

# Wachstum und Struktur ultradünner, epitaktischer BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Platin-Substraten

Dissertation

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

vorgelegt von

Stefan Förster

geboren am 26.09.1980



am Institut für Physik  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

*Zweite überarbeitete Version*

Gutachter:

1. Prof. Dr. Wolf Widdra  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Prof. Dr. Kathrin Dörr  
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
3. Prof. Dr. Hans-Joachim Freund  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

Eröffnung des Promotionsverfahrens: 12. Juli 2011

Öffentliche Verteidigung: 05. Dezember 2011

„Das schönste Glück des denkenden Menschen ist,  
das Erforschliche erforscht zu haben  
und das Unerforschliche zu verehren.“

*Johann Wolfgang von Goethe*

Für K. Meinel



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>8</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>13</b>
2.1 Beschreibung von Oberflächen . . . . .	13
2.2 Eigenschaften von BaTiO <sub>3</sub> . . . . .	15
2.3 Magnetronsputtern . . . . .	19
2.4 Oberflächenphysikalische Analysemethoden . . . . .	21
<b>3 Experimentelles</b>	<b>33</b>
3.1 Die UHV-Apparatur . . . . .	33
3.2 Pt-Einkristallsubstrate . . . . .	35
3.3 Experimentelle Parameter zur Präparation von BaTiO <sub>3</sub> -Schichten . . . . .	38
<b>4 BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111)</b>	<b>41</b>
4.1 Einleitung . . . . .	41
4.2 Deposition von BaTiO <sub>3</sub> -Schichten auf Pt(111) . . . . .	42
4.3 Langreichweitig geordnete BaTiO <sub>3</sub> (111)-Schichten . . . . .	48
4.4 Schichtumlagerung und (100)-Ausrichtung bei dünnen Schichten oberhalb 1100 K im UHV . . . . .	58
4.5 Wiederbenetzungsstrukturen und Reduktion oberhalb 1200 K . . . . .	63
4.6 Reoxidation reduzierter BaTiO <sub>3</sub> -Schichten . . . . .	78
<b>5 BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(100)</b>	<b>81</b>
5.1 Einleitung . . . . .	81
5.2 Langreichweitig geordnete BaTiO <sub>3</sub> (100)-Schichten . . . . .	82
5.3 Strukturelle Veränderungen oberhalb 1050 K . . . . .	88
5.4 Der Einfluss der Gaszusammensetzung im Sputterprozess . . . . .	93
<b>6 Zusammenfassung</b>	<b>95</b>
<b>Literatur</b>	<b>97</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Das fcc-Kristallgitter . . . . .	14
2.2	Die Perowskitische BaTiO <sub>3</sub> -Einheitszelle . . . . .	15
2.3	Die Phasenübergänge im BaTiO <sub>3</sub> unterhalb 400 K . . . . .	16
2.4	Die Zustandsdichte von BaTiO <sub>3</sub> . . . . .	17
2.5	Die (100)-Oberfläche von BaTiO <sub>3</sub> . . . . .	17
2.6	Die (111)-Oberfläche von BaTiO <sub>3</sub> . . . . .	18
2.7	Der Aufbau und die Spannungscharakteristik eines Magnetrons . . . . .	20
2.8	Die schematische Darstellung des STM . . . . .	22
2.9	Potentialverlauf beim Tunneln in ein Metall bzw. Metalloxid . . . . .	24
2.10	Beispiel einer STM-Aufnahme: die Pt(100)-Oberfläche . . . . .	25
2.11	Der schematische Aufbau einer LEED-Optik . . . . .	26
2.12	Der Zusammenhang von LEED-Bild und Ewaldkugel . . . . .	27
2.13	Das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie . . . . .	29
2.14	Photoelektronenspektrum des Pt(100)-Einkristalls . . . . .	30
3.1	Die verwendete Oberflächenanalyse-Apparatur . . . . .	33
3.2	Die Pt(111)-Oberfläche. . . . .	36
3.3	Die Pt(100)-Oberfläche. . . . .	37
3.4	Die Magnetronsputtergeometrie . . . . .	38
4.1	STM, LEED und XPS einer 0,4 MLE dicken BaTiO <sub>3</sub> -Schicht direkt nach der Sputterdeposition . . . . .	43
4.2	STM-, LEED- und XPS-Daten einer 0,4 MLE dicken BaTiO <sub>3</sub> -Schicht nach dem Heizen bei 750 K im UHV . . . . .	46
4.3	Submonolagenbedeckung von BaTiO <sub>3</sub> auf Pt(111) . . . . .	49
4.4	2 MLE dicke BaTiO <sub>3</sub> -Schichten auf Pt(111) . . . . .	50
4.5	4 und 12 MLE dicke BaTiO <sub>3</sub> -Schichten auf Pt(111) . . . . .	52
4.6	Zyklische Präparation von 8 MLE BaTiO <sub>3</sub> auf Pt(111) . . . . .	53
4.7	Änderung der Moiré-Struktur durch Drehung des BaTiO <sub>3</sub> (111)-Gitters auf Pt(111) . . . . .	54
4.8	XPS-Daten von 0,8 und 4 MLE dicken BaTiO <sub>3</sub> -Schichten auf Pt(111) . . . . .	56

4.9	Charakterisierung des BaTiO <sub>3</sub> -Wachstums anhand der Schwächung der Substratintensität im XPS . . . . .	57
4.10	(100)-Ausrichtung dünner Schichten nach Heizen bei 1150 K im UHV . . .	58
4.11	Kugelmodell der (100)-Ausrichtung dünner Schichten nach dem Heizen	60
4.12	Schichtumlagerung einer 8 MLE dicken BaTiO <sub>3</sub> -Schicht nach Heizen bei 1250 K im UHV . . . . .	61
4.13	Schichtumlagerung einer 12 MLE dicken BaTiO <sub>3</sub> -Schicht nach Heizen bei 1150 K im UHV . . . . .	62
4.14	Unveränderte Morphologie von 12 MLE BaTiO <sub>3</sub> nach 5 min bei 1450 K im UHV . . . . .	63
4.15	Reduktion und Wiederbenetzung einer 0,4 MLE dicken BaTiO <sub>3</sub> -Schicht .	64
4.16	Die Reduktionsstrukturen im Detail I . . . . .	65
4.17	Die Reduktion der BaTiO <sub>3</sub> -Schichten im XPS . . . . .	66
4.18	Die Reduktionsstrukturen im Detail II . . . . .	68
4.19	Modellierung der Rekonstruktionsstrukturen als leicht verzerrte BaTiO <sub>3</sub> (100)-Schicht auf Pt(111) . . . . .	71
4.20	Wiederbenetzungsstruktur einer 4 MLE dicken BaTiO <sub>3</sub> -Schicht . . . . .	73
4.21	Quasikristalline Ordnung der Rekonstruktionsstruktur einer 4 MLE dicken BaTiO <sub>3</sub> -Schicht . . . . .	74
4.22	Beschreibung der quasikristallinen Ordnung durch das Quasielementarzellen-Modell . . . . .	77
4.23	Reoxidation einer 0,8 MLE dicken BaTiO <sub>3</sub> -Schicht durch Heizen bei 1150 K in O <sub>2</sub> . . . . .	78
4.24	Änderung der Zusammensetzung während eines Reduktions-, Oxidations-, Reduktionszyklusses . . . . .	79
5.1	STM- und LEED-Daten einer 1,5 DL dicken BaTiO <sub>3</sub> -Schicht auf Pt(100) .	83
5.2	STM- und LEED-Daten einer 2,5 DL dicken BaTiO <sub>3</sub> -Schicht auf Pt(100) .	85
5.3	LEED-I(V)-Messungen an 2,5 und 4,5 DL dicken BaTiO <sub>3</sub> (100)-Schichten	86
5.4	Strukturelle Änderungen einer 1,5 DL dicken BaTiO <sub>3</sub> -Schicht oberhalb 1000 K in O <sub>2</sub> . . . . .	88
5.5	Strukturelle Änderungen einer 2,5 DL dicken BaTiO <sub>3</sub> -Schicht oberhalb 1000 K in O <sub>2</sub> . . . . .	90
5.6	Strukturelle Änderungen einer 1,5 DL dicken BaTiO <sub>3</sub> -Schicht bei 1100 K im UHV . . . . .	92
5.7	Änderungen in Stöchiometrie und Abscheiderate mit zunehmendem O <sub>2</sub> -Anteil im Sputtergas . . . . .	94

# 1 Einleitung

Die Oberflächenphysik ist eine recht junge Wissenschaft, die sich der Erforschung des strukturellen Aufbaus von Oberflächen und der atomaren Prozesse, die darauf möglich sind, widmet. Zudem interessieren ihre elektronischen bzw. magnetischen Eigenschaften, die deutlich von dem Volumenverhalten abweichen können. Ihre Anfänge gehen unter anderem auf die Experimente zur Elektronenbeugung von Davisson und Germer oder auch auf die Arbeiten Langmuirs zur Adsorption dünner Schichten zurück, die in den 20er Jahren des letzten Jahrhunderts begannen [1, 2]. Eine weitere Verbreitung fand sie jedoch erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts mit der Entwicklung der Ultrahochvakuumtechnik, die es ermöglicht, die jeweiligen Systeme ungestört von äußeren Einflüssen systematisch zu untersuchen. Das zunehmende Interesse an oberflächenphysikalischen Fragestellungen erklärt sich insbesondere daraus, dass die Oberfläche wesentlich die Wechselwirkungseigenschaften eines Stoffes mit der Umgebung bestimmt. Dabei kann es sich um atomare Wechselwirkungen handeln, die z.B. die Reibung bzw. das Benetzungsverhalten unterschiedlicher Materialien bestimmen, um Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung als Ursache für die Übertragung von Wärme oder die Reflexion bzw. Emission von Licht, oder auch um die Wechselwirkung mit anderen Stoffen über chemische Reaktionen, die nur im Freibereich der Oberfläche ablaufen können. Damit stellt die Oberflächenphysik ein zentrales Bindeglied zwischen Grundlagenphysik, Chemie, den Materialwissenschaften bis hin zur Biologie dar.

Das Verständnis der an Oberflächen ablaufenden Prozesse ist für eine ganze Reihe von Anwendungen von enormer ökonomischer Bedeutung. Ein prominentes Beispiel dafür ist die Katalyse. Die Oberflächenphysik ermöglicht es hier durch das tiefere Verständnis der auf atomarer Skala ablaufenden Vorgänge empirisch gefundene Prozesse gezielt zu optimieren. Das große Interesse an diesen Forschungen belegt die Verleihung des Chemie-Nobelpreis 2007 an Gerhart Ertl „für seine Studien von chemischen Verfahren auf festen Oberflächen“ [3]. Aber auch in anderen Bereichen der Technik ist die Anwendung der Oberflächenphysik unverzichtbar für weiterführende Entwicklungen, so z.B. in der Sensorik und der Mikroelektronik. Durch die fortschreitende Miniaturisierung entwickelte sich in diesem Zusammenhang die Untersuchung dünner Schichten zu einem besonderen Schwerpunkt innerhalb der Oberflächenphysik. Über die Präparation dünner Schichten auf leitenden

Metallsubstraten können die zumeist elektronenbasierten Untersuchungsmethoden der Oberflächenphysik auch auf halbleitende Materialien und Isolatoren angewendet werden, da bei dünnen Schichten keine Aufladungsprobleme auftreten.

Neben der Oberfläche hat auch die Grenzfläche der dünnen Schicht zum Substrat entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften heterogener Systeme. Wächst z.B. eine dünne Schicht des polaren Isolators  $\text{LaAlO}_3$  auf einem ebenfalls isolierenden unpolaren  $\text{SrTiO}_3$ -Substrat auf, so wird ab einer  $\text{LaAlO}_3$ -Dicke von 4 Einheitszellen die Bildung einer leitfähigen Grenzschicht beobachtet [4, 5]. Unter Nutzung dieser Beobachtung konnte ein Feldeffekttransistor mit einer charakteristischen Abmessung von nur 2 nm realisiert werden [6].

Ein weiteres vielversprechendes Feld ist die Kombination dünner Schichten zu mehrkomponentigen heterogenen Schichtsystemen [7]. Dabei stellt die Kombination ferroelektrischer und magnetischer Oxidschichten einen mit großem Interesse verfolgten Ansatz dar [8]. Diese sogenannten extrinsischen Multiferroika weisen eine deutlich stärkere Kopplung zwischen ferroelektrischer und ferromagnetischer Ordnung auf als intrinsische Multiferroika, die im selben Material ferroelektrisch und ferromagnetisch sind [9]. In diesem Zusammenhang hat sich der 2008 in Halle etablierte Sonderforschungsbereich 762 „Funktionalität oxidischer Grenzflächen“ das Ziel gesetzt „neue grenzflächenvermittelte Funktionalitäten oxidischer Heterostrukturen in ihren grundlegenden festkörper- und grenzflächenphysikalischen Konzepten zu verstehen und so zu potentiellen Anwendungen zu führen“ [10]. Im Zentrum der Untersuchungen steht als ferroelektrische Komponente das perowskitische  $\text{BaTiO}_3$ .

$\text{BaTiO}_3$  ist ein ternäres Oxid, welches in dem für die Familie der  $\text{ABO}_3$ -Keramiken typischen perowskitischen Gitter kristallisiert. Nach der Aufklärung seiner Kristallstruktur im Jahr 1945 [11] wurden schon 1946 die ferroelektrischen Eigenschaften des  $\text{BaTiO}_3$ s entdeckt [12, 13]. Damit war es das erste keramische Material, bei dem die Bildung einer spontanen Polarisation beobachtet wurde. Die Tatsache, dass es im Temperaturbereich zwischen 275 K und 400 K ferroelektrisch ist, machte  $\text{BaTiO}_3$  zu einem der meist untersuchten ferroelektrischen Modellsysteme. Darüber hinaus verfügt es über eine ganze Reihe weiterer technologisch relevanter Eigenschaften, nämlich Anisotropie des Brechungsindex, piezo- und pyroelektrisches Verhalten und elektrooptische Aktivität [14]. Dadurch findet es beispielsweise Verwendung in nicht flüchtigen Speicherbausteinen (FERAMs), ferroelektrischen Tunnelübergängen (FTJs), optischen Wellenleitern und Sensoren [9, 15].

Oberflächenphysikalische Untersuchungen an  $\text{BaTiO}_3$ -Einkristallen ergaben, dass man durch den Beschuss mit Ar-Ionen und Heizen zwischen 1100 und 1650 K saubere, leitfähige und geordnete Oberflächen herstellen kann [16]. Allerdings werden abhängig von den Präparationsbedingungen eine Vielzahl von Überstrukturen

---

beobachtet, die übereinstimmend auf eine langreichweitige Ordnung von  $\text{Ti}^{3+}$ -O-Leerstellenkomplexen zurückgeführt werden [17, 18, 19, 20].

In der vorliegenden Arbeit wird das Wachstum und die Struktur ultradünner  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten auf Pt-Einkristallsubstraten untersucht. Pt ist als Elektrodenmaterial für Isolatoren, wie z.B.  $\text{BaTiO}_3$ , weit verbreitet, da es unter den Oxid-Präparationsbedingungen, also hohen  $\text{O}_2$ -Partialdrücken und hohen Temperaturen, äußerst stabil und chemisch inert ist. Außerdem ist Pt aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit für Hochfrequenzanwendungen bestens geeignet [21, 22]. Da Pt mit einer Gitterkonstante von  $3,92 \text{ \AA}$  nur geringfügig von der für viele Perowskitkeramiken typischen Gitterkonstante von  $4 \text{ \AA}$  abweicht, sollte es das ideale Substrat für das Wachstum von epitaktischen  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten mit hoher struktureller Qualität darstellen. Trotz dieser scheinbar idealen Voraussetzungen gibt es in der Literatur bisher nur wenige Arbeiten, die sich mit dem Wachstum dünner Perowskitschichten auf Pt-Substraten oder auch Pt-Schichten auf Perowskiten unter Ultrahochvakuum-(UHV)-Bedingungen beschäftigen [23, 24, 25, 26].

Das Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur definierten Präparation und Charakterisierung dünner  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten auf Pt(100)- bzw. Pt(111)-Oberflächen zu leisten. Insbesondere interessiert, wie die Schichtbildung von der Wahl der Substratorientierung abhängt. Die  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten werden mit Hilfe des Magnetronsputterns unter UHV-Bedingungen hergestellt. Diese Methode ist zur Herstellung von stöchiometrische  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten weit verbreitet, allerdings meistens mit dem Ziel in kurzer Zeit dicke polykristalline  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten zu erzeugen [27, 28, 29]. Hier wird versucht mit dieser Methode Schichtdicken vom Submonolagenbereich bis hin zu wenigen nm herzustellen, um das anfängliche  $\text{BaTiO}_3$ -Wachstum zu untersuchen. Zum Erreichen einer langreichweitigen Ordnung der abgeschiedenen Schichten werden die Proben schrittweise im UHV bzw. unter höheren  $\text{O}_2$ -Partialdrücken geheizt. Zur Charakterisierung der Morphologie und der lokalen Struktur der  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten wird das Rastertunnelmikroskop eingesetzt. Zudem wird zur Strukturaufklärung die Beugung langsamer Elektronen verwendet. Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Schichten erfolgt mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie.



## 2 Grundlagen

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die physikalischen Eigenschaften von Bariumtitanat und stellt die beiden in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen des BaTiO<sub>3</sub>-Kristallgitters vor. Im Anschluss werden das Magnetronspütern zur Präparation von dünnen Schichten und die später benutzten oberflächenphysikalischen Analysemethoden beschrieben und Beispiele zum Verständnis der Messungen gegeben. Zu Beginn wird die für die Bezeichnung von Oberflächen übliche Nomenklatur eingeführt.

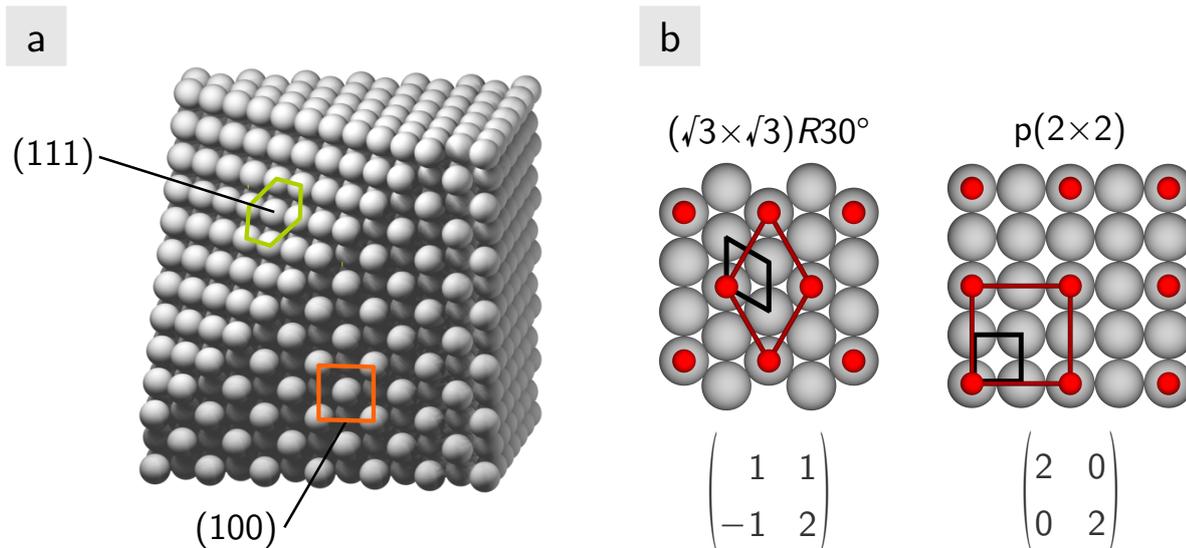
### 2.1 Beschreibung von Oberflächen

Zur Beschreibung von Oberflächenstrukturen geht man von der idealen Struktur der Oberfläche aus, in der die Atompositionen aller Oberflächenatome denen der dreidimensionalen Gitterstruktur der Unterlage entsprechen. In Abb. 2.1 (a) ist zur Illustration die dreidimensionale Struktur eines kubisch-flächenzentrierten (fcc<sup>1</sup>) Gitters abgebildet. Dieses Gitter ist typisch für eine Vielzahl von Metallen, wie z.B. Cu, Au, Ag und Pt. Eine Ecke des Würfels ist abgeschnitten. Auf diese Weise entstehen zwei unterschiedliche Kristalloberflächen, die mit den Millerschen Indizes  $h$ ,  $k$  und  $l$  benannt sind. Die Stirnfläche des Würfels ist die (100)-Fläche, die eine quadratische Struktur aufweist. In der (111)-Fläche hingegen sind die Atome hexagonal angeordnet.

Abbildung 2.1 (b) zeigt beide Oberflächen in der Draufsicht, hier mit einer Adsorbatüberstruktur (rote Kugeln) bedeckt. Die primitiven Einheitszellen des Substrats sind schwarz eingezeichnet. Für die Bezeichnung von Überstrukturen werden üblicherweise zwei Nomenklaturen verwendet. Die einfachste Beschreibung erfolgt durch die Bezeichnung nach Wood [30], die über den Strukturen in Abb. 2.1 (b) angegeben ist. Es wird die Größe der Adsorbateinheitszelle in Vielfachen der Gittervektoren des Substrats angegeben, sowie der Winkel, um den die Adsorbateinheitszelle ggf. gegen das Substrat gedreht ist. Auf der hexagonalen (111)-Fläche ist eine um 30° gedrehte Adsorbateinheitszelle eingezeichnet, deren Gitterabstand das  $\sqrt{3}$ -fache des primitiven Gitterabstandes beträgt. Daraus ergibt sich die Bezeichnung  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Auf der quadratischen (100)-Fläche in Abb. 2.1 (b) ist eine nicht gedrehte Überstruktur mit dem Doppelten des primitiven Gitterabstandes einge-

---

<sup>1</sup>fcc: *face-centered cubic* (engl.)



**Abb. 2.1:** Das kubisch-flächenzentrierte Kristallgitter im Kugelmodell. (a) der Schnitt durch den Kristall zeigt zwei verschiedene Oberflächen: die hexagonale (111)-Fläche und die quadratische (100)-Fläche. (b) die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur der (111)-Oberfläche und die  $p(2 \times 2)$ -Überstruktur der (100)-Oberfläche mit den entsprechenden Matrixnotationen.

zeichnet. Die Bezeichnung lautete hier  $p(2 \times 2)$ . Das „p“ zeigt an, dass es sich um eine primitive Einheitszelle handelt. Dies dient in erster Linie zur Unterscheidung von zentrierten Einheitszellen und wird üblicherweise weggelassen. Eine zentrierte Einheitszelle läge dann vor, wenn das Zentrum der  $p(2 \times 2)$ -Struktur auch noch mit einem Adsorbatom besetzt wäre. Man würde dann die Zelle mit  $c(2 \times 2)$  bezeichnen.

Eine andere Möglichkeit der Beschreibung von Überstrukturen haben Park und Madden eingeführt [31]. Sie beschreiben das Gitter mit einer Matrix, die den Zusammenhang zwischen den Substratgittervektoren  $\mathbf{a}_S$ ,  $\mathbf{b}_S$  und den Gittervektoren  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  der Überstruktur angibt:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_S \\ \mathbf{b}_S \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

oder

$$\mathbf{a} = m_{11}\mathbf{a}_S + m_{12}\mathbf{b}_S \quad (2.2)$$

$$\mathbf{b} = m_{21}\mathbf{a}_S + m_{22}\mathbf{b}_S \quad (2.3)$$

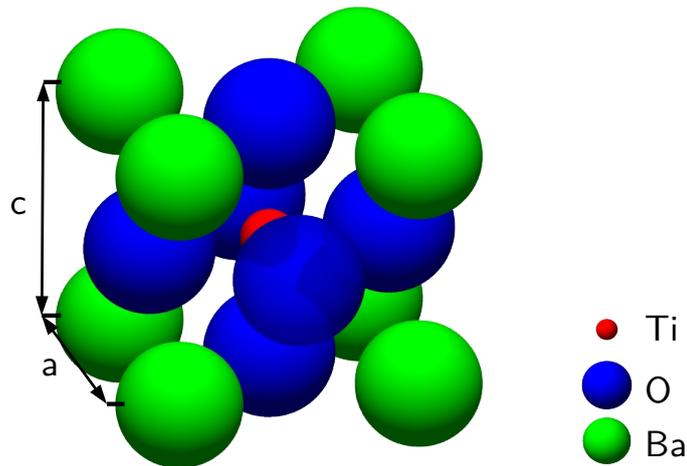
Die Matrixnotationen der in Abb. 2.1 (b) gezeigten Überstrukturen sind unterhalb der Zeichnungen angegeben.

Die beiden vorgestellten Notationen reichen allerdings nicht aus, um alle Systeme eindeutig zu unterscheiden. Um z.B. verschiedene Händigkeiten von organischen Molekülen zu berücksichtigen, oder auch sehr große Einheitszellen beschreiben zu können, werden neue Bezeichnungsweisen benötigt. Stellvertretend für die Suche nach einer erweiterten Nomenklatur für komplexere Systeme sei an dieser Stelle auf die Arbeit von Merz und Ernst verwiesen [32].

## 2.2 Eigenschaften von BaTiO<sub>3</sub>

### Die räumliche Struktur

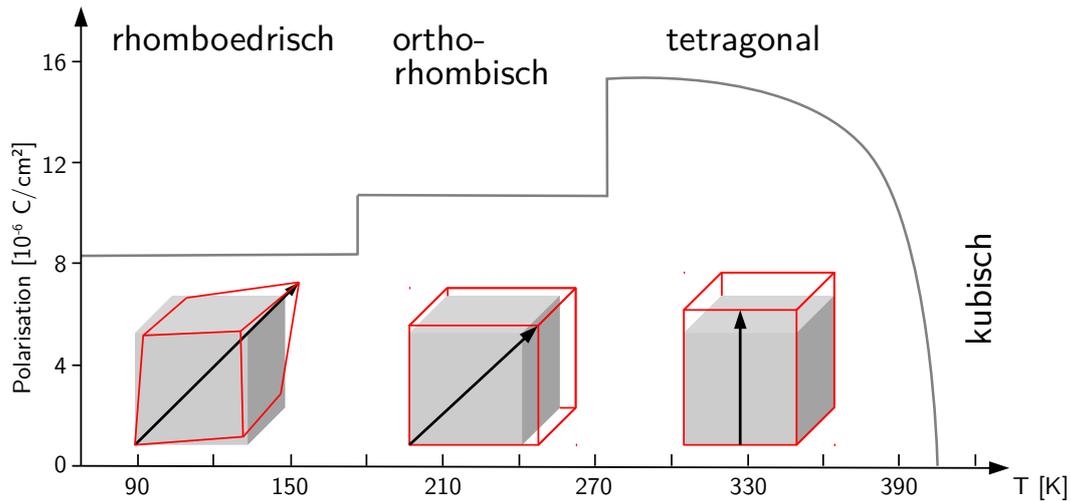
BaTiO<sub>3</sub> ist eine ternäre Ionenverbindung aus der Familie der Perowskitkeramiken. Diese werden mit der generellen Strukturformel ABO<sub>3</sub> beschrieben. Die Gitterkonstante von kubischem BaTiO<sub>3</sub> beträgt 4,00 Å. Abbildung 2.2 zeigt die kubische BaTiO<sub>3</sub>-Einheitszelle. Das größere A-Kation (hier Ba<sup>2+</sup>) und die O-Anionen bilden ein fcc-



**Abb. 2.2:** Kugelmodell der Perowskitstruktur von BaTiO<sub>3</sub> in der kubischen Einheitszelle.

Gitter mit einem O-Oktaeder im Zentrum. In der Lücke des O-Oktaeders befindet sich das kleinere B-Kation (hier Ti<sup>4+</sup>). Die Ba-Atome besetzen die Ecken und sind 12-fach O-koordiniert und Ti in der Lücke 6-fach. Im BaTiO<sub>3</sub> wird die ideale Perowskitstruktur in der kubischen Phase oberhalb von 400 K ausgebildet. Unterhalb von 400 K verlässt das Ti-Ion die Position im Mittelpunkt des Oktaeders und bewegt sich in einen der Zwischenräume. Zusätzlich verschiebt sich das O-Oktaeder entlang der gleichen Achse, die als c-Achse definiert wird, und es kommt zu einer Verzerrung der Einheitszelle. In der tetragonalen Phase ist die Zelle entlang der Verschiebungsrichtung der Ionengitter um ca. 1 % gestreckt ( $a = 3,994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,038 \text{ \AA}$  [33]). Dies führt zur Ausbildung eines elektrischen Dipols und damit zu einer spontanen elektrischen Polarisation im BaTiO<sub>3</sub>. Materialien, die eine solche spontane elektrische Polarisation aufweisen, bezeichnet man als Ferroelektrika. Die Ferroelektrizität ist eng mit weiteren interessanten und technologisch bedeutenden physikalischen Eigenschaften verknüpft. Dazu gehören Piezoelektrizität (Kopplung von elektrischen und elastischen Eigenschaften), Pyroelektrizität (Kopplung von elektrischen und thermischen Eigenschaften) und eine hohe Dielektrizitätskonstante von über 2000.

Neben der tetragonalen Verzerrung treten bei tieferen Temperaturen weitere Phasenübergänge im BaTiO<sub>3</sub> auf, wobei die Kristallsymmetrie sich immer weiter



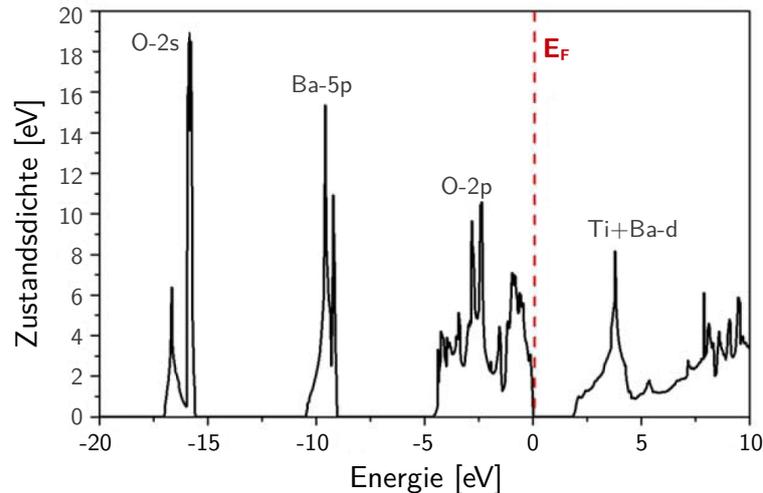
**Abb. 2.3:** Die Phasenübergänge in BaTiO<sub>3</sub> unterhalb von 400 K nach Merz [34] mit einer schematischen Darstellung der Verzerrung der Einheitszelle und der Richtung der spontanen Polarisation nach Fesenko et al. [35].

erniedrigt. In Abb. 2.3 sind für die verschiedenen Phasen der Betrag der spontanen Polarisation in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. In der tetragonalen Phase unterhalb von 400 K existiert eine Polarisation entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtung, unterhalb von 275 K in der orthorhombischen Phase verläuft die Polarisation entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung und unterhalb von 180 K in der rhomboedrischen Phase entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung. In diesen Phasen von BaTiO<sub>3</sub> stellt sich die Polarisation spontan ein. Oberhalb von 1730 K findet der Übergang aus der kubischen in die hexagonale Phase statt, die ebenfalls keine Polarisation aufweist.

## Die elektronische Struktur

Die elektronische Struktur von BaTiO<sub>3</sub> lässt sich im Ionenmodell mit lokalisierten Ladungen beschreiben. In der Einheitszelle sind O<sup>2-</sup>-, Ti<sup>4+</sup>- und Ba<sup>2+</sup>-Ionen enthalten. Die höchsten besetzten Zustände sind die O 2p-Zustände und die niedrigsten unbesetzten sind die Ti 3d-Zustände. Abbildung 2.4 zeigt die Zustandsdichte von BaTiO<sub>3</sub>, die mit Hilfe der FP-LAPW-Methode<sup>2</sup> berechnet wurde [36]. Die Berechnung zeigt, dass im Wesentlichen die O 2p-Zustände das Valenzband bilden, während das Leitungsband hauptsächlich aus Ti 3d-Zuständen besteht. Der energetisch höher liegende Teil des Leitungsbandes wird von den Ba 5d-Zuständen gebildet. Im unteren Teil des Valenzbandes kommt es teilweise zur Hybridisierung von Ti- und O-Zuständen, was einen kovalenten Anteil der Ti-O-Bindung darstellt. Da die obersten besetzten Zustände von Ba >7 eV unterhalb des Valenzbandes liegen, kommt es nicht zur Hybridisierung mit Valenzbandzuständen. Daraus folgt, dass die elektronische

<sup>2</sup>FP-LAPW: *full-potential linearized augmented plane wave* (engl.)



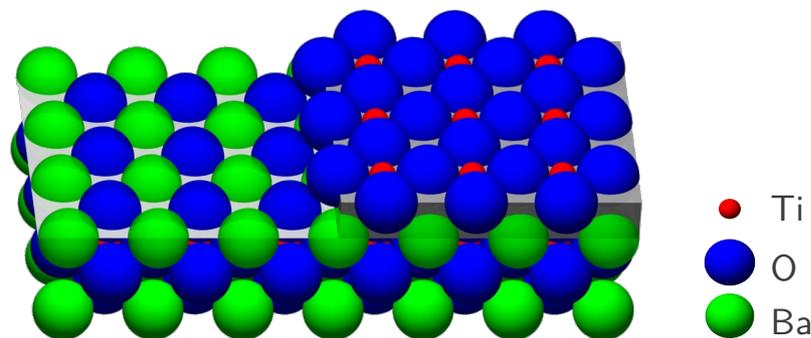
**Abb. 2.4:** Die Zustandsdichte von BaTiO<sub>3</sub> [36].

Struktur von BaTiO<sub>3</sub> in der Nähe der Fermienergie der von TiO<sub>2</sub> ähnelt.

Die mit FP-LAPW errechnete Bandlücke beträgt 1,8 eV. Aus Bandlückenberechnungen mit der SCC-XHTB-Methode<sup>3</sup> wurden 3,3 eV bestimmt [37] und mit DFT<sup>4</sup> 3,6 eV [38], was deutlich besser mit dem gemessenen Wert von 3,2 eV übereinstimmt [39, 40].

## Die BaTiO<sub>3</sub>(100)-Oberfläche

Die (100)-Oberfläche ist die stabilste der BaTiO<sub>3</sub>-Oberflächen. Entlang der (100)-Achsen ist BaTiO<sub>3</sub> aus aufeinander folgenden BaO- und TiO<sub>2</sub>-Lagen aufgebaut. Daraus ergeben sich zwei verschiedene Oberflächenterminierungen der (100)-Oberfläche, wie Abb. 2.5 illustriert.



**Abb. 2.5:** Kugelmodell der (100)-Oberfläche von BaTiO<sub>3</sub>. Die Oberfläche wird entweder aus einer BaO-Lage (links) oder einer TiO<sub>2</sub>-Lage (rechts) gebildet. In der Abbildung wurden folgende Ionenradien verwendet:  $r_{Ba^{2+}} = 135$  pm,  $r_{O^{2-}} = 141$  pm und  $r_{Ti^{4+}} = 61$  pm [41].

<sup>3</sup>SSC-XHBT: *self-consistent-charge extended Hückel tight-binding method* (engl.)

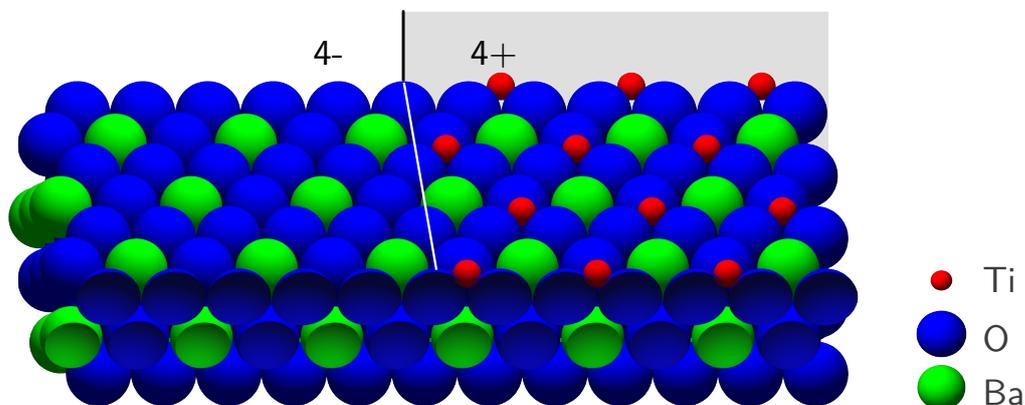
<sup>4</sup>DFT: *density functional theory* (engl.)

Die hellgraue Fläche links in Abb. 2.5 zeigt die BaO-terminierte Oberfläche. Die Ba-Ionen sind nur 8-fach O-koordiniert, die Ti-Ionen in der darunter liegenden Lage hingegen 6-fach, was ihrer Volumenkonfiguration entspricht. Der Abstand von Ba- und O-Ionen beträgt  $\sqrt{2} \cdot 2 \text{ \AA}$ . Die in Abb. 2.5 dunkelgrau markierte Fläche rechts stellt eine TiO<sub>2</sub>-terminierte Oberfläche dar. Die Ti-Ionen sind hier nur 5-fach koordiniert und der Ti-O-Abstand beträgt 2 Å. Die Ba-Ionen in der zweiten Lage verfügen über eine vollständige 12-fache O-Umgebung. In beiden Terminierungen ist die (100)-Oberfläche in erster Näherung ladungsneutral, d.h. es werden keine Dipole ausgebildet. Damit bleibt in diesem ionischen Bild auch die formale Ionenladung am Ti erhalten, so dass es als 5-fach O-koordiniertes Ti<sup>4+</sup> an der Oberfläche vorliegt. Die Oberflächenenergien, die für beide Oberflächenterminierungen ab initio berechnet wurden, lassen keine bevorzugte Terminierung der (100)-Oberfläche erwarten [37, 38]. Der Energiegewinn durch eine Relaxation der Oberflächenatome liegt bei etwa 10 %. Für die TiO<sub>2</sub>-terminierte Oberfläche wird eine durch O 2p-Zustände an der Valenzbandoberkante verursachte Verkleinerung der Bandlücke von 0,5 eV berechnet [37, 38]. In der Mitte der Bandlücke treten jedoch keine elektronischen Zustände auf. Aus der verringerten Koordination der Oberflächenatome sind eine Verschiebung der Madelungenergie, bzw. Hybridisierung der Atomorbitale in den obersten Atomlagen zu erwarten.

## Die BaTiO<sub>3</sub>(111)-Oberfläche

Die BaTiO<sub>3</sub>(111)-Oberfläche ist eine polare Oberfläche. Polare Oberflächen sind durch das Vorhandensein einer effektive Ladung und damit eines elektrischen Dipolmoments in der Einheitszelle senkrecht zur Oberfläche gekennzeichnet. Daraus ergibt sich für diese Oberfläche, dass sie energetisch instabil ist.

Abbildung 2.6 zeigt die verschiedenen Terminierungen der BaTiO<sub>3</sub>(111)-Oberfläche.



**Abb. 2.6:** Die polare (111)-Oberfläche von BaTiO<sub>3</sub> im Kugelmodell. Die BaO<sub>3</sub>-terminierte Oberfläche (links) trägt formal die Ladung 4- und die Ti-terminierte (rechts) 4+.

Im BaO<sub>3</sub>-terminierten Fall (links in Abb. 2.6) wird eine dicht gepackte Atomlage mit vier Atomen in der Einheitszelle gebildet. Die Gittervektoren der Einheitszelle haben eine Länge von 5,65 Å und der Abstand zwischen den Ba- und O-Atomen beträgt  $\sqrt{2} \cdot 2$  Å. Das Ba-Kation ist 9-fach O-koordiniert. Die BaO<sub>3</sub>-Lage trägt formal die Ladung 4-. Auf der Ti-terminierten Oberfläche besetzen die Ti-Ionen die dreifach O-koordinierten Plätze oberhalb der BaO<sub>3</sub>-Lage. Die formale Ladung der Ti-Lage ist 4+. Im Falle der Ti-terminierten Oberfläche befinden sich sowohl Ti- als auch Ba-Atome in einer offenen Anordnung an der Oberfläche.

Um die (111)-Oberfläche zu stabilisieren, muss der Dipol aufgehoben werden. Dies kann durch eine Änderung der Stöchiometrie, ausgeprägte Ladungsumverteilungen an der Oberfläche, die Adsorption von Atomen oder Molekülen, die Bildung von Facetten oder die Bildung von Rekonstruktionen aus geordneten Oberflächendefekten geschehen [42]. Auf der SrTiO<sub>3</sub>(111)-Oberfläche, die deutlich besser charakterisiert ist und der BaTiO<sub>3</sub>(111)-Oberfläche stark ähnelt, sind es Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexe, die stabile Rekonstruktionen an der Oberfläche bilden [43]. Eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung der planaren (111)-Oberfläche ist die Präparation einer dünnen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Schicht auf einem metallischen Substrat [44], was eines der Ziele dieser Arbeit darstellt.

## 2.3 Magnetronspütern

Das dem Sputtern zugrundeliegende Prinzip ist das Zerstäuben fester Materie durch den Beschuss mit energiereichen Ionen, wodurch Teilchen aus dem beschossenen Material (Target) herausgeschlagen werden. Für Teilchenenergien von 100 eV bis zu einigen 10 keV kann der so stattfindende Zerstäubungsprozess durch die Theorie der linearen, binären Stoßkaskade beschrieben werden. Die Sputterausbeute  $Y_{tot}$  ergibt sich nach [45] aus

$$Y_{tot} = \frac{3}{4\pi^2} \frac{E_i}{E_{SB}} \frac{4 \cdot m_i \cdot m_a}{(m_i + m_a)^2} \alpha \left( \frac{m_a}{m_i} \right) \quad (2.4)$$

mit der Funktion

$$\alpha \left( \frac{m_a}{m_i} \right) = 0,08 + 0,164 \cdot \left( \frac{m_a}{m_i} \right)^{0,4} + 0,0145 \cdot \left( \frac{m_a}{m_i} \right)^{1,29} \quad (2.5)$$

mit  $E_i$  = Ionenenergie in eV

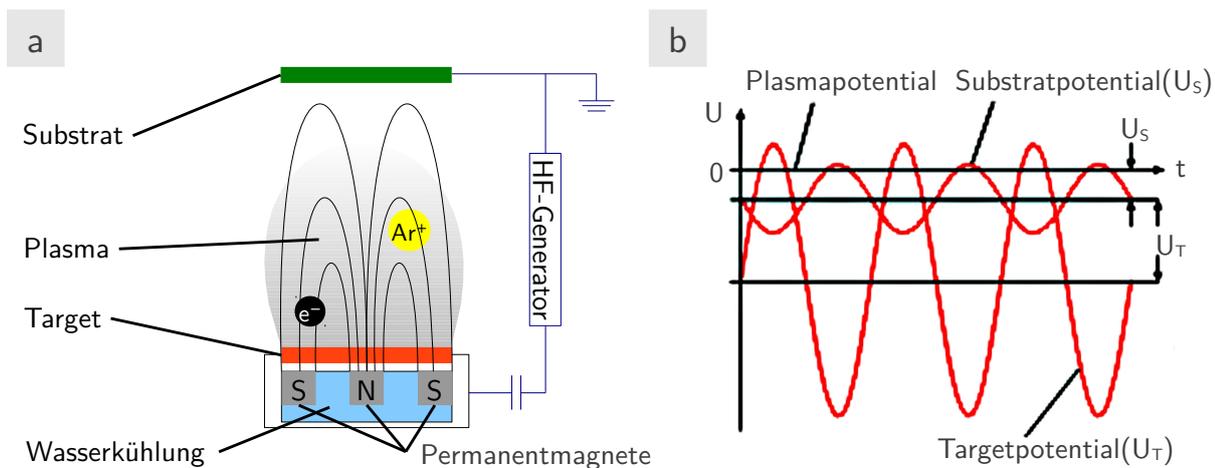
$E_{SB}$  = Oberflächenbindungsenergie in eV

$m_i$  = Ionenmasse in kg

$m_a$  = Masse der Targetatome in kg .

Die Sputterausbeute bestimmt die Aufdampftrate beim Magnetronspütern. Die Voraussetzung für eine konstante Aufdampftrate ist eine stabile Gasentladung mit einer konstanten Zahl von Ladungsträgern. Dies wird durch das kapazitive Einkoppeln eines elektromagnetischen Feldes erreicht.

Die theoretische Grundlage zum Aufbau eines Magnetrons wurde 1912 von Greinacher geschaffen [46]. 1921 erweiterte Hull die Theorien Greinachers und baute das erste funktionierende kreisförmige Magnetron [47]. Der prinzipielle Aufbau eines planaren Magnetrons, welches in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde und auf Chapins Patent von 1976 zurück geht [48], ist in Abb. 2.7 a dargestellt. Das Ausgangs-



**Abb. 2.7:** Der schematische Aufbau eines planaren Magnetrons (a) und die Spannungscharakteristik des Targets im hochfrequenten Wechselfeld des Magnetrons (b) [49].

material, an dem der Ionenabtrag stattfinden soll, wird isoliert in einer Vakuumanlage montiert. Auf der Rückseite des Targets befinden sich zwei zylindrische Permanentmagnete und eine Wasserkühlung. Der innere Magnet (ein geschlossener Zylinder) weist eine dem äußeren Magneten (einem Hohlzylinder) entgegengesetzte Polarität auf. Daraus resultiert ein inhomogenes radiales Magnetfeld vor dem Target. In die Vakuumanlage wird ein Sputtergas, beispielsweise Ar, eingelassen. Legt man zwischen dem Target und dem Substrat kapazitiv eine hochfrequente (HF) Spannung an, wird dem Gas Energie zugeführt und es kommt zu Ionisationsprozessen. Ist die zugeführte Energie groß genug, zündet eine Gasentladung zwischen der Targetelektrode und der Rezipientenwand und es entstehen Ar<sup>+</sup>-Ionen und Elektronen. Da die hochbeweglichen Elektronen unter dem Einfluss des Wechselfeldes schneller als die Kationen die Targetoberfläche erreichen, lädt sich diese negativ auf und es stellt sich die sogenannte Eigenspannung<sup>5</sup> ein. Durch die Eigenspannung werden die Kationen auf die Targetoberfläche beschleunigt. Beim Aufprall übertragen sie ihre kinetische Energie und lösen so Teilchen aus der Targetoberfläche heraus. Der zeitliche Verlauf der

<sup>5</sup>auch *self bias* (engl.)

Teilspannungen des Targets in Abb. 2.7 b verdeutlicht, dass fast während der gesamten Periode ein Ionenstrom zum Target fließt. Da bei einer HF-Entladung nur Verschiebestrome fließen, können die Elektroden auch mit isolierenden Materialien belegt sein.

Ein zusätzlicher Vorteil beim Magnetronspütern ist, dass das Magnetfeld als „Elektronenfalle“ wirkt. Die Elektronen mit der Geschwindigkeit  $v$ , der Masse  $m_e$  und der Ladung  $e_0$  werden im Magnetfeld  $B$  durch die Lorentzkraft  $F_L$  auf eine Kreisbahn mit dem Larmorradius  $r_L$  um die Magnetfeldlinien abgelenkt

$$F_L = -e_0 \cdot v \times B \quad , \quad (2.6)$$

$$r_L = \frac{m_e v}{e_0 B} \quad . \quad (2.7)$$

Der Larmorradius ist am größten, wenn die Magnetfeldlinie parallel zur Targetoberfläche verlaufen, da dort das Magnetfeld auf Grund der Entfernung am kleinsten ist. Daraus folgt, dass hier der Weg der Elektronen auf ihrer Kreisbahn am längsten ist und damit die Anzahl der Stöße mit den Gasteilchen pro Elektron am höchsten ist. Durch die stark erhöhte Ionisationsrate ist es beim Magnetronspütern möglich, einen um etwa zwei Größenordnungen geringeren Prozessdruck zu verwenden als beim konventionellem Kathodenzerstäuben.

## 2.4 Oberflächenphysikalische Analysemethoden

Zur Untersuchung der Einkristalloberflächen kamen in dieser Arbeit folgende Methoden zum Einsatz: die Rastertunnelmikroskopie (STM<sup>6</sup>), die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED<sup>7</sup>) und die Röntgenspektroskopie (XPS<sup>8</sup>). Die Mikroskopie ermöglicht die direkte Abbildung der Oberfläche und damit Aussagen über die lokale Struktur der Oberfläche. Gerade für Wachstumsexperimente, wie sie auch in dieser Arbeit durchgeführt wurden, ist es z.B. möglich, bevorzugte Keimbildungsplätze auszumachen, die Morphologie dünner Schichten zu untersuchen, Wachstumsraten abzuschätzen oder Rekonstruktionen kleinster Bereiche der Oberfläche zu bestimmen. Demgegenüber sind Beugung und Photoelektronenspektroskopie integrierende Methoden über Bereiche der Oberfläche, die mehrere mm<sup>2</sup> groß sind. Beugungsmethoden bilden das reziproke Gitter der Oberfläche ab und geben damit Aufschluss über die atomare Struktur der Oberfläche. Anderen Methoden der Strukturbestimmung gegenüber zeichnen sich die Beugungsexperimente durch eine hohe Präzision aus mit der Atompositionen bestimmt werden können. Die Photoelektro-

<sup>6</sup>STM: *Scanning Tunneling Microscopy* (engl.)

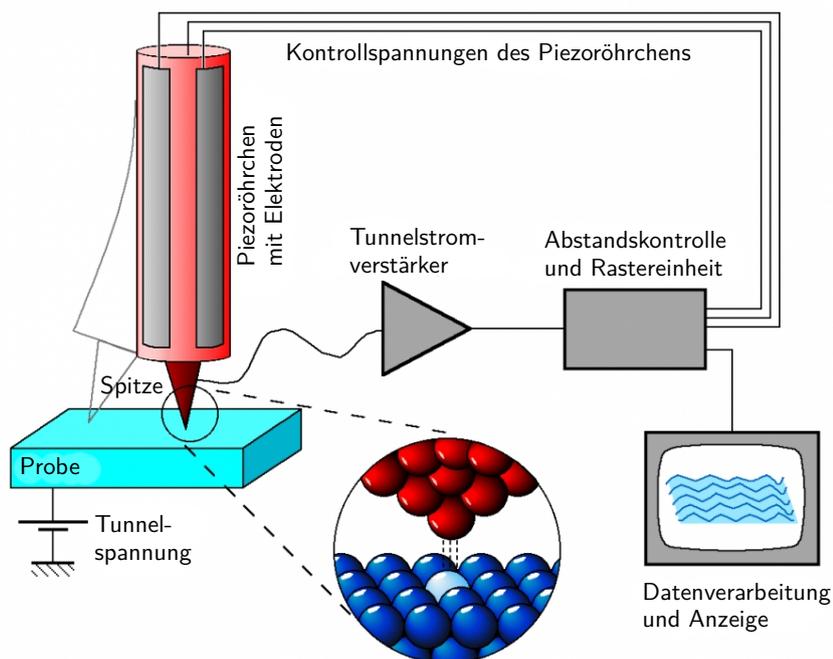
<sup>7</sup>LEED: *Low-Energy Electron Diffraction* (engl.)

<sup>8</sup>XPS: *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (engl.)

nenspektroskopie dient zur Charakterisierung der elektronischen Struktur der Oberfläche, indem sie die von der Probenoberfläche emittierten Elektronen analysiert. Die auf diese Weise gewonnenen Spektren können z.B. über die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche, die Bindungszustände der Atome an der Oberfläche oder die Schwingungsmoden der Oberflächenatome Auskunft geben. Daraus kann man auf die strukturelle Anordnung von Molekülen auf der Oberfläche schließen. Im Folgenden werden die prinzipiellen Funktionsweisen der einzelnen Messmethoden genauer beschrieben.

## Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop erlaubt die Abbildung von Oberflächen mit einer räumlichen Auflösung im atomaren Bereich. Dabei wird eine feine Metallspitze mit Hilfe von Piezoaktuatoren berührungsfrei über die Oberfläche geführt und der sogenannte Tunnelstrom zwischen Probe und Spitze gemessen [50]. Dieser hängt von Spitzenabstand und Probenort ab, was letztlich die atomare Empfindlichkeit erklärt.



**Abb. 2.8:** Schematische Darstellung eines STMs nach M. Schmid, TU Wien [51].

Abbildung 2.8 zeigt den schematischen Aufbau eines STMs. Während die Spitze zeilenweise die Probe abrastert, hält die Regelungselektronik den Tunnelstrom konstant, indem sie die Höhe der Spitze über der Probe (z-Richtung) variiert. Die Höhenänderung wird dann als Graustufenkontrast auf einem Monitor dargestellt. Diese Abbildungstechnik wird als Konstantstrommodus bezeichnet. Daneben gibt es noch zwei weitere Betriebsarten des STMs: den Modus konstanter Höhe und die Spek-

troskopie. Im Folgenden soll der in dieser Arbeit ausschließlich genutzte Modus konstanten Stromes beschrieben werden. Für die anderen Betriebsarten sei auf die Literatur verwiesen [52].

Der zur Abbildung der Oberfläche im STM genutzte Tunnelstrom beruht auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Er besagt, dass Elektronen mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit durch eine Potentialbarriere hindurch tunneln können, obwohl der Aufenthalt in dieser klassisch verboten ist. Eine solche Potentialbarriere existiert im STM zwischen Spitze und Probe. In Abbildung 2.9 sind die Potentialverhältnisse für den einfachen Fall des Tunnels in eine Metalloberfläche (Abb. 2.9 (a, b)) und den deutlich komplexeren Vorgang des Tunnelns in einen dünnen Oxidfilm (Abb. 2.9 (c, d)) schematisch gegenübergestellt. Prinzipiell unterscheidet man in einem Metall die besetzten Zustände (Valenzband) unterhalb der Fermieenergie ( $E_F$ ) und die unbesetzten Zustände (Leitungsband) oberhalb von  $E_F$ . Um ein Elektron aus dem Metall ins Vakuum anzuregen, muss die Austrittsarbeit überwunden werden. Das ist der Energiebetrag  $E_A$ , der benötigt wird, um von der Oberkante des Valenzbandes das Leitungsband zu überbrücken. Sowohl die Höhe der Fermieenergie  $E_F$ , als auch die Austrittsarbeit  $E_A$  sind materialspezifisch. Bringt man die Spitze und die Probe ohne Tunnelspannung in Kontakt, kommt es durch den Austausch von Elektronen zum Ausgleich der Ferminiveaus und ein sogenanntes Kontaktpotential  $E_K$  bildet sich aus, das die Differenz der Austrittsarbeiten  $E_A$  der Elektroden darstellt. Um einen Nettostrom fließen zu lassen, werden die Fermi-Niveaus der Spitze und des Metalls durch Anlegen einer Spannung  $U$  gegeneinander verschoben. Durch die Wahl der Polarität der Tunnelspannung kann man entweder aus den besetzten Zuständen der Probe in die unbesetzten Zustände der Spitze tunneln (negative Spannung), oder aus den besetzten Zuständen der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe (positive Tunnelspannung). In Abb. 2.9 sind die Potentialverhältnisse für positive Tunnelspannungen dargestellt. Für den Tunnelstrom  $I$  existiert folgende Proportionalität

$$I \propto U \cdot e^{-2k \cdot z} \cdot \rho(E_F) \quad [53]. \quad (2.8)$$

Hier ist  $U$  die Tunnelspannung zwischen Probe und Spitze,  $z$  der Abstand zwischen Probe und Spitze und  $\rho$  die lokale Elektronenzustandsdichte am Fermi-niveau  $E_F$ . Die Größe  $k$  ist gegeben durch:

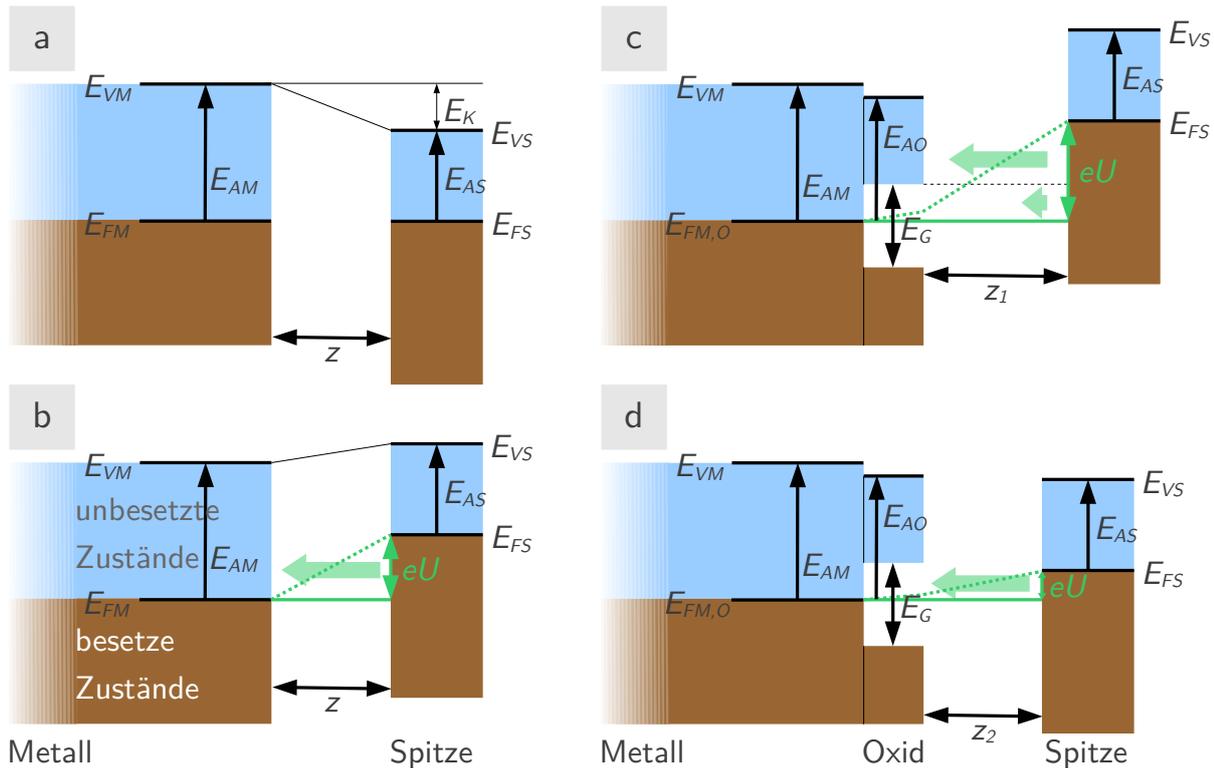
$$k = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}} \quad (2.9)$$

mit  $m$  = Elektronenmasse

$\hbar$  = Plancksches Wirkungsquantum

$\Phi$  = mittlere Potentialbarrierenhöhe .

Aus Gl. 2.8 ergibt sich, dass der Tunnelstrom vom Abstand  $z$  zwischen Spitze und



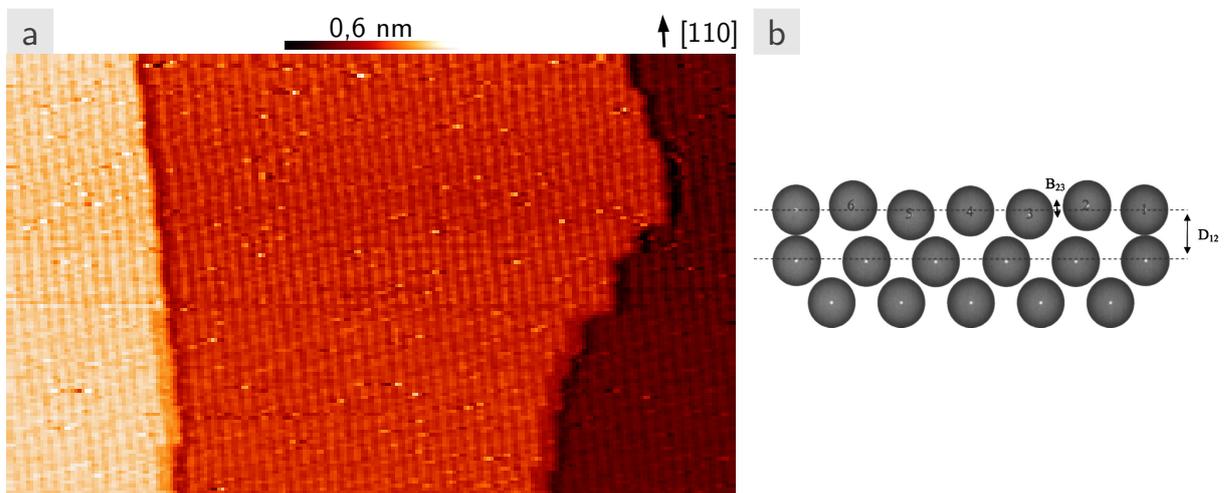
**Abb. 2.9:** Potentialverlauf beim Tunnelübergang zwischen Spitze und Metall (a, b), bzw. Spitze und Metalloxyd (c, d). Die Fermienergien des Metalls, der Spitze und des Oxids sind mit  $E_{FM}$  und  $E_{FS}$  und  $E_{FO}$  bezeichnet,  $E_{VM}$  und  $E_{VS}$  sind die Vakuumniveaus des Metalls und der Spitze,  $E_{AM}$ ,  $E_{AS}$  und  $E_{AO}$  sind die Austrittsarbeiten der Materialien,  $eU$  ist die durch die Tunnelspannung bestimmte Barrierenhöhe und  $E_G$  die Breite der Bandlücke des Oxids.

Probe exponentiell abhängt. Für Entfernungen im Bereich atomarer Abstände bedeutet dies, dass eine Abstandsänderung um ein Ångström (Å) eine Stromänderung um eine Größenordnung bewirkt.

Bei den vorliegenden Experimenten wurde die Rastertunnelmikroskopie zur Untersuchung von dünnen Oxidschichten auf metallischem Substrat eingesetzt. Diese Oxidschichten bilden eine Isolator-Bandlücke  $E_G$  aus, welche den Kontrastmechanismus des STMs zusätzlich beeinflusst. Die entsprechenden Potentialverhältnisse sind in Abb. 2.9 (c) und (d) dargestellt. Bei großen positiven Tunnelspannungen (Abb. 2.9 (c)) kommt der Hauptanteil des Tunnelstromes dadurch zustande, dass die Elektronen aus der Spitze in die unbesetzten Zustände des Leitungsbandes des Oxidfilms hinein tunneln. Nur ein verschwindend geringer Strombeitrag entsteht durch Elektronen, die zusätzlich zur Vakuumbarriere noch durch die Bandlücke des Oxids hindurch tunneln können. Unter diesen Abbildungsbedingungen verhalten sich die Oxidinseln wie Metallinseln und man erhält ein Topographiebild, das die tatsächlichen Höhenverhältnisse widerspiegelt. Liegt die Tunnelspannung aber im Bereich der Bandlücke (Abb. 2.9 (d)), so tunneln die Elektronen nicht nur durch die Vakuumbarriere. Sie haben dann zusätzlich noch die Bandlücke des Oxids zu überwinden, was

die Tunnelwahrscheinlichkeit bzw. den Tunnelstrom reduziert. In der Oxidschicht bewirkt das Feld  $eU$  zwischen Spitze und Probe eine Polarisation, die einen zusätzlichen Spannungsabfall in der Oxidschicht verursacht. Dieser hängt von der Dicke der Schicht und der dielektrischen Konstante des Oxids  $\epsilon_r$  ab (der veränderte Potentialverlauf im Oxid ist in Abb. 2.9 (c, d) durch einen veränderten Anstieg dargestellt). Im Konstant-Strom-Modus nähert sich die Spitze weiter an die Probe an, um den Tunnelstrom nicht zu verändern. Dies hat zur Folge, dass sich bei geringen Spannungen der Höhenkontrast im STM-Bild reduziert. Bei dem Wachstum von Oxidinseln auf Metallsubstraten, so kann sogar zur Kontrastumkehr kommen [54].

Eine ausführliche theoretische Beschreibung des Tunneleffektes findet man bei Nolting [55], detaillierte Ausführungen zum Prinzip und Aufbau des STMs bei Bai [52].



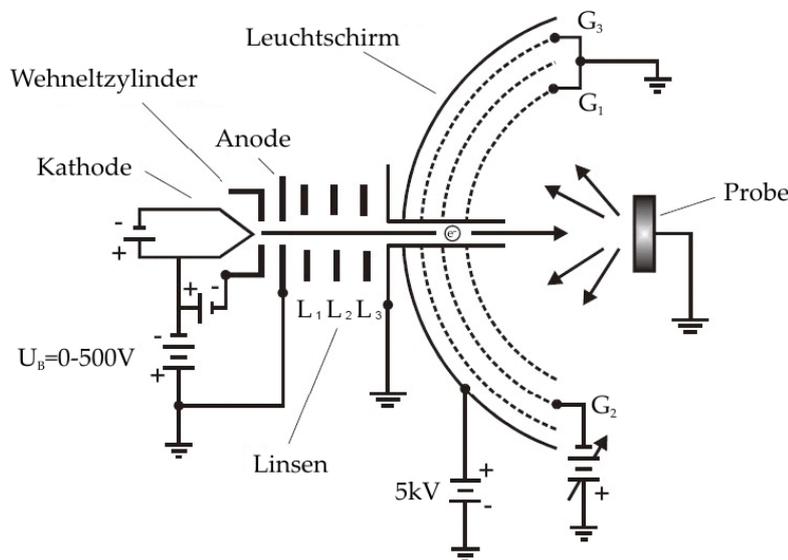
**Abb. 2.10:** (a) STM-Bild der  $(5 \times 20)$ -Rekonstruktion einer Pt(100)-Oberfläche. (b) Schnitt durch die obersten drei Lagen der rekonstruierten Oberfläche [56]. (a)  $50 \times 80 \text{ nm}^2$ ,  $I = 1 \text{ nA}$ ,  $U = 0,2 \text{ V}$ , differenziert.

Abbildung 2.10 (a) gibt ein Beispiel einer STM-Aufnahme. Über dem Bild ist mittig der Höhenbereich, den die Farbskala darstellt, angegeben und rechts der Verlauf einer ausgewählten Substratrichtung. Das STM-Bild zeigt einen  $50 \times 80 \text{ nm}^2$  großen Ausschnitt einer Pt(100)-Oberfläche. Man erkennt drei unterschiedliche Terrassen, die durch atomare Stufen (Höhe  $2 \text{ \AA}$ ) voneinander getrennt sind. Auf den Terrassen verlaufen senkrechte Streifen, die durch die für Pt(100) typische  $(5 \times 20)$ -Überstruktur gebildet werden. Diese Überstruktur entsteht dadurch, dass die Atome in der obersten Lage des Pt-Kristalls eine hexagonale (111)-Schicht bilden, die auf dem kubischen Gitter des Pt(100)-Kristalls aufliegt [57, 58]. Dadurch besetzen die Pt-Atome der obersten Schicht unterschiedliche Atompositionen auf dem kubischen Gitter. Dies führt zu einer Modulation der Oberfläche, wie das Kugelmodell in Abb. 2.10 (b) verdeutlicht [56]. In den hellen Streifen im STM-Bild (Abb. 2.10 (a)) befinden sich die Atome der

obersten Schicht direkt über den unterliegenden Atomen („on-top“-Plätze), während sie in den dunkleren Bereichen zwischen den Atomen der Unterlage liegen (Muldenplätze). Der Höhenunterschied zwischen diesen Plätzen beträgt  $0,4 \text{ \AA}$  und die Periodizität der Streifen  $16 \text{ \AA}$ . Diese Rekonstruktionstruktur lässt sich leicht präparieren und diente in dieser Arbeit zur Kalibrierung des STMs. Hierzu sucht man idealerweise einen Oberflächenbereich, der die beiden möglichen  $90^\circ$  gegeneinander verdrehten Domänen zeigt, um die  $x$ - und  $y$ -Achsen gleichzeitig zu eichen. Die Streifen der  $(5 \times 20)$ -Rekonstruktion werden von einer leichten diagonalen Schraffur überlagert, welche durch eine ins STM eingekoppelte Schwingung verursacht wird. Die Punkte, die vereinzelt auf den Terrassen zu sehen sind, sind Adsorbatatome auf der Oberfläche.

### Beugung niederenergetischer Elektronen

Bei LEED werden Elektronen definierter Energie zwischen 20 und 500 eV auf die Oberfläche geschossen und das Beugungsbild der elastisch rückgestreuten Elektronen sichtbar gemacht. Die De-Broglie-Wellenlängen der LEED-Elektronen liegt zwischen  $0,5$  und  $3 \text{ \AA}$ . Damit ergibt sich ein Auflösungsvermögen im Bereich atomarer Abstände. Die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Elektronen bis zum inelastischen Verlust ist in der Regel kleiner als  $10 \text{ \AA}$ . Daher sind nur die obersten Atomlagen für das entstandene LEED-Bild maßgeblich. Abbildung 2.11 zeigt den Aufbau einer 3-Gitter-LEED-Optik.



**Abb. 2.11:** Der schematische Aufbau einer 3-Gitter-LEED-Optik [59].

Die aus der Kathode ausgelösten Elektronen werden beschleunigt und durch ein feldfreies Rohr auf die Probe gerichtet. Diese befindet sich im Krümmungsmittelpunkt eines sphärisch geformten Leuchtschirmes. Die gebeugten Elektronen fliegen durch drei feinmaschige Gitter auf den Schirm. Die Gitter eins und drei liegen auf Erdpoten-

tial. Damit sorgt das erste Gitter für einen feldfreien Raum zwischen Probe und Schirm, was eine geradlinige Ausbreitung der Elektronen ermöglicht. Am zweiten Gitter ist ein Abbremspotential angelegt, um die inelastisch gestreuten Elektronen herauszufiltern. Die elastisch gestreuten Elektronen werden durch eine Hochspannung beschleunigt und erzeugen auf dem fluoreszierenden Leuchtschirm das LEED-Bild.

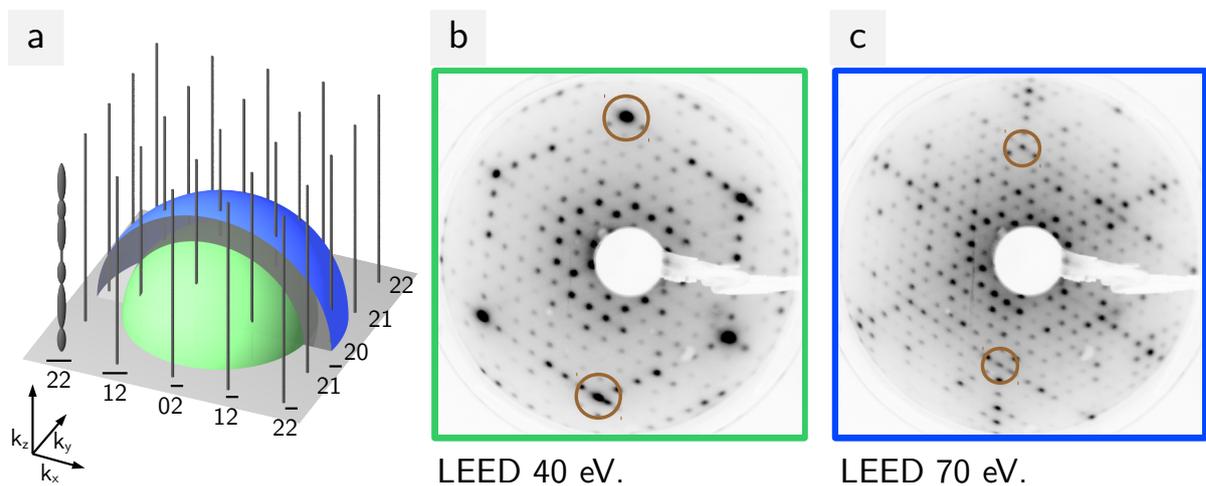
Um einen Beugungsreflex zu erhalten, müssen die Wellenvektoren der einfallenden Elektronenwelle  $k_0$  und der reflektierten Elektronenwelle  $k$  die Laue-Bedingung erfüllen, d.h. ihre Differenz muss gleich einem reziproken Gittervektor  $G_{ij}$  sein

$$k^{\parallel} - k_0^{\parallel} = G_{ij} \quad . \quad (2.10)$$

Da bei LEED nur die obersten Atomlagen eingehen, sind die Gitterpunkte des reziproken Raumes zu Gitterstäben entartet. Einer der Gitterstäbe in Abb. 2.12 (a) ist strukturiert dargestellt (mit  $\bar{2}\bar{2}$  bezeichnet). Der veränderliche Durchmesser spiegelt die Intensität des LEED-Reflexes wider. Für diese Intensität  $I_{ij}$  gilt

$$I_{ij} = |A_{ij}(k, E)|^2 = |F|^2 |G|^2 \quad . \quad (2.11)$$

Hier ist  $A_{ij}$  die Amplitude der Elektronenwelle, die sich in den Strukturfaktor  $F$  und den Gittervektor  $G$  zerlegen lässt. Der Gitterfaktor gibt die Form und Anordnung der Einheitszelle an und aus dem Strukturfaktor lassen sich die genauen Positionen der Atome innerhalb der Einheitszelle bestimmen.



**Abb. 2.12:** Illustration des Zusammenhangs zwischen Ewaldkugel und LEED-Bild. Erklärung siehe Text.

Die Energie des einfallenden Elektronenstrahls bestimmt den Radius  $|k_0|$  der Ewaldkugel. Wird diese vergrößert, wandern die Reflexe am Schirm auf den Mittelpunkt des Beugungsbildes, den 00-Reflex, zu. Beispielhaft ist dies in Abb. 2.12 (b, c) zu sehen. Hier sind die Beugungsbilder einer Si(111)-(7×7)-Struktur bei 40 eV (Abb. 2.12 (b)) und

70 eV (Abb. 2.12 (c)) kinetischer Energie gezeigt. Die Kreise in (b) und (c) markieren die Positionen der (10)- und ( $\bar{1}0$ )-Reflexe der Si(111)-(1×1)-Struktur, die bei 40 eV eine sehr hohe Intensität besitzen. Bei 70 eV sind diese Reflexe weiter nach innen gewandert und ihre Intensität ist deutlich reduziert, wie Abbildung 2.12 (c) zeigt. Außerdem werden zusätzlich Reflexe im Beugungsbild sichtbar. Die schematische Konstruktion der Ewaldkugeln der beiden Energien in Abb. 2.12 (a) soll genau dies verdeutlichen. Während die kleinere (Halb-)Kugel nur die (10)- und (11)-Gitterstäbe schneidet, werden von der größeren Kugel, die einer höheren kinetischen Energie entspricht, die Gitterstäbe an einer anderen Position getroffen, was eine Änderung ihrer Intensität zur Folge hat. Außerdem kommen zusätzliche Gitterstäbe in die Reichweite der Kugel.

Die Aufnahme des Intensitätsverlaufs der LEED-Reflexe in Abhängigkeit der kinetischen Energie des einfallenden Elektronenstrahls wird als LEED-I(V)-Messung bezeichnet. Um daraus die geometrische Struktur der Oberfläche zu bestimmen, sind allerdings aufwendige Struktursimulationen unter Verwendung der dynamischen Beugungstheorie und Einbeziehung von Mehrfachstreuung nötig [60]. Dies beschränkt die Anwendung dieser Methode häufig auf vergleichsweise einfache Modellsysteme. Allerdings konnten mit dieser Methode auch durchaus komplexe strukturelle Veränderungen der obersten Lagen einer Oberfläche aufgeklärt werden, wie beispielsweise der Stapelfehler von Steinsalzstruktur zur Wurtzitstruktur in dünnen CoO(111) Schichten auf Ir(100) [61].

## Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Eine Möglichkeit die chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche zu bestimmen, ist die Anregung mit weicher Röntgenstrahlung. Die Wechselwirkung der Strahlung mit der Oberfläche bewirkt die Emission von Elektronen, deren kinetische Energie Aufschluss über die Verteilung der Elektronen in den Oberflächenatomen gibt. Um auch kernnahe Elektronen aus dem Atom anzuregen, werden Anregungsenergien über 1000 eV benötigt. Für XPS stehen zwei monochromatische Röntgenquellen unterschiedlicher Energie zur Verfügung: MgK $\alpha$  mit 1253,6 eV und AlK $\alpha$  mit 1486,6 eV. Die Elektronen, die zum XPS-Spektrum beitragen, werden durch zwei unterschiedliche Mechanismen erzeugt.

Der eine ist der Augereffekt. Er ist in Abb. 2.13 (a) schematisch dargestellt. Hier werden die Elektronen dadurch erzeugt, dass ein durch die Ionisation des Atoms entstandenes Loch im Energieniveau  $E(K)$  durch ein Elektron aus  $E(L_1)$  aufgefüllt wird. Die dabei freiwerdende Energie  $E(K) - E(L_1)$  wird an ein Elektron im benachbarten Niveau  $E(L_{2,3})$  übertragen, welches nun in der Lage ist, das Atom mit der Energie  $E_{kin}$  zu verlassen.

$$E_{kin}(KL_1L_{2,3}) = E(K) - E(L_1) - E(L_{2,3}) \quad . \quad (2.12)$$

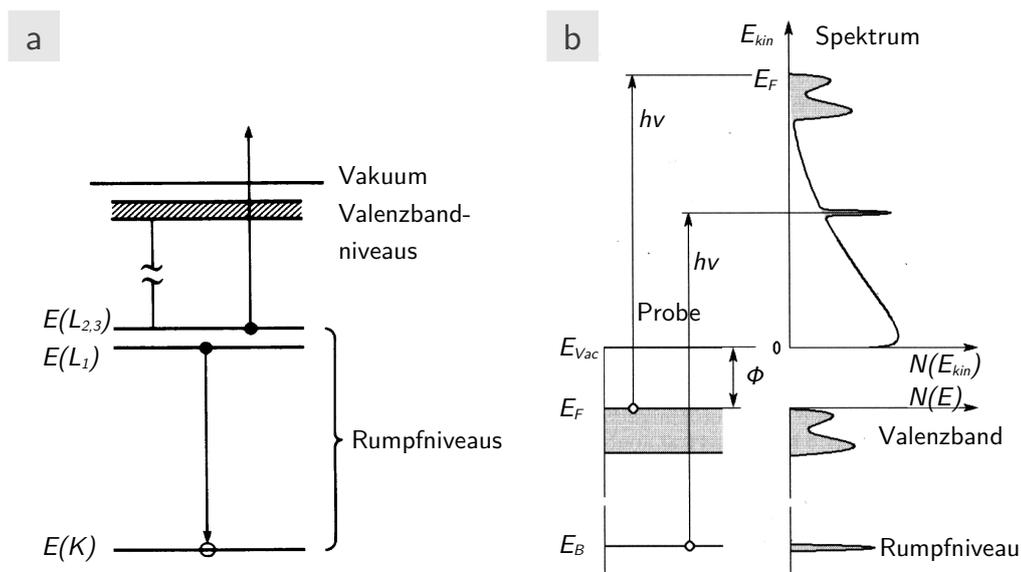
Die kinetische Energie  $E_{kin}(KL_1L_{2,3})$  ist eine atomspezifische Konstante und kann zur Elementanalyse genutzt werden.

Der für XPS wichtigste Emissionsmechanismus ist der photoelektrische Effekt, der in Abb. 2.13 (b) dargestellt ist. Hier wird ein Elektron der Bindungsenergie  $E_B$  mit der Energie  $h\nu$  angeregt. Es erscheint im Spektrum durch einen Peak mit der Energie  $E_{kin}$

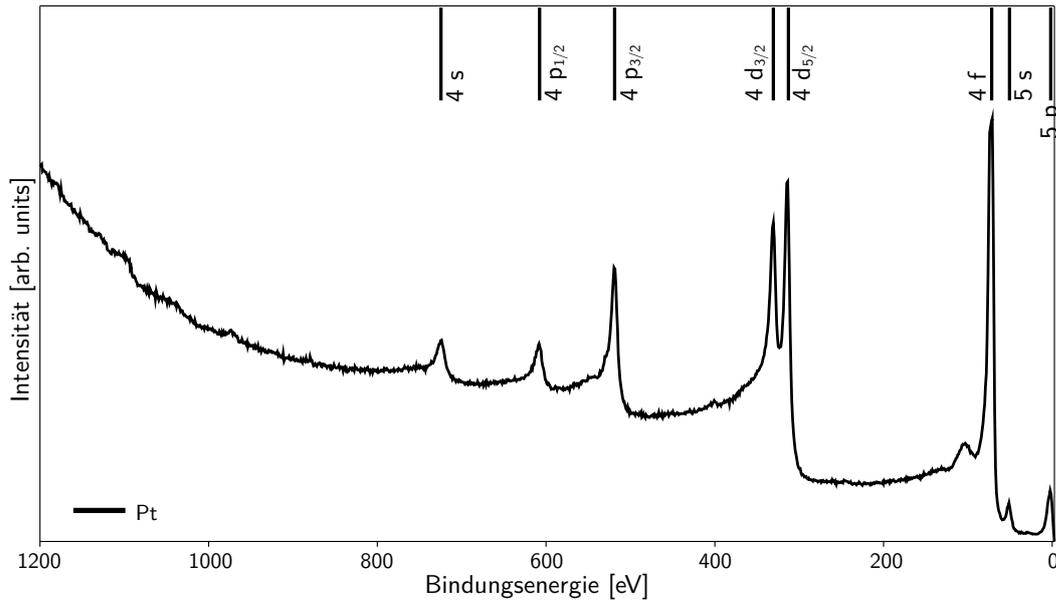
$$E_{kin} = h\nu - |E_B| - \Phi_{\text{Spektrometer}} \quad , \quad (2.13)$$

wobei die Austrittsarbeit des Spektrometers  $\Phi_{\text{Spektrometer}}$  bei der Messung eingeht. Das auf diese Weise erhaltene Spektrum setzt sich aus einem durch elastische Verluste verbreiterten Sekundärelektronenpeak der Valenzelektronen, den Augerelektronenpeaks und den Rumpfelektronenpeaks zusammen. Zudem ist der Untergrund noch durch höherenergetische Sekundärelektronen strukturiert, die aus inelastisch gestreuten Auger- und Rumpfelektronen bestehen.

Abbildung 2.14 zeigt zur Veranschaulichung das XPS-Spektrum eines Pt(100)-Einkristalls. Hier wurde mit der  $AlK\alpha$ -Linie angeregt. Im Spektrum ist die Bindungsenergie der Elektronen gegen die Intensität aufgetragen, wie es bei XPS üblich ist. Die schwarzen Balken markieren die Rumpfelektronenpeaks und tragen den Namen des angeregten Niveaus. Um in einem unbekanntem Spektrum die Augerpeaks von den Rumpfelektronenpeaks zu unterscheiden, hat man, wie schon erwähnt, die Möglichkeit, die Anregungsenergie zu ändern, indem man zusätzlich die  $MgK\alpha$ -Linie zur Anregung verwendet. In dem dann erhaltenen Spektrum sind die Positionen der Rumpfelektronenpeaks konstant, aber die Augerpeaks konstanter kinetischer Energie



**Abb. 2.13:** (a) schematische Darstellung des Augerprozesses nach [62]. (b) die elektronischen Zustände  $N(E)$  und das zugehörige Photoemissionsspektrum  $N(E_{kin})$  eines durch die Energie  $h\nu$  angeregten Festkörpers nach [63].



**Abb. 2.14:** Das XPS-Spektrum einer Pt(100)-Einkristalloberfläche. Die schwarzen Balken markieren die Positionen der Rumpfelektronenpeaks des Platins.

erscheinen im MgK $\alpha$ -Spektrum um die Differenz der Anregungsenergien, also um 233 eV verschoben. Der Bereich des in Abb. 2.14 gezeigten Spektrums ist so gewählt, dass nur die Flanke des intensitätsstarken Sekundärelektronenpeaks oberhalb 1000 eV Bindungsenergie zu sehen ist. Dadurch sind die Rumpfelektronenpeaks besser zu erkennen.

### Quantitative Analyse

Neben qualitativen Aussagen zur chemischen Zusammensetzung der Oberfläche erlaubt XPS auch eine quantitative Analyse, also die Ermittlung von Stoffkonzentrationen bzw. der Stöchiometrie des Materials. Dazu wertet man die Intensitätsverteilung eines prominenten Peaks der jeweiligen Komponente aus. Dies geschieht entweder über die Bestimmung des Verhältnisses der maximalen Intensität zum Untergrund, oder etwas genauer durch das Abziehen eines Shirley-Untergrundes [64] und die anschließende Bestimmung der Peakfläche. In dieser Arbeit wurde die von Ansell et al. vorgeschlagene symmetrische Linienform zur Kurvenanpassung der Intensitätsverteilung verwendet:

$$I(E) = I_0 \left[ \left( 1 + \frac{4M(E - E_B)^2}{\Gamma^2} \right) \exp \left( \frac{4(1 - M)\ln(2)(E - E_B)^2}{\Gamma^2} \right) \right]^{-1} \quad [65]. \quad (2.14)$$

Diese Formel beschreibt das Produkt aus einer Gauß- und einer Lorentz-Verteilung mit dem Mischungsverhältnis  $M$ .  $I_0$  ist die Gesamtintensität der Linie,  $E_B$  die Bindungsenergie und  $\Gamma$  die Halbwertsbreite. Um bei Annahme einer homogenen Element-

verteilung das Verhältnis zweier Komponenten  $n_1$  und  $n_2$  zu ermitteln, wichtet man die Intensitäten  $I_1$  und  $I_2$  noch mit den tabellierten Sensitivitätsfaktoren  $S_1$  und  $S_2$  der Elemente und erhält so

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} \quad [66]. \quad (2.15)$$

### Elektronische Struktur

Mit Hilfe der Röntgenspektroskopie können neben der Elementanalyse der Oberfläche auch Aussagen über den Bindungszustand eines Atoms in einem System getroffen werden. Dies lässt sich anhand der Gleichung

$$E_{B,eff} = E_B(Atom) + \Delta E_{chem} + \Delta E_{Mad} + \Delta E_r \quad (2.16)$$

diskutieren [59]. Sie zeigt, dass die gemessene Bindungsenergie  $E_{B,eff}$  der Elektronen von verschiedenen Einflussgrößen abhängt. Dabei erfassen die chemische Verschiebung  $\Delta E_{chem}$  und der bei ionischen Kristallen auftretende Madelungsterm  $\Delta E_{Mad}$  die statischen Effekte, die den Grundzustand beeinflussen, während die Relaxationseffekte  $\Delta E_r$  dynamische Effekte sind, die den gemessenen Endzustand modifizieren.

Die chemische Verschiebung  $\Delta E_{chem}$  wird durch die Änderung der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Rumpf- und Valenzelektronen unter dem Einfluss der nächsten Nachbarn eines Atoms induziert. Wenn beispielsweise die Ausbildung einer chemischen Bindung zu Ladungsabzug im Valenzband führt, so erhöht sich die Bindungsenergie der tiefer liegenden Rumpfelektronen.

Der Madelungsterm  $\Delta E_{Mad}$  gibt in Ionenkristallen das elektrische Potential aller Gitterbausteine am Ort des Zentralatoms wieder [67]. Durch den Potentialeinfluss kann die chemische Verschiebung  $\Delta E_{chem}$  teilweise oder auch ganz kompensiert sein.

Den Relaxationseffekten  $\Delta E_r$  liegen dynamischen Prozesse zugrunde. Sie bewirken, dass bei schneller Anregung effektiv eine höhere Bindungsenergie bestimmt wird, als bei langsamer. Das liegt daran, dass man bei einer hochenergetischen Anregung nicht in das Potentialminimum des Gesamtsystems anregt. Erst nach der schnellen Anregung findet eine Relaxation des Systems dadurch statt, dass einerseits das entstandene Loch durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt wird und andererseits die übrigen Elektronen eine höhere effektive Bindungsenergie spüren und ihre Energieniveaus deshalb etwas abgesenkt werden. Dadurch wird auch die geometrische Anordnung beeinflusst.



# 3 Experimentelles

Die Untersuchungen des Wachstums ultradünner BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt-Einkristalloberflächen fand unter Ultrahochvakuumbedingungen statt. Auf diese Weise können Einkristalloberflächen präpariert werden, die frei von Verunreinigungen sind und eine hohe strukturelle Perfektion aufweisen. Auf diesen Substratsystemen ist es möglich, Schichten mit definierter Ausrichtung zu präparieren, deren Wachstum nicht durch Verunreinigungen beeinflusst wird.

## 3.1 Die UHV-Apparatur

Die Experimente erfolgten an der in Abb. 3.1 gezeigten Oberflächenanalyse-Apparatur der Firma Omicron Vakuumphysik GmbH. Die Apparatur besteht aus zwei getrenn-

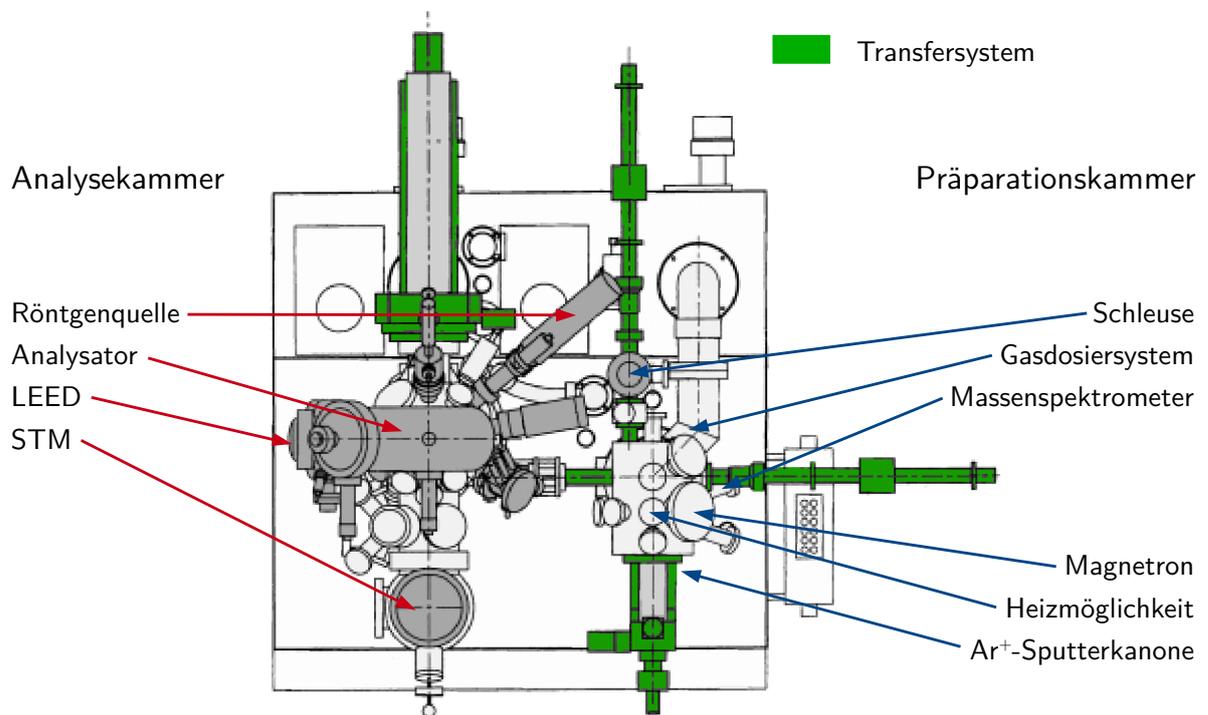


Abb. 3.1: Die verwendete UHV-Oberflächenanalyse-Apparatur [19].

ten Kammern, von denen eine zur Präparation und eine zur Analyse verwendet wird. Zwischen den Kammern werden über ein Transfersystem die Proben ausgetauscht. Zudem befindet sich an der Präparationskammer eine Schleuse, mit der es

möglich ist, in kurzer Zeit Proben oder STM-Spitzen ins Vakuum zu überführen. Nach mehrtägigem Heizen der Apparatur bei 400 K erreicht man mit Turbomolekularpumpen, Ionengetterpumpen und Titansublimationspumpen einen Basisdruck im unteren  $10^{-10}$  mbar Bereich. Die Druckmessung erfolgt mit Kaltkathoden- und Ionisationsmanometern. Im Folgenden werden die beiden Kammern kurz vorgestellt. Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur ist bei Hagendorf zu finden [19].

## Analysekammer

Die **Röntgenquelle** (VG Microtech) stellt Photonenenergien von 1486,6 eV ( $\text{AlK}\alpha$ ) bzw. 1253,6 eV ( $\text{MgK}\alpha$ ) zur Anregung von Photoelektronen bereit. Aus der Position der Au 4f-Linie wurde ein Kontaktpotential von 3 eV zwischen Probe und Detektor bestimmt [19].

Die Detektion der Photoelektronen erfolgt mit einem elektrostatischen Zylindersektor-**Analysator** der Firma Omicron. Die Optik des Analysators bildet einen Bereich der Oberfläche mit einem Durchmesser von ca. 2 mm auf den Eintrittsspalt des Analysators mit einem Akzeptanzwinkel von  $\pm 13^\circ$  ab. Die Elektronen werden von einem Einkanal-Channeltron im Pulsmodus detektiert. Die Steuerung des Analysators und die Aufzeichnung der Messdaten erfolgt rechnergestützt mit dem Programm Spectra V.6 von Omicron.

Die Struktur der Probenoberfläche wird mit einem **LEED**-System der Firma Omicron untersucht. Dabei handelt es sich um ein „rear view LEED“, d.h. die Reflexe der gebeugten Elektronen werden hinter der Elektronenkanone auf einem transparenten Bildschirm sichtbar gemacht. Das LEED-System wird mit einer thorierten Wolframkathode betrieben.

Die direkte Abbildung der Oberfläche erfolgte mit einem kombinierten **STM/AFM** der Firma Omicron. Die Probe ist hier auf einem Piezoscanner befestigt, der eine laterale Verschiebung der Probe von 6  $\mu\text{m}$  und eine vertikal von 1  $\mu\text{m}$  gegen die Spitze erlaubt. Dies ermöglicht den problemlosen Austausch der Spitzen im UHV. So kann entweder eine STM-Spitze zur Abbildung genutzt werden, oder eine AFM-Spitze. Zur Entkopplung des STM/AFMs von äußeren Schwingungen ist es federnd aufgehängt und durch eine Wirbelstrombremse stabilisiert. Zudem ist die Kammer mit Luftfüßen ausgestattet, die Bodenvibrationen dämpft. Das STM/AFM wird von einer Zwei-Prozessor-Workstation gesteuert, die gleichzeitig Steuerung und Datenaufnahme in bis zu vier Messkanälen unterstützt (Scala v2.2 (Unix)/Omicron). Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Programms JSTML [68]. Für die STM-Messungen wurden chemisch geätzte Wolframspitzen verwendet, die nach dem Einschleusen kurz im UHV gegläht wurden.

## Präparationskammer

Zusätzlich zu den abgebildeten Komponenten ist die Präparationskammer mit einem **Gasdosiersystem** ausgestattet. Dieses stellt in erster Linie  $O_2$  und Ar bereit, welche durch ein Feindosierventil in die Kammer eingelassen werden können. Die Druckmessung erfolgt für Drücke kleiner  $10^{-5}$  mbar mit einem Ionisationsmanometer (AML) und für Drücke über  $10^{-5}$  mbar mit einem Pirani/Kaltkathoden-Messkopf (Balzers). Mit dem **Massenspektrometer** (Sensorlab/VG Quadrupoles) lässt sich die Reinheit der Gase, sowie die Restgaszusammensetzung überprüfen.

Zur Präparation der  $BaTiO_3$ -Schichten wurde ein planares **Magnetron** (SQ2U) der Firma Thin Film Consulting verwendet. Die Radiowellen (13,56 MHz, RFX600 Generator/Advanced Energy) werden über ein automatisch gesteuertes Anpassungsnetzwerk (ATX-Tuner/Advanced Energy) kapazitiv in das Magnetron eingekoppelt.

Zum Ordnen der deponierten  $BaTiO_3$ -Schichten, sowie zum Ausheilen von Sputterschäden auf den Pt-Oberflächen ist die Präparationskammer mit zwei verschiedenen **Heizmöglichkeiten** ausgestattet. Es steht eine Widerstandsheizung zur Verfügung, mit der die Probe in der Sputterposition auf 1000 K geheizt werden kann. Desweiteren ist eine Elektronenstoßheizung integriert, mit der Temperaturen bis 1800 K im UHV erreicht werden können. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Pyrometer (Cyclops 72/Minolta).

Zur Reinigung der Oberflächen wird die Probe mit Hilfe einer **Sputterkanone** (ISE 10/Omicron) mit  $Ar^+$ -Ionen mit kinetischen Energien zwischen 500 und 1000 eV beschossen. Die geometrische Ausrichtung der Kanone ermöglicht eine Variation des Einfallswinkels beim Sputtern zwischen  $0^\circ$  und  $45^\circ$ .

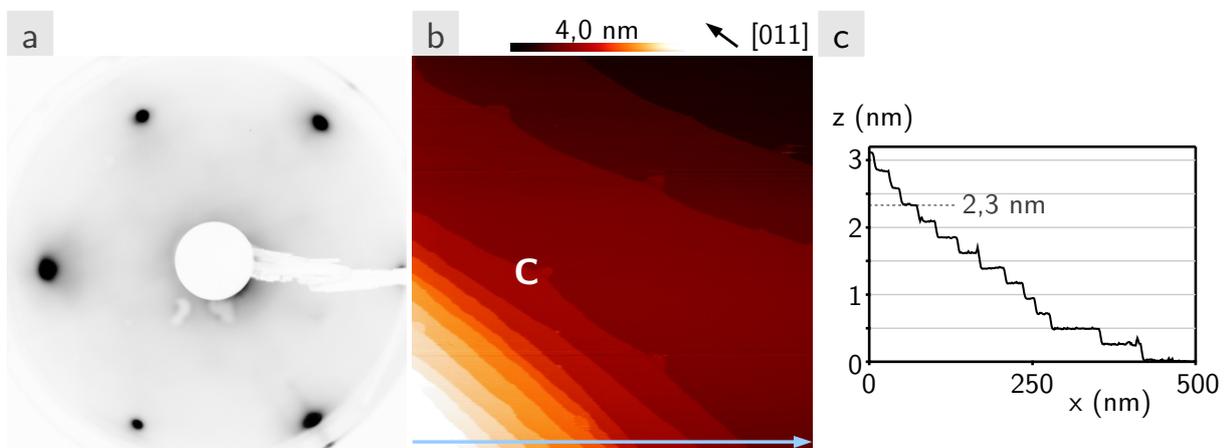
## 3.2 Pt-Einkristallsubstrate

Zur Präparation ultradünner  $BaTiO_3$ -Schichten kamen ein Pt(100)- und ein Pt(111)-Kristall zum Einsatz. Der Pt(100)-Kristall ( $\varnothing = 10$  mm, Dicke = 2 mm/Mateck) ist beidseitig poliert mit einer Rautiefe  $< 0,03 \mu\text{m}$  und weist eine Orientierungsgenauigkeit  $< 0,1^\circ$  auf. Der Pt(111)-Kristall ( $\varnothing = 7$  mm, Dicke = 1,5 mm) wurde am MPI Halle neu orientiert (Genauigkeit  $< 0,2^\circ$ ) und poliert. Beide Kristalle wurden mit 0,3 mm starken Ta-Drähten auf Ta-Probenträgern montiert. Dazu wurden die Drähte mit einem Laser an der Mantelfläche der Kristalle und dem Probenträger verschweißt. Nachdem sich die Ta-Drähte durch häufiges Präparieren bei hohen Temperaturen und  $O_2$ -Partialdrücken teilweise von den Kristallen lösten, wurde später 0,3 mm starker Pt/Ir-Draht zur Montage verwendet.

Die Präparation der Pt-Oberflächen erfolgte durch zyklisches Sputtern, UHV-Glühen und  $O_2$ -Heizen [69]. Beim Sputtern werden  $Ar^+$ -Ionen mit 1 kV kinetischer

Energie unter  $45^\circ$  auf die Probe geschossen, um zuvor präparierte Schichten oder oberflächliche Verunreinigungen durch Restgasadsorption abzutragen. Bei dem gewählten Ar-Partialdruck von  $5 \times 10^{-6}$  mbar wird in der gegebenen Geometrie ein Ionenstrom von ca.  $3 \mu\text{A}$  auf der Probe gemessen. Während des wenige Sekunden andauernden UHV-Glühens werden die Sputterschäden an der Oberfläche ausgeheilt und die Oberfläche erhält ihre langreichweitige Ordnung. Das abschließende Heizen in  $1 \times 10^{-6}$  mbar  $\text{O}_2$  bei etwa 900 K lässt schließlich eventuell an die Oberfläche diffundierten Kohlenstoff oxidieren, der als intrinsische Verunreinigung im Pt-Volumen vorliegt. Das so entstandene CO desorbiert bei der gegebenen Temperatur ins Vakuum.

Zur Reinigung von Pt(111) wurden mehrere Zyklen von 30 min Sputtern, Glühen bei 1250 K und 15 min  $\text{O}_2$ -Heizens durchgeführt. In Abb. 3.2 sind die LEED- und STM-Daten einer nahezu perfekten Pt(111)-Oberfläche gezeigt.

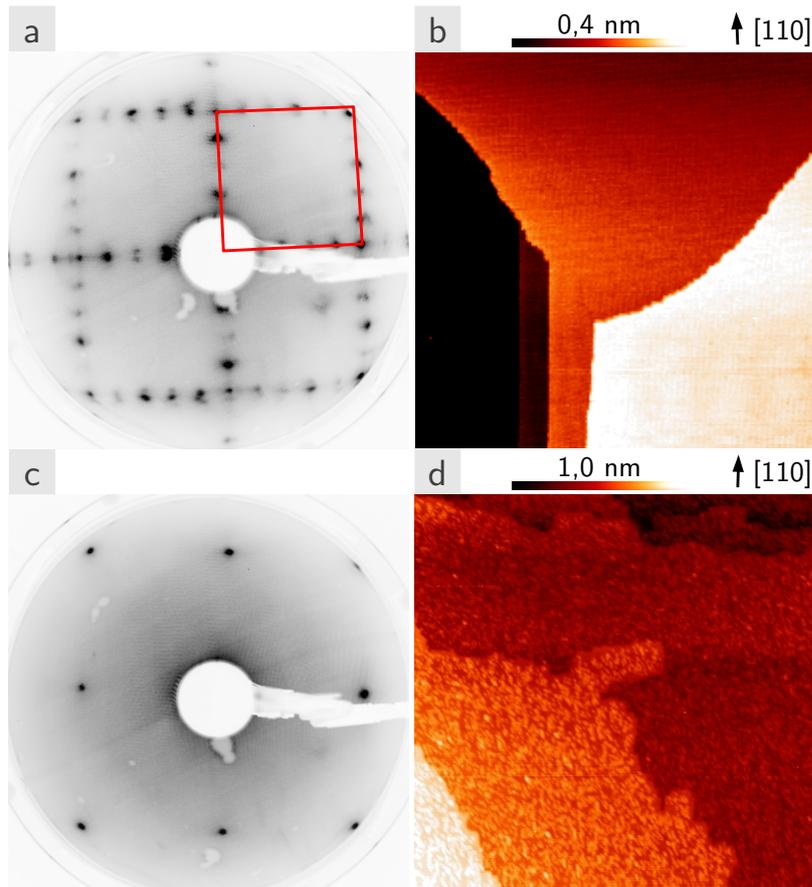


**Abb. 3.2:** LEED- und STM-Daten der Pt(111)-Oberfläche. (c) Linienprofil entlang Pfeil in (b). (a) 66 eV, (b)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ , 1 nA, 3 V.

Das LEED-Bild (Abb. 3.2 (a)) zeigt die Reflexe der ersten Beugungsordnung der hexagonalen Pt(111)-Oberfläche. Die Intensitätsverteilung zeigt die für fcc-Kristalle typische dreizählige Symmetrie, die aus der ABCABC-Stapelfolge resultiert.

Im STM-Bild in Abb. 3.2 (b) erkennt man eine gestufte Oberfläche. Die Stufenkanten sind teilweise mit kleinen Kohlenstoffinseln (C) dekoriert. Aus dem Linienprofil der Oberfläche lässt sich eine Stufenhöhe von  $2,3 \text{ \AA}$  ermitteln, die sehr gut mit dem erwarteten Wert von  $2,26 \text{ \AA}$  übereinstimmt.

Die Pt(100)-Oberfläche war im Vergleich zu Pt(111) deutlich einfacher zu präparieren. Die Präparationszyklen bestanden hier aus 10 min Sputtern, UHV-Glühen bei 1150 K und 5 min  $\text{O}_2$ -Heizen bei 900 K. Schon nach wenigen Zyklen war die Oberfläche sauber. Nach der beschriebenen Präparation bildet sich an der Pt(100)-Oberfläche eine  $(5 \times 20)$ -Rekonstruktion aus, die auch für die Au(100)-Oberfläche beobachtet wird [57, 58]. Diese resultiert aus der Bildung einer hexagonalen Toplage auf dem kubischen



**Abb. 3.3:** LEED- und STM-Daten der rekonstruierten (a, b) bzw. unrekonstruierten (c, d) Pt(100)-Oberfläche. (a) 80 eV, (b)  $250 \times 250 \text{ nm}^2$ , 2 nA, 0,3 V, differenziert, (c) 80 eV, (d)  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ , 2 nA, 0,2 V.

Gitter. Abbildung 3.3 (a) zeigt das LEED-Bild der Pt(100)-(5×20)-Rekonstruktion. Man erkennt entlang der Verbindungslinien des Pt(100)-Gitters (rotes Quadrat) die in Fünferschritten auftretenden Doppelreflexe der Oberflächenrekonstruktion.

Im STM-Bild der rekonstruierten Oberfläche in Abb. 3.3 (b) erkennt man ausgedehnte Terrassen, die durch ca. 2 Å hohe atomare Stufen voneinander getrennt sind. Die Terrassen weisen das für die (5×20)-Rekonstruktion typische Streifenmuster auf, das in Abb. 3.3 (b) allerdings von einer in die Messelektronik eingekoppelten 50 Hz-Störung überlagert wird. Eine detaillierte Abbildung der Rekonstruktionsreihen, sowie ein Modell ihrer Entstehung finden sich in Abb. 2.10.

Die Rekonstruktion der Pt(100)-Oberfläche kann allerdings durch die Anwesenheit eines Adsorbats während des Abkühlens nach der Präparation unterdrückt werden [70]. Abbildung 3.3 (c) zeigt das LEED-Bild der Pt(100)-Oberfläche nach dem Abkühlen in  $1 \times 10^{-6}$  mbar  $\text{O}_2$ . Das Substrat ist nun vollständig in einer Pt(100)-(1×1)-Struktur geordnet.

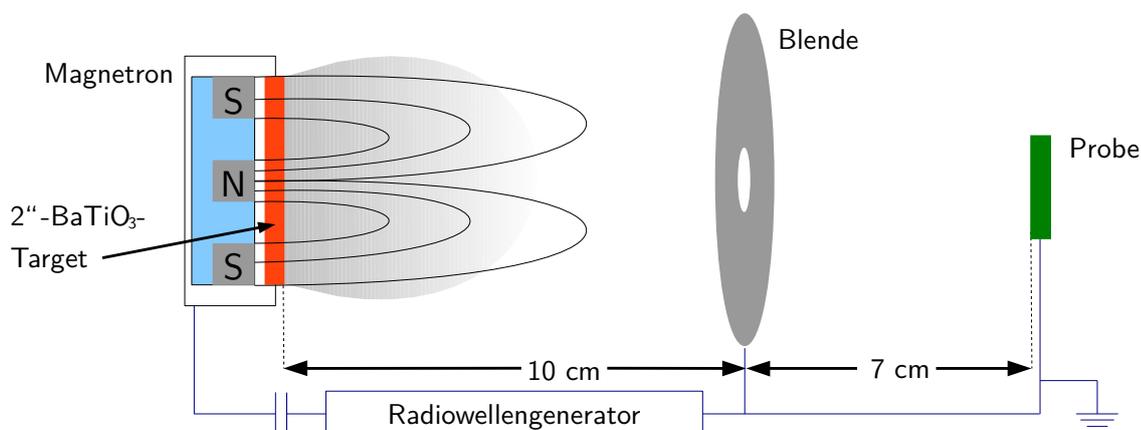
Im STM-Bild (Abb. 3.3 (d)) erscheint die unrekonstruierte Oberfläche der Terrassen rau, was vermutlich auf adsorbierten Sauerstoff zurückzuführen ist. Zudem sind die

Stufenkanten nicht glatt, wie in Abb. 3.3 (b), sondern von kleinen rechtwinkligen Inseln gesäumt. Dies sind wahrscheinlich Anlagerungen überschüssigen Pts, die daraus resultieren, dass in einer kubisch geordneten letzten Lage weniger Pt benötigt wird, als in einer hexagonalen Lage.

Während der Experimente zur Sputterdeposition von BaTiO<sub>3</sub> hat sich gezeigt, dass die jeweilige Struktur der Pt(100)-Oberfläche keinen Einfluss auf die Eigenschaften der präparierten Schichten hat. Sowohl die Struktur der Schichten als auch ihre Zusammensetzung waren in vergleichbaren Experimenten auf dem rekonstruierten bzw. un-rekonstruierten Substrat identisch. Dies ist auf die hohe kinetische Energie der durchs Magnetronspütern vom Target abgetragenen Teilchen zurückzuführen, die massive Umordnungen an der Probenoberfläche bewirken, wodurch die Rekonstruktion der Pt(100)-Oberfläche während des Schichtwachstums aufgehoben wird.

### 3.3 Experimentelle Parameter zur Präparation von BaTiO<sub>3</sub>-Schichten

Die BaTiO<sub>3</sub>-Schichten wurden in der in Abschnitt 3.1 beschriebenen UHV-Apparatur mit einem Hintergrunddruck von  $2 \times 10^{-10}$  mbar präpariert. Die Geometrie der Sputteranordnung ist in Abb. 3.4 gezeigt.



**Abb. 3.4:** Die verwendete Sputteranordnung.

Das Magnetron ist auf einem CF100-Flansch montiert, der etwa 8 cm aus der Kammer herausragt. Daraus ergibt sich ein Abstand zwischen dem Sputtertarget und der Probe von 17 cm. Zwischen beiden ist in einer Entfernung von 10 cm vor dem Target eine geerdete Lochblende eingebaut. Sie sorgt dafür, dass das Volumen in dem sich das Plasma ausbildet, im wesentlichen auf das Rohr unterhalb des Flansches bis zur Blende begrenzt ist. Damit soll vor allem verhindert werden, dass die gesamte Präparationskammer übermäßig mit gesputtertem Material belegt wird. Allerdings haben die Experimente gezeigt, dass die Blende das Plasma und damit auch die

Abscheideeigenschaften wesentlich beeinflusst. Das am Target abgetragene Material gelangt durch das Loch ( $\varnothing = 1$  cm) der Lochblende auf die Probe. Die Probe befindet sich auf einem drehbaren Manipulator. Damit ist es möglich, die Probe während des Zündens des Plasmas und der Einstellung der Sputterparameter vom Magnetron wegzuschwenken. Zur Deposition des BaTiO<sub>3</sub>s wird sie dann für die gewünschte Dauer zum Magnetron gedreht.

Zur Präparation ultradünner BaTiO<sub>3</sub>-Schichten wurde ein 99,9 % reines gesinterte BaTiO<sub>3</sub>-Target mit einem Durchmesser von 2" und einer Dicke von 0,125" verwendet (Kurt J. Lesker Company Ltd). Beim Magnetronspütern wurde eine Leistung von 60 W eingestellt. Verwendet wurde ein Ar-O<sub>2</sub>-Gasgemisch bei einem Gesamtdruck von  $2,5\text{-}3 \times 10^{-3}$  mbar. Die Gaszusammensetzung wurde im Laufe der Experimente variiert. Zur Präparation der BaTiO<sub>3</sub>-Schichten wurde zunächst ein Ar-Druck von  $5 \times 10^{-3}$  mbar eingestellt und nach Zünden des Plasmas der Druck auf  $2 \times 10^{-3}$  mbar reduziert. Dabei bildet sich eine Eigenspannung von -260 V am Target aus. Anschließend wurde bis zu einem Gesamtdruck von  $2,5 \times 10^{-3}$  mbar O<sub>2</sub> hinzugefügt, was ein Absinken der Eigenspannung auf -170 V zur Folge hatte. Zufällig wurde während der Experimente auf Pt(100) beobachtet, dass ein höherer O<sub>2</sub>-Anteil im Gasgemisch die Qualität der BaTiO<sub>3</sub>-Schichten deutlich verbessert. Die systematische Untersuchung dieses Effektes wird in Abschnitt 5.4 beschrieben. Für die dort diskutierten Schichten wurde zunächst O<sub>2</sub> in die Kammer eingelassen, dann das Plasma gezündet und anschließend Ar hinzugefügt. Für die Reproduzierbarkeit der Präparationen war von Bedeutung welches Gas als erstes eingelassen wird. Während der Experimente zeigte sich nämlich, dass die Druckmessung mit dem Pirani/Kaltkathoden-Messkopf (Balzers) auf die beiden Gase unterschiedlich empfindlich ist. Dies hatte zur Folge, dass man aus einem gegebenen Gasgemisch durch abwechselndes Entfernen der einzelnen Komponenten zwei Partialdrücke für Ar und O<sub>2</sub> erhält, deren Summe nicht dem vorher eingestellten Gesamtdruck entspricht. Die Angaben des O<sub>2</sub>-Gehaltes in Abschnitt 5.4 beziehen sich auf den Anteil des anfänglich eingestellten O<sub>2</sub>-Drucks am Gesamtdruck.



## 4 BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111)

In diesem Kapitel werden nach einem kurzen Überblick über verschiedene Arbeiten an polaren Perowskitoberflächen die Ergebnisse zum Wachstum und der Struktur ultradünner, epitaktischer BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt(111) vorgestellt. Dabei wird zunächst auf den prinzipiellen Mechanismus der Schichtbildung des mit Hilfe des Magnetron-sputterns abgeschiedenen Materials eingegangen. Im Anschluss wird die Bildung langreichweitig geordneter BaTiO<sub>3</sub>-Schichten diskutiert, deren Dicken im Bereich von 0,4 bis 12 Monolagenäquivalenten (MLE)<sup>1</sup> liegen. Desweiteren wurden diese Schichten hinsichtlich ihrer Temperaturbeständigkeit untersucht. Dabei lassen sich oberhalb von 1100 K massive Schichtumlagerungen beobachten und teilweise sogar eine (100)-Ausrichtung der dabei entstandenen Inseln. Ab 1200 K bildet sich dagegen die eine Wiederbenetzungsschicht aus, in der eine Vielzahl von Rekonstruktionsstrukturen existiert. Diese Strukturen lassen sich auf geordnete Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellen zurückführen. In einer dieser Strukturen konnte sogar eine quasikristalline dodekagonale Ordnung identifiziert werden. Die Bildung dieser Wiederbenetzungsschicht ist reversibel, wie Reoxidationsexperimente am Ende dieses Kapitels zeigen.

### 4.1 Einleitung

Der polare Charakter der (111)-Flächen von Perowskitkristallen führt zur Bildung verschiedenster Rekonstruktionen zur Vermeidung einer „polaren Katastrophe“ an der Oberfläche. Hagendorf et al. untersuchten die Struktur von BaTiO<sub>3</sub>(111)-Einkristalloberflächen mit STM, LEED und XPS. Das isolierende Material muss dazu durch Heizen im UHV bei 1470 K leitfähig gemacht werden. Anhand von XPS-Messungen werden nach dem Heizen Ti<sup>3+</sup>-Zentren identifiziert, die auf die Bildung von O-Störstellen im Kristall zurückzuführen sind, welche den Elektronentransport im Kristall ermöglichen. Fortgesetztes Heizen bei 1470 K im UHV führt zur Bildung einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur. Strukturuntersuchungen der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur mittels LEED-I(V) ergaben als bevorzugtes Modell eine BaO<sub>3</sub>-terminierte Oberfläche mit 1/3 O-Leerstellen in der obersten Lage begleitet von ei-

---

<sup>1</sup>MLE: *Mono Layer Equivalent* (engl.), bezeichnet hier die dünnste beim Wachstum auf Pt(111) gebildete BaTiO<sub>3</sub>- Einheit. Ein Wert kleiner 1 beschreibt eine prozentuale Bedeckung mit einer BaTiO<sub>3</sub>-Schicht der Dicke 1 MLE.

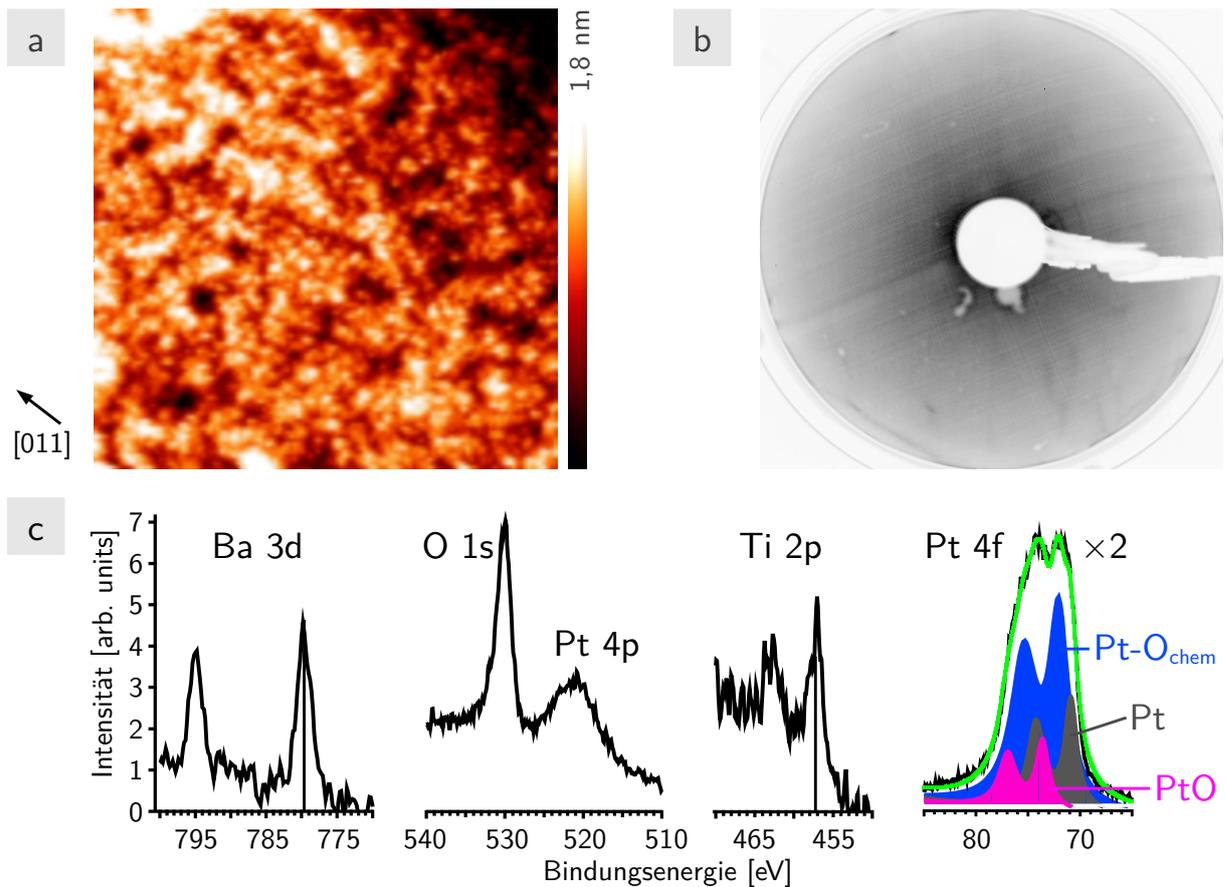
ner Auswärtsrelaxation der obersten Ba-Atome [71]. Heizt man dagegen bei gleichen Temperaturen in  $10^{-4}$  mbar O<sub>2</sub>, bildet sich eine Mischung von (1×1)- und (2×2)-strukturierten Terrassen an der Oberfläche [18]. Eine Reduktion dieser O<sub>2</sub>-reichen Phasen durch Heizen im UHV führt zur erneuten Bildung der ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-Struktur auf ausgedehnten Terrassen. Auf schmalen Terrassen hingegen ist die (2×2)-Struktur zunächst noch stabil und geht mit zunehmender Reduktion der Oberfläche in eine (3×3) bzw. (4×4) über [16]. Die (n×n)-Rekonstruktionen unterscheiden sich dabei im STM deutlich von der ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-Struktur, was eine unterschiedliche Terminierung der Oberfläche vermuten lässt.

Die SrTiO<sub>3</sub>(111)-Oberfläche, die im Vergleich zur BaTiO<sub>3</sub>(111)-Oberfläche deutlich besser charakterisiert ist, weist ebenfalls eine Vielzahl von Rekonstruktionen auf. Russell und Castell finden nach Heizen an Luft eine (9/5×9/5)-Struktur. Außerdem treten in verschiedenen Sputter- und Heizexperimenten eine ganze Reihe von (n×n)-Strukturen auf, die sich wie folgt nach dem O<sub>2</sub>-Gehalt der Schicht ordnen lassen: die (3×3) ist die sauerstoffreichste, gefolgt von einer (4×4), einer (6×6) und einer (5×5) [72]. Nach exzessivem Heizen im UHV finden sie schließlich eine TiO(111)-(2×2)-Nanophase [72]. In weiteren Untersuchungen wurden zudem eine Koexistenz von ( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19,1°- und ( $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ )R13,9°-Strukturen beobachtet [73]. Im Falle von SrTiO<sub>3</sub>(111) gelingt es allerdings auch durch Ar-Sputtern und Heizen unterhalb 1450 K eine unrekonstruierte Oberfläche zu präparieren [74]. Die Stabilität dieser Oberfläche lässt sich durch eine starke Umverteilung der Elektronen und Relaxationen der obersten Atomlagen erklären [75].

Experimentelle Arbeiten zur Struktur von (111)-Oberflächen dünner Perowskitfilme sind bisher nicht veröffentlicht. Dabei könnte die Präparation einer dünnen Schicht auf einem metallischen Substrat ein geeignetes Mittel zur Stabilisierung der planaren (111)-Oberfläche sein [44]. Neben der Abschirmung elektrischer Ladungen durch das Metall kann der Misfit zum Substratgitter dabei eine wichtige Rolle spielen. Welchen Einfluss der Misfit haben kann, zeigen beispielsweise die Rechnungen von Oja et al., die in komprimierten BaTiO<sub>3</sub>(111)-Schichten eine Unterdrückung der Ferroelektrizität finden [76], was für BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(111)-Schichtsysteme auch experimentell belegt ist [77].

## 4.2 Deposition von BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt(111)

Die Sputterdeposition von BaTiO<sub>3</sub> erfolgt bei Raumtemperatur. Das Material wird dabei ungeordnet auf der Substratoberfläche abgeschieden. Als Beispiel einer nach dem Abscheiden unpräparierten Schicht zeigt Abb. 4.1 die STM-, LEED- und XPS-Daten einer mit 0,4 MLE BaTiO<sub>3</sub> bedeckten Pt(111)-Oberfläche. Das STM-Bild in Abb.



**Abb. 4.1:** Ergebnisse der STM-, LEED- und XPS-Charakterisierung einer BaTiO<sub>3</sub>-Bedeckung von 0,4 MLE unmittelbar nach der Deposition auf Pt(111). Die Intensität der Pt 4f-Linie in (c) ist um Faktor 2 vergrößert. (a) 150×150 nm<sup>2</sup>, 1 nA, -2 V, (b) 66 eV, (c) Al-Kα, E<sub>pass</sub> = 20 eV.

4.1 (a) zeigt eine ungeordnete Oberfläche mit einer Rauigkeit von 18 Å im gewählten Bildausschnitt. Es sind keine Stufenkanten des Substrats zu erkennen. Das zugehörige LEED-Bild in Abb. 4.1 (b) zeigt keinerlei Reflexe, wie es für eine ungeordnete Oberfläche zu erwarten ist. Die Tatsache, dass trotz einer sehr geringen Bedeckung von nur 0,4 MLE keine Substratreflexe des unterliegenden Pt(111)-Gitters zu sehen sind, deutet darauf hin, dass auch die obersten Lagen des Substrats unter dem Einfluss des Sputterprozesses ihre langreichweitige Ordnung verlieren.

Abbildung 4.1 (c) zeigt die XPS-Spektren der Ba 3d-, O 1s-, Ti 2p- und Pt 4f-Regionen einer 0,4 MLE Bedeckung von BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111) direkt nach dem Abscheiden. Die daraus gewonnenen Bindungsenergien der einzelnen Elemente sind in Tab. 4.1 angegeben. Die Positionen der Ba 3d-Linien der ungeheizten Probe sind nahezu identisch mit den Werten, die für im Vakuum gespaltete, stöchiometrische BaTiO<sub>3</sub>(100)-Einkristalle gemessen wurden [78]. Gegenüber der Ba 3d<sub>5/2</sub>-Linie von metallischem Ba bei 780,4 eV [79] zeigen die Messwerte eine Verschiebung um 0,7 eV zu niedrigeren Bindungsenergien. Diese Verschiebung wurde auch für BaO beobachtet und wird mit einer zunehmenden Polarisationsabschirmung durch die O 2p-Zustände erklärt [80].

Übergänge	$E_B$ [eV] ungeheizt	$E_B$ [eV] geheizt	$E_B$ [eV] aus [78]
Ba 3d <sub>5/2</sub>	779,7	780,6	779,5
Ba 3d <sub>3/2</sub>	795,0	795,8	794,8
O 1s	530,2	529,8	530,3
Ti 2p <sub>3/2</sub>	457,2	457,9	459,0
Ti 2p <sub>1/2</sub>	462,9	463,5	464,6

**Tabelle 4.1:** Linienpositionen von Ba, O und Ti aus den XPS-Spektren aus Abb. 4.1 (c) im Vergleich mit den Messungen von Hudson et al. am BaTiO<sub>3</sub>(100)-Einkristall [78].

Zudem verweisen Hudson et al. auf den zunehmenden Betrag der Madelungenergie am Ort des Ba-Ions [78]. Die Lage der O 1s-Linie in Abb. 4.1 (c) stimmt ebenfalls sehr gut mit den Referenzwerten aus [78] überein. Sie liegt bei etwa 530 eV, wie auch für viele andere Oxide. Die Gründe für diese scheinbare Unabhängigkeit von der chemischen Umgebung können sich ausgleichende Änderungen der Madelungenergie und des Ladungstransfers zum O-Atom, oder variierende Bindungsabstände sein [81]. Die Untersuchungen des Ti 2p-Niveaus von BaTiO<sub>3</sub> durch Hudson et al. zeigen, dass die Ti 2p-Linien gegenüber metallischem Ti um 5 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben sind [82]. Diese positive Verschiebung stellt analog zu TiO<sub>2</sub>(110) einen Anfangszustandseffekt dar [83]. Die Ti 2p-Linien von 0,4 MLE BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111) sind im Vergleich zu den Messwerten von Hudson et al. um 1,8 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Diese Verschiebung zeigt, dass der Bindungszustand der Ti-Ionen nicht 4+ beträgt, wie im BaTiO<sub>3</sub>-Kristallgitter. Vielmehr ist anzunehmen, dass auf der Oberfläche des ungeheizten Films Ti<sup>3+</sup>-Ionen vorliegen. Eine quantitative Analyse der Spektren ergibt ein Ba : Ti : O-Verhältnis von 0,6 : 1 : 23.

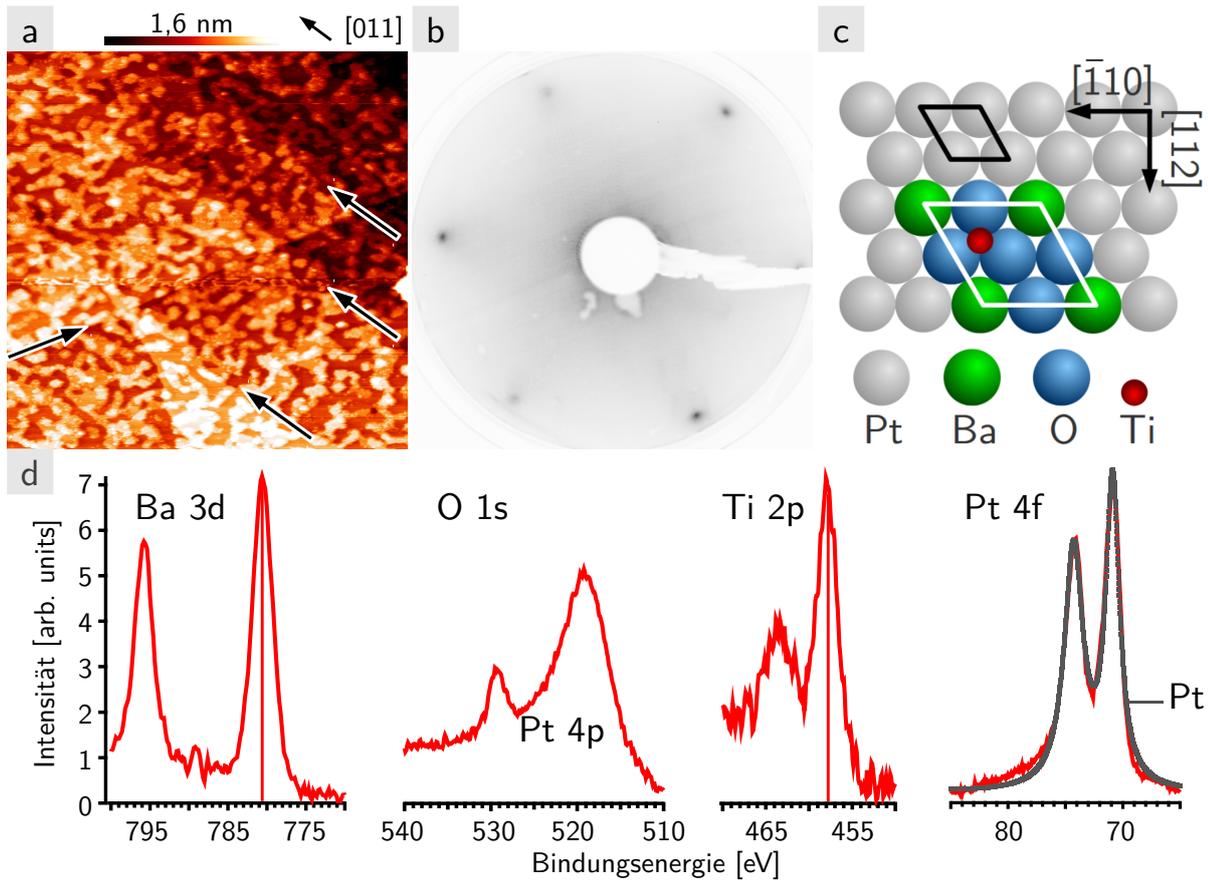
Der auffällige O-Überschuss ist allerdings nicht durch die BaTiO<sub>3</sub>-Stöchiometrie zu erklären. Er entsteht durch eine zusätzliche Wechselwirkung des Sauerstoffs mit dem Pt-Substrat. Die Pt 4f-Linie der BaTiO<sub>3</sub>/Pt-Probe in Abb. 4.1 (c) ist asymmetrisch und hat eine stark verbreiterte Form mit zwei gleich großen, dicht beieinander liegenden Maxima. Diese Peakform ist auf eine Überlagerung verschieden gebundener Pt-Komponenten zurückzuführen. Neben dem reinen Pt kommen dafür oxidiertes Pt (PtO), sowie Pt mit chemisorbiertem O (Pt-O<sub>chem</sub>) infrage. Die Beschreibung der gemessenen Pt 4f-Linie gelingt durch eine Überlagerung der genannten Komponenten. Dazu wurden Doublets mit dem Abstand und Intensitätsverhältnis der 4f<sub>5/2</sub>- und 4f<sub>7/2</sub>-Linien definiert. Diese Daten wurden aus der Anpassung der Pt 4f-Linie der geheizten Probe (Abb. 4.2 (d)) gewonnen, in der nur noch reines Pt vorliegt. Der Peakabstand von Pt 4f<sub>5/2</sub> zu Pt 4f<sub>7/2</sub> beträgt 3,37 eV und das Intensitätsverhältnis ist 0,79. Die Position und Halbwertsbreite der 4f-Linie des reinen Pt wurden ebenfalls aus der Anpassung der geheizten Probe zu 73,78 eV und 1,46 eV bestimmt. Für die beiden anderen Pt-Komponenten wurden die Positionen und Breiten der 4f<sub>7/2</sub>-Linie relativ zu

Pt-Spezies	$E_B$ (eV)	$E_B$ (eV) aus [84]	FWHM (eV)	FWHM (eV) aus [84]
Pt	70,8	70,7	1,5	1,2
Pt-O <sub>chem</sub>	71,9	71,8	2,3	1,9
PtO	73,3	73,4	1,7	1,3

**Tabelle 4.2:** Position und Halbwertsbreite (FWHM) der Pt 4f<sub>7/2</sub> -Linien für reines Pt, Pt-O<sub>chem</sub> und PtO aus Fig 4.1 (c) im Vergleich mit den Messungen von Kim et al. [84].

reinem Pt aus der Arbeit von Kim et al. [84] übernommen und nur leichte Variationen zugelassen. Das Ergebnis der Berechnungen ist in Tab. 4.2 zusammengefasst. Wie Abb. 4.1 (c) zeigt, liefert Pt-O<sub>chem</sub> den Hauptbeitrag zum gesamten Pt 4f-Signal. Summiert man mit dem Intensitätsverhältnis Pt : Pt-O<sub>chem</sub> : PtO von 1 : 1,7 : 0,6 die drei Kurven auf, so erhält man eine gute Übereinstimmung mit der gemessenen Kurve, was die Annahme bestätigt, dass ein großer Teil der Intensität des O-Signals durch die Reaktion von O mit Pt bestimmt wird.

Um eine langreichweitige Ordnung der Probenoberfläche zu erhalten, wurde die Probe geheizt. Erste signifikante Änderungen durch Heizen im UHV treten bei 750 K auf. Abbildung 4.2 zeigt die STM-, LEED- und XPS-Daten der geheizten Oberfläche. Im STM-Bild in Abb. 4.2 (a) erkennt man, dass sich an der Oberfläche Inseln mit einem Durchmesser von etwa 10 nm gebildet haben, die durch schmale Stege miteinander verbunden sind. Die Inseln erscheinen im STM als flache Sockel mit einer Höhe von etwa 2,3 Å, auf denen sich vorwiegend am Rand kleine Mengen zusätzlichen Materials befinden, deren Höhe deutlich geringer ist. Geht man von der gemessenen Inselhöhe aus, so handelt es sich bei den Inseln um einlagige Pt-Inseln, die zusätzlich mit BaTiO<sub>3</sub>-Komponenten belegt sind. Neben den Inseln sind Gleitstufen des Pt(111)-Substrats zu erkennen (Pfeile), die entlang der hoch symmetrischen [011]- und [101]-Richtungen verlaufen. Dies sind Stufenkanten, die durch Versetzungen im Kristall entstehen. Die Stufenkantenhöhe beträgt wie für Pt(111) erwartet 2,3 Å. Das LEED-Bild in Abb. 4.2 (b) zeigt Pt(111)-(1×1)-Beugungsreflexe. Sie sind gegenüber denen des reinen Substrats leicht geschwächt, aber sehr scharf. Dies steht im Einklang mit den STM-Daten, die langreichweitig geordnetes Substrat zeigen, das in der obersten Lage teilweise von ungeordnetem Material bedeckt ist. Das Heizen bei 750 K führt also zum Entnetzen der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht vom Pt-Substrat. Für geordnetes BaTiO<sub>3</sub>(111), das kommensurabel auf Pt(111) wächst, erwartet man eine (2×2)-Überstruktur im LEED-Bild. Dies ergibt sich aus dem Größenverhältnis der Einheitszellen, welches in Abb. 4.2 (c) schematisch dargestellt ist. Allerdings liefert LEED keinerlei Hinweise auf eine langreichweitige Ordnung von BaTiO<sub>3</sub>. Die nach dem Heizen aufgenommenen XPS-Spektren in Abb. 4.2 (d) zeigen deutliche Veränderungen der chemischen Zusammensetzung im Vergleich zur ungeheizten Probe in Abb. 4.1 (c). Zum einen tritt in der



**Abb. 4.2:** STM-, LEED- und XPS-Daten einer 0,4 MLE dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht, geheizt bei 750 K im UHV und Kugelmodell (c) der BaTiO<sub>3</sub>-Einheitszelle auf Pt(111). Die Skalierung der Intensitätsachse in (d) ist identisch mit Abb. 4.1 (c). (a) 150×150 nm<sup>2</sup>, 0,5 nA, -2,5 V, (b) 66 eV, (d) Al-K $\alpha$ ,  $E_{pass} = 20$  eV.

Pt 4f-Region nur ein wohl getrenntes Doublet auf. Außerdem ist der Sauerstoffgehalt der Probe drastisch reduziert während die Intensitäten der Metalle gestiegen sind.

Das Pt 4f-Doublet mit dem Maximum der 4f<sub>7/2</sub>-Linie bei 73,8 eV zeigt, dass nur noch reines Pt vorliegt. Daraus folgt, dass die Bindung von Pt und O bei 750 K nicht mehr stabil ist. Eine Kurvenanpassung der Doppellinie mit den selben Parametern, die auch schon in Abb. 4.1 (c) für reines Pt verwendet wurden, beschreibt die gemessene Kurve vollständig. Abgesehen von kleinen Abweichungen der angepassten Kurve im unteren Teil des Graphen, liefert der Ansatz der vereinfachten, symmetrischen Kurve aus Gl. (2.14) eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Der durch das Aufheben der Bindung zu Pt frei gewordene Sauerstoff ist von der Oberfläche desorbiert, was den stark gesunkenen O-Anteil der Probe erklärt. Aus der Auswertung der Flächen ergeben sich für die einzelnen Komponenten folgende Verhältnisse der Intensitäten  $I_{geheizt} / I_{ungheizt}$  im XPS: 2,6 für Ba, 0,7 für O, 2,3 für Ti und 1,1 für Pt. Die starke Erhöhung der Intensitäten von Ba und Ti ist auf die Entnetzung von BaTiO<sub>3</sub> und Pt zurückzuführen, die auch schon aus den STM- und LEED-Messungen ersichtlich wurde. Diese bewirkt, dass die Intensitäten der BaTiO<sub>3</sub>-Komponenten nicht mehr wie

vorher in der amorphen Schicht durch Pt und zu Pt gebundenen O geschwächt werden. Vielmehr besteht nun die oberste Lage zu 60 % aus freiem Pt und zu 40 % aus Ba, Ti und O. Die Stöchiometrie der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht beträgt 0,5 : 1 : 5. Allerdings kann man dieses Verhältnis nicht mit dem BaTiO<sub>3</sub>-Volumen vergleichen, da beim Wachstum eines zweidimensionalen Oxides, wie z.B. Submonolagenbedeckungen von BaTiO<sub>3</sub>, ein deutlich verändertes Verhältnis der XPS-Intensitäten zu erwarten ist. Einerseits hat die Schicht bei einer solch geringen Bedeckung ganz andere Möglichkeiten sich auf der Oberfläche anzuordnen, was zu deutlich veränderten Abschwächungen der einzelnen Elemente führt. Andererseits können beispielsweise die für Volumenkristalle typische Intensitätserhöhung starken Streuer (hier Ba) durch Vorwärtsstreuung in dünnen Schichten nicht auftreten.

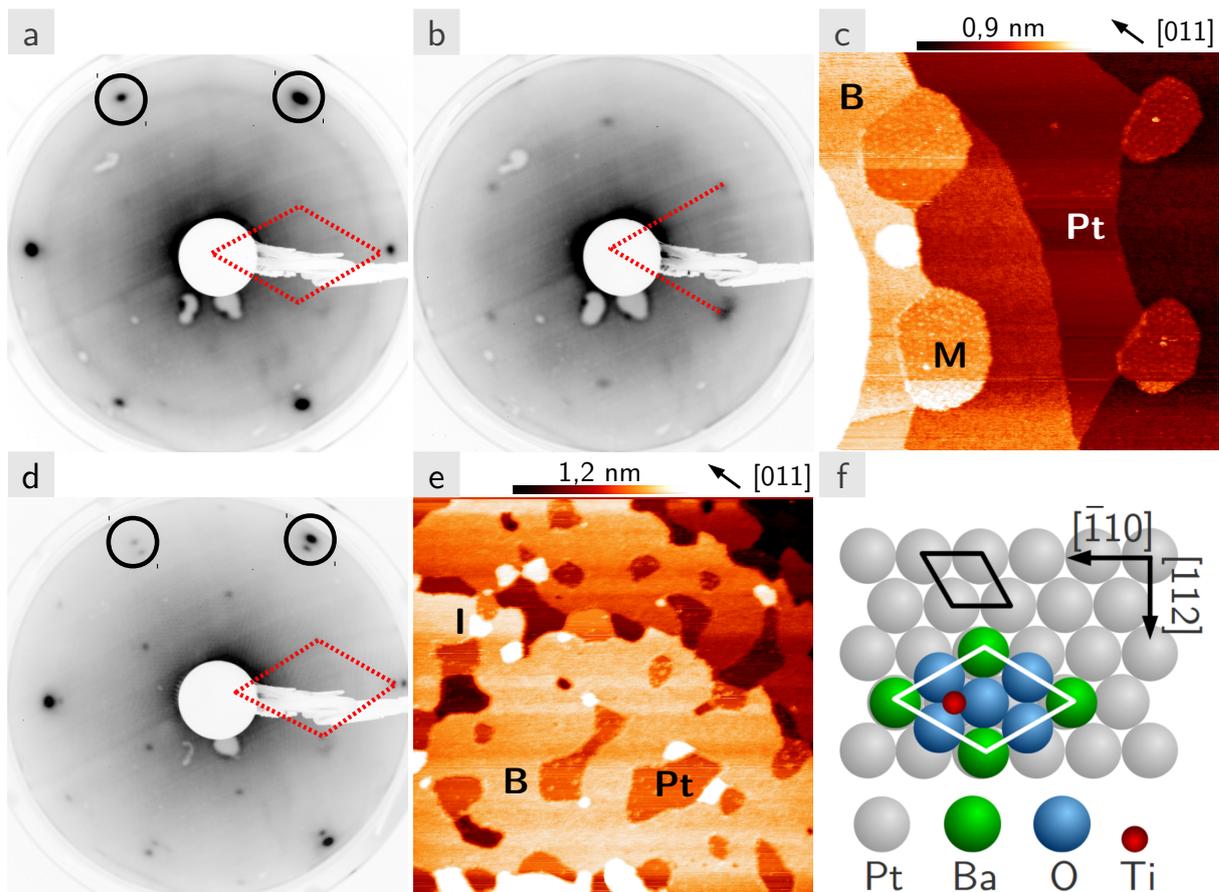
Für die Linienpositionen der einzelnen Elemente ergeben sich durch das Heizen auf 750 K folgende Änderungen: die Ba 3d-Linien sind um +0,9 eV verschoben, O 1s um -0,4 eV, Ti 2p um +0,7 eV. Die Verschiebung der Ba 3d-Linien resultiert aus der O-Unterkoordination der Ba-Ionen und der damit verbundenen verminderten O 2p-Polarisationsabschirmung an der Oberfläche. In Untersuchungen am BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall wurde diese Komponente als hochenergetische Schulter bei 780,7 eV der Ba 3d<sub>5/2</sub>-Linie bei 779,7 eV ebenfalls beobachtet [19, 85, 86]. Die Verschiebung der Ti 2p-Linien zu höheren Bindungsenergien zeigt, dass an der Oberfläche sowohl Ti<sup>3+</sup>- als auch Ti<sup>4+</sup>-Ionen vorliegen. Im BaTiO<sub>3</sub> hat Ti die Oxidationszahl +4, damit ist die Verschiebung als der Beginn der Bildung von BaTiO<sub>3</sub> zu verstehen. Ein Teil des Ti liegt zudem unverändert mit der Oxidationszahl +3 an der Oberfläche vor. Über den Ursprung der Verschiebung der O 1s-Linie von -0,4 eV können an dieser Stelle nur Vermutungen angestellt werden. Eine deutliche Veränderung im O-Spektrum würde durch die Bildung des Peroxides BaO<sub>2</sub> auftreten, was unter oxidierenden Bedingungen für Ba auch vorstellbar wäre. Die Bindungsenergie von O in BaO<sub>2</sub> sollte aber auf Grund der niedrigen Bindungszustandes (O<sup>-</sup>) zu höheren Werten verschoben. Für SrO<sub>2</sub>, das sich ähnlich verhalten sollte, ist dies auch experimentell belegt [87]. Beim Vergleichssystem RuO<sub>2</sub>(110) kommt es zu einer Verschiebung der O 1s-Linie um -0,5 eV auf 529,5 eV, wie Over et al. berichten [88]. Die Autoren begründen dies mit dem höheren negativen Ladungszustand von oxidiertem O gegenüber chemisorbiertem O. Ein derartiger Effekt kann aber zur Erklärung der Verschiebung im BaTiO<sub>3</sub> nicht heran gezogen werden, denn die erwartete Bindungsenergie des O 1s-Niveaus im oxidierten Zustand beträgt 530,3 eV, wie die BaTiO<sub>3</sub>-Einkristallmessungen von Hudson et al. in Tab. 4.1 zeigen. Eine weitere Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien von -0,7 eV tritt bei RuO<sub>2</sub>(110) durch unterkoordinierte O-Ionen an der Oberfläche auf [88]. Diese Erklärung ist durchaus plausibel für 0,4 MLE BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Magnetronspütern von BaTiO<sub>3</sub> auf Pt bei Raumtemperatur eine amorphe Schicht erzeugt, in der ungeordnet Ba, O, Ti und Pt in verschiedenen Bindungszuständen zu O vorliegen. Der amorphe Charakter der Schicht ist eine Folge des Magnetronspüterns selbst. Die aus dem Target heraus geschlagenen Teilchen besitzen eine hohe kinetische Energie. Treffen diese auf die Substratoberfläche können sie Energie abgeben und gebunden werden, in das Substrat implantiert werden oder auf Grund zu hoher kinetischer Energie die Oberfläche wieder verlassen. Dadurch kommt es zu einer Aufrauung des Substrats und zur Bindung von O im Pt als Pt-O<sub>chem</sub> und PtO. Beim Heizen werden die Bindungen von O zu Pt gelöst und überschüssiges O<sub>2</sub> desorbiert. Zusätzlich kommt es an der Oberfläche zur Reaktion der Komponenten zu BaTiO<sub>3</sub> und zur Entnetzung der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht vom Pt-Substrat.

Versuche die BaTiO<sub>3</sub>-Schichten bei Substrattemperaturen von 800-900 K geordnet abzuschneiden scheiterten. Unabhängig von der Sputterdauer war kein BaTiO<sub>3</sub> auf dem Substrat nachweisbar. Die Ursache dafür ist vermutlich ein stark reduzierter O-Haftfaktor. Dieser beträgt bei 300 K auf einer glatten, geordneten Pt(111)-Oberfläche nur 0,02 [89] und vermindert sich mit zunehmender Temperatur der Oberfläche und steigender kinetischer Energie des gesputterten O weiter. Höchstwahrscheinlich ist jedoch die Anwesenheit von O an der Oberfläche essentiell, um ankommendes Ti oder Ba zu binden. Die Sputteraufrauung der Oberfläche könnte zwar zu einer Erhöhung des Haftfaktors führen. Bei Temperaturen von 800-900 K ist allerdings die Oberflächendiffusion der Pt-Atome so hoch, dass Sputterschäden schnell ausheilen und die Oberfläche glatt bleibt. Als weitere Möglichkeit zur Erhöhung des O-Anteils auf der Oberfläche müsste man den O<sub>2</sub>-Druck während des Sputtern deutlich erhöhen. Dies wird allerdings durch die apparativen Begebenheiten einer UHV-Anlage limitiert.

### 4.3 Langreichweitig geordnete BaTiO<sub>3</sub>(111)-Schichten

Eine langreichweitige Ordnung von BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf der Pt(111)-Oberfläche wird durch Heizen des abgeschiedenen BaTiO<sub>3</sub> bei 1050 K im UHV und in  $1 \times 10^{-4}$  mbar O<sub>2</sub> beobachtet. Abbildung 4.3 zeigt die charakteristischen LEED- und STM-Daten für den Submonolagenbereich (auf die XPS-Ergebnisse wird später eingegangen). Konkret wurden BaTiO<sub>3</sub>-Schichten mit Dicken von 0,4 bzw. 0,8 MLE untersucht. Aus dem Vergleich der STM-Messungen beider Schichtdicken in Abb. 4.3 (c) und (e) geht hervor, dass die Terrassen der Pt-Oberfläche mit steigender BaTiO<sub>3</sub>-Menge zunehmend mit einer zweidimensionalen rauen Schicht bedeckt sind (mit **B** bezeichnet). Einige Bereiche des Pt bleiben frei und erscheinen vollständig glatt (mit **Pt** bezeichnet). Neben den rauen Bereichen erkennt man im STM-Bild der 0,4 MLE dicken Schicht in Abb. 4.3 (c)



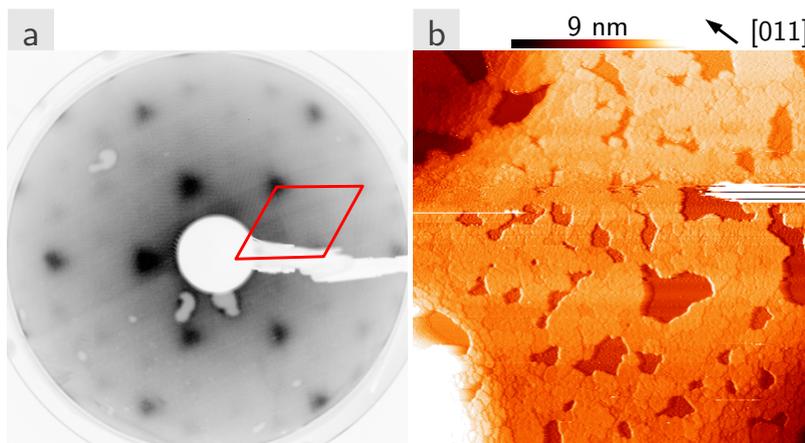
**Abb. 4.3:** LEED- und STM-Daten von 0,4 (a-c) und 0,8 MLE (d, e) BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111) nach 25 min bei 1050 K im UHV. (f) Kugelmodell der BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1×1)R30° Struktur, mit 10 % Kompression gegenüber der Volumengitterkonstante von BaTiO<sub>3</sub>. (a) 66 eV, (b) 36 eV, (c) 215×215 nm<sup>2</sup>, 0,3 nA, -2 V, (d) 66 eV, (e) 500×500 nm<sup>2</sup>, 1,5 nA, -0,2 V.

regulär geformte Inseln **M**, deren Ränder entlang den  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen verlaufen und bevorzugt 120° Winkel einschließen. Die Oberflächen dieser Inseln weisen eine hexagonale Moiré-artige Struktur auf (Maschenweite ca. 4,3 nm). Zudem erkennt man im STM-Bild der 0,8 MLE dicken Schicht in Abb. 4.3 (e) hell erscheinende zweidimensionale Inseln **I**. Offenbar setzt bereits vor der Komplettierung der ersten MLE das Wachstum der zweiten Lage ein. Während die erste Lage etwa 75 % der Oberfläche bedeckt, beträgt der Anteil der zweiten Lage etwa 5 %.

In den LEED-Bildern in Abb. 4.3 (a) und (d) erscheinen scharfe Reflexe hoher Intensität des Pt(111)-Gitters (schwarze Kreise), die ebenfalls anzeigen, dass Teile der Substratoberfläche noch frei liegen. Zusätzlich sind in (a) ein intensitätsschwacher Ring, dessen Radius etwas kleiner als der Pt-Reflexabstand ist, und sechs sehr schwache aber scharfe innere Reflexe (rot-gestrichelte Raute) zu erkennen. Bei 36 eV erscheinen diese Reflexe deutlich sichtbar im LEED-Bild (Abb. 4.3 (b)). Die Intensität der Reflexe nimmt mit der BaTiO<sub>3</sub>-Schichtdicke zu. Zudem erscheinen scharfe Reflexe in der Nähe der Substratreflexe. Der Ring und die inneren Reflexe werden

der einsetzenden Ordnung der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht zugeordnet. Die Ringstruktur könnte darauf hindeuten, dass innerhalb der Schicht noch Reste einer ungeordneten Struktur vorliegen, in der sich aber unter beliebigen Winkeln ein einheitlicher Nachbarabstand der Atome von 2,9 Å auszubilden beginnt. Die inneren Reflexe (Raute) lassen sich verstehen, wenn man annimmt, dass BaTiO<sub>3</sub>(111)-Domänen existieren, die um 30° zum Substrat gedreht sind. Ihre Gitterkonstante beträgt dabei 5,1 Å, d.h. die BaTiO<sub>3</sub>-Schicht ist im Vergleich zum Volumengitter um 10 % komprimiert. Die dementsprechende Einheitszelle ist schematisch in Abb. 4.3 (f) dargestellt. Sie hat entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung eine Ausdehnung von 8,8 Å. Das bedeutet, dass entlang dieser Richtung 5 Einheiten der BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1×1)-Masche mit 16 Einheiten der Pt(111)-Einheitszelle zusammen fallen. Daraus ergibt sich eine Moiré-Struktur mit einer Periodizität von 4,4 nm, was mit dem in den STM-Bildern beobachteten Moirégitter (Gitterkonstante 4,3 nm) gut überein stimmt. Die starke Kompression der Submonolagenbedeckungen von BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111) scheint die Triebkraft für die Schichtrotation zu sein. Auch wenn die 30° gedrehte Einheitszelle nicht exakt auf dem Substrat einrastet, wie Abb. 4.3 (f) zeigt, so ergibt sich dennoch eine deutlich geringere Welligkeit der dünnen Schicht auf dem Substrat als im unverdrehten Fall. Das Wachstum der 30° rotierten BaTiO<sub>3</sub>-Schicht deutete demnach auf einen starken inneren Zusammenhalt in der Schicht und eine schwache Substratbindung hin.

Für BaTiO<sub>3</sub>-Bedeckungen oberhalb 1 MLE ergibt sich eine deutlich geänderte Schichtstruktur. Abbildung 4.4 zeigt als Beispiel die LEED- und STM-Daten für 2 MLE BaTiO<sub>3</sub> nach dem Heizen bei 1150 K in  $1 \times 10^{-4}$  mbar O<sub>2</sub>.



**Abb. 4.4:** LEED- und STM-Daten von 2 MLE BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111) nach 5 min bei 1150 K in  $1 \times 10^{-4}$  mbar O<sub>2</sub>. (a) 66 eV, (b)  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup>, 0,25 nA, 2 V.

Das LEED-Bild der Schicht in Abb. 4.4 (a) zeigt nun intensive Reflexe einer unrotierten BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1×1)-Struktur (Raute), die sich nach dem Pt-Gitter ausgerichtet hat. Zudem sind auch noch schwache BaTiO<sub>3</sub>(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Reflexe zu erken-

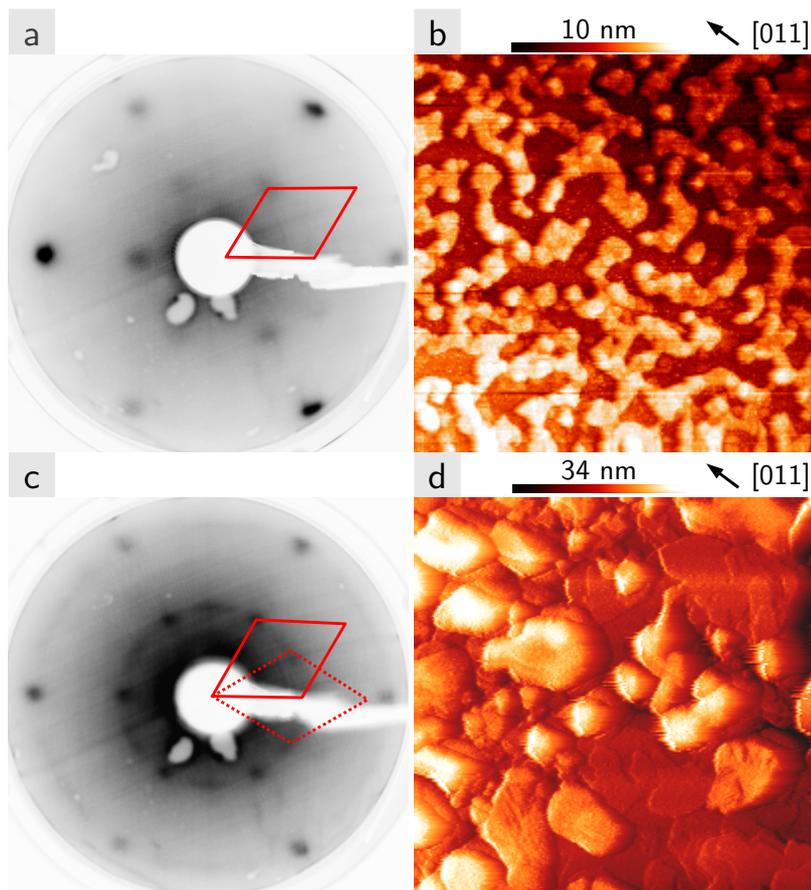
nen. Dieselbe Struktur wurde von Hagendorf et al. auch auf BaTiO<sub>3</sub>(111)-Einkristallen gefunden [16, 18]. Aus der geringen Intensität der ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-Reflexe lässt sich schließen, dass diese Struktur nur an der Oberfläche existiert [16, 19]. Der Abstand des (20)-Reflexes der BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1×1)-Struktur im reziproken Gitter ist 4,5 % kleiner als der der ersten Beugungsordnung des Pt(111)-Substrats, was zeigt, dass die 2 MLE dicke BaTiO<sub>3</sub>-Schicht durch das Heizen bei 1150 K nicht pseudomorph verspannt, sondern relaxiert aufliegt. Es ergibt sich eine Gitterkonstante von 5,8 Å für 2 MLE BaTiO<sub>3</sub>. Damit ist die Gitterkonstante 2,5 % größer als der Volumenwert. Im STM-Bild in Abb. 4.4 (b) erkennt man, dass die BaTiO<sub>3</sub>-Schicht relativ glatt ist (die Rauigkeit beträgt etwa 2-4 Å). Die Schicht ist nahezu geschlossen und nur von kleinen Löchern mit einer Tiefe von etwa 10 bis 15 Å durchsetzt.

Bei einer weiteren Erhöhung der Schichtdicke stellte sich heraus, dass zur Schichtordnung höhere Temperaturen nötig sind. Abbildung 4.5 gibt hierfür zwei Beispiele. Sie zeigt LEED- und STM-Daten von 4 und 12 MLE dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schichten. Bei beiden Schichten wird erst nach Erhöhung der Heiztemperatur auf 1150 K eine langreichweitige Ordnung erzielt.

Das LEED-Bild der 4 MLE dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht in Abb. 4.5 (a) zeigt wieder eine BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1×1)-Struktur, die sich nach dem Pt-Substrat ausgerichtet hat. Im Gegensatz zu 2 MLE erscheinen die BaTiO<sub>3</sub>-Reflexe jetzt aber exakt an den Pt(111)-(2×2)-Positionen im LEED. Dies bedeutet, dass BaTiO<sub>3</sub> hier kommensurabel auf dem Pt-Gitter aufwächst. Die Schicht ist demnach pseudomorph verspannt, d.h. eine Einheitszelle der Schicht überspannt vier Einheitszellen des Substrats.

Das STM-Bild in Abb. 4.5 (b) lässt eine Vielzahl kleiner dreidimensionaler Inseln erkennen. Sie haben eine typische Größe von etwa 50 nm und sind irregulär geformt. Zwischen den Inseln erscheint eine einheitliche, raue Struktur. Hierbei handelt es sich offensichtlich um die Basislage der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht. Demnach verläuft das BaTiO<sub>3</sub>-Wachstum für 4 MLE BaTiO<sub>3</sub> Stranski-Krastanov-artig: auf einer das Substrat benetzenden geschlossenen Schicht entwickeln sich dreidimensionale Inseln. Die pseudomorphe Verspannung der Schicht, die sich aus der Anpassung an die Gitterkonstante an des Pt-Substrats ergibt, sorgt dafür, dass die Schicht nicht über große Längen stabil ist. Statt dessen kommt es ab einer gewissen Dicke zur Bildung von dreidimensionalen Inseln.

Im LEED-Bild der 12 MLE dicken Schicht in Abb. 4.5 (c) erscheinen wieder scharfe (1×1)-Reflexe der BaTiO<sub>3</sub>(111)-Struktur, die der Substratausrichtung folgt (durchgezogene Raute). Zudem gibt es auch rotierte BaTiO<sub>3</sub>(111)-Bereiche, wie die Kreisbögen im LEED-Bild erkennen lassen. Offenbar existieren eine Vielzahl von Domänen, die in Winkeln zwischen 15° und 45° gegen die Symmetrierichtungen des Substrats verdreht

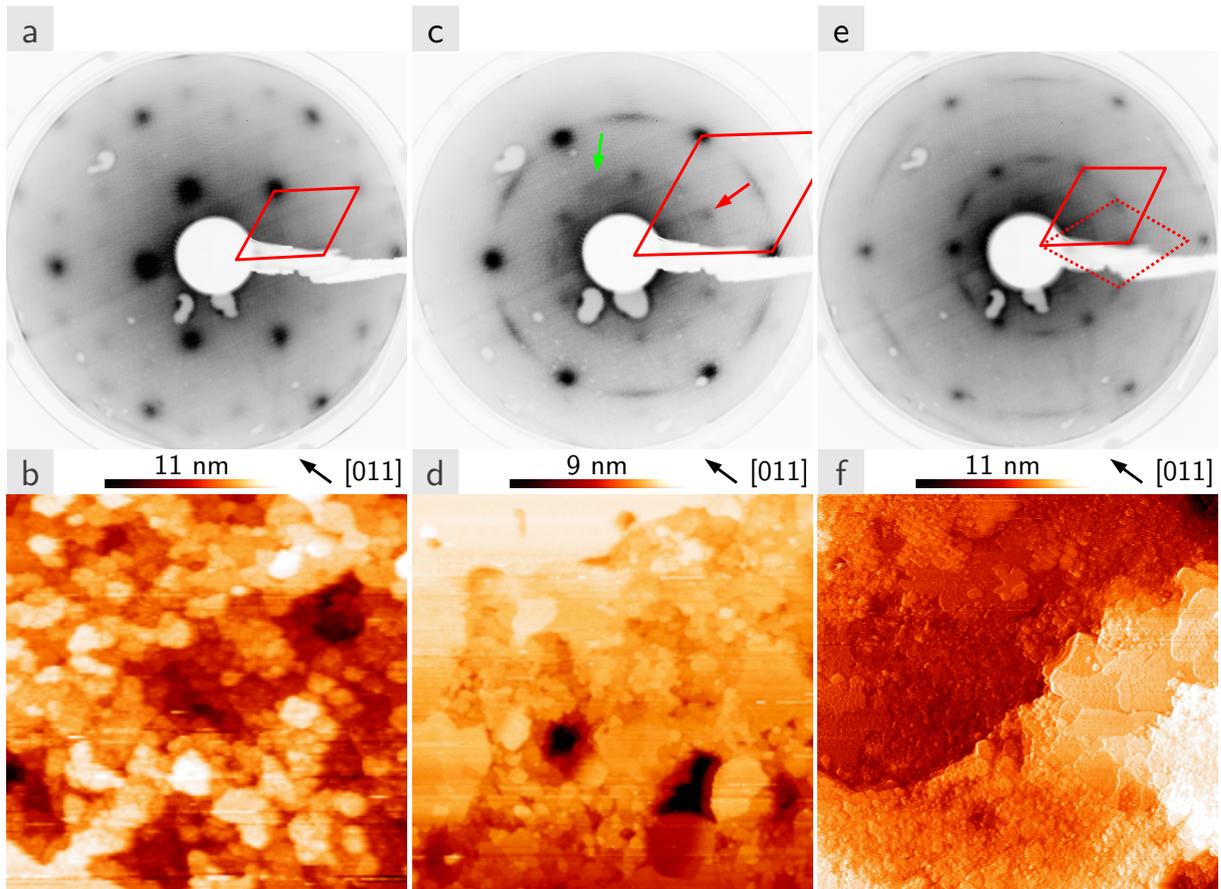


**Abb. 4.5:** LEED- und STM-Daten von 4 MLE (a, b) und 12 MLE (c, d) BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111) nach 5 min in  $1 \times 10^{-4}$  mbar O<sub>2</sub> bei 1150 K. (a) 66 eV, (b)  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup>, 0,1 nA, 2 V, (c) 66 eV, (d)  $600 \times 600$  nm<sup>2</sup>, 0,2 nA, 3 V.

sind. Dabei scheint es ein Maximum in der Rotationsverteilung bei einem Winkel von  $30^\circ$  zu geben (gestrichelte Raute). Den LEED-Daten zufolge sind die nicht rotierten Bereiche noch leicht verspannt. In den rotierten Bereichen ist das BaTiO<sub>3</sub>-Gitter relaxiert. Wie schon für 2 MLE beobachtet, stellt sich ein Gitterparameter ein, der lateral 2,5 % größer ist als der Volumenwert. Weiter unten wird gezeigt, dass sich die Schichtrotation als eine Folge der Schichtrelaxierung verstehen lässt (S. 54).

Im STM-Bild in Abb. 4.5 (d) erkennt man, dass die Schicht zerklüftet ist. Sie besteht aus einer großen Zahl dreidimensionaler Cluster, die eine Höhe von bis zu 20 nm aufweisen. Zwischen diesen Clustern gibt es ausgedehnte glatte Bereiche, deren Stufen zwischen 0,4 und 1 nm hoch sind. Die mäßige strukturelle und morphologische Qualität der Schicht ließ sich auch durch fortgesetztes Tempern nicht verbessern.

Zur Verbesserung der Qualität dicker Schichten wurde das Präparationsverfahren modifiziert. Die Schichtdicke wurde schrittweise erhöht und nach jedem Abscheidungsschritt ein Heizschritt in O<sub>2</sub>-Atmosphäre vorgenommen. Ausgangspunkt war dabei die in Abb. 4.4 gezeigte 2 MLE dicke BaTiO<sub>3</sub>-Schicht. Abbildung 4.6 zeigt, wie



**Abb. 4.6:** LEED- und STM-Daten von 4 MLE (a, b), 6 MLE (c, d) und 8 MLE (e, f) BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111). Alle Schichten wurden 5 min in  $1 \times 10^{-4}$  mbar O<sub>2</sub> bei 1150 K geheizt. (a) 66 eV, (c) 25 eV, (e) 66 eV, (b)  $200 \times 200$  nm<sup>2</sup>, 0,26 nA, 2,5 V, (d)  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup>, 0,25 nA, 3 V, (f)  $1 \times 1$  μm<sup>2</sup>, 0,5 nA, 5 V.

sich während dreier zusätzlicher Abscheidungszyklen von jeweils 2 MLE BaTiO<sub>3</sub> die Struktur und Morphologie der Schicht entwickeln.

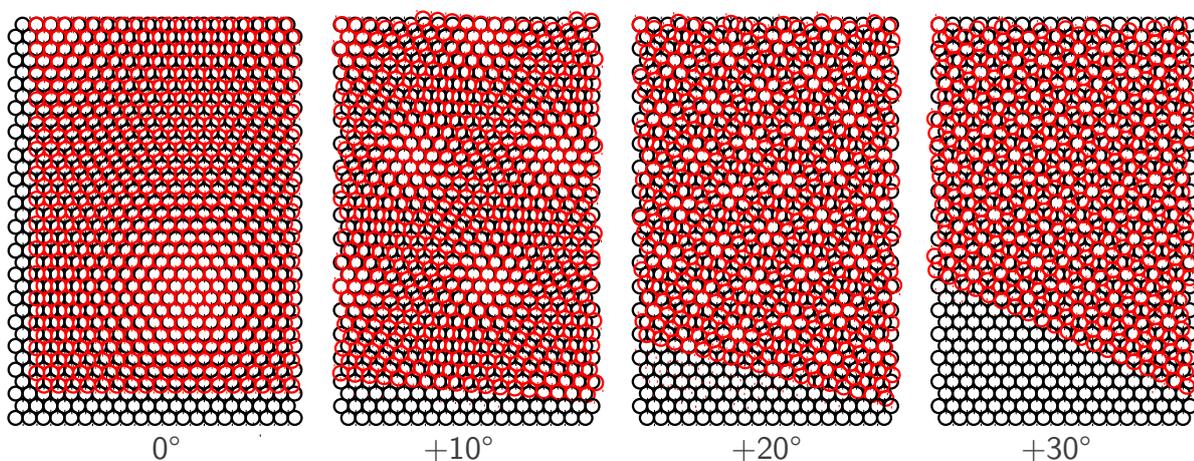
Nach Erhöhung der Schichtdicke auf 4 MLE zeigt sich ein ähnliches LEED-Bild, wie bei 2 MLE (vgl. Abb. 4.6 (a) mit Abb. 4.4 (a)). Erneut erscheinen Reflexe der unverdrehten BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1×1)-Struktur und zusätzlich die schwächeren BaTiO<sub>3</sub>(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Reflexe. Auch diese 4 MLE dicke BaTiO<sub>3</sub>-Schicht wächst relaxiert mit einer Gitterkonstante von 5,8 Å auf dem Substrat. Die Reflexschärfe und das Verhältnis von Reflex- und Untergrundintensität sind allerdings im Vergleich zur Präparation von 2 MLE deutlich erhöht, was bedeutet, dass sich die Ordnung verbessert hat. Aus dem STM-Bild in Abb. 4.6 (b) lässt sich entnehmen, dass nach erneutem Magnetronspütern die Oberfläche mit zusätzlichem Material bedeckt ist, welches sich in vielen kleinen Inseln mit Durchmessern von 10 nm angesammelt hat. Die Höhen der Inseln variieren zwischen 3 und 10 Å. Im Vergleich zur nicht-zyklischen Präparation einer 4 MLE dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht (Abb. 4.5) haben die Inseln aber eher eine Multilagenstruktur und erscheinen weniger dreidimensional. Der Zusammenhalt innerhalb der Schicht

ist demnach stärker, was eventuell auch erklärt, warum die Schicht relaxieren kann.

Für 6 MLE BaTiO<sub>3</sub> zeigt das LEED-Bild (Abb. 4.6 (c)) ebenfalls die Reflexe der relaxierten BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1×1)-Struktur (Gitterparameter 5,8 Å), die eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion aufweist (roter Pfeil). Zudem sind aber auch bogenförmige Intensitätsstrukturen zu erkennen, die anzeigen, dass Domänen existieren, die wiederum um ca. 30° verdreht sind. Die Schichtrotation beginnt demnach oberhalb einer kritischen Schichtdicke von 4 MLE. Interessanterweise finden sich auch bogenförmige Intensitätsstrukturen, die den  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Reflexen entsprechen (grüner Pfeil). Auf den verdrehten Domänen hat sich also dieselbe Überstruktur ausgebildet, wie auf den nicht verdrehten Domänen.

Die anschließende Erhöhung der BaTiO<sub>3</sub>-Bedeckung auf 8 MLE verändert das LEED-Bild (Abb. 4.6 (e)) kaum. Wieder zeigen sich die Reflexe der verdrehten und nicht verdrehten BaTiO<sub>3</sub>(111)-Domänen. Lediglich die Intensitäten zeigen eine Änderung. Vergleicht man diese Präparation mit der nicht-zyklischen Präparation der 12 MLE dicken Schicht (Abb. 4.5), so ist die Schichtordnung deutlich verbessert. Die LEED-Reflexe sind schärfer und die in den STM-Bildern sichtbare Inselstruktur ist homogener und flacher. Allerdings lässt sich feststellen, dass durch den Einbau der verdrehten Domänen wohl generell der Präparation strukturell perfekter BaTiO<sub>3</sub>(111)-Schichten enge Grenzen gesetzt sind.

Was ist nun aber der tiefere Grund für die Rotation der BaTiO<sub>3</sub>-Domänen? Wie schon erwähnt, wachsen die schrittweise dicker werdenden BaTiO<sub>3</sub>-Schichten mit einer Gitterkonstante von 5,8 Å, d.h. die Gitterkonstante der Schicht ist 4,5 % größer als der doppelte Pt-Gitterabstand. Die Folge davon ist die Bildung einer Moiré-Struktur. In Abb. 4.7 ist dies mit Hilfe eines Kugelmodells veranschaulicht. Das schwarz

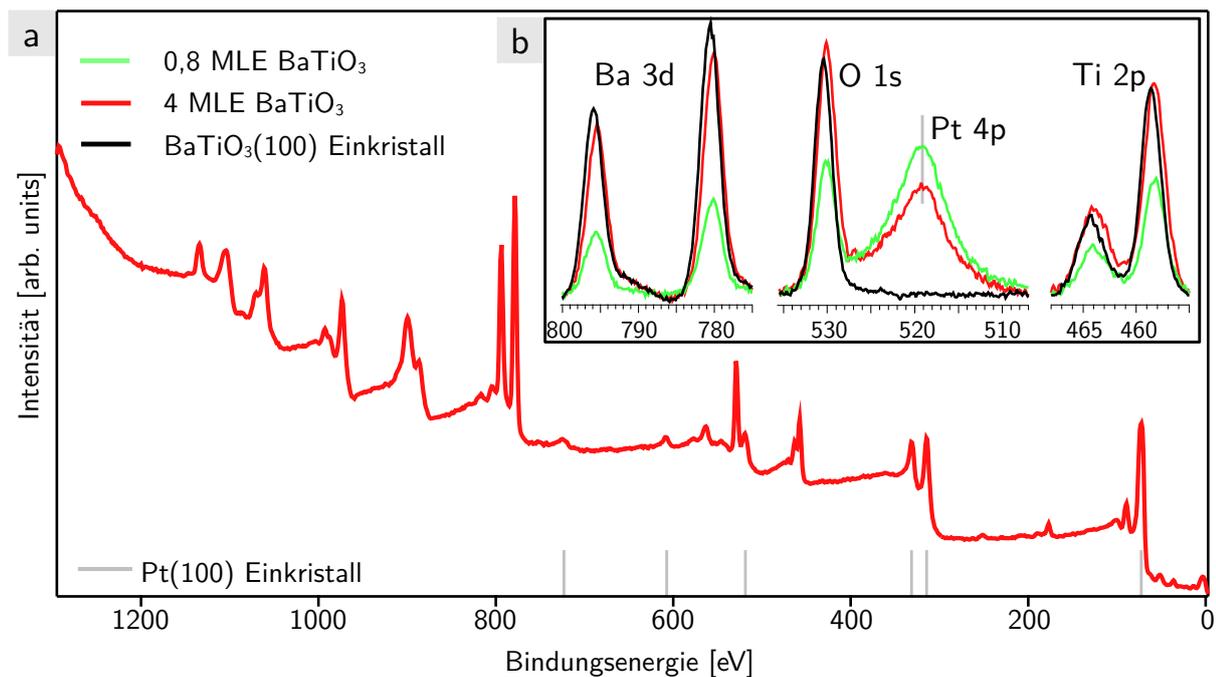


**Abb. 4.7:** Kugelmodell der Überlagerung zweier hexagonaler Gitter mit unterschiedlicher Gitterkonstante, die in verschiedenen Winkeln gegeneinander verdreht sind.

wiedergegebene (111)-Gitter repräsentiert die oberste Lage des Pt-Substrats, das rote Gitter die Atompositionen der zunächst unverdreht aufliegenden BaTiO<sub>3</sub>(111)-Schicht. Aufgrund des Misfits liegen die Atome in der BaTiO<sub>3</sub>-Einheitszelle auf unterschiedlichen Plätzen des Substrats. In den Mulden finden sie die tiefsten Plätze in den Toplagen die höchsten. Die Schicht besitzt dadurch eine Welligkeit (Amplitude 0,38 Å [56]) mit der Moiré-Periode von 63,7 Å. Mit anderen Worten, das Moiré induziert bei dünnen Schichten eine Strukturdeformation. Wenn nun aber der Film auf der Unterlage gedreht wird, verkleinert sich die Periode des Moirés mit zunehmendem Winkel, wie aus Abb. 4.7 hervorgeht. Bei einem Winkel von 30° ist die Moiré-Struktur schließlich minimal. Nahezu jedes zweite Atom der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht (was den Eckpunkten der Einheitszelle entspricht) liegt dann auf den Toplagen des Substrats auf. Diese höhere Dichte von „Stützstellen“ dürfte garantieren, dass die BaTiO<sub>3</sub>-Schicht flach und unverbogen auf dem Pt-Substrat aufliegen kann und zwar exakt in der Höhe der Pt-Toplagen.

Für das Schichtwachstum ergibt sich demnach bei geringen Schichtdicken zunächst ein unverdrehtes Wachstum, wie es für 2 und 4 MLE beobachtet wurde. Mit zunehmender BaTiO<sub>3</sub>-Schichtdicke wächst der innere Zusammenhalt in der Schicht und die durch das Moiré hervorgerufene Schichtwelligkeit wird energetisch ungünstiger. Oberhalb einer kritischen Schichtdicke (4-6 MLE) kommt es dann zur Schichtrotation, wodurch sich die Schichtwelligkeit verliert. Die im LEED-Bild beobachtete Winkelverteilung von ±10° um die 30° Position ergibt sich dadurch, dass sich in diesem Winkelbereich die Stützstellendichte der Toplagenpositionen nur geringfügig ändert. Wie noch gezeigt werden wird, führen hinreichend hohe Temperaturen zu einer kompletten Schichtrotation aller Domänen, jedoch unter Verlust der Schichtkontinuität.

Während der gesamten Untersuchung des Schichtwachstums wurden XPS-Analysen durchgeführt, auf die im Folgenden eingegangen werden soll. Stellvertretend für die präparierten BaTiO<sub>3</sub>-Schichten zeigt Abb. 4.8 XPS-Daten von 0,8 MLE und 4 MLE BaTiO<sub>3</sub>. Neben dem Übersichtsspektrum von 4 MLE in (a) sind in (b) die Detailspektren der Ba 3d-, O 1s- und Ti 2p-Regionen beider Bedeckungen im Vergleich zu den Detailspektren des BaTiO<sub>3</sub>-Einkristalls gezeigt. Von den gemessenen Daten wurden die AlK $\alpha$ -Satelliten höherer Anregungen und in den Detailspektren zusätzlich ein Shirley-Untergrund abgezogen. Das Übersichtsspektrum bestätigt, dass die durch Magnetronputtern hergestellten Schichten frei von Verunreinigungen sind. Neben den durch graue Striche markierten Positionen der Pt-Linien lassen sich alle weiteren Linien dem BaTiO<sub>3</sub> zuordnen. Eine quantitative Analyse der Detailspektren ergibt die in Tab. 4.3 zusammengefassten Stöchiometriefaktoren für 0,8 MLE und



**Abb. 4.8:** (a) XPS-Übersichtsspektrum von 4 MLE BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111). (b) Detailspektren von 0,8 MLE BaTiO<sub>3</sub> (grün) und 4 MLE (rot) dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schichten im Vergleich zum BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall (schwarz, multipliziert mit 1,8). (a)  $E_{pass} = 80$  eV, (b)  $E_{pass} = 20$  eV, Al-K $\alpha$ .

4 MLE BaTiO<sub>3</sub> und den BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall. Zu beachten ist, dass die integralen XPS-Intensitäten durch die verschiedenen Austrittstiefen der Elektronen bei unterschiedlichen kinetischen Energien der Elemente und auch durch die dreidimensionale Inselbildung beeinflusst sind. Dadurch können sich Fehler bei der Bestimmung der Stöchiometrie der dünnen Filme ergeben. Dennoch zeigt die Zusammenstellung in Tab. 4.3, dass die Stöchiometriefaktoren der präparierten Schichten weitestgehend mit denen des Einkristalls übereinstimmen. Lediglich ein leichter Ti-Überschuss ist

	Ba	Ti	O
0,8 MLE BaTiO <sub>3</sub>	0,8	1,1	3,3
4 MLE BaTiO <sub>3</sub>	0,9	1,1	3,0
BaTiO <sub>3</sub> (100)-Einkristall	1,0	1,0	3,2

**Tabelle 4.3:** Stöchiometrische Verhältnisse in 0,8 MLE bzw. 4 MLE dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schichten und einem BaTiO<sub>3</sub>(100)-Einkristall.

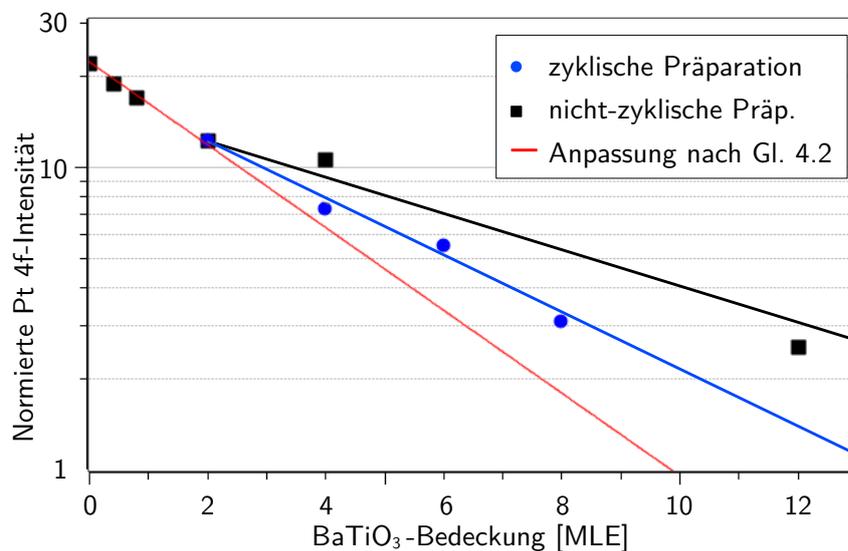
in den dünnen Schichten zu erkennen. Spätere Untersuchungen haben gezeigt, dass durch die gezielte Veränderung des Sauerstoffgehaltes im Sputtergas während des Magnetronbetriebs das Verhältnis von Ba und O zu Ti weiter optimiert werden kann (Abschnitt 5.4).

Neben der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Probenoberfläche kann mit Hilfe der XPS-Spektren auch die bisher nicht diskutierte Dicke einer MLE des BaTiO<sub>3</sub> abgeschätzt werden. Für die Dickenbestimmung wird die Schwächung

des Pt-Substratsignals durch die adsorbierte Schicht gemessen. Dazu wurde insbesondere die Intensität der Pt 4f-Linien herangezogen. Diese Intensität wurde mit Hilfe der Untergrundintensität bei 30 eV Bindungsenergie normiert, da bei dieser Energie der Einfluss von Rumpfniveaulinien auf den Untergrund am geringsten ist. Für Submonolagenbedeckungen  $\Theta_S$  ergibt sich nach dem exponentiellen Schwächungsgesetz [62] bei zweidimensionalem Schichtwachstum die Intensität  $I(E)$  gemäß

$$I(E) = (1 - \Theta_S) \cdot I_0 + \Theta_S \cdot I_0 \cdot e\left(-\frac{d_{MLE}}{\lambda(E)}\right) . \quad (4.1)$$

Hierin sind  $I_0$  die Intensität des reinen Substrats,  $d_{MLE}$  die Dicke einer MLE BaTiO<sub>3</sub> und  $\lambda(E)$  die mittlere freie Weglänge der Elektronen bis zum inelastischen Verlust bei der gegebenen kinetischen Energie  $E$ . Für stöchiometrisches BaTiO<sub>3</sub> beträgt  $\lambda$  bei 1410 eV kinetischer Energie 21 Å [90].



**Abb. 4.9:** Schwächung der Pt-Substratintensität bei zyklischer bzw. nicht-zyklischer Präparation verschiedener BaTiO<sub>3</sub>-Bedeckungen.

In Abb. 4.9 sind die Substratintensitäten für alle bisher vorgestellten BaTiO<sub>3</sub>-Schichten zusammengefasst. Aus der Anpassung der Messwerte der 0,4 bzw. 0,8 MLE Präparationen nach Gl. 4.1 ergibt sich  $d_{MLE} = 6,6$  Å. Der Fehler von  $d_{MLE}$  ist dabei allerdings erheblich. Setzt man für die Bestimmung der BaTiO<sub>3</sub>-Bedeckung aus den STM-Daten einen Fehler von 10 % an, so ergibt sich für die Dickenbestimmung der MLE ein Fehler von fast 30 %. Die gefundene MLE-Dicke zeigt aber in jedem Fall an, dass die anfänglich gebildete BaTiO<sub>3</sub>-Schicht mehrlagig ist. Eventuell besteht ein Zusammenhang mit der Länge der Raumdiagonalen der BaTiO<sub>3</sub>-Volumeneinheit zelle von 6,9 Å, die einem Stapel aus drei BaTiO<sub>3</sub>(111)-Lagen entspricht. Allerdings kann an diesem Punkt darüber nur spekuliert werden.

Für lagenweises Schichtwachstum höherer BaTiO<sub>3</sub>-Bedeckungen ergibt sich die In-

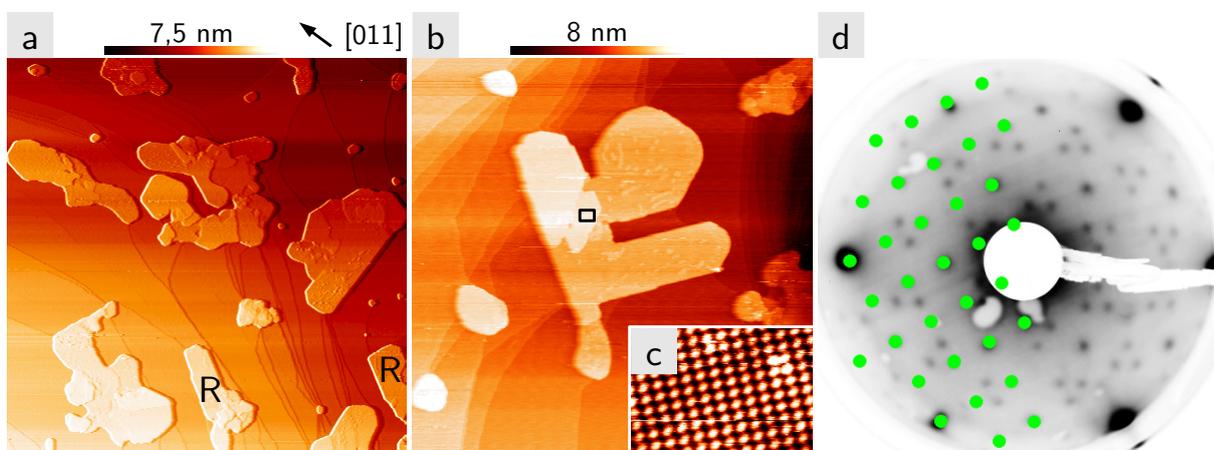
tensität  $I(E)$  des Substratsignals gemäß

$$I(E) = I_0 \cdot e^{\left(-\frac{d_{MLE}}{\lambda(E)}\right)} . \quad (4.2)$$

Danach sollte sich in einer halblogarithmischen Darstellung ein linearer Verlauf der Schwächung ergeben. Die rote Linie in Abb. 4.9 stellt den erwarteten Verlauf des Substratintensität bei lageweisem Wachstum der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht nach Gl. 4.2 dar. Man erkennt, dass die Schwächung des Pt-Substratsignals bis zur 2. Lage in guter Näherung dem exponentiellen Schwächungsgesetz folgt, was dem mit STM in diesem Dickenbereich beobachteten zweidimensionalen Schichtwachstum entspricht. Oberhalb 2 MLE weichen die Messwerte zu höheren Werten ab, was sich aus der Bildung der dreidimensionalen Inseln erklärt. Allerdings verläuft das dreidimensionale Inselwachstum, wie bereits diskutiert, bei der zyklischen Schichtpräparation flacher (blaue Linie), so dass hier die Pt-Substratintensität stärker geschwächt wird als bei den Schichten, die nicht-zyklisch präpariert wurden (schwarze Linie).

#### 4.4 Schichtumlagerung und (100)-Ausrichtung bei dünnen Schichten oberhalb 1100 K im UHV

Heizt man die BaTiO<sub>3</sub>-Schichten bei Temperaturen oberhalb von 1100 K im UHV, so kommt es zu massiven Materialumlagerungen an der Oberfläche. Unabhängig von der Bedeckung reißen die Schichten auf und es bilden sich große dreidimensionale Inseln, wie aus Abb. 4.10 hervorgeht. Sie zeigt die STM- und LEED-Daten einer 1 MLE dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht, die 5 min bei 1150 K im UHV geheizt wurde. Im Übersichtsbild (a) erkennt man eine große Zahl von Substratterrassen, die von atomaren Stufen getrennt sind. Die Terrassen fallen von links unten nach rechts oben ab. Etwa die Hälfte

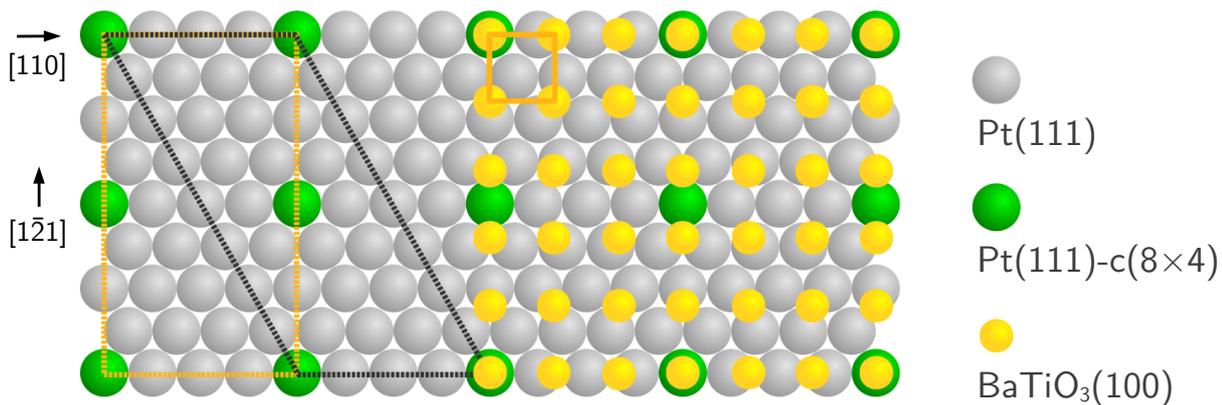


**Abb. 4.10:** STM- und LEED-Messungen von 1 MLE BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111) nach 5 min bei 1150 K im UHV. (a)  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , 0,6 nA, 2 V, (b)  $400 \times 400 \text{ nm}^2$ , 0,3 nA, 2 V, (c)  $8 \times 11 \text{ nm}^2$ , 0,1 nA, 3 V, (d) 66 eV.

der Terrassen ist mit einer ungeordneten BaTiO<sub>3</sub>-Schicht bedeckt, die bei höherer Vergrößerung (hier nicht gezeigt) rau erscheint. Im Gegensatz dazu erscheinen die Terrassen des freien Pt-Substrats wieder glatt. Auf dieser Grundstruktur sind mehrere dreidimensionale BaTiO<sub>3</sub>-Inseln zu erkennen. Sie lassen sich in zwei Typen unterteilen. Inseln des Typs I sind vergleichsweise klein ( $\varnothing = 50\text{-}100\text{ nm}$ ). Sie haben eine mittlere Höhe von 1,5 nm und eine glatte Oberfläche. Inseln des Typs II sind deutlich größer ( $\varnothing > 200\text{ nm}$ ) und haben eine irreguläre Gestalt. Diese Inseln sind im Durchschnitt 2 nm hoch. Einige von ihnen zeigen überraschender Weise eine rechteckige Symmetrie. Zwei Beispiele dafür sind in Abb. 4.10 (a) mit **R** gekennzeichnet. Ihre langen Seiten verlaufen parallel der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen des Substrats und ihre Kanten zeigen Winkel von 90°. In Abb. 4.10 (b) sind die beiden verschiedenen Inseltypen etwas detaillierter zu sehen. Die Stufenkanten der kleinen Inseln links im Bild schließen 120°-Winkel ein und sind entlang der Hochsymmetrierichtungen des Substrats ausgerichtet. Die Kanten der großen Insel im Zentrum sind größtenteils 90° zueinander orientiert. Abbildung 4.10 (c) zeigt eine hochaufgelöste Messungen eines Bereichs innerhalb der großen BaTiO<sub>3</sub>-Insel aus (b) (dort mit schwarzem Rechteck gekennzeichnet). Im Bild lässt sich eine periodische atomare Struktur mit einer rechteckigen Einheitszelle erkennen. Mit dem STM werden Gittervektoren 7,4 bzw. 8,6 Å gemessen, d.h. das Seitenverhältnis der Einheitszelle beträgt 1 : 1,16.

Eine allgemeinere Aussage zur Oberflächenstruktur der Inseln kann aus dem zugehörigen LEED-Bild in Abb. 4.10 (c) getroffen werden. Neben den intensiven Reflexen des Pt(111)-Substratgitters sind zusätzliche Reflexe zu erkennen, die in Dreiergruppen angeordnet sind. Sie lassen sich Dömanen zuordnen, die um 60° verdreht aufliegen und eine rechteckige Einheitszelle aufweisen. Das Seitenverhältnis der Gittervektoren der rechteckigen Struktur stimmt mit dem der im STM gefundenen Rechteckstruktur überein. Die Struktur lässt sich mit Hilfe des LEED-Bildes als eine Pt(111)-c(8×4)-Überstruktur identifizieren. Demzufolge beträgt die Länge ihrer Gittervektoren 9,6 und 11,1 Å. Allerdings zeigt die rechteckige Gestalt der Inseln, auf denen die Struktur auftritt, dass es sich bei der gefundenen Struktur nicht einfach um die Oberflächenrekonstruktion eines hexagonalen Gitters handelt. Vielmehr ist davon auszugehen, dass sich das gesamte Material der Inseln in einem quadratischen Gitter auf dem hexagonalen Substrat ordnet. Hierbei lässt sich annehmen, dass sich die Schicht zu einer (100)-Orientierung umstrukturiert. Aus der Literatur ist bekannt, dass es bei gewissen Fehlanpassungsverhältnissen zwischen dem Substrat und der Schicht zur Stabilisierung einer hexagonalen Struktur auf einer quadratischen Unterlage kommen kann und umgekehrt. Beispiele dafür sind Au(111), In(111) und Pb(111) auf MgO(100) [91], MnO(111) auf Pd(100) [92] und MnO(100) auf Pt(111) [93, 94].

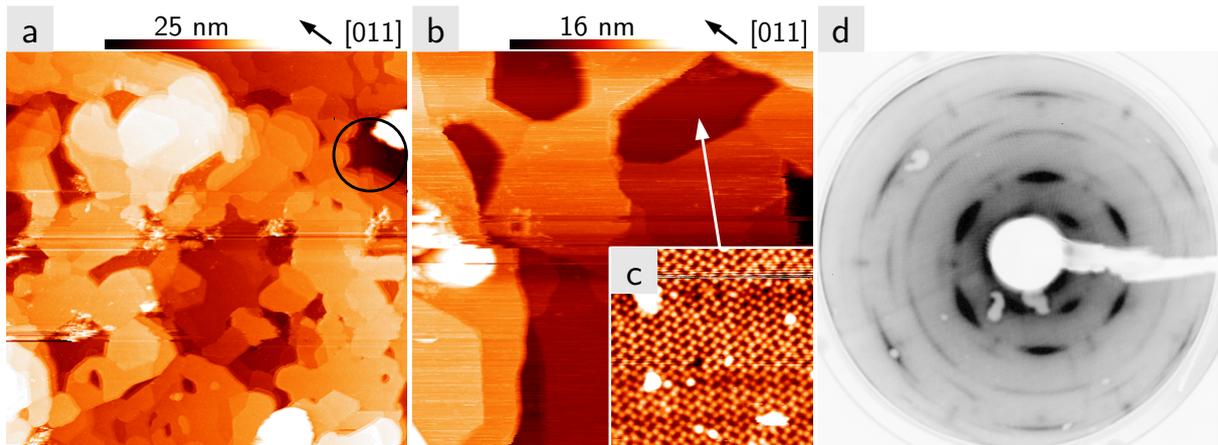
In Abb. 4.11 ist ein Kugelmodell gezeigt, welches den gefundenen Strukturwandel



**Abb. 4.11:** Kugelmodell der Pt(111)-Oberfläche (grau) mit einer Pt(111)-c(8×4)-Überstruktur (grün), überlagert mit einer leicht komprimierten BaTiO<sub>3</sub>(100)-Einheitszelle (gelb).

veranschaulicht. Die grauen Kugeln stellen die Pt(111)-Atome dar. Die Pt(111)-c(8×4)-Struktur ist durch grüne Kugeln markiert. Die gelben Kugeln kennzeichnen die Einheitszellen einer leicht komprimierten BaTiO<sub>3</sub>(100)-Struktur. Ihre Gittervektoren betragen 3,77 Å in  $\langle 110 \rangle$ -Richtung und 3,92 Å senkrecht dazu in  $\langle \bar{1}21 \rangle$ -Richtung. Damit ergibt sich ein Einrasten der BaTiO<sub>3</sub>(100)-Struktur auf dem Pt(111)-Substrat. Nach 3 Einheitszellenschritten entlang  $\langle 110 \rangle$  bzw. 5 entlang  $\langle \bar{1}21 \rangle$  wird die identische atomare Konfiguration erreicht. Es wäre daher durchaus vorstellbar, dass die beobachtete Pt(111)-c(8×4)-Struktur eigentlich eine Oberflächenrekonstruktion auf den BaTiO<sub>3</sub>(100) Inseln darstellt. Sie ließe sich mit der Matrix  $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 2,5 \end{pmatrix}$  bezogen auf das BaTiO<sub>3</sub>(100)-Gitter beschreiben. Die gestrichelt eingezeichneten Zellen in Abb. 4.11 heben die übereinstimmenden Abstände des Pt(111)- (schwarz) und BaTiO<sub>3</sub>(100)-Gitters (gelb) hervor, die zur Stabilisierung der quadratischen Struktur auf der hexagonalen Oberfläche führen.

Allerdings wird dieser strukturelle Übergang nur bei dünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten (Dicke 1 MLE) beobachtet. Bei dickeren BaTiO<sub>3</sub>-Schichten bleibt die generelle (111)-Ausrichtung erhalten. Abbildung 4.12 zeigt die STM- und LEED-Daten von 8 MLE BaTiO<sub>3</sub>, die nach einer UHV-Temperung bei 1250 K gemessen wurden. Dabei handelt es sich um die zyklisch präparierte Schicht, die schon auf S. 53 diskutiert wurde. In den STM-Bildern sieht man eine Oberfläche, die von ausgedehnten glatten dreidimensionalen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln geprägt ist. Die Kanten der Inseln zeigen deutlich ihre hexagonale Symmetrie. Zwischen den Inseln sind vereinzelt Pt-Stufenstapel zu erkennen (Kreis in Abb. 4.12 (a)). In diesen Bereichen liegt jedoch kein reines Pt an der Oberfläche vor. Aus dem Detailbild in Abb. 4.12 (c), welches innerhalb des mit dem Pfeil in Abb. 4.12 (b) markierten Bereichs zwischen den Inseln gemessen wurde, wird ersichtlich, dass zwischen den Inseln eine weitmaschige Struktur existiert. Diese bildet

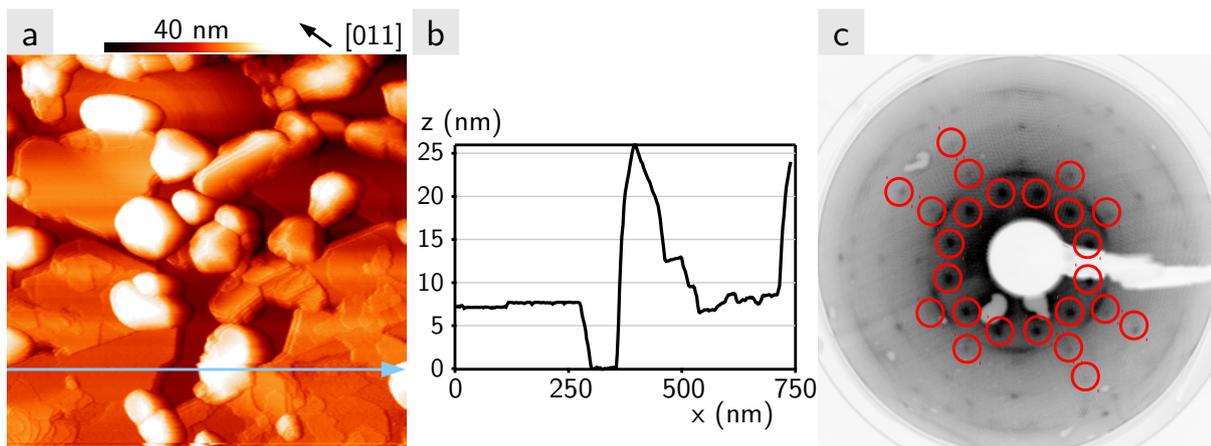


**Abb. 4.12:** STM- und LEED-Messungen einer 8 MLE dicken  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht nach 30 min bei 1250 K im UHV. (a)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , 0,25 nA, -4 V, (b)  $600 \times 600 \text{ nm}^2$ , 0,4 nA, -3 V, (c)  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ , 0,3 nA, -2 V, (d) 66 eV.

sich, wie im nachfolgenden Abschnitt gezeigt wird, in dünnen, leicht reduzierten  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten bei höheren Temperaturen aus.

Im Beugungsbild der Oberfläche in Abb. 4.12 (d) fällt zunächst eine Vielzahl kreisbogenförmiger Reflexe auf. Dabei handelt es sich um rotierte  $\text{BaTiO}_3(111)-(1 \times 1)$ - bzw.  $\text{BaTiO}_3(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Strukturen (vgl. S. 53). Diese stammen von rotierten  $\text{BaTiO}_3(111)$ -Inseln, die oberflächlich eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion aufweisen, welche auch für Oberflächen reduzierter  $\text{BaTiO}_3(111)$ -Einkristalle typisch ist. Sie lassen sich wie von Hagendorf gezeigt durch die Bildung von  $\text{Ti}^{3+}$ -O-Leerstellenkomplexen erklären [19, 16]. Im Vergleich zum Heizen derselben Schicht bei 1150 K in  $\text{O}_2$  (vgl. Abb. 4.6) ist die Ordnung dieser Inseln stark verbessert, was aus der hohen Intensität der Reflexe hervorgeht. Letzteres lässt auch erkennen, dass nahezu die gesamte Schicht rotiert vorliegt. Im LEED-Bild erscheinen die scharfen Reflexe unrotierter  $\text{BaTiO}_3(111)-(1 \times 1)$ -Domänen nur noch mit schwacher Intensität. Die im STM gefundene Reduktionsstruktur (Abb. 4.6 (c)) trägt nicht zum LEED-Bild der Oberfläche bei, da sie nur sehr lokal auftritt.

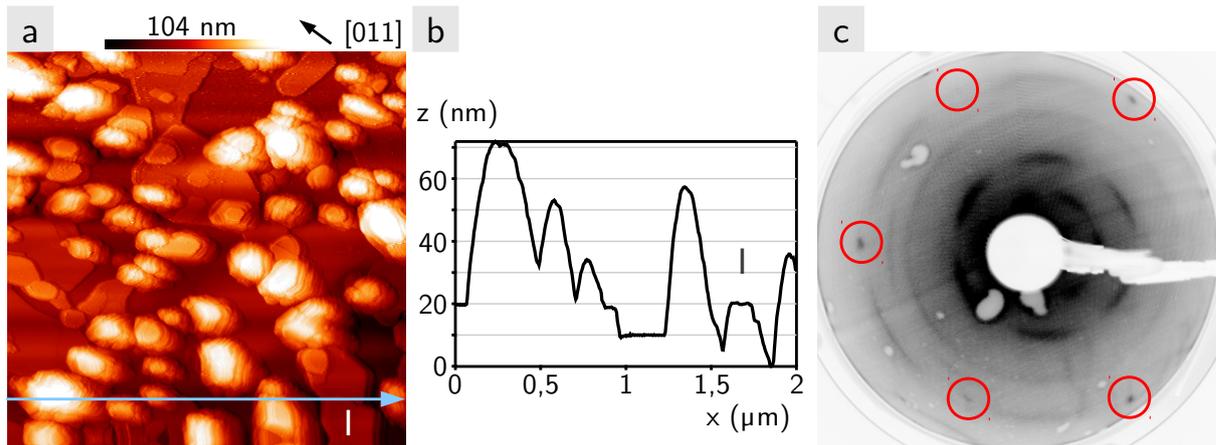
Auch an der nichtzyklisch präparierten 12 MLE dicken  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht werden nach ausgedehntem Heizen bei 1150 K im UHV strukturelle Änderungen beobachtet. Vor diesem Heizschritt wird eine heterogene  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht beobachtet (vgl. Abb. 4.5, S. 52), die aus großen dreidimensionalen Clustern und einem zusammenhängenden Film aus dreidimensionalen  $\text{BaTiO}_3$ -Inseln besteht. Nach dem Heizen erkennt man im STM-Bild in Abb. 4.13 (a), dass die Cluster geordnete Facetten an ihren Seitenflächen ausgebildet haben. Zudem sind zwischen den glatten dreidimensionalen Inseln Lücken entstanden. Die Zuordnung der Inseln zu geordneten  $\text{BaTiO}_3(111)$ -Bereichen ist wiederum durch ihre Kanten möglich, da hier nach dem langen Heizen im UHV



**Abb. 4.13:** STM- und LEED-Daten einer 12 MLE dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht nach 20 min UHV-Tempnern bei 1150 K. Linienprofil in (b) entlang Pfeil in (a). (a) 750×750 nm<sup>2</sup>, 0,2 nA, 10 V, differenziert, (c) 66 eV.

deutlich 60°- und 120°-Winkel ausgebildet sind, welche die hexagonale Struktur anzeigen. Am Beispiel der großen Insel unten rechts in Abb. 4.13 (a) sieht man anhand der Stufenkanten, dass unterschiedlich ausgerichtete Inseln zusammengewachsen sind, was möglicherweise eine Rotation auf dem Substrat blockiert. Zur besseren Abschätzung der Höhenverhältnisse auf der Oberfläche ist in Abb. 4.13 (b) ein Linienprofil dargestellt. Man erkennt die enorme Höhe der Cluster von 25 nm über dem Substrat und auch die Inseln sind mit 7 nm sehr massiv. Im LEED-Bild in Abb. 4.13 (c) sind neben den Kreisausschnitten der rotierten BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1×1)-Struktur auch die scharfen Reflexe einer speziellen Rekonstruktionsstruktur zu sehen (mit roten Kreisen markiert), die in Abschnitt 4.5, S. 74 im Detail diskutiert wird. Dort wird gezeigt, dass es sich hierbei interessanterweise um eine quasikristalline dodekagonale Struktur handelt. Da keine Substratreflexe zu sehen sind, lässt sich schlussfolgern, dass die Zwischenräume zwischen den Inseln vollständig mit dieser Rekonstruktionsstruktur bedeckt sind.

Die BaTiO<sub>3</sub>-Inseln erweisen sich als äußerst temperaturbeständig. Auch nach 5 min bei 1450 K im UHV sind keine großen Änderungen der Schichtmorphologie der 12 MLE dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht mit dem STM zu erkennen (Abb. 4.14 (a)). Die Oberfläche wird immer noch von dreidimensionalen Clustern und ausgedehnten, glatten Inseln überzogen. Die hohe Temperatur und die damit verbundene verstärkte Diffusion führen allerdings zu einer erhöhten Konzentration des Materials in den Clustern und Inseln. Die freien Bereiche dazwischen sind deutlich größer geworden und die Höhen der Inseln und Cluster erheblich gestiegen, wie das Linienprofil in Abb. 4.14 (b) zeigt. Die Cluster sind bis zu 50 nm hoch und auch Inselhöhen von 20 nm werden mit dem STM bestimmt, wie beispielsweise für die mit I gekennzeichnete



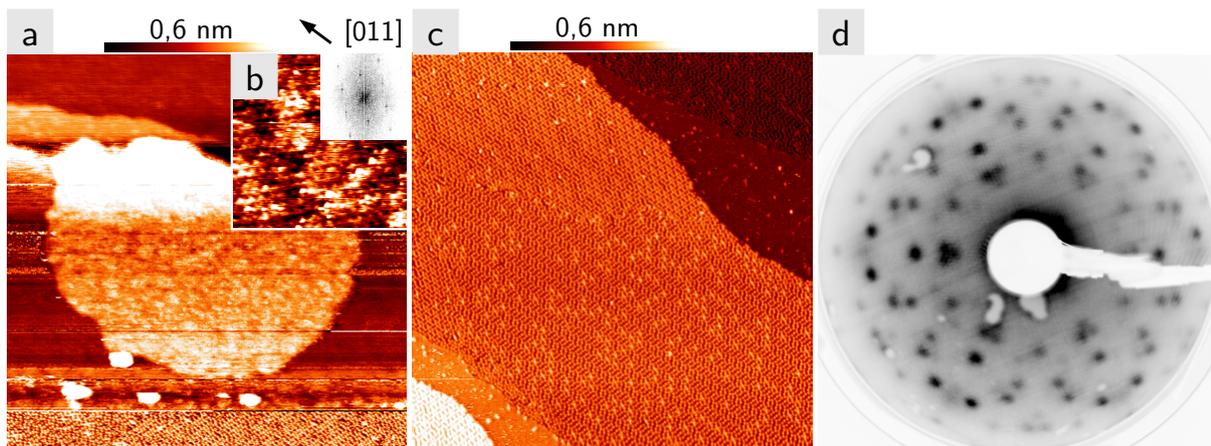
**Abb. 4.14:** STM- und LEED-Daten einer 12 MLE dicken  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht nach 5 min UHV-Temperatur bei 1450 K. Linienprofil in (b) entlang Pfeil in (a). (a)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , 1 nA, 10 V, differenziert, (c) 66 eV.

Insel.

Im LEED-Bild in Abb. 4.14 (c) sind nun wieder Pt-Reflexe zu sehen (rote Kreise). Sie haben eine geringe Intensität sind aber sehr scharf. Außerdem zeigt das LEED-Bild die kreisbogenförmigen Reflexe der rotierten Bereiche mit  $\text{BaTiO}_3(111)-(1 \times 1)$ -Struktur. Die Intensität ihrer Reflexe ist im Vergleich zum Heizen bei 1150 K leicht erhöht, was eine verbesserte Ordnung anzeigt. Außerdem erkennt man nun auch wieder die für die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion der  $\text{BaTiO}_3(111)$ -Inseln typischen Reflexe. Interessanterweise sind die Reflexe der Rekonstruktionsstruktur nicht mehr im LEED-Bild zu sehen. Sie zerfällt demnach bei Temperaturen oberhalb 1300 K. Vermutlich ist das für ihre Bildung verantwortliche Material von der Oberfläche verdampft. Damit liegt in den Bereichen zwischen den Inseln wieder reines Pt vor, was auch das Aufscheinen der Pt-Reflexe in Abb. 4.14 (c) erklärt. Die Erhöhung des Substratsignals im XPS um 30 % deutet ebenfalls auf eine Desorption des  $\text{BaTiO}_3$ -Films zwischen den Inseln hin.

## 4.5 Wiederbenetzungsstrukturen und Reduktion oberhalb 1200 K

Nach dem Heizen der  $\text{BaTiO}_3$ -Schichten bei 1250 K im UHV werden massive Veränderungen der Struktur und Morphologie der Schichten beobachtet. Abbildung 4.15 zeigt STM- und LEED-Messungen von 0,4 MLE  $\text{BaTiO}_3$ . Im Zentrum von Abb. 4.15 (a) ist eine flache  $\text{BaTiO}_3(111)$ -Insel zu erkennen, die auf einer Pt-Terrasse wächst. Im Detailbild in Abb. 4.15 (b) konnte die Oberfläche der Insel atomar aufgelöst werden. Man kann allerdings ihre hexagonale Struktur nur schwer erkennen, da elektronische Effekte die Messung stören. Insbesondere im Bereich der  $\text{BaTiO}_3$ -Inseln ist es schwer, stabile Tunnelparameter zu finden. Dies spiegelt sich auch im häufigen Wechsel der

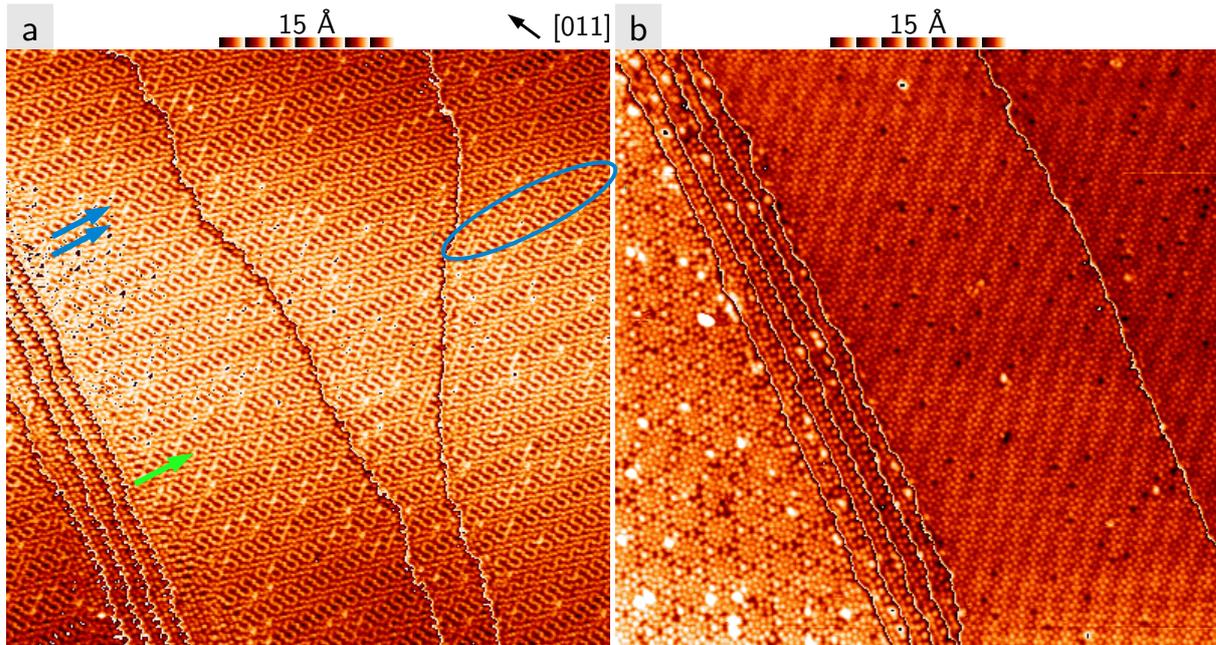


**Abb. 4.15:** STM- und LEED-Daten von 0,4 MLE BaTiO<sub>3</sub> nach Heizen bei 1250 K im UHV. (a) 100×100 nm<sup>2</sup>, 0,5 nA, 0,5 V, (b) 10×10 nm<sup>2</sup>, 0,5 nA, 0,35 V, (c) 100×100 nm<sup>2</sup>, 0,5 nA, 1 V, differenziert, (d) 16 eV.

Abbildungsbedingungen während des Bildaufbaus wieder. Die Fouriertransformation des STM-Bildes, die oben rechts in Abb. 4.15 (b) eingefügt ist, ergibt den eindeutigen Nachweis der hexagonalen Struktur der Inseloberfläche. Aus der Rücktransformation der Reflexe der Fouriertransformation in den Realraum lässt sich eine Gitterkonstante von 6 Å ableiten, was unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit mit dem BaTiO<sub>3</sub>(111)-Gitterabstand von 5,65 Å recht gut übereinstimmt. Am unteren Bildrand von Abb. 4.15 (a) erkennt man, dass die BaTiO<sub>3</sub>-Insel nicht wie beim Heizen oberhalb 1100 K beobachtet von reinem Pt, sondern von einer zweidimensionalen Schicht umgeben ist, die eine weitmaschige netzartige Rekonstruktionsstruktur aufweist. Eine ähnliche Struktur wurde bereits beim Zerfall dicker Schichten beobachtet (vgl. Abb. 4.12 (c)). Bei der in Abb. 4.15 (c) gezeigten Probe überzieht die sich zweidimensional ausbreitende rekonstruierte Schicht weite Bereiche der Oberfläche, wobei einzelne Terrassen vollständig bedeckt werden. Da innerhalb der rekonstruierten Schicht in der Regel dreidimensionale BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln zu finden sind, liegt der Gedanke nahe, dass ihr Material aus den Inseln stammt und sich von dort aus lateral über die Oberfläche ausbreitet. Man kann demnach die Schichtstruktur auch als „rewetting layer“ bzw. Wiederbenetzungsschicht bezeichnen.

In Abb. 4.15 (d) ist das LEED-Bild der Probe gezeigt. Aufgrund der geringen Bedeckung der BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln ist das LEED-Bild hauptsächlich von der zweidimensionalen Wiederbenetzungsschicht bestimmt. Da diese sich offenbar wohlgeordnet über weite Bereiche erstreckt, treten sehr scharfe Reflexe auf. Die große Reflexdichte (bereits bei einer LEED-Energie von 16 eV erscheinen ca. 50 Reflex) deutet darauf hin, dass die Oberflächenrekonstruktionen des „rewetting layers“ von sehr großen Einheitszellen geprägt ist.

Wie man bereits im STM-Bild von Abb. 4.15 (c) erkennen kann, besteht die Rekon-



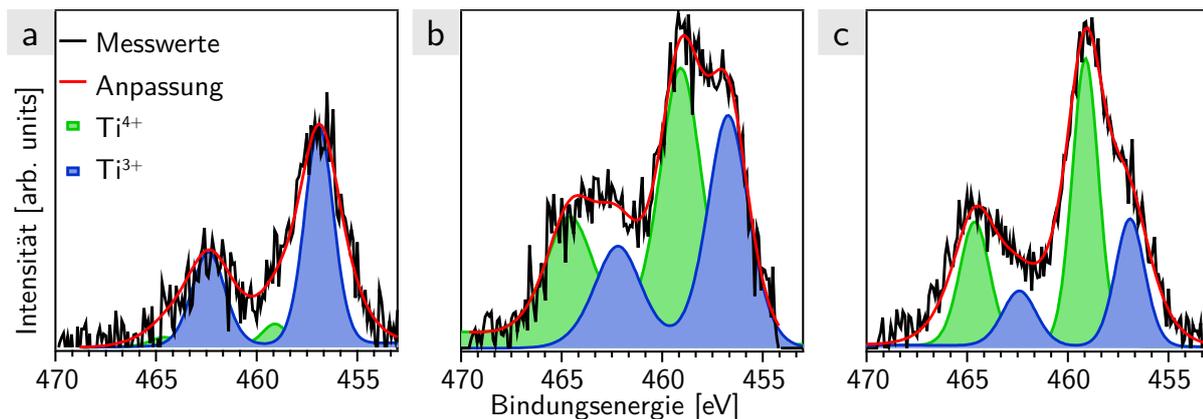
**Abb. 4.16:** STM-Übersichtsbilder der mit unterschiedlich rekonstruierten BaTiO<sub>3</sub>-Benetzungsstrukturen bedeckten Pt-Terrassen. Durch beide Bilder verlaufen sieben Substratstufen, die durch Vereinheitlichung der Terrassenkontraste nur als schwarze Ränder mit weißem Saum erscheinen. (a) 80×80 nm<sup>2</sup>, -1,2 nA, 0,3 V, (b) 70×70 nm<sup>2</sup>, -1 nA, 0,5 V.

struktionsstruktur aus verschiedenen Substrukturen. Diese können ohne gestört zu werden über mehrere Terrassen bzw. Terrassenstufen verlaufen, wie die beiden STM-Messungen von Abb. 4.16 erkennen lassen. Die Stufen verändern den jeweilige Verlauf der Rekonstruktionsmuster kaum (Pfeile). Nur gelegentlich erscheint die Rekonstruktionsstruktur gestört (Oval in Abb. 4.16 (a)).

Es stellt sich nun die Frage nach der Natur der rekonstruierten zweidimensionalen Benetzungsschichten. Betrachtet man die XPS-Daten, so lassen sich auf den ersten Blick keine nennenswerten Veränderungen nach der Hochtemperaturbehandlung feststellen. Lediglich die Signale des Pt-Substrats erscheinen aufgrund der lateralen Ausbreitung der Benetzungsstrukturen etwas reduziert. Die Intensitäten der Ba, Ti- und O-Signale bleiben dagegen nahezu unverändert. Es muss sich demnach wieder um BaTiO<sub>3</sub>-Schichten handeln, die aber ein anderes Benetzungsverhalten aufweisen, als BaTiO<sub>3</sub>(111)-Schichten, welche sich wie gezeigt bei Temperaturen von 1100 K zu dreidimensionalen Inseln zusammenlagern. Das veränderte Benetzungsverhalten sowie die mit STM gefundenen spezifischen Rekonstruktionsstrukturen deuten darauf hin, dass bei den benetzenden BaTiO<sub>3</sub>-Schichten eine andere strukturelle Orientierung vorliegt, die eventuell eine geringere Oberflächenenergie aufweist. Zudem lässt sich annehmen, dass die veränderte Orientierung eine bessere Passung zum Pt-Substrat ermöglicht. Das letzteres tatsächlich der Fall ist, wird weiter unten anhand einer

Analyse der gefundenen Rekonstruktionsstrukturen gezeigt.

Zunächst wird aber untersucht, was die Oberflächenrekonstruktionsmuster verursacht. Ein entscheidender Hinweis zur Klärung dieser Frage ergab sich aus der Analyse der Form der in den XPS-Spektren gefundenen Peaks. Insbesondere bei den Ti 2p-Peaks ließ sich feststellen, dass nach der Hochtemperaturbehandlung, d.h. nach der Bildung der benetzenden BaTiO<sub>3</sub>-Schichten, eine deutliche Änderung der Peakform auftrat. In Abb. 4.17 sind die Spektren der Ti 2p-Linien der drei schon diskutierten BaTiO<sub>3</sub>-Bedeckungen von 0,4 MLE, 0,8 MLE und 4 MLE gegenübergestellt. Die



**Abb. 4.17:** XPS-Spektren der Ti 2p-Linie für (a) 0,4 MLE, (b) 0,8 MLE und (c) 4 MLE BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111).  $E_{pass} = 20$  eV, Al-K $\alpha$ .

Gestalt der Spektren zeigt eindeutig, dass eine Überlagerung mehrerer Linien vorliegt. Dabei handelt es sich um das für BaTiO<sub>3</sub> erwartete Doublet von Ti<sup>4+</sup> und eine um etwa 2 eV zu niedrigeren Energien verschobene Doppellinie, die Ti<sup>3+</sup> zuzuordnen ist. Das Auftreten der Ti<sup>3+</sup>-Linie zeigt an, dass ein Teil des Ti O-unterkoordiniert ist. Statt Ti<sup>4+</sup>-Ionen finden sich hier Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexe. Ein Teil des BaTiO<sub>3</sub> liegt demzufolge in einem etwas niedrigeren Oxidationszustand an der Oberfläche vor. Insbesondere bei den dünnen Schichten ist der Ti<sup>3+</sup>-Anteil deutlich erhöht. Um die jeweiligen Anteile der Ti-Spezies genauer angeben zu können, wurden die gemessenen Spektren quantitativ ausgewertet. Zur quantitativen Analyse wurde die Form der Ti-Spektren mit zwei Doppellinien angepasst. Hierzu wurde anhand der am BaTiO<sub>3</sub>-Einkristall gefundenen Form der Ti<sup>4+</sup>-Linie eine Aufspaltung der Ti 2p-Doppellinie von 5,5 eV, ein Höhenverhältnis von 0,43 und ein Verhältnis der Breiten von 1,15 ermittelt<sup>2</sup>. Die Parameter wurden für beide Doppellinien festgehalten und nur noch Position, Intensität  $I$  und Breite  $w$  variiert. Für alle Anpassungen ergab sich eine Verschiebung der beiden Komponenten von 2,2 eV zueinander. In Tab. 4.4 sind die Flächenanteile der Ti<sup>3+</sup>- und Ti<sup>4+</sup>-Komponenten zusammengefasst, die als Produkt

<sup>2</sup>Eine erhöhte Intensität und Breite der Ti 2p<sub>1/2</sub>-Linie ist auf die Überlagerung mit Shake-up-Linien zurückzuführen.

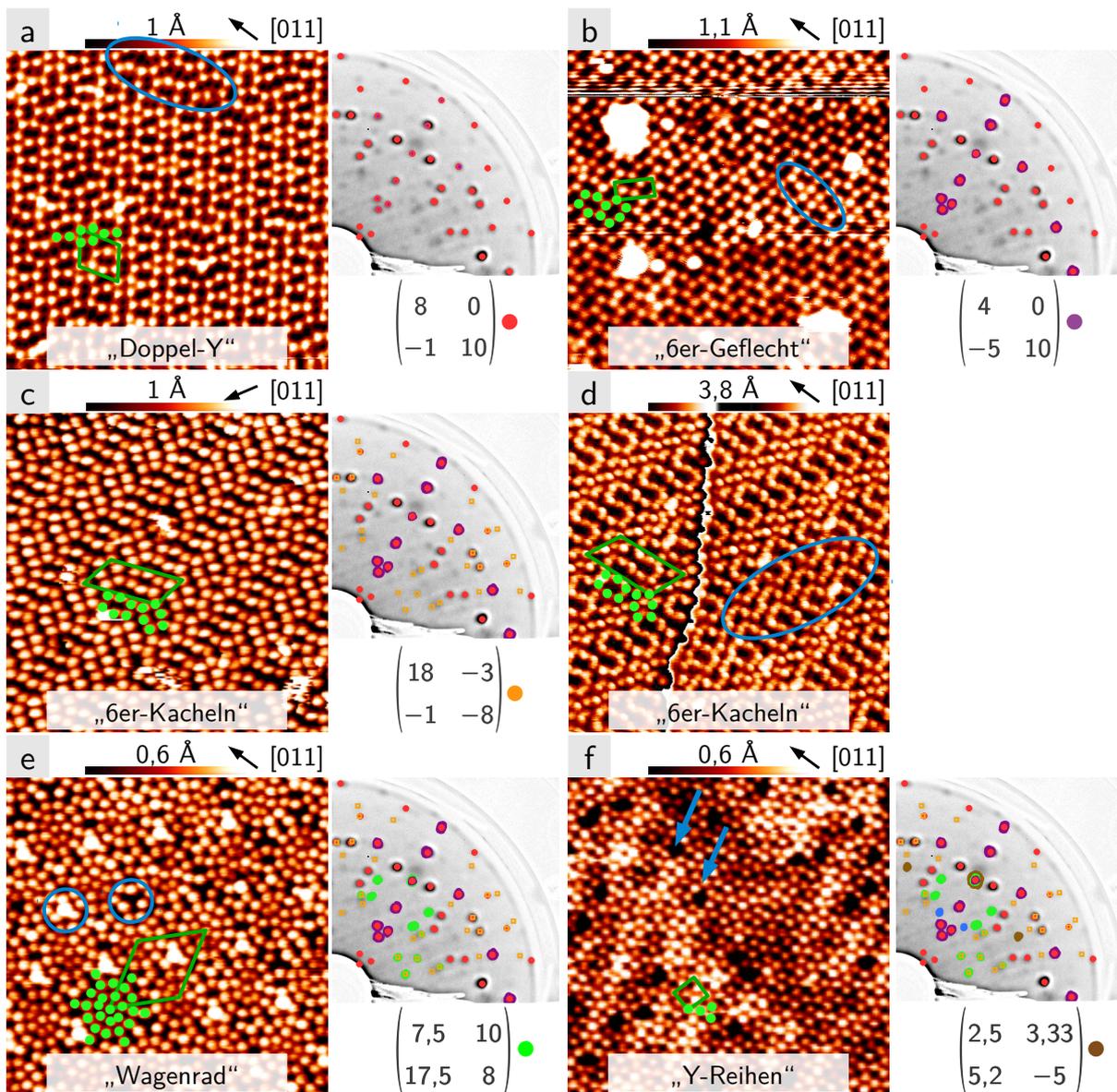
BaTiO <sub>3</sub> -Bedeckung	$I_{Ti^{3+}}$	$w_{Ti^{3+}}$	$I_{Ti^{4+}}$	$w_{Ti^{4+}}$	$Ti^{3+} : Ti^{4+}$
0,4 MLE	910	2,7	86	2,3	25 : 2
0,8 MLE	877	2,52	1025	2,60	4 : 5
4 MLE	534	2,71	1205	2,41	1 : 2

**Tabelle 4.4:** Vergleich der Verhältnisse der beiden Ti-Spezies für unterschiedliche Bedeckungen.

aus Intensität und Breite berechnet wurden. Die Daten zeigen, wie deutlich die  $Ti^{3+}$ -Dichte von der Dicke der BaTiO<sub>3</sub>-Ausgangsschicht abhängt. Während bei der 4 MLE dicken Schicht der Anteil von  $Ti^{4+}$  noch doppelt so hoch ist, wie der  $Ti^{3+}$ -Anteil, liegt bei der 0,4 MLE dicken Schicht kaum noch  $Ti^{4+}$  vor. Dies deutet darauf hin, dass die  $Ti^{3+}$ -Komplexe weniger in den dreidimensionalen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Bereichen vorliegen, sondern hauptsächlich in der Wiederbenetzungsschicht entstehen. Diese kann sich insbesondere bei geringer Schichtdicke über weite Bereiche ausbreiten. Möglicherweise ist die O-Bindung hier verringert, sodass O leichter desorbieren kann was entsprechend die  $Ti^{3+}$ -O-Leerstellenkomplexdichte erhöht.

Mit den Ergebnissen der XPS-Messungen liegt es nahe, anzunehmen, dass die Rekonstruktionsstrukturen der Wiederbenetzungsschicht durch  $Ti^{3+}$ -Ionen bzw.  $Ti^{3+}$ -O-Leerstellenkomplexe hervorgerufen werden. Hinweise auf die Bildung von  $Ti^{3+}$ -O-Leerstellenkomplexe bei höheren Temperaturen wurden bereits bei früheren Untersuchungen an BaTiO<sub>3</sub>- sowie SrTiO<sub>3</sub>-Kristallen gefunden [16, 17, 43, 78, 95]. Bei der Bildung dieser Störstellen konnten dabei ebenfalls weitmaschige Rekonstruktionsstrukturen nachgewiesen werden. Offensichtlich kann es durch die Wechselwirkung zwischen den  $Ti^{3+}$ -O-Leerstellenkomplexen bei hinreichender Dichte und Beweglichkeit zur Ausbildung geordneter Strukturen kommen. Das mit STM gefundene Kontrastverhalten der benetzenden BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt(111) spricht ebenfalls dafür, dass die beobachteten Rekonstruktionsstrukturen durch  $Ti^{3+}$ -O-Leerstellenkomplexe hervorgerufen werden. Die Rekonstruktionsstrukturen wurden hier stets als hell erscheinende Punktmuster gemessen, und zwar erstaunlicherweise auch im Bereich der BaTiO<sub>3</sub>-Bandlücke. Dieses Verhalten lässt sich mit dem Vorhandensein der  $Ti^{3+}$ -O-Leerstellenkomplexe erklären, da bei  $Ti^{3+}$  zusätzliche unbesetzte 3d-Niveaus vorliegen. Dadurch wird innerhalb der BaTiO<sub>3</sub>-Bandlücke ein Zustand induziert [43, 78], wodurch in diesem Spannungsbereich stabile Messungen möglich werden.

Versucht man die verschiedenen Rekonstruktionsstrukturen der benetzenden BaTiO<sub>3</sub>-Schicht systematisch zu beschreiben, so kommt man zum Ergebnis, dass bis zur MLE-Bedeckung mindestens fünf verschiedene Rekonstruktionsmuster vorliegen. Mit ihnen lässt sich auch das komplexe LEED-Bild verstehen. In Abb. 4.18 sind die mit STM gefundenen Rekonstruktionsmuster zusammengestellt.



**Abb. 4.18:** Die BaTiO<sub>3</sub>-Rekonstruktionsstrukturen der reduzierten Wiederbenetzungsschicht auf Pt(111). Neben den STM-Bildern sind jeweils die Matrix bezogen auf das Pt(111)-Substrat und die Beiträge der Struktur zum LEED-Bild angegeben. (a-f) 20×20 nm<sup>2</sup>, (a) 0,5 nA, 0,3 V, (b) 0,3 nA, -2 V, (c) 0,5 nA, -0,3 V, -60°, (d) 0,3 nA, -1,2 V, (e) 0,5 nA, -1 V, (f) 0,5 nA, 1 V.

Die charakteristische Baugruppe der jeweiligen Strukturen und ihre Einheitszellen sind eingezeichnet. Die Einheitszellen sind bezogen auf das Pt(111)-Substrat in Matrixnotation angegeben. Die Zahlenwerte der entsprechenden Gittervektoren und der eingeschlossenen Winkel sind in Tab. 4.5 zu finden. Die strukturellen Parameter wurden zum einen aus den STM-Messungen gewonnen. Zum anderen wurden mit den aus den STM-Bildern gefundenen Einheitszellen die entsprechenden LEED-Bilder simuliert und mit den beobachteten LEED-Reflexen verglichen. Die strukturellen Parameter wurden bis zur deckungsgleichen Passung der LEED-Bilder optimiert. Zur Simulation wurde das Programm LEEDSIM verwendet [96]. In Abb. 4.18 sind den

Reduktionsstruktur	$\vec{a}$ [Å]	$\vec{b}$ [Å]	$\alpha$ [°]	$\vec{a}_{opt}$ [Å]	$\vec{b}_{opt}$ [Å]	$\alpha_{opt}$ [°]
Doppel-Y	22	26	65	22,2	26,4	65,2
6er-Geflecht	12	23	90	11,1	24,0	90
6er-Kacheln	25,3	46,5	121	23,7	46,3	118
Wagenrad	41,7	40	62	42,1	40,8	63
Y-Reihen	14	14	92	14,0	14,1	92

**Tabelle 4.5:** Die gemessenen Gitterparameter  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  mit dem einschließenden Winkel  $\alpha$  der Strukturen und die Werte  $\vec{a}_{opt}$ ,  $\vec{b}_{opt}$  und  $\alpha_{opt}$  nach der Optimierung durch Simulation des LEED-Bildes.

STM-Bildern durch farbige Kennzeichnung die entsprechenden Reflexe im LEED-Bild zugeordnet, wobei nur ein Quadrant des gemessenen LEED-Bildes gezeigt ist.

Abbildung 4.18 (a) zeigt die am häufigsten gefundene Struktur. Sie wurde bei jeder Hochtemperaturpräparation beobachtet und ist für den größten Teil der Reflexe im Beugungsbild verantwortlich. Ihre Basis wird aus gespiegelt nebeneinander liegenden Einheiten gebildet, die aus 4 Punkten bestehen und wie ein „Y“ angeordnet sind. Sie wird daher im Folgenden „Doppel-Y“-Struktur genannt. Die Doppel-Y-Struktur hat eine rautenförmige Einheitszelle, die allerdings nicht exakt hexagonal ist. Ihre Gittervektoren, die 22,2 und 26,4 Å lang sind, schließen einen Winkel von 65° ein.

Abbildung 4.18 (b) zeigt eine Struktur, deren Aufbau sich mit zwei verflochtenen ovalen Ringen beschreiben lässt. Die Ringe bestehen aus 6 Punkten, die sich ein Punktpaar teilen. Diese Struktur wird im Folgenden „6er-Geflecht“-Struktur genannt. Wie im Bild gezeigt, besitzt sie eine rechteckige Einheitszelle. Die 6er-Geflecht-Struktur trägt keine neue Reflexe zum LEED-Bild bei, da ihre Reflexe mit einigen Reflexen der Doppel-Y-Struktur zusammenfallen.

Die in Abb. 4.18 (c) gezeigte Struktur ist ebenfalls aus Sechspunktanordnungen aufgebaut, die allerdings hier nicht miteinander verflochten sind. Ihre Einheitszelle gleicht einer schiefwinkligen Kachel. Sie wird im Folgenden „6er-Kachel“-Struktur genannt. Die 6er-Kachel-Struktur tritt ebenfalls bei jeder Hochtemperaturpräparation auf. Sie prägt mit einer Vielzahl von Reflexen wesentlich das LEED-Bild, wie Abb. 4.18 (c) zeigt.

Abbildung 4.18 (d) zeigt ein Struktur, die auf den ersten Blick eher an ein Strickmuster erinnert. Eine tiefer gehende Inspektion zeigt aber, dass hier ebenfalls die 6er-Kachel-Struktur vorliegt, wie man an der eingezeichneten Einheitszelle erkennt. Ihr verändertes Aussehen resultiert aus einer Veränderung der Spitze, wodurch die Abbildung der 6er-Punktanordnung modifiziert wird.

Eine weitere Struktur ist die „Wagenrad“-Struktur, die in Abb. 4.18 (e) gezeigt ist. 26 helle Punkte bilden ein Rad bestehen aus einem Mittelpunkt umgeben von einem inneren Kreis von 7 Punkten und einem umschließenden Kreis von 12 Punkten. 6

äußere Punkte verknüpfen diese Anordnung zur nächsten Einheit. Die Einheitszelle der Wagenrad-Struktur ist wieder rautenförmig. Ihre Gittervektoren betragen 42,1 und 40,8 Å. Sie ist damit die größte beobachtete Struktur. Bei ihr schließen die Gittervektoren einen Winkel von 63° ein. Auch diese Struktur ist demnach nicht exakt hexagonal. Auffällig ist zudem, dass sich zwischen den einzelnen Rädern entlang der Diagonalen der Einheitszelle größere Löcher zwischen den Punkten ergeben, die in den meisten Fällen durch ein zusätzlichen, höher liegenden Punkt aufgefüllt werden (Kreise in Abb. 4.18 (e)).

Immer in direkter Nachbarschaft der Wagenrad-Struktur wurde die in Abb. 4.18 (f) gezeigte Struktur gefunden. Sie wird aus „Y“-artigen 4er-Punktanordnungen aufgebaut, die reihenförmig angeordnet sind. Im Folgenden wird diese Struktur „Y-Reihen“-Struktur genannt. Sie besitzt eine nahezu quadratische Einheitszelle mit 14,0 und 14,1 Å langen Gittervektoren, die einem Winkel von 92° einschließen. Die schräg durchs Bild laufenden helleren Streifen (markiert durch Pfeil in Abb. 4.18 (f)) lassen eine Welligkeit der Struktur erkennen, die möglicherweise durch den Misfit zum Substrat induziert ist.

Zur quantitativen Unterscheidung der gefundenen Strukturen, lässt sich die Dichte der hellen punktierten Erhebungen (im Folgenden Defekte genannt) verwenden, die wie angenommen in direktem Zusammenhang mit der Bildung der Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellen stehen. In Tab. 4.6 sind die Rekonstruktionsstrukturen nach der Dichte der Defekte geordnet. Die Doppel-Y- und die 6er-Kachel-Struktur weisen die

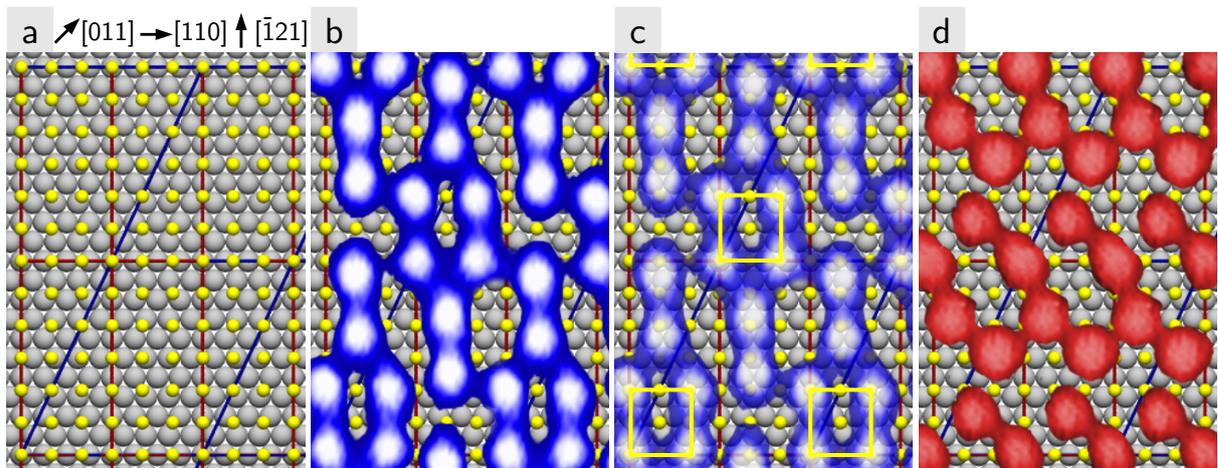
Reduktionsstruktur	Defekte	ausgezählte Fläche [nm <sup>2</sup> ]	Defekte je nm <sup>2</sup>
Doppel-Y	230	158	1,46
6er-Kachel	241	162	1,49
6er-Geflecht	226	141,5	1,60
Wagenrad	253	149	1,70
Y-Reihen	288	155	1,86

**Tabelle 4.6:** Die Defektdichte der Reduktionsstrukturen.

niedrigste Defektdichte auf. Sie werden stets in unmittelbarer Nachbarschaft der dreidimensionalen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln gefunden. Sie bilden bei den hier genutzten Präparationsbedingungen auch den Hauptteil der zweidimensionalen Wiederbenetzungsschicht, wie aus den LEED-Untersuchungen hervorgeht. Das Beugungsbild ist stets wesentlich durch die ihnen entsprechenden Reflexe bestimmt. Die Tatsache, dass auch durch langes Heizen bei 1250 K diese relativ defektarmen Strukturen an der Oberfläche überwiegen, lässt sich verstehen, wenn man annimmt, dass während des Heizens nicht nur Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexe entstehen. Vielmehr besteht auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass diese Fehlstellen aufgrund der

Oberflächendiffusion, die beständig Material aus den zentralen dreidimensionalen  $\text{BaTiO}_3(111)$ -Inseln heranführt, wieder aufgefüllt werden. Erst in hinreichender Entfernung von diesen Materialquellen bzw. nach deren allmählicher Erschöpfung können sich dann die defektreicheren Rekonstruktionsstrukturen wie die Wagenrad- bzw. Y-Reihen-Struktur ausbilden.

Zwei der bisher identifizierten Strukturen heben sich dadurch von den anderen ab, dass interessanterweise einer ihrer Gittervektoren parallel zum Substratgitter verläuft und der Betrag dieses Vektors ein ganzzahliges Vielfaches des Substratabstandes beträgt. Dies gilt für die Doppel-Y-Struktur, die nach dem 8-fachen Gitterabstand einrastet, und für die 6er-Geflecht-Struktur, bei der dies nach dem 4-fachen Gitterabstand der Fall ist. Dieses Einrasten entlang einer Richtung des hexagonalen Substrats deutet darauf hin, dass ähnlich wie bei der in Abschnitt 4.4 analysierten Schicht wieder eine rechtwinklige Einheitszelle den  $\text{BaTiO}_3$ -Rekonstruktionsstrukturen zugrunde liegt. Es ist hierbei insbesondere an  $\text{BaTiO}_3(100)$  zu denken, dessen Oberfläche nicht polar und dadurch relativ stabil ist. In Abb. 4.19 (a) ist schematisch dargestellt, welche Geometrien sich bei einer rekonstruierten  $\text{BaTiO}_3(100)$ -Schicht auf  $\text{Pt}(111)$  ergeben. Hier



**Abb. 4.19:** Schematische Darstellung eines entlang der  $[110]$ -Richtung um 8 % komprimierten  $\text{BaTiO}_3(100)$ -Gitters (gelb) auf einer  $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche (grau) und die daraus resultierende exakte Passung mit der Doppel-Y- bzw. 6er-Geflecht-Struktur.

sind mit grauen Kugeln die Atome der  $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche schematisch dargestellt. Darauf sind die Einheitszellen der Rekonstruktionsstrukturen eingezeichnet. Die roten Rechtecke entsprechen den Einheitszellen der 6er-Geflecht-Struktur. Die blauen Parallellogramme markieren die Einheitszellen der Doppel-Y-Struktur. Darauf wurde für die folgende Diskussion eine  $\text{BaTiO}_3(100)$ -Schicht mit  $[110]$ -Ausrichtung zum Substrat aufgelegt. Im Modell sind die Eckpunkte der  $\text{BaTiO}_3(100)$ -Einheitszelle mit gelben Kugeln markiert. Für die  $\text{BaTiO}_3(100)$ -Einheitszelle wurde der Volumenwert des Gitterabstandes von  $4,0 \text{ \AA}$  angenommen. Lässt man die Einheitszelle in  $[\bar{1}21]$ -Richtung

unverändert und komprimiert sie um 8 % auf 3,7 Å entlang der [110]-Richtung, so ergibt sich eine exakte Passung zu den Einheitszellen der Rekonstruktionsstrukturen bzw. zum Pt(111)-Substrat. Nach sechs BaTiO<sub>3</sub>(100)-Gitterabständen in  $[\bar{1}21]$ -Richtung sowie nach drei BaTiO<sub>3</sub>(100)-Gitterabständen in [110]-Richtung wiederholt sich die atomare Konfiguration zum Substrat. Damit wäre gezeigt, dass mit einer leichten Verzerrung des BaTiO<sub>3</sub>(100)-Gitters in nur einer Richtung eine nahezu perfekte Passung der Filme auf dem Pt(111)-Substrat zu erzielen wäre. Eine solche Verzerrung sollte auch durch den Einbau der Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellen begünstigt sein. Die so erreichte Substratanpassung könnte einer der wesentlichsten Gründe dafür sein, dass die Hochtemperaturtemperung von BaTiO<sub>3</sub>(111)-Schichten zur gefundenen strukturellen Umwandlung führt. Der energetisch ungünstigere polare Charakter von BaTiO<sub>3</sub>(111)-Schichten, könnte eine weitere Triebkraft für die strukturelle Umwandlung der Schicht darstellen.

In Abb. 4.19 (b) wurde die vollständige Doppel-Y-Struktur auf dem vorgestellten Oberflächenmodell platziert. Die hier getroffene Platzwahl der Struktur ist zwar willkürlich, die halbtransparente Darstellung in Abb. 4.19 (c) zeigt jedoch, dass sich für die durch die gelben Quadrate markierten Defekte der Reduktionsstruktur äquivalente Positionen im Bezug auf das BaTiO<sub>3</sub>(100)-Gitter ergeben. Die anderen beiden Defektpaare der Doppel-Y-Struktur liegen dann immer mittig auf der nicht gestauchten Achse der BaTiO<sub>3</sub>(100)-Einheitszelle. Alle Defektpaare sind demzufolge entlang der  $[\bar{1}21]$ -Richtung ausgerichtet. In Abb. 4.19 (d) ist auch die 6er-Geflecht-Struktur mit allen Details auf der Oberfläche zu sehen. Wiederum wurden die Defekte auf den Eckpunkten der Einheitszelle platziert. Von den drei Defekten innerhalb der Einheitszelle fällt einer ebenfalls mit einem Eckpunkt der BaTiO<sub>3</sub>(100)-Zelle zusammen, während die beiden anderen sich im Zentrum der (100)-Zelle befinden.

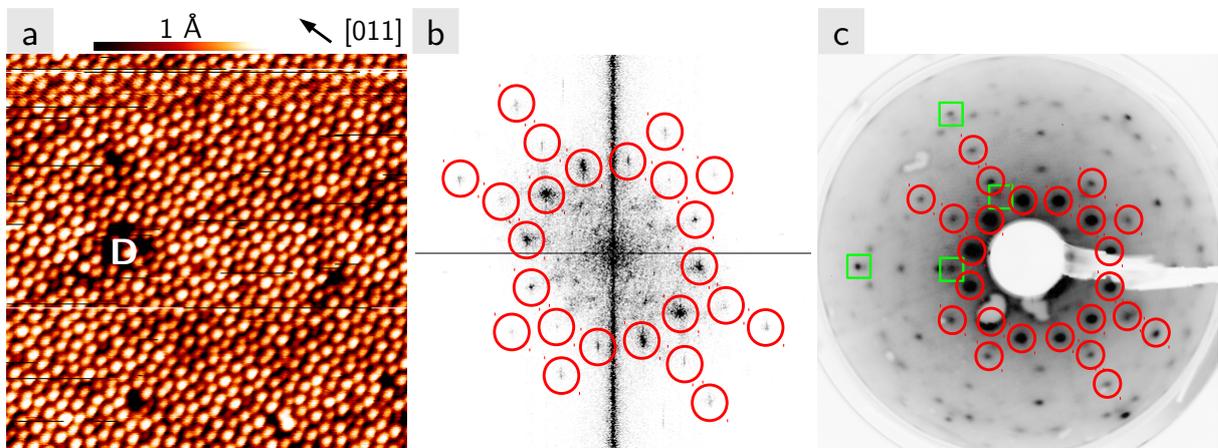
Aus der Platzierung der beiden Strukturen auf dem Kugelmodell der Oberfläche in Abb. 4.19 lässt sich direkt die Anzahl der Defekte in der jeweiligen Einheitszelle abzählen. Man erhält 8 für die Doppel-Y-Struktur und 4 für die 6er-Geflecht-Struktur. Da die Einheitszelle der letzteren genau halb so groß ist, wie die Fläche der Doppel-Y-Einheitszelle, erhält man überraschender Weise den exakt gleichen Wert. Dass in Tab. 4.6 eine geringere Defektdichte der Doppel-Y-Struktur errechnet wird, ist darauf zurückzuführen, dass die 6er-Geflecht-Struktur sehr homogen auf großer Längenskala geordnet ist, während die Doppel-Y-Struktur kleine wohlgeordnete Domänen bildet, die durch defektärmere Bereiche voneinander getrennt sind. Offensichtlich führt die Anordnung der Defektpaare der Doppel-Y-Struktur entlang der  $[\bar{1}21]$ -Richtung zu einer schlechteren Passung zum Substratgitter, als die um ca. 45° gedrehte Anordnung der Paare im Fall der 6er-Geflecht-Struktur.

Bezieht man die Defektdichte auf das in Abb. 4.19 zugrundeliegende BaTiO<sub>3</sub>(100)-

Gitter, findet man vier Defekte in 18  $\text{BaTiO}_3(100)$ -Einheitszellen. Dies ist weniger, als man nach der Analyse der XPS-Daten erwartet. Diese ergab, dass innerhalb der Rekonstruktionsstrukturen überwiegend  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen vorkommen. Demnach würde man einen Defekt je Einheitszelle erwarten. Dass die Defektdichte deutlich geringer ist, deutet darauf hin, dass mehrere  $\text{Ti}^{3+}$ -O-Leerstellen zu einem hellen Punkt innerhalb der Rekonstruktionsstrukturen beitragen.

Bei einer 4 MLE dicken  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht führt das Heizen bei 1250 K im UHV ebenfalls zum Aufreißen der Schicht. Dabei bildet der Großteil des  $\text{BaTiO}_3$  dreidimensionale Inseln. Zwischen diesen Inseln wird, wie auch zuvor bei den Submonolagenbedeckungen, eine Wiederbenetzungsschicht beobachtet. Wie die in Abb. 4.18 (c) schon gezeigten XPS-Daten erkennen lässt, liegt an der Oberfläche wieder ein Teil des Ti mit einer im Vergleich zur  $\text{BaTiO}_3$ -Volumenkonfiguration verringerten Bindungsenergie vor. Allerdings überwiegt bei der 4 MLE dicken Schicht der Anteil von  $\text{Ti}^{4+}$  am Spektrum. Dies belegt ebenfalls, dass der Großteil des Materials volumenartig in den Inseln geordnet ist.

In der Wiederbenetzungsschicht bildet sich eine Rekonstruktionsstruktur, die nicht bei den Submonolagenbedeckungen von  $\text{BaTiO}_3$  auftrat. In Abb. 4.20 sind die STM- und LEED-Daten dieser Struktur gezeigt. Das STM-Bild in Abb. 4.20 (a) lässt eine auf

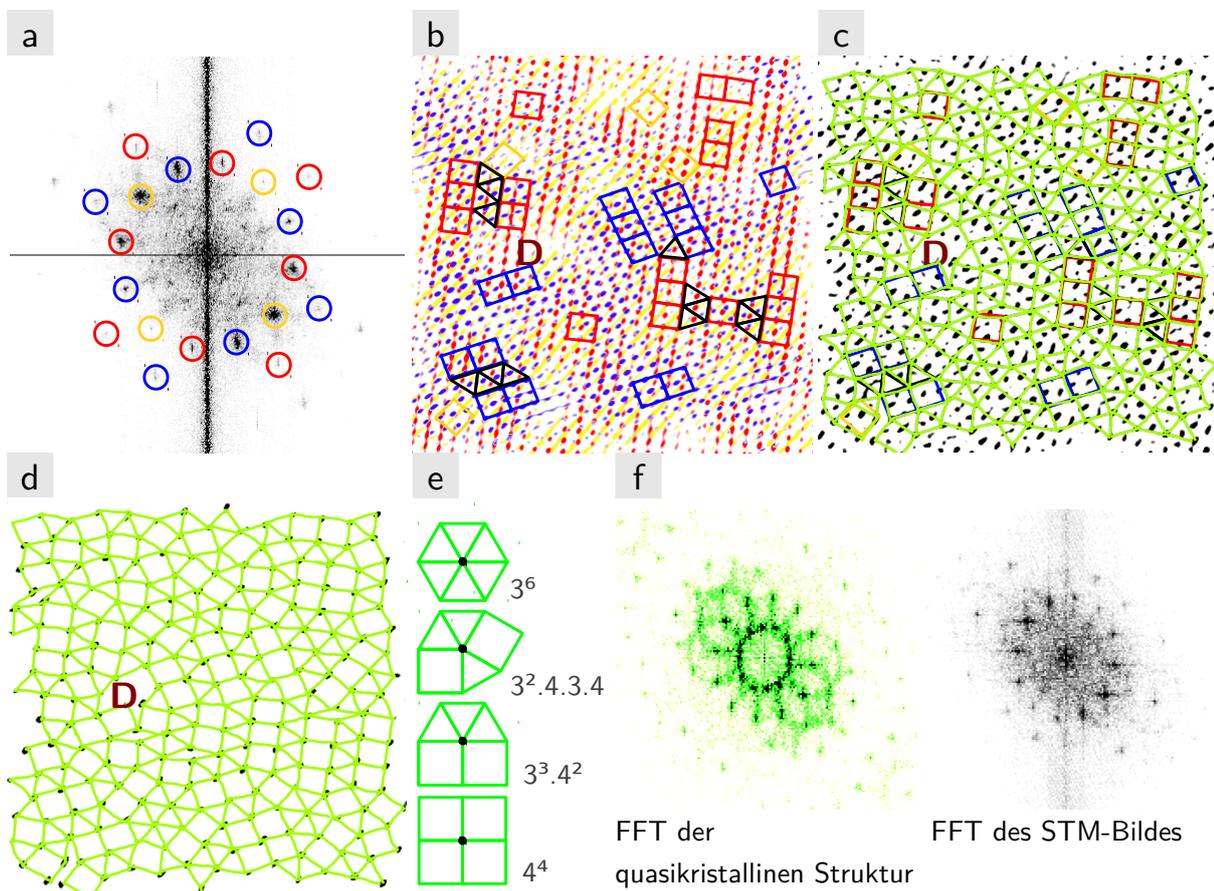


**Abb. 4.20:** STM- und LEED-Daten einer 4 MLE dicken  $\text{BaTiO}_3$ -Schicht nach Heizen bei 1250 K im UHV. (a)  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ , 1 nA, 0,5 V, (b) Fouriertransformierte des STM-Bildes aus (a), (c) 66eV.

den ersten Blick ungeordnete Anordnung von hellen Punkten erkennen. Betrachtet man das Bild etwas genauer, so lassen sich Reihen im Bild erkennen, entlang welcher die Punkte lose ausgerichtet sind. Eine dieser Reihen verläuft beispielsweise von der unteren linken Ecke des Bildes nach rechts oben. Die Helligkeit der Punkte ist im Bild verschieden, was eine leichte Modulation ihrer Höhen anzeigt. Neben den hellen Punkten erkennt man einige Defekte im Bild, der Größte von ihnen ist mit **D** markiert.

Obwohl man im STM-Bild nur schwer die Ordnung der Wiederbenetzungsschicht ausmachen kann, zeigt die Fouriertransformation des STM-Bildes in Abb. 4.20 (b) ganz deutlich, dass es periodisch wiederkehrende Strukturelemente im Bild geben muss. Die markantesten Bestandteile sind in der Fouriertransformierten (FT) rot eingekreist. Diese finden sich auch im LEED-Bild in Abb. 4.20 (c) wieder. Neben der BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1×1)-Struktur (grüne Quadrate) bestimmt das Muster aus Abb. 4.20 (b) das gesamte LEED-Bild.

Aufgrund des inneren Kreises aus 12 Reflexen liegt es nahe anzunehmen, dass ein quadratisches Gitter der Struktur zugrunde liegt. Die vier Reflexe einer quadratischen Struktur würden drei 60° zueinander gedrehte Domänen auf der hexagonalen Oberfläche bilden und damit 12 Reflexe erzeugen. In Abb. 4.21 (a) ist die FT des STM-Bildes noch einmal gezeigt. Diesmal sind die Reflexe möglicher quadratischer Domänen farblich gekennzeichnet. Für jede der Domänen wurde eine Rücktransformation in den



**Abb. 4.21:** Strukturbestimmung der Rekonstruktionsstruktur aus Abb. 4.20 aus der Rücktransformation des fouriertransformierten STM-Bildes.

Realraum durchgeführt. Die daraus erhaltenen Bilder wurden im Kontrast so überhöht und in der Farbe verändert, dass nur noch die Spitzen der jeweiligen Strukturen in der Farbe der zugehörigen Reflexe des reziproken Gitters zu erkennen sind. In Abb. 4.21 (b) ist die Überlagerung der Bilder aller drei Domänen gezeigt. Man erkennt deut-

lich die drei verschiedenen,  $60^\circ$  zueinander gedrehten quadratischen Einheitszellen<sup>3</sup>. Die Länge ihrer Gittervektoren beträgt 6 Å. Wie man sieht liegen in verschiedenen Bereichen des Bildes einzelne Domänen besser geordnet vor, als andere. Im Bild sind zusätzlich einzelne Bereiche in den Domänen durch Quadrate mit der doppelten Kantenlänge der Einheitszelle markiert. Wenn man davon ausgeht, dass sich in kleinen Bereichen der Oberfläche einzelne Domänen bevorzugt ausbilden, benötigt man eine zweite Struktureinheit, um die gegeneinander gedrehten Quadrate zu verbinden, hier das gleichseitige Dreieck. Das gleichseitige Dreieck und das Quadrat stellen sozusagen zwei verschiedene Kacheln dar, mit deren Hilfe man wie beim Verlegen eines Parkettfußbodens die Oberfläche vollständig bedecken kann. An einigen Stellen ist im Bild beispielhaft gezeigt, wie sich verschiedene Domänen bzw. versetzte Bereiche der selben Domäne durch gleichseitige Dreiecke verbinden lassen. Damit wird allerdings klar, dass die vorliegende zwölffache Symmetrie der Schicht nicht mit der in der Oberflächenphysik üblichen Beobachtung quadratischer Domänen auf einem hexagonalen Substrat erklärt werden kann.

Das Konzept des Ausfüllens der Fläche bzw. des Raumes mit verschiedenen geometrischen Elementen ist aus einem ganz anderen Kontext heraus bekannt. Damit werden die „verbotenen Symmetrien“ von Quasikristallen erklärt. Quasikristalle sind dadurch gekennzeichnet, dass sie eine quasiperiodische Ordnung ausbilden, d.h. sie besitzen keine Translationssymmetrie. Stattdessen weisen sie eine für normale Kristalle „verbotene“ 5-, 7-, 8-, 10- oder 12-zählige Rotationssymmetrie auf [97]. Solche quasikristallinen Phasen entstehen insbesondere bei schnellem Abkühlen von Legierungsschmelzen [98, 99]. Eine zwölffache Symmetrie wird bei den sogenannten dodekagonalen Quasikristallen beobachtet und lässt sich auf eine quasiperiodische Anordnung von Quadraten und gleichseitigen Dreiecken derselben Kantenlänge zurückführen [100]. Ebendiese Strukturelemente finden sich auch innerhalb der Rekonstruktionsstruktur der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht, wie Abb. 4.21 zeigt.

Um zu überprüfen, ob die gefundene Struktur tatsächlich einen quasikristallinen Charakter hat, wurde eine Rücktransformation aller in Abb. 4.20 (b) rot eingekreisten Reflexe der Fouriertransformierten durchgeführt. Das sich daraus ergebende Bild ist in Abb. 4.21 (c) gezeigt. Die Kontraste wurden so gewählt, dass die Spitzen der im rücktransformierten STM-Bild hell erscheinenden Punkte schwarz dargestellt werden. In diesem Bild lässt sich die gesamte Oberfläche mit einem unregelmäßigen Muster aus den beiden Kacheln (Dreieck und Quadrat) bedecken. Nur in der Nachbarschaft des mit **D** markierten Defekts ist das auf diese Weise entstandene Muster

<sup>3</sup>Leichte Abweichungen von einer idealen quadratischen Struktur sind auf driftbedingte Verzerrungen des STM-Bild zurückzuführen. Aus dem LEED-Bild der Oberfläche in Abb. 4.20 (c) lässt sich jedoch deutlich die quadratische Struktur erkennen.

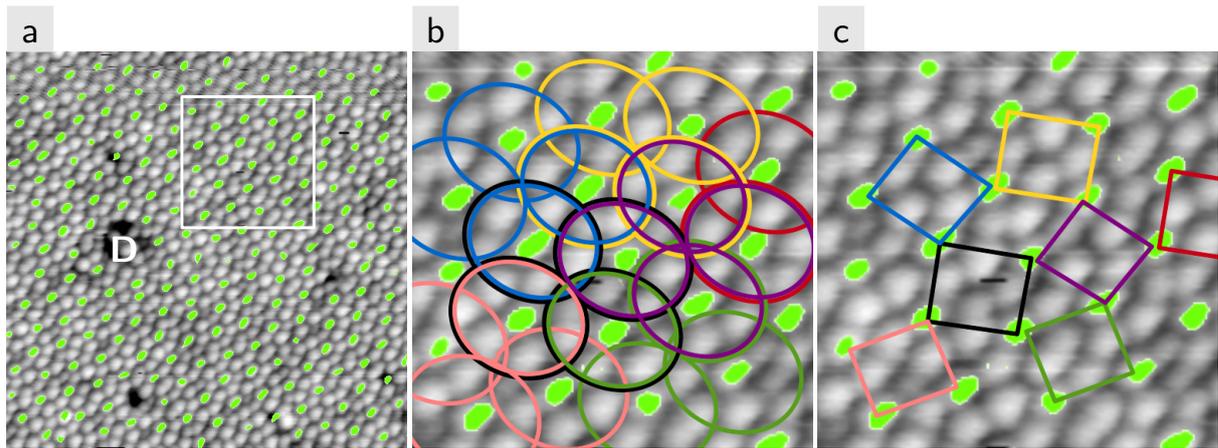
unterbrochen. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden in Abb. 4.21 (d) die Punkte der Struktur zwischen den Eckpunkten der Drei- und Vierecke entfernt. Untersucht man die auf diese Weise erhaltene Struktur etwas genauer, so stellt man fest, dass die Umgebung der Knotenpunkte der Struktur aus immer wiederkehrenden Teilmustern besteht. Es lassen sich im Wesentlichen vier Teilmuster identifizieren. Diese sind in Abb. 4.21 (e) aufgeführt. Ein solcher Knotenpunkt kann der Eckpunkt von sechs Dreiecken sein, dann wird er mit dem Vertex-Symbol<sup>4</sup>  $3^6$  bezeichnet. Er kann der Eckpunkt von drei Dreiecken und zwei Quadraten sein. Dafür gibt es zwei verschiedene Anordnungen:  $3^2.4.3.4$  und  $3^3.4^2$ . Oder aber er bildet den Eckpunkt von vier Quadraten ( $4^4$ ). Wie bereits erwähnt ist die aus diesen Teilmustern gebildete Struktur unregelmäßig, es liegt also keine Translationsinvarianz des Gitters vor.

Um sicherzustellen, dass das so entstandene Punktgitter tatsächlich die Periodizität der Oberfläche wiedergibt, muss man wiederum eine Fouriertransformation des Punktgitters aus Abb. 4.21 (d) durchführen und diese mit der FT des STM-Bildes vergleichen. Das Ergebnis ist in Abb. 4.21 (f) gezeigt. Man erkennt im grün eingefärbten Fourierbild der quasikristallinen Struktur ausnahmslos alle Reflexe des fouriertransformierten STM-Bildes. Sogar in den schwachen Reflexen der höchsten Beugungsordnungen stimmen die Bilder überein. Der zusätzlich erhaltene Ring im Inneren ist ein Resultat der Auslöschung der Zwischenpunkte der quasikristallinen Masche. Dies zeigt eindeutig, dass es sich bei der gefundenen Struktur um eine quasikristalline Ordnung der Oberfläche handelt.

Alternativ können quasikristalline Strukturen mit Hilfe des Quasielementarzellen-(QEZ)-Modells beschrieben werden. Der Grundgedanke dieses Modells ist, dass ein Basiselement existiert, welches mit den benachbarten Elementen überlappt und auf diese Weise eine perfekte quasiperiodische Ordnung erzeugt. Dieser Ansatz lässt sich auch auf die Rekonstruktionsstruktur der 4 MLE dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht übertragen. Dazu zeigt Abb. 4.22 (a) die Überlagerung des gemessenen STM-Bildes mit den Knotenpunkten der quasikristallinen Struktur aus Abb. 4.21 (grün markiert). In den meisten Fällen haben die so markierten Defekte sieben Nachbarn, die sie innerhalb einer Ellipse umgeben. Dies wird insbesondere in Abb. 4.22 (b) und (c) deutlich, welche den in (a) weiß markierten Ausschnitt vergrößert darstellen. Die (idealisierten) Ellipsen sind so angeordnet, dass sie sich mit ihren Nachbarn jeweils ein Defektpaar „teilen“. Die Ellipsen stellen demnach die Quasielementarzelle der Struktur dar. Durch das Überlappen in einem Defektpaar bilden jeweils vier Ellipsen ein quadratisches Teilmuster. Dies illustrieren die Abbildungen 4.22 (b) und (c). Während in (b) die überlappenden Ellipsen verschiedenfarbig gekennzeichnet sind, zeigt (c) ein daraus

---

<sup>4</sup>Statt dem Begriff „Vertex-Symbol“ [101] wird häufig fälschlicherweise synonymisch der Begriff „Schläfli-Symbol“ verwendet [102].



**Abb. 4.22:** Beschreibung der quasikristallinen Ordnung durch das Quasielementarzellen-Modell.

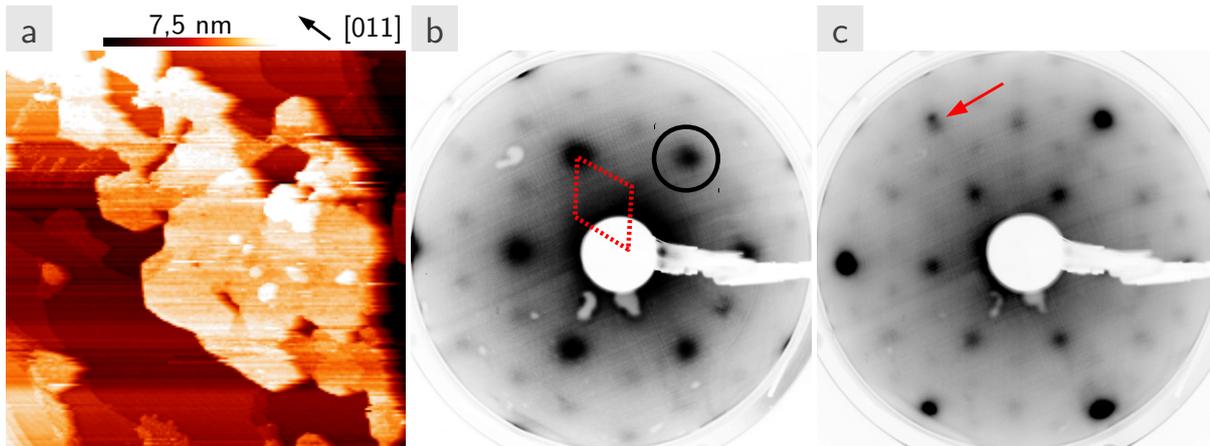
abgeleitetes auf die quadratischen Zellen reduziertes Schema der Struktur. In dem gezeigten Bildausschnitt sind alle quadratischen Zellen von  $60^\circ$  verdrehten Nachbarn oder dreieckigen Zwischenräumen umgeben. Der Grund dafür ist, dass sich in den Quasielementarzellen sieben Defekte um das Zentrum angeordnet haben. Dies erzwingt einen Versatz gleich orientierter quadratischer Teilmuster, wie man an den schwarz, gelb und rot markierten Bereichen in Abb. 4.22 (c) erkennt. Es entstehen daraus  $60^\circ$  verdrehte Kanten der quasiperiodischen Struktur, die entweder die Seitenkanten von Dreiecken oder gedrehten quadratischen Zellen sind. Die fehlende Translationssymmetrie der Struktur ist daher ebenfalls auf die Siebenzähligkeit der Quasielementarzellen zurückzuführen.

In Abb. 4.22 (b) erkennt man einige Störungen in der Schicht. In manchen Ellipsen befinden sich nur sechs Defekte oder es treten Löcher auf. Infolgedessen beobachtet man Abweichungen von der zuvor beschriebenen Struktur, wie z.B. das Auftreten gleich orientierter benachbarter Quadrate in den Teilmustern  $3^3 \cdot 4^2$  und  $4^4$ .

Bleibt abschließend die Frage zu klären, warum es zur Bildung einer quasikristallinen Ordnung in der Rekonstruktionsstruktur kommt. Typischerweise bilden sich Quasikristalle unter Extrembedingungen, wie z.B. blitzartiges Erstarren einer Legierungsschmelze [98]. Solche Extrembedingungen können bei der speziellen Präparation dieser Schicht auch vorgelegen haben. Wie bereits früher diskutiert laufen bei 1250 K im UHV zwei konkurrierende Prozesse ab. Einerseits entstehen O-Leerstellen und die reduzierte Schicht versucht sich (100)-artig zu ordnen. Andererseits wird ständig Material aus den Inseln nachgeliefert. Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Schichten befindet sich allerdings bei der 4 MLE dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht eine deutlich größere Menge von Material auf der Oberfläche. Dadurch wird das Platzangebot zur Bildung langreichweitig geordneter Strukturen erheblich reduziert, was dazu führen sollte, dass die wachsende Schicht lateral beträchtlichem Druck ausgesetzt ist.

## 4.6 Reoxidation reduzierter BaTiO<sub>3</sub>-Schichten

Heizt man eine dünne BaTiO<sub>3</sub>-Schicht, die zuvor bei 1250 K im UHV reduziert wurde, wieder in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre, so kommt es zur Reoxidation der Schicht. Als Beispiel dafür zeigt Abb. 4.23 die STM- und LEED-Daten einer 0,8 MLE dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht, die 15 min bei 1150 K in  $1 \times 10^{-4}$  mbar O<sub>2</sub> geheizt wurde.

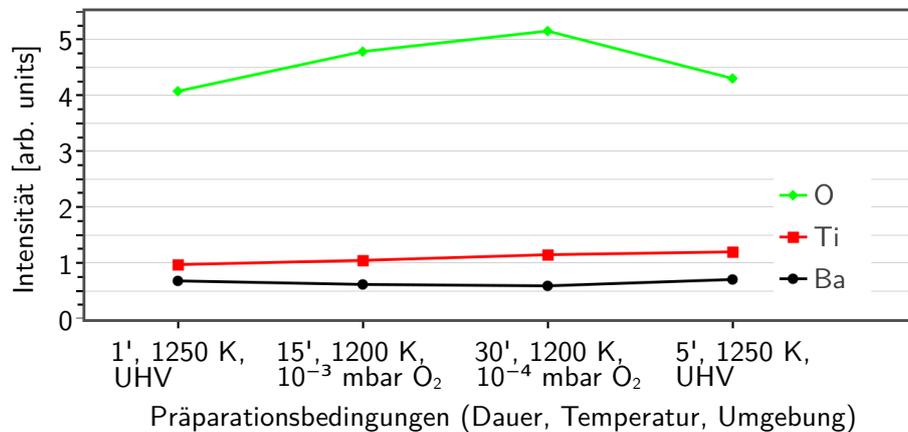


**Abb. 4.23:** STM- und LEED-Messung einer 0,8 MLE dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht nach Heizen bei 1150 K in  $1 \times 10^{-4}$  mbar O<sub>2</sub>. (a)  $500 \times 500$  nm<sup>2</sup>, 0,15 nA, 2 V, (b) 40 eV, (c) 70 eV.

Das STM-Bild in (a) zeigt eine ausgedehnte dreidimensionale BaTiO<sub>3</sub>-Insel. Die Kanten der Insel schließen bevorzugt  $120^\circ$  Winkel ein, was auf eine hexagonale Struktur innerhalb der Insel hinweist. Überraschenderweise ist die Insel von freiem Pt umgeben. Es finden sich keinerlei Hinweise auf die nach dem Heizen unter reduzierenden Bedingungen beobachtete Wiederbenetzungsschicht.

Im LEED-Bild in Abb. 4.23 (b) erscheinen mit hoher Intensität die Reflexe der bei dieser Schichtdicke unrotierten BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1×1)-Struktur (schwarzer Kreis). Daneben treten auch hier wieder die Reflexe der BaTiO<sub>3</sub>(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Struktur auf (rote Einheitszelle), die wie in Abschnitt 4.3 diskutiert, der Oberflächenrekonstruktion der volumenartig geordneten BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln zuzuordnen ist. Bei höheren Energien erkennt man im LEED-Bild in Abb. 4.23 (c) erneut einen Doppelpspot an der Position des (10)-Reflexes des Pt-Substrats (roter Pfeil). Ähnlich wie bei der in Abb. 4.4 gezeigten Probe lässt er erkennen, dass die BaTiO<sub>3</sub>(111)-Inseln eine um etwa 3 % größere Gitterkonstante haben als das Pt(111) Substrat. Sie liegen demnach wieder relaxiert auf dem Substrat auf. Das LEED-Bild lässt keinerlei Spuren von Reflexen der anfänglich vorhandenen Rekonstruktionsstruktur der reduzierten Wiederbenetzungsschicht erkennen. Damit stellt sich die Frage, was mit dem Material der Wiederbenetzungsschicht geschehen ist. Hat es die Oberfläche durch Desorption oder Diffusion ins Volumen verlassen, oder ist es in die BaTiO<sub>3</sub>-Inseln gewandert bzw. hat es sich zu dreidimensionalen BaTiO<sub>3</sub>-Inseln umstrukturiert?

Die Antwort darauf geben die XPS-Daten der Schicht. In Abb. 4.24 sind die XPS-Intensitäten der Elemente Ba, Ti und O der 0,8 MLE dicken Schicht für einen Präparationszyklus aus Reduktion im UHV, Oxidation unter verschiedenen Bedingungen und erneuter Reduktion dargestellt.



**Abb. 4.24:** Änderungen in der Zusammensetzung einer 0,8 MLE dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht während eines Reduktions-, Oxidations-, Reduktionszyklusses.

Der Graph zeigt eindeutig, dass das BaTiO<sub>3</sub> trotz intensiver Hochtemperaturbehandlung die Oberfläche nicht verlässt. Nach dem zweiten UHV-Heizen ist die Ausgangskonfiguration wieder erreicht. Außerdem erkennt man wie erwartet einen deutlichen Anstieg der O-Konzentration in der Schicht. Nach 15 min Heizen in 10<sup>-3</sup> mbar O<sub>2</sub> ist der O-Gehalt um 20 % gestiegen und nach weiteren 30 min in 10<sup>-4</sup> mbar O<sub>2</sub> um insgesamt 30 %.

Die Tatsache, dass eine Reoxidation auch in 10<sup>-4</sup> mbar O<sub>2</sub> möglich ist, erscheint auch aus praktischer Sicht interessant. Denn bei den hohen Temperaturen in 10<sup>-3</sup> mbar O<sub>2</sub>-Atmosphäre liegen Bedingungen vor, die an die Grenzen der Belastbarkeit des UHV-Equipments führen. Eines der auftretenden Probleme ist die zunehmende Oxidation des Tantal-Probenträgers, was zu einer starken Versprödung des Materials führt, so dass bei der Probenmanipulation Bruchgefahr besteht. Zudem führt die zunehmende Oxidation der Heizdrähte zum Ausfall der Probenheizung.



# 5 BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(100)

Neben dem Wachstum von BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt(111) wurden auch Untersuchungen zum Wachstum ultradünner BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt(100)-Substraten durchgeführt. Im folgenden Kapitel wird nach einer kurzen Einleitung auf die Präparation langreichweitig geordneter BaTiO<sub>3</sub>(100)-Schichten eingegangen. Besonders interessant sind dabei die Untersuchungen an einer 2,5 Doppellagen (DL) dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht, deren hervorragende strukturelle Qualität LEED-I(V)-Messungen in einem weiten Energiebereich bis 500 eV ermöglichte. Die dabei gewonnenen Messdaten werden mit einer 4,5 DL dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht verglichen, die von Shin et al. mit gepulster Laserablation (PLD<sup>1</sup>) auf einem SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(100)-Substrat präpariert wurde [103]. Im Anschluss daran wird der allmähliche Zerfall der Schichten durch Heizen bei Temperaturen ab 1050 K beschrieben. Außerdem wird gezeigt, welchen Einfluss die Gaszusammensetzung während des Sputterns auf die Abscheiderate und die Stöchiometrie der gewachsenen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten hat.

## 5.1 Einleitung

Bei Untersuchungen dünner BaTiO<sub>3</sub>-Schichten stehen die ferroelektrischen Eigenschaften im Vordergrund. Eine Fragestellung ist dabei, ab welcher Dicke eine stabile ferroelektrische Phase existiert [7, 104, 105, 106, 107]. Dies hängt von verschiedenen Faktoren ab. Die chemische Wechselwirkung mit dem Substrat [108] beeinflusst z.B. die Stabilität der ferroelektrischen Phase, aber auch Misfit induzierte Verspannungen [109] und die Defektdichte innerhalb einer BaTiO<sub>3</sub>-Schicht in Abhängigkeit der Präparationsbedingungen [107]. Mit der Natur der Oberflächen von dünnen BaTiO<sub>3</sub>(100)-Schichten beschäftigen sich dagegen nur wenige Arbeiten. In ab-initio Rechnungen mit DFT zu BaTiO<sub>3</sub>(100)-Clustern wurde beispielsweise die Stabilität der verschiedenen Oberflächenterminierung untersucht. Dabei stellt sich die TiO<sub>2</sub>-Lage als die energetisch günstigere heraus [110, 111]. Experimentelle Arbeiten finden dagegen eine BaO-Terminierung der Oberfläche der BaTiO<sub>3</sub>(100)-Schichten auf Fe(100) und SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(100) [112, 103]. Allein vor dem Hintergrund dieses scheinbaren Widerspruches erscheint die Präparation von BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt(100) sehr interessant.

---

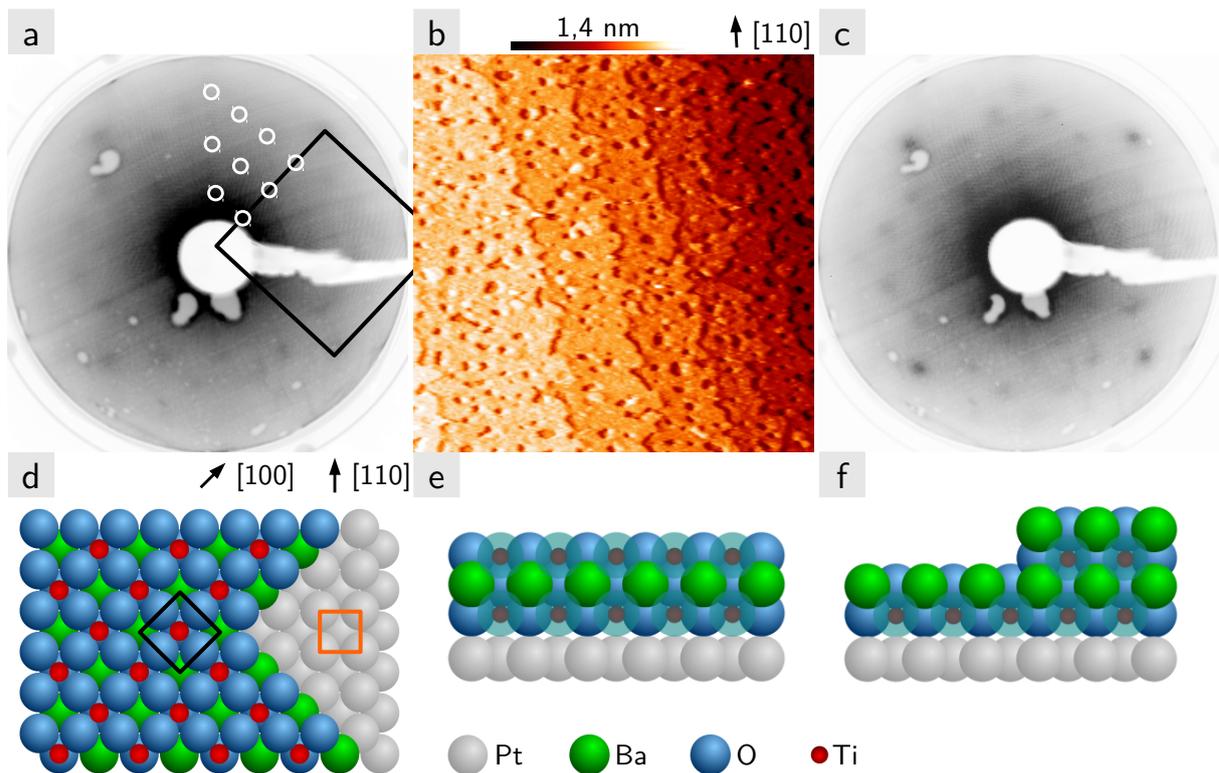
<sup>1</sup>PLD: *Pulsed Laser Deposition* (engl.)

Zur Struktur von BaTiO<sub>3</sub>(100)-Einkristallobereflächen existieren eine ganze Reihe Arbeiten. So beschreibt Hagendorf die Bildung unrekonstruierter Oberflächen durch Heizen bei 900 K in 10<sup>-6</sup> mbar O<sub>2</sub>. Diese sind glatt und haben eine einheitliche Terminierung, bei der es sich wahrscheinlich um TiO<sub>2</sub> handelt [19]. Darüber hinaus existieren, vergleichbar mit BaTiO<sub>3</sub>(111), auf BaTiO<sub>3</sub>(100) abhängig von den verwendeten Präparationsbedingungen eine Vielzahl von Oberflächenrekonstruktionen. In verschiedenen STM- und LEED-Untersuchungen wurden (1×1)-, (2×1)-, c(2×2)-, (2×2)-, ( $\sqrt{5}\times\sqrt{5}$ )R26,6°-, (3×1)-, (3×2)-, (3×6)-, (6×1)- und ( $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ )R56,3°-Strukturen identifiziert [17, 19, 20, 113]. Einige diese Strukturen werden durch geordnete Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellen an der Oberfläche erklärt [17, 19, 113]. Andere lassen sich auf die Umordnung von Ti- und O-Atomen in stabilen Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Phasen nach dem oberflächlichen Verdampfen von BaO bei hohen Temperaturen zurückführen [20]. Auch auf SrTiO<sub>3</sub>(100) existieren eine ganze Reihe von Überstrukturen. Eine Teil von ihnen entsteht durch geordnete Sr-Adatome in den 4-fach Mulden einer TiO<sub>2</sub>-terminierten Oberfläche [114]. Andere, wie z.B. die (2×1)-Rekonstruktion werden durch TiO<sub>2</sub>-Doppellagen an der Oberfläche erklärt, in der sich die Ti-Atom der letzten Lage Zickzack-artig anordnen [115]. Darüber hinaus lassen sich auch für SrTiO<sub>3</sub>(100) stabile unrekonstruierte Oberflächen präparieren. Je nach Präparationsbedingungen besitzen sie eine einheitliche TiO<sub>2</sub>- bzw. SrO-Terminierung [116].

## 5.2 Langreichweitig geordnete BaTiO<sub>3</sub>(100)-Schichten

Um das Wachstum von BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(100) mit den Ergebnissen auf Pt(111) vergleichen zu können, wurde zunächst bei den für Pt(111) verwendeten Parametern die gleiche BaTiO<sub>3</sub>-Menge auf Pt(100) abgeschieden, die auf Pt(111) einer Bedeckung von 1 MLE entspricht.

Unmittelbar nach der Deposition ist mit LEED ähnlich wie beim Pt(111)-Substrat keine langreichweitige Ordnung festzustellen. Durch Heizen bei 950 K ordnet sich diese Schicht auf Pt(100). Dabei ist es unerheblich, ob im UHV geheizt wird oder in einer O<sub>2</sub>-Atmosphäre von 1×10<sup>-4</sup> mbar. Abbildung 5.1 (a) zeigt das LEED-Bild der Schicht nach dem Heizen bei 950 K in O<sub>2</sub>. Bei der gewählten Energie erscheinen mehrere sehr schwache und breite Reflexe. Die äußeren Reflexe entsprechen einer BaTiO<sub>3</sub>(100)-(1×1)-Struktur (schwarzes Quadrat). Weiter innen erkennt man zusätzliche Reflexe, die bezogen auf das BaTiO<sub>3</sub>(100)-Gitter eine (4×4)-Überstruktur bilden (weiße Kreise). Die BaTiO<sub>3</sub>(100)-(1×1)-Struktur erscheint im LEED an den c(2×2)-Positionen des Substratgitters, d.h. 45° gegen das Pt-Gitter verdreht und um den Faktor  $\sqrt{2}$  kleiner. In dem in Abb. 5.1 (d) gezeigten Kugelmodell ist die Beziehung zwischen den Einheitszellen von BaTiO<sub>3</sub> (schwarz) und Pt(100) (orange) dargestellt.



**Abb. 5.1:** LEED- und STM-Daten einer 1,5 DL dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Pt(100) nach Heizen in O<sub>2</sub> bei 950 K (a, b) und bei 1000 K (d). (c) Kugelmodell des BaTiO<sub>3</sub>-Gitters auf Pt(100). (a) 30 eV, (b) 300×300 nm<sup>2</sup>, 0,5 nA, 1 V, (d) 30 eV.

Da Pt ein fcc-Gitter bildet, verläuft die Einheitszelle des primitiven Gitters der Pt(100)-Oberfläche entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen mit einem Gitterparameter von  $a_{Pt} / \sqrt{2}$ . Die BaTiO<sub>3</sub>-Einheitszelle ist dagegen entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen ausgerichtet und hat den Gitterabstand  $a_{Pt}$  (wenn man den Misfit von 2 % vernachlässigt). Bezogen auf das Pt-Gitter stellt die BaTiO<sub>3</sub>(100)-(1×1)-Struktur demnach eine  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur dar. In LEED-Messungen bei höheren Energien (hier nicht gezeigt) war keine zusätzliche Intensität an den Positionen der Substratreflexe zu erkennen, was darauf hinweist, dass das Pt-Substrat von einer geschlossenen BaTiO<sub>3</sub>-Schicht bedeckt ist.

Das STM-Bild in Abb. 5.1 (b) zeigt einen gestuften Bereich der Oberfläche. Das Substrat ist von der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht vollständig überzogen. Innerhalb der Schicht haben sich kleine Löcher gebildet, von denen viele Kanten entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen des Substrats aufweisen. Neben den Löchern erkennt man auch einige kleine Inseln, die im STM-Bild genauso hoch erscheinen, wie die Stufenkanten.

Mit zunehmender Temperatur während des Heizens lässt sich die Ordnung der Schicht weiter verbessern. Nach Heizen bei 1000 K in O<sub>2</sub> zeigt das LEED-Bild in Abb. 5.1 (c) wieder die Reflexe der BaTiO<sub>3</sub>(100)-(1×1)- und (4×4)-Strukturen. Die verbesserte Ordnung lässt sich aus der höheren Intensität und Schärfe der Reflexe ablesen, wobei auffällt, dass die Reflexe der (1×1)-Struktur stärker an Intensität gewonnen

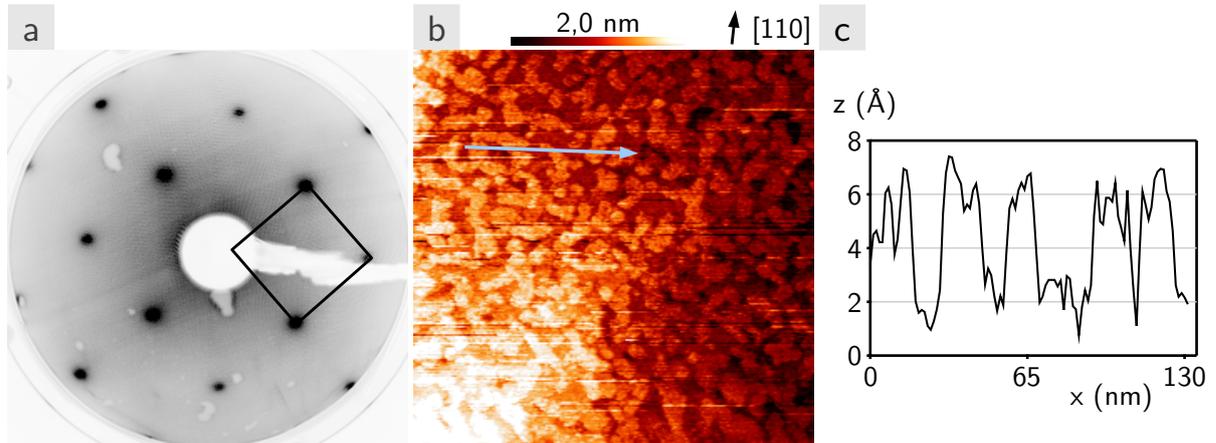
haben. STM-Messungen (hier nicht gezeigt) lassen keine auffälligen Änderungen der Schichtmorphologie erkennen.

Aus der zusätzlichen Analyse der XPS-Daten der Schicht lassen sich zwei verschiedene Modelle für das beginnende Wachstum von BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(100) entwerfen. Wenn man in Anlehnung an die STM-Messungen davon ausgeht, dass sich eine BaTiO<sub>3</sub>-Schicht homogener Dicke auf dem Pt(100) gebildet hat, kann man nach Gl. 4.1 die Dicke der Schicht ermitteln. Mit  $\Theta = 1$  erhält man eine Dicke von rund 6 Å. Das könnte bedeuten, dass eine ABA-Schichtfolge aus TiO<sub>2</sub>- und BaO-Lagen mit einer einheitlichen Terminierung der Grenzschichten zum Substrat und zum Vakuum vorliegt, wie im Kugelmodell in Abb. 5.1 (e) dargestellt. Die Frage um welche Terminierung es sich dabei handelt, kann nach einer weitergehenden Analyse der XPS-Daten beantwortet werden. Aus dem Vergleich der Flächenanteile der Elemente ergibt sich ein Ba : Ti : O-Verhältnis von 0,67 : 1,0 : 2,5. Für eine TiO<sub>2</sub>-Terminierung der ABA-Schichtfolge würde man ein Verhältnis von 0,5 : 1,0 : 2,5 erwarten und für eine BaO-Terminierung 2,0 : 1,0 : 4,0.

Die Schwächung des Pt-Signals im XPS lässt sich allerdings ebenfalls mit einer Schicht erklären, die jeweils zur Hälfte aus einer Einheitszelle, also einer BaO-TiO<sub>2</sub>-Doppellage, bzw. zwei Einheitszellen besteht, wie im Kugelmodell in Abb. 5.1 (f) gezeigt. Die daraus resultierende Schwächung stimmt sogar besser mit dem aus den Messdaten ermittelten Wert überein, auch wenn die Substratschwächung dieser Schicht nur 0,5 % größer ist, als der Wert einer geschlossen 6Å dicken Schicht. Im Falle des Einheitszellenwachstums erwartet man für eine TiO<sub>2</sub>-Terminierung der BaTiO<sub>3</sub>-Oberfläche ein Ba : Ti : O-Verhältnis von 0,7 : 1,0 : 2,3 und für die BaO-Terminierung 1,1 : 1,0 : 3,1. Vergleicht man die erwarteten Ba : Ti : O-Verhältnisse der verschiedenen Wachstumsmodi und Terminierungen mit dem experimentell bestimmten Wert so deutet alles auf eine TiO<sub>2</sub>-Terminierung der BaTiO<sub>3</sub>-Oberfläche hin. Berücksichtigt man außerdem die im STM gefundene Morphologie der Oberfläche, so scheint die vorliegende BaTiO<sub>3</sub>-Schicht lagenweise mit einer TiO<sub>2</sub>-BaO-TiO<sub>2</sub>-Stapelfolge zu wachsen. In der weiteren Diskussion der Ergebnisse zum Wachstum von BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(100) wird die Dicke der Schichten in Vielfachen einer BaO-TiO<sub>2</sub>-Doppellage mit einer Höhe von 4 Å angegeben und mit DL bezeichnet. Damit sollen Verwechslungen mit der für BaTiO<sub>3</sub>(111)-Schichten definierten MLE-Dicke vermieden werden. Die Dicke der vorliegenden Schicht beträgt demnach 1,5 DL.

Dickere BaTiO<sub>3</sub>-Schichten bilden schon durch Heizen bei 900 K in O<sub>2</sub> eine langreichweitige Ordnung aus. Als Beispiel dafür zeigt Abb. 5.2 die LEED- und STM-Daten einer 2,5 DL dicken Schicht. Diese wurde mit einem im Vergleich zu den vorher gezeigten Ergebnissen erhöhten O<sub>2</sub>-Gehalt im Sputtergas präpariert. Der

O<sub>2</sub>-Anteil betrug diesmal 65 % statt bisher nur 20 %. Auf den Einfluss des zugesetzten Sauerstoffs auf die Zusammensetzung der BaTiO<sub>3</sub>-Schichten wird in Abschnitt 5.4 (S. 93) eingegangen. Hier sei nur erwähnt, dass die XPS-Analysen der 2,5 DL dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht ein Ba : Ti : O-Verhältnis von 1,2 : 1,0 : 2,7 ergibt.



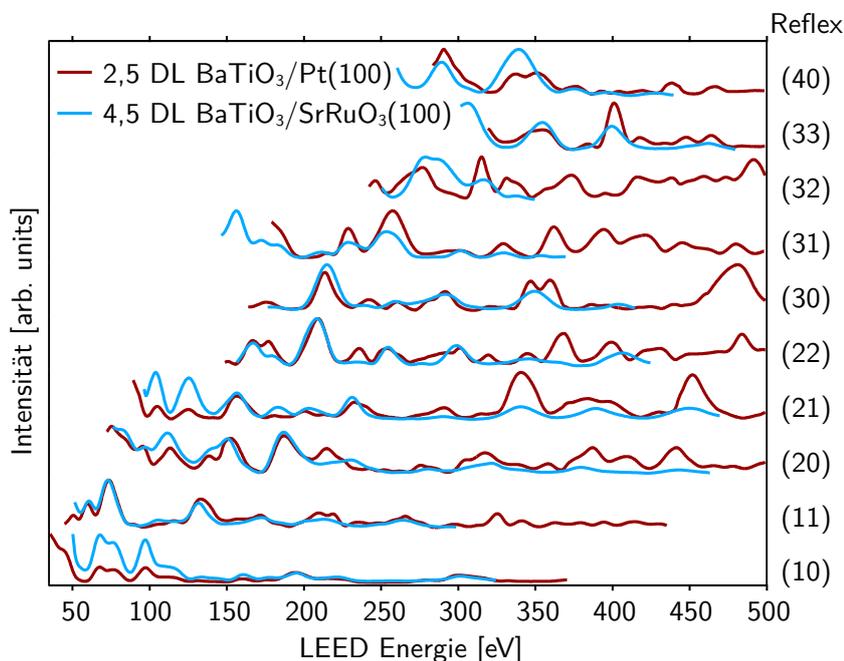
**Abb. 5.2:** LEED- und STM-Daten einer 2,5 DL dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Pt(100) nach Heizen bei 900 K in O<sub>2</sub>. (a) 80 eV, (b) 500×500 nm<sup>2</sup>, 0,25 nA, 4 V, (c) 150×150 nm<sup>2</sup>, 0,25 nA, 4 V.

Abbildung 5.2 (a) zeigt das LEED-Bild der 2,5 DL dicken Schicht. Es erscheinen ausschließlich sehr scharfe und intensitätsstarke Reflexe einer BaTiO<sub>3</sub>(100)-(1×1)-Struktur. Selbst bei LEED-Energien von 500 eV sind noch deutlich Reflexe der (1×1)-Struktur zu erkennen. Dies zeigt die hervorragende Qualität der Schichtordnung. Die Reflexe befinden sich exakt an den Pt(100)-c(2×2)-Positionen. Das bedeutet, dass die BaTiO<sub>3</sub>-Schicht aufgrund des geringen Misfits pseudomorph verspannt auf dem Substrat wächst. Diese Verspannung sollte zur Konsequenz haben, dass sich eine tetragonale Verzerrung der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht entlang der Oberflächennormalen einstellt.

Das STM-Bild in Abb. 5.2 (b) lässt erkennen, dass sich ein geschlossener BaTiO<sub>3</sub>-Film gebildet hat, der mit zweidimensionalen Inseln überzogen ist. Das Schichtwachstum erfolgt demnach Lage für Lage. Das STM-Bild wurde bei einer Tunnelspannung von 4 V gemessen, was bedeutet, dass man sich außerhalb der BaTiO<sub>3</sub>-Bandlücke befindet. Daher kann man aus den Messungen die tatsächliche Höhe der BaTiO<sub>3</sub>-Inseln bestimmen. Die Auswertung von Linienprofilen, für die Abb. 5.2 (c) ein Beispiel gibt, deutet auf eine für alle Inseln einheitlich Höhe von ca. 4 Å hin, was der Höhe der BaO-TiO<sub>2</sub>-Doppellage entspricht. In Verbindung mit der Tatsache, dass sowohl die Inseln, als auch die umgebende BaTiO<sub>3</sub>-Schicht im STM-Bild die selbe Struktur aufweisen, lässt sich daraus auf eine einheitliche Terminierung der Oberfläche schließen. Damit ist die Dickenangabe von 2,5 DL für diese Schicht so zu verstehen, dass die Schicht jeweils zur Hälfte 2 DL bzw. 3 DL dick ist. Hinweise auf die Art der Oberflächenterminierung der Schicht lassen sich aus den XPS-Daten ableiten. Wie bereits erwähnt beträgt das Ba : Ti : O-Verhältnis 1,2 : 1,0 : 2,7. Dies stimmt gut mit dem erwarteten Wert einer

BaO-Terminierung von 1,1 : 1,0 : 3,1 überein (vgl. Diskussion S. 84). Aus den STM-Messungen geht hervor, dass die Kanten der Inseln vorzugsweise entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen des Substrats verlaufen. Dies deutet darauf hin, dass die Stufenkanten selbst BaTiO<sub>3</sub>(100)-Mikrofacetten darstellen. Allerdings bleibt hier offen, welche Terminierung vorliegt. Doch scheint es naheliegend anzunehmen, dass die Terminierung der Stufenfacetten der der Schichtoberflächen entspricht.

Die hohe strukturelle Qualität der in Abb. 5.2 gezeigten Schicht motivierte eine detaillierte Analyse ihrer inneren atomaren Struktur. Hierzu wurde ein umfangreicher LEED-I(V)-Datensatz der BaTiO<sub>3</sub>(100)-(1×1) aufgenommen. Die entsprechenden Messungen wurden in unserer Arbeitsgruppe von Michael Huth durchgeführt [117]. In Abb. 5.3 sind die Ergebnisse dargestellt. Die rote Kurve stellt die auf Pt(100) gewach-



**Abb. 5.3:** Vergleich der LEED-I(V)-Kurven einer 2,5 DL dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Pt(100) (rot) und einer 4,5 DL dicken Schicht auf SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(100) (blau) [103]. Die LEED-I(V)-Kurven der 2,5 DL dicken Schicht wurden bei 77 K gemessen und die der 4,5 DL Schicht bei 300 K.

sene 2,5 DL dicke Schicht dar. Zudem werden LEED-I(V)-Messung von Shin et al. gezeigt, die eine 4,5 DL dicke BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(100) untersuchten (blaue Kurve), die mittels PLD präpariert wurde [103]. Beide Substrate sind metallisch und haben annähernd die gleiche Gitterkonstante (SrRuO<sub>3</sub>: 3,91 Å [118], Pt: 3,92 Å [119]). Im Gegensatz zu Pt hat SrRuO<sub>3</sub> jedoch ebenfalls Perowskitstruktur. Theoretische Arbeiten von Stengel et al. sagen darüber hinaus einen Unterschied in der zur Entwicklung eines stabilen ferroelektrischen Zustandes in BaTiO<sub>3</sub>-Schichten benötigten minimalen Dicke voraus [108]. Danach wird auf Pt(100) schon bei einer Schichtdicke von einer Einheitszelle ein stabiler Polarisationszustand ausgebildet, auf SrRuO<sub>3</sub>(100) sind hierzu dagegen fünf DL dicke BaTiO<sub>3</sub>-Schichten nötig. Dieser Unterschied wird

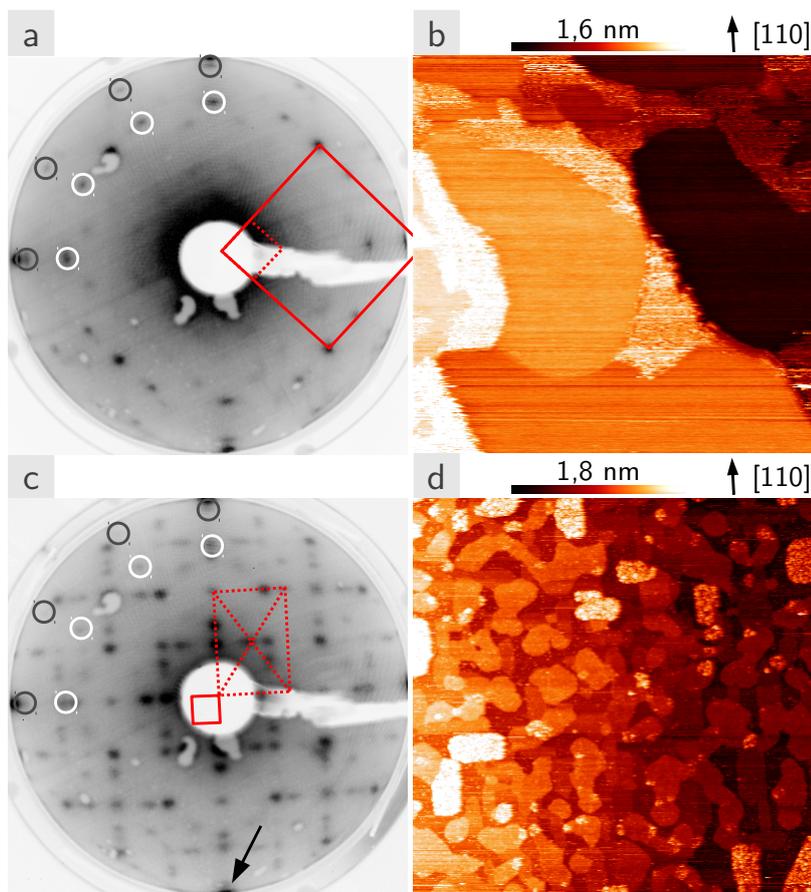
von Stengel et al. auf eine wesentlich stärkere Bindung des Pt-Gitters zum O im BaTiO<sub>3</sub> zurückgeführt [108]. Diese Vorhersage macht einen Vergleich der beiden Systeme zusätzlich interessant.

Betrachtet man nun den Verlauf der I(V)-Kurven in Abb. 5.3, so stellt man fest, dass für einige Reflexe die Messkurven der beiden Systemen bezüglich der Lage ihrer Maxima und Minima hervorragend übereinstimmen. Dies ist z.B. für die (10)-, (11)- und (21)-Reflexe der Fall. Größere Unterschiede ergeben sich lediglich bei den (32)-Reflexen. Bezüglich des Intensitätsverlaufs zeigen sich allerdings deutliche Differenzen. Generell weisen die auf Pt(100) gemessenen Kurven bei hohen Energien (300-500 eV) intensivere Beugungsintensitäten auf. Dies ist aber lediglich darauf zurückzuführen, dass die Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen vorgenommen wurden. Shin et al. nahmen ihre I(V)-Kurven bei Raumtemperatur auf, während hier die Probe auf 77 K abgekühlt wurde. Die Tieftemperaturmessung hat den Vorteil, dass die Elektronendämpfung durch thermische Schwingungen der Atome, die durch den Debye-Waller-Faktor beschrieben wird, geringer ist und so die Brillanz der Reflexe insbesondere bei hohen Energien erhöht ist. Die Ähnlichkeit der beiden Messkurvensätze zeigt zum einen, dass die unterschiedliche Dicke der Schichten in der LEED-I(V)-Messung nicht zum Tragen kommt, was wohl an der geringen Informationstiefe bei LEED liegt. Zum anderen lässt sich aus der Ähnlichkeit der Messungen schließen, dass die Struktur der beiden Schichten vergleichbar ist. Das wird noch deutlicher, wenn man den von Pendry eingeführten Vergleichswert für I-V Kurven  $R_P$  errechnet [120]. Der Faktor  $R_P$  ist insbesondere auf Änderungen der Positionen der Maxima und Minima zweier Kurven empfindlich, weniger auf die absolute Intensität der Kurven. Für die Kurven aus Abb. 5.3 beträgt  $R_{Pendry}$  0,36 [117], was bedeutet, dass keine großen Unterschiede der Atompositionen in den beiden BaTiO<sub>3</sub>-Schichten bestehen. Es lässt sich daraus sogar ableiten, dass die jeweiligen Atompositionen maximal 0,1 Å voneinander abweichen können. Daher können die von Shin et al. aus Struktursimulationen der 4,5 DL dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht gewonnenen generellen Aussagen über die Atompositionen auch auf die 2,5 DL dicke BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Pt(100) übertragen werden. Danach wachsen beide Schichten verspannt mit der Substratgitterkonstante auf und haben eine BaO-terminierte Oberfläche. Zudem fanden Shin et al. eine Verschiebung in der ersten TiO<sub>2</sub>-Lage, sowie der zweiten BaO- und TiO<sub>2</sub>-Lagen, die nahe den Volumenwerten für tetragonal verzerrtes BaTiO<sub>3</sub> sind. Damit weist die Schicht eine Polarisierung auf, die aus der Oberfläche heraus zeigt.

### 5.3 Strukturelle Veränderungen oberhalb 1050 K

An den zuvor beschriebenen wohlgeordneten BaTiO<sub>3</sub>(100)-Schichten werden beim Heizen schon bei 1050 K in O<sub>2</sub> strukturelle und morphologische Änderungen beobachtet.

Abbildung 5.4 vergleicht zwei verschiedene 1,5 DL dicke BaTiO<sub>3</sub>-Schichten. Die eine Schicht (Schicht 1, Abb. 5.4 (a, b)) wurde zunächst bei 950 K bzw. 1000 K geordnet (vgl. Abb. 5.1) und dann 20 min bei 1050 K geheizt. Schicht 2 (Abb. 5.4 (c, d)) wurde dagegen unmittelbar nach dem Sputtern auf 1050 K geheizt.



**Abb. 5.4:** LEED- und STM-Daten von 1,5 DL dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schichten nach Heizen bei 1050 K in O<sub>2</sub>. Schicht 1 (a, b) wurde zuvor bei 950 und 1000 K geordnet, Schicht 2 (c, d) wurde direkt nach der Sputterdeposition bei 1050 K geheizt. (a) 40 eV, (b) 500×500 nm<sup>2</sup>, 0,5 nA, 1 V, (c) 40 eV, (d) 500×500 nm<sup>2</sup>, 0,7 nA, -3 V.

Das LEED-Bild von Schicht 1 in Abb. 5.4 (a) zeigt die Reflexe einer BaTiO<sub>3</sub>(100)-(1×1)-Struktur (durchgezogenes Quadrat) und schwache Reflexe einer BaTiO<sub>3</sub>(100)-(4×4)-Struktur (gestricheltes Quadrat), die auch schon nach dem Heizen bei 1000 K beobachtet wurden. Zudem erscheinen im LEED-Bild 12 Reflexpaare, die kreisförmig um den (00)-Reflex angeordnet sind (weiße & schwarze Kreise). Welche Struktur diese zusätzlichen LEED-Reflexe hervorruft, ist bisher nicht geklärt. Man könnte meinen, dass es sich um verschiedene Domänen einer hexagonalen Struktur handelt. Die Re-

flexe sind jedoch nicht äquidistant auf dem Kreis verteilt, was bei einer hexagonalen Struktur der Fall wäre.

Im STM-Bild von Schicht 1 in Abb. 5.4 (b) sind zwei unterschiedliche Bereiche an der Oberfläche zu erkennen. Einerseits gibt es zweidimensionale glatte Inseln mit Durchmessern von 200 nm und mehr. Zwischen diesen Inseln erscheint die Oberfläche im STM rau. In diesen Bereichen liegt offenbar eine veränderte Oberflächenstruktur vor. Ob diese Rauigkeit im STM-Bild ihre Ursache in der Topographie der Oberfläche hat oder von elektronischen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe hervorgerufen wird, war aus den vorliegenden STM-Messungen nicht zu klären. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zwischen der im LEED-Bild beobachteten zusätzlichen Struktur und diesen rauen Bereichen zwischen den Inseln.

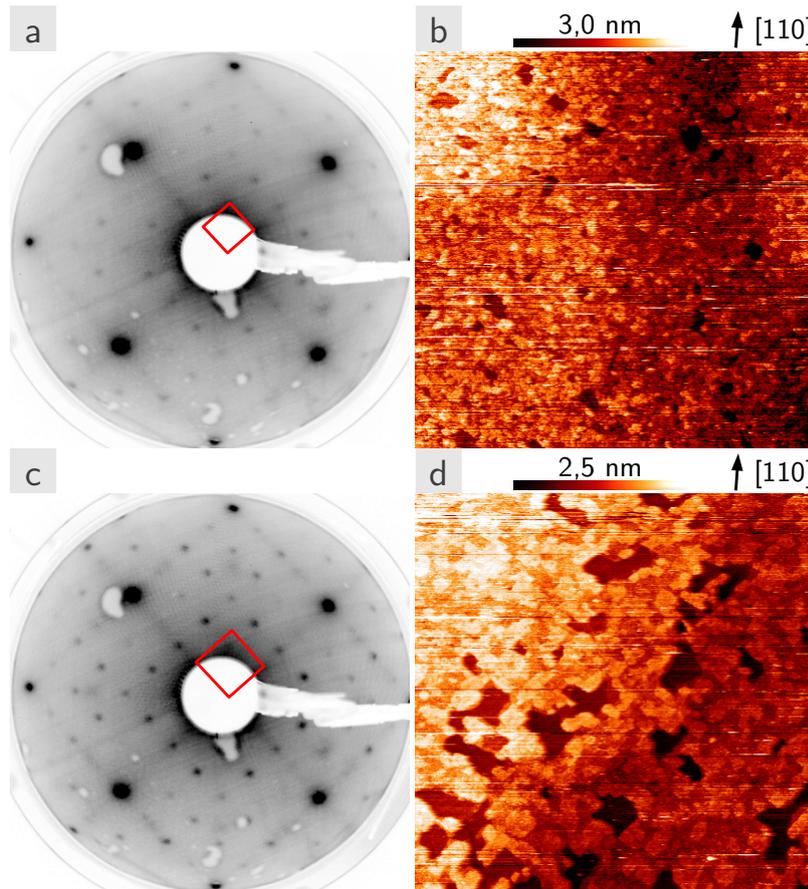
Heizt man dagegen bereits unmittelbar nach dem Sputtern bei 1050 K in O<sub>2</sub> (Schicht 2), so entwickelt sich überraschenderweise eine vollkommen andere Struktur. Im LEED-Bild in Abb. 5.4 (c) erscheint eine Vielzahl von scharfen Reflexen hoher Intensität. Die Mehrzahl dieser Reflexe ist dabei entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen des Pt-Substrats angeordnet und nicht zur  $\langle 100 \rangle$ -Ausrichtung der BaTiO<sub>3</sub>(100)-Einheitszelle. Dies legt nahe, dass die entsprechenden Strukturen sich am Pt-Gitter ausrichten und nicht direkt mit dem BaTiO<sub>3</sub>(100)-Gitter zusammenhängen. Außerdem deuten die hohen Intensitäten der Reflexe der ersten Beugungsordnung des Pt-Gitters am äußeren Bildrand (Pfeil), die geringe Intensität an der zu BaTiO<sub>3</sub>(100) gehörigen  $c(2 \times 2)$ -Position und die geringe Untergrundintensität im Bild darauf hin, dass an der Oberfläche freie Pt-Bereiche vorliegen. Die gefundenen Reflexe lassen sich im Wesentlichen verschiedenen Domänen einer Pt(100)-(8×8)-Überstruktur (durchgezogenes Quadrat in Abb. 5.4 (c)) und einer Pt(100)- $c(6 \times 4)$ -Überstruktur (gestricheltes Rechteck) zuordnen. Zusätzlich erscheinen wieder die zwei 12er Ringe (Kreise), die auch schon in Abb. 5.4 (a) gefunden wurden.

Das STM-Bild von Schicht 2 in Abb. 5.4 (d) zeigt eine von kleinen zweidimensionalen Inseln ( $\varnothing \approx 50$  nm) bestimmte Oberfläche. Offensichtlich gibt es zwei verschiedene Typen von Inseln. Am Auffälligsten sind die im Bild mit einer hellen rauen Oberfläche erscheinenden rechteckigen Inseln. Sie sind zumeist entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen des Pt-Gitters ausgerichtet. Bei der gegebenen Tunnelspannung von -3 V beträgt ihre Höhe etwa 6 Å. Die anderen Inseln erscheinen im STM-Bild glatt. Ihre Kanten verlaufen unregelmäßig geformt und sie haben eine Höhe von 4 Å.

Der Vergleich der beiden Präparationen zeigt, dass die Heizrate einen großen Einfluss auf die Strukturbildung hat. Langsames Heizen erzeugt eine stabile BaTiO<sub>3</sub>-Schichtstruktur, die einen großen lateralen Zusammenhalt aufweist, wie Schicht 1 zeigt. Bei 1050 K bricht diese Schicht langsam auf und es findet zunächst nur lokal eine Umstrukturierung statt, während die zuvor gebildeten Strukturen noch teilweise erhalten bleiben. Schnelles Heizen verhindert dagegen die Bildung einer kontinuier-

lichen Schicht und es bilden sich Inseln an der Oberfläche.

Auch bei höheren BaTiO<sub>3</sub>-Bedeckung findet durch Heizen bei 1050 K in O<sub>2</sub> eine strukturelle Veränderung statt. Für die in Abb. 5.2 gezeigte 2,5 DL dicke BaTiO<sub>3</sub>-Schicht wird neben der BaTiO<sub>3</sub>(100)-(1×1)-Struktur eine schwache (4×4)-Struktur mit LEED beobachtet (Quadrat in Abb. 5.5 (a)). Die geringe Intensität der (4×4)-Reflexe deutet darauf hin, dass es sich um eine Oberflächenrekonstruktion handelt.



**Abb. 5.5:** LEED- und STM-Daten einer 2,5 DL dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht nach Heizen bei 1050 K (a, b) bzw. 1100 K (c, d) in O<sub>2</sub>. (a) 40 eV, (b) 500×500 nm<sup>2</sup>, 0,7 nA, 3 V, (c) 40 eV, (d) 500×500 nm<sup>2</sup>, 0,3 nA, 3 V.

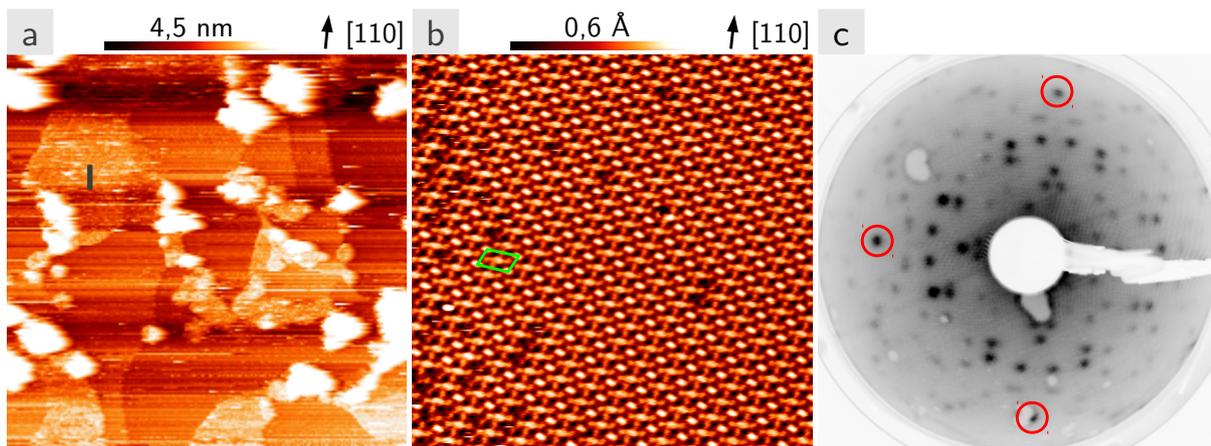
Im STM-Bild der 2,5 DL dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht in Abb. 5.5 (b) erkennt man, dass die Schicht nahezu geschlossen ist. Ihre Oberfläche ist durch eine Vielzahl zweidimensionaler Inseln geprägt. Daneben fallen einige tiefere Löcher in der Schicht auf. Die Löcher haben rechteckige Gestalt und sind entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen des Pt ausgerichtet. Bei 3 V wird eine Lochtiefe von 0,7-1,2 nm gemessen, d.h. sie reichen vermutlich bis zum Substrat.

Nach weiterem Heizen bei 1100 K in O<sub>2</sub> ist die Intensität der (4×4)-Reflexe im LEED-Bild in Abb. 5.5 (c) deutlich höher. Zusätzlich erscheinen sehr schwache und breite Reflexe einer BaTiO<sub>3</sub>(100)-(3×3)-Struktur (Quadrat).

Die Größe der im STM beobachteten Inseln hat sich nach dem Heizen bei 1100 K weiter erhöht, wie Abb. 5.5 (d) zeigt. Auch die Orientierung der Inselkanten auf der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht hat sich geändert. Diese Inseln sind nun wie die Löcher entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Richtungen des Substrats ausgerichtet. Zudem ist zu erkennen, dass die Größe der Löcher erheblich zugenommen hat. Offensichtlich setzen bei Temperaturen um 1100 K erste Entnetzungsprozesse ein. Es ist allerdings zu vermuten, dass sich am Boden der Löcher kein reines Pt befindet. Denn im LEED-Bild finden sich keine Reflexe der Pt(100)-(5×20)-Überstruktur.

Wie bereits früher diskutiert, ist das Auftreten von Oberflächenrekonstruktionen typisch für geheizte Perowskitoberflächen. Auf stöchiometrischen SrTiO<sub>3</sub>(100)-Oberflächen wurde am Ende einer Abfolge struktureller Änderungen mit zunehmender Temperatur ebenfalls eine (4×4)-Struktur gefunden [114]. Dort tritt sie nach dem Heizen bei 1450 K im UHV auf. Sie wird durch das Auftreten einzelner Sr-Atome auf einer TiO<sub>2</sub>-terminierten SrTiO<sub>3</sub>(100)-Oberfläche erklärt [114]. Auf BaTiO<sub>3</sub>(100)-Einkristalloberflächen fand Hagendorf durch UHV-Heizen bei Temperaturen zwischen 1300 and 1770 K ebenfalls eine Abfolge von Rekonstruktionen. Mit zunehmender Temperatur bildeten sich (2×2)-, (5×5)*R*26.6°- und (13×13)*R*56.8°-Strukturen. Diese Rekonstruktionskaskade führte er auf die Bildung von Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexen an der Oberfläche zurück [19, 121]. Wie bereits diskutiert treten diese Defekte offensichtlich auch an dünnen BaTiO<sub>3</sub>(111)-Schichten auf (vgl. Abschnitt 4). Diese Annahme wird insbesondere durch die Beobachtung gestützt, dass sich die Defektdichte auf der Oberfläche mit zunehmender Temperatur erhöht. Die Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexe induzieren bei der 2,5 DL dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht eine (4×4)- bzw. (3×3)-Struktur. Da die hierzu benötigte Leerstellendichte mit 6,25 bzw. 11 % relativ gering ist, könnten diese Strukturen auch als der Beginn der von Hagendorf beschriebenen Rekonstruktionskaskade angesehen werden. Allerdings können bei den BaTiO<sub>3</sub>-Schichten die von Hagendorf gefundenen Hochtemperaturrekonstruktionen nicht beobachtet werden, da die ultradünnen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt(100) schon bei 1150 K verdampfen, wie aus XPS-Messungen (hier nicht gezeigt) hervorgeht.

Wie auch schon für BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt(111) beobachtet, findet durch Heizen unter UHV-Bedingungen eine massive Schichtumlagerung statt. In Abb. 5.6 sind die STM- und LEED-Daten einer 1,5 DL dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Pt(100) gezeigt, die 30 min bei 1100 K im UHV geheizt wurde. Die anfänglich nahezu geschlossene BaTiO<sub>3</sub>-Schicht bedeckt nun nicht mehr die gesamte Oberfläche, wie aus dem STM-Übersichtsbild in Abb. 5.6 (a) hervorgeht. Analog zum Pt(111)-Substrat kommt es zur Bildung dreidimensionaler flacher Inseln (mit I markiert). Zudem erkennt man



**Abb. 5.6:** STM- und LEED-Daten einer 1,5 DL dicken BaTiO<sub>3</sub>-Schicht nach UHV-Tempnen bei 1100 K. (a) 500×500 nm<sup>2</sup>, 0,5 nA, 1,5 V, (b) 25×25 nm<sup>2</sup>, 0,5 nA, 1,5 V, (c) 25 eV.

einige verwaschen erscheinende helle Störungen im Bild. Diese resultieren vermutlich aus Wechselwirkungen der Schicht mit der STM-Spitze. Zwischen den Inseln findet man eine weitmaschige Rekonstruktionsstruktur. Diese ist in Abb. 5.6 (b) im Detail aufgelöst. Aus der Auswertung des STM-Bildes ergibt sich für die Struktur eine schiefwinklige Einheitszelle (grünes Parallelogramm), deren Gittervektoren 11,2 bzw. 19,5 Å lang sind und einen Winkel von 70° einschließen. Vermutlich handelt es sich bei dieser Struktur wiederum um langreichweitig geordnete Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexe. Allerdings geben XPS-Messungen keinen zusätzlichen Hinweis auf eine merkliche Reduktion der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht.

Im LEED-Bild der Probe in Abb. 5.6 (c) erscheinen aufgrund der dreidimensionalen Inselbildung wieder die Reflexe des Pt-Substrats (rote Kreise). An den c(2×2)-Positionen des Substrats sind keine Reflexe mehr zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass das Material in den BaTiO<sub>3</sub>-Inseln nicht mehr volumenartig geordnet ist (vgl. Abb. 5.1). Daneben fällt eine Vielzahl von Reflexen ins Auge, die höchstwahrscheinlich verschiedenen Domänen der Rekonstruktionsstruktur zuzuordnen sind. Eine exakte Aufklärung dieser Struktur ist allerdings bislang nicht gelungen.

## 5.4 Der Einfluss der Gaszusammensetzung im Sputterprozess

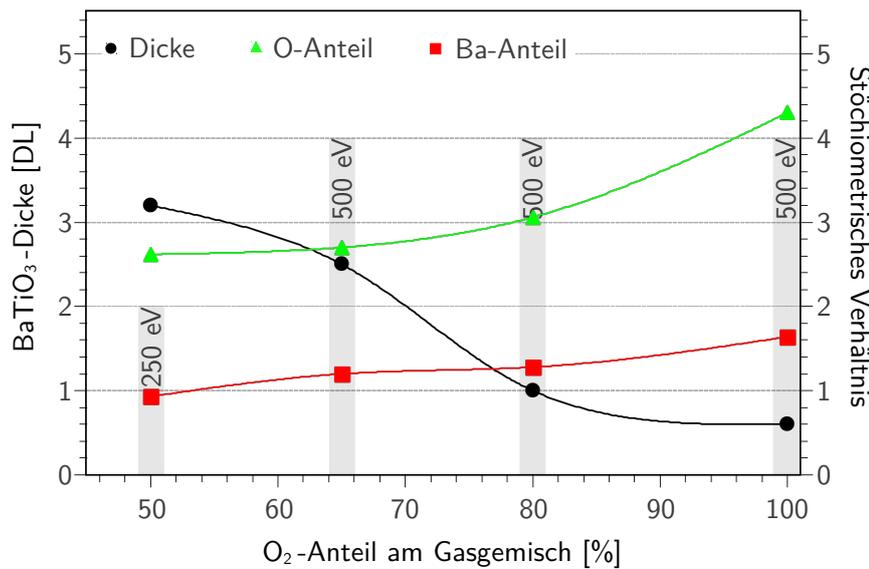
Während der Präparation der BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt(100) stellte sich heraus, dass die Zusammensetzung des Ar/O<sub>2</sub>-Gasgemisches während des Sputterns erheblichen Einfluss auf die abgeschiedene Schicht hat. Zur systematische Untersuchung wurden für verschiedene O<sub>2</sub>-Partialdrücke während des Sputterns BaTiO<sub>3</sub>-Schichten präpariert. Die übrigen Prozessparameter wurden dabei konstant gehalten: die Sputterdauer betrug 20 min, die Magnetronleistung 60 W und der Gesamtdruck des Ar/O<sub>2</sub>-Gasgemisches  $2,8 \times 10^{-3}$  mbar. Alle Schichten wurden nach der Präparation bei 900 K in O<sub>2</sub> geheizt. LEED-Messungen zeigen für alle Schichten eine BaTiO<sub>3</sub>(100)-(1×1)-Struktur, die sich aber für die verschiedenen Präparationen hinsichtlich ihrer Ordnung unterscheidet. Die Energie, bei der die (1×1)-Struktur gerade noch beobachtet werden kann, wird dabei als Indikator für die strukturelle Qualität der Schicht herangezogen. Je höher der Ordnungsgrad der Schicht ist, desto höher sollte der entsprechende Energiewert ausfallen, gleichbedeutend mit der Tatsache, dass höhere Beugungsordnungen der Struktur sichtbar werden. XPS-Analysen der Schichten ergeben deutliche Änderungen der chemischen Zusammensetzung sowie der abgeschiedenen BaTiO<sub>3</sub>-Menge. Unter Annahme eines zweidimensionalen Schichtwachstums erfolgt die Abschätzung der Dicke der BaTiO<sub>3</sub>-Schichten in Vielfachen  $n$  von BaO-TiO<sub>2</sub>-Doppellagen  $d_{DL}$  (4 Å) aus der Schwächung des Pt-Signals  $I_{Pt}$  nach

$$I_{Pt} = I_0 \cdot e^{\left(-\frac{n \cdot d_{DL}}{\lambda}\right)}, \quad (5.1)$$

mit der Intensität des reinen Substrats  $I_0$  und der mittleren freien Weglänge der Elektronen bis zum inelastischen Verlust  $\lambda$  (21 Å [90]).

In Abb. 5.7 sind für unterschiedliche O<sub>2</sub>-Gehalte des Sputtergases die Dicken der BaTiO<sub>3</sub>-Schichten, ihre chemische Zusammensetzung und die maximale LEED-Energie zur Beobachtung der BaTiO<sub>3</sub>(100)-(1×1)-Struktur aufgetragen. Zwei gegenläufige Verhalten lassen sich mit zunehmendem O<sub>2</sub>-Anteil beobachten. Einerseits verringert sich die Dicke der abgeschiedenen BaTiO<sub>3</sub>-Schichten (für 100 % O<sub>2</sub> ist sie um Faktor fünf kleiner als bei 50 % O<sub>2</sub>). Andererseits steigen mit zunehmendem O<sub>2</sub>-Gehalt die Volumenanteile von Ba und O innerhalb der BaTiO<sub>3</sub>-Schichten und die Schichten lassen sich besser ordnen. Selbst für eine nicht mehr geschlossene Schicht, die bei 100 % O<sub>2</sub> im Sputtergas präpariert wurde, ließen sich die c(2×2)-Reflexe der BaTiO<sub>3</sub>-Schicht auf dem Pt-Substrat noch bei 500 eV im LEED erkennen.

Die Abnahmen der BaTiO<sub>3</sub>-Schichtdicke lässt sich mit dem zunehmenden Austausch der schweren Ar<sup>+</sup>-Ionen durch wesentlich leichtere O<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen bei steigendem O<sub>2</sub>-Anteil im Sputtergas erklären. Da die Ionisationsrate beim Sputtern konstant bleibt,



**Abb. 5.7:** Veränderung der Abscheiderate und Schichtzusammensetzung mit zunehmendem O<sub>2</sub>-Gehalt des Sputtergases. Das Ba : Ti : O-Verhältnis wurde auf Ti = 1 normiert. Zusätzlich ist in den Balken die maximale LEED-Energie angegeben, bei der sich die BaTiO<sub>3</sub>(100)-(1×1)-Struktur noch beobachten lässt.

was sich aus der konstanten Eigenspannung während aller Präparationen ableiten lässt, ist das Sputtern des BaTiO<sub>3</sub>-Targets durch die niedrigere Masse der Sputterteilchen weniger effizient. Die Zahl der am Target abgetragenen Teilchen ist demnach geringer und damit auch die Menge des in gleicher Zeit auf die Probe treffenden Materials.

Die nach den LEED-Untersuchungen schlechtere Schichtordnung der mit 50 % O<sub>2</sub> präparierten BaTiO<sub>3</sub>-Schicht könnte mit der Schichtdicke im Zusammenhang stehen. Eventuell wächst die BaTiO<sub>3</sub>-Schicht oberhalb einer Dicke von 3 DL weniger zweidimensional, wie es auch schon für BaTiO<sub>3</sub>(111)-Schichten oberhalb einer Dicke von 2 MLE beobachtet wurde (vgl. S. 50).

Aus den in Abb. 5.7 gezeigten Ergebnissen lässt sich ableiten, dass die Verwendung eines O<sub>2</sub>-Gehaltes von 65 % als optimal zur Präparation dünner BaTiO<sub>3</sub>(100)-Schichten auf Pt(100) angesehen werden kann. Unter diesen Bedingungen wird eine hohe Schichtdicke bei gleichzeitig optimaler Schichtqualität erreicht. Zudem ist das stöchiometrische Verhältnis der Metalle im BaTiO<sub>3</sub> in guter Übereinstimmung mit dem Volumenwert. Der im Vergleich zum BaTiO<sub>3</sub>-Volumen geringere Sauerstoffanteil fällt weniger ins Gewicht, da sich dieser, wie weitere Experimente zeigten, durch Heizen in einer erhöhten O<sub>2</sub>-Atmosphäre von  $1 \times 10^{-3}$  mbar bei 1050 K um 20 % steigern lässt. Auf diese Weise erreicht man für die 2,5 DL dicke BaTiO<sub>3</sub>-Schicht ein Ba : Ti : O-Verhältnis von 1,2 : 1 : 3,2 während für einen BaTiO<sub>3</sub>(100)-Einkristall ein Verhältnis von 1,0 : 1 : 3,2 gemessen wurde.

## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe des Magnetronsputterns ultradünne, epitaktische BaTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Pt(111)- und Pt(100)-Substraten abgeschieden. Zur Charakterisierung des Wachstums und der Struktur der Schichten wurden STM-, LEED- und XPS-Messungen durchgeführt. Beim Magnetronsputtern erfolgt die Schichtbildung durch die Deposition geringer Mengen Bariumtitanats bei Raumtemperatur, die durch nachträgliches Heizen geordnet werden. Durch eine geschickte Wahl der experimentellen Parameter gelingt es im Sputterprozess das Verhältnis aus Deposition und Materialabtrag durch die vom BaTiO<sub>3</sub>-Target abgesputterten hochenergetischen Teilchen an der Oberfläche so einzustellen, dass eine Wachstumsrate von nur 0,2 MLE/min erreicht wird.

Das anfängliche Wachstum von BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111) lässt sich als nahezu lagenweise beschreiben. Im Submonolagenbereich bildet BaTiO<sub>3</sub> eine ca. 7 Å dicke mehrlagige Schicht, die als MLE bezeichnet wird. Durch das Heizen im Vakuum bei 1050 K entwickelt sich in dieser mehrlagigen Schicht eine 10 % gegenüber dem Volumenwert komprimierte und 30° gegen das Substrat verdrehte BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1×1)-Struktur, die für Bedeckungen unterhalb 1 MLE typisch ist. Eine 2 MLE dicke Schicht bildet nach dem Heizen dagegen eine relaxierte unrotierte BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1×1)-Struktur aus, deren Gitterkonstante 2,5 % größer ist als der Volumenwert. Ab einer Dicke von 4 MLE wächst BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(111) zunehmend dreidimensional. Auch hier wird die Bildung einer BaTiO<sub>3</sub>(111)-(1×1)-Struktur beobachtet, allerdings diesmal auf die 2 % kleinere Gitterkonstante des Pt(111)-Gitters komprimiert. Für dickere Schichten wird zudem beobachtet, dass neben dieser Struktur auch wieder relaxierte BaTiO<sub>3</sub>(111)-Bereiche existieren, die in einer breiten Winkelverteilung um 30° herum verdreht aufwachsen. Offenbar gibt es auf der Pt(111)-Oberfläche die grenzflächengesteuerte Tendenz zur Schichtrotation. Heizt man die BaTiO<sub>3</sub>(111)-Schichten bei etwa 50 K über ihrer Ordnungstemperatur, so kommt es zum Entnetzen der BaTiO<sub>3</sub>-Schichten und man beobachtet die Bildung dreidimensionaler Inseln. Dabei wird unter anderem eine (100)-Ausrichtung der Schichten auf dem Pt(111)-Substrat gefunden. Unter stark reduzierenden Bedingungen (Heizen auf 1250 K im UHV) bildet sich neben den dreidimensionalen Inseln eine Wiederbenetzungsschicht auf zuvor freien Pt(111)-Bereichen, in der eine Vielzahl von Rekonstruktionsstrukturen existiert. Diese resultieren aus der langreichweitigen Ordnung von Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexen an der

Oberfläche einer wiederum (100)-artigen BaTiO<sub>3</sub>-Schicht. Sogar eine quasikristalline dodekagonale Phase wurde für BaTiO<sub>3</sub>-Schichtdicken oberhalb 4 MLE in der Wiederbenetzungsschicht beobachtet. Die Wiederbenetzungsschicht bildet sich zurück, wenn durch Heizen unter hohen O<sub>2</sub>-Partialdrücken das BaTiO<sub>3</sub> reoxidiert wird. Auf der Pt(111)-Oberfläche ist BaTiO<sub>3</sub> in einem großen Temperaturbereich stabil. Auch nach dem Heizen bei 1450 K wird noch kein signifikanter Materialverlust beobachtet.

Auf Pt(100) bilden sich schon bei 900 K langreichweitig geordnete BaTiO<sub>3</sub>-Schichten. Ab einer Dicke von 1,5 DL zeigt LEED eine BaTiO<sub>3</sub>(100)-(1×1)-Struktur an der Oberfläche. Die Reflexe dieser Struktur liegen exakt an den c(2×2)-Positionen des Substrats, was ein pseudomorphes Wachstum auf Pt(100) erkennen lässt. Abhängig von der Wahl des O<sub>2</sub>-Partialdruckes während der Sputterdeposition werden unterschiedliche Wachstumsarten und Terminierungen der BaTiO<sub>3</sub>(100)-Schichten beobachtet. Eine 1,5 DL dicke Schicht, die mit 20 % O<sub>2</sub> präpariert wurde, zeigt ein lagenweises Wachstum mit einer TiO<sub>2</sub>-BaO-TiO<sub>2</sub>-Schichtfolge. Eine 2,5 DL dicke Schicht, die mit 65 % O<sub>2</sub> präpariert wurde, weist dagegen ein Einheitszellenwachstum mit einer BaO-Terminierung der Oberfläche auf. Der Grund dafür ist die Deposition unterschiedlicher Metallkonzentration während des Magnetronspüterns. Daraus resultieren unterschiedliche Voraussetzungen für die Schichtbildung während des Heizens. Die 2,5 DL dicke Schicht besitzt eine außerordentlich hohe strukturelle Qualität. So konnte ein umfangreicher LEED-I(V)-Datensatz der (1×1)-Struktur bis zu einer Energie von 500 eV bei einer 2,5 DL dicken Schicht aufgenommen werden. Aus dem Vergleich dieser Daten mit den Ergebnissen von Shin et al. an 4,5 DL BaTiO<sub>3</sub> auf SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>(100) [103] lässt sich ableiten, dass die 2,5 DL dicke Schicht eine Polarisierung aufweist, die aus der Oberfläche heraus zeigt. Heizt man die BaTiO<sub>3</sub>(100)-Schichten bei leicht erhöhten Temperaturen, so bilden sich (4×4)- bzw. (3×3)-Oberflächenrekonstruktionen aus. Diese lassen sich wahrscheinlich ebenfalls auf die Bildung von Ti<sup>3+</sup>-O-Leerstellenkomplexen zurückführen. Bei Temperaturen von 1100 K kommt es, übereinstimmend mit den Ergebnissen auf Pt(111), zur Entnetzung der BaTiO<sub>3</sub>-Schichten und der Bildung von Inseln. Ab 1150 K desorbiert schließlich das BaTiO<sub>3</sub> von der Pt(100)-Oberfläche.

Aus den vorliegenden Untersuchungen geht hervor, dass sich besonders Pt(100) hervorragend als Substrat zum Wachstum epitaktischer BaTiO<sub>3</sub>-Schichten mit hoher struktureller Qualität eignet. Dies eröffnet die Möglichkeit zu einer ganzen Reihe weiterführender Experimente im Zusammenhang mit der Zielsetzung des Sonderforschungsbereiches 762, insbesondere Untersuchungen zur ferroelektrischen Domänenstruktur dünner BaTiO<sub>3</sub>-Schichten.

# Literatur

- [1] C. DAVISSON und L. H. GERMER: *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*, Phys. Rev., 30(6):705–, 1927. 9
- [2] I. LANGMUIR: *Oberflächenchemie. Nobelvortrag*, Angewandte Chemie, 46(46):719–733, 1933. 9
- [3] *The Nobel Prize in Chemistry 2007*, [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2007/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/), 2007. 9
- [4] S. THIEL, G. HAMMERL, A. SCHMEHL, C. W. SCHNEIDER, und J. MANNHART: *Tunable Quasi-Two-Dimensional Electron Gases in Oxide Heterostructures*, Science, 313(5795):1942–1945, 2006. 10
- [5] M. SALLUZZO, J. C. CEZAR, N. B. BROOKES, V. BISOGNI, G. M. DE LUCA, C. RICHTER, S. THIEL, J. MANNHART, M. HUIJBEN, A. BRINKMAN, G. RIJNDERS, und G. GHIRINGHELLI: *Orbital Reconstruction and the Two-Dimensional Electron Gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Interface*, Phys. Rev. Lett., 102(16):166804–, 2009. 10
- [6] C. CEN, S. THIEL, J. MANNHART, und J. LEVY: *Oxide Nanoelectronics on Demand*, Science, 323(5917):1026–1030, 2009. 10
- [7] C. H. AHN, K. M. RABE, und J. M. TRISCONI: *Ferroelectricity at the nanoscale: Local polarization in oxide thin films and heterostructures*, Science, 303(5657):488–491, 2004. 10, 81
- [8] N. A. SPALDIN und M. FIEBIG: *The renaissance of magnetoelectric multiferroics*, Science, 309(5733):391–392, 2005. 10
- [9] R. RAMESH und N. A. SPALDIN: *Multiferroics: progress and prospects in thin films*, Nature Materials, 6(1):21–29, 2007. 10
- [10] *SFB 762 Funktionalität Oxidischer Grenzflächen - Einrichtungsantrag 2008-2011*, <http://www.physik.uni-halle.de/sfb762/dokumente/>. 10
- [11] H. D. MEGAW: *Crystal Structure Of Barium Titanate*, Nature, 155(3938):484–485, 1945. 10

- [12] B. WUL: *Barium Titanate - A New Ferro-Electric*, *Nature*, 157(3998):808–808, 1946. 10
- [13] S. ROBERTS: *Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate*, *Phys. Rev.*, 71(12):890–895, 1947. 10
- [14] K.-H. HELLWEGE und A. M. HELLWEGE (Herausgeber): *Landolt-Börnstein III/16*, Springer-Verlag, Berlin, 1981. 10
- [15] E. Y. TSYMBAL und H. KOHLSTEDT: *Applied physics - Tunneling across a ferroelectric*, *Science*, 313(5784):181–183, 2006. 10
- [16] C. HAGENDORF, K. M. SCHINDLER, T. DOEGE, und H. NEDDERMEYER: *A scanning tunneling microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and low-energy electron diffraction investigation of the BaTiO<sub>3</sub>(111) surface*, *Surface Science*, 436(1-3):121–130, 1999. 10, 42, 51, 61, 67
- [17] T. SHIMIZU, H. BANDO, Y. AIURA, Y. HARUYAMA, K. OKA, und Y. NISHIHARA: *Scanning-Tunneling-Microscopy And Spectroscopy Observation Of Reduced BaTiO<sub>3</sub>(100) Surface*, *Japanese Journal Of Applied Physics Part 2-Letters*, 34(10A):L1305–L1308, 1995. 11, 67, 82
- [18] C. HAGENDORF, K. M. SCHINDLER, T. DOEGE, und H. NEDDERMEYER: *An STM, XPS and LEED investigation of the BaTiO<sub>3</sub>(111) surface*, *Surface Science*, 402(1-3):581–585, 1998. 11, 42, 51
- [19] C. HAGENDORF: *Oberflächenphysikalische Untersuchungen an BaTiO<sub>3</sub>*, Dissertation, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, 2000. 11, 33, 34, 47, 51, 61, 82, 91
- [20] A. M. KOLPAK, D. LI, R. SHAO, A. M. RAPPE, und D. A. BONNE: *Evolution of the structure and thermodynamic stability of the BaTiO<sub>3</sub>(001) surface*, *Physical Review Letters*, 101(3):036102, 2008. 11, 82
- [21] D. E. KOTECKI, J. D. BANIECKI, H. SHEN, R. B. LAIBOWITZ, K. L. SAENGER, J. J. LIAN, T. M. SHAW, S. D. ATHAVALE, C. CABRAL, P. R. DUNCOMBE, M. GUTSCHE, G. KUNKEL, Y. J. PARK, Y. Y. WANG, und R. WISE: *(Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> dielectrics for future stacked-capacitor DRAM*, *IBM Journal of Research and Development*, 43(3):367–382, 1999. 11
- [22] J. SON, J. CAGNON, und S. STEMMER: *Strain relaxation in epitaxial Pt films on (001) SrTiO<sub>3</sub>*, *Journal of Applied Physics*, 106(4):043525, 2009. 11

- [23] Y. YANO, K. IJIMA, Y. DAITOH, T. TERASHIMA, Y. BANDO, Y. WATANABE, H. KASATANI, und H. TERAUCHI: *Epitaxial-Growth And Dielectric-Properties Of BaTiO<sub>3</sub> Films On Pt Electrodes By Reactive Evaporation*, Journal Of Applied Physics, 76(12):7833–7838, 1994. 11
- [24] A. ASTHAGIRI, C. NIEDERBERGER, A. J. FRANCIS, L. M. PORTER, P. A. SALVADOR, und D. S. SHOLL: *Thin Pt films on the polar SrTiO<sub>3</sub>(111) surface: an experimental and theoretical study*, Surface Science, 537(1-3):134–152, 2003. 11
- [25] S. SCHMIDT, D. O. KLENOV, S. P. KEANE, J. W. LU, T. E. MATES, und S. STEMMER: *Atomic structure of (111) SrTiO<sub>3</sub>/Pt interfaces*, Applied Physics Letters, 88(13):131914, 2006. 11
- [26] A. J. FRANCIS und P. A. SALVADOR: *Crystal orientation and surface morphology of face-centered-cubic metal thin films deposited upon single-crystal ceramic substrates using pulsed laser deposition*, Journal Of Materials Research, 22(1):89–102, 2007. 11
- [27] P. D. DAVIDSEE und L. I. MAISSEL: *Dielectric Thin Films Through Rf Sputtering*, Journal Of Applied Physics, 37(2):574–&, 1966. 11
- [28] K. ABE: *Epitaxial growth of (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> thin films and their ferroelectric properties*, Journal Of The Ceramic Society Of Japan, 109(4):S58–S64, 2001. 11
- [29] Y. DREZNER, M. NITZANI, und S. BERGER: *Piezoelectric ultrathin BaTiO<sub>3</sub> films*, Applied Physics Letters, 86(4):042906, 2005. 11
- [30] E. A. WOOD: *Vocabulary of Surface Crystallography*, Journal of Applied Physics, 35(4):1306–&, 1964. 13
- [31] R. L. PARK und H. H. MADDEN: *Annealing Changes On (100) Surface of Palladium and Their Effect On Co Adsorption*, Surface Science, 11(2):188–&, 1968. 14
- [32] L. MERZ und K. H. ERNST: *Unification of the matrix notation in molecular surface science*, Surface Science, 604(11-12):1049–1054, 2010. 14
- [33] E. FUCHS und W. LIESK: *Elektronenmikroskopische Beobachtung von Domänenkonfigurationen und von Umpolarisationsvorgängen in dünnen BaTiO<sub>3</sub>-Einkristallen*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 25(8):845 – 848, 1964. 15
- [34] W. J. MERZ: *The Electric and Optical Behavior of BaTiO<sub>3</sub> Single-domain Crystals*, Physical Review, 76(8):1221–1225, 1949. 16

- [35] O. E. FESENKO und V. S. POPOV: *Phase T,E-Diagram of Barium-titanate*, *Ferroelectrics*, 37(1-4):729–731, 1981. [16](#)
- [36] R. KHENATA, M. SAHNOUN, H. BALTACHE, M. RERAT, A. H. RASHEK, N. ILLES, und B. BOUHAFS: *First-principle calculations of structural, electronic and optical properties of BaTiO<sub>3</sub> and BaZrO<sub>3</sub> under hydrostatic pressure*, *Solid State Communications*, 136(2):120–125, 2005. [16](#), [17](#)
- [37] J. PADILLA und D. VANDERBILT: *Ab initio study of BaTiO<sub>3</sub> surfaces*, *Physical Review B*, 56(3):1625–1631, 1997. [17](#), [18](#)
- [38] S. PISKUNOV, E. A. KOTOMIN, E. HEIFETS, J. MAIER, R. I. EGLITIS, und G. BORSTEL: *Hybrid DFT calculations of the atomic and electronic structure for ABO(3) perovskite (001) surfaces*, *Surface Science*, 575(1-2):75–88, 2005. [17](#), [18](#)
- [39] S. H. WEMPLE: *Polarization Fluctuations and Optical-absorption Edge In BaTiO<sub>3</sub>*, *Physical Review B*, 2(7):2679–&, 1970. [17](#)
- [40] D. BÄUERLE, W. BRAUN, V. SAILE, G. SPRÜSSEL, und E. E. KOCH: *Vacuum Ultraviolet Reflectivity and Band-structure of SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>*, *Zeitschrift Für Physik B-condensed Matter*, 29(3):179–184, 1978. [17](#)
- [41] C. B. CARTER und M. G. NORTON: *Ceramic Materials*, Springer Science + Business Media, LLC, 2007. [17](#)
- [42] C. NOGUERA: *Physics and chemistry at oxide surfaces*, Cambridge University Press, 1996. [19](#)
- [43] V. E. HENRICH, G. DRESELHAUS, und H. J. ZEIGER: *Surface Defects and Electronic-structure of SrTiO<sub>3</sub> Surfaces*, *Physical Review B*, 17(12):4908–4921, 1978. [19](#), [67](#)
- [44] C. NOGUERA: *Polar oxide surfaces*, *Journal of Physics-condensed Matter*, 12(31):R367–R410, 2000. [19](#), [42](#)
- [45] G. KIENEL und H. ÖCHSNER: *Vakuumbeschichtung 2, Verfahren und Anlagen*, VDI-Verlag, 1995. [19](#)
- [46] H. GREINACHER: *Verhandlungen der deutschen Physikalischen Gesellschaft*, (14):856–, 1912. [20](#)
- [47] A. W. HULL: *The Measurement of Magnetic Fields of Medium Strength by Means of a Magnetron*, *Phys. Rev.*, 22(3):279–292, 1923. [20](#)

- [48] J. S. CHAPIN: *Planar magnetron sputtering method and apparatus*, United States Patent, (3956093), 1976. 20
- [49] M. THEIS: <http://dr-m-theis.de/sputtern.html>. 20
- [50] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER, und E. WEIBEL: *Tunneling Through A Controllable Vacuum Gap*, *Applied Physics Letters*, 40(2):178–180, 1982. 22
- [51] M. SCHMID: [http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM\\_Gallery](http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM_Gallery), 1998. 22
- [52] C. BAI: *Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications*, Springer, Berlin u.a., 2003. 23, 25
- [53] C. HAMANN und M. HIETSCHOLD: *Raster-Tunnel-Mikroskopie*, Akademie Verlag, Berlin, 1991. 23
- [54] J. VIERNOW, D. Y. PETROVYKH, A. KIRAKOSIAN, J.-L. LIN, F. K. MEN, M. HENZLER, und F. J. HIMPSEL: *Chemical imaging of insulators by STM*, *Phys. Rev. B*, 59(15):10356–10361, 1999. 25
- [55] W. NOLTING: *Grundkurs Theoretische Physik 5/1, Quantenmechanik - Grundlagen*, Springer, Berlin u.a., 2004. 25
- [56] N. A. DESKINS, J. LAUTERBACH, und K. T. THOMSON: *Lifting the Pt(100) surface reconstruction through oxygen adsorption: A density functional theory analysis*, *Journal of Chemical Physics*, 122(18), 2005. 25, 55
- [57] P. HEILMANN, K. HEINZ, und K. MÜLLER: *The superstructures of the clean Pt(100) and Ir(100) surfaces*, *Surface Science*, 83(2):487–497, 1979. 25, 36
- [58] M. A. VANHOVE, R. J. KOESTNER, P. C. STAIR, J. P. BIBERIAN, L. L. KESMODEL, I. BARTOS, und G. A. SOMORJAI: *The Surface Reconstructions of the (100) Crystal Faces of Iridium, Platinum and Gold .1. Experimental-observations and Possible Structural Models*, *Surface Science*, 103(1):189–217, 1981. 25, 36
- [59] M. HENZLER und W. GÖPEL: *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, 1994. 26, 31
- [60] M. A. V. HOVE, W. H. WEINBERG, und C.-M. CHAN: *Low-Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Structural Determination*, Band Bnd. 6, Springer-Verlag, 1986. 28

- [61] W. MEYER, D. HOCK, K. BIEDERMANN, M. GUBO, S. MÜLLER, L. HAMMER, und K. HEINZ: *Coexistence of rocksalt and wurtzite structure in nanosized CoO films*, Physical Review Letters, 101(1):016103, 2008. 28
- [62] S. HÜFNER: *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, 2003. 29, 57
- [63] K. OURA, V. LIFSHITS, A. SARANIN, A. ZOTOV, und M. KATAYAMA: *Surface Science*, Springer-Verlag, 2003. 29
- [64] D. A. SHIRLEY: *High-resolution X-ray Photoemission Spectrum of Valence Bands of Gold*, Physical Review B, 5(12):4709–&, 1972. 30
- [65] R. O. ANSELL, T. DICKINSON, A. F. POVEY, und P. M. A. SHERWOOD: *X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Electrode Surfaces Using A New Controlled Transfer Technique .2. Results For A Molybdenum Electrode and the Curve Fitting Procedure*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 98(1):79–89, 1979. 30
- [66] C. WAGNER, W. RIGGS, L. DAVIES, J. MOULDER, und G. MUILENBERG: *Handbook Of Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, 1978. 31
- [67] J. Q. BROUGHTON und P. S. BAGUS: *A Study of Madelung Potential Effects In the Esca Spectra of the Metal-oxides*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 20(4):261–280, 1980. 31
- [68] M. HUTH: *JSTML Documentation*, <http://www.mail.lipsia.de/enigma/jstml/JSTMLDocumentation.html>. 34, 115
- [69] M. HOHAGE, T. MICHELY, und G. COMSA: *Pt(111) Network Reconstruction - Structure, Growth and Decay*, Surface Science, 337(3):249–267, 1995. 35
- [70] P. GARDNER, R. MARTIN, M. TÜSHAUS, und A. BRADSHAW: *The adsorbate-induced lifting of the Pt(100) surface reconstruction: IRAS investigations*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 54-55:619–628, 1990. 37
- [71] J. WANG: *Low Energy Electron Diffraction Studies of Transition Metal Oxide Surfaces and Films*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2005. 42
- [72] B. C. RUSSELL und M. R. CASTELL: *Surface of sputtered and annealed polar SrTiO<sub>3</sub>(111): TiO<sub>x</sub>-rich (n×n) reconstructions*, Journal of Physical Chemistry C, 112(16):6538–6545, 2008. 42
- [73] B. C. RUSSELL und M. R. CASTELL: *( $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ )R13.9° and ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19.1° reconstructions of the polar SrTiO<sub>3</sub> (111) surface*, Physical Review B, 75(15), 2007. 42

- [74] H. TANAKA und T. KAWAI: *Surface structure of reduced SrTiO<sub>3</sub>(111) observed by scanning tunneling microscopy*, Surface Science, 365(2):437–442, 1996. 42
- [75] A. POJANI, F. FINOCCHI, und C. NOGUERA: *Polarity on the SrTiO<sub>3</sub> (111) and (110) surfaces*, Surface Science, 442(2):179–198, 1999. 42
- [76] R. OJA, K. JOHNSTON, J. FRANTTI, und R. M. NIEMINEN: *Computational study of (111) epitaxially strained ferroelectric perovskites BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub>*, Physical Review B, 78(9):094102, 2008. 42
- [77] O. NAKAGAWARA, T. SHIMUTA, T. MAKINO, S. ARAI, H. TABATA, und T. KAWAI: *Dependence of dielectric and ferroelectric behaviors on growth orientation in epitaxial BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> superlattices*, Vacuum, 66(3-4):397–401, 2002. 42
- [78] L. T. HUDSON, R. L. KURTZ, S. W. ROBEY, D. TEMPLE, und R. L. STOCKBAUER: *Surface Core-level Shifts of Barium Observed In Photoemission of Vacuum-fractured BaTiO<sub>3</sub>(100)*, Physical Review B, 47(16):10832–10838, 1993. 43, 44, 67
- [79] A. FISCHER, A. KROZER, und L. SCHLAPBACH: *Mg/Pd and Ba/Pd interfaces with and without hydrogen*, Surface Science, 269-270:737–742, 1992. 43
- [80] K. JACOBI, C. ASTALDI, B. FRICK, und P. GENG: *Chemical and Surface Core-level Shifts of Barium Studied By Photoemission*, Physical Review B, 36(6):3079–3085, 1987. 43
- [81] R. COURTHS: *Ultraviolet Photoelectron-Spectroscopy (Ups) And Leed Studies Of BaTiO<sub>3</sub> (001) And SrTiO<sub>3</sub> (100) Surfaces*, Physica Status Solidi B-Basic Research, 100(1):135–148, 1980. 44
- [82] L. T. HUDSON, R. L. KURTZ, S. W. ROBEY, D. TEMPLE, und R. L. STOCKBAUER: *Photoelectron Spectroscopic Study of the Valence and Core-level Electronic-structure of BaTiO<sub>3</sub>*, Physical Review B, 47(3):1174–1180, 1993. 44
- [83] R. HEISE und R. COURTHS: *Examination of the Electronic-structure of TiO<sub>2</sub>(110) Using Photoelectron Diffraction*, Surface Science, 287:658–661, 1993. 44
- [84] K. S. KIM, N. WINOGRAD, und R. E. DAVIS: *Electron spectroscopy of platinum-oxygen surfaces and application to electrochemical studies*, Journal of the American Chemical Society, 93(23):6296–6297, 1971. 45
- [85] S. M. MUKHOPADHYAY und T. C. S. CHEN: *Surface Chemical-states of Barium-titanate - Influence of Sample Processing*, Journal of Materials Research, 10(6):1502–1507, 1995. 47

- [86] S. A. NASSER: *X-ray photoelectron spectroscopy study on the composition and structure of BaTiO<sub>3</sub> thin films deposited on silicon*, Applied Surface Science, 157(1-2):14–22, 2000. 47
- [87] J. C. DUPIN, D. GONBEAU, P. VINATIER, und A. LEVASSEUR: *Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2(6):1319–1324, 2000. 47
- [88] H. OVER, A. P. SEITSONEN, E. LUNDGREN, M. WIKLUND, und J. N. ANDERSEN: *Spectroscopic characterization of catalytically active surface sites of a metallic oxide*, Chemical Physics Letters, 342(5-6):467–472, 2001. 47
- [89] V. L. TATAUROV, V. I. SAVCHENKO, und A. N. SALANOV: *Oxygen chemisorption and the initial step of platinum oxidation*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 17:305–309, 1981, 10.1007/BF02065837. 48
- [90] C. J. POWELL und A. JABLONSKI: *NIST Electron Effective-Attenuation-Length Database - Version 1.3*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2011). 57, 93
- [91] K. TAKAYANAGI, K. YAGI, und G. HONJO: *Roles of Lattice Fitting In Epitaxy*, Thin Solid Films, 48(2):137–152, 1978. 59
- [92] F. ALLEGRETTI, C. FRANCHINI, V. BAYER, M. LEITNER, G. PARTEDER, B. XU, A. FLEMING, M. G. RAMSEY, R. PODLOUCKY, S. SURNEV, und F. P. NETZER: *Epitaxial stabilization of MnO(111) overlayers on a Pd(100) surface*, Physical Review B, 75(22):224120, 2007. 59
- [93] C. HAGENDORF, S. SACHERT, B. BOCHMANN, K. KOSTOV, und W. WIDDRA: *Growth, atomic structure, and vibrational properties of MnO ultrathin films on Pt(111)*, Physical Review B, 77(7), 2008. 59
- [94] S. SACHERT, S. POLZIN, K. KOSTOV, und W. WIDDRA: *Thickness dependent vibrational and electronic properties of MnO(100) thin films grown on Pt(111)*, Physical Review B, 81(19), 2010. 59
- [95] R. SCHARFSCHWERDT, A. MAZUR, O. F. SCHIRMER, H. HESSE, und S. MENDRICKS: *Oxygen vacancies in BaTiO<sub>3</sub>*, Phys.Rev.B, 54(21) : 15284 – –, 1996. 67
- [96] S. MANNSFELD: *LEEDSIM v 1.3.6.*, <http://www.sim4tec.com/?Products:LEEDsim>, 1999-2002. 68

- [97] W. STEURER: *Twenty years of structure research on quasicrystals. Part 1. Pentagonal, octagonal, decagonal and dodecagonal quasicrystals*, *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 219(7):391–446, 2004. 75
- [98] D. SHECHTMAN, I. BLECH, D. GRATIAS, und J. W. CAHN: *Metallic Phase With Long-range Orientational Order and No Translational Symmetry*, *Physical Review Letters*, 53(20):1951–1953, 1984. 75, 77
- [99] M. CONRAD, F. KRUMEICH, und B. HARBRECHT: *A dodecagonal quasicrystalline chalcogenide*, *Angewandte Chemie - International Edition*, 37(10):1384–1386, 1998. 75
- [100] J. E. S. SOCOLAR: *Simple Octagonal and Dodecagonal Quasicrystals*, *Physical Review B*, 39(15):10519–10551, 1989. 75
- [101] H. M. CUNDY und A. P. ROLLETT: *Mathematical Models*, Claredon Press, Oxford, 2. Auflage, 1961. 76
- [102] V. A. BLATOV, M. O'KEEFFE, und D. M. PROSERPIO: *Vertex-, face-, point-, Schläfli-, and Delaney-symbols in nets, polyhedra and tilings: recommended terminology*, *Cryst. Eng. Comm.*, 12(1):44–48, 2010. 76
- [103] J. SHIN, V. B. NASCIMENTO, A. Y. BORISEVICH, E. W. PLUMMER, S. V. KALININ, und A. P. BADDORF: *Polar distortion in ultrathin BaTiO<sub>3</sub> films studied by in situ LEED I-V*, *Physical Review B*, 77(24):245437, 2008. 81, 86, 96
- [104] R. E. COHEN: *Origin Of Ferroelectricity In Perovskite Oxides*, *Nature*, 358(6382):136–138, 1992. 81
- [105] D. D. FONG, G. B. STEPHENSON, S. K. STREIFFER, J. A. EASTMAN, O. AUCIELLO, P. H. FUOSS, und C. THOMPSON: *Ferroelectricity in ultrathin perovskite films*, *Science*, 304(5677):1650–1653, 2004. 81
- [106] D. A. TENNE, A. BRUCHHAUSEN, N. D. LANZILLOTTI-KIMURA, A. FAINSTEIN, R. S. KATIYAR, A. CANTARERO, A. SOUKIASSIAN, V. VAITHYANATHAN, J. H. HAENI, W. TIAN, D. G. SCHLOM, K. J. CHOI, D. M. KIM, C. B. EOM, H. P. SUN, X. Q. PAN, Y. L. LI, L. Q. CHEN, Q. X. JIA, S. M. NAKHMANSON, K. M. RABE, und X. X. XI: *Probing nanoscale ferroelectricity by ultraviolet Raman spectroscopy*, *Science*, 313(5793):1614–1616, 2006. 81
- [107] M. KAWAI, D. KAN, S. ISOJIMA, H. KURATA, S. ISODA, Y. SHIMAKAWA, S. KIMURA, und O. SAKATA: *Critical thickness control by deposition rate for epitaxial BaTiO<sub>3</sub> thin films grown on SrTiO<sub>3</sub>(001)*, *Journal Of Applied Physics*, 102(11):114311, 2007. 81

- [108] M. STENGEL, D. VANDERBILT, und N. A. SPALDIN: *Enhancement of ferroelectricity at metal-oxide interfaces*, Nature Materials, 8(5):392–397, 2009. 81, 86, 87
- [109] V. GARCIA, S. FUSIL, K. BOUZEHOANE, S. ENOUZ-VEDRENNE, N. D. MATHUR, A. BARTHELEMY, und M. BIBES: *Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states*, Nature, 460(7251):81–84, 2009. 81
- [110] M. FECHNER, S. OSTANIN, und I. MERTIG: *Effect of the surface polarization in polar perovskites studied from first principles*, Physical Review B, 77(9):094112, 2008. 81
- [111] R. I. EGLITIS und D. VANDERBILT: *Ab initio calculations of BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> (001) and (011) surface structures*, Physical Review B, 76(15):155439, 2007. 81
- [112] H. L. MEYERHEIM, F. KLIMENTA, A. ERNST, K. MOHSENI, S. OSTANIN, M. FECHNER, S. PARIHAR, I. V. MAZNICHENKO, I. MERTIG, und J. KIRSCHNER: *Structural Secrets of Multiferroic Interfaces*, Physical Review Letters, 106(8):087203, 2011. 81
- [113] H. BANDO, T. SHIMITSU, Y. AIURA, Y. HARUYAMA, K. OKA, und Y. NISHIHARA: *Structure and electronic states on reduced BaTiO<sub>3</sub> (100) surface observed by scanning tunneling microscopy and spectroscopy*, Journal of Vacuum Science & Technology B, 14(2):1060–1063, 1996. 82
- [114] T. KUBO und H. NOZOYE: *Surface structure of SrTiO<sub>3</sub>(1 0 0)*, Surface Science, 542(3):177–191, 2003. 82, 91
- [115] R. HERGER, P. R. WILLMOTT, O. BUNK, C. M. SCHLEPUTZ, B. D. PATTERSON, B. DELLEY, V. L. SHNEERSON, P. F. LYMAN, und D. K. SALDIN: *Surface structure of SrTiO<sub>3</sub>(001)*, Physical Review B, 76(19):195435, 2007. 82
- [116] A. G. SCHROTT, J. A. MISEWICH, M. COPEL, D. W. ABRAHAM, und Y. ZHANG: *A-site surface termination in strontium titanate single crystals*, Applied Physics Letters, 79(12):1786–1788, 2001. 82
- [117] M. HUTH: *Untersuchungen zur atomaren Struktur ultradünner Schichten von Mn-Oxiden auf Ag(001) und BaTiO<sub>3</sub> auf Pt(001)*, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2010. 86, 87
- [118] R. A. RAO, Q. GAN, und C. B. EOM: *Growth mechanisms of epitaxial metallic oxide SrRuO<sub>3</sub> thin films studied by scanning tunneling microscopy*, Applied Physics Letters, 71(9):1171–1173, 1997. 86
- [119] R. W. G. WYCKOFF: *Crystal Structures, Bd. 1.2*, Interscience Publishers, New York, 1963. 86

- [120] J. B. PENDRY: *Reliability Factors For Leed Calculations*, Journal of Physics C-solid State Physics, 13(5):937–944, 1980. 87
- [121] C. HAGENDORF, K. M. SCHINDLER, T. DOEGE, und H. NEDDERMEYER: *Surface physical studies of poly- and single-crystalline BaTiO<sub>3</sub>*, Applied Surface Science, 142(1-4):106–113, 1999. 91



# Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich gemäß dem § 5, Absatz 2b der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 9.11.2004, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle (Saale), 09. Juni 2011

Stefan Förster



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Stefan Förster  
Geburtsdatum: 26.09.1980  
Geburtsort: Halle (Saale)  
Familienstand: verheiratet

## Bildungsweg

09/2008 Elternzeitunterbrechung von drei Monaten  
Seit 05/2006 Promotion an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physik, Fachgruppe Oberflächenphysik (Prof. Dr. W. Widdra)  
04/2006 Abschluss des Studiums als Diplomphysiker  
2000-2006 Studium der Physik (Diplom) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg mit Schwerpunkt Oberflächenphysik, Anfertigung der Diplomarbeit zum Thema „Oberflächenuntersuchungen zur Sulfatierung von ZrO<sub>2</sub>-Schichten auf Pt(111)“  
1999 - 2000 Zivildienst in der Caritas Sozialstation Halle  
07/1999 Abitur am Johann-Gottfried-Herder-Gymnasium  
1988-1999 POS Dr. Kurt Fischer in Halle (1990 in Johann-Gottfried-Herder-Gymnasium umbenannt)  
1986-1988 POS Wilhelm Koenen in Halle

Halle (Saale), 09. Juni 2011



# Publikationsliste

1. S. FÖRSTER, K. MEINEL, K.-M. SCHINDLER UND W. WIDDRA:  
*Oxygen-deficient ordered phases of ultrathin BaTiO<sub>3</sub> films on Pt(111)*  
Surface and Interface Analysis, accepted.
2. S. FÖRSTER, M. HUTH, K.-M. SCHINDLER UND W. WIDDRA:  
*Epitaxial BaTiO<sub>3</sub>(100) films on Pt(100): A LEED, STM, and XPS study*  
J. Chem. Phys., 135, 104701, 2011.
3. S. FÖRSTER UND W. WIDDRA:  
*Growth, structure, and thermal stability of epitaxial BaTiO<sub>3</sub> films on Pt(111)*  
Surf. Sci., 604, 2163-2169, 2010.
4. C. BREITKOPF, H. PAPP, X. LI, R. OLINDO, J.A. LERCHER, R. LLOYD, S. WRABETZ, F.C. JENTOFT, K. MEINEL, S. FÖRSTER, K.-M. SCHINDLER, H. NEDDERMEYER, W. WIDDRA, A. HOFMANN UND J. SAUER:  
*Activation and isomerization of n-butane on sulfated zirconia model systems - An integrated study across the materials and pressure gaps*  
Phys. Chem. Chem. Phys., 9, 1-19, 2007.
5. K. MEINEL, A. HOFMANN, S. FÖRSTER, R. KULLA, K.-M. SCHINDLER, H. NEDDERMEYER, J. SAUER UND W. WIDDRA:  
*Interaction of SO<sub>3</sub> with c-ZrO<sub>2</sub> (111) films on Pt(111)*  
Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 1593-1600, 2006.
6. K. MEINEL, A. EICHLER, S. FÖRSTER, K.-M. SCHINDLER, H. NEDDERMEYER UND W. WIDDRA:  
*Surface and interface structures of epitaxial ZrO<sub>2</sub> films on Pt(111)*  
Phys. Rev. B, 74, 235444, 2006.



# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Wolf Widdra, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in seiner Fachgruppe selbständig zum hier vorliegenden Thema des Magnetron-sputterns von  $\text{BaTiO}_3$  zu forschen. Er hat mir ein großes Vertrauen bei der technischen Überarbeitung vieler Details der UHV-Anlage entgegengebracht. Und auch für seine Bemühungen Projekte für die Fachgruppe an Land zu ziehen, mit denen er es schafft, der gesamten Fachgruppe eine hervorragende technische Ausstattung und damit ein optimales Arbeitsumfeld bereitzustellen, danke ich ihm.

Für seine Ideen zur Lösung technischer Probleme der Apparatur und seine tatkräftige Unterstützung beim Beheben derselben, danke ich Ralf Kulla. Er scheute auch nicht davor zurück, mit mir gemeinsam das für uns bis dahin unbekannte Wesen des PEEMs in allen Details zu ergründen. Die Zusammenarbeit mit ihm hat mir einen tiefen Einblick in die Möglichkeiten zur Umsetzung raffinierter Sonderwünsche in Bezug auf Ultrahochvakuumtechnik gegeben und ich habe nebenbei eine kleine Materialkunde von ihm vermittelt bekommen. Ohne die Mithilfe der Werkstätten wären allerdings viele Dinge nicht so schnell und professionell zu realisieren gewesen. Stellvertretend möchte ich mich daher bei Meister Schmetzdorf und Meister Büttner für ihre Unterstützung bedanken.

Ich danke Michael Huth für seine Messungen der LEED-I(V)-Kurven am  $\text{BaTiO}_3$  und seiner Hilfe beim Programmieren. Außerdem hat er mit seinem Programm JSTML [68] die Auswertung der STM-Daten erleichtert ebenso wie seine Bildaufnahme-Software die LEED-Messungen wesentlich vereinfacht. Für ihre Hilfe im Umfeld des Schreibens der Arbeit und die Diskussionen hinsichtlich der Auswertungen, möchte ich mich bei Klaus Meinel und Karl-Michael Schindler bedanken. Insbesondere Klaus Meinel schaffte es immer wieder verschlungene Gedanken zu entflechten und den Kern der Sache klar zu sehen. Ganz besonders danke ich ihm für das Lektorat der Arbeit. In diesem Zusammenhang danke ich auch meinem Vater Günter Förster. Aus seiner Sicht als Chemiker und Kristallograph entlarvte er so manche Ungenauigkeiten, die sich im Labor so einschleichen. Nicht zuletzt danke ich der gesamten Fachgruppe der Oberflächenphysik für die tolle Atmosphäre, während und neben der Arbeit.

Für jede Menge Abwechslung und Zerstreuung in den Arbeitspausen sorgten meine Frau und mein Sohn - auch ihnen gilt mein herzlichster Dank.