen im STM-Bild hell. Aus [177].

Bedeckung der adsorbierenden Atome verändert sich die Morphologie der Schicht. Abbildung 5.16 b) stellt eine Auswahl verschiedener Oberflächenstrukturen einer Ba-dekorierten Ti_2O_3 -Schicht bei Bedeckungen zwischen 7% bis 62% der möglichen Adsorptionsplätze dar [177]. Im oberen Teil sind STM-Bilder gezeigt, in denen die Ba-Atome in hellem Kontrast erscheinen. Für eine niedrige Ba-Bedeckung von 7% erscheint die Adsorption der Ba-Atome zufällig. Jedoch bildet sich bereits bei einer $1/3$ -Bedeckung eine hexagonale Ba-Überstruktur aus. Erhöht man die Bedeckung auf etwa 50%, bildet sich eine verzweigte kettenartige Oberflächenstruktur aus. Diese wandelt sich bei $2/3$ -Bedeckungen erneut in die hexagonale Überstruktur um, die in diesem Fall von den noch freien Adsorptionsplätzen gebildet wird. Die verschiedenen Strukturen können im unteren Teil der Abb. 5.16 b) mit Monte-Carlo-Simulationen verglichen werden. Freie Adsorptionsplätze werden dunkel und Ba-bedeckte hell dargestellt. Die Simulationen bestätigen die mit STM beobachteten Oberflächenstrukturen und verdeutlichen zunächst die Bildung der hexagonalen Ba-Überstruktur und die folgende Umwandlung über eine verzweigte Struktur in die hexagonale Struktur der leeren Adsorptionsplätze [177].

In Analogie zu den Beobachtungen beim $\text{Ba}_x\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{Au}(111)$ bei Wu et al. [177] adsorbieren einzelne Sr-Ionen in dem freien Adsorptionsplatz in der Mitte einzelner Waben. Die Besetzung dieser Muldenplätze folgt dabei einer bestimmten Systematik, die sich durch STM-Messungen beobachten lässt. In Abb. 5.17 a) ist das Topografiebild einer Ti_2O_3 -Schicht dargestellt, die zu etwa $1/3$ mit Sr-Atomen bedeckt ist. Die Sr-Atome erscheinen im STM-Bild in einem hellen Kontrast auf einem hexagonalen Gitter, dessen Einheitszelle blau markiert ist. Die Bildung der Sr-Überstruktur kann in dem erklärenden Schema in Abb. 5.17 b) nachvollzogen werden, in dem die Ti-Atome der Ti_2O_3 -Schicht in grün und die Sr-Atome in blau mit ihren jeweiligen Einheitszellen eingezeichnet sind.

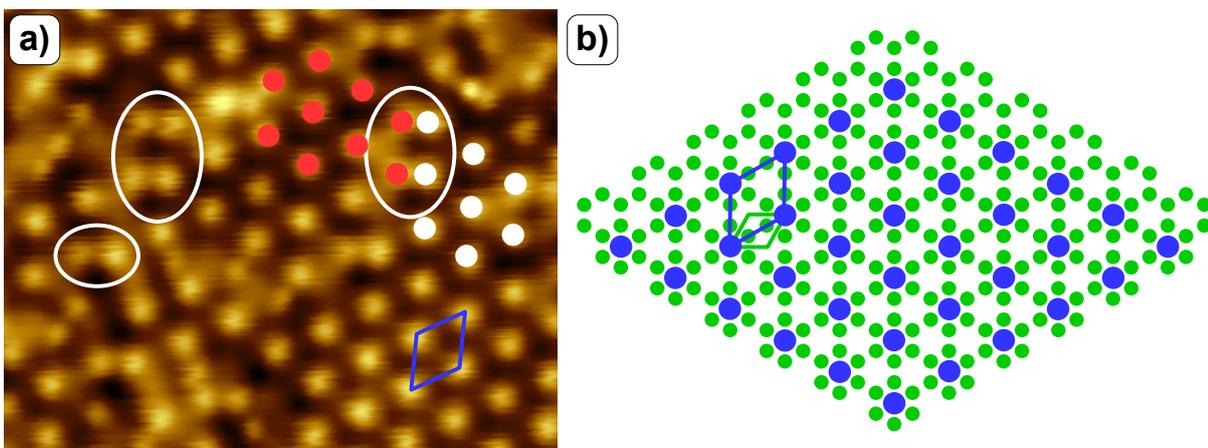


Abbildung 5.17: a) STM-Bild einer $\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Schicht mit $1/3$ Sr-Bedeckung. An Antiphasendomänengrenzen (weiße Ellipsen) kommt es zur Ausbildung von Atompaaren und einer Phasenverschiebung. $10,5 \text{ nm} \times 8,3 \text{ nm}$, $U = -1,0 \text{ V}$, $I = 660 \text{ pA}$, $\Delta z = 100 \text{ pm}$. b) Modell der Bedeckung einer Ti_2O_3 -Schicht mit $1/3$ Sr-Ionen.

gen auf den Abstand benachbarter Poren von $5,96 \text{ \AA}$ adsorbieren die Sr-Atome in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur mit einer Gitterkonstanten von $10,32 \text{ \AA}$. Dieser Abstand ist eine Folge der starken Dipolabstoßung benachbarter Sr-Ionen und ist deutlich größer als in der Dreieck-Quadrat-Rauten-Kachelung beim (48:18:6)-Approximanten. Es ergibt sich eine Dichte von 1,1 Sr-Atomen pro nm^2 .

Ein auffälliges Merkmal ist, dass gleichzeitig zwei Domänen der hexagonalen Struktur im STM-Bild vorliegen, die in weiß und rot hervorgehoben sind. In den Grenzbereichen, die beispielhaft durch weiße Ellipsen markiert sind, kann die Periodizität nicht fortgesetzt werden. Stattdessen werden an diesen Positionen Sr-Atompaare gebildet, wobei jeweils ein Atom zu einer anderen hexagonalen Domäne gehört. Die Sr-Atome der Paare adsorbieren in benachbarten Poren, was einen geringeren Nächstnachbarabstand von $5,96 \text{ \AA}$ zur Folge hat. Die Ursache für die Bildung der Domänengrenzen ist, dass die hexagonalen Bereiche ausgehend von verschiedenen Adsorptionsplätzen auf der Oberfläche wachsen und ab einer bestimmten Größe aufeinander treffen. Die Ausbildung von Atompaaren stellt die energetisch günstigste Lösung dar.

Erhöht man die Sr-Bedeckung auf etwa 50 %, bilden sich labyrinthartige Strukturen aus. Die Topografie einer solchen Schicht ist in Abb. 5.18 a) dargestellt. Die an kettenartige Polymere erinnernde Oberflächenstruktur wird auch für $\text{Ba}_x\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{Au}(111)$ beobachtet [177].

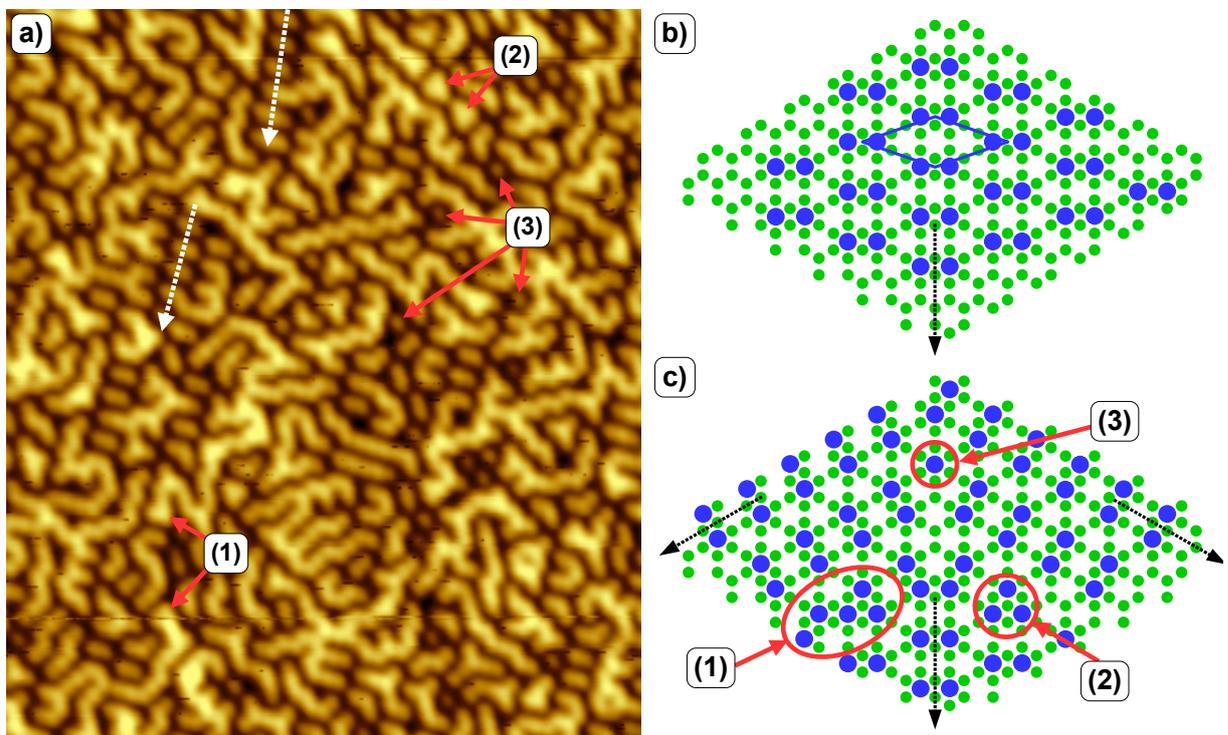


Abbildung 5.18: a) STM-Bild einer $\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Schicht mit etwa 50%-iger Sr-Bedeckung. $28,7 \text{ nm} \times 33,3 \text{ nm}$, $U = 1,8 \text{ V}$, $I = 330 \text{ pA}$, $\Delta z = 450 \text{ pm}$. b) Modell der Bedeckung einer Ti_2O_3 -Schicht mit einer Domäne von in Paaren angeordneten Sr-Ionen mit entsprechender Überstrukturzelle. c) Modell der Bedeckung einer Ti_2O_3 -Schicht mit drei Domänen von in Paaren angeordneten Sr-Ionen.

Der Großteil der Oberfläche ist gekennzeichnet von zick-zack-artig verlaufenden Segmenten der adsorbierten Sr-Atome. Darüber hinaus besitzen die Ketten häufig Verzweigungen, die aufgrund der Symmetrie der unterliegenden Ti_2O_3 -Schicht in 60° -Winkeln verlaufen. Zudem gibt es Reihen von paarweise angeordneten Sr-Ionen in bestimmten Richtungen, die in Abb. 5.18 a) durch weiße Pfeile gekennzeichnet sind. Weitere Merkmale der Struktur sind kleine Cluster von drei benachbarten Atomen, die sich an Kettenenden (1) oder in isolierter Form (2) auf der Oberfläche befinden. Des Weiteren gibt es vereinzelte isolierte Sr-Atome (3). Aufgrund einer homogenen Verteilung werden bei [177] lange Ketten mit vielen Verzweigungen gebildet. Kurz-kettige Abschnitte oder separierte Atome existieren nur in seltenen Fällen [177]. Im Gegensatz dazu beobachtet man im realen $\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ -System kurze Ketten und isolierte Sr-Atome in größerer Anzahl.

Abb. 5.18 b) stellt ein Strukturmodell dar, in dem eine Domäne der gepaarten Sr-Atome auf der Ti_2O_3 -Honigwabenstruktur aufgebracht ist. Die Ti- und Sr-Atome sind jeweils in grün und blau eingefärbt. Die Ausrichtung der Reihen kann senkrecht zum kurzen Sr-Sr-Abstand definiert werden und ist in Abb. 5.18 b) durch den schwarzen Pfeil verdeutlicht. Die Einheitszelle ist in blau markiert und besitzt eine Kantenlänge von $15,77 \text{ \AA}$. Der kleinere Innenwinkel ergibt sich zu $19,1^\circ$ und die Dichte zu $1,3 \text{ Sr-Atomen pro nm}^2$. Diese Atomdichte würde einer Sr-Belegung von 39% entsprechen. Eine leicht erhöhte atomare Dichte führt demnach zu einem komplexen Umordnungsprozess der adsorbierten Sr-Atome auf der Oberfläche. Durch die Ausbildung von Paaren wird effektiv ein größerer Abstand zwischen benachbarten Sr-Paaren bei steigender Bedeckung realisiert. Aufgrund der Symmetrie des unterliegenden Substrats können die Reihen in drei Rotationsdomänen vorliegen, die jeweils um 120° gegeneinander gedreht sind.

Abbildung 5.18 c) stellt das Strukturmodell mit drei Domänen schematisch vor, wobei die schwarzen Pfeile jeweils die Richtungen der einzelnen Domänen symbolisieren. Durch die unterschiedlichen Ausrichtungen kommt es an den Antiphasengrenzen zu den Strukturmerkmalen, die im STM-Bild beobachtet wurden. Sie sind in Abb. 5.18 a) und c) rot markiert. Die dreiatomigen Cluster am Kettenende (1) entstehen, wenn an der Phasengrenze das Muster der einen Domäne nahtlos in das der anderen übergeht. Im Gegensatz dazu entstehen die mit (2) markierten isolierten Cluster, wenn an der Phasengrenze das Muster der einer Domäne nicht direkt durch die andere fortgesetzt wird, sondern einige Atompositionen an der Grenzregion unbesetzt bleiben. Einen besonderen Fall stellen die vereinzelt Sr-Atome (3) dar, die beim Auftreffen zweier Domänen gebildet werden. Das Sr-Atom bildet das Bindeglied beider Domänen, da es auf einer Position sitzt, die beide individuellen Muster gleichermaßen fortsetzen würde. Im STM-Bild treten diese Atome oft zwischen verschieden orientierten Kettensegmenten auf. Im Bereich der Antiphasendomänengrenzen ist die Dichte der Sr-Ionen im Vergleich zu einer einzelnen Domäne erhöht. Ausgehend von der Ähnlichkeit mit den bei [177] beobachteten Strukturen ist eine 50% -ige Bedeckung wahrscheinlich. Dies kann auch damit begründet werden, dass die

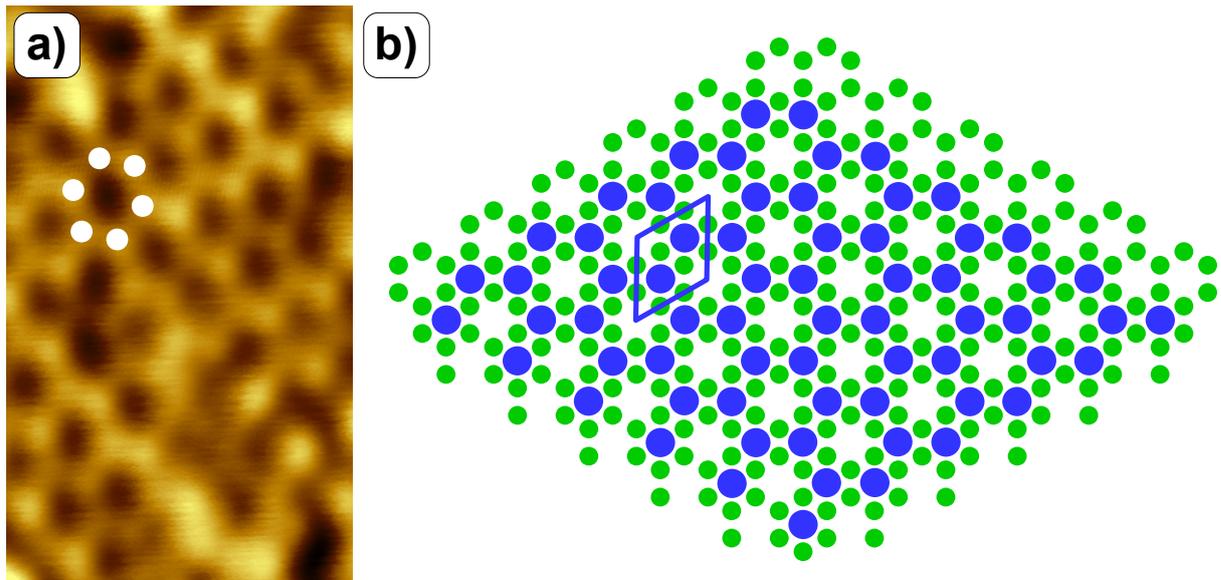


Abbildung 5.19: a) STM-Bild einer $\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Schicht mit einer Sr-Bedeckung von $2/3$ und Sr-Honigwabenstruktur (weiß). b) Modell der $2/3$ -Bedeckung einer Ti_2O_3 -Schicht (blau) mit Sr-Atomen (rot). a) $5,8 \text{ nm} \times 7,4 \text{ nm}$, $T = 6 \text{ K}$, $U = 1,0 \text{ V}$, $I = 350 \text{ pA}$, $\Delta z = 80 \text{ pm}$.

Tendenzen der Paarbildung noch erkannt, aber bereits deutlich längere und verzweigte Kettensegmente gebildet werden.

Steigert man das Angebot an Sr-Atomen über diese Bedeckung hinaus, kommt es zu weiteren Umordnungsprozessen. In Abb. 5.19 a) ist die Topografie dieser Oberflächenstruktur dargestellt. Die weiß markierten Sr-Vertices adsorbieren in den Poren der Ti_2O_3 -Struktur und bilden ihrerseits eine Honigwabenstruktur. Dadurch reduziert sich der Nächst Nachbarabstand der Sr-Atome auf $5,96 \text{ \AA}$. Gleichzeitig bleibt die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur erhalten, allerdings wird sie jetzt durch die noch unbesetzten Adsorptionsplätze gebildet. Für den Betrachter ist dieser Wechsel mit einer Kontrastumkehr vergleichbar, denn die freien Adsorptionsplätze erscheinen dunkel und dem Auge als markantes Strukturmerkmal, während die Sr-Wabenstrukturen hell abgebildet werden. Ein schematisches Modell der Oberfläche ist in Abb. 5.19 b) skizziert, wobei die Ti- und Sr-Atome jeweils grün und blau eingefärbt sind. Die Sr-Atome adsorbieren in der Mehrheit der Poren der Ti_2O_3 -Schicht und bilden ihrerseits die Sr-Honigwabenstruktur. Die in blau eingezeichnete Überstruktureinheit zelle wird durch die noch freien Adsorptionsplätze definiert. Ausgehend von den in [177] dargestellten Strukturen entspricht dies einer $2/3$ -Bedeckung der Oberfläche mit Sr-Atomen. Die Sr-Atomdichte ergibt sich entsprechend zu $2,2$ Sr-Atomen pro nm^2 .

Die elektronische Struktur des $\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Films wurde bei einer Sr-Bedeckung von etwa 50% bestimmt. In Abb. 5.20 a) ist ein Ausschnitt der Topografie dargestellt, in dem die Messposition als weißer Kreis markiert ist. Sie liegt auf einem Knotenpunkt der in verschiedenen Richtungen verlaufenden Sr-Ketten. Die Spektren sind in Abb. 5.20 b) bis d)

dargestellt. Es wurde eine Modulationsspannung von 75 mV bei einer Modulationsfrequenz von 781,53 Hz genutzt, sodass die Messunsicherheit etwa 138 meV beträgt.

Abbildung 5.20 b) zeigt die lokale Leitfähigkeit im Bereich der besetzten Zustände. Man erkennt zwei deutliche lokale Maxima bei $-2,80$ eV und $-2,00$ eV. Der Verlauf der relativen Leitfähigkeit um E_F ist in Abb. 5.20 c) dargestellt. Es ist erkennbar, dass das $dI/dU / I/U$ -Spektrum ein Minimum im Bereich von $E = E_F$ aufweist, bei dem die lokale Leitfähigkeit auf etwa 50 % der totalen Leitfähigkeit abfällt. Ausgehend vom Fermi-niveau steigt die Zustandsdichte in beide Richtungen an, sodass kein eindeutiger Zustand erkennbar ist. Die unbesetzten Zustände sind in Abb. 5.20 d) abgebildet. Es kann ein Zustand bei 2,05 eV und zwei FERs bei 3,51 eV und 5,28 eV identifiziert werden.

Das lokale Maximum bei $-2,80$ eV könnte als erste FER der Spitze interpretiert werden, das im Vergleich zur Messung beim (48:18:6)-Approximanten in Richtung E_F verschoben ist. Gleichzeitig zeigen die DFT-Berechnungen ein lokales Maximum der Sr-LDOS bzw. Sr d-PDOS bei $-2,8$ eV, sodass die Zuordnung zu den Sr-Zuständen ebenfalls

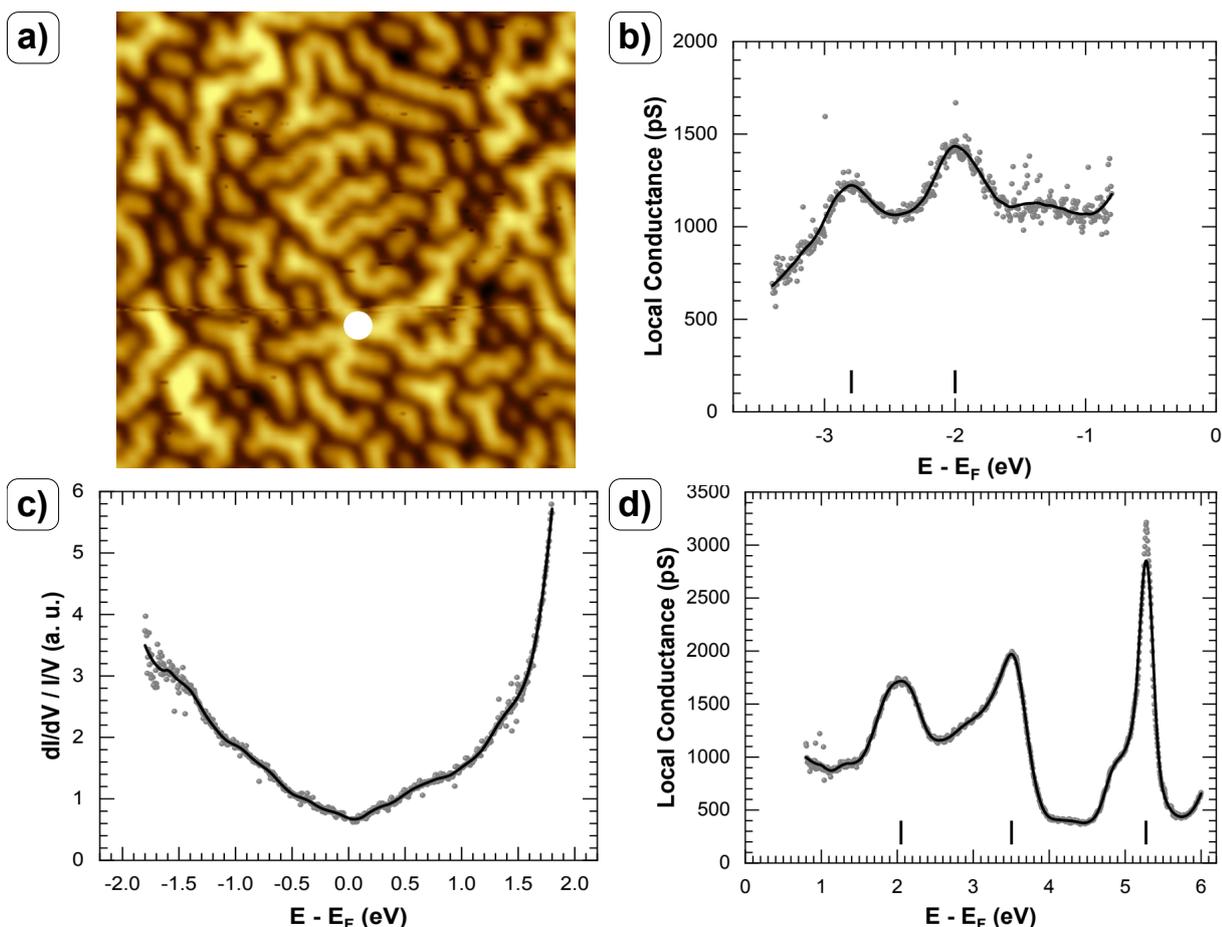


Abbildung 5.20: Elektronische Struktur von ultradünnen $\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Filmen bei LN_2 -Temperaturen. a) STM-Bild mit Darstellung der Messposition (weiß) auf einem Knotenpunkt der Sr-Ionenketten. $16,1 \text{ nm} \times 16,1 \text{ nm}$, $U = 1,8 \text{ V}$, $I = 330 \text{ pA}$, $\Delta z = 450 \text{ pm}$. b) Besetzte Zustände, c) Zustände um E_F und d) unbesetzte Zustände des $\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Films.

	(48:18:6)-Approximant	$\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Film	Zuordnung
Besetzte Zustände (eV)	-3,12 *	-2,80	
	-2,64		Sr
	-2,13	-2,00	Sr
	-0,87		Sr
	-0,14		Sr
Unbesetzte Zustände (eV)	1,94	2,05	Ti
	2,96		Sr
	3,58 *	3,51 *	Ti
	5,10 *	5,28 *	Sr

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der in Abb. 5.20 ermittelten elektronischen Zustände der $\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Schicht verglichen mit den Zuständen des (48:18:6)-Approximanten. Die mit einem * gekennzeichneten Energien sind FERs.

möglich wäre. Dieses Maximum wurde beim Approximanten nicht beobachtet. Der besetzte Zustand bei $-2,00$ eV weist die größte Intensität im Spektrum auf. Er konnte beim (48:18:6)-Approximanten bei $-2,13$ eV als verbreitertes Maximum beobachtet und den Sr d-Zuständen zugeordnet werden. Allerdings können keine weiteren Sr-Zustände unterhalb von E_F ermittelt werden. Im Bereich der unbesetzten Zustände unterscheidet sich der Verlauf des Spektrums vom (48:18:6)-Approximanten deutlich. Das lokale Maximum bei $2,05$ eV, das beim Approximanten bei $1,94$ eV liegt und den Ti-Zuständen zugeordnet wird, besitzt einen ähnlich hohen Leitfähigkeitswert wie die erste FER und ist deutlich dominanter als im Approximanten. Die energetische Position der ersten FER bei $3,51$ eV ist vergleichbar mit der beim (48:18:6)-Approximanten bei $3,58$ eV. An dieser Position liegt ebenfalls ein lokales Maximum der Ti-LDOS. Die Position der zweiten FER verschiebt sich um etwa 200 meV zu höheren Energien im Vergleich zum Approximanten. Dieser Effekt wird vermutlich durch eine veränderte Spitzengeometrie verursacht. Es ist jedoch eine Wechselwirkung mit dem lokalen Maximum der Sr d-PDOS bei $5,1$ eV möglich.

In Tab. 5.3 sind die ermittelten Zustände des $\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Films zusammengefasst und denen des (48:18:6)-Approximanten gegenübergestellt. Zudem ist die Zuordnung zu den einzelnen Elementen angegeben. Anhand der Tabelle erkennt man, dass bei den Sr-Atomen der Ti_6O_6 -Pore beim $\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Film im Vergleich zur Ti_7O_7 -Pore beim (48:18:6)-Approximanten nur einer der vier Sr-Zustände gemessen wird. Gleichzeitig erkennt man im unbesetzten Bereich, dass hauptsächlich die Ti-Zustände dort einen dominanten Beitrag liefern. Für die Sr-Atome in den hexagonalen Ti_6O_6 -Poren kann verglichen mit den Sr-Atomen der Ti_7O_7 -Poren demnach von einem verringerten Sr- und einem erhöhten Ti-Einfluss ausgegangen werden. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen ist der verringerte Sr-Ti-Abstand in den hexagonalen Poren.

6. Zusammenfassung

Zielstellung der vorliegenden Arbeit war die Charakterisierung des prototypischen OQCs im Ba-Ti-O- und des hier erstmals beschriebenen (48:18:6)-Approximanten im Sr-Ti-O-System. Da die Topografie des Ba-Ti-O-OQCs bereits vielfältig untersucht ist, wurde der Fokus auf die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften mittels lokaler Tunnelspektroskopie gelegt. Dabei konnten erstmals sowohl die lokalen elektronischen Merkmale an ausgewählten Positionen der Kachelung als auch die Verteilung der lokalen Leitfähigkeit auf der Oberfläche untersucht werden. Im Sr-Ti-O-System wurde der bisher komplexeste Approximant zum Sr-Ti-O-OQC entdeckt und dessen strukturelle und elektronische Besonderheiten mit Hilfe von lokaler Tunnelmikroskopie und -spektroskopie untersucht. Die Sr-Vertices bilden eine Dreieck-Quadrat-Rauten-Kachelung mit einer aus 72 Kachelungselementen bestehenden Einheitszelle mit demselben Kachelungsverhältnis wie der (24:9:3)-Approximant in Sr-Ti-O. Die ermittelte Approximantenzelle stellt keinen Teil des Musters der idealen NGK dar, kann aber bei Durchführung lokaler Modifikationen der Kachelung in Form von atomaren Flips und damit verbundenen Positionswechseln in einen in der NGK vorkommenden Ausschnitt umgewandelt werden. Die Rastertunnelspektroskopie wurde genutzt, um die lokalen elektronischen Eigenschaften des (48:18:6)-Approximanten zu bestimmen. Des Weiteren konnten Sr-dekorierte Ti_2O_3 -Honigwabenstrukturen beobachtet werden, deren Struktur eine große Ähnlichkeit mit den bei Wu et al. untersuchten $\text{Ba}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Schichten bei verschiedenen Bedeckungen aufweist.

Ein Vergleich der lokal gemessenen Punktspektren auf den Ba-Vertices des Ba-Ti-O-OQCs mit DFT-Rechnungen zur Ba-LDOS zeigt, dass die ermittelten elektronischen Zustände überwiegend den Ba 4d-Zuständen zugeordnet werden können. Gleichzeitig erkennt man beim Vergleich der elektronischen Struktur innerhalb der Kacheln mit der Theorie einen deutlich erhöhten Einfluss der Ti-Zustände, der insbesondere bei der Position im Quadrat, d. h. in der Ti_4O_4 -Pore deutlich wird. Diese beiden Beobachtungen bestätigen die Gültigkeit des Cockayne-Modells beim Ba-Ti-O-OQC. In gleicher Weise zeigt der Vergleich der Punktspektren auf den Sr-Vertices beim (48:18:6)-Approximanten mit der theoretischen Sr-LDOS den dominanten Einfluss der Sr d-Zustände. Die Aufnahme von Punktspektren an verschiedenen Sr-Vertexpositionen der Kachelung zeigen keine systematischen Unterschiede in der gemessenen elektronischen Struktur. Damit kann geschlussfolgert werden, dass sich Sr und Ba innerhalb der Ti_7O_7 - und der $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}$ -Pore elektronisch identisch

verhalten. Eine Abweichung wird nur für die Sr-Atome in den hexagonalen Ti_6O_6 -Poren der $\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ -Schicht beobachtet, bei denen die Ti-Atome aufgrund des verringerten Sr-Ti-Abstands einen dominanteren Beitrag leisten.

Dennoch konnten mit Hilfe von dI - dU -Karten markante Details in der elektronischen Struktur der Oberfläche beobachtet werden, die insbesondere bei hohen Tunnelspannungen auftreten. Beim Ba-Ti-O-OQC kommt es zur Bildung von lokalen Clustern höherer lokaler Leitfähigkeit, die eine hexagonale Ordnung besitzen. Eine vergleichbare Bildung von Clustern höherer lokaler Leitfähigkeit wird auch beim (48:18:6)-Approximanten in Sr-Ti-O beobachtet. Ob diese Periodizität mit einer zusätzlichen elektronischen Stabilisierung der Schicht zusammen hängt, kann an dieser Stelle nicht zweifelsfrei geklärt werden.

A. Anhang

A.1 Bildbearbeitung von dI - dU -Karten mittels FFT

Um die Qualität der in Abschnitt 5.2.2 vorgetellten dI - dU -Karten zu verbessern wurden die Daten unter Zuhilfenahme der FFT und einer selbst erstellten Maske bearbeitet. Dieser Prozess wird an dieser Stelle an einem Beispielbild vorgestellt.

Abbildung A.1 a) zeigt die gemessene dI - dU -Karte des (48:18:6)-Approximanten bei einer Tunnelspannung von 1,755 V vor der Bearbeitung. Prinzipiell erkennt man räumlich verteilte Cluster höherer lokaler Leitfähigkeit auf der Oberfläche. Eine Identifizierung atomarer Vertices ist jedoch nicht möglich, wodurch auch die Bestimmung der Einheitszelle des Approximanten erschwert wird. In Abb. A.1 b) ist die FFT der dI - dU -Karte abgebildet, in der das nahezu quadratische Gitter des (48:18:6)-Approximanten im reziproken Raum erkennbar ist. Zusätzlich erkennt man Störungen in der FFT, die beispielsweise durch die senkrechten Linien verdeutlicht werden. Um zu gewährleisten, dass nur die Reflexe des Approximanten zur Abbildung beitragen, wurde eine Maske angefertigt, die in Abb. A.1 c) dargestellt ist. Sie wurde anhand des berechneten Beugungsbilds des (48:18:6)-Approximanten erstellt und stellt ein quadratisches Gitter aus 61×61 weißen Punkten auf einem schwarzen Hintergrund dar. Somit tragen die Reflexe bis zur 30. Ordnung zum Bild bei. Bei der Multiplikation der Maske mit dem FFT-Bild fallen die Reflexe des Approximanten mit den weißen Punkten des Gitters zusammen und behalten ihre Intensität, während an allen anderen Stellen die Reflexe durch Multiplikation mit dem schwarzen Hintergrund ausgelöscht werden. In der rücktransformierten dI - dU -Karte, die in Abb. A.1 d) dargestellt ist, tragen nur noch Reflexe des (48:18:6)-Approximanten zum Bild bei. Dadurch können die Cluster besser voneinander unterschieden und deren hexagonale Anordnung erkannt werden. Zudem können einzelne atomare Positionen identifiziert werden, wodurch die Bestimmung der schwarz markierten Einheitszelle vereinfacht wird. Allerdings kommt es aufgrund der Bearbeitung zu Abweichungen in den Randbereichen. Bei der Hin- und Rücktransformation wurde darauf geachtet, dass die Phasenbeziehung zwischen Originalbild und FFT erhalten bleibt.

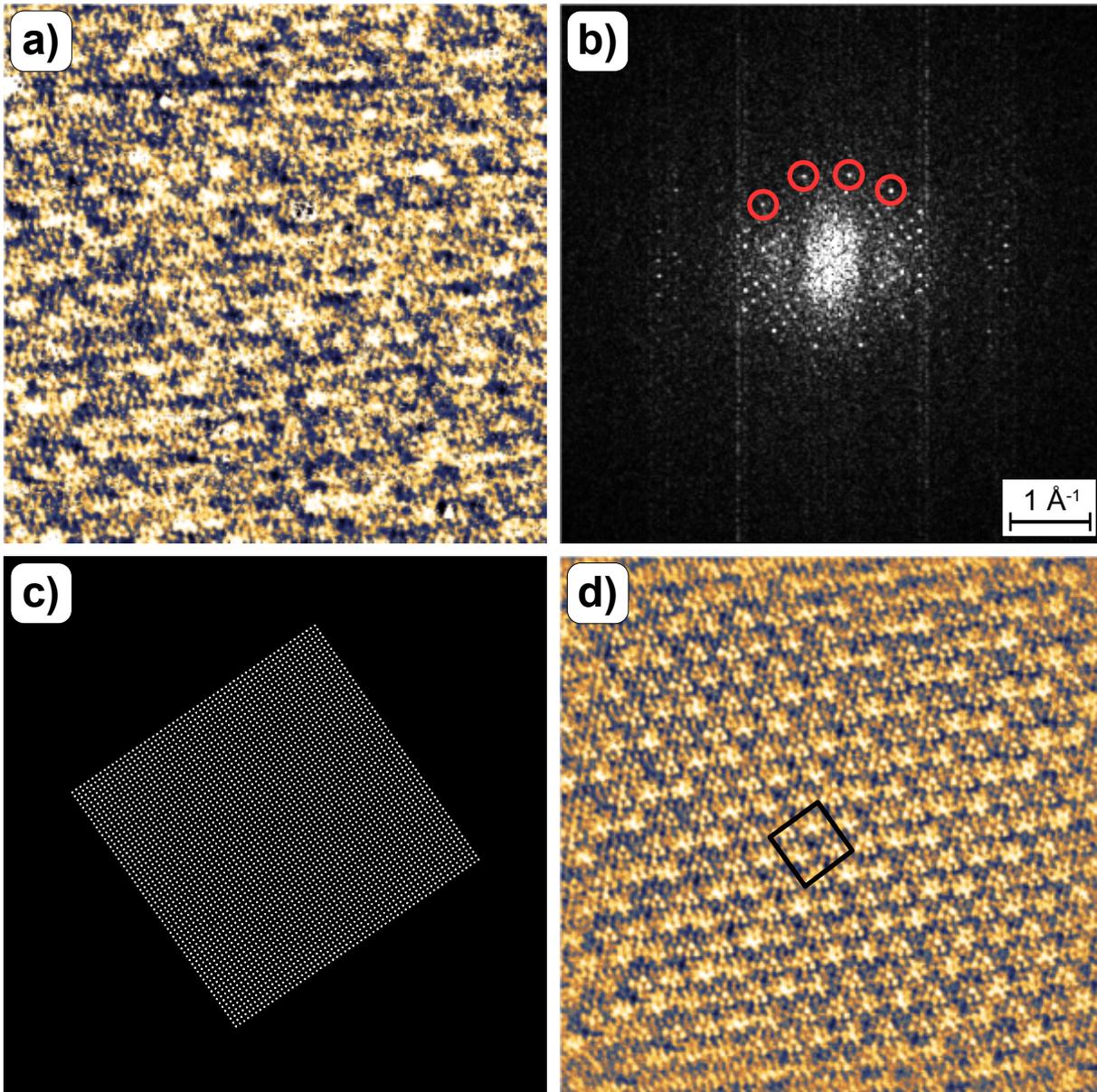


Abbildung A.1: a) Gemessene dI - dU -Karte vor der Bildbearbeitung. $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$, $U = 1,755 \text{ V}$, $U_{\text{Mod}} = 50 \text{ mV}$, $\Delta G = 240 \text{ pS}$. b) FFT der dI - dU -Karte aus a). c) Auf Grundlage des berechneten Beugungsbilds erstellte Maske. d) Rücktransformation der FFT aus b) nach Multiplikation mit der Maske c). $\Delta G = 120 \text{ pS}$.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Wells. *The Penguin Dictionary of Curious and Interesting Geometry*. Penguin Books. England: Penguin Books Ltd., 1991.
- [2] R. Penrose. “Pentaplexity A Class of Non-Periodic Tilings of the Plane”. In: *The Mathematical Intelligencer* 2.1 (1979), S. 32–37.
- [3] D. Shechtman u. a. “Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry”. In: *Physical Review Letters* 53.20 (1984), S. 1951–1953.
- [4] L. H. Angers u. a. “A Quasicrystalline Decagonal Phase in Al-Fe-Ce”. In: *MRS Proceedings* 62 (1985), S. 255.
- [5] A.-P. Tsai. “Discovery of Stable Icosahedral Quasicrystals: Progress in Understanding Structure and Properties”. In: *Chemical Society Reviews* 42.12 (2013), S. 5352.
- [6] W. Steurer. “Quasicrystals: What Do We Know? What Do We Want to Know? What Can We Know?” In: *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances* 74.1 (2018), S. 1–11.
- [7] X. Zeng u. a. “Supramolecular Dendritic Liquid Quasicrystals”. In: *Nature* 428.6979 (2004), S. 157–160.
- [8] J. Mikhael u. a. “Archimedean-like Tiling on Decagonal Quasicrystalline Surfaces”. In: *Nature* 454.7203 (2008), S. 501–504.
- [9] S. Fischer u. a. “Colloidal Quasicrystals with 12-Fold and 18-Fold Diffraction Symmetry”. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108.5 (2011), S. 1810–1814.
- [10] N. A. Wasio u. a. “Self-Assembly of Hydrogen-Bonded Two-Dimensional Quasicrystals”. In: *Nature* 507.7490 (2014), S. 86–89.
- [11] A. W. Huran, H.-C. Wang und M. A. L. Marques. “Two-Dimensional Binary Metal-Oxide Quasicrystal Approximants”. In: *2D Materials* 8.4 (2021), S. 045002.
- [12] E. Maciá Barber. “Chemical Bonding and Physical Properties in Quasicrystals and Their Related Approximant Phases: Known Facts and Current Perspectives”. In: *Applied Sciences* 9.10 (10 2019), S. 2132.
- [13] S. Kang, J. Dubois und J. von Stebut. “Tribological Properties of Quasicrystalline Coatings”. In: *Journal of Materials Research* 8.10 (1993), S. 2471–2481.
- [14] A. L. Pope u. a. “Thermal and Electrical Transport Properties of the Single-Phase Quasicrystalline Material: Al_{70.8}Pd_{20.9}Mn_{8.3}”. In: *Applied Physics Letters* 75.13 (1999), S. 1854–1856.
- [15] J.-M. Dubois. “So Useful, Those Quasicrystals”. In: *Israel Journal of Chemistry* 51.11-12 (2011), S. 1168–1175.

- [16] N. P. Lalla, R. S. Tiwari und O. N. Srivastava. “Investigation on the Synthesis, Characterization and Electronic Behaviour of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20+x}\text{Ru}_{15-x}$ ($x = 2, 1, 0$ and -1) Quasi-Crystalline Alloys”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 7.12 (1995), S. 2409–2420.
- [17] E. Maciá. “Universal Features in the Electrical Conductivity of Icosahedral Al-transition-metal Quasicrystals”. In: *Physical Review B* 66.17 (2002), S. 174203.
- [18] Y. Yokoyama, A. Inoue und T. Masumoto. “Mechanical Properties, Fracture Mode and Deformation Behavior of $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ Single-Quasicrystal”. In: *Materials Transactions, JIM* 34.2 (1993), S. 135–145.
- [19] U. Köster u. a. “Mechanical Properties of Quasicrystalline and Crystalline Phases in Al-Cu-Fe Alloys”. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 153–154 (1993), S. 446–452.
- [20] B. Wolf, K.-O. Bambauer und P. Paufler. “On the Temperature Dependence of the Hardness of Quasicrystals”. In: *Materials Science and Engineering: A* 298.1-2 (2001), S. 284–295.
- [21] J. Nakakura u. a. “Metallic-Mean Quasicrystals as Aperiodic Approximants of Periodic Crystals”. In: *Nature Communications* 10.1 (2019), S. 4235.
- [22] K. Hayashida u. a. “Polymeric Quasicrystal: Mesoscopic Quasicrystalline Tiling in A B C Star Polymers”. In: *Physical Review Letters* 98.19 (2007), S. 195502.
- [23] S. Chanpuriya u. a. “Cornucopia of Nanoscale Ordered Phases in Sphere-Forming Tetrablock Terpolymers”. In: *ACS Nano* 10.5 (2016), S. 4961–4972.
- [24] L. Bindi, J. Pham und P. J. Steinhardt. “Previously Unknown Quasicrystal Periodic Approximant Found in Space”. In: *Scientific Reports* 8.1 (2018), S. 16271.
- [25] S. Förster u. a. “Quasicrystalline Structure Formation in a Classical Crystalline Thin-Film System”. In: *Nature* 502.7470 (2013), S. 215–218.
- [26] S. Förster u. a. “Quasicrystals and Their Approximants in 2D Ternary Oxides”. In: *physica status solidi (b)* 257.7 (2020), S. 1900624.
- [27] S. Förster u. a. “Growth and Decay of a Two-Dimensional Oxide Quasicrystal: High-temperature in Situ Microscopy”. In: *Annalen der Physik* 529.1-2 (2017), S. 1600250.
- [28] E. Cockayne, M. Mihalkovič und C. L. Henley. “Structure of Periodic Crystals and Quasicrystals in Ultrathin Films of Ba-Ti-O”. In: *Physical Review B* 93.2 (2016), S. 020101.
- [29] N. Niizeki und H. Mitani. “Two-Dimensional Dodecagonal Quasilattices”. In: *Journal of Physics A: Mathematical and General* 20.6 (1987), S. L405–L410.
- [30] F. Gähler. “Crystallography of Dodecagonal Quasicrystals”. In: (1988). Unter Mitarb. von U. Stuttgart und U. Stuttgart.
- [31] S. Schenk u. a. “Observation of a Dodecagonal Oxide Quasicrystal and Its Complex Approximant in the SrTiO_3 -Pt(111) System”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 29.13 (2017), S. 134002.
- [32] S. Förster u. a. “Observation and Structure Determination of an Oxide Quasicrystal Approximant”. In: *Physical Review Letters* 117.9 (2016), S. 095501.

- [33] S. Schenk u. a. “Full Real-Space Analysis of a Dodecagonal Quasicrystal”. In: *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances* 75.2 (2019), S. 307–313.
- [34] E. M. Zollner u. a. “Perfect Monolayers of the BaTiO₃-Derived 2D Oxide Quasicrystals Investigated by Scanning Tunneling Microscopy and Noncontact Atomic Force Microscopy”. In: *physica status solidi (b)* 257.7 (2020), S. 1900620.
- [35] C.-T. Chiang u. a. “Electronic Band Structure of a Two-Dimensional Oxide Quasicrystal”. In: *Physical Review B* 100.12 (2019), S. 125149.
- [36] G. Binnig u. a. “Tunneling through a Controllable Vacuum Gap”. In: *Applied Physics Letters* 40.2 (1982), S. 178–180.
- [37] G. Binnig u. a. “Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy”. In: *Physical Review Letters* 49.1 (1982), S. 57–61.
- [38] G. Binnig und H. Rohrer. “Scanning Tunneling Microscopy”. In: *Surface Science* 126.1-3 (1983), S. 236–244.
- [39] G. Binnig u. a. “Real-Space Observation of the Reconstruction of Au(100)”. In: *Surface Science* 144.2-3 (1984), S. 321–335.
- [40] S. A. Elrod, A. L. de Lozanne und C. F. Quate. “Low-temperature Vacuum Tunneling Microscopy”. In: *Applied Physics Letters* 45.11 (1984), S. 1240–1242.
- [41] A. L. de Lozanne, S. A. Elrod und C. F. Quate. “Spatial Variations in the Superconductivity of Nb₃Sn Measured by Low-Temperature Tunneling Microscopy”. In: *Physical Review Letters* 54.22 (1985), S. 2433–2436.
- [42] Y. J. Song u. a. “Invited Review Article: A 10 mK Scanning Probe Microscopy Facility”. In: *Review of Scientific Instruments* 81.12 (2010), S. 121101.
- [43] L. Zhang u. a. “A Compact Sub-Kelvin Ultrahigh Vacuum Scanning Tunneling Microscope with High Energy Resolution and High Stability”. In: *Review of Scientific Instruments* 82.10 (2011), S. 103702.
- [44] T. Balashov, M. Meyer und W. Wulfhekel. “A Compact Ultrahigh Vacuum Scanning Tunneling Microscope with Dilution Refrigeration”. In: *Review of Scientific Instruments* 89.11 (2018), S. 113707.
- [45] I. Giaever. “Energy Gap in Superconductors Measured by Electron Tunneling”. In: *Physical Review Letters* 5.4 (1960), S. 147–148.
- [46] E. M. Zollner. “Moleküladsorption Auf Einem Oxidischen Quasikristall”. Halle: Halle, 2020. 127 S.
- [47] J. Bardeen. “Tunnelling from a Many-Particle Point of View”. In: *Physical Review Letters* 6.2 (1961), S. 57–59.
- [48] J. Tersoff und D. R. Hamann. “Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope”. In: *Physical Review Letters* 50.25 (1983), S. 1998–2001.
- [49] J. Tersoff und D. R. Hamann. “Theory of the Scanning Tunneling Microscope”. In: *Physical Review B* 31.2 (1985), S. 805–813.
- [50] C. Bai. *Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications*. Berlin Heidelberg: Springer, 2000.
- [51] G. Wentzel. “Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik”. In: *Zeitschrift für Physik* 38.6-7 (1926), S. 518–529.

- [52] H. A. Kramers. “Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung”. In: *Zeitschrift für Physik* 39.10-11 (1926), S. 828–840.
- [53] L. Brillouin. “La Mécanique Ondulatoire de Schrödinger; Une Méthode Générale de Resolution Par Approximations Successives”. In: *Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci.* 183.1 (1926), S. 24–26.
- [54] A. Selloni u. a. “Voltage-Dependent Scanning-Tunneling Microscopy of a Crystal Surface: Graphite”. In: *Physical Review B* 31.4 (1985), S. 2602–2605.
- [55] R. J. Hamers. “Atomic-Resolution Surface Spectroscopy with the Scanning Tunneling Microscope”. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 40.1 (1989), S. 531–559.
- [56] D. Rolf. “Fundamental Properties of Atoms and Molecules on Surfaces”. Diss. Berlin: Freie Universität Berlin, 2018.
- [57] C. Hamann und M. Hietschold. *Raster-Tunnel-Mikroskopie*. Berlin: Akademie Verlag, 1991.
- [58] C. J. Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Second Edition. New York: Oxford University Press, 2008.
- [59] N. D. Lang. “Spectroscopy of Single Atoms in the Scanning Tunneling Microscope”. In: *Physical Review B* 34.8 (1986), S. 5947–5950.
- [60] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra und A. P. Fein. “Electronic Structure of the Si(111)2×1 Surface by Scanning-Tunneling Microscopy”. In: *Physical Review Letters* 57.20 (1986), S. 2579–2582.
- [61] R. Feenstra, J. A. Stroscio und A. Fein. “Tunneling Spectroscopy of the Si(111)2×1 Surface”. In: *Surface Science* 181.1-2 (1987), S. 295–306.
- [62] P. M. Echenique und J. B. Pendry. “The Existence and Detection of Rydberg States at Surfaces”. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 11.10 (1978), S. 2065–2075.
- [63] R. S. Becker, J. A. Golovchenko und B. S. Swartzentruber. “Electron Interferometry at Crystal Surfaces”. In: *Physical Review Letters* 55.9 (1985), S. 987–990.
- [64] G. Binnig u. a. “Tunneling Spectroscopy and Inverse Photoemission: Image and Field States”. In: *Physical Review Letters* 55.9 (1985), S. 991–994.
- [65] S. Großer. *Raster-Tunnel-Spektroskopie Mit LockIn-Technik Auf Ag(001) Und Dünnen CoO-Filmen Auf Ag(001)*. Diplomarbeit. Halle, 2004, S. 64.
- [66] J. Pitarke, F. Flores und P. Echenique. “Tunneling Spectroscopy: Surface Geometry and Interface Potential Effects”. In: *Surface Science* 234.1-2 (1990), S. 1–16.
- [67] Y. Suganuma und M. Tomitori. “Tunneling Condition Dependence of Electron Standing Waves in Vacuum Gaps on Au(111) and Si(001) Observed by Scanning Tunneling Microscopy”. In: *Surface Science* 438.1-3 (1999), S. 311–318.
- [68] Y. Suganuma und M. Tomitori. “Analysis of Electron Standing Waves in a Vacuum Gap of Scanning Tunneling Microscopy: Measurement of Band Bending through Energy Shifts of Electron Standing Wave”. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 18.1 (2000), S. 48.

- [69] Y. Suganuma und M. Tomitori. “Evaluation of an Electric Field over Sample Surfaces by Electron Standing Waves in a Vacuum Gap of Scanning Tunneling Microscopy”. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 39 (Part 1, No. 6B 2000), S. 3758–3760.
- [70] M. Henzler und W. Göpel. *Oberflächenphysik Des Festkörpers*. 2. Auflage. Stuttgart: B. G. Teubner, 1994.
- [71] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [72] H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Fifth Edition. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
- [73] K. Oura u. a. *Surface Science*. Advanced Texts in Physics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [74] H. D. Megaw. “Crystal Structure of Barium Titanate”. In: *Nature* 155.3938 (1945), S. 484–485.
- [75] W. F. Forrester und R. M. Hinde. “Crystal Structure of Barium Titanate”. In: *Nature* 156.3954 (1945), S. 177–177.
- [76] H. D. Megaw. “Changes in Polycrystalline Barium-Strontium Titanate at Its Transition Temperature”. In: *Nature* 157.3975 (1946), S. 20–21.
- [77] A. Linz. “Some Electrical Properties of Strontium Titanate”. In: *Physical Review* 91.3 (1953), S. 753–754.
- [78] R. D. Shannon. “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”. In: *Acta Crystallographica Section A* 32.5 (1976), S. 751–767.
- [79] Y.-I. Kim, J. K. Jung und K.-S. Ryu. “Structural Study of Nano BaTiO₃ Powder by Rietveld Refinement”. In: *Materials Research Bulletin* 39.7-8 (2004), S. 1045–1053.
- [80] M. R. Castell. “Scanning Tunneling Microscopy of Reconstructions on the SrTiO₃(001) Surface”. In: *Surface Science* 505 (2002), S. 1–13.
- [81] M. A. Islam, J. M. Rondinelli und J. E. Spanier. “Normal Mode Determination of Perovskite Crystal Structures with Octahedral Rotations: Theory and Applications”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 25.17 (2013), S. 175902.
- [82] E. Fuchs und W. Liesk. “Elektronenmikroskopische Beobachtung von Domänenkonfigurationen und von Umpolarisationsvorgängen in dünnen BaTiO₃-Einkristallen”. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 25.8 (1964), S. 845–848.
- [83] J. Hwang u. a. “Doping and Temperature-Dependent Optical Properties of Oxygen-Reduced BaTiO_{3-δ}”. In: *Physical Review B* 82.21 (2010), S. 214109.
- [84] R. E. Cohen. “Origin of Ferroelectricity in Perovskite Oxides”. In: *Nature* 358.6382 (1992), S. 136–138.
- [85] G. H. Kwei u. a. “Structures of the Ferroelectric Phases of Barium Titanate”. In: *The Journal of Physical Chemistry* 97.10 (1993), S. 2368–2377.
- [86] P. Ghosez, X. Gonze und J.-P. Michenaud. “First-Principles Characterization of the Four Phases of Barium Titanate”. In: *Ferroelectrics* 220.1 (1999), S. 1–15.

- [87] K. W. Kirby und B. A. Wechsler. “Phase Relations in the Barium Titanate-Titanium Oxide System”. In: *Journal of the American Ceramic Society* 74.8 (1991), S. 1841–1847.
- [88] L. Rimai und G. A. deMars. “Electron Paramagnetic Resonance of Trivalent Gadolinium Ions in Strontium and Barium Titanates”. In: *Physical Review* 127.3 (1962), S. 702–710.
- [89] A. H. Kahn und A. J. Leyendecker. “Electronic Energy Bands in Strontium Titanate”. In: *Physical Review* 135 (5A 1964), A1321–A1325.
- [90] L. F. Mattheiss. “Energy Bands for KNiF_3 , SrTiO_3 , KMoO_3 , and KTaO_3 ”. In: *Physical Review B* 6.12 (1972), S. 4718–4740.
- [91] T. F. Soules u. a. “Energy-Band Structure of SrTiO_3 from a Self-Consistent-Field Tight-Binding Calculation”. In: *Physical Review B* 6.4 (1972), S. 1519–1532.
- [92] F. M. Michel-Calendini und G. Mesnard. “Band Structure and Optical Properties of Tetragonal BaTiO_3 ”. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 6.10 (1973), S. 1709–1722.
- [93] M. Holma, M. Kitamura und H. Chen. “Electronic Structure of Barium Titanate Studies by the Extended Hückel Tight-binding Method”. In: *Journal of Applied Physics* 76.1 (1994), S. 451–454.
- [94] R. D. King-Smith und D. Vanderbilt. “First-Principles Investigation of Ferroelectricity in Perovskite Compounds”. In: *Physical Review B* 49.9 (1994), S. 5828–5844.
- [95] W. Zhong, D. Vanderbilt und K. M. Rabe. “First-Principles Theory of Ferroelectric Phase Transitions for Perovskites: The Case of BaTiO_3 ”. In: *Physical Review B* 52.9 (1995), S. 6301–6312.
- [96] H. Gao u. a. “Theoretical Investigation on the Structure and Electronic Properties of Barium Titanate”. In: *Journal of Molecular Structure* 1003.1-3 (2011), S. 75–81.
- [97] F. Battye, H. Höchst und A. Goldmann. “Photoelectron Studies of the BaTiO_3 and SrTiO_3 Valence States”. In: *Solid State Communications* 19.3 (1976), S. 269–271.
- [98] R. Courths u. a. “X-Ray and UV Photoemission from Defects in LiNbO_3 and BaTiO_3 Surfaces”. In: *Ferroelectrics* 26.1 (1980), S. 745–748.
- [99] P. Pertosa und F. M. Michel-Calendini. “X-Ray Photoelectron Spectra, Theoretical Band Structures, and Densities of States for BaTiO_3 and KNbO_3 ”. In: (), S. 10.
- [100] R. Courths. “Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) and LEED Studies of BaTiO_3 (001) and SrTiO_3 (100) Surfaces”. In: *physica status solidi (b)* 100.1 (1980), S. 135–148.
- [101] R. Courths. “Valence Band Ups Spectra and Partial p and d Density of States in SrTiO_3 , BaTiO_3 and LiNbO_3 ”. In: *Ferroelectrics* 26.1 (1980), S. 749–752.
- [102] B. Cord und R. Courths. “Photoemission Study of BaTiO_3 (100) Surfaces”. In: *Surface Science* 152–153 (1985), S. 1141–1146.
- [103] L. T. Hudson u. a. “Surface Core-Level Shifts of Barium Observed in Photoemission of Vacuum-Fractured BaTiO_3 (100)”. In: *Physical Review B* 47.16 (1993), S. 10832–10838.

- [104] M. Hidaka u. a. “Correlation between Ferroelectricity and Electronic Density of States near the Fermi Level in BaTiO₃”. In: *physica status solidi (b)* 241.5 (2004), S. 1058–1065.
- [105] V. E. Henrich, G. Dresselhaus und H. J. Zeiger. “Surface Defects and the Electronic Structure of SrTiO₃ Surfaces”. In: *Physical Review B* 17.12 (1978), S. 4908–4921.
- [106] B. Cord und R. Courths. “Electronic Study of SrTiO₃(001) Surfaces by Photoemission”. In: *Surface Science* 162.1-3 (1985), S. 34–38.
- [107] K. van Benthem, C. Elsässer und R. H. French. “Bulk Electronic Structure of SrTiO₃: Experiment and Theory”. In: *Journal of Applied Physics* 90.12 (2001), S. 6156–6164.
- [108] A. Frye, R. H. French und D. A. Bonnell. “Optical Properties and Electronic Structure of Oxidized and Reduced Single-Crystal Strontium Titanate: Dedicated to Professor Dr. Dr. h. c. Manfred Rühle on the Occasion of His 65th Birthday”. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 94.3 (2003), S. 226–232.
- [109] S. Piskunov u. a. “Bulk Properties and Electronic Structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ Perovskites: An Ab Initio HF/DFT Study”. In: *Computational Materials Science* 29.2 (2004), S. 165–178.
- [110] Q.-J. Liu u. a. “BaTiO₃: Energy, Geometrical and Electronic Structure, Relationship between Optical Constant and Density from First-Principles Calculations”. In: *Optical Materials* 35.12 (2013), S. 2629–2637.
- [111] R. Khenata u. a. “First-Principle Calculations of Structural, Electronic and Optical Properties of BaTiO₃ and BaZrO₃ under Hydrostatic Pressure”. In: *Solid State Communications* 136.2 (2005), S. 120–125.
- [112] S. Wemple, M. Didomenico und I. Camlibel. “Dielectric and Optical Properties of Melt-Grown BaTiO₃”. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 29.10 (1968), S. 1797–1803.
- [113] D. I. Bilc u. a. “Hybrid Exchange-Correlation Functional for Accurate Prediction of the Electronic and Structural Properties of Ferroelectric Oxides”. In: *Physical Review B* 77.16 (2008), S. 165107.
- [114] M.-Q. Cai, Z. Yin und M.-S. Zhang. “First-Principles Study of Optical Properties of Barium Titanate”. In: *Applied Physics Letters* 83.14 (2003), S. 2805–2807.
- [115] H. Salehi, S. M. Hosseini und N. Shahtahmasebi. “First-Principles Study of the Electronic Structure of BaTiO₃ Using Different Approximations”. In: *Chinese Journal of Physics* 42.5 (2004), S. 619–628.
- [116] S. Sanna u. a. “Barium Titanate Ground- and Excited-State Properties from First-Principles Calculations”. In: *Physical Review B* 83.5 (2011), S. 054112.
- [117] R. A. Evarestov und A. V. Bandura. “First-Principles Calculations on the Four Phases of BaTiO₃”. In: *Journal of Computational Chemistry* 33.11 (2012), S. 1123–1130.
- [118] G. Cappellini u. a. “Structural Properties and Quasiparticle Energies of Cubic SrO, MgO and SrTiO₃”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 12.15 (2000), S. 3671–3688.
- [119] A. I. Goldman und R. F. Kelton. “Quasicrystals and Crystalline Approximants”. In: *Reviews of Modern Physics* 65.1 (1993), S. 213–230.

- [120] P. A. Thiel. “Quasicrystal Surfaces”. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 59.1 (2008), S. 129–152.
- [121] D. Shechtman und I. A. Blech. “The Microstructure of Rapidly Solidified Al₆Mn”. In: *Metallurgical Transactions A* 16.6 (1985), S. 1005–1012.
- [122] IUCr. “Report of the Executive Committee for 1991”. In: *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* 48.6 (6 1992), S. 922–946.
- [123] R. Lifshitz. “Quasicrystals: A Matter of Definition”. In: *Foundations of Physics* 33.12 (2003), S. 1703–1711.
- [124] R. Lifshitz. “What Is a Crystal?” In: *Zeitschrift für Kristallographie* 222.6 (2007).
- [125] V. Elser und C. L. Henley. “Crystal and Quasicrystal Structures in Al-Mn-Si Alloys”. In: *Physical Review Letters* 55.26 (1985), S. 2883–2886.
- [126] A. P. Tsai. “Icosahedral Clusters, Icosahedral Order and Stability of Quasicrystals — a View of Metallurgy*”. In: *Science and Technology of Advanced Materials* 9.1 (2008), S. 013008.
- [127] U. Köster u. a. “Formation of Quasicrystals in Bulk Glass Forming Zr-Cu-Ni-Al Alloys”. In: *Applied Physics Letters* 69.2 (1996), S. 179–181.
- [128] M. Boudard u. a. “Neutron and X-ray Single-Crystal Study of the AlPdMn Icosahedral Phase”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 4.50 (1992), S. 10149–10168.
- [129] A.-P. Tsai, A. Inoue und T. Masumoto. “Stable Decagonal Al-Co-Ni and Al-Co-Cu Quasicrystals”. In: *Materials Transactions, JIM* 30.7 (1989), S. 463–473.
- [130] E. Huttunen-Saarivirta. “Microstructure, Fabrication and Properties of Quasicrystalline Al-Cu-Fe Alloys: A Review”. In: *Journal of Alloys and Compounds* 363.1-2 (2004), S. 154–178.
- [131] T. Dotera. “Quasicrystals in Soft Matter”. In: *Israel Journal of Chemistry* 51.11-12 (2011), S. 1197–1205.
- [132] A. Poddubny und E. Ivchenko. “Photonic Quasicrystalline and Aperiodic Structures”. In: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 42.7 (2010), S. 1871–1895.
- [133] Z. V. Vardeny, A. Nahata und A. Agrawal. “Optics of Photonic Quasicrystals”. In: *Nature Photonics* 7.3 (2013), S. 177–187.
- [134] C. Bauer und H. Giessen. “Optical Properties of Aperiodic Metallic Photonic Crystal Structures: Quasicrystals and Disorder”. In: *Journal of Optics* 16.11 (2014), S. 114001.
- [135] L. Naor u. a. “Nonlinear Scattering in Photonic Crystals Having Dislocations with Fractional Topological Character and Multiple Dislocations”. In: *Physical Review A* 91.5 (2015), S. 053841.
- [136] A. Ledermann, G. von Freymann und M. Wegener. “Laue-Beugung auf dem Schreibtisch. Photonische Quasikristalle”. In: *Physik in unserer Zeit* 38.6 (2007), S. 300–304.
- [137] A.-P. Tsai. ““Back to the Future” — An Account Discovery of Stable Quasicrystals”. In: *Accounts of Chemical Research* 36.1 (2003), S. 31–38.

- [138] R. Lifshitz und H. Diamant. “Soft Quasicrystals—Why Are They Stable?” In: *Philosophical Magazine* 87.18-21 (2007), S. 3021–3030.
- [139] J.-M. Dubois. “Properties- and Applications of Quasicrystals and Complex Metallic Alloys”. In: *Chemical Society Reviews* 41.20 (2012), S. 6760.
- [140] D. Rouxel und P. Pigeat. “Surface Oxidation and Thin Film Preparation of AlCuFe Quasicrystals”. In: *Progress in Surface Science* 81.10-12 (2006), S. 488–514.
- [141] R. R. Shahi u. a. “Effect of Processing Parameter on Hydrogen Storage Characteristics of as Quenched $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ Quasicrystalline Alloys”. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36.1 (2011), S. 592–599.
- [142] K. Kamiya u. a. “Discovery of Superconductivity in Quasicrystal”. In: *Nature Communications* 9.1 (2018), S. 154.
- [143] L.-G. Liao u. a. “A Single Cluster Covering for Dodecagonal Quasiperiodic Ship Tiling”. In: *Chinese Physics Letters* 30.2 (2013), S. 026102.
- [144] H. Chen, D. X. Li und K. H. Kuo. “New Type of Two-Dimensional Quasicrystal with Twelffold Rotational Symmetry”. In: *Physical Review Letters* 60.16 (1988), S. 1645–1648.
- [145] M. Conrad und B. Harbrecht. “ $\text{Ta}_{97}\text{Te}_{60}$: A Crystalline Approximant of a Tantalum Telluride Quasicrystal with Twelffold Rotational Symmetry”. In: ().
- [146] N. de Bruijn. “Algebraic Theory of Penrose’s Non-Periodic Tilings of the Plane. I”. In: *Indagationes Mathematicae (Proceedings)* 84.1 (1981), S. 39–52.
- [147] P. Kramer und R. Neri. “On Periodic and Non-Periodic Space Fillings of \mathbf{E}^m Obtained by Projection”. In: *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* 40.5 (1984), S. 580–587.
- [148] M. Duneau und A. Katz. “Quasiperiodic Patterns”. In: *Physical Review Letters* 54.25 (1985), S. 2688–2691.
- [149] V. Elser. “Indexing Problems in Quasicrystal Diffraction”. In: *Physical Review B* 32.8 (1985), S. 4892–4898.
- [150] J. Kepler. *Harmonices Mundi Libri V, Congruentia Lib. II De Figurarum Harmon., Section XVII.* 1619.
- [151] M. Trautmann. “Topographie Und Elektronische Eigenschaften von Ultradünnen Perowskit-Schichten: $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3(001)$ Und $\text{BaTiO}_3/\text{Pt}(111)$ ”. Diss. Halle, 2015. 126 S.
- [152] E. Maria Zollner u. a. “Two-Dimensional Wetting Layer Structures of Reduced Ternary Oxides on $\text{Ru}(0001)$ and $\text{Pt}(111)$ ”. In: *physica status solidi (b)* 257.7 (2020), S. 1900655.
- [153] O. Krahn. “Entwicklung Und Erste Experimente Eines TieftemperaturRastertunnelmikroskops”. Masterarbeit. Halle, 2016.
- [154] L. Zhang. “Sub-Kelvin Scanning Tunneling Microscopy on Magnetic Molecules”. In: (2012).
- [155] S. Schenk. “Strukturbildung von Strontiumtitanat-Schichten Auf $\text{Ru}(0001)$ Und $\text{Pt}(111)$ ”. Masterarbeit. Halle, 2016.
- [156] L. Farinacci. “Tuning the Interactions of Magnetic Molecules on a Superconductor”. Freie Universität Berlin, 2020, ix, 183 Seiten.

- [157] M. Hansmann. “Elektronische Struktur Niederdimensionaler Systeme an Oberflächen”. Freie Universität Berlin, 2003.
- [158] M. Christl. “Charakterisierung Ferroelektrischer Eigenschaften von Ultradünnen Epitaktischen BaTiO₃-Schichten Mittels Rastersondenuntersuchungen”. Halle, 2017. 161 S.
- [159] D. Haude. “Rastertunnelspektroskopie Auf Der InAs(110)-Oberfläche: Untersuchungen an Drei-, Zwei- Und Nulldimensionalen Elektronensystemen Im Magnetfeld”. Hamburg: Hamburg, 2001. 107 S.
- [160] F. Sedona u. a. “Ultrathin TiO_x Films on Pt(111): A LEED, XPS, and STM Investigation”. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.51 (2005), S. 24411–24426.
- [161] A. Boffa u. a. “The Growth and Structure of Titanium Oxide Films on Pt(111) Investigated by LEED, XPS, ISS, and STM”. In: *Surface Science* 326.1-2 (1995), S. 80–92.
- [162] D. R. Jennison u. a. “Structure of an Ultrathin TiO_x Film, Formed by the Strong Metal Support Interaction (SMSI), on Pt Nanocrystals on TiO₂(110)”. In: *Surface Science* (2001), S. 11.
- [163] P. W. Murray u. a. “Observation of Ordered Oxygen Vacancies on TiO₂(100)1×3 Using Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy”. In: *Physical Review B* 46.19 (1992), S. 12877–12879.
- [164] U. Diebold. “The Surface Science of Titanium Dioxide”. In: *Surface Science Reports* 48.5-8 (2003), S. 53–229.
- [165] S. Surnev u. a. “Growth and Structure of Ultrathin Vanadium Oxide Layers on Pd(111)”. In: *Physical Review B* 61.20 (2000), S. 13945–13954.
- [166] S. Surnev u. a. “Surface Structures of Ultrathin Vanadium Oxide Films on Pd(111)”. In: *Surface Science* 495.1-2 (2001), S. 91–106.
- [167] S. Surnev u. a. “Reversible Dynamic Behavior in Catalyst Systems: Oscillations of Structure and Morphology”. In: *Physical Review Letters* 89.24 (2002), S. 246101.
- [168] S. Surnev, M. Ramsey und F. Netzer. “Vanadium Oxide Surface Studies”. In: *Progress in Surface Science* 73.4-8 (2003), S. 117–165.
- [169] J. Schoiswohl u. a. “Atomic-Level Growth Study of Vanadium Oxide Nanostructures on Rh(111)”. In: *Physical Review B* 69.15 (2004), S. 155403.
- [170] J. Schoiswohl u. a. “Reduction of Vanadium-Oxide Monolayer Structures”. In: *Physical Review B* 71.16 (2005), S. 165437.
- [171] G. Barcaro u. a. “Structure of a TiO_x Zigzag-Like Monolayer on Pt(111)”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111.16 (2007), S. 6095–6102.
- [172] T. Shimizu u. a. “Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy Observation of Reduced BaTiO₃(100) Surface”. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 34 (Part 2, No. 10A 1995), S. L1305–L1308.
- [173] H. Bando. “Structure and Electronic States on Reduced BaTiO₃ (100) Surface Observed by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy”. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 14.2 (1996), S. 1060.

- [174] T. V. Kolodiaznyi und D. F. Thomas. “Hysteresis in the I - V Tunneling Characteristics of n -Type BaTiO_3 Ceramics”. In: *Journal of the American Ceramic Society* 83.1 (2000), S. 129–34.
- [175] L. Y. Kraya und R. Kraya. “Determination of the Electronic Structure of Ferroelectric Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy”. In: *Journal of Applied Physics* 111.1 (2012), S. 013708.
- [176] J. M. P. Martirez u. a. “Atomic and Electronic Structure of the $\text{BaTiO}_3(001)$ (5×5) $R 26.6^\circ$ Surface Reconstruction”. In: *Physical Review Letters* 109.25 (2012), S. 256802.
- [177] C. Wu u. a. “Stoichiometry Engineering of Ternary Oxide Ultrathin Films: $\text{Ba}_x\text{Ti}_2\text{O}_3$ on $\text{Au}(111)$ ”. In: *Physical Review B* 91.15 (2015), S. 155424.
- [178] J. Goniakowski und C. Noguera. “Properties of $\text{M}_2\text{O}_3/\text{Au}(111)$ Honeycomb Monolayers ($M = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$)”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 123.14 (2019), S. 9272–9281.
- [179] J. Goniakowski und C. Noguera. “Intrinsic Properties of Pure and Mixed Monolayer Oxides in the Honeycomb Structure: M_2O_3 and $\text{MM}'\text{O}_3$ ($M, M' = \text{Ti, V, Cr, Fe}$)”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 123.13 (2019), S. 7898–7910.
- [180] Y. Okada u. a. “Imaging the Evolution of Metallic States in a Correlated Iridate”. In: *Nature Materials* 12.8 (2013), S. 707–713.
- [181] J. Kotakoski u. a. “From Point Defects in Graphene to Two-Dimensional Amorphous Carbon”. In: *Physical Review Letters* 106.10 (2011), S. 105505.
- [182] P. Y. Huang u. a. “Direct Imaging of a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene”. In: *Nano Letters* 12.2 (2012), S. 1081–1086.
- [183] T. Björkman u. a. “Defects in Bilayer Silica and Graphene: Common Trends in Diverse Hexagonal Two-Dimensional Systems”. In: *Scientific Reports* 3.1 (2013), S. 3482.
- [184] T. T. Dorini. *Geistiges Eigentum von T. T. Dorini. Rechnungen Nach Persönlicher Absprache Zur Verfügung Gestellt*. 2022.
- [185] C. Hagendorf. “Oberflächenphysikalische Untersuchungen an Ein- Und Polykristallinem BaTiO_3 . Morphologie, Atomare Und Elektronische Struktur”. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000.
- [186] M. Cardona. “Optical Properties and Band Structure of SrTiO_3 and BaTiO_3 ”. In: *Physical Review* 140 (2A 1965), A651–A655.
- [187] M. DiDomenico und S. H. Wemple. “Optical Properties of Perovskite Oxides in Their Paraelectric and Ferroelectric Phases”. In: *Physical Review* 166.2 (1968), S. 565–576.
- [188] S. H. Wemple. “Polarization Fluctuations and the Optical-Absorption Edge in BaTiO_3 ”. In: *Physical Review B* 2.7 (1970), S. 2679–2689.
- [189] D. Bäuerle u. a. “Vacuum Ultraviolet Reflectivity and Band Structure of SrTiO_3 and BaTiO_3 ”. In: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter and Quanta* 29.3 (1978), S. 179–184.
- [190] T. T. Dorini u. a. “Two-Dimensional Oxide Quasicrystal Approximants with Tunable Electronic and Magnetic Properties”. In: *Nanoscale* 13.24 (2021), S. 10771–10779.

- [191] L. V. Tran. *Persönliche Korrespondenz*. 2022.
- [192] B. Reihl u. a. “Electronic Structure of Strontium Titanate”. In: *Physical Review B* 30.2 (1984), S. 803–806.
- [193] H. Li u. a. “Two-Dimensional Growth of High-Quality Strontium Titanate Thin Films on Si”. In: *Journal of Applied Physics* 93.8 (2003), S. 4521–4525.
- [194] I. Hamada u. a. “Imaging the Evolution of d States at a Strontium Titanate Surface”. In: *Journal of the American Chemical Society* 136.49 (2014), S. 17201–17206.
- [195] F. E. Wüthrl u. a. “Antiphase Domain Boundary Formation in 2D Ba–Ti–O on Pd(111): An Alternative to Phase Separation”. In: *physica status solidi (b)* 259.1 (2022), S. 2100389.
- [196] M. Maniraj u. a. “Hexagonal Approximant of the Dodecagonal Oxide Quasicrystal on Pt(111)”. In: *Physical Review Materials* 5.8 (2021), S. 084006.
- [197] R. Hammer u. a. “Surface Reconstruction of Pt(001) Quantitatively Revisited”. In: *Physical Review B* 94.19 (2016), S. 195406.

Abkürzungsverzeichnis

2D-AKF	Zweidimensionale Autokorrelationsfunktion
AFM	Rasterkraftmikroskop
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
EXAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Feinstrukturanalyse
FER	Feldemissionsresonanz
FFT	Schnelle Fourier-Transformation
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
LCAO	Linearkombination von Atomorbitalen
LDA	Lokale Dichtenäherung
LDOS	Lokale Zustandsdichte
LEED	Niederenergetische Elektronenbeugung
LHe	Flüssiges Helium
LN₂	Flüssiger Stickstoff
LOESS	Lokale Streudiagrammglättung
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MBE	Molekularstrahlepitaxie
NEXAFS	s. XANES
NGK	Niizeki-Gähler-Kachelung
OQC	Oxidischer Quasikristall
PDOS	Projizierte Zustandsdichte
PES	Photoelektronenspektroskopie
STM	Rastertunnelmikroskopie Rastertunnelmikroskop

STS	Rastertunnelspektroskopie
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultravioletphotoelektronenspektroskopie
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit gemäß § 5 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlichen Fakultät II der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 13.07.2016 selbstständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe und den Werken wörtlich bzw. inhaltlich übernommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Die Arbeit wurde in aktueller oder ähnlicher Fassung noch nicht einer anderen Fakultät als Prüfungsleistung vorgelegt und es wurden bisher keine vergeblichen Promotionsversuche unternommen.

Ort, Datum

Unterschrift

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname: Krahn, Oliver
Geburtsdatum, -ort: 16.07.1991, Lutherstadt Wittenberg
Geschlecht: männlich
Staatsangehörigkeit: deutsch

Bildungsweg

01.01.2017 – 30.04.2022	Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physik, Fachgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik mit Unterbrechung von 08/2021 bis einschließlich 12/2021
01.08.2021 – 31.12.2021	arbeitssuchend gemeldet
seit 04/2017	Promotion an der Martin-Luther-Universität mit Schwerpunkt der Untersuchung von oxidischen Quasikristallen Titel der Dissertation: „Topografie und elektronische Struktur des zweidimensionalen oxidischen Quasikristalls in Ba-Ti-O und des (48:18:6)-Approximanten in Sr-Ti-O auf Pt(111)“
10/2013 – 08/2016	Master-Studiengang Physik (120 LP) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg mit Schwerpunkt der Oberflächen- und Grenzflächenphysik. Thema der Masterarbeit: „Entwicklung und erste Experimente eines Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskops“

10/2010 – 09/2013	Bachelor-Studiengang Physik (180 LP) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Thema der Bachelorarbeit: „Untersuchung der Morphologie und der Deformationsstrukturen von Polyethylenblends mittels Rasterkraftmikroskopie“
08/2008 – 06/2010	Gymnasium Philanthropinum Dessau-Roßlau, Erwerb der allgemeinen Hochschulreife (Abitur)
08/2004 – 07/2008	Goethe-Gymnasium Roßlau
08/2002 – 07/2004	Sekundarschule an der Biethel, Roßlau
08/1998 – 06/2002	Grundschule an der Biethel, Roßlau

Halle (Saale), den 08. Juni 2023

Publikationsliste

1. F. E. Wüthrl, O. Krahn, S. Schenk, S. Förster und W. Widdra. “Antiphase Domain Boundary Formation in 2D Ba–Ti–O on Pd(111): An Alternative to Phase Separation”. In: *physica status solidi (b)* 259.1 (2022), S. 2100389
2. M. Maniraj, L. Tran, O. Krahn, S. Schenk, W. Widdra und S. Foerster. “Hexagonal Approximant of the Dodecagonal Oxide Quasicrystal on Pt(111)”. In: *Physical Review Materials* 5.8 (2021), S. 084006
3. S. Förster, S. Schenk, E. Maria Zollner, O. Krahn, C.-T. Chiang, F. O. Schumann, A. Bayat, K.-M. Schindler, M. Trautmann, R. Hammer, K. Meinel, W. A. Adeagbo, W. Hergert, J. Ingo Flege, J. Falta, M. Ellguth, C. Tusche, M. DeBoissieu, M. Muntwiler, T. Greber und W. Widdra. “Quasicrystals and Their Approximants in 2D Ternary Oxides”. In: *physica status solidi (b)* 257.7 (2020), S. 1900624
4. S. Schenk, E. M. Zollner, O. Krahn, B. Schreck, R. Hammer, S. Förster und W. Widdra. “Full Real-Space Analysis of a Dodecagonal Quasicrystal”. In: *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances* 75.2 (2019), S. 307–313
5. R. Hammer, K. Meinel, O. Krahn und W. Widdra. “Surface Reconstruction of Pt(001) Quantitatively Revisited”. In: *Physical Review B* 94.19 (2016), S. 195406

Danksagung

In diesem Kapitel möchte ich allen Personen danken, die mich seit Beginn der Experimente bis zur Fertigstellung dieser Arbeit in besonderem Maße unterstützt haben.

Zuerst möchte ich Herrn Prof. Dr. Wolf Widdra dafür danken, dass er mir ein sehr interessantes und vielfältiges Forschungsthema angeboten und die Möglichkeit zur Anfertigung einer Dissertation in seiner Fachgruppe gegeben hat. Während der Zeit im Labor hat er stets auf meine Fähigkeiten vertraut und durch vielfältige Diskussionen dafür gesorgt, dass ich mir umfangreiches Wissen zu den experimentellen Prozessen und den Messergebnissen erarbeiten konnte. Insbesondere möchte ich mich für das Verständnis und die Flexibilität hinsichtlich der Arbeitszeiten in der derzeitigen Lebenssituation bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Stefan Förster, der mich die gesamte Laborzeit über gewissenhaft betreut hat. Seine vielfältigen Ratschläge halfen bestehendes Wissen zu vertiefen und mich in meiner Entwicklung bis zur Fertigstellung der Dissertation zu fördern. Insbesondere möchte ich ihm dafür danken, dass er trotz einem vollen Terminplan immer Zeitpunkte findet, wichtige neue Erkenntnisse zu diskutieren. Des Weiteren danke ich für die gewissenhafte Durchsicht des Manuskripts.

Herrn Ralf Kulla danke ich für die Unterstützung bei allen technischen Belangen. Bereits seit dem Aufbau der Apparatur konnte er durch enormes Fachwissen und kreative Lösungsvorschläge viele technische Probleme zeitnah lösen. Zudem konnte ich durch ihn unterschiedliche fachliche Kompetenzen im Bereich der Vakuum- oder Tieftemperaturtechnik erwerben. Im Zusammenhang mit der Lösung technischer und elektronischer Probleme möchte ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der mechanischen und elektrischen Werkstätten der Universität für die schnelle und professionelle Bearbeitung danken. Der gesamten Arbeitsgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik möchte ich für das immer freundliche und hilfsbereite Arbeitsklima, in dem ich mich sehr wohl gefühlt habe. An dieser Stelle möchte ich insbesondere meinen Mitarbeitern Sebastian Schenk, Philine Stötzner, Erik Schreck und Bettina Allner danken, die mich auch im privaten Umfeld in verschiedenster Weise begleiten und prägen.

Meinen Eltern möchte ich insbesondere für die bereitgestellte finanzielle und emotionale Unterstützung während des Studiums und der Anfertigung der Arbeit. Meiner Mutter danke ich darüber hinaus für die Durchsicht des Manuskripts.

